

原子炉用ニッケル基，鉄基耐熱合金の分析
—標準試料の作製と分析方法の開発—

1977 年 3 月

日 本 原 子 力 研 究 所

Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI レポート

この報告書は、日本原子力研究所で行なわれた研究および技術の成果を研究成果編集委員会の審査を経て、不定期に刊行しているものです。

研究成果編集委員会

委員長 山 本 賢 三 (理事)

委 員

赤石 準 (保健物理安全管理部)	佐々木吉方 (研究炉管理部)
朝岡 卓見 (原子炉工学部)	佐藤 一男 (動力炉開発・安全性研究管理部)
天野 恕 (製造部)	田川 博章 (原子炉化学部)
石塚 信 (動力試験炉部)	田中 正俊 (核融合研究部)
石原 豊秀 (安全管理室)	長崎 隆吉 (燃料工学部)
伊藤 太郎 (企画室)	能沢 正雄 (安全工学部)
大内 信平 (材料試験炉部)	浜口 由和 (物理部)
大森 栄一 (技術情報部)	原田吉之助 (物理部)
岡下 宏 (原子炉化学部)	平田 実穂 (動力炉開発・安全性研究管理部)
小幡 行雄 (核融合研究部)	堀田 寛 (研究部)
栗山 将 (開発試験場)	

入手 (資料交換による)、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部 (〒319-11 茨城県那珂郡東海村) であて、お申しこみください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会情報サービス事業部 (茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内) で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI Report

Published by the Japan Atomic Energy Research Institute

Board of Editors

Kenzo Yamamoto (Chief Editor)

Jun Akaishi	Hiroshi Hotta	Masao Nozawa	Kazuo Sato
Hiroshi Amano	Toyohide Ishihara	Yukio Obata	Hiroaki Tagawa
Takumi Asaoka	Makoto Ishizuka	Hiroshi Okashita	Masatoshi Tanaka
Yoshikazu Hamaguchi	Taro Ito	Eiichi Ohmori	
Kichinosuke Harada	Isamu Kuriyama	Shinpei Ouchi	
Mitsuho Hirata	Ryukichi Nagasaki	Yoshikata Sasaki	

Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to the Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Nakagun, Ibaraki-ken, Japan.

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 三美印刷株式会社

原子炉用ニッケル基，鉄基耐熱合金の分析

——標準試料の作製と分析方法の開発——

日本原子力研究所
核燃料・炉材料等分析委員会*

1976年9月21日受理

核燃料・炉材料等分析委員会は1970年9月から1976年2月にかけて，高温ガス炉用耐熱合金分析の問題を取りあげた。

分析化学の見地から選んだ合金は，インコネル 600，インコロイ 800，インコネル X 750，インコ 713 C，ハステロイ X の5種である。

主としてけい光 X 線分析用の9つの標準試料を作製した (JAERI-R 1~JAERI-R 9)。国内 18 分析所が参加して 19 元素 (C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Fe, Mo, Cu, W, V, Co, Ti, Al, B, Nb, Ta, Zr) の共同分析を行った。標準試料の分析にさきだち，8つの共通試料 (A-H) の分析を通じて分析方法の開発と評価を行った。

本レポートは，標準試料の製作・性状，共同分析結果，用いた 93 分析方法のほか，原子吸光分析法とけい光 X 線分析法の共同実験結果を述べたものである。

Chemical Analysis of Nickel- and Iron-Base High-Temperature Alloys for Nuclear Reactor—Preparation of Standard Samples and Development of Analytical Methods

The Committee on the Analytical Chemistry of Nuclear Fuels
and Reactor Materials*

Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Ibaraki-ken

Received September 21, 1976

The Committee studied problems in analysis of alloys used for High-Temperature Gas Cooled Reactor from September 1970 to February 1976.

The alloys selected from the standpoint of analytical chemistry are Inconel 600, Incoloy 800, Inconel X 750, Inco 713 C and Hastelloy X.

Nine standard samples (JAERI-R 1 to JAERI-R 9) of the high-temperature alloys were prepared primarily for X-ray fluorescence method. Eighteen research institutions in Japan participated in cooperative analyses of the standard samples for 19 elements (C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Fe, Mo, Cu, W, V, Co, Ti, Al, B, Nb, Ta, Zr). Prior to analyses of the standard samples, 8 cooperative samples (A-H) were analyzed to develop and evaluate analytical methods.

Described in this report are preparation and their characteristics of the standard samples, results of analyses, and 93 analytical methods. The results of the cooperative experiments on atomic absorption spectrophotometry and X-ray fluorescence method are also described.

* 編者 橋谷 博 (日本原子力研究所原子炉化学部)

* Edited by Hiroshi Hashitani (Analytical Chemistry Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute)

核燃料・炉材料等分析委員会 (51.7.1) (順不同)

委員長	多田格三 (東芝セラミックス)	幹事
辻村重男 (原研)	堂谷栄一 (住金)	橋谷博 (原研)
委員	中井敏夫 (明星大)	中島篤之助 (原研)
小川欣也 (日本ニュクリア・フュエル)	西村耕一 (日本分析センター)	星野昭 (原研)
小田仲彬 (日曹)	西谷隆夫 (動燃)	元委員長
笠松利夫 (原燃工)	平野四蔵 (東京写真大)	石森富太郎 (原研)
岸肇 (三金)	水池敦 (名大)	元委員
小森卓二 (原研)	望月平一 (元日治)	藁谷尚 (日本ニュクリア・フュエル)
須藤恵美子 (金材技研)	本島健次 (原研)	大西寛 (筑波大)
宗宮尚行 (東大名譽教授)	吉森孝良 (理科大)	

炉材料分析専門部会 (51.3.31) (順不同)

部会長	田沼渥 (志村)	元委員
多田格三 (元東芝総研)	堂谷栄一 (住金)	有川喜次郎 (日立)
専門委員	中島篤之助 (原研)	斉加実彦 (三金)
内山恭輔 (日治)	中村久 (動燃)	西谷隆夫 (動燃)
岸肇 (三金)	橋谷博 (原研)	佐藤均 (動燃)
黒羽敏明 (古河)	布施信三 (石川島)	堤健一 (動燃)
斉藤政己 (日ス)	松井文夫 (三電)	新見敬古 (住金)
榊隆 (日特)	山田栄一 (東芝柳町)	松村哲夫 (神鋼)
菅原寧 (日立)	吉森孝良 (理科大)	望月平一 (日治)
須藤恵美子 (金材技研)	幹事	
滝沢宗治 (日鋳)	高島教一郎 (原研)	
谷口政行 (神鋼)	関根敬一 (原研)	

耐熱合金分析共同実験関係者 (専門委員・幹事外)

審: 審議参加 化: 化学分析 原: 原子吸光分析 けい: けい光X線分析 ガス: ガス分析 マス: 質量分析 放: 放射化分析

日立	動燃	日鋳
白土房男 審	辻信雄 審	吉田光男 化
加藤三男 化	大内義房 審	小林義男 化
岩崎仁 化	鈴木猛 化	桜井英夫 化
小林憲雄 原	照沼友之 化	中本清盛 審, けい
原研	池田久 化	志村
永井齐 化	酒井文明 化	神村岩夫 審, けい
吉田秀世 化, 審	大津幹男 化	浅見富雄 化
樋田行雄 化, 審	加藤木賢 化	岡崎伸高 化, 原
安達武雄 化, 審	吉川和伸 化	石毛和夫 化
加藤金治 原・けい	寺門茂 原	加藤昌寿 けい
大内義彦 けい	近藤勲 けい	日ス
星野昭 ガス, 審	三金	竹谷義照 審
磯修一 ガス	明石重雄 審, 化, ガス	木谷滋 審, 化
伊藤光雄 ガス	岩崎守彦 審, 化, 原, けい	有坂聰 化
田村修三 マス, 審	内田昭二 審, けい	新井笑子 化
渡辺和男 マス, 審	野村紘一 化, 原, けい, ガス	岩島正高 化
米沢仲四郎 放	関根孝雄 ガス	梅沢義一 化
	朝日千代子 けい	内山厚 化

御所窪 賢 一 化
 佐藤 潤治郎 化
 竹内 清治郎 化
 筑波 司 郎 化
 富田 一 雄 化
 宮本 正 勝 化
 柳沢 敏 夫 化
 渡辺 吉 造 化
 伊予田 進 ガス
 小山 孝 二 ガス
 古 河
 渋谷 晟 二 化, けい
 佐藤 継 男 ガス
 鈴木 真 一 原
 日 特
 山田 精 一 審, けい
 茂木 文 吉 化, 原
 大久保 武 治 化
 小田 雅 道 化
 斎藤 正 男 化
 川辺 悦 子 化
 上野 孝 朗 けい
 斉藤 司 朗 ガス
 宮元 伸 也 原

東芝総研
 奈良 英 幸 化
 金城 保 化
 坂口 訓 化
 平尾 修 けい
 東芝柳町
 中山 功 化
 早川 俊 夫 化
 荒知 代 子 化
 野村 とし 子 化
 中村 徹 也 原
 坂上 典 子 原
 森田 保 美 審, けい
 宮向 啓 司 ガス
 日 治
 市川 孝 二 審, 化, 原
 小柴 義 一 けい
 坂入 忠 ガス
 住 金
 藤原 浜 雄 審
 猪熊 康 夫 化, 原
 遠藤 大 夫 化, 原
 浜木 安 美 化, 原
 落合 崇 けい

神 鋼
 河村 恒 夫 審, 化
 長谷川 信 弘 審, 化
 諸岡 鍊 平 審
 奥山 泰 治 化
 西 昭 信 化
 小谷 直 美 けい
 五藤 武 けい
 金材技研
 広瀬 文 雄 審, 化
 山田 圭 圭 化
 中村 佳 右 化
 郡 宗 幸 化
 小林 剛 化, 原
 伊藤 真 二 ガス
 石川 島
 木村 隆 化
 菅原 友 孝 化
 菅 茂 淳 一 けい
 近藤 武 一 けい
 藤本 仁 けい
 理科大
 森 裕 化
 加藤 徳 雄 ガス

目 次

I まえがき	1	1. 標準試料分析保証書 (JAERI-R 1~JAERI-R 9)	87
II 総 論	3	2. JAERI 標準試料 (R 1~R 9) 表示値・参考値一覧 (英文)	98
1. 対象とする試料と元素	3	3. 共同実験参加分析所 (英文)	98
2. 審議開始当時の分析方法と標準試料	4	4. JAERI 標準試料 (R 1~R 9) 製作・分析記録	99
3. 共同実験の進め方	4	5. 対象耐熱合金規格一覧 (英文)	99
4. 共同実験実施概況	6	6. 炉材料分析専門部会提出資料 (45. 9. 25~51. 2. 23)	100
III 標準試料	8	7. 炉材料分析専門部会共同実験実施概況	109
1. 調 製	8	8. 耐熱合金共通試料一覧	109
2. 均一性	10	9. 共通試料 (A, B, E, F, G, H) 全化学分析値 (英文)	110
3. 共同分析	13	10. 耐熱合金分析に用いられた系統的 イオン交換分離法 (英文)	122
4. 分析結果	14	11. 原子吸光法による JAERI 標準試料の 分析結果 (5 元素) (英文)	123
5. 表示値・参考値	32	12. JSS 683-1, JSS 680-1, JSS 680-2 分析成績書 (日本鉄鋼協会) (英文)	126
6. 領 布	32	13. JSS 683-1, JSS 680-1, JSS 680-2 共同分析値 の変動係数 (英文)	130
7. 日本鉄鋼標準試料との関連	33	14. JIS G 1281 (ニッケルクロム鉄合金分析方法) 原案作成時の共同分析結果 (英文)	131
IV 化学分析共同実験——JAERI 標準試料の 表示値を決める分析	34	15. 原子吸光法によるニッケルクロム鉄合金分析 方法 JIS 原案 (日本鉄鋼協会)	132
1. 炭 素	34	16. NBS 耐熱合金標準試料一覧 (英文)	134
2. ケイ素	39	Appendix II 標準試料の表示値を決める分析に用いた 分析方法	
3. マンガン	40	まえがき	136
4. リ ン	41	1. 炭素 (C)	141
5. 硫 黄	44	1.1 電量法 (JIS G 1281)	141
6. ニッケル	46	1.2 電気伝導度法 (JIS G 1281)	141
7. クロム	48	1.3 ガス容量法 (JIS G 1281)	141
8. 鉄	49	2. ケイ素 (Si)	141
9. モリブデン	50	2.1 二酸化ケイ素重量法 (JIS G 1281)	141
10. 銅	53	2.2 モリブデン青呈色光度法 (JIS G 1281)	141
11. タングステン	54	2.3 モリブデン青呈色光度法 (東芝法)	142
12. バナジウム	55	2.4 イオン交換分離-モリブデン青呈色光度法	143
13. コバルト	55	3. マンガン (Mn)	144
14. チタン	57	3.1 過マンガン酸呈色光度法 (JIS G 1281)	144
15. アルミニウム	59	3.2 イオン交換分離-過マンガン酸 呈色光度法	144
16. ホウ素	60	4. リン (P)	146
17. ニオブ	62	4.1 モリブデン青呈色光度法 (JIS G 1281)	146
18. タンタル	64	4.2 モリブデン青呈色光度法 (日鉦法 1)	146
19. ジルコニウム	65	4.3 モリブデン青呈色光度法 (日鉦法 2)	147
V 原子吸光法共同実験	66		
1. 耐熱合金分析法の検討整備	66		
2. JAERI 標準試料の分析 (Mn, Cu, Co, Al, Fe)	70		
3. 総括評価	70		
VI けい光 X 線分析法共同実験	72		
1. 補正を行わない定量	72		
2. 補正法の検討	73		
3. 溶液けい光 X 線分析法	82		
VII 結 語	83		
参考文献	83		
あとがき	84		
Appendix I 関連参考資料			

4.4	水酸化ベリリウム共沈・クペロン抽出分離-モリブデン青呈色光度法	147	(JIS G 1218)	169	
4.5	リンモリブデン酸抽出分離-モリブデン青呈色光度法	149	9.8	チオシアン酸光度法	169
4.6	イオン交換分離-モリブデン青呈色光度法	149	9.9	イオン交換分離-過酸化水素光度法	170
4.7	MIBK 抽出分離-モリブデン青呈色光度法	151	9.10	オキシシ抽出光度法	171
4.8	水酸化物沈殿分離-モリブデン青呈色光度法	151	9.11	同位体希釈質量分析法	172
5.	硫黄 (S)	152	10.	銅 (Cu)	173
5.1	燃焼-中和滴定法 (JIS G 1281)	152	10.1	DDTC 抽出光度法 (JIS G 1281)	173
5.2	燃焼-沈殿滴定法	153	10.2	ネオクプロイン抽出光度法	174
5.3	燃焼-ヨウ素滴定法 (JIS G 1215)	154	10.3	クプロイン抽出光度法	174
5.4	燃焼-電量法 (JIS H 1151)	154	11.	タングステン (W)	175
5.5	燃焼-電気伝導度法	154	11.1	エーテル抽出分離-TPAC・チオシアン酸光度法	175
5.6	燃焼-メチレンブルー呈色光度法	154	11.2	沈殿分離-チオシアン酸光度法	176
5.7	同位体希釈質量分析法	155	11.3	イオン交換分離-ジチオール抽出光度法	177
6.	ニッケル (Ni)	157	12.	バナジウム (V)	178
6.1	ジメチルグリオキシム重量法 (JIS G 1281)	157	12.1	BPHA 抽出光度法 (JIS G 1221)	178
6.2	ジメチルグリオキシム重量光度併用法	157	13.	コバルト (Co)	180
6.3	ジメチルグリオキシム沈殿分離-EDTA 滴定法 (JIS G 1281)	158	13.1	ニトロソ R 塩光度法 (JIS G 1281)	180
7.	クロム (Cr)	158	13.2	MIBK 抽出・クペロン沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法	180
7.1	硫酸第一鉄アンモニウム滴定法 (JIS G 1281)	158	13.3	ニトロソ R 塩抽出光度法	182
8.	鉄 (Fe)	159	13.4	α -ニトロソ- β -ナフトール抽出光度法	183
8.1	水酸化物沈殿分離-重クロム酸カリウム滴定法 (JIS G 1281)	159	14.	チタン (Ti)	184
8.2	イオン交換分離-EDTA 滴定法	159	14.1	過酸化水素光度法 (JIS G 1281)	184
8.3	水酸化物沈殿分離-o-フェナントロリン光度法	160	14.2	クペロン沈殿分離-過酸化水素光度法	184
8.4	MIBK 抽出分離-o-フェナントロリン光度法	161	14.3	イオン交換分離-過酸化水素光度法	185
8.5	MIBK 抽出分離-チオシアン酸光度法	162	14.4	ジアンチピリルメタン光度法	186
8.6	イオン交換分離-o-フェナントロリン光度法	163	14.5	イオン交換分離-ジアンチピリルメタン光度法	187
9.	モリブデン (Mo)	164	14.6	BPHA 抽出光度法	188
9.1	α -ベンゾインオキシム沈殿分離-酸化重量法 (JIS G 1218)	164	14.7	水酸化物沈殿分離-チオシアン酸・TOPO 抽出光度法	189
9.2	イオン交換分離-オキシシ重量法	164	14.8	MIBK 抽出分離-ジアンチピリルメタン光度法	190
9.3	イオン交換分離-過マンガン酸カリウム滴定法	165	15.	アルミニウム (Al)	191
9.4	硫化物沈殿分離-過マンガン酸カリウム滴定法	166	15.1	水銀陰極電解・クペロン沈殿分離-EDTA 滴定法 (JIS G 1281)	191
9.5	α -ベンゾインオキシム・水酸化物沈殿分離-過マンガン酸カリウム滴定法	167	15.2	水銀陰極電解・クペロン沈殿分離-オキシシ重量法	192
9.6	α -ベンゾインオキシム沈殿分離-チオシアン酸光度法 (JIS G 1218)	169	15.3	水銀陰極電解・水酸化物沈殿分離-リン酸塩重量法	193
9.7	水酸化物沈殿分離-チオシアン酸光度法		15.4	クペロン沈殿分離-オキシシ抽出光度法	194
			15.5	イオン交換分離-EDTA 滴定法	195
			16.	ホウ素 (B)	195
			16.1	蒸留分離-クルクミン光度法 (JIS G 1227)	195
			16.2	蒸留分離-クルクミン光度法 (原研法)	196
			16.3	蒸留分離-キナリザリン光度法	197
			16.4	蒸留分離-メチレンブルー抽出光度法	198
			16.5	同位体希釈質量分析法	199

17. ニオブ (Nb)	201	光度法	210
17.1 スルホクロロフェノールS抽出光度法	201	18.3 ビクトリアブルー抽出光度法	211
17.2 沈殿分離-スルホクロロフェノールS抽出光度法	202	18.4 放射化分析法	212
17.3 沈殿分離-ピロガロール光度法 (JIS G 1231)	203	19. ジルコニウム (Zr)	213
17.4 イオン交換分離-ピロガロール光度法	203	19.1 フッ化ランタン共沈分離-キシレノールオレンジ光度法 (JIS G 1232)	213
17.5 イオン交換分離-過酸化水素光度法	204	19.2 TTA 抽出分離-アルセナゾ III 光度法	214
17.6 沈殿分離-キシレノールオレンジ光度法	204	19.3 沈殿分離-アルセナゾ III 光度法	214
17.7 沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法	206	19.4 イオン交換分離-キシレノールオレンジ光度法	215
17.8 イオン交換分離-クペロン酸化重量法	207	19.5 沈殿分離-キシレノールオレンジ光度法	216
17.9 けい光 X 線分析法 (溶液法)	207	19.6 TOPO 抽出分離-ピロカテコールバイオレット光度法	217
18. タンタル (Ta)	209	参考文献	218
18.1 沈殿分離-ピロガロール光度法	209		
18.2 イオン交換分離-メチレンブルー抽出光度法			

Contents

I	Introduction	1	References	83
II	General	3	Afterword	84
	1. Samples and elements	3	Appendix I Documents related to the	
	2. Other methods (JIS) and standard samples		cooperative experiments	
	for analysis of high-temperature alloys ...	4	1. Certificates of analysis of JAERI standard	
	3. Cooperative experiments	4	samples (R 1-R 9)	87
	4. Summary of the progress of the		2. Table of certified values of high-	
	cooperative experiments	6	temperature alloy JAERI standard	
III	JAERI standard samples of high-		samples (R 1-R 9) (in English)	98
	temperature alloys (R 1-R 9)	8	3. Laboratories participating in cooperative	
	1. Preparation	8	experiments (in English)	98
	2. Homogeneity	10	4. Data on preparation and analysis	
	3. Cooperative analysis	13	of JAERI standard samples (R 1-R 9)	99
	4. Analytical results	14	5. Specification of high-temperature alloys	
	5. Certificate of analyses	32	(Inconel 600, Incoloy 800, Inconel X 750,	
	6. Distribution	32	Inco 713 C and Hastelloy X) (in English) ...	99
	7. Relation with Japanese standards of		6. Documents on analysis of high-temperature	
	iron and steel (JSS)	33	alloys at the Committee meetings for the	
IV	Cooperative analyses of JAERI standard		period of September 25, 1970 to February	
	samples mainly by chemical methods	34	23, 1976	100
	1. Carbon (C)	34	7. The progress of the cooperative	
	2. Silicon (Si)	39	experiments	109
	3. Manganese (Mn)	40	8. Table of the high-temperature alloy	
	4. Phosphorus (P)	41	samples (A-H) used in the cooperative	
	5. Sulfur (S)	44	experiments	109
	6. Nickel (Ni)	46	9. Results of determination of 19 elements	
	7. Chromium (Cr)	48	in cooperative samples (A, B, E, F, G, H)	
	8. Iron (Fe)	49	mainly by chemical method (in English) ...	110
	9. Molybdenum (Mo)	50	10. Flowsheet for systematic ion exchange-	
	10. Copper (Cu)	53	separation used for the analysis of high	
	11. Tungsten (W)	54	temperature alloys (in English)	122
	12. Vanadium (V)	55	11. Results of analysis of JAERI standard	
	13. Cobalt (Co)	55	samples (R 1-R 9) by atomic absorption	
	14. Titanium (Ti)	57	spectrophotometry	123
	15. Aluminum (Al)	59	12. Certificates of analysis of JSS 683-1	
	16. Boron (B)	60	(corresponding to JAERI-R 5), JSS 680-1 (R 7)	
	17. Niobium (Nb)	62	and JSS 680-2 (R 8) issued by the Iron and	
	18. Tantalum (Ta)	64	Steel Institute of Japan (in English)	126
	19. Zirconium (Zr)	65	13. Summary of the analytical results of	
V	Cooperative experiment for analysis of high-		JSS 683-1, JSS 680-1 and JSS 680-2	
	temperature alloys by atomic absorption		(in English)	130
	spectrophotometry (Mn, Cu, Co, Al, Fe)	66	14. Results of analysis of cooperative samples	
VI	Cooperative experiment for analysis of high-		for establishing draft JIS G 1281 (methods	
	temperature alloys by X-ray fluorescence		for chemical analysis of nickel-chromium-	
	method	72	iron alloys) by the Iron and Steel Institute	
VII	Conclusion	83	of Japan (in English)	131

15. Atomic absorption spectrophotometry for analysis of nickel-chromium-iron alloys used in the cooperative experiment of the Iron and Steel Institute of Japan.....	132
16. Standard Reference Materials of high-temperature alloys issued by the National Bureau of Standards (NBS) (in English)...	134
Appendix II Methods used for analysis of JAERI standard samples	
1. Carbon (C).....	141
1.1 Coulometry (JIS G 1281).....	141
1.2 Conductometry (JIS G 1281).....	141
1.3 Gasometry (JIS G 1281).....	141
2. Silicon (Si).....	141
2.1 Gravimetry (JIS G 1281).....	141
2.2 Photometric determination as molybdenum blue (JIS G 1281).....	141
2.3 Photometric determination as molybdenum blue (Toshiba method) ...	142
2.4 Photometric determination as molybdenum blue after ion exchange...	143
3. Manganese (Mn).....	144
3.1 Photometric determination as permanganate (JIS G 1281).....	144
3.2 Photometric determination as permanganate after ion exchange.....	144
4. Phosphorus (P).....	146
4.1 Photometric determination as molybdenum blue (JIS G 1281).....	146
4.2 Photometric determination as molybdenum blue (Nikkō method-1)...	146
4.3 Photometric determination as molybdenum blue (Nikkō method-2)...	147
4.4 Photometric determination as molybdenum blue after coprecipitation with beryllium hydroxide and extraction with cupferron.....	147
4.5 Photometric determination as molybdenum blue after extraction as phosphomolybdate.....	149
4.6 Photometric determination as molybdenum blue after ion exchange...	149
4.7 Photometric determination as molybdenum blue after MIBK extraction.....	151
4.8 Photometric determination as molybdenum blue after coprecipitation as hydroxide.....	151
5. Sulfur (S).....	152
5.1 Combustion and neutralization titration (JIS G 1281).....	152
5.2 Combustion and precipitation titration...	153
5.3 Combustion and iodometric titration (JIS G 1215).....	154
5.4 Combustion and coulometry (JIS H 1151).....	154
5.5 Combustion and conductometry.....	154
5.6 Combustion and photometric determination as Methylene Blue.....	154
5.7 Isotope dilution mass spectrometry.....	155
6. Nickel (Ni).....	157
6.1 Gravimetric determination with dimethylglyoxime (JIS G 1281).....	157
6.2 Gravimetric and extraction-photometric determination with dimethylglyoxime...	157
6.3 EDTA titration after precipitation with dimethylglyoxime (JIS G 1281)...	158
7. Chromium (Cr).....	158
7.1 Ammonium ferrous sulfate titration (JIS G 1281).....	158
8. Iron (Fe).....	159
8.1 Potassium dichromate titration after precipitation as hydroxide (JIS G 1281).....	159
8.2 EDTA titration after ion exchange ...	159
8.3 Photometric determination with <i>o</i> -phenanthroline after precipitation as hydroxide.....	160
8.4 Photometric determination with <i>o</i> -phenanthroline after MIBK extraction.....	161
8.5 Photometric determination with thiocyanate after MIBK extraction.....	162
8.6 Photometric determination with <i>o</i> -phenanthroline after ion exchange ...	163
9. Molybdenum (Mo).....	164
9.1 Oxidation-gravimetry after precipitation with α -benzoin oxime (JIS G 1218) ...	164
9.2 Gravimetry with 8-quinolinol after ion exchange.....	164
9.3 Potassium permanganate titration after ion exchange.....	165
9.4 Potassium permanganate titration after precipitation as sulfide.....	166
9.5 Potassium permanganate titration after precipitation with α -benzoin oxime and as hydroxide.....	167
9.6 Photometric determination with thiocyanate after precipitation with α -benzoin oxime (JIS G 1218).....	169

9.7	Photometric determination with thiocyanate after precipitation as hydroxide (JIS G 1218)	169		with BPHA	188
9.8	Photometric determination with thiocyanate	169	14.7	Extraction-photometric determination with TOPO • thiocyanate after precipitation	189
9.9	Photometric determination with hydrogen peroxide after ion exchange	170	14.8	Photometric determination with diantipyrylmethane after MIBK extraction	190
9.10	Extraction-photometric determination with 8-quinolinol	171	15.	Aluminum (Al)	191
9.11	Isotope dilution mass spectrometry	172	15.1	EDTA titration after mercury cathode electrolysis and precipitation with cupferron (JIS G 1281)	191
10.	Copper (Cu)	173	15.2	Gravimetry with 8-quinolinol after mercury cathode electrolysis and precipitation with cupferron	192
10.1	Extraction-photometric determination with DDTc (JIS G 1281)	173	15.3	Gravimetry as phosphate after mercury cathode electrolysis and precipitation as hydroxide	193
10.2	Extraction-photometric determination with neocuproin	174	15.4	Extraction-photometric determination with 8-quinolinol after precipitation with cupferron	194
10.3	Extraction-photometric determination with cuproin	174	15.5	EDTA titration after ion exchange	195
11.	Tungsten (W)	175	16.	Boron (B)	195
11.1	Photometric determination with TPAC • thiocyanate after ether extraction	175	16.1	Photometric determination with curcumine after distillation (JIS G 1227)	195
11.2	Photometric determination with thiocyanate after precipitation	176	16.2	Photometric determination with curcumine after distillation (Hayes-Metcalf method)	196
11.3	Extraction-photometric determination with dithiol after ion exchange	177	16.3	Photometric determination with quinalizarin after distillation	197
12.	Vanadium (V)	178	16.4	Extraction-photometric determination with Methylene Blue	198
12.1	Extraction-photometric determination with BPHA (JIS G 1221)	178	16.5	Isotope dilution mass spectrometry	199
13.	Cobalt (Co)	180	17.	Niobium (Nb)	201
13.1	Photometric determination with nitroso R salt (JIS G 1281)	180	17.1	Extraction-photometric determination with Sulfochlorophenol S	201
13.2	Extraction-photometric determination with thiocyanate after MIBK extraction and precipitation with cupferron	180	17.2	Extraction-photometric determination with Sulfochlorophenol S after precipitation	202
13.3	Extraction-photometric determination with nitroso R salt	182	17.3	Photometric determination with pyrogallol after precipitation (JIS G 1231)	203
13.4	Extraction-photometric determination with α -nitroso- β -naphthol	183	17.4	Photometric determination with pyrogallol after ion exchange	203
14.	Titanium (Ti)	184	17.5	Photometric determination with hydrogen peroxide after ion exchange	204
14.1	Photometric determination with hydrogen peroxide (JIS G 1281)	184	17.6	Photometric determination with xylenol orange after precipitation	204
14.2	Photometric determination with hydrogen peroxide after cupferron extraction	184	17.7	Extraction-photometric determination with thiocyanate after precipitation	206
14.3	Photometric determination with hydrogen peroxide after ion exchange	185			
14.4	Photometric determination with diantipyrylmethane	186			
14.5	Photometric determination with diantipyrylmethane after ion exchange	187			
14.6	Extraction-photometric determination				

17.8	Oxidation-gravimetry with cupferron after ion exchange	207		orange after coprecipitation with lanthanum fluoride	213
17.9	X-ray fluorescence method (in solution)	207	19.2	Photometric determination with Arsenazo III after TTA extraction	214
18.	Tantalum (Ta)	209	19.3	Photometric determination with Arsenazo III after precipitation	214
18.1	Photometric determination with pyrogallol after precipitation	209	19.4	Photometric determination with xylenol orange after ion exchange	215
18.2	Extraction-photometric determination with Methylene Blue after ion exchange	210	19.5	Photometric determination with xylenol orange after precipitation	216
18.3	Extraction-photometric determination with Victoria Blue B	211	19.6	Photometric determination with Pyrocatechol Violet after TOPO extraction	217
18.4	Neutron activation analysis	212	References		218
19.	Zirconium (Zr)	213			
19.1	Photometric determination with xylenol				

1. ま え が き

1. 核燃料・炉材料等分析委員会の活動

当委員会は 1963 年発足以来、二酸化ウラン¹⁾²⁾、ジルコニウム及びジルコニウム合金³⁾⁴⁾、ナトリウム⁵⁾、炭化ウラン⁶⁾を取り上げ、大学・研究所・民間事業所の協力を得て共同実験を行い、分析方法の確立ならびに標準試料の作製に多大の成果を挙げてきた。これらの成果は、それぞれ日本原子力研究所から JAERI レポートとして刊行されており、原子力分野にとどまらず広く各方面で活用されている。

2. 核燃料・炉材料等分析委員会の共同実験の特徴

当委員会には当初より分析方法と標準試料で分析技術体系を確立・維持すべきであるという考えがあり、現在までに取り上げたものについても可能な限りこれを貫いてきた。このような考え方は分析方法の標準化に偏重しがちであったわが国でも昨今すでに普及していることであるが、分析方法の開発・確立と標準試料の作製を同時に進めようというのが本委員会独特の共同実験である。

3. 耐熱合金審議の目的と意義

多目的高温ガス炉の研究進展に伴い、1970 年委員会は炉材料分析専門部会を設け、耐熱合金分析について審議することになった。

実用材料が確定していないので、どのような合金・元素を対象とするかが第一の問題であった。結局、分析化学的見地から 5 種類の耐熱合金と 19 元素が対象として選ばれた (II 参照)。鉄基・ニッケル基合金の分析では当然鉄鋼・電熱材関係の JIS 分析方法が基本となるが、特異な元素が高濃度に加えられている耐熱合金では元素相互の妨害が予想され、また原子炉材料特有の要求もある。対応する標準試料は国内で頒布されているものは皆無で、NBS (米)、BCS (英) のものが使われていたが、これらのほとんどは在庫がなかった。

専門部会は 1 年間の予備検討後、新たに特殊鋼関係 7 事業所の参加を得て 1971 年から本格的な共同実験を始めた。爾来 4 年有余、5 種類の耐熱合金につき多数の分析方法を確立すると共に相当する標準試料の表示値・参考値を決定して 1975 年実質的な活動を終了した。審議・共同実験参加者は 140 名、提出された資料は 517 の多きにのぼる。

共同実験の成果は一研究者 (所) では得られない貴重なものである。確立された分析方法の多くは共同実験で実証されたものであり、標準試料は現時点における分析技術の結晶と言うことができる。原子力分野にとどまらず、

広い分野での利用が期待される。

4. 共同実験の成果の要約

- (1) 耐熱合金標準試料 5 種 9 試料の 19 元素の表示値・参考値を決定した。
- (2) 共同分析を通じ 5 種類の合金の 19 元素につき、93 にのぼる分析方法を検討確立した。
- (3) 表示値を決める共同分析と並行して 5 合金中の 5 元素の原子吸光定量法について共同実験を行った。
- (4) 標準試料を利用する立場から、けい光 X 線分析法について 2 度にわたり共同実験を行った。

5. 本レポートの編集ならびに構成

本レポートは、共同実験の成果を、標準試料ならびに分析方法を利用するうえで便利のようにまとめたものである。

編集に当たっては、専門部会に編集小委員会を設け、原研の成果報告として他分野の研究・技術者にも理解できるように検討した。その結果全般にかかわることがらを I, II に、標準試料に関するものを III に、その表示値を決める共同実験を IV に、原子吸光法及びけい光 X 線分析法の共同実験を V, VI に、それぞれまとめた。

III, IV は本レポートの中心であり、IV では、表示値を決める共同分析に当たり、いかにして分析方法を検討・整備・確立し、いかに分析方法に習熟し、しかる後共同分析をどのように実施したかを、元素ごとに記述した。このなかには共同分析結果の吟味評価も含まれているが、これに用いた分析方法は、編集ならびに利用上の利便さから概要にとどめ、詳細は Appendix II にまとめた。分析処方研究・実験の集大成であり、全体の 2/3 を占めるにもかかわらず、Appendix に収録したのは単に本文を簡潔にという理由によるもので、その当委員会の共同実験において占める位置は 2 に記したとおりである。

以上のほか、専門部会の審議から離れて、共同実験の評価反省等を部会長が執筆し、これをあとがきとした。

また、耐熱合金分析に関する資料あるいは記録 16 篇を Appendix I にまとめた。

英文読者のため、本文の図表のほか Appendix I のなかの分析結果など重要と思われるものは英文とした。

6. 共同実験参加所

本レポートでは共同実験参加分析所の名称を次のように略記し、分析結果等の一覧表ではアルファベット記号で示した (順不同)。

分 析 所	略 称	記号
(株)日立製作所日立研究所	日 立	a
日本原子力研究所東海研究所	原 研	b
動力炉・核燃料開発事業団東海事業所	動 燃	c
(株)三菱金属中央研究所 ^{*1}	三 金	d
日本鋳業(株)中央研究所	日 鋳	e
志村化工(株)志村工場	志 村	f
日本ステンレス(株)	日 ス	g
古河電気工業(株)中央研究所	古 河	h
日本特殊鋼(株) ^{*2}	日 特	i
東京芝浦電気(株)総合研究所	東芝総研	j
東京芝浦電気(株)柳町工場	東芝柳町	k
日本冶金工業(株)川崎製造所	日 冶	l
住友金属工業(株)中央技術研究所	住 金	m
(株)神戸製鋼所中央研究所	神 鋼	n
金属材料技術研究所	金材技研	o
石川島播磨重工業(株)技術研究所	石 川 島	p
三菱電気(株)相模製作所	三 電	q
東京理科大学工学部	理 科 大	r

^{*1} 旧三菱金属(株)中央研究所，共同実験結果には途中から参加した三菱金属(株)桶川工場を含むものがある(d-2)。

^{*2} 現大同特殊鋼(1976年9月から)

7. 略 称

本レポート中で用いている略称には次のようなものがある。

JIS : Japanese Industrial Standard

学 振 : 日本学術振興会

工技院 : 通産省工業技術院

NBS : National Bureau of Standards (米)，番号をつけて同所の特定の標準試料を示した。

BCS : British Chemical Standards (Bureau of Analyzed Samples Ltd.)

JSS : Japanese Standards of Iron and Steel 日本鉄鋼標準試料(日本鉄鋼協会)。

JAERI: Japan Atomic Energy Research Institute (日本原子力研究所)；4けたの番号が付くと同所の特定のレポートを指すが(例，JAERI-4050)，番号の前に“R”が入ると耐熱合金分析標準試料を示す(例，JAERI-R 9)。

8. 年 号

次の場合を除き西暦を用いた。

(1) 年度を示す必要がある場合 例，昭和 49 年度

(2) 年月日を略記する場合 例，第 23 回専門部会(50.9.10)

9. 専門部会提出資料の引用

記述することがらについてその出典を明らかにする必

要のある場合は，カッコ内に資料番号を記した。提出資料は Appendix I-6 にまとめた。

10. 試 料

5種類の合金名は，例えばハステロイ X のように通称を用いたが，そのほかに組成上 A～D の4グループに分け(II-1 参照)，例えば「分類 D 合金」のように記したものもある。

共通試料* A～H は，例えば「試料 A」とも略記した。

標準試料 JAERI-R 1～R 9 は，例えば「R 1」とも略記した。

11. 元素の配列順序

専門部会の決定により鉄鋼分野の慣習に従った。しかし定則はないようなので，JIS 鉄及び鋼の分析方法の番号順とし(G 1211 炭素，～G 1232 ジルコニウム)，鉄はクロムの後に並べた。

12. 分析方法の番号

表示値を決める分析に用いられ，Appendix II に収録した 93 の分析方法に番号を付け，例えば「1.1 法」のように記した。最初の1～19の数字は対象とする元素を示す(目次あるいは Appendix II 参照)。

13. 分析結果

次の用語や記号を用いた。

x : 個々の値

$\bar{x}$: 級内平均値(共同分析では1分析所内の平均値)

n : 1分析所内の分析値の数

N : 分析所数

$\bar{X}$: $\sum \bar{x} / N$

C. V. % : 変動係数(相対標準偏差)

$$= 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - \bar{x})^2}{N-1}} / \bar{X}$$

14. 用語，単位，表現その他

用語，単位，表現は，原則として「JIS 化学分析方法の様式」(工技院標準部材料規格課，1975年10月修正)に従ったが，一部は最近の分析化学誌によった。

漢字・送り仮名の付け方は，できる限り「当用漢字音訓表送り仮名の付け方(内閣告示・内閣訓令)」(文化庁，1973年6月)に従い統一した。

* 標準試料の共同分析にさきだち検討あるいは練習用に各所に配布した試料で，アルファベット記号は配布順に付けられている。II-3.6 参照。

II. 総 論

1. 対象とする試料と元素

1.1 対象合金の選定

多目的高温ガス炉の研究進展に伴い、核燃料・炉材料等分析委員会内では、1960年代の終り頃から耐熱合金分析の問題を取りあげようという機運が生れた。委員会では原子炉設計あるいは材料研究の関係者と接触し使用材料の動向をさぐっていたが、最終的にどのような耐熱合金が用いられるかは容易に決まらないように思われた。当時話題になっていたものには、インコネル 600、インコロイ 800、HK 40、スーパーサーム、ナイモニック 80 A、A 542、ハステロイ X などがある。

このような事情のもとで、当委員会では 1970 年炉材料分析専門部会を設け、分析化学的見地から、ニオブ、チタン、モリブデン等を含むニッケル基合金として、インコネル X 750 とインコ 713 C を選んだ。この決定に基づき原研は直ちにインコネル X 750 3 試料とインコ 713 C 1 試料の調製に取りかかった。

丁度この年、日本鉄鋼協会ではインコネル 600 及びインコロイ 800 を対象とする“JIS ニッケルクロム鉄合金分析方法”の原案作成の審議を行ったが、この際相当する標準試料の作製を望む声が強かった。そこで原研では各 2 試料を調製したが、III-6 に述べるような理由で、当委員会の共同分析はこのうちの 1 試料についてのみ実施することになった。

審議開始後 1971 年になって、原研材料試験炉 (JMTR) に設置する最高 1,000°C のガスループ (OGL-1) 用材料としてハステロイ X が使用されることがわかった。原研では直ちにこの合金 1 試料を追加調製し、委員会はこの合金も取り上げるようになった。

5 種類の合金はこのようにして選定されたが、現時点で原研の多目的高温ガス炉の計画をみると、压力容器、配管系、熱交換器のすべてにハステロイ X が用いられる模様である。ただし、コバルトは誘導放射能を減らすために、アルミニウムとチタンは腐食性を減らすために、またホウ素はヘリウム脆化を防ぐために、いずれもできるだけ含有率を低くすることが考えられている。

ハステロイ X 以外の合金は原研の多目的高温ガス炉では用いられないようであるが、原子炉材料として、インコネル X 750 は軽水炉燃料要素のばね材に、インコネル 600 は軽水炉 (PWR) の熱交換器管材に、インコロ

イ 800 は単に発電を目的とした高温ガス炉 (750°C 以下) の各種材料に用いられている。

原子炉材料としての合金は耐熱性だけでなく、照射効果など他の用途ではみられない特殊な要求がある。その要求は使用目的によっても異なる。ニオブを含むステンレス鋼も現に多く用いられているし、今後どのような変わった組成の合金が用いられるかわからない。取りあげた 5 種類の合金は、単に当面の分析の要求を満たすだけでなく、多種多様なニッケル基、鉄基の耐熱鋼あるいは合金の分析に応じるための例題であったと言える。分析方法の検討・整備・共同分析の過程で得られた分析化学的成果は、技術の習熟をも含めてはかり知れない程大きいと思われるからである。

選ばれた 5 種の合金を、本レポートでは次のように区分した。主成分と 0.5% 以上の添加元素を示す (組成の詳細は Appendix I-5 参照)。

- A インコネル 600 (R 5, R 6) 及びインコロイ 800 (R 7, R 8): 取りあげたなかで最も単純な組成のニッケルクロム鉄合金で、1973 年 JIS 法が制定された。
- B インコネル X 750 (R 1, R 2, R 3): ニオブ、チタン、アルミニウムを含むニッケルクロム鉄合金。
- C インコ 713 C (R 4): アルミニウム、モリブデン、ニオブ、チタンを含むニッケルクロム鋳造合金。
- D ハステロイ X (R 9): モリブデン、コバルト、タングステンを含むニッケルクロム鉄合金。

このうち A は 12 元素につき制定された JIS 法が適用できるが (原子炉材料の分析では感度の点で満足できないものもある)、ニオブ、チタン、モリブデンを多量に含む B, C, D では、これらの妨害を避ける何らかの手段が必要とされた。

1.2 対象元素

JIS で対象としている 12 元素 (C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Fe, Cu, Al, Co, Ti) のほか、分類 B 及び C 合金ではニオブの、C 及び D 合金ではモリブデンの定量が必要であった。これらに不純物 5 元素 (Ta, W, B, Zr, V) を加え、取りあげた元素は全部で 19 にのぼった。

このうち特に微量鉄 (分類 C 合金)、コバルト、こん跡ホウ素、多量モリブデン、ニオブ、アルミニウムの定

量には含有率にふさわしい方法を開拓しなければならなかった。

2. 審議開始当時の分析方法と標準試料

2.1 JIS G 1281-1973 (ニッケルクロム鉄合金分析方法)

1970年, JIS G 4901 (耐食耐熱超合金棒), JIS G 4902 (耐食耐熱超合金板), JIS G 4903 (配管用継目無ニッケルクロム鉄合金), JIS G 4904 (熱交換器用継目無ニッケルクロム鉄合金管) の材料規格が制定された。1種 (NCFB-1, インコネル 600 相当) と 2 種 (NCFB-2, インコロイ 800 相当) がある。成分規格は Appendix I-5 に示す。

材料規格の制定に伴い日本鉄鋼協会標準化委員会では 1970 年工業技術院の要請を受けて JIS ニッケルクロム鉄合金分析方法原案分科会を設けた。類似の材料にニッケルクロム電熱材があり, 原子力分野でも高温ガス炉用耐熱合金の開発に関連して当委員会が分析方法審議の準備を進めていた。そこで分科会は鉄鋼関係・電機関係民間事業所に金材技研, 原研を加え 16 実験所で構成された。審議は 1970 年 6 月に始まり, 8 回の原案分科会を開催して翌年 2 月に終了した (主査 神森大彦博士)。

まずニッケルクロム鉄合金の分析の実状が調査され, これに基づき材料規格にある 12 元素の分析方法が選択された。次に各社が分担し, 主として JIS 鉄鋼分析方法を参考に原案を作成し, それを確認しかつ分析値の許容差を求めるための分析共同実験を行った。また, 5 分析所間で 4 元素 (Al, Mn, Cu, Co) の原子吸光法共同実験を行い, JIS 原案を作成した (Appendix I-15)。

その後工技院の専門委員会の審議を経て, ほぼ原案どおりに JIS G 1281-1973 として制定されたが, 原子吸光法は JIS にはならなかった。また, 試料分解法や許容差を求める共同実験結果などの貴重な資料を盛り込んだ解説が刊行される予定であったが, 実現しなかった。

当委員会の共同実験は, この JIS 法を出発点としているので, 日本鉄鋼協会の了解を得て, いくつかの資料を転載した。共同分析の結果は Appendix I-14 に示した。

2.2 NBS 標準試料

海外の標準試料のなかで最も入手しやすく, また信頼度も高い。耐熱合金は, 1950 年代後半から作製されているが, 特に宇宙開発方面からの要求が高く多種多様のものがある。必要に応じて作製し, 海外にまで頒布している。

1969 年以降のカタログと当専門部会で紹介された保証書 (No. 228, No. 513) を Appendix I-16 にまとめ, どのような合金が取り上げられ, どのような表示値が付けられているかを知る参考とした。

NBS の耐熱合金標準試料は, けい光 X 線分析あるいは発光分光分析に用いるため, ほとんどが円盤・角盤状に成形されているのが第一の特長である。

表示値は, “真値” からのずれが最後の数字で ± 1 以内 (小さい数字は ± 5 以内) であることを保証しており, したがってその時々共同分析結果次第で有効数字のけた数はまちまちである。例えば, ニッケルは以前には 4 けたのものもあったが最近のものでは 3 けた, 炭素・ケイ素は 3 けた半のものから 2 けた, 最近では参考値のものまである。この一連の保証書の表示値・参考値から彼我の共同分析の程度を比較してみることは興味深い。

なお, Appendix I-16 に掲げた NBS 標準試料は, 鉄鋼メーカーその他で入手のうえ, 当専門部会の共同分析でも分析方法の開発・確立や分析値の確認に用いられたものであるが, その大部分は品切れになっている。

3. 共同実験の進め方

炉材料分析専門部会は, 第 1～第 4 回の間はジルカロイ中の酸素, 窒素, 水素の定量の共同実験を行う一方, 日本鉄鋼協会の JIS ニッケルクロム鉄合金分析方法原案の審議に歩調を合わせてインコネル X 750 の分析方法の予備検討を行っていたが, 第 5 回から従来のメンバーに特殊鋼メーカーの 6 専門委員 (いずれも JIS 原案作成に参加) を加えて耐熱合金分析の問題に本格的に取り組んだ。

その際, 原研から当委員会の歴史, 構成, 運営について改めて説明し (No. 75), JIS 関係の分析委員会との性格の相違を明らかにすると共に, 前記 JIS 原案とその実験結果, 予備検討で発見された問題点, 改善案, 別法の提案などをまとめた資料 (No. 76, No. 77) をもとに討議のうえ, 共同実験の進め方を次のように決定した。その後修正, 変更されたことがらも併記する。

3.1 核燃料・炉材料等分析委員会の性格と方針

当委員会は原研東海研究所の研究委員会であり、公定分析法制定を目的とする場ではない。従来、ウラン、ジルコニウム合金などにつき、機器分析法を活用するため積極的に標準試料を試作し、共同実験でその表示値を決定すると共に、これを通じて分析方法の開発・確立をはかってきたが、耐熱合金についてもこの方針に従う。

3.2 審議の進め方

まず、分析方法の開発・確立に努め、練習用共通試料の分析を通じて実証された方法を用いて試作標準試料の共同分析を行い、表示値を決定する。あまり重要でない不純物元素については有志による分析結果から参考値を決定する。

3.3 化学分析法の開発・確立

標準試料の表示値の決定は、原則として自ら検量できる独立法によらねばならず、したがって重量法、滴定法、光度法などが中心となるが、これにつき次の討議があった。

(1) JIS G 1281 の修正、改良：作成されたばかりの原案を共同分析の主力とすることが考えられたが、より複雑な組成の合金については元素ごとに他元素の妨害の有無を検討し、妨害のある場合はその対策を検討する必要があった。

(2) 分析法の開発：標準試料の分析には“真値”を求める方向から複数の方法を用いることが望まれる。したがって JIS の対象 12 元素についても別法の開発が必要であった。JIS の対象外 7 元素については、合金主成分はその含有率にふさわしい方法が望まれ、微量成分は特に他元素の妨害に注意を払う必要があった。また、JIS の対象元素のなかの数元素については実試料の含有率とくらべて感度が不十分であり、別法の開発が望まれた。ホウ素とコバルトについては、原子炉材料の場合は特に微量の定量が必要であった。これらについては後に原研の材料関係者からの要求があった(IV の 13 及び 16 参照)。

(3) 参照分析法：標準試料の表示値を決定するという目的から、分析法は管理分析あるいは検定分析で要求されるような迅速性や簡便性を犠牲にしても精度や正確さに重点を置く必要があるとされ、イオン交換などの分離法の活用が望まれた。

3.4 原子吸光法及び溶液けい光 X 線分析法

これらの方法は簡便・迅速性に特長があり、本来管理分析や取り引きなどの検定分析に適したものである。い

ずれも標準溶液を用いて検量できるので、当初は化学分析法同様に独立法とみなし、標準試料の表示値決定に用いることも考えられた。しかし、化学分析値に近い精度・正確さを期待する場合は試料分解法や検量法の手法に検討が必要であることがわかり、このための共同実験が計画実施された (Mn, Cu, Co, Al)。溶液けい光 X 線分析法は、結果的には 1 分析所がニオブを定量した以外標準試料分析には用いられなかった。

3.5 同位体希釈質量分析法及び放射化分析法

原研で計画したこれらによる数元素の定量は、化学分析法とは全く原理の異なるものとして期待された。前者は精度・正確さに、後者は高感度である点に特長があり、それぞれの特長を生かした使い方が望まれた。

3.6 練習用共通試料

3.3~3.5 に記した諸分析法の開発・確立には、目的とする各標準試料に対する合金を別に準備し共通試料として配布する必要があるとされた。これらは、分析方法の実証、分析技術の習熟・維持に用いられた。共通試料には A~H の 8 種がある (Appendix I-8, I-9 参照)。

3.7 標準試料の共同分析

分析方法が確立され、共通試料の分析を通じて分析技術が最高に達したと考えられる時点のみはからって、検討の終了した合金あるいは元素から逐次共同分析を実施することになった。いくつかの微量成分については有志による分析を行うことになった。

9 試料中 3 試料 (R 5, R 7, R 8) の共同分析は、III-6 に述べるような理由から当委員会では実施されなかった。

3.8 表示値の決定と標準試料の頒布

共同分析結果その他から、表示値あるいは参考値の案を作成し、最終的に親委員会の承認を得て決定する。原研はこれらをもとに保証書を作成し、頒布を始める*。

3.9 成果の刊行

確立された分析方法のみならず、標準試料の分析を通じて得られた成果は取りまとめ、核燃料・炉材料等分析委員会名で原研からレポートを刊行する。

* 表示値・参考値は第 23 回核燃料・炉材料等分析委員会 (50.7.15) で承認され、標準試料は 1975 年 8 月から頒布されている。頒布の窓口は次のとおりである：〒105 東京都港区新橋一丁目 1 番 13 号 日本原子力研究所アイソトープ事業部 事業課。電話 (03) 503-8917 (直通)。

4. 共同実験実施概況

炉材料分析専門部会は 1970 年秋発足し、耐熱合金については 46 年度 (46. 5. 27) から本格的に審議を始め、49 年度 (50. 3. 13) で実質的審議を終了した。この間の進捗状況を Appendix I-7 に示す。専門部会は 2~3 カ月ごとに 46 年度は 5 回、47 年度は 4 回、48 年度は 5 回開催したが、49 年度は分析結果の整理作業が遅れたため 10 カ月近く停滞し 2 回しか開けなかった。

以下、年度ごとに全体的な審議の進捗状況を述べるが、毎回の専門部会の審議内容は省略する。元素ごとの、あるいは原子吸光法・けい光 X 線分析法の詳細な審議経過はそれぞれの編・章を参照されたい。なお共通試料分析結果は、最終的にまとめたものを Appendix I-8 に示した。

4.1 昭和 45 年度

酸素・窒素・水素定量用ジルカロイ-2 標準試料 (JAERI-Z 10) の共同分析が主たる審議事項であったが、耐熱合金についても日本鉄鋼協会の JIS 法原案の作成審議に歩調を合わせて若干の予備実験を行うと共に、46 年度からの本格審議に備えて審議計画を練った。

4.2 昭和 46 年度

(1) 化学分析法の検討・確立。共通試料 A, B を用い、インコネル X 750 の 19 元素の分析方法の検討を始めた。年度末には 7 元素 (C, Si, Mn, Cr, Fe, Ni, Al) の分析法の整備を終えた。

(2) 原子吸光法の検討。試料 A, B を用い、4 元素 (Mn, Cu, Co, Al) の定量につき各所各様の方法で検討を行ってきたが、更に高い精度・正確さを望むには試料分解法などを規定する必要があることがわかった。そこで、組成の簡単な試料 C, D で共同実験を行ったところ好結果を得た。

(3) 日本鉄鋼協会との調整。III-6 参照。

4.3 昭和 47 年度

(1) 第 1 回・第 2 回標準試料の分析。分析方法の整備が終った元素から共同分析を始めた。第 1 回共同分析として R 1~R 3, R 6 の 9 元素 (C, Si, Mn, Ti, Cr, Fe, Ni, Al, S), 第 2 回共同分析として R 1~R 3, R 6 のリン、銅の定量を実施した。

(2) 化学分析法の検討・確立。共通試料 E, H 及び F を用い、インコ 713 C 及びハステロイ X 中の諸元素の分析方法の検討を始めた。数%モリブデンの定量法には特に力を注いだ。微量コバルト・鉄についてはいくつかの新しい方法をつくり、簡単な組成の試料 G を始め

4 種の共通試料で検討した。1 ppm レベルの定量を目標にホウ素の定量法を検討した。

(3) 原子吸光法の検討。ある程度方法を規定した共同実験はさきに C, D 試料で好結果を得たが、同様にして試料 A (インコネル X 750) の検討を行い満足すべき結果を得た。

試料 E, F, G を用い、インコ 713 C 及びハステロイ X の 4 元素の定量法を検討し、規定すべき事項につき結論を得た。原子吸光法の精度・正確さを知る目的で、R 3 試料を用い数%鉄の共同分析を行った。

(4) 日本鉄鋼標準試料の共同分析。原研が譲渡したインコネル 600 およびインコロイ 800 の素材 (R 7, R 8, R 9 に相当) はチップ状に加工され、1972 年夏日本鉄鋼協会の 11 分析所間で 12 元素につき共同分析が実施された。最終的な分析結果は翌年 12 月 14 日に集計された。

4.4 昭和 48 年度

(1) 第 3 回共同分析。経験の多い 7 分析所に限定して、全試料のホウ素を定量した。

(2) 第 4 回共同分析。R 1~R 3, R 6 のコバルト、R 1~R 3 のニオブを定量した。

(3) 第 5 回共同分析。R 4 及び R 9 の微量コバルト・鉄の定量方法が確立されたので、これらを含む 11 元素 (C, Mn, S, Ni, Cr, Fe, Cu, Al, Ti, Co, Nb) を定量した。

(4) 第 6 回共同分析。R 1~R 3, R 6 の分析経験を踏まえて R 4 及び R 9 のリンの定量を行ったが、多量モリブデンの妨害を受けて結果は非常にばらついた。

(5) 第 7 回共同分析。R 1~R 3, R 6 のケイ素分析結果が満足すべきものでなかったことから、共同分析にさきだち 4 分析所が R 4 及び R 9 試料につきイオン交換分離の必要性の有無を検討した (R 4 はケイ素含有率が低く分離必要)。共同分析結果は満足すべきものであった。

(6) 第 8 回共同分析。数%モリブデンの定量法が整備確立されたと判断し、R 4, R 9 のモリブデンを定量した。

(7) 有志分析。R 1~R 9 のタンタル、ジルコニウム、モリブデン、バナジウム、タングステンが有志分析所で定量され、結果をまとめた。

(8) 同位体希釈質量分析法によるホウ素とモリブデンの定量。分析結果を原研が報告し、化学分析値と照合した。

(9) 原子吸光法共同実験。共通試料 H で検討した後、R 4, R 9 のマンガン、コバルト、銅、アルミニウ

ム、鉄 (R 4 のみ) を定量した。

(10) 共同分析結果の取扱い方を論議した。

(11) 共同分析結果の整理を始めた。

4.5 昭和 49 年度

(1) 第 6 回共同分析における R 4, R 9 のリン定量値はモリブデンの妨害を受けていることが明らかとなり、その対策を検討していたが、改めて R 4, R 9 のリンを定量した。その後更に全試料についてヒ素の影響の有無を検討した。

(2) 第 5 回共同分析で定量した R 9 のチタンはモリブデンの影響で高値を得ていることが明らかとなったので、その対策を講じて再分析を行った。

(3) 有志分析結果 (Mo, W, V, Ta, Zr) をまとめた。

(4) 同位体希釈質量分析法による硫黄の定量結果を原研が報告した。

(5) 分析結果の整理の終わったものから逐次表示値案を決定した。

(6) 報告書の取りまとめについて論議し、編集小委員会を設けて検討することになった。

(7) けい光 X 線分析共同実験の取りまとめ方について論議した。

4.6 昭和 50 年度

(1) けい光 X 線分析共同実験の担当者を中心とする小委員会を開き、一応の成果と結論を得た。

(2) 標準試料保証書、第 23 回核燃料・炉材料等分析委員会 (50. 7. 15) に表示値案が提出され、炭素を除き承認を得た。

R 6 と R 9 の炭素については、共同分析配布試料と頒布試料の間に切削あるいは洗浄の程度の差があるのではないかという疑念が持たれた。委員会の決定に従い原研-動燃間で共同実験を行ったが明確な決論が得られず、1975 年 7 月の保証書では R 6 と R 9 の炭素は参考値とすることにした。その後、R 1 のクロムの表示値に整理上の誤りを発見し、修正した。

(3) 編集小委員会

編集小委員会を 3 回開き、報告書の構成、取りまとめる分析方法の整理統合、分析方法執筆分担・執筆要領等を検討し、基本的な結論を得た。

III. 標準試料

1. 調 製

耐熱合金標準試料 (JAERI-R 1~R 9) の製作概況を Fig. 1 に示す。関連する記録は Appendix I-4 にまとめた。

1.1 JAERI-R 1, -R 2, -R 3 (インコネル X750)

R 2 は三金桶川工場の規格品 (MA 202) であり，1 ロット 500 kg のなかから中心部約 30 kg を取り出し鍛造した (30 mm ϕ ×1,200 mm, 3 本)。R 1, R 3 は数元素の含有率を変えた組成の特注品であり，作製に用いた東芝柳町工場の真空溶解炉の容量は 20 kg で，このなかから均一な部分を約 10 kg 取って鍛造した (30 mm ϕ ×300 mm, 6 本)。

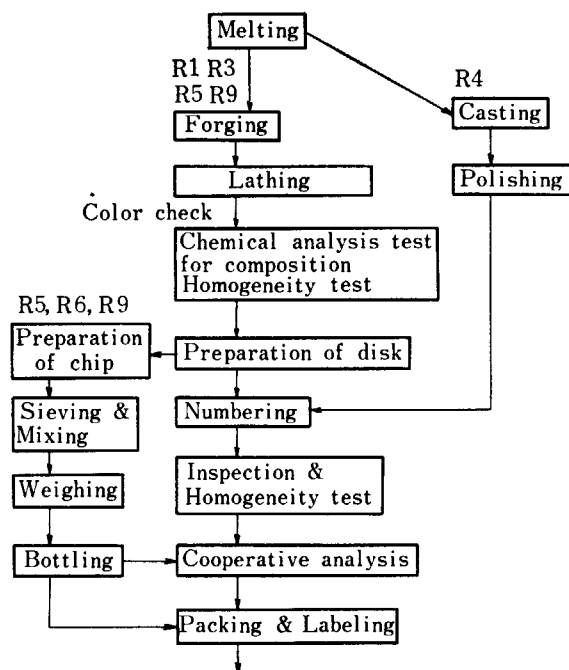


Fig. 1 Flowsheet for preparation of JAERI standard samples of high-temperature alloys.

各鍛造棒は原研工作工場で，ディスク状 (30 mm ϕ ×25 mm) に旋盤で加工した (切削，面仕上げ)。ディスクには丸棒の端から鍛造の方向に沿って順番に通し番号を刻字し，均一度試験結果と照合できるようにした。

共同分析では各分析所に 1 個のディスクを配布し，各所はこれを削って分析試料とした。R 1, R 2, R 3 それぞれにつき，全ディスクを分析所と同数のグループに等分し，1 グループについて 1 分析所を任意に選び，次に各グループから 1 個のディスクを乱数表で選んだ。各分析所に配布したディスクの番号は TABLE 1 に示すとおりである。

1.2 JAERI-R 4 (インコ 713 C)

R 4 は三金桶川工場の規格品 (MA 401) であり，真空高周波溶解炉でマスターヒート約 500 kg を溶製し，化学組成を検査した後，蠟型法 (Lost wax process) でディスク状に精密铸造した (30 mm ϕ ×25 mm)。ディスクの切断面の仕上げはサンドブラスト (Sand blast) 法で行った。铸造法，各種の検査及び試料番号の位置は次のとおりである。

24 個の鑄型の付いた“吊”4 組を用い，同一チャージで 96 コのディスクを铸造した。4 組の“吊”は溶解合金を鑄込んだ順に A, B, C, D というように区分けした。1 組の“吊”のなかの鑄型の位置を Fig. 2 に示す。同一“吊”内には上，中，下段にそれぞれ 8 個の鑄型があり，鑄込み方向から右回りに 1, 2, 3, …8 とした。中段は上段 1 の直下が 9 で右回りに 10, 11, …16，下段は中段 9 の直下が 17 で右回りに 18, 19, …24 とした。

製作段階での化学分析結果を TABLE 2 に示す。試料は各“吊”ごとに所定の場所から取った (Fig. 2) ほか全ディスクからも 1 個選んだ (D-21)。全ディスクにつきジグロ探傷法 (Zyglo penetrant method) で検査したところ

TABLE 1 Disk numbers of JAERI standard samples distributed to laboratories participating in cooperative analysis*

Lab.	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r
R 1	4	18	22	9	7	24	14	11	28	36	53	30	43	49	41	20	47	35
R 2	67	19	12	22	2	35	31	93	42	54	82	50	77	105	73	15	112	94
R 3	50	19	2	31	12	47	24	8	35	36	28	11	44	3	15	20	39	21
R 4	A13	C23	D23	C3	A2	C14	B24	A19	A6	B19	B6	B3	B13	D17	C10	A20	D11	D1

* Other samples were distributed in chip form.

TABLE 2 Analytical results of each assembly (A-D) of JAERI-R 4 cast alloy by producer

Element	C	Mn	Si	S	Cr	Mo	Nb + Ta	Ti	Al	B	Zr	Fe	Cu	Co	Ni
Specification	0.08 0.20	<0.0251	<0.50	<0.0015	12.0 14.0	3.8 5.2	1.8 2.8	0.50 1.0	5.5 6.5	0.005 0.015	0.05 0.15	<2.5	<0.50	<1.0	Balance
Assembly A	0.13	<0.01	0.09	<0.005	13.10	4.27	1.92	0.66	6.23	0.011	0.08	0.31	<0.01	0.29	"
Assembly B	0.13	<0.01	0.08	<0.005	13.10	4.27	2.10	0.70	6.27	0.011	0.09	0.29	<0.01	0.30	"
Assembly C	0.12	<0.01	0.07	<0.005	13.23	4.27	2.00	0.67	6.18	0.012	0.10	0.27	<0.01	0.30	"
Assembly D	0.12	<0.01	0.09	<0.005	13.10	4.09	1.93	0.67	6.23	0.013	0.11	0.32	<0.01	0.31	"
Disk-21	0.14	<0.01	0.08	<0.005	13.10	4.27	1.97	0.72	6.20	0.011	0.10	0.30	<0.01	0.30	"

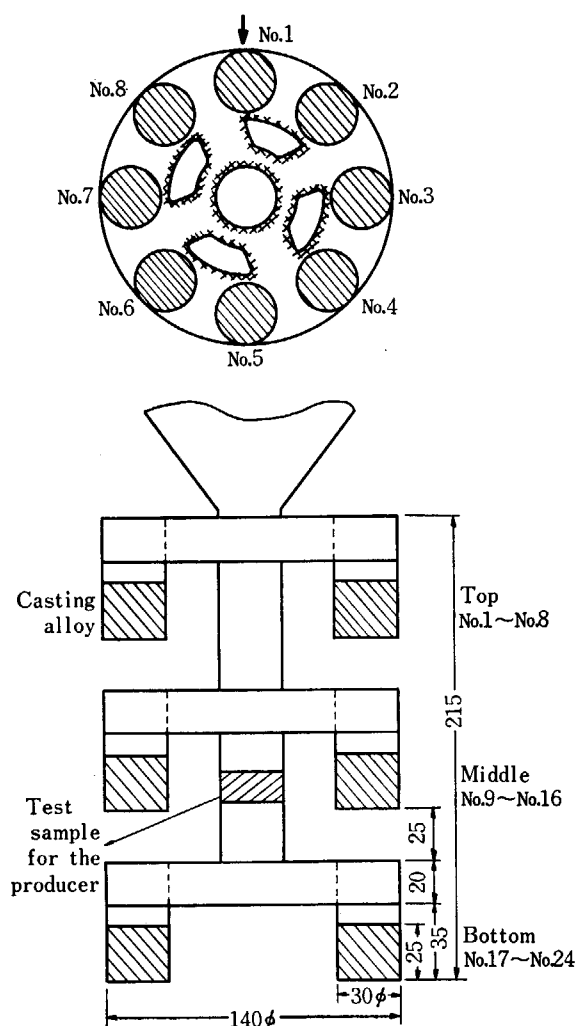


Fig. 2 Casting assembly for preparation of JAERI-R 4 (Inco 713 C).

19 個に欠陥が発見された。更に X 線検査を行ったが組織的には十分規格を満たすものであることがわかった。そのほかに、顕微鏡写真で表面組織の粒度、粒形および粒内にみられる析出物の有無を検査したが、特に異常は認められなかった。

表示値を決定する共同分析用試料は 1.1 と同様の方法で選定した。各分析所に配布した試料の番号を TABLE 1

に示す。

1.3 JAERI-R 5, -R 6 (インコネル 600)

1.3.1 素材丸棒の製作

R 5 は三金桶川工場の規格品 (MA 201) である。桶川工場の真空溶解炉 (容量 500 kg) を使用し、500 kg のなかの均一とみられる部分約 30 kg を取り出して鍛造し、丸棒 (40 mmφ×920 mm, 3 本) に成形した。

R 6 はニッケル、クロム、鉄を始め添加成分元素が規格外になるように住金中央技術研究所で特別に調製した。

1.3.2 チップ及びディスクの製作

R 5, R 6, R 9 のチップ試料の製作に当たっては NBS あるいは JSS の標準試料の形状及び作製方法を参考に原研で種々検討したが、結局、切削屑 (ターニング) をカッターで切断するという原研独自の方法を開発した。

(1) 製造手順

(イ) 素材 (40 mmφ×500 mm) の外皮を旋盤で削り落とす。(ロ) 削り屑が 0.5 mm 角になるようにバイトの角度、周速、送り速度を調節し、機械油を注ぎながら 30 mmφ になるまで連続して切削する。(ハ) できた線状の削り屑を Fig. 3 に示すカッターで長さ 3 mm 程度に切断する。これを大型のステンレス製ふるいでふるい分け、3 mm より長いものは再びカッターで切断する。(ニ) トリクロルエチレンで機械油を洗い除き、更に溶剤ににどりがなくなるまでアセトンで洗浄する。乾燥後、汚染のないようにポリエチレン製の袋に詰める。

(2) チップ試料作製装置

Fig. 3 の (a) の円筒カッターの 1 軸は旋盤に接続しており、中間の歯車により他の軸に逆方向の回転を与えるようになっている。このカッターの間に切削屑約 5 本を束にして入れると約 3 mm の長さに切断されて下に落ちる。(b) カッターを 60 rpm で回転させて約 30 kg のチップ試料を作ったが、ほとんど刃先を痛めることはなかった。歯の噛み合わせ部分は Fig. 3 (c) に示すとおりで、切断したチップが歯の間にはさまれないように底部を若干広くとってある。

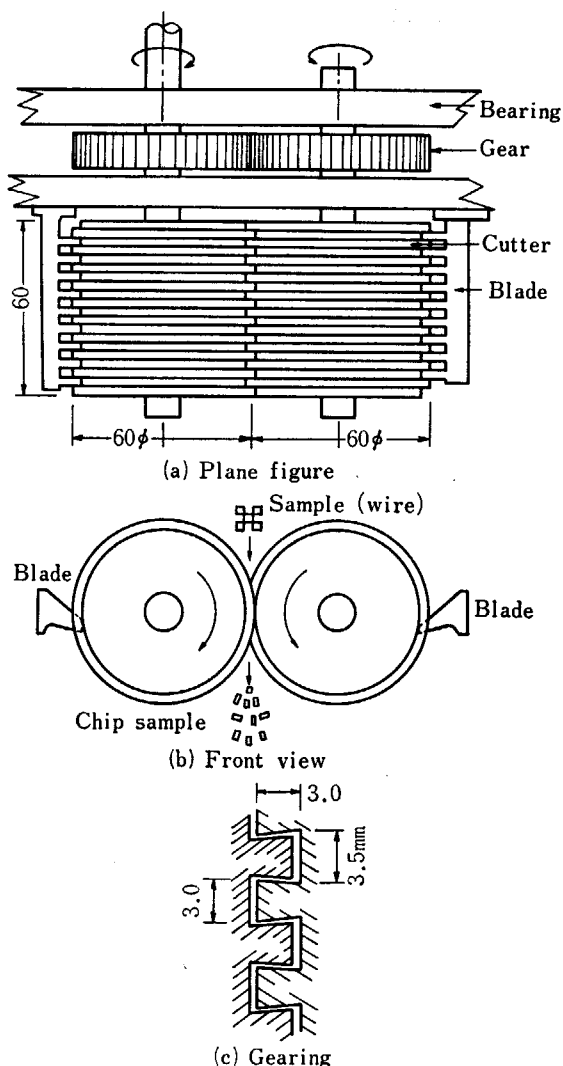


Fig. 3 Cutting device for preparation of chip.

この装置は比較的機構が簡単であり、ほとんど故障や刃先きの摩耗がなかった。問題点は旋盤で適当な太さの切削屑をうることがやや困難なことである。

このチップ試料は、化学分析や原子吸光分析における試料分解、あるいは炭素・硫黄定量における試料の燃焼のうえで特に問題はなかった。

できあがったチップ試料は、原研で汚染のないように約 100 g ずつガラスびんに詰め、更に円筒状のボール紙箱に入れた。

R5 のチップ 10 kg は日本鉄鋼協会に譲渡され、JSS

688-1 として頒布されているが、これは同協会の試料調製所（日本サンプルプラント）で更に成形加工されたものである。

R5, R6 のディスク試料は原研（進栄工機）で 30 mmφ × 25 mm に加工した。各ディスクは鍛造の方向に沿って順番に番号を刻字した。R6 の一部のディスク（No. 1 から No. 20）の表面にひび割れのあることを発見した。特定元素の偏析に基づく粒界割れであるか否かを調べるため、いくつかのディスクの表面を研磨してその組織を調べたが、特に粒界に割れが集中していることもなく、鍛造時の割れであろうと考えた。その後の均一度試験（けい光 X 線法）でも組成に異常は認められなかった。

1.4 JAERI-R7, -R8 (インコロイ 800)

R7 は神鋼中央研究所で、R8 は三金桶川工場で製作したもので、鍛造丸棒（R7: 40 mmφ × 370 mm, 7 本, R8: 40 mmφ × 317 mm, 9 本）に成形した。これらはいずれも規格品（R8 は MA 151）であるが、各元素の含有率には若干の差がある。

R7, R8 の素材丸棒は日本鉄鋼協会の試料調製所（日本サンプルプラント）でディスク及びチップに加工された。チップ 10 kg のうち約 8 kg は日本鉄鋼標準試料となり（JSS 680-1, 680-2）、残りのチップとディスクは原研に返された。ここで製作されたディスクの番号は加工時の手違いにより鍛造方向と一致していない。

R5, R7, R8 については当委員会でも一部の元素を有志が分析したが、試料は日本鉄鋼協会の頒布品を原研で小分けにして配布したものである。

1.5 JAERI-R9 (ハステロイ X)

R9 は三金桶川工場の規格品（AMS 5754 F）であり、ロットの比較的均一な部分 30 kg を取り鍛造した（40 mmφ × 1,000 mm, 3 本）。鍛造丸棒は原研（進栄工機）でディスクとチップに加工成形した。

表示値を決定する共同分析はチップ試料を配布して行った。チップ試料は切削後直ちに有機溶媒で洗浄したが、後に油が完全に除去できたかどうか疑問が持たれ、炭素の値は参考値とすることになった（IV-1 参照）。しかし、共同分析はよく混ぜ合わせたチップ試料で行われているので、得られた分析結果は評価しても差支えないものとする。

2. 均 一 性

1 で述べたように JAERI-R4 を除く各標準試料は、素材の段階では均一な部分を取るよう十分な注意が払われたが、その後丸棒に鍛造され、更にディスクに加工されたので、鍛造した丸棒は長さ方向に合金組成が変化し

ている可能性もある。JAERI-R4 は鍛造合金で、1 個ずつ別の鋳型に溶金を流し込んで作るため、鋳込み前後で合金組成が変わることも考えられる。

共同分析にさきだち全元素について均一度試験を行う

必要があったが、組成が複雑である上に各元素の含有率に幅があることから、どの元素を対象としてどのようにして均一性を実証するかを決めることは非常にむずかしかった。

以下は実施した均一度試験と共に問題点や考察をまとめたものである。

2.1 均一度試験

共同分析にさきだち原研はディスク試料の使用目的を考慮して、けい光 X 線法による均一度試験を計画し実施した。けい光 X 線法は、非破壊法であること、繰り返し精度がよいことなどの特長を持つ。また、原研ではかつてディスク状ジルカロイ標準試料の均一度試験を行ったことがあり³⁾、その経験知見を今回の均一度試験にも生かすものと考えた。

2.1.1 試験試料と測定元素

ジルカロイの均一度試験の経験から全数試験の必要はないと判断し、ディスク 8~10 個を 1 グループとしたなかから 1 個を乱数表で抜き取った。鋳造合金の R4 については特に抜き取り数を増やした。試験ディスクは、表面の汚れをアルコールで除いた以外特別な面仕上げや研磨は行わなかった。

複雑な組成の耐熱合金中のどの元素を測定するかを決めることはむずかしい。微量元素では精度が悪く均一度試験には不適当であり、含有率が数十%のものでは微小変化がわからない。そこで、各合金ごとにその組成を考慮して、含有率 0.1~10% の数元素を選んだ。

2.1.2 試験に用いたけい光 X 線分析装置

原研のけい光 X 線分析装置は旧式で均一度試験に用いることができなかった。3 分析所の費重な装置を借用したが、測定に当たっては多大の人的支援も受けた。

R1~R4 は 1972 年 2 月、神奈川県工業試験所川崎支所の装置（島津-Applied Res. Lab., VXQ-120）で試験を行った。この装置はマルチチャンネル方式であり、測定は 1 回ごとに試料をホルダーにつけかえて行う。装置のドリフトの影響を除くため、NBS 標準試料を頻繁に用いて、各元素の定量を行った。各元素から出る 2 次 X 線の強度は記録紙上にペンの振れの形で示された。

R5, R7, R8 は当専門部会の共同分析の対象になっていなかったこともあり均一度試験は予定していなかったが、本レポートの取りまとめに当たり、日鉱の協力で均一性を確認する目的で実施した（1976 年 3 月）。装置は理学電機製 SX 型（Cr, Mn）及び IKF 型である。SX 型は VXQ 型と同様マルチチャンネル方式である。IKF 型はシングルチャンネル方式で、試料は 1 度に 6 個セットでき、同一元素を順次測定できる。1 度に 5 個の測定試料と 1 個のドリフト監視用試料をセットして、連続 5 回の繰り返し測定を行った。データはカウント数で用紙に印字された。

R6 と R9 の均一度試験は 1974 年 6 月動燃の装置（理

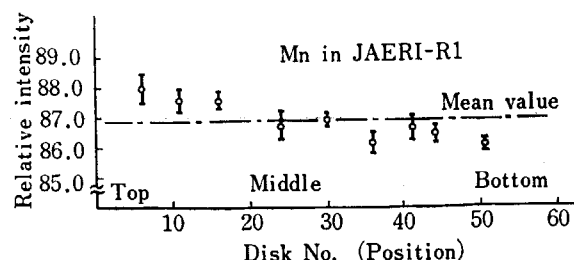


Fig. 4 Example of homogeneity test by X-ray fluorescence method.

○ indicates average of five measurements and 2σ

学電機製 KGS 型)で行った。この装置は日鉱の IKF 型と同様の機能を持っている。

2.1.3 試験結果と考察

鍛造棒の長さ方向について試料・元素ごとに行った均一度試験結果のすべてを表わすことはあまり意味がないと思われるので、JAERI-R1 のマンガンの結果を例として Fig. 4 に示す。各ディスク試料について示した棒の長さは 5 回測定時の標準偏差 (±σ) を、棒上の点はその平均値を表わしている。このようにして測定した各ディスクの平均値 (Fig. 4 の点) のばらつき (変動係数, C. V. %) を TABLE 3 に示す。

R4 以外の試料については測定値の読みを比較したが、鋳造合金の R4 については NBS 標準試料 (1203~1205, インコ 713 A~C) で含有率をチェックしながら試験を行った。

R1~R9 の全ディスク 760 個のうち均一度試験に抜き取ったディスクは 88 個であり、1 試料平均 4 元素について測定を行ったことになる。

各元素・試料について Fig. 4 と同様の作図をし、鍛造棒の長さ方向に対する測定値の変動と各所の化学分析値とを配布ディスク番号について検討してみたが、顕著に対応するものはなかった。

TABLE 3 に示した変動係数には装置に基づく変動も含まれているが、ドリフトは無視しうる程微小であった。変動係数は R5, R7, R8 のケイ素, R4, R5, R7 のアルミニウム, R9 のチタンを除くといずれも 1% 以下であり、かなりよい均一性を示している。ケイ素, アルミニウムは軽元素で、ディスク表面の影響を受けやすいことを考えれば、これらについても必ずしも不均一とは言えない。R9 のチタンは含有率が低過ぎて (0.004%), 結果的に試験対象として不適当であった。

R6 のマンガンの変動係数 1.6% は他 (R1~R5, R7~R9) にくらべやや大きい。2 回に分けて測定した 10 個の平均カウント数 3,400 に対し装置のドリフトは無視できる程度であった (監視用ディスクの平均カウント数 1 回目 3,358, 2 回目 3,366)。Ⅲ-1 でも述べたように R6 は鍛造時若干の割れを生じており、これと何んらかの関連があるのかも知れない。

鋳造合金の R4 の試験はディスクの数を増やすなど特

TABLE 3 Homogeneity of some elements in JAERI standard samples—coefficient of variation of relative intensity of X-ray fluorescence*

JAERI-	C. V. %										Number of disks tested (N)
	Si	Mn	Cr	Fe	Mo	Cu	Co	Ti	Al	Nb	
R 1	—	0.77	—	—	—	—	—	0.23	0.23	0.39	9
R 2	—	0.47	—	—	—	—	—	0.83	0.64	0.86	11
R 3	—	0.82	—	—	—	—	—	0.87	0.86	0.43	8
R 4	—	—	—	—	0.93	—	—	0.96	2.2	—	16
R 5	3.1	0.33	0.28	—	—	—	0.72	—	5.0	—	8
R 6	—	1.6	—	0.26	—	0.35	—	0.90	—	—	10
R 7	1.6	0.31	0.05	—	—	—	0.57	—	2.1	—	8
R 8	1.8	0.12	0.10	—	—	—	0.63	—	0.97	—	8
R 9	—	0.13	—	0.08	0.11	0.10	0.12	3.9	—	—	10

The homogeneity test for each element in each sample was carried out as shown in Fig. 4.

C. V. % = $\frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$, $\bar{X} = \frac{\sum \bar{x}}{N}$ where $\bar{x}$ = average of five measurements for each disk,
N = number of disks.

に念を入れた。TABLE 3 の 3 元素のほかに、クロム、ニオブにつき各ディスク 3 回の測定を行ったが、変動係数はクロムが 0.98、ニオブが 0.30% であった。これらの結果から R 4 の均一性が他の試料よりも劣るとは考えられない。

2.2 総 括

共同分析にさきだち均一度試験を計画実施したが、複雑な組成の試料について、しかも分析方法が確立されていない時点における試験には限界や問題があった。以下に問題点を列挙し、試料の均一性について考察してみよう。

(1) 試験法について。非破壊法であること、迅速簡便で比較的精度がよいことからけい光 X 線分析法が用いられたことは当然であろう。しかし、この方法も VI で述べるように元素相互の干渉があり、他の標準試料を用いたとしても定量するには補正を要する。そこで 2 次 X 線の強度をディスク相互間で比較する方法をとった。この場合たとえ他元素の妨害があったとしてもそれは各ディスクに様に及ぶものと考えられる。

(2) 対象元素について。共同分析の対象となった元素は含有率数%から ppm レベルまで 19 にのぼる。全元素について試験を行うことができないので、けい光 X 線分析法を適用できるもののなかから主として含有率を基準に数元素を選んだが、その結果からすべての元素の均一性を推測することはできない。

(3) Fig. 4 に示した結果は鍛造棒の長さ方向に対する含有率の変動を知るのに役立った。試験した試料・元素ごとに共同分析の際の各所の分析値を吟味してみたが、均一度試験における変動に対応するような分析値の変動はなかった。このことは上記の変動が小さく、分析値を左右するものでなかったことを示している。

(4) 測定した値は同一試料のディスク間にもみ通用

する相対的なものであるため全試験結果を変動係数で示したが (TABLE 3)、この見方には注意を要する。この変動係数は即含有率の変動係数ではない。たとえば R 1 のマンガンの化学分析値の変動係数 1.9% のうち 0.77% が試料の変動に基づくものといった見方をするとはできない。同様の理由で同一元素について試料相互の比較をすることや、同一試料について元素間の比較をすることも無意味である。含有率の変動係数に換算して相互比較をするにはファクターを乗じなければならない。

(5) 均一度試験とは別に、けい光 X 線分析法の第 1 回共同実験 (13 分析所間) で R 4 の 4 元素につき、特定のディスク (共通) と各所に配布したディスクを同時に定量した結果は、この試料の均一性をみるうえで参考になろう (詳細は VI 参照)。共通ディスクと配布ディスク間の変動係数を比較してみると、クロム (2.1% と 2.8%)、モリブデン (1.1% と 0.94%)、チタン (0.99% と 1.3%)、ニオブ (1.0% と 1.5%) とともに、両者間に大差はなかった。

(6) 表示値を決める共同分析で、ディスク試料を配布した R 1~R 4 について多数の分析が行われたが、試料の均一性に関連するトラブルは動燃の R 3 試料の数元素 (III-4 参照) 以外にはなかった。すなわち分析値を左右するような不均一性は全元素につきなかったものと考えられる。

(7) 原研で行った均一度試験は鍛造棒の長さ方向についてのみであり、直径方向については、試験を行っていない (R 5~R 9)。厳密には鍛造棒の外側 10 mm を削ったチップ試料で得た値をディスク (内側 30 mm 径) の表示値としていることになる。けい光 X 線分析共同実験結果 (TABLE 54~TABLE 58) では実用的に問題ないようであるが、直径方向の均一性をいかにして調べるかは今後の検討課題である。

3. 共同分析

共同分析については、本格的審議を始めた時点（第5回専門部会）と第1回共同分析実施にさきだって（第10回専門部会）総合的に討議したほか、新しい問題が生ずるたびに随時討議した。これらの討議及び実施状況をまとめて項目別に記す。なお個々の元素については第IV章に記す。

3.1 実施時期

試料・元素ごとに共通試料分析を通じて分析方法の検討・整備と習熟に努め、各所の分析技術が最高の状態に達した時点を見はからって、共同分析実験要領に従い一斉に実施した。

3.2 分析所

分析所は原則として各試料・元素についての共通試料分析結果から習熟度を確認して選んだ。ホウ素については共通試料分析の段階から特に習熟度の高い7分析所を選んだ。共同分析実施後、含有率、妨害などの点で分析方法が不適当と判断して除外した分析値もある。

モリブデン（R4, R9 以外の）、タングステン、バナジウム、タンタル、ジルコニウムは含有率の低い不純物であり、有志分析所が任意に分析した。

3.3 分析方法

自ら検量できる独立法に限定したので、化学量論的反応に基づく重量法や滴定法、標準溶液を基に検量する光度法が中心となった。原子吸光法や溶液けい光X線分析法も光度法同様の独立法とみなされ、当初は表示値の決定に用いようという考えもあった。しかし、共同実験が進むにつれてこれらの目的が方法自身の可能性や実用性を実証することになったので、分析結果は化学分析法の結果とは別にまとめ、参考にした。

第1回共同分析の際、ケイ素（ $N=4$ ）、マンガン（ $N=3$ ）、チタン（ $N=2$ ）につき、JSS, NBS, BCS, その他の適当な含有率の標準試料を試料と同量はかり取って検量線を作成したところがあった。これらは比較法ということで集計には加えなかった。

3.4 分析回数

“同人異日”あるいは“異人同日”による独立2回の分析とした。この場合それぞれいくつかの分析値のなかから報告する値を1個ずつ選んではならないとした。分析値の正しさを確認したい時は、Analyzed sample（他の標準試料や共通試料）を並行して分析することにした。

3.5 分析値のけた数

各元素の含有率は、規格品の R5, R7, R8 を除き、試料によりまちまちであった。したがって分析値のけた数を画一的に決めることはできず、その都度含有率、分析方法などを吟味して決めた。なお分析値の丸め方は JIS Z 8401-1961（数値の丸め方）に従った。

3.6 再分析

当初、再分析はいっさい行わない方針を立てた。しかし、共同分析の目的が分析方法の許容差を求めるものでなく、各元素含有率の“真値”を求めるものであることを考慮し、原因の明らかな異常値に限り再分析を認めることにした。

3.7 分析結果の評価、取扱い

当初 JIS Z 8402-1974（分析・試験の許容差通則）に従って機械的に整理することも検討したが、これを厳密に適用することには問題があった。“真値”を求めるには異常値は軽々に棄却すべきでない、分析値の背景を吟味すべきである、方法間の検定には比重の掛け方に問題がある等々活発な論議があったが、結論として、単純に統計的処理を行わず、“Chemical judgement”（NBS の用語であり、日本鉄鋼標準試料委員会には技術評価という相当する言葉がある）を重視することになった。

分析結果は通常次のような手順でまとめた。

(1) 分析結果の整理資料（ $\bar{x}$, $\bar{X}$, C. V. %, ヒストグラム, 方法間比較, グループ間比較等）と分析値についての調査資料（試料量, ひょう量値, 滴定量, 標準物質, 検量線の勾配, 空試験値等）を突き合わせて系統的誤差の有無とその原因を検討した。各元素とも、4試料（R1~R3, R4）又は2試料（R4, R9）を並行して分析したので、各試料の結果を通覧すれば各所の分析値の傾向は容易につかめた。上記の調査は、報告値の記載ミス、計算ミスなど単純な誤りを発見するのに役立った。

(2) 平均的な値からかけ離れている分析値のうち、不適当な定量条件などその原因がはっきりしているものに限り再分析を行った。

(3) 再分析値を加えて一覧表とし、全所で間違いのないことを確認した。

(4) 方法間に統計的に差のないことを確認した上で、 $\bar{x}$ につき信頼限界 95% で Dixon の棄却検定を行った。

(5) 棄却検定で残った $\bar{x}$ から、 $\bar{X}$ と C. V. % を求

めた。

4. 分 析 結 果

R1~R4, R6, R9 の全分析値を、元素ごとに一覧表にして示す (TABLE 4~TABLE 22). 棄却した値のほか、集計に加えなかった比較法の値、共同分析以後に報告された値も記載した。動燃 (c 分析所) の R3 の 4 元素 (Cu, Co, Nb, Al) の値は次のようなことから削除された。す

なわち同時に分析した R1, R2, R6 と比較した R3 の 4 元素の分析値は異常であった。配布試料にも疑問が持たれたが、R3 の他の元素については異常がなく、けい光 X 線法による原研-動燃間の検討結果からこれも否定された。切削以後の汚染や試料の取り違えとも考えら

TABLE 4 Analytical values for carbon in JAERI standard samples

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=0.036$		$\bar{X}=0.020$		$\bar{X}=0.039$		$\bar{X}=0.147$		$\bar{X}=0.036$		$\bar{X}=0.061$	
C. V.=5.2%		C. V.=6.1%		C. V.=7.5%		C. V.=4.1%		C. V.=8.5%		C. V.=8.4%	
(N=15)		(N=14)		(N=15)		(N=14)		(N=14)		(N=15)	
a	0.036	a	0.019	a	0.036	a	0.142	a	0.035	a	0.061
1.1	0.036	1.1	0.020	1.1	0.038	1.1	0.147	1.1	0.036	1.1	0.061
b	0.033	b	0.014*	b	0.030	b	0.144	b	0.025	b	0.056
1.1	0.036	1.1	0.016*	1.1	0.037	1.1	0.149	1.1	0.030	1.1	0.054
c	0.037	c	0.021	c	0.042	c	0.151	c	0.037	c	0.065
1.1	0.037	1.1	0.022	1.1	0.042	1.1	0.150	1.1	0.037	1.1	0.066
d	0.034	d	0.017	d	0.036	d-1	0.140	d	0.034	d-1	0.062
1.1	0.034	1.1	0.018	1.1	0.037	1.1	0.135	1.1	0.034	1.1	0.059
e	0.037	e	0.018	e	0.039	d-2	0.142	e	0.036	d-2	0.065
1.1	0.036	1.1	0.018	1.1	0.038	1.1	0.135	1.1	0.039	1.1	0.065
f	0.035	f	0.019	f	0.038	e	0.152	f	0.038	e	0.060
1.1	0.034	1.1	0.019	1.1	0.039	1.1	0.148	1.1	0.037	1.1	0.060
g	0.035	g	0.018	g	0.037	f	0.152	g	0.034	f	0.065
1.1	0.034	1.1	0.018	1.1	0.038	1.1	0.153	1.1	0.034	1.1	0.065
h	0.037	h	0.020	h	0.042	g	0.133	h	0.036	g	0.059
1.1	0.038	1.1	0.019	1.1	0.041	1.1	0.134	1.1	0.035	1.1	0.060
i	0.036	i	0.020	i	0.040	i	0.152	i	0.039	i	0.066
1.1	0.036	1.1	0.020	1.1	0.040	1.1	0.153	1.1	0.040	1.1	0.063
k	0.037	k	0.021	k	0.043	k	0.148	k	0.039	k	0.061
1.2	0.040	1.2	0.021	1.2	0.045	1.2	0.147	1.2	0.039	1.2	0.062
l	0.038	l	0.020	l	0.042	l	0.156	l	0.038	l	0.068
1.1	0.036	1.1	0.020	1.1	0.039	1.1	0.151	1.1	0.039	1.1	0.067
m	0.039	m	0.021	m	0.039	m	0.148	m	0.038	m	0.060
1.1	0.037	1.1	0.019	1.1	0.038	1.1	0.147	1.1	0.035	1.1	0.062
n	0.036	n	0.020	n	0.042	n	0.149	n	0.040	n	0.049
1.2	0.036	1.2	0.020	1.2	0.042	1.2	0.148	1.2	0.039	1.2	0.047
o	0.034	o	0.020	o	0.039	o	0.151	o	0.036	o	0.062
1.1	0.035	1.1	0.020	1.1	0.040	1.1	0.150	1.1	0.036	1.1	0.063
q	0.038	q	0.019	q	0.033			q	0.022*	p	0.057
1.3	0.045	1.3	0.018	1.3	0.036			1.3	0.029*	1.1	0.060

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 5 Analytical values for silicon in JAERI standard samples

% Si

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=0.113$ C. V.=10% (N=13)		$\bar{X}=0.075$ C. V.=8.7% (N=13)		$\bar{X}=0.154$ C. V.=8.6% (N=13)		$\bar{X}=0.049$ C. V.=4.7% (N=12)		$\bar{X}=0.693$ C. V.=2.6% (N=13)		$\bar{X}=0.341$ C. V.=2.9% (N=13)	
a	0.119	a	0.084	a	0.164	a	0.046	a	0.677	a	0.348
2.1	0.120	2.1	0.085	2.1	0.163	2.4	0.048	2.1	0.684	2.3	0.344
b-1	0.112	b-1	0.070	b-1	0.158	b	0.046	b-1	0.706	b	0.346
2.1	0.120	2.1	0.073	2.1	0.165	2.4	0.049	2.1	0.703	2.3	0.333
b-2	0.115	b-2	0.073	b-2	0.151	c	0.052	b-2	0.675	c	0.344
2.3	0.112	2.3	0.075	2.3	0.157	2.4	0.049	2.3	0.677	2.3	0.348
c	0.114	c	0.063	c	0.155	d	0.045	c	0.712	d	0.358
2.1	0.117	2.1	0.071	2.1	0.163	2.4	0.047	2.1	0.717	2.3	0.353
d	0.108	d	0.079	d	0.122	e	0.052	d	0.711	e	0.329
2.1	0.110	2.1	0.075	2.1	0.129	2.4	0.051	2.1	0.708	2.3	0.330
e	0.120	e	0.074	e	0.161	g	0.048	e	0.697	g	0.342
2.2	0.116	2.2	0.077	2.2	0.163	2.4	0.050	2.2	0.706	2.3	0.338
h	0.100	h	0.073	h	0.143	j	0.045	h	0.670	i	0.358
2.1	0.099	2.1	0.072	2.1	0.145	2.4	0.047	2.1	0.670	2.2	0.356
j-1	0.124	j-1	0.082	j	0.178	k	0.049	j	0.711	j-1	0.335
2.3	0.129	2.3	0.085	2.3	0.174	2.4	0.046	2.3	0.717	2.3	0.334
k	0.123	k	0.084	k	0.162	m	0.052	k	0.720	j-2	0.332
2.2	0.121	2.2	0.082	2.2	0.159	2.4		2.2	0.725	2.4	0.332
m	0.093	m	0.071	m	0.141	n-1	0.049	m	0.688	k	0.330
2.1	0.087	2.1	0.075	2.1	0.154	2.3	0.046	2.1	0.690	2.3	0.328
n	0.121	n	0.078	n	0.164	n-2	0.048	n	0.673	m	0.331
2.2	0.122	2.2	0.078	2.2	0.164	2.3	0.049	2.2	0.679	2.3	0.339
o	0.095	o	0.059	o	0.132	o	0.052	o	0.673	n	0.329
2.4	0.090	2.4	0.060	2.4	0.132	2.4	0.052	2.1	0.677	2.3	0.333
q	0.118	q	0.075	q	0.149			q	0.681	p	0.358
2.2	0.125	2.2	0.071	2.2	0.152			2.2	0.673	2.1	0.354
f-1	(0.130)	f-1	(0.094)	f-1	(0.178)			f	(0.713)		
2.2	(0.132)	2.2	(0.093)	2.2	(0.183)			2.2	(0.708)		
g	(0.105)	g	(0.068)	g	(0.153)			g	(0.732)		
2.2	(0.112)	2.2	(0.073)	2.2	(0.158)			2.2	(0.732)		
i	(0.110)	i	(0.076)	i	(0.164)			i	(0.684)		
2.2	(0.117)	2.2	(0.077)	2.2	(0.160)			2.2	(0.684)		
l	(0.124)	l	(0.080)	l	(0.163)			l	(0.713)		
2.2	(0.121)	2.2	(0.080)	2.2	(0.160)			2.2	(0.713)		
f-2	0.116	f-2	0.074	f-2	0.162						
2.2	0.112	2.2	0.076	2.2	0.153						
j-2	0.128	j-2	0.082	j-2	0.185						
2.4	0.125	2.4	0.076	2.4	0.180						

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$. Value in parenthesis: Obtained with other standard samples; not used for $\bar{X}$. * Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 6 Analytical values for manganese in JAERI standard samples.

% Mn											
JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4	JAERI-R 6		JAERI-R 9		
$\bar{X}=0.82$ C. V.=1.9% (N=12)		$\bar{X}=0.082$ C. V.=4.2% (N=13)		$\bar{X}=0.54$ C. V.=3.1% (N=13)			$\bar{X}=0.63$ C. V.=2.6% (N=13)		$\bar{X}=0.33$ C. V.=2.5% (N=16)		
a	0.82	a	0.081	a	0.52	a	<0.01	a	0.63	a	0.28*
3.1	0.82	3.1	0.081	3.1	0.52	3.1	<0.01	3.1	0.63	3.1	0.28*
b	0.80	b	0.081	b	0.54	b	<0.01	b	0.62	b	0.32
3.1	0.82	3.1	0.079	3.1	0.52	3.1	<0.01	3.1	0.62	3.1	0.33
c	0.83	c	0.088	c	0.54	c	<0.01	c	0.63	c	0.32
3.1	0.82	3.1	0.089	3.1	0.54	3.1	<0.01	3.1	0.64	3.1	0.32
d	0.83	d	0.076	d	0.55	d	<0.01	d	0.64	d-1	0.33
3.1	0.83	3.1	0.082	3.1	0.55	3.1		3.1	0.64	3.1	0.33
e	0.84	e	0.085	e	0.56	e	0.005	e	0.64	d-2	0.32
3.1	0.84	3.1	0.087	3.1	0.56	3.1	0.004	3.1	0.64	3.1	0.32
h	0.85	h	0.080	h	0.59	f	<0.01	h	0.61	e	0.32
3.1	0.85	3.1	0.084	3.1	0.57	3.1	<0.01	3.1	0.60	3.1	0.32
i	0.81	i	0.080	i	0.54	g	<0.01	i	0.64	f	0.33
3.1	0.81	3.1	0.086	3.1	0.54	3.1	<0.01	3.1	0.64	3.1	0.33
j-1	0.83	j-1	0.082	j-1	0.54	h	<0.01	j-1	0.63	g	0.33
3.1	0.83	3.1	0.085	3.1	0.53	3.1	<0.01	3.1	0.63	3.1	0.33
j-2	0.81	j-2	0.088	j-2	0.54	i	<0.02	j-2	0.63	h	0.32
3.2	0.81	3.2		3.2		3.1	<0.02	3.2		3.1	0.30
k	0.79	k	0.080	k	0.52	j	<0.01	k	0.63	i	0.34
3.1	0.81	3.1	0.083	3.1	0.55	3.1	<0.01	3.1	0.63	3.1	0.34
m	0.80	m	0.074	m	0.52	k	<0.01	m	0.62	j	0.33
3.1	0.80	3.1	0.078	3.1	0.53	3.1	<0.01	3.1	0.63	3.1	0.32
n	0.82	n	0.082	n	0.55	l	<0.01	n	0.67	k	0.32
3.1	0.83	3.1	0.083	3.1	0.55	3.1	<0.01	3.1	0.66	3.1	0.33
o-1	0.77*	o	0.079	o	0.52	m	<0.01	o	0.60	l	0.33
3.1	0.76*	3.1	0.080	3.1	0.52	3.1	<0.01	3.1	0.60	3.1	0.34
f	(0.81)	f	(0.077)	f	(0.50)	n	<0.01	f	(0.62)	m	0.33
3.1	(0.79)	3.1	(0.077)	3.1	(0.52)	3.1	<0.01	3.1	(0.62)	3.1	0.33
g	(0.83)	g	(0.090)	g	(0.54)	o	0.007	g	(0.65)	n	0.32
3.1	(0.83)	3.1	(0.082)	3.1	(0.55)	3.1	0.007	3.1	(0.65)	3.1	0.33
l	(0.80)	l	(0.072)	l	(0.54)			l	(0.63)	o	0.33
3.1	(0.81)	3.1	(0.082)	3.1	(0.54)			3.1	(0.63)	3.1	0.33
o-2	0.81	p	0.074							p	0.33
3.1	0.81	3.1	0.078							3.1	0.33

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$. Value in parenthesis: Obtained with other standard samples; not used for $\bar{X}$. * Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 7 Analytical values for phosphorus in JAERI standard samples

% P

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=0.0021$		$\bar{X}=0.0014$		$\bar{X}=0.0027$		$\bar{X}=0.0034$		$\bar{X}=0.0010$		$\bar{X}=0.0132$	
C. V.=28%		C. V.=29%		C. V.=24%		C. V.=12%		C. V.=36%		C. V.=7.0%	
(N=15)		(N=15)		(N=15)		(N=8)		(N=14)		(N=10)	
a	0.0027	a	0.0013	a	0.0037	b	0.0034	a	0.0012	a	0.0150
4.2	0.0028	4.2	0.0012	4.2	0.0036	4.6	0.0035	4.2	0.0010	4.2	0.0144
b	0.0025	b	0.0013	b	0.0029	c	0.0037	b	0.0010	b	0.0132
4.2	0.0026	4.2	0.0011	4.2	0.0029	4.2	0.0036	4.2	0.0008	4.6	0.0133
c	0.0021	c	0.0016	c	0.0027	e-1	0.0031	c	0.0002	c	0.0136
4.2	0.0020	4.2	0.0016	4.2	0.0026	4.2	0.0030	4.2	0.0003	4.3	0.0135
d	0.0012	d	0.0016	d	0.0017	e-2	0.0026	d	0.0008	e-1	0.0126
4.5	0.0014	4.5	0.0012	4.5	0.0019	4.3	0.0027	4.5	0.0010	4.2	0.0123
e	0.0020	e	0.0008	e	0.0026	g	0.0037	e	0.0008	e-2	0.0116
4.2	0.0017	4.2	0.0012	4.2	0.0025	4.3	0.0035	4.2	0.0007	4.3	0.0120
f	0.0030	f	0.0019	f	0.0039	i	0.0038	f	0.0020*	g-1	0.0137
4.2	0.0027	4.2	0.0018	4.2	0.0038	4.4	0.0038	4.2	0.0019*	4.7	0.0127
g	0.0021	g	0.0019	g	0.0034	j	0.0036	g	0.0015	g-2	0.0139
4.2	0.0019	4.2	0.0015	4.2	0.0033	4.6	0.0038	4.2	0.0017	4.8	0.0130
h	0.0016	h	0.0009	h	0.0024	k	0.0032	h	0.0006	i	0.0101
4.5	0.0016	4.5	0.0010	4.5	0.0024	4.6	0.0030	4.5	0.0006	4.4	0.0099
i	0.0028	i	0.0014	i	0.0021	n	0.0039	i	0.0011	j	0.0123
4.4	0.0028	4.4	0.0016	4.4	0.0022	4.6	0.0036	4.4	0.0012	4.6	0.0129
j	0.0030	j	0.0013	j	0.0024			j	0.0010	k	0.0133
4.6	0.0022	4.6	0.0011	4.6	0.0028			4.6	0.0014	4.6	0.0129
k	0.0011	k	0.0007	k	0.0016			k	0.0007	n	0.0133
4.4	0.0009	4.4	0.0009	4.4	0.0012			4.4	0.0015	4.6	0.0128
l	0.0017	l	0.0011	l	0.0024			l	0.0007		
4.2	0.0017	4.2	0.0007	4.2	0.0021			4.2	0.0006		
m	0.0028	m	0.0028	m	0.0028			m	0.0008		
4.2	0.0022	4.2	0.0018	4.2	0.0022			4.2	0.0012		
n	0.0017	n	0.0015	n	0.0028			n	0.0008		
4.2	0.0016	4.2	0.0015	4.2	0.0026			4.2	0.0010		
o	0.0024	o	0.0010	o	0.0033			o	0.0010		
4.2	0.0024	4.2	0.0015	4.2	0.0031			4.2	0.0012		

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II).

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 8 Analytical values for sulfur in JAERI standard samples

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
a	0.006	a	0.005	a	0.006	a	0.004	a	0.006	a	0.001
5.4	0.006	5.4	0.005	5.4	0.005	5.4	0.004	5.4	0.006	5.4	0.001
c	0.005	c	0.004	c	0.004	c	0.007	c	0.004	c	0.008
5.4	0.005	5.4	0.004	5.4	0.005	5.4	0.006	5.4	0.004	5.4	0.009
d	0.005	d	0.005	d	0.007	e	0.005	d	0.004	e	0.001
5.1	0.002	5.1	0.003	5.1	0.007	5.4	0.005	5.1	0.004	5.4	0.001
e	0.005	e	0.005	e	0.006	f	0.005	e	0.006	f	0.003
5.4	0.005	5.4	0.005	5.4	0.006	5.4	0.005	5.4	0.006	5.4	0.003
f	0.005	f	0.004	f	0.005	g	0.003	f	0.005	g	0.003
5.4	0.004	5.4	0.004	5.4	0.005	5.1	0.004	5.4	0.005	5.1	0.002
g	0.004	g	0.004	g	0.005	i	0.006	g	0.006	i	0.002
5.1	0.005	5.1	0.005	5.1	0.006	5.3	0.005	5.1	0.006	5.3	0.002
i	0.005	i	0.005	i	0.004	k	0.006	i	0.005	k	0.001
5.1	0.005	5.1	0.005	5.1	0.004	5.5	0.005	5.1	0.005	5.5	0.001
k	0.004	k	0.004	k	0.005	l	0.004	k	0.005	l	0.002
5.5	0.005	5.5	0.005	5.5	0.006	5.1	0.005	5.5	0.006	5.1	0.002
l	0.006	l	0.008	l	0.004	m	0.007	l	0.006	m	0.004
5.1	0.008	5.1	0.008	5.1	0.004	5.2	0.006	5.1	0.008	5.2	0.005
m	0.008	m	0.006	m	0.007	n	0.005	m	0.007	n	0.008
5.1	0.006	5.1	0.005	5.1	0.006	5.4	0.006	5.1	0.008	5.4	0.009
n	0.006	n	0.005	n	0.005	o	0.005	n	0.006	o	0.001
5.4	0.006	5.4	0.005	5.4	0.006	5.5	0.005	5.4	0.007	5.5	0.001
o-1	0.004	o-1	0.003	o-1	0.003	b	0.0042 5.7	o-1	0.004	p	0.004
5.5	0.004	5.5	0.003	5.5	0.003			5.5	0.003	5.3	0.004
b	0.0039	b	0.0040	b	0.0046	h	0.0037	b	0.0047	b	0.0003
5.7		5.7		5.7		5.6	0.0037	5.7		5.7	
h	0.0037	h	0.0036	h	0.0050			h	0.0050	h	0.0003
5.6	0.0027	5.6	0.0028	5.6	0.0035			5.6	0.0045	5.6	0.0002
o-2	0.007	o-2	0.005	o-2	0.006			o-2	0.006		
5.5	0.006	5.5	0.005	5.5	0.006			5.5	0.006		

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$.

TABLE 9 Analytical values for nickel in JAERI standard samples

% Ni

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=72.36$		$\bar{X}=73.90$		$\bar{X}=73.84$		$\bar{X}=71.86$		$\bar{X}=68.61$		$\bar{X}=49.28$	
C. V.=0.5%		C. V.=0.2%		C. V.=0.3%		C. V.=0.5%		C. V.=0.3%		C. V.=0.3%	
(N=14)		(N=12)		(N=14)		(N=16)		(N=14)		(N=16)	
a	72.09	a	73.86	a	73.67	a	72.60	a	68.50	a	49.10
6.3	72.09	6.3	73.77	6.3	73.74	6.3	72.65	6.3	68.57	6.3	49.16
b	72.70	b	74.02	b	74.22	b	71.17	b	68.76	b	49.37
6.3	72.68	6.3	73.94	6.3	74.34	6.3	71.46	6.3	68.60	6.3	49.35
c	73.14	c	74.34*	c	73.63	c	72.39	c	68.89	c	49.79
6.3	73.29	6.3	74.71*	6.3	73.96	6.3	72.91	6.3	68.93	6.3	49.36
d	71.96	d	73.62	d	73.74	d	71.84	d	68.42	d-1	49.38
6.3	72.08	6.3	73.74	6.3	73.62	6.3	71.81	6.3	68.42	6.3	49.31
e	72.52	e	74.02	e	73.84	e	71.78	e	68.68	d-2	49.38
6.3	72.39	6.3	73.89	6.3	73.78	6.3	71.75	6.3	68.52	6.3	49.27
f	72.15	f	73.76	f	73.71	f	71.74	f	68.62	e	49.22
6.3	72.17	6.3	73.78	6.3	73.74	6.3	71.70	6.3	68.56	6.3	49.23
g	72.38	g	73.94	g	73.81	g	71.77	g	68.36	f	49.18
6.3	72.20	6.3	74.19	6.3	73.72	6.3	71.80	6.3	68.50	6.3	49.14
h	72.30	h	73.98	h	73.85	h	71.73	h	68.06	g	48.56*
6.1	72.29	6.1	73.80	6.1	73.86	6.1	71.68	6.1	68.38	6.3	48.59*
i	72.10	i	73.85	i	73.85	i	71.65	i	68.70	h	49.20
6.3	72.25	6.3	73.90	6.3	73.90	6.3	71.55	6.3	68.70	6.1	49.15
k	72.62	k	73.91	k	73.85	j	71.75	k	68.82	i	49.50
6.3	72.61	6.3	74.12	6.3	73.97	6.2	71.70	6.3	68.86	6.3	49.50
l	72.29	l	73.84	l	74.15	k	71.45	l	68.88	j	49.21
6.3	72.29	6.3	73.74	6.3	73.94	6.3	71.41	6.3	68.68	6.2	49.38
m	72.20	m	73.76	m	73.74	l	71.78	m	68.63	k	49.23
6.3	72.25	6.3	73.82	6.3	73.79	6.3	71.93	6.3	68.61	6.3	49.16
n	72.44	n	74.10	n	74.08	m	71.83	n	68.80	l	49.28
6.3	72.67	6.3	74.25	6.3	73.96	6.3	71.63	6.3	68.86	6.3	49.28
o-1	72.00	o-1	73.33*	o-1	73.49	n	72.48	o-1	68.49	m	49.18
6.3	72.04	6.3	73.43*	6.3	73.49	6.3	72.54	6.3	68.34	6.3	49.08
j	72.24	j	73.88	j	73.73	o	71.75	j	68.66	n	49.84*
6.2	72.31	6.2	73.81	6.2	73.75	6.3	71.74	6.2	68.60	6.3	49.88*
o-2	72.56	o-2	74.13	o-2	73.74	r	71.75	o-2	68.82	o	49.15
6.3	72.29	6.3	74.01	6.3	73.70	6.1		6.3	68.83	6.3	49.21
r	72.67	r	73.69	r	73.42			r	68.38	p	49.21
6.1	72.47	6.1	73.73	6.1	73.30			6.1	68.45	6.1	49.13
										r	49.36
										6.1	49.18

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$. * Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 10 Analytical values for chromium in JAERI standard samples

% Cr

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=13.06$		$\bar{X}=15.46$		$\bar{X}=16.90$		$\bar{X}=13.63$		$\bar{X}=17.74$		$\bar{X}=21.48$	
C. V.=0.8%		C. V.=0.4%		C. V.=0.6%		C. V.=0.8%		C. V.=0.7%		C. V.=0.5%	
(N=14)		(N=14)		(N=14)		(N=15)		(N=14)		(N=17)	
a	13.15	a	15.58	a	16.99	a	13.67	a	17.94	a	21.56
7.1	13.13	7.1	15.51	7.1	17.03	7.1	13.68	7.1	17.94	7.1	21.54
b	13.44	b	15.74	b	16.94	b	14.18*	b	17.95	b	21.70
7.1	13.17	7.1	15.35	7.1	17.13	7.1	14.01*	7.1	17.86	7.1	21.51
c	12.89	c	15.46	c	16.67	c	13.57	c	17.19*	c	21.33
7.1	12.84	7.1	15.43	7.1	16.67	7.1	13.70	7.1	17.15*	7.1	21.39
d	13.06	d	15.47	d	16.98	d-1	13.55	d	17.76	d-1	21.32
7.1	13.10	7.1	15.52	7.1	16.94	7.1	13.57	7.1	17.80	7.1	21.33
e	13.12	e	15.51	e	16.97	d-2	13.53	e	17.82	d-2	21.27
7.1	13.13	7.1	15.53	7.1	17.01	7.1	13.57	7.1	17.83	7.1	21.18
f	12.99	f	15.41	f	16.85	e	13.67	f	17.74	e	21.57
7.1	13.06	7.1	15.37	7.1	16.89	7.1	13.68	7.1	17.73	7.1	21.55
g	13.01	g	15.46	g	16.91	f	13.68	g	17.73	f	21.54
7.1	13.05	7.1	15.46	7.1	16.93	7.1	13.67	7.1	17.74	7.1	21.57
h	12.95	h	15.41	h	16.79	g	13.61	h	17.71	g	21.53
7.1	12.99	7.1	15.48	7.1	16.92	7.1	13.61	7.1	17.91	7.1	21.52
i	13.12	i	15.50	i	16.94	h	13.39	i	17.76	h	21.43
7.1	13.12	7.1	15.46	7.1	16.98	7.1	13.54	7.1	17.76	7.1	21.42
j	13.00	j	15.41	j	16.84	i	13.68	j	17.64	i	21.51
7.1	13.04	7.1	15.42	7.1	16.85	7.1	13.68	7.1	17.66	7.1	21.48
k	13.03	k	15.41	k	16.85	j	13.57	k	17.78	j	21.48
7.1	12.89	7.1	15.29	7.1	16.79	7.1	13.61	7.1	17.69	7.1	21.49
l	12.96	l	15.43	l	16.83	k	13.55	l	17.60	k	21.58
7.1	13.01	7.1	15.38	7.1	16.81	7.1	13.57	7.1	17.92	7.1	21.61
m	13.06	m	15.42	m	16.90	l	13.75	m	17.72	l	21.59
7.1	13.10	7.1	15.47	7.1	16.90	7.1	13.85	7.1	17.77	7.1	21.62
n	13.15	n	15.52	n	16.93	m	13.89	n	17.71	m	21.64
7.1	13.16	7.1	15.54	7.1	17.02	7.1	13.82	7.1	17.67	7.1	21.64
o-1	12.68*	o-1	15.13*	o-1	16.64*	n	13.56	o-1	17.42	n	21.39
7.1	12.69*	7.1	15.14*	7.1	16.53*	7.1	13.50	7.1	17.48	7.1	21.43
o-2	12.93	o-2	15.49	o-2	16.88	o	13.59	o-2	17.62	o	21.39
7.1	12.92	7.1	15.51	7.1	16.84	7.1	13.56	7.1	17.65	7.1	21.43
										p	21.44
										7.1	21.48

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$. * Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 11 Analytical values for iron in JAERI standard samples

% Fe

JAERI-R 1	JAERI-R 2	JAERI-R 3	JAERI-R 4	JAERI-R 6	JAERI-R 9
$\bar{X}=9.12$ C. V.=0.4% (N=13)	$\bar{X}=6.28$ C. V.=1.0% (N=14)	$\bar{X}=4.32$ C. V.=1.8% (N=14)	$\bar{X}=0.185$ C. V.=4.3% (N=17)	$\bar{X}=11.25$ C. V.=0.4% (N=12)	$\bar{X}=17.57$ C. V.=0.9% (N=16)
a 9.16 8.1 9.16	a 6.26 8.1 6.29	a 4.33 8.1 4.34	a 0.19 8.3 0.19	a 11.28 8.1 11.26	a 18.48* 8.1 18.51*
b 9.13 8.1 9.16	b 6.30 8.1 6.34	b 4.26 8.1 4.29	b 0.19 8.4 0.19	b 11.65* 8.1 11.35*	b 17.70 8.1 17.64
c 9.12 8.1 9.14	c 6.27 8.1 6.32	c 4.30 8.1 4.27	c 0.19 8.4 0.18	c 11.31 8.1 11.26	c 17.59 8.1 17.57
d 9.12 8.1 9.11	d 6.30 8.1 6.26	d 4.38 8.1 4.28	d-1 0.18 8.3 0.18	d 11.50* 8.1 11.38*	d-1 17.53 8.1 17.55
e 9.13 8.1 9.09	e 6.26 8.1 6.27	e 4.23 8.1 4.24	d-2 0.18 8.5 0.18	e 11.26 8.1 11.27	d-2 17.69 8.1 17.71
f 9.12 8.1 9.14	f 6.30 8.1 6.30	f 4.32 8.1 4.30	d-3 0.18 8.4 0.18	f 11.19 8.1 11.23	e 17.57 8.1 17.56
g 9.08 8.1 9.19	g 6.22 8.1 6.29	g 4.32 8.1 4.31	e 0.18 8.3 0.18	g 11.30 8.1 11.30	f 17.56 8.1 17.59
h 9.17 8.1 9.14	h 6.29 8.1 6.29	h 4.41 8.1 4.40	f 0.19 8.3 0.19	h 11.23 8.1 11.22	g 17.68 8.1 17.66
i 9.16 8.1 9.16	i 6.36 8.1 6.31	i 4.35 8.1 4.30	g 0.18 8.3 0.18	i 11.24 8.1 11.27	h 17.41 8.1 17.35
k 9.05 8.1 9.05	k 6.20 8.1 6.22	k 4.18 8.1 4.19	h 0.21 8.4 0.20	k 11.17 8.1 11.13	i 17.57 8.1 17.60
l 9.05 8.1 9.07	l 6.20 8.1 6.20	l 4.22 8.1 4.24	i 0.18 8.5 0.18	l 11.22 8.1 11.22	j 17.22 8.2 17.25
m 9.24* 8.1 9.26*	m 6.37 8.1 6.48	m 4.47 8.1 4.47	j 0.18 8.6 0.18	m 11.28 8.1 11.28	k 17.48 8.1 17.31
n 9.16 8.1 9.10	n 6.20 8.1 6.21	n 4.32 8.1 4.29	k 0.18 8.3 0.18	n 11.29 8.1 11.32	l 17.52 8.1 17.51
o 9.12 8.1 9.10	o 6.32 8.1 6.37	o-1 4.41 8.1 4.45	l 0.20 8.3 0.20	o 11.32 8.1 11.25	m 17.70 8.1 17.60
j 9.04 8.2 9.05	j 6.18 8.2 6.16	j 4.22 8.2 4.20 o-2 4.34 8.1 4.33	m 0.18 8.5 0.18 n 0.20 8.3 0.19 o 0.19 8.3 0.18	j 11.11 8.2 11.16	n 17.73 8.1 17.78 o 17.90 8.1 17.82 p 17.45 8.1 17.55

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$. * Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 12 Analytical values for molybdenum in JAERI standard samples

JAERI-R 1		JAERI-R 4				JAERI-R 6		JAERI-R 9			
		$\bar{X}=4.51$ C. V.=1.9% (N=20)						$\bar{X}=9.10$ C. V.=0.9% (N=21)			
b	0.0002	a	4.52	j	4.43	b	0.0003	a	9.08	j	9.08
9.10	0.0003	9.8	4.55	9.9	4.38	9.10	0.0003	9.8	9.00	9.9	9.14
l	0.007	b-1	4.46	k-1	4.51	n	0.0008	b-1	8.99	k-1	9.13
9.7	0.007	9.3	4.46	9.8	4.55	9.10	0.0006	9.3	9.06	9.8	9.14
n	0.0004	c	4.53	k-2	4.49			c	8.98	k-2	9.09
9.10	0.0003	9.8	4.51	9.3	4.54			9.8	8.98	9.3	9.08
JAERI-R 2		d-1	4.48	l	4.57			d-1	9.12	l	9.26
		9.2	4.48	9.7	4.60			9.2	9.12	9.7	9.21
b	0.0022	d-2	4.43	m-1	4.64			d-2	9.14	m-1	9.16
9.10	0.0028	9.4	4.46	9.8				9.4	9.17	9.8	
l	0.005	e-1	4.70	m-2	4.59			e-1	9.05	m-2	9.22
9.7	0.005	9.8	4.58	9.8				9.8	9.08	9.8	
n	0.0056	e-2	4.54	n-1	4.50			e-2	8.92	n-1	9.17
9.10	0.0064	9.8	4.55	9.7	4.55			9.8	9.02	9.7	9.18
JAERI-R 3		f	4.48	n-2	4.53			f	9.13	n-2	9.14
		9.8	4.46	9.5	4.44			9.8	9.12	9.5	9.22
b	0.0002	g	4.43	o	4.34			g	9.00	o	8.98
9.10	0.0003	9.8	4.46	9.7	4.30			9.8	8.96	9.7	8.93
l	0.001	h	4.68	b-2	4.50			h	9.30	p	9.08
9.7	0.001	9.8	4.66	9.11				9.8	9.10	9.1	9.11
		i	4.43					i	9.15		
		9.6	4.43					9.6	9.05	b-2	9.01
										9.11	

JAERI-R 1, R 2, R 3 and R 6 were analyzed by volunteer laboratories. Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$.

TABLE 13 Analytical values for copper in JAERI standard samples

% Cu

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=0.097$		$\bar{X}=0.0031$		$\bar{X}=0.036$		$\bar{X}=0.0057$		$\bar{X}=0.100$		$\bar{X}=0.043$	
C. V.=4.0%		C. V.=9.7%		C. V.=4.7%		C. V.=14%		C. V.=3.6%		C. V.=6.1%	
(N=15)		(N=14)		(N=14)		(N=15)		(N=15)		(N=16)	
a	0.098	a	0.0031	a	0.035	a	0.0072	a	0.101	a	0.036
10.2	0.096	10.2	0.0031	10.2	0.036	10.2	0.0070	10.2	0.100	10.2	0.036
b-1	0.094	b-1	0.0036	b-1	0.037	b-1	0.0058	b-1	0.100	b-1	0.044
10.1	0.095	10.1	0.0033	10.1	0.036	10.3	0.0058	10.1	0.097	10.3	0.046
b-2	0.090	b-2	0.0025	b-2	0.033	c	0.0057	b-2	0.099	c	0.039
10.3	0.096	10.3	0.0027	10.3	0.035	10.2	0.0055	10.3	0.098	10.2	0.040
c	0.092	c	0.0035	d	0.035	d	0.0053	c	0.104	d	0.040
10.2	0.094	10.2	0.0034	10.3	0.035	10.3	0.0053	10.2	0.106	10.3	0.041
d	0.098	d	0.0034	e	0.036	e	0.0057	d	0.096	e	0.043
10.3	0.098	10.3	0.0034	10.2	0.037	10.2	0.0057	10.3	0.097	10.2	0.042
e	0.098	e	0.0032	f	0.037	f	0.0055	e	0.103	f	0.043
10.2	0.099	10.2	0.0030	10.2	0.037	10.2	0.0056	10.2	0.102	10.2	0.043
f	0.103	f	0.0033	g	0.037	g	0.0056	f	0.104	g	0.042
10.2	0.103	10.2	0.0032	10.1	0.039	10.2	0.0054	10.2	0.105	10.2	0.042
g	0.104	g	0.0040	h	0.034	h	0.0048	g	0.106	h	0.043
10.1	0.103	10.1	0.0022	10.2	0.034	10.1	0.0048	10.1	0.106	10.1	0.043
h	0.093	h	0.0029	i	0.037	i	0.0060	h	0.094	i	0.045
10.2	0.092	10.2	0.0027	10.1	0.035	10.1	0.0060	10.2	0.094	10.1	0.045
i	0.100	i	0.0035	k	0.034	j	0.0059	i	0.104	j	0.044
10.1	0.100	10.1	0.0035	10.2	0.036	10.2	0.0055	10.1	0.104	10.2	0.046
k	0.093	k	0.0028	l	0.038	k	0.0049	k	0.096	k	0.040
10.2	0.095	10.2	0.0032	10.1	0.036	10.2	0.0053	10.2	0.097	10.2	0.042
l	0.092	l	0.0033	m	0.038	l	0.0050	l	0.098	l	0.043
10.1	0.094	10.1	0.0022	10.1	0.036	10.1	0.0050	10.1	0.098	10.1	0.043
m	0.095	m	0.0062*	n	0.034	m	0.0062	m	0.098	m	0.041
10.1	0.094	10.1	0.0058*	10.2	0.034	10.1	0.0062	10.1	0.101	10.1	0.042
n	0.100	n	0.0025	o-1	0.042	n	0.0046	n	0.102	n	0.041
10.2	0.099	10.2	0.0025	10.1	0.039	10.2	0.0044	10.2	0.102	10.2	0.043
o	0.109	o	0.0028	b-3 10.3	0.033 0.036	o	0.0073	o	0.107	o	0.047
10.1	0.092	10.1	0.0036			10.1	0.0074	10.1	0.095	10.1	0.047
b-3	0.096	b-3	0.0031	j	0.031	b-2 10.3	0.0055 0.0057	b-3	0.096	p	0.043
10.3	0.091	10.3	0.0030	10.2	0.034			10.3	0.102	10.1	0.044
j	0.091	j	0.004	o-2	0.040			j	0.098	b-2	0.041
10.2	0.092	10.2	0.004	10.1	0.039			10.2	0.103	10.3	0.042

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$. * Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 14 Analytical values for tungsten in JAERI standard samples*

% W

JAERI-R 4				JAERI-R 9			
$\bar{X}=0.057$ C. V.=11% (N=7)				$\bar{X}=0.546$ C. V.=5.1% (N=8)			
d	0.054	k	0.067	d	0.546	k	0.518
11.3	0.056	11.2	0.055	11.3	0.539	11.2	0.485
g	0.056	l	0.066	g	0.532	l	0.590
11.1	0.055	11.1	0.066	11.1	0.529	11.1	0.590
i	0.065	o	0.048	i	0.586	o	0.543
11.2	0.063	11.1	0.050	11.2	0.575	11.1	0.540
j	0.051			j	0.586	p	0.538
11.3	0.050			11.3	0.575	11.3	0.528

* Determined by volunteer laboratories.

Roman letter : Laboratory. Gothic type figure : Code No. of method used (See Contents or Appendix II).

TABLE 15 Analytical values for vanadium in JAERI standard samples*

% V

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
										$\bar{X}$ =0.038 C. V.=20% (N=4)	
c	0.0012	c	0.0017	c	0.0008	c	0.0029	c	0.0006	c	0.039
12.1	0.0006	12.1	0.0019	12.1	0.0005	12.1	0.0016	12.1	0.0004	12.1	0.038
l	0.001	n	0.0040	n	0.0024	n	0.0017	n	0.0017	l	0.048
12.1	0.001	12.1	0.0033	12.1	0.0024	12.1	0.0014	12.1	0.0022	12.1	0.049
n	0.0041									n	0.032
12.1	0.0033									12.1	0.032
										p	0.031
										12.1	0.030

* Determined by volunteer laboratories.

Roman letter : Laboratory. Gothic type figure : Code No. of method used (See Contents or Appendix II).

TABLE 16 Analytical values for cobalt in JAERI standard samples

% Co

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=0.062$ C. V.=3.1% (N=17)		$\bar{X}=0.025$ C. V.=8.8% (N=19)		$\bar{X}=0.142$ C. V.=3.5% (N=16)		$\bar{X}=0.39$ C. V.=2.4% (N=16)		$\bar{X}=0.011$ C. V.=15% (N=16)		$\bar{X}=1.18$ C. V.=4.3% (N=17)	
a	0.060	a	0.028	a	0.127*	a	0.41	a	0.011	a	1.15
13.2	0.062	13.2	0.027	13.2	0.126*	13.1	0.41	13.2	0.012	13.1	1.16
b	0.063	b	0.024	b	0.143	b	0.40	b	0.011	b	1.19
13.4	0.062	13.4	0.024	13.4	0.143	13.4	0.41	13.4	0.011	13.1	1.22
c	0.064	c	0.025	d-1	0.142	c	0.41	c	0.010	c	1.17
13.4	0.062	13.4	0.025	13.4	0.142	13.4	0.41	13.4	0.011	13.4	1.18
d-1	0.062	d-1	0.024	d-2	0.152	d-1	0.37	d-1	0.009	d-1	1.12
13.4	0.063	13.4	0.024	13.4	0.151	13.1	0.38	13.4	0.009	13.1	1.15
d-2	0.065	d-2	0.027	e-1	0.143	d-2	0.39	d-2	0.010	d-2	1.19
13.4	0.066	13.4	0.026	13.1	0.146	13.1	0.39	13.4	0.010	13.1	1.18
e-1	0.060	e-1	0.029	e-2	0.141	e	0.37	e-1	0.013	e	1.17
13.1	0.060	13.1	0.030	13.3	0.148	13.1	0.39	13.1	0.015	13.1	1.19
e-2	0.061	e-2	0.025	f	0.138	f	0.37	e-2	0.012	f	1.13
13.3	0.061	13.3	0.024	13.1	0.136	13.1	0.37	13.3	0.012	13.1	1.13
f	0.060	f	0.025	g	0.140	g	0.41	f	0.011	g	1.19
13.3	0.063	13.3	0.026	13.2	0.143	13.2	0.41	13.3	0.012	13.1	1.21
g	0.058	g	0.024	h	0.157*	h	0.40	g	0.011	h	1.06
13.2	0.061	13.2	0.023	13.4	0.161*	13.4	0.41	13.2	0.010	13.1	1.10
h	0.063	h	0.025	i	0.142	i	0.40	i	0.011	i	1.18
13.4	0.064	13.4	0.025	13.1	0.136	13.3	0.40	13.3	0.011	13.1	1.19
i	0.064	i	0.025	j	0.139	j	0.39	j	0.011	j	1.27
13.3	0.064	13.3	0.025	13.4	0.143	13.4	0.39	13.4	0.010	13.4	1.30
j	0.061	j	0.024	k	0.145	k	0.34	k	0.010	k	1.21
13.4	0.061	13.4	0.026	13.3	0.145	13.1	0.36	13.3	0.010	13.1	1.18
k	0.060	k	0.024	l	0.145	l	0.40	l	0.009	l	1.26
13.3	0.061	13.3	0.024	13.3	0.144	13.3	0.40	13.3	0.009	13.1	1.27
l	0.060	l	0.022	m	0.145	m	0.40	m	0.010	m	1.15
13.3	0.060	13.3	0.021	13.3	0.152	13.3	0.41	13.3	0.011	13.3	1.14
m	0.061	m	0.025	n	0.141	n	0.39	n	0.013	n	1.14
13.3	0.068	13.3	0.030	13.1	0.138	13.1	0.39	13.4	0.012	13.1	1.14
n	0.068*	n	0.028	o-1	0.134	o	0.39	o	0.007	o	1.09
13.3	0.068*	13.4	0.028	13.3	0.128	13.3	0.37	13.3	0.007	13.1	1.19
o-1	0.056*	o-1	0.020	o-2	0.141					p	1.25
13.3	0.054*	13.3	0.022	13.3	0.136					13.1	1.23
o-2	0.064	o-2	0.023	p	0.149						
13.3	0.063	13.3	0.028	13.3	0.147						
p	0.063	p	0.026								
13.3	0.064	13.3	0.026								

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II).

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 17 Analytical values for titanium in JAERI standard samples

% Ti

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=2.44$ C. V.=2.2% (N=12)		$\bar{X}=2.75$ C. V.=1.4% (N=12)		$\bar{X}=2.13$ C. V.=2.2% (N=12)		$\bar{X}=0.705$ C. V.=1.7% (N=15)		$\bar{X}=0.49$ C. V.=3.7% (N=11)			
a	2.42	a	2.74	a	2.16	a	0.71	a	0.50	a	0.004
14.4	2.42	14.4	2.74	14.4	2.15	14.4	0.71	14.4	0.51	14.8	0.005
b	2.46	b	2.74	b	2.13	b	0.70	b	0.49	b	0.003
14.4	2.45	14.4	2.76	14.4	2.14	14.4	0.71	14.4	0.52	14.5	0.003
c	2.48	c	2.80	c	2.18	c	0.71	c	0.54	c	0.004
14.4	2.49	14.4	2.78	14.4	2.16	14.4	0.72	14.4	0.54	14.8	0.005
d	2.39	d	2.67	d	2.06	d-1	0.68	d	0.48	d	0.004
14.1	2.39	14.1	2.67	14.1	2.07	14.5	0.69	14.1	0.48	14.5	0.004
e	2.46	e	2.77	e	2.21	d-2	0.73	e	0.50	e	0.005
14.4	2.51	14.4	2.81	14.4	2.18	14.2	0.72	14.4	0.50	14.4	0.005
f	2.41	f	2.74	f	2.05	e	0.71	f	0.47	g-1	0.004
14.1	2.41	14.1	2.74	14.1	2.07	14.4	0.71	14.1	0.48	14.8	0.005
h	2.45	h	2.78	h	2.14	f	0.71	h	0.46	g-2	0.006
14.1	2.46	14.1	2.78	14.1	2.17	14.4	0.71	14.1	0.48	14.7	0.006
i	2.36	i	2.72	i	2.08	g	0.71	i	0.48	j	0.005
14.4	2.39	14.4	2.72	14.4	2.09	14.4	0.70	14.4	0.48	14.5	0.005
k	2.40	k	2.70	k	2.11	h	0.70	k	0.48	k	0.006
14.4	2.40	14.4	2.69	14.4	2.09	14.4	0.71	14.4	0.48	14.6	0.006
m	2.44	m	2.76	m	2.14	i	0.70	m	0.49	l	0.004
14.4	2.50	14.4	2.80	14.4	2.18	14.4	0.70	14.4	0.50	14.4	0.004
n	2.36	n	2.70	n	2.10	j	0.70	n	0.50	n	0.005
14.4	2.34	14.4	2.70	14.4	2.10	14.3	0.70	14.4	0.50	14.8	0.005
o-1	2.52	o-1	2.77	o-1	2.19	k	0.69	o-1	0.65		
14.1	2.55	14.1	2.78	14.1	2.19	14.4	0.70	14.1	0.65		
g	(2.50)	g	(2.78)	g	(2.19)	l	0.72				
14.4	(2.48)	14.4	(2.75)	14.4	(2.20)	14.4	0.72	g	(0.50)		
l	(2.40)	l	(2.74)	l	(2.20)	m	0.72	14.4	(0.51)		
14.4	(2.40)	14.4	(2.74)	14.4	(2.20)	14.4	0.72	l	(0.49)		
j	2.44	j	2.73	j	2.16	n	0.64*	14.4	(0.49)		
14.3	2.43	14.3	2.74	14.3	2.12	14.4	0.62*	j	0.50		
o-2	2.47	o-2	2.74	o-2	2.15	o	0.69	o-2	0.49		
14.4	2.48	14.4	2.79	14.4	2.16	14.4	0.69	14.4	0.49		

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$. Value in parenthesis: Obtained with other standard samples; not used for $\bar{X}$. * Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 18 Analytical values for aluminum in JAERI standard samples

% Al

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=1.22$		$\bar{X}=0.81$		$\bar{X}=0.50$		$\bar{X}=6.28$		$\bar{X}=0.42$		$\bar{X}=0.26$	
C. V.=3.2%		C. V.=5.4%		C. V.=5.0%		C. V.=0.5%		C. V.=9.3%		C. V.=9.9%	
(N=13)		(N=13)		(N=12)		(N=9)		(N=13)		(N=12)	
a	1.18	a	0.83	a	0.52	a	6.05*	a	0.43	a	0.38*
15.3	1.17	15.3	0.83	15.3	0.51	15.4	6.01*	15.3	0.43	15.4	0.39*
b	1.21	b	0.79	b	0.52	c	6.28	b	0.43	b	0.22
15.4	1.18	15.4	0.79	15.4	0.51	15.1	6.31	15.4	0.43	15.4	0.22
c	1.19	c	0.83	d	0.49	d	6.26	c	0.45	c	0.24
15.1	1.17	15.1	0.84	15.1	0.49	15.1	6.26	15.1	0.45	15.1	0.25
d	1.19	d	0.81	e	0.51	e	6.26	d	0.38	d	0.26
15.1	1.21	15.1	0.80	15.1	0.50	15.1	6.23	15.1	0.38	15.4	0.25
e	1.22	e	0.83	f	0.48	f	6.24	e	0.42	e	0.24
15.1	1.20	15.1	0.82	15.2	0.48	15.2	6.26	15.1	0.44	15.1	0.24
f	1.20	f	0.76	g	0.49	g	6.32	f	0.42	f	0.24
15.2	1.22	15.2	0.77	15.1	0.49	15.1	6.32	15.2	0.42	15.2	0.24
g	1.19	g	0.81	h	0.56	h	6.28	g	0.40	g	0.26
15.1	1.20	15.1	0.80	15.1	0.57	15.1	6.33	15.1	0.40	15.1	0.29
h	1.25	h	0.83	i	0.51	i	6.26	h	0.45	h	0.26
15.1	1.25	15.1	0.85	15.1	0.49	15.1	6.23	15.1	0.47	15.1	0.28
i	1.19	i	0.81	j	0.50	j	6.13*	i	0.45	i	0.25
15.1	1.22	15.1	0.83	15.5	0.48	15.5	6.13*	15.1	0.46	15.1	0.26
j	1.21	j	0.82	k	0.46	k	6.25	j	0.43	j	0.27
15.5	1.22	15.5	0.84	15.4	0.45	15.4	6.28	15.5	0.42	15.5	0.27
k	1.19	k	0.77	l	0.51	l	6.57*	k	0.35	k	0.26
15.4	1.22	15.4	0.76	15.3	0.49	15.3	6.57*	15.4	0.34	15.4	0.25
l	1.33	l	0.91	n	0.47	n	6.35	l	0.48	n	0.34
15.3	1.32	15.3	0.88	15.4	0.49	15.1	6.27	15.3	0.48	15.1	0.31
n	1.29	n	0.72					n	0.40	p	0.28
15.4	1.24	15.4	0.74					15.4	0.37	15.1	0.29

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II).

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 19 Analytical values for boron in JAERI standard samples

% B

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}$ =0.0068 C. V.=4.7% (N=7)		$\bar{X}$ =0.0033 C. V.=8.3% (N=7)		$\bar{X}$ =0.0115 C. V.=5.1% (N=7)		$\bar{X}$ =0.0111 C. V.=3.0% (N=6)				$\bar{X}$ =0.0005 C. V.=55% (N=8)	
b-1	0.0075	b-1	0.0033	b-1	0.0125	b-1	0.0118	b-1	<0.0001	b-1	0.0003
16.2	0.0064	16.2	0.0032	16.2	0.0109	16.2	0.0108	16.2	<0.0001	16.2	0.0005
g	0.0068	g	0.0034	g	0.0120	g	0.0112	g	0.0002	g	0.0003
16.3	0.0069	16.3	0.0034	16.3	0.0118	16.3	0.0109	16.3	0.0001	16.3	0.0002
i	0.0071	i	0.0036	i	0.0106	i	0.0146*	i	0.000	i	0.0008
16.1	0.0072	16.1	0.0036	16.1	0.0110	16.1	0.0148*	16.1	0.000	16.1	0.0008
k	0.0064	k	0.0033	k	0.0105	k	0.0111	k	0.0001	k	0.0003
16.1	0.0066	16.1	0.0032	16.1	0.0107	16.1	0.0107	16.1	0.0002	16.1	0.0003
l	0.0066	l	0.0034	l	0.0116	l	0.0107	l	0.0001	l	0.0005
16.3	0.0068	16.3	0.0031	16.3	0.0117	16.3	0.0108	16.3		16.3	0.0007
m-1	0.0070	m-1	0.0036	m-1	0.0120	m-1	0.0116	m-1	0.0001	m-1	0.0003
16.4	0.0074	16.4	0.0038	16.4	0.0125	16.4	0.0118	16.4		16.4	0.0004
o	0.0063	o	0.0029	o	0.0106	o	0.0108	n	0.0008	n	0.0009
16.3	0.0066	16.3	0.0029	16.3	0.0128	16.3	0.0111	16.4		16.4	
b-2	0.0069	b-2	0.0033	b-2	0.0129	b-2	0.0110	o	Not	o	0.0001
16.5		16.5		16.5		16.5		16.3	detected	16.3	0.0003
m-2	0.0069	m-2	0.0035	m-2	0.0127	m-2	0.0117	b-2	0.000067	b-2	0.00035
16.2	0.0071	16.2	0.0036	16.2	0.0125	16.2	0.0115	16.5		16.5	
								m-2	0.00008	m-2	0.0003
								16.2	0.00008	16.2	0.0004

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$. * Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 20 Analytical values for niobium in JAERI standard samples

% Nb

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4	
$\bar{X}=0.704$ C. V.=3.7% (N=18)		$\bar{X}=0.77$ C. V.=3.4% (N=17)		$\bar{X}=1.22$ C. V.=4.8% (N=16)		$\bar{X}=2.10$ C. V.=2.8% (N=17)	
a	0.69	a	0.82	a	1.13	a	2.10
17.3	0.70	17.3	0.80	17.3	1.16	17.3	2.08
b-1	0.71	b-1	0.77	b-1	1.23	b-1	2.16
17.5	0.71	17.5	0.78	17.5	1.24	17.5	2.11
c	0.70	c	0.76	d	1.28	c	2.04
17.6	0.71	17.6	0.76	17.4	1.27	17.6	2.02
d	0.75	d	0.82	e-1	1.46*	d-1	2.07
17.4	0.74	17.4	0.80	17.3	1.45*	17.8	2.05
e-1	0.76	e-1	0.74	e-2	1.20	d-2	1.94
17.3	0.75	17.3	0.75	17.6	1.20	17.3	2.02
e-2	0.69	e-2	0.72	f	1.22	e-1	2.09
17.6	0.70	17.6	0.73	17.6	1.22	17.3	2.07
f	0.71	f	0.76	g	1.18	e-2	2.02
17.6	0.71	17.6	0.77	17.3	1.12	17.6	2.02
g	0.64	g	0.78	i-1	1.19	f	2.19
17.3	0.66	17.3	0.75	17.1	1.19	17.6	2.20
i-1	0.68	i-1	0.78	i-2	1.24	g	2.15
17.1	0.70	17.1	0.77	17.6	1.24	17.3	2.18
i-2	0.71	i-2	0.77	j	1.11	i-1	2.12
17.6	0.71	17.6	0.77	17.5	1.12	17.1	2.15
j	0.65	j	0.75	k	1.26	i-2	2.12
17.5	0.69	17.5	0.74	17.7	1.30	17.6	2.12
k	0.72	k	0.76	l	1.23	j	2.05
17.7	0.75	17.7	0.74	17.3	1.31	17.5	2.07
l	0.70	l	0.74	m	1.14	k	2.05
17.3	0.72	17.3	0.81	17.2	1.16	17.7	2.07
m	0.70	m	0.74	n	1.21	l	2.14
17.2	0.71	17.2	0.76	17.6	1.19	17.3	2.10
n	0.72	n	0.81	o-1	1.35	m	2.08
17.6	0.73	17.6	0.79	17.2	1.31	17.2	2.12
o-1	0.68	o-1	0.63*	o-2	1.25	n	2.11
17.2	0.67	17.2	0.63*	17.2	1.21	17.6	2.06
o-2	0.71	o-2	0.79	p	1.21	o	2.15
17.2	0.71	17.2	0.81	17.3	1.20	17.2	2.22
p	0.68	p	0.75	b-2 17.9	1.19	b-2 17.9	2.10
17.3	0.69	17.3	0.75				
b-2 17.9	0.71	b-2 17.9	0.74				

Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II).

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

TABLE 21 Analytical values for tantalum in JAERI standard samples*

% Ta

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=0.09$ C. V.=11% (N=5)		$\bar{X}=0.02$ C. V.=26% (N=5)		$\bar{X}=0.29$ C. V.=7.5% (N=5)							
b	0.060	b	0.015	b	0.28	b	0.009	m	<0.0002	m	<0.0002
18.4	0.091	18.4	0.017	18.4	0.33	18.4	0.008	18.3	<0.0002	18.3	<0.0002
g	0.102	g	0.022	g	0.302	g	0.030	n	<0.0002	n	<0.0002
18.1	0.096	18.1	0.026	18.1	0.318	18.1	0.042	18.2	<0.0002	18.2	<0.0002
l	0.09	l	0.03	l	0.28	l	0.08				
18.1	0.08	18.1	0.02	18.1	0.24	18.1	0.08				
m	0.090	m	0.014	m	0.280	m	0.008				
18.3	0.094	18.3	0.016	18.3	0.280	18.3	0.009				
n	0.101	n	0.0156	n	0.311	n	0.002				
18.2	0.096	18.2	0.0155	18.2	0.293	18.2	0.002				

* Determined by volunteer laboratories. Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II).

TABLE 22 Analytical values for zirconium in JAERI standard samples*

% Zr

JAERI-R 1		JAERI-R 2		JAERI-R 3		JAERI-R 4		JAERI-R 6		JAERI-R 9	
$\bar{X}=0.02$ C. V.=24% (N=4)		$\bar{X}=0.028$ C. V.=12% (N=4)		$\bar{X}=0.04$ C. V.=15% (N=4)		$\bar{X}=0.101$ C. V.=6.0% (N=5)					
b	0.015	b	0.024	b	0.032	b	0.093			p	0.001
19.2	0.015	19.2	0.023	19.2	0.032	19.2	0.094			19.6	0.001
g	0.017	g	0.025	g	0.039	d	0.096				
19.1	0.018	19.1	0.028	19.1	0.041	19.4	0.096				
l	0.017	l	0.027	l	0.039	g	0.102				
19.3	0.016	19.3	0.028	19.3	0.038	19.1	0.106				
p	0.024	p	0.035	p	0.046	i	0.107				
19.6	0.026	19.6	0.030	19.6	0.046	19.5	0.109				
						l	0.104				
						19.3	0.106				

* Determined by volunteer laboratories. Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II).

TABLE 23 Analytical values for boron, vanadium, molybdenum, tantalum and arsenic in JAERI-R5, R7 and R8

%

Element	R 5		R 7		R 8	
	$\bar{X}=0.0049$ C. V.=13.6% (N=7)		$\bar{X}=0.0013$ C. V.=29% (N=7)		$\bar{X}=0.0007$ C. V.=27% (N=7)	
B	b-1	0.0049	b-1	0.0014	b-1	0.0007
	16.2	0.0046	16.2	0.0013	16.2	0.0007
	g	0.0056	g	0.0008	g	0.0005
	16.3	0.0054	16.3	0.0008	16.3	0.0007
	i	0.0060	i	0.0013	i	0.0008
	16.1	0.0056	16.1	0.0010	16.1	0.0007
	k	0.0053	k	0.0019	k	0.0009
	16.1	0.0034	16.1	0.0019	16.1	0.0010
	l	0.0044	l	0.0011	l	0.0006
	16.3	0.0040	16.3	0.0011	16.3	0.0005
	m	0.0053	m	0.0016	m	0.0007
	16.4	0.0055	16.4	0.0015	16.4	0.0008
	o	0.0043	o	0.0010	o	0.0005
	16.3	0.0040	16.3	0.0011	16.3	0.0004
	b-2	0.0048	b-2	0.0012	b-2	0.0008
	16.5		16.5		16.5	
V	n	0.0030	n	0.0046	n	0.0028
	12.1	0.0029	12.1	0.0043	12.1	0.0029
Mo	b	0.103	b	0.041	b	0.193
	9.10	0.103	9.10	0.041	9.10	0.194
	n	0.132	n	0.052	n	0.152
	9.10	0.127	9.10	0.047	9.10	0.152
Ta	m	<0.0002	m	<0.0002	m	<0.0002
	18.3	<0.0002	18.3	<0.0002	18.3	<0.0002
	n	<0.0002	n	<0.0002	n	0.0005
	18.2		18.2		18.2	0.0004
As	g	0.001	g	0.003	g	0.005

Analytical values for other 12 elements are shown in Appendix I-12. Roman letter: Laboratory. Gothic type figure: Code No. of method used (See Contents or Appendix II). Italic type value: Reported after cooperative analysis; not used for $\bar{X}$. Vanadium, Mo, Ta and As were determined by volunteer laboratories.

れたが、結局原因は明らかでなく、分析値は削除することになった。

R 5, R 7, R 8 の 12 元素は日本鉄鋼協会で分析したが

(Appendix I-12), それ以外の元素の当委員会分析結果をまとめて TABLE 23 に示す。

5. 表示値・参考値

R 1~R 4, R 6, R 9 については当専門部会の分析結果を基に原案を作り (No. 416, No. 480, No. 481), 討議した。

R 5, R 7, R 8 については、日本鉄鋼協会の了承を得た上で、相当する日本鉄鋼標準試料の分析結果 (Appendix I-12) から原案を作り、討議した。

更に保証書の原案を作成し (No. 496), 第 23 回核燃料・炉材料等分析委員会 (50.7.15) にはかり、若干の修正をして最終的に決定した。

(1) 表示値の有効数字

リン、ニッケル、クロム、鉄以外の元素の表示値は共同分析結果 (TABLE 4~TABLE 22) の平均値をそのまま採用した。リンは含有率低く結果のばらつきも大きいので 1 けたとした。ニッケル及びクロムの重量法、滴定法の分析値は 4 けた求められているが、分析の現状から 4 けたを保証することはできないと判断し 3 けたに丸めた。R 5, R 7, R 8 (ディスク状) に相当する JSS 標準試料 (チップ状) のニッケル及びクロムの標準値は 4 けた与えられているが、チップとディスクでは均一性に差がないとは言えないので、同様に 3 けたとした。鉄は含有率の違いから R 1~R 3 が 3 けた、R 6 と R 9 が 4 けた求められているが、いずれも 3 けたとした。また R 7, R 8 に相当する日本鉄鋼標準試料 (鉄基合金) は標準値が与えられていないが、全分析値の平均 (5 けた) を 3 けたに丸めた。

(2) 硫黄について

大部分の分析所が用いている燃焼-滴定法は回収率と定量下限の 2 点に問題があった。また感度の高い定量法の古河法 (燃焼分離) や原研の同位体希釈質量分析法の値も決め手にはならなかったため、現時点では一般的な燃焼法の平均値を参考値とし、古河法、原研法の値を注記しておくことにした。なお R 5, R 7, R 8

については、相当する日本鉄鋼標準試料の標準値をそのまま表示値とした。

(3) 有志分析 (Mo, W, V, Ta, Zr)

R 1~R 9 の標記不純物元素を有志分析所が任意に分析したが (No. 446), 予想外に含有率の高いものがあった。分析値のよく一致しないものもあったが、特に含有率の高い次のものを、有効数字 1 けたで参考値とした。

モリブデン: R 5 (0.1%), R 7 (0.04%), R 8 (0.2%)

タングステン: R 4 (0.06%), R 9 (0.55%)

バナジウム: R 9 (0.04%)

タンタル: あまりよく一致しなかったため、放射化学分析法の値を参考値とした。R 1 (0.08%), R 2 (0.02%), R 3 (0.31%), R 4 (0.01%)。

ジルコニウム: R 1 (0.02%), R 2 (0.03%), R 3 (0.04%), R 4 (0.1%)。

(4) R 6, R 9 チップ状試料の炭素表示値について

表示値の原案決定後頒布試料のびん詰作業の段階で、共同分析に用いた試料とびん詰試料とは減磨剤の洗浄の程度が若干異なることに気付いた。第 23 回核燃料・炉材料等分析委員会の結論に従い原研-動燃間でびん詰試料の分析を行った。原研の結果からは有機物の混入は考えられないが、動燃の結果では否定できないので、とりあえず参考値としておくことにした。他の分析所の分析と報告が望まれる。

詳細は IV-1 で述べる。

(5) 標準試料の保証書

1975 年 7 月現在の全試料の保証書を Appendix I-1 に掲げる。分析技術は日進月歩であり、これらの値は将来修正されることもある。

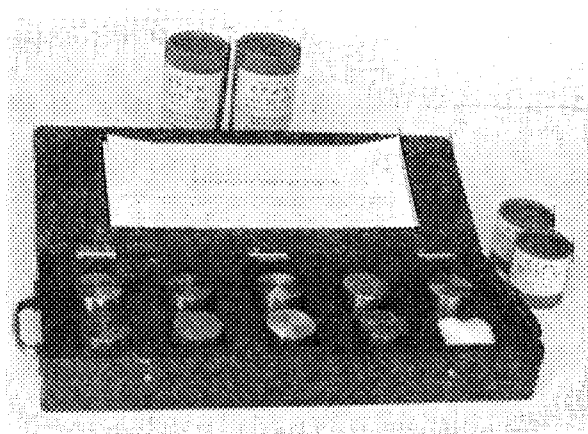
6. 頒 布

標準試料は 1975 年 8 月から、Fig. 5 (a) のように箱又はびんに詰めて頒布を始めた。製作数量の少なかった R 1 と R 3 のディスクは間もなく残り少なくなったの

で、Fig. 5 (b) のように R 1~R 9 を 1 組とするセットを 3 個作り、貸出し制度を検討している。



(a) Disk (30 mm ϕ ×25 mm, 145 g) and chip
(R 6 and R 9, 100 g units)



(b) A set of JAERI-R 1 to JAERI-R 9

Fig. 5 Standard samples of high-temperature alloys issued by JAERI.

7. 日本鉄鋼標準試料との関連

1970年日本鉄鋼協会がJIS ニッケルクロム鉄合金（インコネル 600，インコロイ 800）の分析方法原案を作成し翌年原研がこれらの合金を標準試料作製計画に加えたことはⅡ-1で述べた。原研の標準試料作製作業が進行していた1971年10月日本鉄鋼標準試料委員会でも標準試料作製計画のあることがわかった。重複を避けるため、鉄鋼協会-原研間で調整を行った。両者の標準試料には次のような関連がある。

- (1) 鉄鋼協会で計画した標準試料は前記2合金の規格品のチップ状試料であり、規格に合うものはR 5, R 7, R 8であった。
- (2) 原研はR 5のチップ約8 kg (2 kgは原研保管),

R 7及びR 8の素材棒 (27 kgと29 kg) を鉄鋼協会に譲渡した。

(3) 鉄鋼協会はR 7及びR 8の素材棒を切削加工し、ディスク (各90個) 及びチップの一部 (各2 kg) を原研に返却した。

(4) 鉄鋼協会では3合金の12元素につき11分析所間の共同分析を行い、耐熱超合金シリーズAとしてチップ試料を頒布した。一方原研は、鉄鋼協会の共同分析結果を基に表示値・参考値を決定し、ディスク試料を頒布した。インコネル600のR 5は日本鉄鋼標準試料JSS 683-1に、インコロイ800のR 7及びR 8はそれぞれJSS 680-1及びJSS 680-2に相当する。

IV. 化学分析共同実験

—JAERI 標準試料の表示値を決める分析—

1. 炭 素 (C)

1.1 共通試料 A, B (インコネル X750) の分析

練習実験の際、特に試料Aの分析結果のばらつきの大
きいことが、配布した試料 (ターニング) の厚さ、幅と
関連づけて問題になった。若干の関連検討や討議があ
ったが、原因を明確にすることはできなかった。しかし、
試料Bのヒストグラムが正規分布をしているのに対し試
料Aは 0.03% と 0.055% を中心に 2 群に分かれてばら
ついているので、試料の切削について何か問題があった
ものと考えられた。炭素の定量において試料の切削は燃
焼に関連するので重要である。

1.2 R1~R3, R6 の分析

4 試料を通じて数分析所に系統誤差らしきものがあ
ったが、調査した燃焼条件 (TABLE 24) との相関はなく、
検量法の差に基づくものではないかとされた。例えば原
研では有機物標準を用いるか鉄鋼標準を用いるかで異なる
分析値を得ている (6% の差)。

分析結果は全体としてはよく一致したが、炭素定量の
根本的問題にまでさかのぼって真値を追求する種々の討
議があった。これについては 1.4 で述べる。

1.3 R4, R9 の分析

R1~R3, R6 の分析から 1 年後に実施された。その
際各所の詳細な検量法、標準試料の使用状況が詳細に調
査され、これについて活発な議論があった。

1.4 炭素定量の諸問題

(1) 他の標準試料で定量すること

全所が何らかの鉄鋼・合金標準試料を用いているが、
それは装置 (例えば電量法の) の校正にとどまらず、結
果として炭素の回収率をも含めた検量に用いていること
になる。II で述べたように、本標準試料の分析では独立
法を用いることを建前にしているので、他の標準試料を
用いる比較法で得られた値は参考値としておくべきでは
ないかという意見もあった。もし用いた標準試料に偏り
があれば、これを基準にして得た分析値も偏りを持つこ
とになる。炭素の回収率とも関連して種々の議論があ
った (後述)、結論として、炭素の定量は原理的に比較
法によらねばならないが、ただ単に“流通値”に合わせ

るのではなく、(3)、(4) に記すような真値を求める方
向で努力すべきであろうとされた。

(2) 分析条件

R1~R3, R6 の分析の際各所の分析条件を調査した
(TABLE 24)。12 分析所が電量法、2 分析所が電気伝導度
法を用いており、大同小異であった。そのなかで特色が
あったのは、神鋼が酸化物助燃剤 (V_2O_5) を、日特が鉄
をコーティングしたるつばを用いていることであった。
空試験値は、キャリアーガスやるつばに起因するものは
小さいが ($5 \mu g$ 以下)、助燃剤の鉄からのものはかなり
大きく、助燃剤はできるだけ少量であることが望ましい
という意見があった。

R4, R9 の分析の際は主として標準試料について調査
したが、分析条件についてもいくつかの報告があった。
これらは R1~R3, R6 より燃えにくく、燃焼温度を
若干上げたり、助燃剤を変えたりした所もあった。また
燃えにくい試料については酸素量が影響してくるので、
管状炉出口のアスベストの詰め方を加減して酸素圧を高
めているという報告 (日ス) もあった。

(3) 装置の校正と回収率の確認

TABLE 24 でもわかるように国際電気のクーロマチック
C は今日広く各方面で多用されている信頼性の高い炭素
定量装置であるが、普及の初期においては“絶対定量”
ができるかのような錯覚や、標準試料が不要であるとい
った誤解もあった。原研は、使用説明書どおり電氣的に
装置を校正した後 ($20 \text{ mA} \times 50 \text{ sec} = 1 \text{ クーロン} \equiv 125 \text{ カ}$
ウント*)、有機物標準試料と鉄鋼標準試料の炭素を定量
し、それぞれの表示値と比較してみた (No. 237)。その
結果燃えやすい米国 Leco の有機物標準試料が表示値ど
おりの値が得られるのに対し、低炭素鋼の JSS 421-4
はその標準値より約 6% 低い値が得られた。この時点では
原研は有機物を標準にしており、これが共通試料分析
で他所より低値を得ている原因の一つと考えられた。こ
のことは燃焼技術にも関連することではあるが、鉄鋼・
合金標準試料を用いる場合炭素の回収率には十分注意し
なければならないことを示している。重量法、容量法、
凝縮気化法で二酸化炭素を定量しても燃焼法である限り
つきまとう問題である。その後原研では燃焼技術が向上

* 使用説明書 p. 31 には標準値 180 カウントとして例示され
ていた。現在の説明書ではこのページは削除されている。

TABLE 24 Conditions adopted by laboratories participating in cooperative analysis of JAERI standard samples for carbon*1

Lab.	Apparatus and method	Combustion		Carrier gas (O ₂)		Combustion boat (porcelain)		Flux (g)	Blank			Sample taken (g)	Washing sample with	Detn. limit (ppm)
		Temp.* ₂ (°C) Time (min)	Diff.* ₃ of temp.	Flow rate (ml/min)	Purified with	L×W×D (mm)	Pre-ignition (°C) (min)		From O ₂ (μg/min)	From flux (μg/g)	From boat (μg)			
a	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,400 4	80	1,000**	Pt-Asbestos Soda lime	70×12×10	1,250 180	Fe 0.5, Sn 0.5 Cover on sample	3	30	5	0.5	Benzin	10
b	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,300 10	70	200	Pt-Asbestos Askalite	70×12×10	1,300 180	Fe 1.0, Sn 0.5 Cover on sample	0	80	5	0.5	Acetone (Supersonic)	50
c	Kokusai Denki, Coulometric C Induction f.-coulometry	1,300 4	—	—	Pt-Asbestos CuO Soda lime	Crucible (17φ×17)	1,000 180	Fe 1.0, Sn 1.0 Sn-Sample-Fe (Sandwich)	100	100	0.5	0.5	HNO ₃ Acetone	20
d	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,350 4-6	50	1,000**	Pt-Asbestos Soda lime	180×16×10	1,100 60	Fe 0.5, Sn 0.5, Cu 0.5 Cover on sample	0	70	5	0.5	T. C. E. Acetone	50
e	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,350 3.5	40	200	Pt-Asbestos	70×12×10	1,350 5	Sn 0.6 Cover on sample	2	3	2	0.5	HCl(1+20) EtOH Et ₂ O	10
f	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,310 5	10-20	180	Pt-Asbestos	100×14×11	1,300 10	Sn 2.0 Cover on sample	4	5	1	1.0	Et ₂ O	10
g	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,400 3	15	300	Pt-Asbestos Silica gel NaOH	60×8×5	1,000 1,300	Sn 0.5, Cu 0.5 Cover on sample	1	8	2	0.5	EtOH Et ₂ O	30
h	Kokusai Denki, Coulometric C Induction f.-coulometry	— 4	—	—	—	—	1,000 180	Fe 0.5, Sn 0.2 Cover on sample	2	80	—	0.5	CCl ₄ Acetone	10
i	Kokusai Denki, Coulometric C Induction f.-coulometry	—	—	—	—	Crucible (23φ×25)	Add 1 g Fe 3	Fuse 1 g Fe. Place sample on Fe after cooling	—	—	—	0.5	Et ₂ O	10
k	Kawatetsu C, S Resist. f.-conductometry	1,450 2	50	320	Soda lime	80×14×10	1,450 5	Fe 0.5, Sn 0.5, Cu 1.0 Cover on sample	2	20	≤2	0.5	T. C. E.	20
l	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,350 2(3)	10	200	Pt-Asbestos Soda lime	70×12×10	1,300 180	Sn 0.5, Cu 0.5 Cover on sample	5	40	5	0.5	T. C. E.	10
m	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,350 4.5	10	200	CuO, NaOH, Silica gel Mg(ClO ₄) ₂	80×16×12	1,350 5	Fe 0.5, Sn 0.5 Cover on sample	7	17	7	0.5	EtOH Et ₂ O	10
n	Kawatesu C, S Resist. f.-conductometry	1,400 3	20	3,000**	—	80×10×7	1,400 3	V ₂ O ₅ 0.3 Cover on sample	0	3	2	1.0	Et ₂ O	10
o	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,350 (1,400) 5	—	1,000** (1,200)**	Pt-Asbestos	90×15×10	1,300 180	Fe 1.0, Sn 0.5 Cover on sample	3	50	10	1.0	Et ₂ O	10
p	Kokusai Denki, Coulometric C Resist. f.-coulometry	1,350 4	40	300	Pt-Asbestos Soda lime	80×10×7	1,300 180	Cu 0.5, Sn 0.5 Cover on sample	1	60	5	0.5	EtOH Et ₂ O	20

*1 For analysis of JAERI-R1, -R2, -R3, -R6. Figures in parentheses are for analysis of R4 and R9. *2 Measured at outside of tube except for laboratory o.

*3 Between inside and outside of tube. *4 Throughout the apparatus. f. = furnace, T. C. E. = Trichloro ethylene

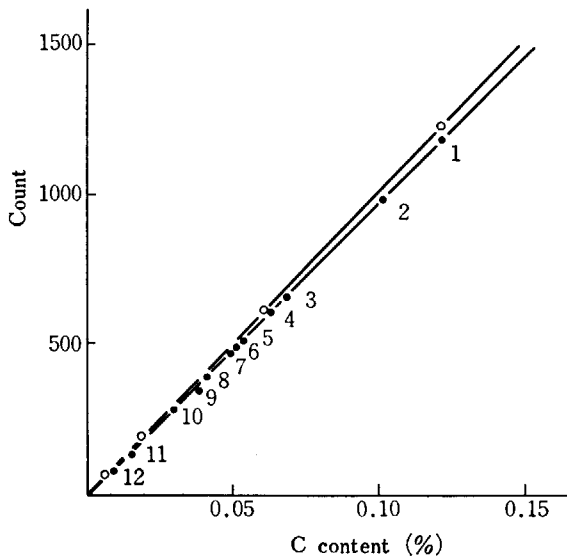


Fig. 6 Comparison of standard samples of iron and steel for carbon with the organic standard sample of LECO by laboratory 1.

—○— Calibration curve with LECO standard Coulomatic C, Sample=0.5 g, Flux=0.5 g Sn, 1, 360°C for 3 min

1. NBS 133 a (Cr-Mo Steel), 2. JSS 420-5 (SWRM 3), 3. JSS 651-1 (SUS 27), 4. NBS 160 a, 5. NBS 101 e (18-9 SS), 6. JSS 201-2 (Iron), 7. In-house Std. No. 11 (SUS 32), 8. JSS 160-2 (Iron), 9. NBS 121 c (18-10 SS), 10. JSS 156-2 (Iron), 11. NBS 101 f (SS), 12. NBS 166 c

し、R4, R9 分析時には有機物標準試料と鉄鋼標準試料の差は 3% 程度になったと報告している。

この問題は金材技研 (No. 426), 日冶 (No. 460) でも追究した。日冶は JSS 5 個 (低合金鋼とステンレス鋼), NBS 6 個 (ステンレス鋼), 社内標準 2 個 (ステンレス鋼) の標準試料について検討し、有機物標準の 96% とほぼ原研の結果と同じ検量線の勾配を得た (Fig. 6)。これに対し金材技研は JSS 7 個, NBS 3 個の標準試料 (8 試料は鉄) について同様の検討を行い、わずかに低いけれども有機物標準と一致する検量線を得た。

このような問題に関連して理科大は燃焼-電量法の問題点の考察資料 (No. 238) を提出し、誤差要因として、試料の前処理、保存、燃焼など一般的なもののほか、パルスクーロメトリー特有の問題としてパルスの再現性、ファラデー則からのずれなどを挙げた。電量法の装置を用いる場合、まず二酸化炭素又は燃えやすい固体標準試料 (前記の Leco 試料や砂糖など) で装置を校正し、ついで同鋼種・合金による燃焼条件の検討が必要であろうと説明した。その後更に理科大は関連するドイツの文献^{7b)}を紹介した (No. 360~No. 363)。燃焼-電量法を共同実験で克明に吟味したものであり、いくつかの条件が満たされれば参照分析にも用いると結論している。不可欠の条件の一つとして、試験物質と標準試料 (試料と組成の類似したもの) の 2 つによる装置の検定を挙げているが、これは前述の Leco 有機物標準試料と鉄鋼標準試料に相当する。

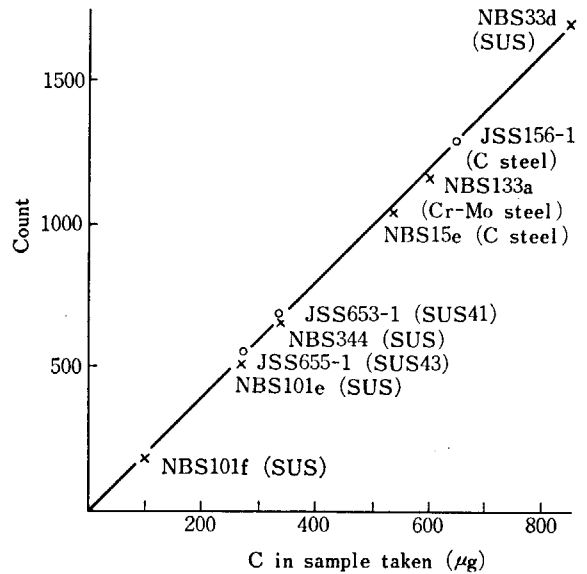


Fig. 7 Comparison of standard samples of iron and steel for carbon by laboratory i (NBS vs. JSS)

(4) 標準試料と検量法

各所の標準試料の使い方 (検量法) をまとめて TABLE 25 に示す。

日冶は 9 個の鉄鋼関係標準試料を比較した結果を提出し (Fig. 7), 一般に JSS にくらべ NBS の炭素表示値は高目、BCS のそれは低目であると説明した。これについて日冶も同所の実験結果⁹⁾を紹介し、特にステンレス鋼について BCS と NBS の表示値の差は大きいと説明した。

結論として 1 種類だけの標準試料を基準として検量を行うことは危険であり、数個の異なった標準試料を用いるべきであるとされた。鉄鋼メーカーのなかにはシウウ酸ナトリウム¹⁰⁾で装置を校正したり、EDTA 滴定¹¹⁾を行うなど、種々の角度から吟味した検量線を用いている所がある。

1.5 炭素定量値のグループ間比較

鉄鋼関連メーカー 7 分析所とその他の分析所に 2 分して R 標準試料の全分析値を吟味してみた (TABLE 26)。

R1~R3, R6 の結果は、鉄鋼メーカーにくらべ他の値は若干低く、かつばらつきが大きい。日常分析を行っているメーカーでは燃焼-検量にまつわる問題もよく管理されていると言えよう。しかし 1 年後に行った R4, R9 の分析結果ではほとんど差が無くなっており、鉄鋼メーカー以外でもようやく分析技術に習熟したようにみえる。

1.6 R6, R9 チップ試料の炭素の値について

1975 年 7 月の標準試料分析保証書 (Appendix I-1) では、次のような理由から、チップ試料に限り炭素の値を参考値とした。

(1) R6 のチップは、III-1 で述べたように、油脂を減摩剤として切削加工後トリクロルエチレンで洗浄

TABLE 25 Standard samples used for determination of carbon in JAERI-R 4 and-R 9

Lab.	Standard samples			Ref.
a	Calibrate with JSS (4) and NBS SRMs (5) of Iron, Steel and Alloys			No. 453
b	with LECO organic standard sample and JSS 421-4			
d	with JSS 201-4.			
e	with NBS 126 b.			
	with JSS 200-1 and JSS 200-4			No. 455
g	with NBS 169 and in-house standard samples (19-13 Steel, Inconel).			No. 457
i	with JSS 651-4 and JSS 652-3			No. 454
k	with JSS 200-4, JSS 201-4, JSS 680-2 and JSS 683-1			No. 456
l	with various kinds of standard. samples			No. 427, No. 460
m	Calibrate apparatus with various kinds of standard samples, and confirm C value with JSS 1 d.			No. 458
n	Calibrate apparatus with JSS 512-B, and confirm C value with in-house standard sample (SUS 32)			No. 452
o	Calibrate with NBS 169.			No. 426, No. 459
p	Calibrate apparatus with JSS 654-3, JSS 652-3, or JSS 653-3, and confirm C value with NBS SRMs (4).			No. 453

JSS				15 e	C-steel	0.107	i
1 d		0.122% C	m	15 f		0.084	o
156-1		0.013	i, o	30 e		0.505	m
156-2		0.029	o, l	33 d	Ni-steel	0.170	i
159-2	C-steel	0.004	a	36 a		0.12	m
160-2		0.004	l	55 e		0.011	a, m
161-2		0.040	o	101 e	18-9 SUS	0.054	a, l
200-1	For C	0.015	f, o	101 f	18-10 SUS	0.014	i, l
200-3		0.011	n	121 c	18-10 SUS	0.038	a, l, o
200-4	For C	0.008	f, k	121 d		0.038	l
201-2		0.050	l, n	126 b		0.090	e
201-4	For C	0.046	d, k	133 a	Cr-Mo steel	0.120	i, l
420-1	Low C-steel	0.10	a	160 a		0.062	l
420-3		0.091	o	162 a	64 Ni-3 Cu	0.079	g
420-5		0.100	o	166 c		0.0078	l
421-4	Low C-steel	0.14	a, b, o	169	77 Ni-20 Cr	0.043	a, g, o
512-B		0.0845	n	170 a		0.052	m
651-1		0.067	l	344	15-7 SUS	0.068	i
651-4	SUS 27	0.068	i, l	348		0.044	p
652-3	SUS 32	0.062	i, p	349		0.080	p
653-1	SUS 41	0.068	i	1207-1		0.044	p
653-2	SUS 41	0.068	a	1207-2		0.080	p
653-3		0.068	p	BCS			
654-2		0.052	l	219-2		0.31	m
654-3		0.052	p	260/2		0.001	m
655-1	SUS 43	0.055	i	LECO			
680-2	Incoloy 800	0.046	k	501-201		30	b, l, o
683-1	Inconel 600	0.055	k	207		465 μg	

NBS		
8 h	0.117	o

Roman letters on right side indicate laboratories.

TABLE 26 Comparison in determination of carbon in JAERI standard samples between steel maker and others

Lab.	R 1			R 2			R 3			R 6		
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
Steel maker	0.036	4.6	7	0.020	4.8	7	0.040	5.8	7	0.038	5.8	7
Others	0.036	7.5	8	0.019	7.7	7	0.038	8.5	8	0.035	9.5	7
All	0.035	5.2	15	0.020	6.1	14	0.039	7.5	15	0.036	8.5	14
Lab.	R 4			R 9			Notes $\bar{X} = \sum \bar{x} / N$ where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories.					
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N						
Steel maker	0.148	4.5	7	0.061	10	7						
Others	0.145	3.7	7	0.060	5.8	8						
All	0.147	4.1	14	0.061	8.4	15						

TABLE 27 Results of analysis of chip samples (R 6 and R 9) for confirmation of carbon values*1 %C

Lab.	JAERI-R 6		JAERI-R 9	
	chip used for cooperative analysis*2	chip for distribution	chip used for cooperative analysis*2	chip for distribution
b	0.025 0.030	0.035 ± 0.002 (n=7) 0.030*3 0.030*3	0.056 0.054	0.056 ± 0.003 (n=6) 0.057*3 0.057*3
c	0.037 0.037	0.045 0.039 0.059 } Av. 0.047	0.065 0.066	0.069 0.068 0.068 } Av. 0.068
$\bar{X} \pm \sigma$	0.036 ± 0.003 (N=14, n=2)	—	0.061 ± 0.005 (N=14, n=2)	

*1 The chip sample of R 6 used for cooperative analysis and the chips for distribution were washed with organic solvents separately. The experiment to confirm the carbon value obtained by cooperative analysis, was made in two laboratories with another chip sample (R 9) in 1975. As the result, the carbon values were not certified but were given for information provisionally in the Certificate of Analysis of 1975 (Appendix I-1).

*2 Made in 1972 for R 6 and in 1973 for R 9.

*3 Additionally washed three times with acetone in aid of supersonic.

した。共同分析に当たり、原研では配布試料（約 1.5 kg）に限り更に有機溶媒で洗浄した。共同分析終了後頒布用試料をびん詰する際、チップを洗浄するか否かが問題になった。

(2) 保証書に、使用に先立ち洗浄するよう指示する、という案もあったが、たとえ洗浄するにしても、ソックスレーを用いるものから超音波洗浄、バッチ方式と程度に差があり、またそれが共同分析時の試料の状態と一致するとは考えられないので、結局原研ではそのままびん詰めにした。

(3) この問題は第 23 回核燃料・炉材料等分析委員会でも討議され、原研・動燃間で、頒布用試料の分析を行ってみることになった。

(4) 確認分析は、同様に R 9 の頒布用チップについても行った。結果を TABLE 27 に示す。原研の分析値は共同分析値あるいはその時の同所の分析値とよく一致しているが、動燃の分析値はいずれとくらべても高いと判断された。

(5) これだけの結果から差の有無を判定することは困難であったが、原研は大事をとって 1975 年の保証書では取りあえず参考値としておくことにした、

そして共同分析参加所に、今後分析の機会があればその結果を報告されたい旨要請した。

1.7 評価反省

標準試料が頒布されてから現在までに数件の問合わせがあったが、そのいずれもが炭素についてのものではなかった。そのなかの有用な意見を含めて、炭素につき JAERI 標準試料を評価してみよう。

(1) 共同分析に用いた試料と頒布試料とが洗浄の程度に若干の差があったことは不注意であった (R 6)。分析試料は本来均一に混合したものから取るべきであることは言うまでもない。

(2) 2 分析所の分析結果から、取りあえずチップ試料に限り参考値としたが、R 6 はともかく、R 9 はその必要がなかったのではなかろうか。調査の結果 R 9 については全量を混合したなかから共同分析試料を取っていることがわかった（判断を下した時点ではディスクを配布し各所で切削したものと誤認していた）。

(3) チップ試料については共同分析が終わってから種々の考察をしたが、ディスク試料の炭素表示値はど

うであろうか。共同分析は、一括して切削したものについて行ったが、利用者はまず切削しなければならない。その際減摩剤を使用すれば、どの程度洗浄すればよいのか、やはり問題は残ると思われる。

- (4) 炭素定量の要点は試料の燃焼であり、試料の形状がこれを左右することは共通試料Aの共同分析結果にも表われている。したがって、本来炭素の値はそのまま燃焼させればよいチップの形の試料につけてこそ価値があるのではなかろうか。こう考えれば、ディスクの値こそ参考値とすべきではなかったであろうか。
- (5) 炭素定量には燃焼具合の似た標準試料を用いなければならず(形状も含まれるが)、それを組成からみると、取りあげた耐熱合金でチップが用意されているのはインコネル 600, インコロイ 800 (以上 JSS), とハステロイ X で、インコネル X 750 とインコ 713 C のチップ試料はない。
- (6) 本標準試料はけい光 X 線分析に利用することを目的にディスク試料を中心に製作したので、チップ試料の製作は最初から計画されたものでなかった。硬く削りにくい合金を減摩剤を使わずに大量に切削することは非常にむずかしい。ディスクに主眼が置かれたため、チップ試料の切削加工、サンプリングに準備や配慮が不足していたことは確かである。ディスク試料のほかに全合金について最初からチッ

プ試料を製作すべきではなかったであろうか。

- (7) 以上は標準試料を利用する立場からの評価・反省であるが、共同実験を通じて多くの貴重な経験知見が得られたことの意義は大きい。

1.8 分析方法

電量法 (JIS G 1281-1973) (1.1 法)

試料を酸素気流中で助燃剤と共に 1,300~1,400°C に強熱し、炭素を完全に酸化して二酸化炭素とし、あらかじめ一定の pH 値に設定した過塩素酸バリウム溶液に吸収させる。このとき増加した水素イオンを中和するのに必要な当量のアルカリを電気分解によって作るために消費する電気量を測定する。

電気伝導度法 (JIS G 1281-1973) (1.2 法)

試料を酸素気流中で強熱し、炭素を完全に酸化して二酸化炭素とし、一定量のアルカリ溶液に吸収させ、二酸化炭素吸収前後のアルカリ溶液の電気伝導度の変化を測定する。

ガス容量法 (JIS G 1281-1973) (1.3 法)

試料を酸素気流中で助燃剤と共に 1,300~1,400°C に強熱し、炭素を完全に酸化して二酸化炭素とし、これを酸素と共にビュレットに捕集して全ガスの容積を測定し、次に二酸化炭素を吸収除去した後、残留ガスの容積を測定し、その容積減を求める。

2. ケ イ 素 (Si)

2.1 分析方法の検討・整備

JIS ニッケルクロム鉄合金分析方法の重量法 (2.1 法) と光度法 (2.2 法) のほか、予備検討段階で東芝総研が JIS と異なる光度法を提案した (2.3 法)。

試料 A, B の分析結果 (No. 170~No. 172) は全体としては満足すべきものと判断されたが、重量法 (2.1 法) はケイ素含有率の低い試料には無理があり、2.2 法及び 2.3 法が推奨された。

2.2 R1~R3, R6 の分析

分析結果は3回にわたって種々の角度から吟味された。結果を要約すると次のとおりである。① R1~R3 はニオブ、チタンが多量に含まれているうえにケイ素含有率が低かったため、重量法の結果 ($N=6$) の信頼性は低い。②これに対して R6 はニオブ、チタンが含まれていないうえにケイ素含有率が高いので重量法分析値 ($N=7$) は信頼度が高い。しかし全平均値はこれらの平均より約3%低い。③ R6 の光度法分析値 ($N=9$) はばらばらについているうえに重量法の値より低い、検量線の勾配な

ど誤差の原因を調べたが、その過程で1分析所の報告ミスが発見されただけで、結局原因は究明できなかった。

④光度法による R1~R3 の分析値にも、モリブデン酸ニオブの沈殿など問題があるのではないかと考えられた。⑤しかし、①~④のような方法間の差以上に所間の差(各試料に共通するので系統的誤差と考えられる)の方が大きかったので、これを分析技術の現状と考えて全分析値を取りまとめることになった。その場合、表示値の有効数字は類似鉄鋼標準試料にならって2けたにしておくことになった。

2.3 R4, R9 の分析

R1~R3, R6 の光度法分析値がばらついたことから、共同分析にさきだち東芝総研、原研、動燃、三金が、ニオブ、チタン除去の必要性の有無を、イオン交換分離法で検討した。結論は、分離してもしなくても結果に大差はなかった。しかし R4 や試料 H のケイ素含有率は低く試料を多く取ることが望ましいので、この2試料については分離の方がよいとされた。

予備検討結果に基づき、R4 は確立された分離-光度

TABLE 28 Comparison in determination of silicon in JAERI standard samples between steel maker and others

Lab.	JAERI-R 1			JAERI-R 2			JAERI-R 3			JAERI-R 6		
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
Steel maker	0.116*	12*	7*	0.079*	9.6*	7*	0.162*	6.2*	7*	0.704*	3.0*	7*
Others	0.113	9.2	10	0.074	9.7	10	0.153	10	10	0.692	2.6	10
All	0.113	10	13	0.075	8.7	13	0.154	8.6	12	0.693	2.6	13

Lab.	JAERI-R 4			JAERI-R 9			Notes
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	
Steel maker	0.049	3.8	5	0.334	1.5	4	$\bar{X} = \sum \bar{x}/N$ where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories. * Includes values obtained with other standard samples, which were not used in "all".
Others	0.049	5.6	7	0.344	3.1	9	
All	0.049	4.7	12	0.341	2.9	13	

法 (2.4 法) を, R 9 は 2.2 法, 2.3 法の光度法を用い, それぞれ相当する共通試料 (H, F) を並行して分析するという事で共同分析が実施された. 2 試料とも結果は満足すべきものと判断された.

2.4 ケイ素定量値のグループ間比較

鉄鋼メーカー 7 分析所とその他の分析所に 2 分して全試料の分析値を比較してみた (TABLE 28). R 1~R 3, R 6 の分析値は鉄鋼メーカーの値の方が若干高いが, R 4, R 9 分析値では両者間の差はない. なおこの比較では, 全体の集計では除外した比較法による分析値 (他の標準試料で検量したもの) も計算に加えた. また変動係数は両者間に大差なかった.

2.5 分析方法

二酸化ケイ素重量法 (JIS G 1281-1973) (2.1 法)

試料を塩酸と硝酸で分解し, 過塩素酸を加え, 加熱蒸発してケイ素を不溶性二酸化ケイ素とし, こし分けた後強熱して恒量とし, 次にフッ化水素酸を加えてケイ素を蒸発揮散させ, その減量をはかる.

モリブデン青呈色光度法 (JIS G 1281-1973) (2.2 法)

試料を塩酸と過酸化水素で分解し, モリブデン酸アンモニウムを加えて加熱し, ケイ素をケイモリブデン酸とし, フッ化水素酸を加えてリン, ヒ素, 鉄などの影響を除いた後, 硫酸第一鉄アンモニウムを加えてケイモリブデン酸を還元し, 生じたモリブデン青の 810 nm の吸光度を測定する.

モリブデン青呈色光度法 (東芝法) (2.3 法)

試料を塩酸と過酸化水素で分解し, フッ化水素酸を加えてケイ酸をケイフッ化水素酸に変える. 塩化アルミニウムでフッ素イオンをマスキングし, モリブデン酸アンモニウム, 酒石酸, 還元試薬を加えてモリブデン青を呈色させ, 820 nm の吸光度を測定する.

イオン交換分離-モリブデン青呈色光度法 (2.4 法)

試料を塩酸と過酸化水素で分解し, 塩化ナトリウムとフッ化水素酸を加えて蒸発乾固して遊離塩酸を除去する. 1.2 M フッ化水素酸溶液とし, 陰イオン交換カラムを通してケイフッ化水素酸を吸着させ, ニッケルなどから分離する. 次に 0.6 M 塩酸で溶離してニオブなどから分離する. 溶出液にホウ酸, モリブデン酸アンモニウム, 希硫酸, 還元試薬を加えてモリブデン青を呈色させ, 650 nm の吸光度を測定する.

3. マンガン (Mn)

3.1 分析方法の検討整備

共通試料 A, B の分析当初, 亜ヒ酸滴定法を用いた所が 2 カ所あったが, どの試料もマンガン含有率が低いので, 光度法 (3.1 法と 3.2 法) が推奨された. 3.1 法でニオブ酸のにごりを生じても定量には差支えないとされた. なお, 日本鉄鋼協会の共同分析 (R 5, R 7, R 8) では JIS 法 ($N=7$) のほか, 原子吸光法 ($N=2$), 亜ヒ酸滴定法 ($N=1$) が用いられている.

3.2 R 1~R 3, R 6 の分析

全所の分析値の背景が吟味され (No. 234), 大部分の

分析所の試料量 (0.25 g) と呈色液量 (250 ml) がマンガン含有率に関係なく一定であることがわかった. したがって各試料の分析値のばらつきは含有率に反比例して大きくなっている. マンガン含有率が他の試料より 1 けた低い R 2 を上記の条件で定量した時の吸光度は 0.03 程度に過ぎない.

鉄鋼メーカー 3 分析所は日常分析どおり JSS, NBS その他の標準試料で検量線を作成して定量した. 比較法ということで集計には加えなかったが, 他の値とよく一致している.

3.3 R 4, R 9 の分析

TABLE 29 Comparison in determination of manganese in JAERI standard samples between steel maker and others

Lab.	JAERI-R 1			JAERI-R 2			JAERI-R 3			JAERI-R 6		
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
Steel maker	0.81	1.7	7	0.080	4.9	6	0.53	2.8	6	0.64	2.6	6
Others	0.83	1.7	8	0.083	4.2	10	0.54	3.3	10	0.63	2.5	10
All*	0.82	1.9	12	0.082	4.2	13	0.54	3.1	13	0.63	2.6	13

Lab.	JAERI-R 4			JAERI-R 9			Notes
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	
Steel maker	<0.01	—	7	0.33	2.5	7	$\bar{X} = \sum \bar{x} / N$ where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories.
Others	<0.01	—	9	0.32	2.0	9	
All*	<0.01	—	16	0.33	2.5	16	

* Values obtained by atomic absorption spectrophotometry ($\bar{X}$, C. V. %, N):

R 1 (0.83, 3.4, 13), R 2 (0.081, 2.4, 12), R 3 (0.55, 3.7, 13), R 6 (0.63, 2.1, 12), R 4 (0.007, 11, 12), R 9 (0.33, 3.9, 12)

R 4 のマンガン含有率は低く、全所が 0.01% 以下と報告した。R 9 の分析値は非常によく合っていた。

3.4 マンガン定量値のグループ間比較

TABLE 29 にみられるように、鉄鋼メーカーとその他の分析所間に差はない。なお鉄鋼メーカーの R 1~R 3, R 6 の分析値には 3 カ所の比較法の値も加えた。

3.5 原子吸光法分析値との比較

全試料とも、原子吸光法分析値 (V 参照) と非常によく一致している。含有率の高いものは化学分析法の方がばらつきが小さく変動係数は半分程度であるが (R 1, R 9), 含有率 0.1% 以下では原子吸光法の方がばらつきが小さい。

3.6 分析方法

JIS 試料分解法は分類 A 合金を対象にしたものであり、分類 B, C, D 合金については Appendix II の「まえがき」の 9 を参照されたい。

過マンガン酸呈色光度法 (JIS G 1281-1973) (3.1 法)

試料を塩酸と硝酸で分解し、過ヨウ素酸ナトリウムを加え煮沸してマンガンを酸化し、冷却後尿素を加えて一定量にうすめる。この溶液の一部を取り 530 nm の吸光度を測定し、次に残りの溶液に亜硝酸ナトリウムを加えて過マンガン酸の赤紫色を消し、前と同様にこの溶液の吸光度を測定し、その差を求める。

イオン交換分離-過マンガン酸呈色光度法 (3.2 法)

試料を塩酸、フッ化水素酸、過酸化水素で分解し、陰イオン交換カラムを通してチタン、ニオブなどを吸着除去する。流出液を過塩素酸と加熱してクロムを酸化した後陽イオン交換カラムを通して銅、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、鉄を吸着させ、希フッ化水素酸でアルミニウム、鉄を溶離した後、希塩酸でマンガンその他を溶離する。溶出液を濃縮し、陰イオン交換カラムを通して銅、コバルトを吸着除去する。流出液にリン酸-硫酸を加えて蒸発し、過ヨウ素酸ナトリウムを加え煮沸してマンガンを酸化し、545 nm の吸光度を測定する。

4. リン (P)

含有率の非常に低い試料があったこと、予期せぬ妨害に遭ったことなどから、リンの定量は最も難航した。

4.1 予備検討

共通試料 A, B (分類 B 合金) の分析を通じてわかったことは、JIS G 1281 のモリブデン青呈色直接光度法 (分類 A 合金を対象とする) では還元剤添加時に沈殿を生じ操作が続けられなくなることとリン含有率が予想外に低いことであった。このため分析結果は非常にばらついた (試料 A: 0.003~0.006%, $N=13$. 試料 B: 0.004~0.009%, $N=11$).

4.2 分析方法の整備

4.2.1 ニオブの妨害対策

モリブデン青呈色直接光度法において、JIS G 1214 (鉄鋼中のリン分析方法) の 5 の備考法に従いフッ化水素酸を添加することが日鉦から提案されたが、添加量は JIS の半分でよいとされた。この方法 (4.2 法) はニオブを含む分類 B 合金のみならず A 合金の分析にも用いられた。

4.2.2 リンモリブデン酸抽出法 (4.4 法)

リンモリブデン酸塩を有機溶媒に抽出し、還元剤を含む水溶液に逆抽出してモリブデン青を呈色させる方法が

古河から提案された。この方法は他元素から分離すると共に濃縮できる利点があり、定量下限は直接法の数分の1 (5 ppm 程度) となる。抽出時の酸濃度や試薬量などに若干問題があり、日鉦、日特が検討のうえ補足した。

4.2.3 共沈・抽出分離法 (4.5 法)

日特は、チタン、ニオブ含有率の高いニッケル基合金を対象とした分析法を提案した。水酸化ベリリウム共沈とクペロン抽出を行った後、古河法と同様にリンを定量するものであるが、測定波長にも特徴があった。

4.3 R1~R3, R6 の分析

4.3.1 低含有率と分析値のばらつき

確立された3分析方法で共同分析に取りかかった。

4 試料ともリン含有率は練習用共通試料 A, B (30~113 ppm) よりもかなり低く、最初の分析結果は所間差が非常に大きかった (R1: 7~35 ppm, R2: 2~28 ppm, R3: 5~39 ppm, R6: 1~30 ppm)。分析結果と共に各所の検量線、空試験値、標準物質等が吟味された。ヒストグラムから一応異常とみられる値 (全分析値各 30 個中 R1~R3 は各 8 個, R6 は 12 個) を除いた各試料の平均値 (ppm) はそれぞれ 26, 15, 31, 12 となった。しかし JIS 修正法 (分析所数 $N=5$) より定量限界の低い古河法で低値が得られる ($N=3$, 各平均値: 9, 4, 9, 3) ことが注目され、“異常値”を除いて平均することには問題があると判断された。このような方法間の差の有無を明らかにするため各所に検討が望まれた。一方、同一の方法間でも所間で検量線の勾配にかなりの差のあることが問題になった。また、合金製造に真空融解法が多用されるに従いリン含有率は小さくなる傾向にあるので高感度の定量法の開発が望まれること、数 ppm レベルのリンの均一性、汚染の問題なども話題になった。

4.3.2 分析方法の再検討

直接法と抽出法の分析値のくい違いについて、日鉦は JIS 修正法で 50 mm セルを用い 4 試料を再分析した結果同所の抽出法による前回分析値の 2 倍の値を得た。三金は前回古河の抽出法を用いたが、日特法で数倍高い値を得た。東芝総研は別法としてイオン交換分離法を確立して定量を行ったが、試料分解に用いる過酸化水素水にはかなりのリンが含まれていたと報告した。これら 3 分析所の値を加えても 4 試料の分析値は、試料間相互の含有率の差の傾向は一致しているものの依然として所間・方法間に差があった。そこで 3 分析所の検討結果を参考に、改めて全所で再分析してみることにした。

4.3.3 再分析

4.3.2 の 3 分析所以外の 8 分析所が再分析を行い、合わせて 11 分析所の分析結果を比較吟味した。4 試料 (R1~R3, R6) 各平均値 (ppm) は、JIS 修正法 ($N=4$) が 20, 13, 26, 7, 日特法 ($N=3$) が 17, 12, 18, 11, 古河法 ($N=2$) が 17, 8, 20, 6 となり、所間・方法間の差は当初より若干小さくなった。

直接法と抽出法のくい違いの問題に解決のいとぐちを与えたのは間接原子吸光法であり、一方ではリンの酸化の問題 (4.3.5) が解明され、再分析値を中心に 4.3.6 のようにまとめられた。

4.3.4 間接原子吸光法によるリンの定量

住金が提案した定量法の要旨は次のとおりである (No. 314)。

試料 2.00 g を塩酸と硝酸で分解し、過塩素酸白煙処理を行いながら塩酸を加えてクロムを揮散除去する。硝酸とフッ化水素酸で塩類を溶かし、ホウ酸を加えて一定容とする。その 1/10 容を取り、ホウ酸-モリブデン酸アンモニウム混合液を加え、硝酸濃度を 5 M に調節した後酢酸イソブチル 20.0 ml と 20 分間振り混ぜてリンモリブデン酸を抽出し、有機相を 2 M 硝酸で洗浄する。有機相を亜酸化窒素-アセチレン炎中に噴霧し、313.2 nm の吸光度を測定してモリブデン量を求め、これからリン量を算出する。検量線はリン含有率のできるだけ低い同種合金 2.00 g に標準リン溶液を添加したもので作成する。その一例を示せば、リン含有率 10 ppm で吸光度 0.115 であった。

これを原研 (No. 376)、金材技研、動燃、神鋼 (No. 399) が R 標準試料の分析を通じて追試した。この抽出条件ではヒ素が抽出されるのではないかという意見に対し、全操作を行えば 0.1% までのヒ素が許容でき、むしろケイ素の妨害の方が大きい (住金) と説明された。抽出液の洗浄は 2 回行う方がよい (金材技研) という意見もあった。神鋼はバーナーにすすが詰まるという理由から、水相に戻した後噴霧する方式をとった。5 分析所の分析結果は TABLE 30 に示すとおりで、R1~R3, R6 の分析結果は 4.3.3 の再分析の際の JIS 修正法の値に近かった。このように高感度で信頼できる方法として高く評価されたが、モリブデン含有率の高い R4 と R9 についてはその影響で正誤差を与えていることが後にわかった (4.4.1)。

4.3.5 リンの酸化

4.3.1~4.3.3 に記したように抽出法の分析値は直接法よりも低値を与えがちであったが、その後の古河の報告から同所の低値の原因は次の理由によることが明らかになった。

直接法ではクロムを塩化クロムミルとして揮散除去しなければならず、この際過塩素酸白煙処理を行うので試料中のリンは正リン酸となり、したがってリンモリブデン酸塩の生成は定量的である。これに対して抽出法はクロムを除く必要がないので、古河では過マンガン酸カリウムでリンを酸化していた。添加実験 (オルトリン酸添加) で回収は確認されていたが、多量のクロムが存在するとこの方法によるリンの酸化は不完全であることがわかった。抽出法の場合も過塩素酸白煙処理は必要である。

4.3.6 分析結果のまとめ

鉄鋼協会が共同分析した R7, R8, R9 は、R1~R3,

TABLE 30 Results of determination of phosphorus in JAERI standard samples and cooperative samples by atomic absorption spectrophotometry

Sample	$\bar{x}$ (ppm)					$\bar{X}$ (ppm)	$\bar{X}_{chem}$ (ppm)
	b	c	m	n	o		
JAERI-R 1	22	22	22	20	—	22	21
-R 2	12	10	12	10	—	11	14
-R 3	34	32	30	29	30	31	27
-R 4	(50)	(45)	—	(47)	(37)	(45)	34
-R 5	105						$8 \times 10^*$
-R 6	10	9	11	14	12	11	10
-R 7	113						$12 \times 10^*$
-R 8	172						$16 \times 10^*$
-R 9	(200)	(200)		(110)	(154)	(166)	132
cooperative sample-A	58						
-H		(16)					
-F		(159)		(94)			

Notes 1) Roman letters indicate laboratories.

2) * Obtained from the result of cooperative analysis at the Iron and Steel Institute of Japan.

3) Values in parentheses are questionable because of the interference with molybdenum.

R 6 よりも含有率が1けた高いにもかかわらず分析値は0.00n%のけたまでしか与えられていなかったの、R 1~R 3 と R 6 の分析値もこれになってまとめられた。

響がないのに対し直接法では正誤差を与えるのではないかという意見があり、これは全試料に関係ある問題であることから、改めてヒ素につき検討してみることになった。

4.4 R 4, R 9 の分析

4.4.1 モリブデンの妨害

共同分析は、低含有率という予想のもとに、4.2 法、4.4 法、4.5 法の3法で行われた。各分析所の系統誤差の有無をみるため共通試料 H, F が同時に分析された。R 1~R 3, R 6 の分析経験を生かし万全の体制を敷いて実施された。しかし、分析値のばらつきは非常に大きく (No. 394, No. 395)、試薬からの汚染に基づく空試験値の変動を問題にする意見もあったが、主原因は多量に含まれるモリブデンの妨害と推察された。

その後各所の検討から、過塩素白煙処理を長く行うほどモリブデン酸と思われる沈殿が生じること、この沈殿があるまま還元剤を加えるとリンの存否に無関係にモリブデン青が呈色することが明らかになった。この問題は各方法に共通することで、間接原子吸光法でも沈殿が生じると機械的に有機相に混入し正誤差を与えることも考えられるとされた (TABLE 30 参照)。

この対策として、日鉦は沈殿を硫酸で溶かし (4.3 法)、東芝総研はイオン交換分離 (4.6 法) を行った。この2方式の対策をもとに再分析を行うことになった。

4.4.2 再分析

動燃が日鉦方式、原研が東芝方式を用いたほか、日立は沈殿を分別して (5 種 C 濾紙)、日スは鉄と共沈分離して (4.8 法) リンを定量した。多量モリブデンの妨害対策を講じたこれらの結果はよく一致していた (No. 467)。しかし古河法で定量した日鉦の値 (No. 471) は他よりも低く、もしヒ素が含まれておれば抽出法では影

4.5 ヒ素の妨害についての検討

日スは R 1~R 9 のヒ素の定量を試み、R 5=0.0009%, R 7=0.003%, R 8=0.05%, R 9=0.002% という結果を得たが (No. 487, No. 488)、ニオブを含む試料については確定的な値を出せなかった。一方、原研はヒ素を揮散除去する操作を加えて R 1~R 9 を分析し前の値とあまり変わらない結果を得た (No. 489)。日スも別法 (4.8 法) で R 9 のリンを定量し前の値と変わらない結果を得た (No. 491)。これらに対し東芝総研のヒ素揮散除去操作を加えた結果 (No. 492) は、別の原因で R 4, R 9 が若干前より低く、R 1~R 3 はかなり低かった (低値の原因は Appendix II の 4.6 備考参照)。日鉦は実験では明確にできなかったが、鉄鋼中のリン分析方法 (JIS G 1214) によれば 0.1~0.5% のヒ素が妨害しないことがその解説に記されていることを紹介した。

これらの結果を総合して論議し、たとえヒ素が存在していても試料分解の際かなり揮散すると考えられること、リン含有率が非常に低く表示値は1けたにとどめることに決めているなどの理由で、4.4.2 の再分析結果を取りまとめることになった。

4.6 共通試料分析結果について

試料 A, B はニオブにつき、E, H, F はモリブデンにつき、妨害排除の検討、実証、練習をするものであったが、4.1~4.5 に記したようにそれぞれ相当する JAERI 標準試料分析の段階になってから問題点が発見され、再分析を含め種々の検討が行われた。したがって、Appen-

dix 1-8 にまとめたリン分析結果には問題がある。

4.7 分析方法

モリブデン青呈色光度法 (JIS G 1281-1973) (4.1 法)

試料を塩酸と硝酸で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理を行ってクロムを酸化し、塩酸を加えて塩化クロミルとして揮散除去する。塩類を水に溶かし一定量を分取する。亜硫酸水素ナトリウムでクロム、鉄などを還元した後、モリブデン酸アンモニウムと硫酸ヒドラジンでモリブデン青を呈色させ、825 nm の吸光度を測定する。

モリブデン青呈色光度法 (日鉍法1) (4.2 法)

試料を塩酸、硝酸で分解し、クロムを塩化クロミルとして揮散除去する。残分を水とフッ化水素酸で溶解し、ホウ酸を加える。一定量を分取し亜硫酸水素ナトリウムで鉄や残存クロムなどを還元した後呈色試薬を加えて加熱し、生じたモリブデン青の 825 nm の吸光度を測定する。

モリブデン青呈色光度法 (日鉍法2) (4.3 法)

モリブデンを多量に含む試料では 4.2 法でクロムを揮散除去する際モリブデン酸の沈殿を生じ、結果的に正誤差を与える。この沈殿を水と硫酸で溶かし、更にフッ化水素酸でニオブ酸の沈殿を溶かす。他は 4.2 法と同じ。

水酸化ベリリウム共沈・クペロン抽出分離-モリブデン青呈色光度法 (4.4 法)

試料を王水で分解し、過塩素酸白煙処理後 EDTA 存在下リンを水酸化ベリリウムに共沈させる。沈殿を溶解し、ニオブ、タンタル、チタンなどをクペロン錯塩として抽出除去した後リンモリブデン酸を生成させる。これを混合溶媒で抽出し、有機相を塩化第一スズ溶液と振り混ぜて水相にモリブデン青を呈色させ、945 nm の吸光

度を測定する。

リンモリブデン酸抽出分離-モリブデン青呈色光度法 (4.5 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙を発生させる。塩類を水で、ニオブ酸などをフッ化水素酸で溶解し、酸濃度を調節後リンモリブデン酸を生成させる。これを混合溶媒で抽出し、有機相を塩化第一スズ溶液と振り混ぜて水相にモリブデン青を呈色させ、700 nm の吸光度を測定する。

イオン交換分離-モリブデン青呈色光度法 (4.6 法)

試料を塩酸と硝酸で分解し、フッ化水素酸を加えて 0.6 M 塩酸-1.3 M フッ化水素酸溶液として陰イオン交換カラムを通し、チタン、ニオブ、モリブデンを吸着除去する。流出液を過塩素酸白煙処理し、モリブデン酸アンモニウム、硫酸ヒドラジンを加えて加熱し、モリブデン青を呈色させ、830 nm の吸光度を測定する。

MIBK 抽出分離-モリブデン青呈色光度法 (4.7 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、8 M 塩酸溶液から大部分のモリブデンを MIBK (メチルイソブチルケトン) で抽出除去する。硝酸と過塩素酸で有機物を分解した後更に過塩素酸で白煙処理をする。亜硫酸塩でクロム、鉄などを還元後、呈色試薬を加えてモリブデン青を呈色させ、825 nm の吸光度を測定する。

水酸化物共沈分離-モリブデン青呈色光度法 (4.8 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸で白煙処理を行い、塩酸を加えてクロムを塩化クロミルとして揮散除去する。鉄などの水酸化物にリンを共沈させ、沈殿及び濾紙を分解後過塩素酸白煙処理する。塩類を溶かし、亜硫酸塩で鉄などを還元した後呈色試薬を加えてモリブデン青を呈色させ、825 nm の吸光度を測定する。

5. 硫

黄 (S)

5.1 分析方法の吟味

共通試料 A, B の分析に用いられた定量法は、滴定法が主で、ほかに電量法と電気伝導度法があった。両試料とも分析値は大きくばらついていて (有効数字1けた)、滴定法の滴定液所要量が 1 ml 以下というのが実状では、当然であろうとされた。いずれも燃焼分離しているが、その回収率に疑問が持たれ、別法として溶解-蒸留分離法¹²⁾も検討すべきではないかという意見があった。これについては原研で検討を行ったが、方法を確立するに至らなかった。これとは別に原研は同位体希釈質量分析法の検討を始め、原理の異なる方法として期待がかけられた。

モリブデンを 4% 以上含む試料では、抵抗加熱燃焼の

滴定法は高値を与える、高周波加熱の方が好ましい、定量には重量法を用いてもよいのではないかなどの意見もあった。

5.2 R1~R3, R6 の分析

12 分析所が共同分析を行ったが、分析値は 1 けた表示するのがせい一杯という状況であった。現在の分析法ではやむを得まいとされ、各所の分析条件が調査された (TABLE 31)。

5.3 R4, R9 の分析

両試料とも硫黄含有率は低く (約 0.005%)、変動係数はそれぞれ 43%, 89% と大きい。

古河は、燃焼分離後高感度のメチレンブルー呈色光度

TABLE 31 Conditions adopted by laboratories participating in cooperative analysis of JAERI standard samples for sulfur

Lab.	Apparatus and method	Temp. (°C)	Flux (g)	Sample taken (g)	N/200 NaOH wanted (ml)*	Standard Sample
a	Kokusai Denki Coulomatic S Induct. f.-coulometry	—	Fe 1.0, Sn 0.5	1.0	—	NBS 161, NBS 169
c	Kokusai Denki Coulomatic S Induct. f.-coulometry	1,300	Fe, Sn	0.5	—	JSS 651-3 (SUS 27)
d	— Induct. f.-coulometry	—	Sn 1.0	1.0	0.3~0.9	Cooperative sample A
e	Kokusai Denki Coulomatic S Induct. f.-coulometry	—	Fe 0.5, Sn 0.5	0.5	—	JSS (Ni-Cr-Mo steel)
f	Kokusai Denki Coulomatic S Induct. f.-neutral. titration	—	Sn 1.0	1.0	—	JSS 240-5, JSS 201-2
g	Kokusai Denki Coulomatic S Induct. f.-neutral. titration	—	Cr-Mo steel 1.0 Sn 0.6	1.0	0.25~0.35	NBS 121 c, NBS 160 b
h	Homemade Induct. f.-photometry	1,450 1,470	Sn 0.5, Cu 0.5	0.5	—	JSS 242-4, JSS 505-1
i	— Resist. f.-neutral. titration	1,450	Sn	1.0	0.25~0.30	JSS 650~655
k	Kawatetsu CSA-1 Resist. f.-conductometry	1,450	Fe 0.5, Sn 0.5, Cu 1.0	0.5	—	NBS 344
l	Kokusai Denki HFT Induct. f.-neutral. titration	1,800	Fe 0.5, Sn 1.0, CrO ₃ 0.1	0.5	0.27~0.48	In-house standard
m	Tokai Konen Induct. f.-neutral. titration	1,450	Fe, Sn, Cu	1.0	0.20~0.37	JSS, In-house standard
n	Kokusai Denki Coulomatic S Induct. f.-coulometry	1,800	Fe 0.5, Sn 0.5	0.5	—	In-house standard
o	Sulmograph 12 A Induct. f.-coulometry	1,350	Fe 1.0, V ₂ O ₅ 1.0, Sn 1.0	1.0	—	NBS 169

* Content of sulfur: approximately 0.005%.

法を用いた。また、住金は、モリブデン含量の高い試料の中和滴定は、酸化モリブデンが揮発随伴するため高値を与える、という理由で沈殿滴定法を用いた。古河法は高感度で $1 \mu\text{g S}$ が 0.014 の吸光度を与えるが（空試験液の吸光度 0.03 程度）、燃焼分離も含めての硫黄回収率については検討がむずかしいとされた。なお同所の R 9 分析値は最も低い。

5.4 同位体希釈質量分析法とその分析値

共同分析終了後、原研から原理、処方と共に R 1~R 9 及び他の 5 標準試料の分析結果が報告された（Appendix II, 5.7 備考参照）。どの試料についても一般法より低値を得ていることに論議が集中した。試料溶解後直ちにスパイクを加えており、以後の操作はかなり煩雑ではあるが、この方法の特長として定量的に取扱う必要はない。試料の分解には酸化性の酸を用いており、添加実験でも満足すべき回収率を得ているので低値を与える原因は見当たらない、と説明された。これに対して、硫酸塩を添加した回収実験では合金試料中の硫黄の定量的な回収に保証を与えることはできないという意見があった。一方、他の標準試料をみると、NBS や BCS は重量法、燃焼法、その他の方法で表示値を決めているが、JSS の標

準値は燃焼法だけで決められている。同位体希釈法との差は NBS や BCS のものより大きいので、燃焼法に高値を与える原因があるのではないかとみられた。これにつき、燃焼法が高値を与えることは考えられないという意見、現在鉄鋼の分野でも硫黄の定量は問題になっており、重量法を含めて共同実験を行っているという発言があった。

このように現在のところこの方法の正確さについては“決め手”がないので、この分析値は参考にとどめることになった。

5.5 分析結果の取り扱い

当専門部会が共同分析を行った R 1~R 4, R 6, R 9 の硫黄含有率はいずれも JIS 鉄鋼分析法 (JIS G 1215) の定量下限 (0.005%) よりも低く、またインコネル 600, インコロイ 800 相当合金の材料規格 (0.015%) よりも低いことを考慮して共同分析で得た一般法の値を参考値とし、古河法、同位体希釈法の値を注記しておくことになった。R 5, R 7, R 8 については、日本鉄鋼協会の燃焼法による分析結果をそのまま表示値としておくことになった。

5.6 赤外線吸収ガス分析法

共同実験が終わる頃からわずか2年ほどの間に硫黄定量の様相は一変した。高周波燃焼-赤外線吸収ガス分析法の装置が市販されるや、こん跡硫黄定量の重要性和相まって、鉄鋼分野ではこれが急速に普及しつつある。この定量法は高感度で、10 ppm 以上の硫黄が ± 2 ppm の精度で迅速簡単に定量できるという。従来 0.003% と 0.005% の区別さえかなりむずかしかったことを思えば、精度が1けた向上したことの意義は大きい。しかしこの方法も二酸化硫黄の発生法は従来法とあまり変わりがなく（助燃剤としてタングステンをを用い 1,450°C）、検量には従来からの鉄鋼標準試料が用いられている。このように精度の高い画期的な手法が実用化された今日、正確さを求めるための標準試料の役割は重要であり、その硫黄含有率を求めるための手法が問題になってくる。いくつかの原理の異なる、そして十分精度の高い分析法を用いる必要があるが、JAERI 標準試料の分析にも用いられた同位体希釈質量分析法や、委員会で話題になり原研で継続して検討している湿式分解-光度法の役割・意義はこのあたりにあるのではなかろうか。

なお、日本鉄鋼共同研究会では、分析部会化学分析分科会に硫黄小委員会を設け、継続して硫黄定量について検討を行っている。

5.7 分析方法

燃焼-中和滴定法 (JIS G 1281-1973) (5.1 法)

試料を酸素ガス気流中で高温に熱し、全硫黄を酸化して二酸化硫黄などとし、これを過酸化水素水に吸収させて硫酸とし、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。

燃焼-沈殿滴定法 (5.2 法)

試料を酸素ガス気流中で高温に熱し、全硫黄を酸化し

て二酸化硫黄などとし、これを過酸化水素水-イソプロピルアルコールに吸収させて硫酸とし、アルセナゾ III を指示薬として酢酸バリウム標準溶液で滴定する。

燃焼-ヨウ素滴定法 (JIS G 1215-1969) (5.3 法)

試料を酸素ガス気流中で高温に熱し、全硫黄を酸化して二酸化硫黄とし、これを塩酸溶液に吸収させ、ヨウ化カリウム-澱粉を指示薬として、ヨウ素酸カリウム標準溶液で滴定する。

燃焼-電量法 (JIS H 1151-1973) (5.4 法)

試料を酸素気流中で燃焼させ、発生した硫黄酸化物を、あらかじめ一定の pH に設定した過酸化水素水-硫酸ナトリウム溶液に吸収させる。このとき増加した水素イオン量を中和するのに必要な当量のアルカリを電気分解によって生成させるために消費する電気量を測定する。

燃焼-電気伝導法 (5.5 法)

試料を酸素ガス気流中で高温に熱し、全硫黄を酸化して二酸化硫黄などとし、これを希硫酸-過酸化水素溶液に吸収させ、電気伝導度の変化を測定する。

燃焼-メチレンブルー呈色光度法 (5.6 法)

試料を酸素気流中で燃焼し、生成した二酸化硫黄を常温でシリカゲルに吸着させ、次に高温で水素を通して二酸化硫黄を脱着させる。石英を詰めた反応管を通して二酸化硫黄を硫化水素に変換し、これを吸収液に捕集した後 p-アミノジメチルアニリンと塩化第二鉄を加えてメチレンブルーを生成させ、665 nm の吸光度を測定する。

同位体希釈質量分析法 (5.7 法)

試料を塩酸、硝酸の混酸と少量のフッ化水素酸で分解しスパイクを加え、硝酸を除去した後還元蒸留し、発生する硫化水素を酢酸カドミウム溶液に吸収させる。硝酸銀を加え生じた硫化銀を燃焼させて二酸化硫黄とし、その同位体比を測定する。

6. ニ ッ ケ ル (Ni)

6.1 分析方法の吟味

試料 A (72.2~72.9%, $N=14$), 試料 B (73.7~74.6%, $N=12$, Inco 社分析値 72.02%) の分析結果をもとに4回にわたって分析方法が論議された。ほとんどが JIS G 1281 の滴定法を用いているが、直接滴定と逆滴定との間には差はない。国際取引きでは 0.2~0.25% の精度が必要で4けたの有効数字が必要という声もあったが、異分析所間の分析値としてはこれでもよく一致しているとみるべきで、4けたの表示は無理であろうとされた。

滴定法については、コバルト、クロムの影響、滴定の終点、標準、沈殿の洗浄 (ASTM は水で洗浄) などの

問題が論議された。ニッケル・ジメチルオキシム沈殿の溶解度が割合に大きいので、志村では滴定法の標準ニッケル溶液を試料と同様に沈殿を濾過して作り、これに基づく誤差を除いている。重量法は滴定法以上に誤差要因が多く、むずかしいという声が多かった。

理科大は、JIS による限り理論的にも 0.5% 以内の精度を望むことはむずかしいとし、その誤差要因として、沈殿の熟成 (JIS は 30 分間であるが、3時間以上放置必要)、アルコールを多量に加えた時の沈殿の溶解度、試料分解後5種A濾紙を通過した微細固形物、ガラス濾過器の目のばらつき、滴定液の温度、滴定速度などを挙げた。同所はこれらをもとに検討を進め、後に精密重量法を確立した (Appendix II. 6.1.2 参照)。

TABLE 32 Comparison in determination of nickel in JAERI standard samples between steel maker and others

Lab.	R 1			R 2			R 3			R 6		
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
Steel maker	72.33	0.3	7	73.93	0.2	7	73.87	0.2	7	68.68	0.2	7
Others	72.40	0.6	7	73.87 (73.89)	0.2 (0.5)	5 (7)	73.80	0.3	7	68.54	0.3	7
All	72.36	0.5	14	73.90	0.2	12	73.84	0.3	14	68.61	0.3	14

Lab.	R 4			R 9			Notes
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	
Steel maker	71.80	0.5	7	49.25 (49.24)	0.3 (0.8)	5 (7)	1) R 1, R 2, R 3 and R 6 were analyzed in May 1972. R 4 and R 9 were analyzed in September 1973. 2) $\bar{X} = \sum \bar{x}/N$ where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories. 3) Values in parentheses include rejected values.
Others	71.88	0.6	9	49.28	0.3	11	
All	71.86	0.5	16	49.28	0.3	16	

志村は同所の国際取引分析の経験に基づく試料Aの分析結果を報告し (No. 114), 重量法 (2時間乾燥, 1時間放冷)-EDTA 滴定法-電解重量法の分析値間に有意差はなく, 誤差要因は沈殿を分離するまでの段階にあると説明した。

重量法については, 沈殿の溶解度の他にガラス濾過器 (No. 4, JIS では更に粗い No. 3) の目の粗さが一定しないことが沈殿の熟成と共に問題になっていたが, 東芝総研は濾液に残存するニッケル・ジメチルグリオキシム塩をクロロホルムに抽出してニッケルを光度定量し, これを加算する方法を提案した (6.2 法)。

後に理科大は, ガラス濾過器 (No. 4) の濾過板はひょう量中に 0.5 mg 程度重くなり, 一方アンモニアで二酸化ケイ素が溶けて 0.5 mg 程度軽くなると報告し, これらに基づく誤差をカウンターポイズ方式で除いた。また, 濾過一晚放置後, 濾洗液 500 ml からニッケル 30 μ g を抽出光度定量し (ニッケル含有率 0.1~0.2% に相当), 加算している。

6.2 R 標準試料分析結果とそのグループ間比較

鉄鋼メーカー7分析所とその他の分析所に2分して全試料の分析値を比較してみた (TABLE 32)。

R1~R3, R6 の分析時点では鉄鋼メーカーに比べ他の分析所の値は若干低く, 変動係数も2倍程度あったが, R4, R9 を分析した時には差はなくなったと言える。

用いた分析方法はほとんど JIS の滴定法であり, 共通試料で練習を行ったにもかかわらず, R1~R3, R6 の分析時点では鉄鋼メーカー以外の分析所の習熟度はなお不十分だったともみられる。

6.3 分析値の方法間の差

JIS 滴定法には直接滴定法と逆滴定法とがあるが, ほとんどが前者を用いており, 後者は2分析所が用いたに

過ぎない。また重量法も1あるいは2分析所に過ぎず, 方法間の差を厳密に検定することはできなかった。

6.4 分析方法

6.1 法及び 6.3 法は JIS 法であり, 分類A合金を対象に制定された。分類 B, C, D 各合金については試料分解法などを変更して用いられた。ここでは原法の要旨を記すが, 詳細は Appendix II の「まえがき」の9や分析法本文を参照されたい。

ジメチルグリオキシム重量法 (JIS G 1281-1973) (6.1 法)

試料 0.5 g 又は 1.0 g を塩酸, 硝酸及び過塩素酸で分解し, 濾過する (5種A濾紙)。この溶液の 1/10 容を分取し, 酒石酸存在下弱アルカリ性からニッケル・ジメチルグリオキシムを沈殿させ, ガラス濾過器 (G3) で濾過し, 温水で十分に洗浄した後質量をはかる。

ジメチルグリオキシム重量光度併用法 (6.2 法)

試料を硝酸, フッ化水素酸で分解し, クエン酸とホウ酸を加え, アンモニア水で pH を調節した後, ジメチルグリオキシムを加えてニッケルを沈殿させ, 濾過する。沈殿を乾燥して質量をはかり主ニッケル量を求める。濾液を分取し, クロロホルムと振り混ぜ, 有機相の 375 nm の吸光度を測定して残留ニッケル量を求める。両者の和を算出する。

ジメチルグリオキシム沈殿分離-EDTA 滴定法 (JIS G 1281-1973) (6.3 法)

試料 0.5 g 又は 1.0 g を塩酸, 硝酸及び過塩素酸で分解し, 濾過する (5種A濾紙)。この溶液の 1/10 容を分取し, 酒石酸存在下弱アルカリ性からニッケル・ジメチルグリオキシムを沈殿させ, 濾過し (5種A濾紙), 温水で十分に洗浄する。沈殿を希硝酸に加熱溶解し, 煮沸してジメチルグリオキシムを分解する。pH 4~5 とし, 煮沸直前まで加熱し, Cu-PAN を指示薬として直ちに EDTA 標準溶液で滴定する (直滴法)。あるいは, EDTA を過剰に加えておき, EBT を指示薬として亜鉛標準溶

液で滴定する（逆滴定法）。

7. クロム (Cr)

7.1 分析方法の検討

共通試料Aの分析結果から、JISの直接滴定法と逆滴定法とを比較した。前者が後者より高値を与えるという見方もあったが、わずかに2分析所の値では結論がでなかった。東芝総研は重クロム酸カリウムで逆滴定したが (No. 73), これは後に三金も用いた (Appendix II, 7.1.4 参照)。チタンの沈殿が共存するまま滴定して差支えなしとされた。

7.2 R1~R3, R6 の分析

鉄鋼メーカーとその他に分けて比較した。それぞれの平均値はよく一致していたが、鉄鋼メーカー分析値間のばらつきが非常に小さいことが注目された (TABLE 33)。4試料を通じて4分析所に系統誤差とみられるものがあったが、調査したデータからは原因がつかめなかった。

7.3 R4, R9 の分析

R1~R3, R6 の分析から1年後に実施されたが、鉄

TABLE 33 Comparison in determination of chromium in JAERI standard samples between steel maker and others

Lab.	JAERI-R 1			JAERI-R 2			JAERI-R 3			JAERI-R 6		
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
Steel maker	13.05	0.6	7	15.44	0.4	7	16.90	0.4	7	17.74	0.1	7
Others	13.07 (13.02)	1.1 (1.5)	7 (8)	15.49 (15.45)	0.3 (0.9)	7 (8)	16.91 (16.87)	0.8 (1.0)	7 (8)	17.76 (17.69)	0.9 (1.5)	7 (8)
All	13.06	0.8	14	15.46	0.6	14	16.90	0.6	14	17.74	0.7	14

Lab.	JAERI-R 4			JAERI-R 9			Notes
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	
Steel maker	13.67	0.7	7	21.55	0.4	7	1) R 1, R 2, R 3 and R 6 were analyzed in May 1972. R 4 and R 9 were analyzed in September 1973. 2) $\bar{X} = \sum \bar{x}/N$ where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories. 3) Values in parentheses include rejected values.
Others	13.59 (13.65)	0.5 (1.3)	8 (9)	21.44	0.6	10	
All	13.63	0.8	15	21.48	0.5	17	

TABLE 34 Comparison of titrimetric methods used for determination of chromium in JAERI standard samples

Method	JAERI-R 1			JAERI-R 2			JAERI-R 3			JAERI-R 6		
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
JIS-direct	13.07	1.1	5	15.45	0.5	5	16.86	0.9	5	17.78	0.6	5
JIS-indirect	13.06 (13.01)	0.8 (1.3)	7 (8)	15.46 (15.43)	0.3 (0.8)	7 (8)	16.90 (16.86)	0.7 (0.9)	7 (8)	17.72 (17.62)	0.8 (1.4)	7 (8)
Toshiba-indirect	13.05	—	2	15.46	—	2	16.90	—	2	17.72	—	2
All	13.06	0.8	14	15.46	0.6	14	16.90	0.6	14	17.74	0.7	14

Method	JAERI-R 4			JAERI-R 9			Notes
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	
JIS-direct	13.64 (13.71)	0.7 (1.6)	5 (6)	21.55	0.3	6	1) JIS-direct: titration of Cr(VI) with Fe(II) JIS-indirect: titration of excess Fe(II) with Mn(VII) Toshiba-indirect: titration of excess Fe(II) with Cr(VI) 2) $\bar{X} = \sum \bar{x}/N$ where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories. 3) Values in parentheses include rejected values.
JIS-indirect	13.64	0.8	8	21.46	0.6	9	
Toshiba-indirect	13.57	—	2	21.40	—	2	
All	13.63	0.8	15	21.48	0.5	17	

R4 の鉄は 0.1% 程度で、その定量法は 1 年余にわたって検討された。最初共通試料 H (インコ 713C) を通じて検討されたが、一致した結果が得られないので、単純な組成の試料 G (ニッケルクロム合金) も検討に用いられた。

定量法としては *o*-フェナントロリン光度法が多用された。モリブデンが存在すると誤差を与えるので、水酸化物沈殿 (日ス, No. 193), イオン交換 (東芝総研, No. 252, 8.6 法) の分離法が用いられ、それぞれ各所で追試された。日ス法は後に沈殿分離にさきだち MIBK 抽出を行う方法に改められたが (No. 285), MIBK・酢酸アミル抽出を行う同様の方法が三金からも提案された (No. 286)。日ス法, 三金法は 8.3 法として取りまとめられた。

原研提案の 8.4 法の特徴は、上記 2 法のように水酸化物沈殿・分離を行わないことである。この方法による試料 G の分析値が他とよく一致しているにもかかわらず、試料 H では低値が得られ、モリブデンの影響ではないかと考えられた。この傾向は硝酸が存在する時顕著で、MIBK 抽出前に硝酸を完全に除いておかねばならないことがわかった。

MIBK 抽出分離後チオシアン酸光度法 (日特, No. 358, 8.5 法) も用いられた。

共同分析には用いられなかったが、三電から有機相発色チオシアン酸光度法 (No. 357)¹³⁾ が紹介され、住金はこの方法と日ス旧法及び 8.5 法を比較検討した (No. 381)。

8.4 R4 の分析

光度法 4 法で 17 カ所が分析を行った。分析値は方法間の差もなく、変動係数 4% は満足すべきものであった。

8.5 分析方法

主成分鉄の定量には 8.1 法と 8.2 法が、0.1% レベルの鉄 (インコ 713C) の定量には 8.3 法～8.6 法が用いられた。なお 8.1 法は分類 A 合金を、8.2 法は分類 B 合金を対象としたものであり、他の合金の分解法については Appendix II 「まえがき」の 9 を参照されたい。

水酸化物沈殿分離-重クロム酸カリウム滴定法 (JIS G 1281-1973) (8.1 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸を加えて

白煙処理を行いクロムを酸化し、塩酸を加えてクロムを揮散除去する。塩類を水に溶かし、アンモニアで鉄を水酸化物として沈殿させてニッケル、クロムなどから分離する。希塩酸溶液とし、塩化第一スズで鉄を還元し、塩化第二水銀、硫酸とリン酸の混酸を加え、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

イオン交換分離-EDTA 滴定法 (8.2 法)

試料を塩酸、フッ化水素酸、過酸化水素で分解し、陰イオン交換を行ってチタンなどを吸着除去する。その流出液を過塩素酸白煙処理してクロムを酸化し、陽イオン交換を行ってアルミニウム、鉄などを吸着させ、希フッ化水素酸で溶離する。溶出液を硫酸で白煙処理をしてフッ素を除き、EDTA を過剰に加え、キシレノールオレンジを指示薬として亜鉛標準溶液で滴定する。フッ化ナトリウムを加えて遊離する EDTA を亜鉛標準溶液で滴定してアルミニウムを定量し、差から鉄を算出する。

MIBK 抽出・水酸化物沈殿分離-*o*-フェナントロリン光度法 (8.3 法)

試料を塩酸、硝酸、フッ化水素酸で分解し、6 M 塩酸溶液からメチルイソブチルケトン (MIBK) で鉄を抽出する。水と希塩酸で逆抽出し、塩基性にして鉄を沈殿分離した後、分取液に酢酸アンモニウム、ヒドロキシルアミン、*o*-フェナントロリンを順次加えて呈色させ、510 nm の吸光度を測定する。

MIBK 抽出分離-*o*-フェナントロリン光度法 (8.4 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、6 M 塩酸溶液からメチルイソブチルケトン (MIBK) で鉄を抽出する。水で逆抽出し、塩酸ヒドロキシルアミンを加えた後 pH を 4 に調節し、*o*-フェナントロリンを加えて呈色させ、510 nm の吸光度を測定する。

MIBK 抽出分離-チオシアン酸光度法 (8.5 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、塩酸溶液から鉄をメチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出分離し、水で逆抽出する。この溶液を硫酸で処理後鉄チオシアン酸錯体を生成させ、500 nm の吸光度を測定する。

イオン交換分離-*o*-フェナントロリン光度法 (8.6 法)

試料を塩酸、フッ化水素酸、過酸化水素で分解し、塩酸濃度を 9 M とし陰イオン交換カラムに通し、鉄、コバルトなどを吸着させる。希塩酸で溶離した後、酒石酸、アスコルビン酸、*o*-フェナントロリンを加えて呈色させ、510 nm の吸光度を測定する。

9. モリブデン (Mo)

9.1 数%モリブデンの定量

9.1.1 分析方法の開発確立

共通試料 A, B による予備検討で提案された定量法はいずれもこん跡モリブデンを対象とする光度法であったので、モリブデンをそれぞれ 4.5%, 9% 含む R4, R9

の分析にさきだち改めてこれらを定量するのにふさわしい分析方法の開発確立あるいは習熟が望まれた。しかし各所では光度法が多用されており、重量法、滴定法の適用はそれ程容易ではなかった。1950年代後半 NBS が同種の標準試料を作製した当時のレポートが紹介され (No. 334)¹⁴⁾、再三にわたって部会長から努力するようという要望があった。検討は試料 H 及び F を通じて行われた。

まず原研がイオン交換分離-過マンガン酸カリウム滴定法を提案した。これは後に改良されて 9.3 法となった。三金は若干異なるイオン交換分離を行った後オキシ重量法を適用した (9.2 法)。三金は硫化物沈殿分離後過マンガン酸カリウム滴定を行う方法も確立した (9.4 法)。神鋼は α -ベンゾインオキシム沈殿と水酸化物沈殿分離を行った後この滴定法を用いた (9.5 法)。東芝総研は原研と同じ分離を行った後過酸化水素を用いる低感度光度法を適用した (9.9 法)。石川島は α -ベンゾインオキシム沈殿分離-酸化重量法 (JIS G 1218) を適用した。

9.1.2 分析方法の吟味

共通試料 (H, F) 分析結果などをもとに論議された。

9.1.1 に記した分析法を用いたのは 5 及び 6 分析所であった。他の分析所 (8 及び 11 分析所) は JIS の分離 (9.6 法, 9.7 法) あるいは非分離 (9.8 法) のチオシアン酸光度法を用いた。

重量法・滴定法が 2~5 g の試料を取っているのに対し、これらの光度法では試料を 0.1 g はかり取り、その 1/10~1/40 で定量している。光度法自身の精度が重量法や滴定法に劣ることは言うまでもないが、希釈分液して定量した場合は空試験値の変動や汚染に基づく誤差の拡大も懸念される。分離を行わずに定量を行う (9.8 法) 所がほとんどであったが、吟味の段階では二、三を除き処方が提出されていないので、例えば呈色に必要なと言われる鉄の添加量や検量線の作成方法などの詳細はわからなかった。JIS 法をもとに各所各様に吟味・検討されたものと考えられる (Appendix II の 9.8 法はその一例である)。共通試料分析結果からは重量法や滴定法との間に差があるとは言えなかった (TABLE 36)。また、神鋼が行った 9.5 法、9.6 法、9.8 法、原子吸光法の比較実験

結果 (No. 320) でも方法間に明らかな差はなかった。

重量、滴定、光度の 3 法のほか原研で検討していた同位体希釈質量分析法が確立されたので、R 4, R 9 の分析は原理の異なる 4 法で実施し、結果を比較吟味して表示値を決めることにした。

9.1.3 R 4, R 9 の分析

3 分析所の値が異常と認められ再分析を行った。全体に満足すべき結果であったと判断され、共同分析値 ($N=20$) がそのまま取りまとめられた。約 2/3 の分析所が光度法を用いた。重量法・滴定法とくらべばらつきは大きい、平均値はこれらとよく一致している (TABLE 36)。重量法でも 9.1 法のひよう量値は 30 mg 程度であり、結果とは別に問題がある。

同位体希釈質量分析法分析値は、R 4 は共同分析値とよく一致していたが R 9 は 1% 近く低い。

9.2 こん跡モリブデンの定量

9.2.1 分析方法の検討・整備

共通試料 A, B の分析を通じ、オキシ抽出光度法 (9.10 法) と JIS のチオシアン酸光度法が提案されていた。そのほか、東芝柳町はチオシアン酸抽出光度法 (No. 156) を提案したが、その後検討の重点が多量モリブデンの定量に移ったので、深くは追試検討されなかった。

9.2.2 チオシアン酸抽出光度法

東芝柳町から提案されたが、R 標準試料の分析に用いられなかったので Appendix II には収録しなかった。以下に概要を示しておく。

試料 1 g を混酸 (塩酸 4+硝酸 1) で分解し、過塩素酸 15 ml で白煙発生処理を行い、水 30 ml とフッ化水素酸 (1+18) 10 ml で塩類を溶かす。チオシアン酸ナトリウム溶液 (10 w/v %) 10 ml を加え、次に塩化第一スズ溶液 (2 水塩 150 g を塩酸 100 ml と水 250 ml に溶かす) 10 ml を加えて 2 分間振り混ぜる。酢酸ブチル 10 ml を正しく加えて激しく振り混ぜ、下層の水溶液を捨て、更に塩化第一スズ溶液 5 ml を加えて 1 分間激しく振り混ぜる。有機相を乾燥ろ紙でろ過し、直ちに 460 nm の吸光度を測定する。

TABLE 36 Comparison of methods used for determination of molybdenum in Inco 713 C and Hastelloy X

Method (Code No.)	Cooperative sample H			Cooperative sample F			JAERI-R 4			JAERI-R 9		
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
Gravimetric, } (9.1-9.5, Titrimetric, } 9.9)	4.43	1.2	5	9.23	1.0	6	4.47	0.9	6	9.11	0.5	7
Photometric, (9.6-9.8)	4.50	1.8	11	9.07	0.9	8	4.53	2.1	14	9.10	1.1	14
All	4.48	1.8	16	9.14	1.3	14	4.51	1.9	20	9.10	0.9	21
Isotope dilution mass spectrometry* (9.11)	(4.49)	(1.0)	(6)	(9.05)	(0.5)	(6)	(4.50)	(1.1)	(6)	(9.01)	(0.6)	(12)

$\bar{X} = \sum \bar{x} / N$ where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories.

* Determination was made in one laboratory. Values in parentheses show $\bar{x}$, repeatability and number of determinations respectively for each sample.

9.2.3 R1~R3, R6 の分析

有志分析として随時報告された2あるいは3分析所の値が取りまとめられた。方法は9.7法と9.10法であったが、R1, R3では方法間に、R2, R6では所間に大差があった。いずれも0.01%以下ということでは一致している。問題になる量ではないので、保証書には記さないことにした。

9.2.4 R5, R7, R8 の分析

鉄鋼協会の共同分析ではモリブデンは対象となっていない。2分析所がいずれも9.10法で定量したがあまりよく一致しなかった(TABLE 23)。しかし、R5に0.1%、R7に0.4%、R8に0.2%と、意外に多量のモリブデンが含まれていることは明らかなので、これらは参考値として保証書に記しておくことになった。

9.3 分析方法

各分析法の概要を次に示す。ただし、試料分解法は必ずしも各合金に適合しない。特に9.1法はJISの要旨を転載したもので、鉄鋼の分解法である。分解法についてはAppendix IIの「まえがき」を参照されたい。

α -ベンゾインオキシム沈殿分離-酸化重量法 (JIS G 1218-1969) (9.1 法)

試料を希硫酸で加熱分解後硝酸で鉄、モリブデンを酸化し、硫酸白煙を発生させる。水に溶かし、汙過後第一鉄塩でバナジウムとクロムを還元する。冷却しながらモリブデンの α -ベンゾインオキシム錯塩の沈殿を生成させ、汙別する。沈殿を500°Cで強熱して質量をはかり、これをアンモニア水で溶かして汉別し、残分を500°Cで強熱し、質量をはかる。アンモニア水処理前後の質量の差を MoO_3 としてモリブデン量を求める(換算係数0.6666)。

イオン交換分離-オキシシン重量法 (9.2 法)

試料を塩酸と硝酸で分解した後1Mフッ化水素酸溶液とし、陰イオン交換カラムを通してモリブデンなどを吸着させ、ニッケル、クロム、鉄などから分離する。混合比の異なる塩酸-フッ化水素酸溶液を順次通して他元素を溶出させ、最後にモリブデンを溶出させる。オキシシン塩として沈殿させ、ガラス汉過器でこし分け、乾燥後その質量をはかる。

イオン交換分離-過マンガン酸カリウム滴定法 (9.3 法)

試料を塩酸-過酸化水素で分解し、1Mフッ化水素酸溶液とする。陰イオン交換カラムを通し、1Mフッ化水素酸で鉄、ニッケル、クロムなどを流出させ、9M塩酸-4Mフッ化水素酸でチタンとタングステンを、4M塩酸-8Mフッ化水素酸でモリブデンを溶出させる。硫酸白煙処理後、液状亜鉛アマルガムでモリブデンを3価に還元し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

硫化物沈殿分離-過マンガン酸カリウム滴定法 (9.4 法)

試料を塩酸と硝酸で分解し、酒石酸を含む希硫酸溶液とし、加圧びん中で硫化水素ガスと反応させてモリブデ

ンの硫化物を沈殿させる。沈殿を硝酸と硫酸で溶かし、希硫酸溶液とした後液状亜鉛アマルガムでモリブデンを還元し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

α -ベンゾインオキシム沈殿分離-過マンガン酸カリウム滴定法 (9.5 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸白煙を発生させ、酒石酸及び鉄(II)存在下モリブデンを α -ベンゾインオキシム塩として沈殿分離する。沈殿を溶かし、硫酸白煙処理をした後他元素を水酸化物として沈殿させ、汉別する。汉液を硫酸酸性とし、亜鉛アマルガムでモリブデンを還元し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

α -ベンゾインオキシム沈殿分離-チオシアン酸光度法 (JIS G 1218-1969) (9.6 法)

9.1法と同様にして試料を分解し、モリブデンの α -ベンゾインオキシム錯塩を沈殿させる。硝酸、硫酸、リン酸、過塩素酸で汉紙と共に沈殿を分解し、白煙を発生させる。水に溶かして定容とし、その一定量を分取し、希硫酸溶液にチオシアン酸アンモニウム、ヨウ化カリウムを加えて呈色させ、460nmの吸光度を測定する。

水酸化物沈殿分離-チオシアン酸光度法 (9.7 法)

試料を塩酸と硝酸で分解し、過塩素酸白煙を発生させ、塩化ナトリウムでクロムを揮散除去する。リン酸アンモニウム存在下水酸化ナトリウムを加えてニッケル、鉄、ニオブなどを沈殿分離し、チオシアン酸ナトリウム、塩化第一スズを加えて生ずるモリブデン・チオシアン酸錯体の460nmの吸光度を測定する。

チオシアン酸光度法 (9.8 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解後過塩素酸の白煙処理をする。放冷後、硫酸第二鉄、チオシアン酸アンモニウム及びアスコルビン酸を加え、生成したモリブデン・チオシアン酸錯体の470nmの吸光度を測定する。

イオン交換分離-過酸化水素光度法 (9.9 法)

試料を塩酸と過酸化水素で分解し、蒸発乾固後0.5M塩酸-1.3Mフッ化水素酸溶液として陰イオン交換カラムに通し、モリブデンなどを吸着させる。3M塩酸-5Mフッ化水素酸でチタン、タングステンと共にモリブデンを溶離し、硫酸溶液として過酸化水素を加え、陽イオン交換カラムを通してチタンを吸着除去する。流出液を定容とし、330nmの吸光度を測定する。

オキシシン抽出光度法 (9.10 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸で白煙処理する。アスコルビン酸添加後pH 1.1~1.5でモリブデン・オキシシン錯体を生成させ、クロロホルムに抽出する。シウ酸溶液で洗浄後有機相の380nmの吸光度を測定する。

同位体希釈質量分析法 (9.11 法)

試料を硫酸、塩酸、硝酸、フッ化水素酸で分解し、分取液にモリブデン濃縮同位体を加える。混合液中のモリブデン同位体比を改良シングルフィラメント法で測定する。

いはクロロイン抽出光度法 (10.3 法) より若干高値を与えており、もし他法の値が正しいとすれば EDTA によるニッケルのマスキングが不十分であったためとも考えられる。分析値のばらつきは銅含有率が小さいものほど大きい。

10.3 R4, R9 の分析

R1~R3, R6 の分析から 1 年経過後に実施されたが、10.1 法が他法より高値を与える傾向に変わりはない。R4 の分析値のばらつきが大きいのは第一に含有率が低いためと考えられるが、同程度の R2 よりもばらつきが大きいのでモリブデンが影響を与えているのかも知れない。

10.4 分析方法

各分析方法の要旨は次のとおりである。ただし、分類 B, C, D 合金の試料分解法については Appendix II, 「ま

えがき」の 9 を参照されたい。

DDTC 抽出光度法 (JIS G 1281-1973) (10.1 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理後クエン酸存在下アンモニアアルカリ性とし、EDTA でニッケル、マンガンなどをマスキングして銅の DDTC 錯体を生成させる。四塩化炭素で抽出し、430 nm の吸光度を測定する。

ネオクロロイン抽出光度法 (10.2 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、クエン酸ナトリウム、塩酸ヒドロキシルアミン存在下、pH 3~4 から銅をネオクロロイン錯体としてクロロホルムに抽出し、460 nm の吸光度を測定する。

クロロイン抽出光度法 (10.3 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、酒石酸と塩酸ヒドロキシルアミン存在下 pH 5~6 から銅をクロロインのイソアミルアルコール溶液で抽出し、545 nm の吸光度を測定する。

11. タングステン (W)

11.1 分析対象合金

各種合金共通試料の分析の際数分析所がタングステンを定量した結果、0.01% 以上のタングステンを含有問題にしなければならないのはインコ 713 C (共通試料 E, F, R4) とハステロイ X (共通試料 H, R9) ということになった。いずれもモリブデンを多量に含む。

11.2 分析方法の検討整備

検討を始めてから 1 年半の時点で提案された方法は、TPAC・チオシアン酸光度法 (No. 95, No. 167), チオシアン酸光度法 (No. 297~No. 300), ジチオール光度法 (No. 280) の 3 法であり、それぞれ抽出、沈殿、イオン交換の手段で分離を行っている。検討は主として試料 F で行ったが、更にモリブデン含有率の高い試料 H でも行った。

11.3 R4, R9 の分析 (有志分析)

さして重要でないという見地から、有志分析所が分析方法に習熟し次第随時分析する形をとった。7~8 分析所が報告した分析値は R4, R9 とよく一致していた。含有率 0.057% の R4 の変動係数 11% にくらべ、含有率が 1 けた高い R9 の変動係数は 5% であった。

11.4 分析方法

エーテル抽出分離-TPAC・チオシアン酸抽出光度法

(11.1 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸、リン酸を加えて白煙を発生させ、8 M 塩酸溶液として一定量を分取する。イソプロピルエーテルで他元素を抽出分離後塩化第一スズでタングステンを還元し、テトラフェニルアルソニウムクロライド (TPAC) とチオシアン酸ナトリウムを加えた後、クロロホルムで抽出し、有機相の 400 nm の吸光度を測定する。

沈殿分離-チオシアン酸光度法 (11.2 法)

試料にニオブを加え、王水、過塩素酸及びフッ化水素酸で分解し、過塩素酸の白煙を発生させた後、塩酸、亜硫酸ナトリウム、タンニン酸を加えて煮沸し、タングステンをニオブと共沈させ分別する。沈殿を硝酸、過塩素酸、硫酸、リン酸の混酸で分解し、塩化第一スズでタングステンを還元後シュウ酸アンモニウムとチオシアン酸アンモニウムを加えてタングステンのチオシアン酸錯体を生成させ、400 nm の吸光度を測定する。

イオン交換分離-ジチオール抽出光度法 (11.3 法)

試料を塩酸、過酸化水素、フッ化水素酸で分解し、蒸発した後 1 M フッ化水素酸に溶解し、陰イオン交換カラムを通してタングステンなどを吸着させ、9 M 塩酸-2.5 M フッ化水素酸で溶離する。溶出液を硫酸で白煙処理し、塩化第一スズを加えて加熱し、タングステンを還元した後亜鉛ジチオールを加え、酢酸ブチルで抽出し、645 nm の吸光度を測定する。

12. バナジウム (V)

12.1 分析方法の検討整備

共通試料 A, B とも 0.02% 程度のバナジウムを含んでおり、日冶は JIS 鉄鋼分析法の BPHA 抽出光度法を用いて定量した。原研、東芝柳町が追試したが、原研は抽出液が黄色を呈することに疑問を持ち（本来紫色）、洗浄後吸光度を測定して約 10% 低い値を得た。その後日冶の検討で、この異常色はチタンが抽出されていた（鉄存在時のみ）ためであることがわかった。ハステロイ X (R 9) 以外にはチタンが添加されており、日冶の提案で抽出にさきだちリン酸を加えてチタンの妨害を除くことになった。動燃も独自に BPHA 抽出光度法を検討したが (No. 410)、同所の方法は R 1~R 3 の分析値を報告した時点ではなお検討の余地があると説明している。

12.2 有志による R 試料の分析

R 9 は 4 カ所が分析し比較的良好一致をみた。同じハステロイ X の試料 F にも同程度 (0.04%) のバナジウムが含まれている。規格品のインコネル 600 (R 5)、インコロイ 800 (R 7, R 8) にも同程度のバナジウムが含

まれているようであるが、1 分析所だけの報告なので、参考値にはしなかった。R 1~R 4, R 6 の分析値 (2~3 分析所) はよく一致しなかったが、0.004% を超えるものはない。

共通試料、JAERI 標準試料の分析結果を総合するとバナジウム含有率が 0.00n% のものはいずれも特製品であり、規格品の鉄基、ニッケル基合金には 0.0n% のバナジウムは不純物として含まれていると言える。

12.3 分析方法

用いられた方法は次の 12.1 法である。ただし、分類 B, C, D 合金の試料分解法については Appendix II の「まえがき」の 9 を参照されたい。

BPHA 抽出光度法 (JIS G 1221-1969 修正法) (12.1 法)

試料を塩酸と硝酸で分解し、過塩素酸白煙処理をする。過酸化水素でクロムを還元後試料液を分取し (1/10)、リン酸で鉄、チタンをマスキングし、銅存在下過マンガン酸カリウムでバナジウムを 5 価に酸化した後 BPHA・クロロホルム溶液と振り混ぜ、有機相の 530 nm の吸光度を測定する。

13. コバルト (Co)

鉄鋼分野では不純物コバルトはあまり重視されておらず、JIS ニッケルクロム鉄合金 (JIS G 4901~4904-1970) にもコバルトの規格はない。しかしその熱中性子吸収断面積は比較的大きく、また生成核種の寿命も長いので、原子炉の燃・材料中の不純物としては注目しなければならない元素である。

共同実験を始めた頃、原研では原子炉構造材ステンレス鋼の誘導線が原子炉の保守点検作業上しばしば問題になっていた。鉄基合金中のコバルトはニッケルに伴う不純物であり、特に精製したニッケルを含むステンレス鋼でない限りコバルト含有率は 0. n% レベルであった。これらのことから原子炉材料関係者から 0.01% レベルまで定量できる分析方法の開発が強く望まれた。

13.1 0.01% レベルのコバルト定量法の開発・確立

JIS ニッケルクロム鉄合金分析方法にはニトロソ R 塩光度法とクロマトグラフ分離ニトロソ R 塩光度法が採用されているが、後者は原案作成段階で追試されておらず、前者の定量下限は 0.1% である、R 標準試料のなか

にもコバルト含有率が 0.1% 以下のものがあることがわかり、1 年半にわたって分析方法の開発と確立のための共同実験を行った。

最初は共通試料 A, B (インコネル X 750) で検討を行っていたが、途中で簡単な組成のニッケルクロム合金 (試料 G: 0.007% Co) も用いた。

1 年後に出揃った分析方法は、MIBK 抽出・クペロン沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法 (日ス, 13.2 法)、ニトロソ R 塩抽出光度法 (住金, 13.3 法)、 α -ニトロソ- β -ナフトール抽出光度法 (原研, 13.4 法) の 3 法と、0.1% 以上のコバルトを対象にした JIS のニトロソ R 塩光度法 (13.1 法) であった。13.3 法と 13.4 法は、いったん生成したコバルト錯体が非常に安定であることを利用したもので、酸性にしたり、抽出液を酸やアルカリ溶液で洗うことにより他金属や過剰試薬を除去することができる。このような手段の開発により、コバルトの定量は以前にくらべて格段に容易になった。

共同検討には数%のアルミニウムを含む分類 C 合金も用いたが (試料 H)、コバルト含有率が高かったので、

TABLE 38 Comparison of methods used for determination of cobalt in JAERI standard samples

Method	JAERI-R 1			JAERI-R 2			JAERI-R 3			JAERI-R 6		
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
13.1	0.060	—	1	0.030	—	1	0.140	2.1	4	0.014	—	1
13.2	0.060	—	2	0.026	—	2	0.142	—	1	0.011	—	2
13.3	0.062	3.0	8	0.025	8.8	9	0.143	4.3	7	0.010	18	7
13.4	0.063	2.8	6	0.025	5.4	7	0.144	3.5	4	0.010	10	6
All	0.062	3.1	17	0.025	8.8	19	0.142	3.5	16	0.011	15	16

Method	JAERI-R 4			JAERI-R 9			Notes
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	
13.1	0.38	4.9	7	1.17	4.0	14	1) $\bar{X} = \sum \bar{x}/N$ where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories. 2) Results obtained by atomic absorption spectrophotometry ($\bar{X}$, C. V. %, N): R 1 (0.067, 8.7, 14), R 2 (0.028, 11, 14) R 3 (0.164, 7.9, 13), R 6 (0.012, 15, 12) R 4 (0.040, 2.2, 12), R 9 (1.20, 3.8, 13)
13.2	0.41	—	1	—	—	0	
13.3	0.40	2.5	4	1.14	—	1	
13.4	0.40	2.0	4	1.23	—	2	
All	0.39	2.4	16	1.18	4.3	17	

簡単な組成ながら含有率の低い試料Gよりもかえて好結果を得た。

13.2 R1~R3, R6 の分析

共同分析結果につき、各所各光度法の検量線の勾配、空試験値、試料量、吸光度の読みなど分析値の背景 (No. 371) が吟味検討された。その際、2 分析所の値のなかに、抽出液量の誤り、吸光度過大、分取比の誤りが各 1 件発見され、それぞれ再計算・再分析値が採用された。

13.3 R4, R9 の分析

R1~R3, R6 の分析に引き続き実施したが、さしたる問題はなかった。

13.4 分析結果の吟味

分析値を方法別にまとめて TABLE 38 に示す。R2 及び R6 試料のコバルト含有率は低く、各方法ともばらつきが大きい。13.3 法と 13.4 法が主力として用いられたが、含有率の高い R9 試料ではほとんどの分析所が JIS の 13.1 法を用いた。6 試料を通じて方法間に差はない。これらの分析値にくらべ原子吸光度法の値は全般にやや高い。

13.5 JIS のコバルト定量法に及ぼす鉄、クロムの影響

JIS 原案作成時、鉄及びクロムの影響が問題になり、結局、ニッケル、クロム、鉄存在下で検量線を作成することになった。ニッケル・クロム鉄合成溶液には 1 種用 (インコネル 600) と 2 種用 (インコロイ 800) があり、これら以外の合金試料にこの JIS を適用する場合は試料の組成に合った合成溶液を用いなければならない。これについての原案作成時の実験結果を以下に記す。

(1) コバルト 80, 160, 240, 320 μg につき鉄を 0.5 ~ 50 mg 添加し、以下原案のとおり操作して呈色さ

せると鉄 5 mg 以上で吸光度は一樣に低くなるが、10 mg 以上で一定となる。鉄を加えない場合より約 15% 低い。(JIS 原案作成分科会, 原研, No. 136)。

(2) コバルト 250 μg につき、クロム 0~12.5 mg を添加し、原案のとおり操作して呈色させると、吸光度はクロム量に比例して大きくなり、JIS 1 種合金のクロム量では 25%, JIS 2 種合金では 35% の正誤差を与えることになる (同 No. 136)。

(3) 鉄の与える負誤差、クロムの与える正誤差から単純に計算すると、1 種合金の試料液中ではコバルトは 25% 高い吸光度を、2 種合金では 20% 高い吸光度を与えるはずである。ところがコバルト単独の検量線にくらべ、1 種の合金組成の合成溶液での検量線は 4% 高い勾配を与えるに過ぎず、2 種の合金組成の合成溶液での検量線の勾配は全く変わらない。ニッケルが関与するとは考えられず、ニトロソ R 塩を介して鉄とクロムの間に酸化還元反応があってそれぞれの影響を相殺しているのかも知れない。したがって少なくとも 2 種合金試料の分析において検量線作成に合成溶液は必要でない (No. 130)。

(4) コバルト単独溶液と 1 種・2 種合金組成各溶液中での検量線の勾配は、原研のほか日立金属 (No. 132), 志村 (No. 138) でも比較した。コバルト単独での 1 μg 当たりの吸光度は、原研が 0.00216, 日立金属が 0.00212, 志村が 0.00203 であった。合成溶液中では、1 種で 3% 低く (原研は 4% 高い), 2 種でも 8% 低くなるので、検量線作成に合成溶液は必要と日立金属は主張したが、志村は 3 溶液とも検量線の勾配はほとんど変わらないと報告した。

以上のような経緯で二転三転の末、JIS では安全を図って合成溶液を用いることにしたが、当委員会ではこれについての論議は全くなかった。インコネル X 750 は JIS の 1 種と組成が似ているが、インコ 713 C は鉄がほとんどなく、ハステロイ X もクロムと鉄の

比が1種・2種と異なる。これらの検量法についてはなお検討の余地がある。

13.6 分析方法

ニトロソR塩光度法 (JIS G 1281-1973) (13.1 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸とリン酸の混酸を加えて加熱し白煙を発生させる。水で一定容にうすめ、その一部を分取し、酢酸ナトリウム及びニトロソR塩を加え、加熱してコバルトを呈色させ、次に硝酸を加えて鉄などの影響を除いて一定容とする。試薬の添加順序だけを変えてコバルトの呈色を抑えた溶液を対照に530 nm の吸光度を測定する。

MIBK 抽出・クペロン沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法 (13.2 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解後、過塩素酸白煙処理し、塩酸蒸気を吹き込んでクロムを揮散除去する。鉄、モリブデンをメチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出除去し、次にニオブ、チタン、タングステンなどをクペロンで沈殿分離した後、塩酸溶液からコバルトをチオシア

ン酸錯体として MIBK に抽出してニッケルなどの共存元素から分離する。有機物を分解後、再びコバルトのチオシアン酸錯体を MIBK に抽出し、625 nm の吸光度を測定する。

ニトロソR塩抽出光度法 (13.3 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸、リン酸の混酸を加えて白煙処理をした後、クエン酸ナトリウム存在下 pH 6.5 でコバルトのニトロソR塩錯体を生成させる。希硫酸を加えてコバルト以外の錯体を分解した後、トリ-n-オクチルアミン (TOA)-クロロホルムで抽出し、550 nm の吸光度を測定する。

α -ニトロソ- β -ナフトール抽出光度法 (13.4 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、クエン酸存在下 pH 3~4 でコバルトの α -ニトロソ- β -ナフトール錯体を生成させ、ベンゼンに抽出する。塩酸、水、水酸化ナトリウム溶液、水酸化ナトリウム-ヒドロキシルアミン溶液で順次洗浄後有機相の 410 nm の吸光度を測定する。

14. チ タ ン (Ti)

14.1 分析方法の整備

最初共通試料A及びB (インコネル X 750) で検討を行った。チタンが2% も含まれているので、JIS の過酸化水素直接光度法 (14.1 法) でも試料量を小さくすれば適用できないことはなかった。試料分解後の白煙処理の際に生ずるニオブの沈殿は別して定量したが、分離が不十分だと高値を与え、また白煙処理が長くなるとチタンも沈殿して低値を与えるという意見があった。

ニオブの影響のない方法としてジアンチピリルメタン光度法が推奨され、処方住金を作成した (14.4 法)。この方法はR9を除く全試料を通じて共同分析の主力となった。そのほか、過酸化水素による光度定量にさきだちクペロン沈殿 (14.2 法) あるいはイオン交換 (14.3 法) で他元素を除く方法も確立された。

モリブデンが9% もありチタンが極端に少ないR9試料の分析では14.4法が主として用いられたが、モリブデンの妨害で高値を得ていることがわかり、この対策として14.5法~14.8法が検討確立された (14.4 参照)。

14.2 R1~R3, R6 の分析

イオン交換分離後ジアンチピリルメタン光度法を用いた1分析所以外は14.4法と14.1法を用いた。全所の分析値の背景を調査したところ、1分析所の検量線の作成に誤りが発見され、再計算値が採用された。含有率が他の1/5のR6では2分析所が高値を得たが、いずれも試

料量が少なすぎた (1分析所の値は棄却された)。共同分析直後、他の標準試料を用いる比較法の2分析値も加えて整理したところ14.1法の値は14.4法の値より低く、かつばらつきが大きかったが (第11回専門部会議事録)、その後の検討・修正の結果最終分析値では大差はなかった (TABLE 39)。

14.3 R4 の分析

R1~R3, R6の分析1年後にR4とR9の分析を実施した。含有率がR1~R3の1/3以下であったため14.1法は適用できなかった。14.2, 14.3, 14.5の3法が各1分析所で用いられた以外は12分析所が14.4法を用いた。満足すべき結果とされた。

14.4 R9 の分析

最初、1分析所が14.6法を用いた以外すべて14.4法を用いた。チタン含有率はR4より更に低かった。他所分析値の1/3程度であった日冶、日鉱の値を“異常値”として除くと分析値の平均は0.018% (C.V.=18%)であり、これを参考値として保証書に記すことにした。

ところが、その後低値を得た日冶は水銀陰極電解でモリブデンを分離後定量し、前より更に若干低い結果を得た (No. 419)。一方、最高値を得た日スはより感度の高いチオシアン酸抽出光度法 (14.7 法) で再分析した結果、日冶・日鉱の低値に近い値を得た (No. 420)。更に日スはモリブデンをMIBKで抽出分離後14.4法で定

TABLE 39 Comparison of methods used for determination of titanium in JAERI standard samples

Method	JAERI-R 1			JAERI-R 2			JAERI-R 3			JAERI-R 6		
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
14.1	2.45	2.7	4	2.74	1.9	4	2.12	3.2	4	0.48	1.2	3
14.4	2.43	2.0	8	2.75	1.4	8	2.14	1.9	8	0.50	3.7	8
All	2.44	2.2	12	2.75	1.4	12	2.13	2.2	12	0.49	3.7	11

Method	JAERI-R 4			Method	JAERI-R 9			Notes
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N		$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	
14.2	0.72	—	1	14.4	0.004	—	2	$\bar{X} = \sum \bar{x}/N$ where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories.
14.3	0.70	—	1	14.5	0.004	—	3	
14.4	0.71	1.4	12	14.6	0.006	—	1	
14.5	0.68	—	1	14.7	0.006	—	2	
All	0.71	3.7	15	14.8	0.004	—	3	
				All	0.004 ₆	—	11	

量し (No. 461; No. 14.8 法), 同様に低値を得た. これらを総合すると, 直接ジアンチピリルメタン光度法を適用するとモリブデンに基づく吸収が加算されて正誤差を与えることは明らかであった. 最初 2 分析所が低値を得たのはモリブデンの着色液を対照に吸光度を測定してその影響をほとんど除いていたためであるが, これでも完全ではなかった. モリブデンの影響については後に日冶から詳しい検討結果が提出され, ジアンチピリルメタン量が増えるほど正誤差は大きくなるが, 14.4 法に従えば, 9% のモリブデンはチタン定量値で 0.009% 高値を与えると説明された (No. 473).

ここに至り, 大勢を占めていた高値が棄却され, モリブデンの妨害対策を講じて再分析を行うことになった.

日立 (No. 470), 動燃 (No. 476), 神鋼は日ス提案の MIBK 抽出分離法 (14.8 法) を用いた.

三金, 東芝総研 (No. 474), 原研 (No. 475) はイオン交換分離法を用いた. 三金の方法ではチタンとタングステンが分かれるが, 東芝総研, 原研の方法では両者を分離できない. 東芝総研は陰イオン交換分離後更に陽イオン交換を行ってタングステンを除いた. 原研では, 呈色の際酒石酸を加えてタングステン (1.5 mg) によるごりを防いだ.

東芝柳町も妨害対策を講じたうえで定量を行った (14.6 法).

モリブデンの妨害を除いた 10 分析所の 5 法の分析値は 0.004~0.006% の間で一致 (TABLE 39), これを参考値とすることになった.

“異常値は安易に棄却すべきではない” という教訓的な共同分析であった.

14.5 分析方法

過酸化水素光度法 (JIS G 1281-1973) (14.1 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で加熱分解し, 過塩素酸を加えて加熱し, 過塩素酸の白煙を発生させながら塩酸または塩化ナトリウムを少量ずつ加えてクロムを揮散除去す

る. 二酸化ケイ素などを分別後, この溶液の 420 nm の吸光度及び過酸化水素を加えて呈色させたときの同波長の吸光度を測定する.

クペロン沈殿分離-過酸化水素光度法 (14.2 法)

試料を塩酸と硝酸で分解し, 過塩素酸白煙処理を行ってクロムを酸化し, 塩酸を加えてクロムを揮散除去する. 塩類を塩酸に溶解し, クペロン塩としてチタンを沈殿させる. 沈殿を硫酸と硝酸で分解し, 過塩素酸白煙処理を行った後, 硫酸, リン酸及び過酸化水素を順次加え, 420 nm の吸光度を測定する.

イオン交換分離-過酸化水素光度法 (14.3 法)

試料を塩酸, 過酸化水素で分解し, 蒸発乾固後 0.5 M 塩酸-1.3 M フッ化水素酸溶液とし, 陰イオン交換カラムを通してチタンなどを吸着させる. 3 M 塩酸-5 M フッ化水素酸でタングステンを, モリブデンと共にチタンを溶離し, 硫酸溶液として過酸化水素を加え, 陽イオン交換カラムを通してチタンを吸着させ, 希硫酸で溶離して定容とし, 410 nm の吸光度を測定する.

ジアンチピリルメタン光度法 (14.4 法)

試料を塩酸, 硝酸の混酸で分解し, 硫酸白煙を発生させる. 不溶解残さは分別後硝酸, 過塩素酸, 硫酸で溶かし, 主液に合わせる. 一定量を分取し, アスコルビン酸, 塩酸及びジアンチピリルメタンを順次加えて呈色させ, 385 nm の吸光度を測定する.

イオン交換分離-ジアンチピリルメタン光度法 (14.5 法)

試料を塩酸と硝酸で分解した後, 0.9 M フッ化水素酸溶液とし, 陰イオン交換カラムを通してチタンを吸着させる. 9 M 塩酸-0.01 M フッ化水素酸溶液でチタンを流出させ, 硫酸を加えて蒸発濃縮した後, 塩酸, アスコルビン酸, ジアンチピリルメタンを順次加えて呈色させ 390 nm の吸光度を測定する.

BPFA 抽出光度法 (14.6 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し, 過塩素酸白煙処理を行い乾固近くまで蒸発する. 希塩酸溶液とし, その一

定量を分取し塩化第一スズで鉄、モリブデンを還元した後、10 M 以上の塩酸溶液からチタンを BPHA (N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン) 錯体としてクロロホルムに抽出し、有機相の 380 nm の吸光度を測定する。

水酸化物沈殿分離-チオシアン酸・TOPO 抽出光度法 (14.7 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理を行い、塩酸を加えて大部分のクロムを揮散除去する。塩基性溶液としてチタンを鉄などと共に沈殿させてモリブデン、タングステンなどから分離する。溶解して一定量を分取し、塩酸、塩化第一スズ、チオシアン酸アンモ

ニウムを加え、トリ-n-オクチルホスフィンオキシサイド (TOPO)・シクロヘキサン溶液と振り混ぜ、有機相の 420 nm の吸光度を測定する。

MIBK 抽出分離-ジアンチピリルメタン光度法 (14.8 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、約 8 M 塩酸性からメチルイソブチルケトン (MIBK) で大部分のモリブデンを抽出除去する。硝酸、硫酸、リン酸で有機物を加熱分解後硫酸白煙を発生させる。塩酸と水に塩類を溶かし希釈後一定量を分取する。アスコルビン酸で鉄などを還元した後、塩酸とジアンチピリルメタンを加えて呈色させ、385 nm の吸光度を測定する。

15. アルミニウム (Al)

15.1 分析方法の検討整備

JIS ニッケルクロム鉄合金分析方法は水銀陰極電解とクペロン沈殿で他元素を分離するので、操作が煩雑ではあるが適用性は高い。共通試料 A, B による検討の段階で、JIS と同じ分離を行った後オキシシ (15.2 法)、リン酸アルミニウム (15.3 法) による重量法や、陰イオン交換分離後 JIS 同様 EDTA 滴定する方法 (15.5 法) が提案された。これらのほか簡便な方法としてオキシシ抽出光度法 (15.4 法) が提案されたが、後にジルコニウムを除くよう改良された。

15.2 R1~R3, R6 の分析

JIS 法を中心に 5 方法で共同分析を行ったが、分析値は予想以上にばらついた。日特は JIS 法の分離にさきだちニオブを沈殿分離する操作を加えた。原研は、かねてから若干低値を得がちであったのは、15.4 法でクペロンを分解した後の残分の溶解が不十分であったためであると説明した。

15.3 R4, R9 の分析

R1~R3, R6 の分析から 1 年後に実施した。R4 は含有率高くそれにふさわしい定量法を用いることが望まれ、自信のある所だけが分析したせいか非常によく一致した結果を得た。これとは逆に含有率の低い R9 のばらつきは非常に大きかった。リン酸アルミニウム重量法のひょう量値は非常に低かったので、除外することにした。

15.4 分析結果のまとめ

JAERI 標準試料の分析値を方法別にまとめた (TABLE 40)。アルミニウム含有率が 1% 以下では光度法とくらべ精度の点で滴定法の優位性はない。

15.5 分析方法

概要次のとおり。ただし試料の分解については Appendix II の「まえがき」の 9 も参照されたい。

水銀陰極電解・クペロン沈殿分離-EDTA 滴定法 (JIS G 1281-1973) (15.1 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙を発生させながら塩酸を加えてクロムを揮散除去する。磁気水銀陰極電解で鉄などを分離した後クペロン抽出を行って他の妨害元素を除く。過剰の EDTA 標準溶液を加えた後 pH を 2.9 ± 0.1 に調節し、加熱してアルミニウムの EDTA 錯体生成を完結させ、冷却後キシレノールオレンジを指示薬としてトリウム標準溶液で逆滴定する。

水銀陰極電解・クペロン沈殿分離-オキシシ重量法 (15.2 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸白煙を発生させた後、磁気水銀陰極電解で大部分の不純物を分離し、更にクペロンで残存不純物を除去する。ギ酸酸性からクペロンでアルミニウムを沈殿分離し、これを酸に溶解した後オキシシ塩の沈殿を作り、炉過乾燥後その質量をはかる。

水銀陰極電解・水酸化物沈殿分離-リン酸塩重量法 (15.3 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理をし、塩化ナトリウムを加えてクロムを揮散させる。磁気水銀陰極電解により鉄などを電解分離し、更に水酸化物沈殿分離で他元素を除く。塩酸酸性とし、リン酸二アンモニウムを加えて煮沸し、アルミニウムをリン酸塩として沈殿させる。炉過、強熱、放冷後その質量をはかる。

クペロン抽出分離-オキシシ抽出光度法 (15.4 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸白煙処理を行った後、クペロンでニオブ、チタン、ジルコニウムなど

TABLE 40 Comparison of methods used for determination of aluminum in JAERI standard samples

Method (Code No.)	JAERI-R 1			JAERI-R 2			JAERI-R 3			JAERI-R 6			
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	
Gravimetric	(15.2)	1.21	—	1	0.76	—	1	0.48	—	1	0.42	—	1
	(15.3)	1.25	—	2	0.86	—	2	0.51	—	2	0.46	—	2
Titrimetric	(15.1)	1.21	1.9	6	0.82	2.2	6	0.51	5.8	5	0.43	7.8	6
	(15.5)	1.22	—	1	0.83	—	1	0.49	—	1	0.42	—	1
Photometric	(15.4)	1.22	—	3	0.76	—	3	0.49	—	3	0.38	—	3
All		1.22	3.2	13	0.81	5.4	13	0.50	5.0	12	0.42	9.3	13

Method	JAERI-R 4			JAERI-R 9			Notes
	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N	
Gravimetric	(15.2)	6.25	—	1	0.24	—	1
	(15.3)	—	—	—	—	—	
Titrimetric	(15.1)	6.29	0.5	7	0.27	10	7
	(15.5)	—	—	—	0.27	—	1
Photometric	(15.4)	6.26	—	1	0.25	—	3
All		6.28	0.5	9	0.26	9.9	12

Notes
1) $\bar{X} = \sum \bar{x} / N$
where $\bar{x}$ = average of two determinations in each laboratory, and N = number of laboratories.
2) Results of atomic absorption spectrophotometry ($\bar{X}$, C. V. %, N):
R 1 (1.23, 5.0, 12), R 2 (0.82, 2.1, 11),
R 3 (0.50, 7.4, 12), R 6 (0.43, 4.7, 13),
R 4 (6.36, 2.8, 13), R 9 (0.26, 10, 14)

を沈殿分離する。シュウ酸存在下 pH 5.7±0.1 で鉄、ニッケルなどをオキシ錯体としてクロロホルムに抽出除去した後、シアンイオン存在下 pH 9~10 でアルミニウム・オキシ錯体をクロロホルムに抽出する。有機相をヒドロキシルアミン溶液で洗ってマンガンを除いた後、390 nm の吸光度を測定する。

イオン交換分離-EDTA 滴定法 (15.5 法)

試料を塩酸、フッ化水素酸、過酸化水素で分解し、陰イオン交換を行ってチタンなどを吸着除去する。流出液

を過塩素酸と白煙処理してクロムを酸化し、陽イオン交換を行ってアルミニウムなどを吸着させ、希フッ化水素酸でアルミニウムを鉄と共に溶解する。溶出液を硫酸と白煙処理し、EDTA の過剰を加え、pH 5.5 付近でキシレンールオレンジを指示薬として亜鉛標準溶液で滴定し(鉄とアルミニウムの含量)、次にフッ化ナトリウムを加えて遊離する EDTA を亜鉛標準溶液で滴定してアルミニウムを求める。

16. ホ ウ 素 (B)

16.1 ppm レベルのホウ素定量の重要性

原子炉材料は中性子で照射される可能性が大きく、材料中に含まれるホウ素から生じるヘリウムの効果を考慮しなければならない。ホウ素の定量については予備検討の段階から重視されていたが、フィッシュントラック・エッチング法でヘリウム脆性の研究を行っていた原研材料物性研究室の川崎氏*は、機械的性質に及ぼすホウ素の影響について資料 (No. 147) を提出し、熱中性子炉で用いる耐熱鋼中のホウ素は ppm レベルまで問題にしなければならないと、その化学的定量の必要性を強調した。概要次のとおり。

①一般には、耐熱鋼の高温における機械的性質(降伏強さ、抗張力、伸び)はホウ素の添加によって向上する。②しかし、熱中性子に照射されると、天然に 18% 存在する ^{10}B から、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応でヘリウムとリチ

ウムが生じるため、特にヘリウムによる高温脆性が促進される。③耐熱鋼では、800~1,000°C で結晶粒界にホウ素が析出する傾向があり、この場合にはヘリウム生成量が局部的に大きくなるので、ヘリウム脆性は更に促進される。④耐熱鋼のヘリウム脆性は原子比で ppm レベルのヘリウムでも認められるので、重量比で ppm レベルのホウ素を問題にしなければならない*。

16.2 分析方法の検討整備

当初は高感度のメチレンブルー抽出光度法が有力視されたが、この方法は妨害の著しいタンタルを分離しておく必要があった。分離法として熱加水分解も話題にはなったが、結局は全所が従来からの蒸留分離法を用いた。

* 天然ホウ素の $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比は約 4 で、鉄やニッケルとホウ素との質量比とはほぼ同じである。したがって、天然ホウ素の ^{10}B のすべてが (n, α) 反応を起こせば、 a ppm (重量比) のホウ素からほぼ a ppm (原子比) のヘリウムが生成することになる。

* 現在燃料安全第 3 研究室

共通試料 A, B, E, F を分析したのは、日特・東芝柳町 (16.1 法), 原研 (16.2 法), 日ス・日冶・金材技研 (16.3 法), 住金 (16.4 法) の 7 分析所であった。

16.1 法は JIS のクルクミン法で, 16.2 法はクルクミン法でも試料の分解や呈色の異なる Hayes-Metcalf 法であった。16.3 法は JIS のキナリザリン法, 16.4 法はメチレンブルー抽出光度法で, いずれも従来から各分析所で鉄鋼その他の分析に用いられていたものであった。

原研の蒸留回収率は最初 85% であったが, 蒸留時の水の影響を除いた結果若干高くなった (No. 223)。原研は, 汚染源を少なくするために, また硝酸が呈色を妨げるので, できるだけ硫酸 (ロットによりホウ素含有率の高いものがあるので吟味したもの) のみで試料を分解するようにした。ふつう 1 時間で試料の分解はできたが, ハステロイ X では 4 時間もかかった (更に低温で試料を分解した同所の質量分析では 1 週間を要している)。これに対し他所は塩酸と硝酸の混酸で分解後硫酸とリン酸を加えた後白煙処理で硝酸を追い出している。いずれも汚染防止には十分注意が払われていることがわかった。

共同分析は拡大せず, 日常分析を通じて習熟している上記 7 分析所に限って実施することになった。共同検討開始後 2 年有余経過していた。

16.3 共同分析

R1~R9 の全試料を同時に分析した。いくつかの異常な値があったが, 吟味の結果ほぼその原因が明らかになった。日特の R1, R2 の値は報告に誤りがあり, また原研の低値は, 硫酸 (1+1) 不溶解残分中に意外に多くのホウ素が存在していたためで, これを加算すると平均的な値が得られた。東芝柳町と住金は標準溶液の調製に誤りがあり再分析を行った。

このようにして取りまとめた化学分析値は整理の結果, R4 で 1 分析所の値が棄却されたに過ぎなかった。

共同分析とは別に原研は同位体希釈質量分析法で定量を行った。 ^{10}B をスパイクにして, 蒸留分離後同位体比を測定するものである。原理的に精度・正確さが高いと考えられるので, 化学分析の結果とは別に評価すべきであるとされた。各試料とも化学分析値と非常によく一致していた。

R5, R7, R8 の分析結果は TABLE 23 にまとめられている。

分析値に方法間の差はなかった。また蒸留分離を行っているので, ばらつきは試料の組成には依存せず, 変動係数は単純にホウ素含有率に反比例している。Fig. 8 は, 現時点における最高のホウ素定量技術を示していると考えられる。70 ppm 以上のホウ素の定量では変動係数 5% 以下が期待できるが, 20~40 ppm では 10% 程度, 10 ppm では約 30%, 5 ppm では 50% 程度を覚悟しなければならない。

なお, R6 のホウ素含有率は 1 ppm 以下であったが

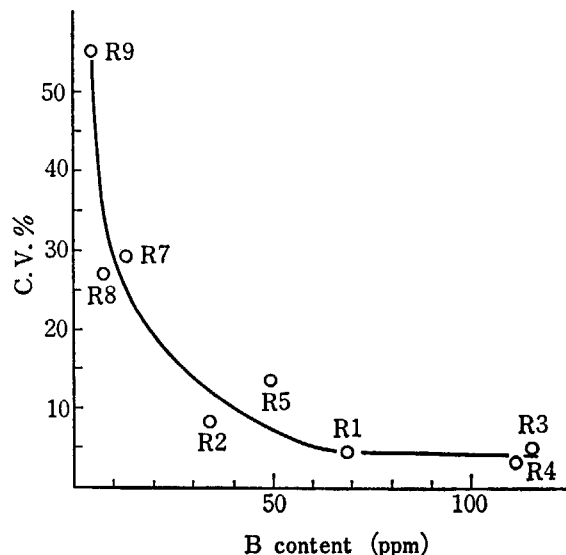


Fig. 8 Coefficient of variation of determination of boron in JAERI standard samples by distillation-photometric method
Seven laboratories participating in the cooperative analysis.

(質量分析で 0.7 ppm), 1 分析所 (0.8 ppm) の報告はあったものの化学分析による定量は非常に困難であろう。ppm レベルあるいはそれ以下のホウ素の定量で上記の精度に満足できない場合は, 同位体希釈質量分析法によらねばならない。

16.4 分析方法

蒸留分離-クルクミン光度法 (JIS G 1227-1969) (16.1 法)

試料を塩酸及び硝酸で分解し, 硫酸とリン酸を加えて蒸発脱水する。これにメチルアルコールを加え, ホウ素をホウ酸メチルとしてアルカリ溶液中に蒸留し, 鉄その他から分離する。蒸留液からメチルアルコールを揮散させた後, クルクミンでホウ素を呈色させ, 550 nm の吸光度を測定する。

蒸留分離-クルクミン光度法 (16.2 法)

石英製蒸留フラスコ内で試料を硫酸 (1+1) で加熱分解する。メタノールを加えてホウ素を蒸留分離し, 留出液はアルカリ性溶液に受ける。留出液を蒸発乾固した後塩類をクルクミン-酢酸溶液に溶かし, 酢酸-硫酸溶液を加えて 30 分間放置後エタノールで 100 ml にし, 遠心分離後上澄み液の 555 nm の吸光度を測定する。

蒸留分離-キナリザリン光度法 (16.3 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し, 硫酸, リン酸を加えて蒸発脱水する。これにメチルアルコールを加え, ホウ素をホウ酸メチルとしてアルカリ溶液中に蒸留し, 鉄その他から分離する。蒸留液からメチルアルコールを揮散させた後キナリザリンでホウ素を呈色させ, 610 nm の吸光度を測定する。

蒸留分離-メチレンブルー抽出光度法 (16.4 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し, 硫酸とリン酸の混酸を加えて加熱脱水する。メチルアルコールを添加して

ホウ素を蒸留分離し、硫酸、フッ化水素酸、メチレンブルーを加え、ジクロロエタンで抽出し、655 nm の吸光度を測定する。

同位体希釈質量分析法 (16.5 法)

ホウ素スパイク (^{10}B : 95 原子 %) 添加後試料を希硫

酸で分解し (インコ 713 C 及びハステロイ X では少量の塩酸と硝酸を加える), ホウ酸メチル蒸留法でホウ素を分離する。表面電離型質量分析計でホウ素の同位体比を測定する。

17. ニ オ ブ (Nb)

17.1 分析方法の検討整備

共同分析の対象となったのは R1~R3 (インコネル X 750) 及び R4 (インコ 713 C) であり、ニオブ含有率は前者が1%程度、後者が約2%である。

最初のうちはタンタルを含めてニオブを定量する所が多く、タンタルを添加した試料もあるので区別してニオブを定量できる方法が望まれた。

スルホクロロフェノール S 抽出光度法 (17.1 法) が日特から提案された。これについては、水相呈色光度法とくらべ、極大吸収波長は変わらず、空試験値が 80%, 検量線の勾配が 125% である以外に抽出光度法のメリットはないので、簡便な水相呈色法の方がよいのではないかという意見もあった (原研, No. 152)。また、タンタルとジルコニウムの影響につき種々論議があり、住金はフィチンを用いる沈殿分離法 (17.2 法) を提案した。

ピロガロール光度法 (17.3 法) は JIS 鉄鋼分析法の備考法をもとに日冶が提案したが、タンタルの妨害は除かれている。三金は沈殿分離の代わりにイオン交換分離を行って同様に定量した (17.4 法)。

沈殿分離後キシレノールオレンジで光度定量する方法も日特から提案された (17.6 法)。

これらの光度法、特にスルホクロロフェノール S 法が高感度過ぎて分取率が小さくなるので、低感度の過酸化水素光度法を用いることも推奨された。原研はモリブデンと共にイオン交換分離した後これで光度定量する方法を提案した (17.5 法)。

このように提案された方法は光度法ばかりであったので、重量法の適用も考えるべきではないかという声が出た。三金はイオン交換分離後クペロン酸化重量法を提案した (17.8 法)。そのほか、古河が溶液けい光 X 線分析法 (17.9 法) を提案した。

これらの方法は共通試料 A, B 及び H で検討された。

17.2 R1~R3 の分析

予備検討から2年後に実施された。2分析所が重量法を、他の 12 分析所は光度法を用いた。所間差が大きかったため、各所の検量線の勾配、空試験値、試料サイズ、吸光度の読みなどが調べられたが、特に問題になるものはなかった。これに対して重量法は、1分析所が

JIS 鉄鋼分析法 (JIS G 1231 の備考 2) を用いたが、定量値はタンタルを含むので別法で定量しなおした。もう一つの分析所は 17.3 法の分離段階で得られる沈殿を強熱後酸化物をひょう量し、別にピロガロール光度法でタンタルを、ジアンチピリルメタン光度法でチタンを定量して差し引いた。しかし、例えば R1 では試料 2 g をはかり取ってもわずかに 20 mg の五酸化ニオブが得られるに過ぎず、17.3 法で定量しなおした。東芝柳町は鉄鋼分析法 (JIS G 1231) を一部修正した沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法 (17.7 法) で定量した。

けい光 X 線分析法 (17.9 法) で定量したのは原研だけであった。

17.3 R4 の分析

R1~R3 に引き続き R4 の分析を行ったが、含有率が2倍以上高かったためか、あるいは習熟したためか、R1~R3 よりはよく一致した結果を得た。

17.4 分析方法の比較

けい光 X 線法まで含めると、R1~R3 では8方法、R4 では9方法が用いられた。4 試料分析値を方法別に比較して TABLE 41 に示す。あまりにも多岐に分かれていて方法ごとの分析値の数が少ないので、精度の比較はむずかしい。

参考までに R1~R3 の分析の際調査した分析値の背景を TABLE 42 に記しておく。前記のようにひょう量値が十分でなければ重量法でも問題があるし、あまりに感度の高い光度法でも空試験値の変動に基づく誤差が拡大されるなどの不都合が生じる。この程度の含有率のニオブの定量には過酸化水素光度法ぐらいの感度が最適ではなかろうか。

17.5 分析方法

スルホクロロフェノール S 抽出光度法 (17.1 法)

試料を塩酸と硝酸で分解し、硫酸とリン酸で白煙処理した後酒石酸を加えて塩類を溶かし、チオグリコール酸、塩酸、EDTA 及びスルホクロロフェノール S を加え、加熱してニオブ・スルホクロロフェノール S 錯体を生成させる。この錯体をジフェニルグアニジン共存下 n-ブチルアルコールに抽出し、650 nm の吸光度を測定

TABLE 41 Comparison of methods used for determination of niobium in JAERI standard samples

Sample	All	Method							
		17.1	17.2	17.3	17.4	17.5	17.6	17.7	17.9
JAERI-R 1 $\bar{X}$ (%)	0.70	0.69	0.70	0.70	0.74	0.69	0.71	0.74	0.71
C.V. %	3.7	—	—	5.8	—	—	1.2	—	—
N	18	1	3	5	1	2	5	1	1
JAERI-R 2 $\bar{X}$ (%)	0.77	0.78	0.78	0.77	0.81	0.76	0.76	0.75	0.74
C.V. %	3.4	—	—	3.6	—	—	3.8	—	—
N	17	1	2	5	1	2	5	1	1
JAERI-R 3 $\bar{X}$ (%)	1.22	1.19	1.24	1.19	1.28	1.18	1.2	1.2	1.19
C.V. %	4.8	—	—	5.0	—	—	1.6	—	—
N	16	1	3	4	1	2	4	1	1
JAERI-R 4 $\bar{X}$ (%)	2.10*	2.14	2.14	2.09	—	2.10	2.01	2.06	2.10
C.V. %	2.8	—	—	3.2	—	—	3.5	—	—
N	17	1	2	5	0	2	5	1	1

* Includes a value 2.06% obtained with method of 17.8.

TABLE 42 Information on photometric methods used for determination of niobium in JAERI-R 1

Method	Absorbance per 1 μ g Nb	Blank (Absorbance)	Sample taken and aliquot (g)	Absorbance obtained
Sulfochlorophenol S (17.1, 17.2)	~0.018	~0.17	0.5 $\times$ 2/100	~0.4
Xylenol orange (17.6)	~0.0020	~0.02	0.2 $\times$ 10/100	~0.3
Pyrogallol (17.3, 17.4)	~0.00085	~0.02	0.5 $\times$ 10/100	~0.5
Hydrogen peroxide (17.5)	~0.00037	~0.000	0.1 $\times$ 1	~0.23

する。

沈殿分離-スルホクロロフェノール S 抽出光度法 (17.2 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸及びフッ化水素アンモニウムで分解し、過塩素酸白煙処理をする。亜硫酸塩でクロムなどを還元後、フィチンを用いてニオブを沈殿分離し、硫酸、リン酸などで溶かす。酒石酸、チオグリコール酸、EDTA を含む塩酸溶液にスルホクロロフェノール S を加え、生成したニオブ錯体をイソアミルアルコールで抽出し、655 nm の吸光度を測定する。

沈殿分離-ピロガロール光度法 (JIS G 1231-1969) (17.3 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理をする。塩類を水と塩酸に溶かし、亜硫酸ナトリウムとタンニンを加え、煮沸してニオブ、タンタルを沈殿させる。沈殿をこし分け、ピロ硫酸カリウムで融解後シュウ酸アンモニウム溶液とし、pH 9~10 で亜硫酸ナトリウムとピロガロールを加えて呈色させ、430 nm の吸光度を測定する。

イオン交換分離-ピロガロール光度法 (17.4 法)

試料を塩酸と硝酸で分解した後希フッ化水素酸溶液とし、イオン交換カラムを通してニオブを他元素と分離する。ニオブを含む流出液に硫酸と過塩素酸を加えて蒸発

乾固した後、硫酸ナトリウムを加えて融解し、融成物をシュウ酸アンモニウムで溶解する。亜硫酸ナトリウム、ピロガロールを順次加え、430 nm の吸光度を測定する。

イオン交換分離-過酸化水素光度法 (17.5 法)

試料を塩酸と過酸化水素水で分解し、加熱濃縮した後 1 M フッ化水素酸に溶かす。陰イオン交換カラムに移し、1 M フッ化水素酸で鉄、ニッケル、クロムなどを流出させ、次に 9 M 塩酸-4 M フッ化水素酸でチタンとタングステン、4 M 塩酸-8 M フッ化水素酸でモリブデンを、逐次溶出させた後、7 M 塩酸-0.2 M フッ化水素酸でニオブを溶出させる。硫酸で白煙処理後、硫酸溶液に過酸化水素を加えて呈色させ、365 nm の吸光度を測定する。

沈殿分離-キシレノールオレンジ光度法 (17.6 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸及びフッ化水素酸で分解し、過塩素酸で白煙処理し、クロムを除去する。亜硫酸ナトリウムとタンニン酸を加え、煮沸してニオブを沈殿させ分別する。沈殿を硫酸アンモニウムと硫酸で白煙処理して分解し、酒石酸、EDTA を加えた後中和し、酒石酸を加えて酸性とする。アスコルビン酸とキシレノールオレンジを加え、加熱してニオブ・キシレノールオレンジ錯体を生成させ、545 nm の吸光度を測定する。

沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法 (17.7 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理を行い、クロムを酸化する。亜硫酸塩とタンニンでニオブ、タンタルを沈殿させ、アルカリ融解後、硫酸マグネシウムで再沈殿させる。灰化後フッ化水素酸と硫酸に溶かし、過酸化水素と亜硫酸塩で再びニオブ、タンタルを沈殿させ、灰化後ピロ硫酸カリウムで融解し、硫酸白煙処理を行う。シュウ酸に溶解し、一定量を分取して酒石酸存在下チオシアン酸錯体を生成させ、酢酸エチル-ベンゼン混合溶媒でこれを抽出し、390 nm の吸光度を測定する。

イオン交換分離-クペロン酸化重量法 (17.8 法)

試料を塩酸と硝酸で分解後、フッ化水素酸溶液とし、陰イオン交換カラムを通してニオブを吸着させ他元素と分離する。ニオブを含む流出液にホウ酸と酒石酸を加え、10°C 以下に冷却してクペロンを加え、生成したニオブ・クペロン塩の沈殿を乾燥、灰化した後強熱し、五酸化ニオブとしてその質量をはかる。

溶液けい光 X 線法 (17.9 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、ホウフッ化水素酸を加えて不溶解物を溶解した後内標準元素を加え、X 線を照射、試料溶液から発生するニオブ及び内標準元素の 2 次 X 線の強度を測定する。

18. タンタル (Ta)

18.1 分析方法の検討整備

JIS 鉄鋼分析方法のピロガロール光度法が用いられたが、チタンを除くため 3 回沈殿分離 (うち 2 回はタンニン使用) を行う必要があった (日治)。チタン、ニオブからタンタルを完全に分離することはむずかしく、別にチタンを定量して補正する必要があるという発言や、マラカイトグリーン光度法を検討してみてもという意見もあった。ピロガロール光度法の処方には日スのもの (No. 104) と日治 (No. 187) のものとがあったが、取りまとめたのは前者である (18.1 法)。

原研は MIBK 抽出分離-メチレンブルー抽出光度法を提案したが (No. 220)、JAERI 標準試料の分析は行わなかった。神鋼はイオン交換分離後この光度法で標準試料の分析を行った (18.2 法)。

住金はビクトリアブルー抽出光度法を提案した (18.3 法)。

これらの化学分析法とは別に原研では放射化分析法を検討した (18.4 法)。

18.2 有志による JAERI 標準試料の分析

有志による分析の結果が逐次報告され、取りまとめられた。

タンタルはニオブに随伴する不純物元素であり、したがってニオブが添加されていないインコネル 600、インコロイ 800、ハステロイ X には含まれていないと考えられていたが、2 分析所が 18.2 法と 18.3 法でこれを実証した (2 ppm 以下)。

R1, R2, R3, R4 のニオブ含有率は、それぞれ 0.7, 0.8, 1.2, 2.1% であるが、タンタル含有率はそれぞれ 0.1, 0.02, 0.3, 0.01% というように対応していない (製造所、製法が異なる)。

R1~R4 のタンタルは 5 分析所が定量値を報告したが、変動係数は R1 が 11%, R2 が 26%, R3 が 8%

というようにばらつきが大きい。R4 に至っては含有率 0.002 から 0.08% までの報告があり、所間差はいちじるしい。討議の末、化学分析法には妨害について検討不十分な面があること、一方放射化分析は 2 カ月冷却して ^{99}Mo (半減期 67 h) の影響を避けており、また ^{182}Ta の半減期その他から純度を確認していること、などから、取りあえず放射化分析法の値を採用しておくことになった。R1~R3 についても放射化分析の値を採り、その旨を明記して保証書の参考値とすることになった。

18.3 分析方法

沈殿分離-ピロガロール光度法 (18.1 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸で白煙処理を行い、クロムを酸化する。塩類を塩酸と水に溶かし、亜硫酸水素ナトリウムを加えて煮沸し、タンタルとニオブを沈殿させる。沈殿をピロ硫酸カリウムで融解し、融成物をシュウ酸アンモニウム溶液に溶かし出す。一定量を分取し、リン酸とピロガロールを加えてタンタルを呈色させ、430 nm の吸光度を測定する。

イオン交換分離-メチレンブルー抽出光度法 (18.2 法)

試料を塩酸、硝酸、フッ化水素酸で分解し、4 M 塩酸-6 M フッ化水素酸溶液として陰イオン交換カラムに通し、ニオブ、タンタルを吸着させる。6 M 塩酸-0.25 M フッ化水素酸溶液で、ニオブを溶出させ、次に 3 M 塩化アンモニウム-1 M フッ化アンモニウム溶液でタンタルを溶出させる。タンタル・メチレンブルー錯体をジクロロエタンに抽出し、硫酸-フッ化水素酸溶液で洗浄後有機相の 660 nm の吸光度を測定する。

ビクトリアブルー抽出光度法 (18.3 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸、フッ化水素酸を加えて 3.25 N 硫酸-0.8 N フッ化水素酸溶液とする。ビクトリアブルー-Bを加えて錯体を生成させ、ベンゼンに抽出する。硫酸、リン酸、フッ化水素酸、ビクトリアブルー-Bの混合液で 2 回洗浄後有機相の 630 nm の

吸光度を測定する。

放射化分析法 (18.4 法)

試料とタンタル標準を原子炉で照射後約 1 カ月間放置して短寿命核種を減衰させる。分解して 1 M フッ化水

素酸-2 M 塩酸溶液とし、ダイフロン-メチルイソブチルケトン (MIBK) を固定相にした抽出クロマトグラフィーで ^{182}Ta (半減期 115 日) を分離後、1.05~1.55 MeV の γ 線放射能の強さを測定する。

19. ジルコニウム (Zr)

19.1 分析方法の検討整備

分析に取りかかるまでに提案されたのは 19.2 法のみであったが、実際の分析に用いられたのは 6 法もある。

光度定量には、JIS の鉄鋼分析法でも用いているキシレノールオレンジ法が 3 カ所で、アルセナゾ III 法が 2 ケ所で用いられており、そのほかピロカテコールバイオレット法も用いられている。いずれも、沈殿、抽出、イオン交換等の手段で他元素を分離している。

19.2 R 標準試料の分析 (有志分析)

チタン、ニオブをかなり含む R1~R4 につき 5 分析所が随時分析を行ったが、分析値はあまりよい一致を示さなかった。含有率が低いほど変動係数は大きく、含有率 0.02% の R1 では 24% にものぼった。そこで、分析値は有効数字 1 けたに丸めて参考値とした。

各合金種別にジルコニウム含有率をみると、インコネル X750 の R1~R3 では 0.02~0.04% であったが、インコ 713C の R4 では 0.1% にものぼった。ハステロイ X の R9 については 1 分析所が 10 ppm 程度と報告している。インコネル 600 (R5, R6), インコロイ 800 (R7, R8) については報告がなかった。

19.3 分析方法

フッ化ランタン共沈分離-キシレノールオレンジ光度法 (JIS G 1232-1969 参考法) (19.1 法)

ニオブ含有鋼の分析方法として提案されたが、一般の鉄鋼分析方法としては煩雑なので参考法となっている。

クペロン沈殿及びフッ化ランタン共沈分離を行って他元素を分離後分液し (1/5), 19.4 法, 19.5 法のようにしてキシレノールオレンジで光度定量する。

TTA 抽出分離-アルセナゾ III 光度法 (19.2 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で加熱分解し、4 M 塩酸溶液からジルコニウムを 0.5 M TTA (テノイルトリフルオロアセトン)-キシレン溶液で抽出し、次に 0.2 M フッ

化水素酸-0.2 M 硝酸溶液で逆抽出する。水相を蒸発乾固し、過塩素酸と硝酸で処理後アルセナゾ III で呈色させ、665 nm の吸光度を測定する。

沈殿分離-アルセナゾ III 光度法 (19.3 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解後過塩素酸溶液とし、フッ化水素酸でケイ素を揮散除去する。亜硝酸塩と硝酸を加えて水で定容とし、ニオブの沈殿をこし分けた後溶液の一部を分取する。硝酸、尿素、アルセナゾ III を加えてジルコニウムを呈色させ、665 nm の吸光度を測定する。

イオン交換分離-キシレノールオレンジ光度法 (19.4 法)

試料を塩酸と硝酸で分解後 0.9 M フッ化水素酸溶液とし、陰イオン交換カラムに通してジルコニウムを吸着させる。9 M 塩酸-0.01 M フッ化水素酸溶液でチタンと共にジルコニウムを溶出させ、硫酸を加えて蒸発濃縮した後、チオグリコール酸とキシレノールオレンジを加え、530 nm の吸光度を測定する。

沈殿分離-キシレノールオレンジ光度法 (19.5 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸及びフッ化水素酸で分解し、過塩素酸で白煙処理後亜硫酸ナトリウムとタンニン酸を加えて煮沸し、ニオブ、タンタル、タングステンなどを沈殿させ、こし分ける。母液を加熱して再び白煙処理した後、硫酸アルミニウム、チオグリコール酸、チオ尿素存在下 2 N 硫酸酸性でジルコニウムのキシレノールオレンジ錯体を生成させ、530 nm の吸光度を測定する。

TOPO 抽出分離-ピロカテコールバイオレット光度法 (19.6 法)

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理をする。亜硝酸ナトリウムでクロムを還元し、7 M 硝酸溶液とした後ジルコニウムをトリ-n-オクチルホスフィンオキサイド (TOPO)-トルエンに抽出する。有機相の一定量に、無水エチルアルコール、ピロカテコールバイオレット、アニリンを順次加えて呈色させ、655 nm の吸光度を測定する。

V. 原子吸光法共同実験

共同実験開始当時関連する分析法としては JIS ニッケルクロム鉄合金分析方法の原案があった。希釈分液した試料液を直接噴霧し、合成標準溶液で作成した検量線を用いてインコネル 600 あるいはインコロイ 800 中のマンガ、銅、コバルト、アルミニウムの 4 元素を定量するものである。鉄鋼協会の原案検討実験には 4 分析所しか参加しておらず、時期尚早ということで結局 JIS にはならなかった。しかし当委員会の共同実験の出発の基盤となったので、Appendix I-15 にこれを記しておく（以下 JIS 原案と称する）。

共同検討はインコネル X 750 から始めたが、種々の問題に逢着したので、いったん簡単な組成のインコネル 600 に戻って検討し問題を解決した。更に組成の異なるインコ 713 C やハステロイ X にも検討を進めた。またインコ 713 C の微量鉄、インコネル X 750 の数 % 鉄の定量に適用範囲の拡大を図った。こうして分析方法・技術が整備された後、JAERI 標準試料を共同分析して

みた。

共同実験の初期の段階で、その目的が日常の検定・管理分析法の確立にあるのか、標準試料の表示値を決める参照分析にあるのかが論議された。原子吸光法の特長は操作の簡便性にあり、したがって分離を行わず直接試料液を噴霧して定量するのがこの特長を生かした使い方であろうが、複雑な組成の合金試料では当然種々の問題が出てくる。また、JIS 原案のような検量線法よりも更に簡便な標準添加法の実用化が図られるのも当然のことであろう。結果的に本共同実験は、原子吸光法の問題点を明らかにし、その有用性を実証したと言える。特に、化学分析と並行して共同実験を行い、その正確さについても評価できたことの意義は大きい。

これらを踏まえ、本編では原子吸光法による各合金分析の問題点やその解決策を共同実験経過を通して述べ、その成果として JAERI 標準試料の分析結果をまとめた。最後に原子吸光法を総括評価した。

1. 耐熱合金分析法の検討・整備

当初、マンガ、銅、コバルト、アルミニウムのほかに鉄、モリブデン、ニオブも定量できるのではないかとという声もあったが、結局検討対象となったのは鉄を含めて 5 元素であった。

1.1 予備検討

JIS 原案を、更に複雑な組成の合金の分析に適用するに当たり検討を要することは、試料分解法、標準溶液調製法、妨害の有無である。

予備検討は共通試料 A, B (インコネル X 750) で行ったが、各所の処方はまちまちであった (No. 124)。JIS 原案どおりに試料を分解するとニオブ、チタンの沈殿が生じるが、これらを分別するもの、溶解するもの、にぐりのあるまま噴霧するものと、いろいろであった。検量法では主成分のニッケル、鉄、クロムだけでなく他の元素も試料と同様に存在させて検量線を作成すべきであり、この液性も試料液に合わせる必要があるという意見があった。しかし標準溶液にチタン、ニオブを加えなくてもアルミニウムの定量に支障はないという報告もあった (No. 127)。検量法では JIS 原案のような検量線法 (8 分析所) のほかに 2 分析所が標準添加法を用いた。この方法は検量線法より簡単であるが、吸収のレスポンスがゼロの時の読みの問題があるとされた (後述)。

このように各所の処方ばまちまちで、分析結果の比較論議までには至らず、もっと簡単な組成の合金で検量法等操作条件の検討をしてみることにした。

1.2 インコネル 600 中のマンガ、銅、コバルト、アルミニウムの定量

1.2.1 共同実験内容

この共同実験の目的は原子吸光法の現状を評価すると共に問題点を知ることにより (No. 136)、2 つの共通試料が用いられた。試料 C は鉄鋼協会の JIS 原案検討の際に用いた Analyzed sample であり、試料 D は JAERI-R 5 で、いずれも化学分析値と比較することができる。JIS 原案の検量線法を必ず行うほか、できれば標準添加法も試みることにし、JIS 原案の写し、JIS K 0121-1970 (原子吸光分析方法通則) などの資料を参考とした。独立 2 回の分析値と共に、詳細な操作条件を報告し、前者で分析の現状を、後者で問題点を知ることにした。

1.2.2 測定条件

調査事項は装置、最適濃度範囲、噴霧溶液中の元素の濃度、吸収レスポンスの読み方などであった。装置により測光系その他に差異のあることから、これらの報告は徹底を欠いたが、次のようなことがわかった。

(1) 装置は日立 (3)、パーキンエルマー (5)、日本

ジャーレル(4)の3系統の機種が主として用いられている(1分析所はベックマン)。

(2) 同機種についても、測光法にはチャート、メーター、デジタルなど所間で差異があった。

(3) 吸収のレスポンスは必ずしも“吸光度”で表示されない。

(4) 装置により拡大スケールが付いたものもあり、これを用いて測光した所もあった。

(5) 同一溶液について2~3回測定した“吸光度”の変動はあまり大きくなかったが、測光の表示方式が装置ごとに異なるため、分析所相互の比較をすることはできなかった。

(6) 噴霧の際試料液の濃度が高い場合にバーナーの角度を90°曲げて感度を落としている所もあった。

1.2.3 検量法

原子吸光分析の検量法には、検量線法、標準添加法、内標準法があるが、共同実験で用いられたのは前2者である。検量線法についてはJIS原案の処方をAppendix I-15に記したが、問題点を明確にするため、標準添加法と共にその基本操作等をJIS K 0121から転記しておく(原文のまま)。

(1) 検量線法

検量線は少なくとも3種類以上の濃度の標準試料溶液について吸光度を測定し、標準物質の濃度を横軸に、吸光度を縦軸にとってグラフ用紙上にプロットして作成する(図略)。ついで、分析試料について吸光度を測定し、検量線の直線領域によって目的成分の濃度を求める。

一般に低濃度領域では良好な直線性を示すが、高濃度領域では種々の原因により曲がる。したがって定量を行う場合には直線性の良好な濃度又は吸光度の領域を使用しなければならない。

この方法では、分析試料と標準試料との組成が一致、ないしは類似していることが望ましい。組成が異なる場合には、組成の差に基づく分析誤差が、必要とする分析精度に対して無視できることを確かめておく必要がある。

(2) 標準添加法

等量の試料を数コはかり取って、これに標準物質が異なった濃度として含まれるように標準溶液を添加して溶液列を作り、それぞれの溶液について吸光度を測定し、横軸に溶液列中の標準物質濃度を、縦軸に吸光度をとってグラフ用紙にプロットし、検量線を作成する(図略)。目的成分の濃度は、検量線が横軸と交わる点から、添加標準物質濃度ゼロの点までの距離から求められる。この方法は(1)の検量線法を用いた場合に検量線が低濃度領域まで良好な直線性を保ち、かつ原点を通る場合にのみ有効で、それ以外では分析誤差を生ずる。

1.2.4 分析結果

1.2.2に述べたような測光上の問題はあったが、試料の分解、標準溶液の調製はJIS原案に統一したので、検

量線法による試料C、Dの分析は予期以上の好結果を得た(TABLE 43)。

全噴霧型バーナーで、空気-水素フレイムを用い(他所は空気-アセチレン)、マンガ、コバルトにつき異常値を得た1分析所など、原因の明らかな若干の分析値はこの集計からは除いた。

標準添加法の値は概して高く、ばらつきも大きい。初めて行った分析所も多く、測定条件や1.2.3の(2)に記したような点に問題があったとも考えられる。

アルミニウムは感度が低く、試料Cの報告された吸収レスポンス(吸光度)は有効数字1けたであった。

1.3 インコネル X750 中のマンガ、銅、コバルト、アルミニウムの定量

1.3.1 実験内容

試料A中の4元素を、試料分解法などを統一して定量し、統一しなかった場合(1.1)の結果と比較してみた。

試料分解法は討議の結果、TABLE 44に示すように統一した。

検量法は標準添加法を必須とし、できれば検量線法も試みることにした。あらかじめ標準添加法の検量操作を提示した。

独立2回の分析値のほか、詳細な操作・測定条件を報告した。

1.3.2 結果と考察

(1) 分析結果

再分析結果は4元素とも化学分析値とよく一致しており、含有率の低い銅を除き変動係数も小さかった(TABLE 43)。全分析所(13)が標準添加法で定量し、その半数(7)が標準添加法による定量も行ったが、試料C、D(1.2)にみられたような両者間の差はなかった。標準添加法が好結果を得たのは検量操作をあらかじめ提示したことのほか方法に習熟したためと思われる。

(2) 検量線法の問題点

試料分解法については統一したが、標準溶液の作り方は各所まちまちであった。JIS原案どおりニッケル、クロム、鉄だけを加えた所(3)、これにチタンを加えた所(2)、更にニオブを加えた所(1)の3つに分けられる。チタン、ニオブの加え方には、試料液同様フッ化水素酸を加えて液性を合わせている所と硫酸溶液を加えている所とがあった。

これに関連して原研は実験を行い、3種の標準溶液系列を比較した(No. 163)。ニオブ、チタンを加えた系列で検量した値(Mn, Cu, Co)はかえって他の系列(JIS原案及びこれにフッ化水素酸を加えたもの)で得た値よりばらつきが大きかった。この原因はニオブ、チタンの硫酸溶液を加えたためとも考えられ、元素の溶存状態に留意する必要があることがわかった。これについて原研は後に改めて実験し確認したが(No. 206)、標準溶液と試

TABLE 43 Results of determination of manganese, copper, cobalt and aluminum in cooperative samples by atomic absorption spectrophotometry

Sample (Calibration)		A			B	C		D		E	F	H
		Prel	(Cal)	(Add)	Prel	(Cal)	(Add)	(Cal)	(Add)			
Mn	$\bar{X}$ (%)	0.70	0.70	0.70	0.11	0.79	0.84	0.32	0.33	0.005	0.61	0.004
	C. V. %	3.1	3.0	2.0	4.7	1.9	9.0	1.6	8.2	16	2.2	—
	N	7	7	13	7	12	8	11	8	10	10	11
		(Cal=5)								(Add=9)	(Add=9)	(Add)
Cu	Chem. $\bar{X}$ (%)	0.69			0.115	0.79		0.31			0.61	
	Anal. C. V. %	1.8			0.9	1.8		3.8			1.3	
	$\bar{X}$ (%)	0.027	0.026	0.026	0.034	0.044	0.046	0.070	0.074	0.004	0.099	0.005
	C. V. %	2.1	9.1	5.8	6.2	5.9	7.9	4.5	5.4	—	6.8	—
Co	N	7	7	13	7	13	8	13	8	12	12	13
		(Cal=6)								(Add=10)	(Add=9)	(Add)
	Chem. $\bar{X}$ (%)	0.026			0.034	0.045		0.070			0.100	0.048
	Anal. C. V. %	7.6			5.6	5.8		3.5			7.9	—
Al	$\bar{X}$ (%)	0.50	0.50	0.49	—	0.097	0.097	0.136	0.142	0.010	1.03	0.217
	C. V. %	1.6	2.4	4.3	—	2.9	7.9	7.2	4.7	—	7.7	6.8
	N	7	8	13	—	10	8	10	8	12	12	13
		(Cal=6)								(Add=10)	(Add=10)	(Add)
Al	Chem. $\bar{X}$ (%)	0.49			0.067	0.094		0.136			1.00	0.208
	Anal. C. V. %	1.5			14	7.7		3.7			5.0	2.8
	$\bar{X}$ (%)	0.65	0.68	0.70	0.91	0.045	0.045	0.105	0.101	6.22	0.425	5.96
	C. V. %	6.2	1.9	8.1	5.2	13	9.1	6.1	7.9	4.2	6.0	3.8
Al	N	8	8	13	8	10	6	10	5	11	11	13
		(Cal=7)								(Add=10)	(Add=10)	(Add)
	Chem. $\bar{X}$ (%)	0.67			0.90	0.054		0.105		6.01	0.42	5.81
	Anal. C. V. %	3.7			3.0	6.1		6.5		2.2	4.6	1.1

1. Sample: A, B=Inconel X 750. C, D=Inconel 600 (D=JAERI-R 5). E, H=Inco 713 C. F=Hastelloy X
2. Calibration: Cal=Calibration curve method. Add=Standard addition method. Prel= Preliminary experiment
3. N=number of laboratories.
4. Analytical results for sample C are shown in Appendix I-14.

TABLE 44 The procedure recommended for analyzing high-temperature alloys by atomic absorption spectrophotometry

Alloy	Dissolution of sample (0.5 g)	Calibration
Inconel 600 Incoloy 800	$\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 1) 30 ml	①Standard addition method. ②Calibration curve method: prepared with synthetic solution containing Fe, Ni, Cr
Inconel X 750	HNO_3 5 ml + HCl 5 ml + HF 1 ml	Standard addition method
Inco 713 C	HNO_3 5 ml + HCl 5 ml + HF 1 ml	Standard addition method
Hastelloy X	HNO_3 5 ml + HCl 15 ml	Standard addition method

料液中のすべての元素の溶存状態を同じにすることは溶液を合成する限りむずかしく、組成の類似した標準試料あるいは Analyzed sample (定量元素の含有量は低くならない) を試料と同様に溶かし、これに定量元素の標準溶液を適当量加えるのが最良の方法であろうと報告した。

(3) 標準添加法の問題点

この方法は検量線法のような問題はないが、吸収のレスポンス (吸光度) ゼロの読みに問題がある。また、試

料を分解するのにフッ化水素酸を用いているので、ガラス容器を用いた場合の空試験が問題になった (特にアルミニウムについて)。大部分の分析所が用いたようにプラスチック容器等を用い極力このような汚染は除かねばならないとされた。また一般的に空試験には差し引けるものと差し引けないものとがあり、これに関して JIS 通則 (1.2.3 参照) が話題になったが、結論は出なかった。標準添加法は操作の簡単なことに特長があり、JIS 通則のように検量線法の検量線が原点を通る時のみ用い

うるものとすれば、あらかじめ検討しておかねばならないことになり、複雑な組成の試料の場合その利点は失われてしまう。各合金とその分解法について検量線法の検量線が原点を通るか否かの実験は行われず、これ以後の共同分析ではほとんど標準添加法が用いられた。

(3) 測定条件

装置、試料量、希釈率、測定波長、バーナーの種類と有効長、フレイム通過回数、ガスの種類と流量、波長、目盛拡大の有無、レスポンスの表示方式（メーター、チャート、デジタル）、添加量ゼロの時の吸収レスポンス（3回測定）、試料分解から測定までに用いた容器、検量線法を実施した時の標準溶液調製法など各所の測定条件が詳しく報告されたが（No. 160-1～No. 160-13）、ここでは割愛する。

1.4 インコ 713 及びハステロイ X 中のマンガン、銅、コバルト、アルミニウムの定量

1.4.1 実験内容

R4（インコ 713 C）及び R9（ハステロイ X）の共同分析にさきだち、2回にわたり共同実験を行った。両合金ともモリブデン含有率の高いことが特徴である。

(1) 試料 E（インコ 713 C）及び F（ハステロイ X）

試料（チップ）はかり取り量は 0.5 g に、試料分解法は TABLE 44 に示すように、検量法は標準添加法に、それぞれ統一した。

(2) 試料 H（インコ 713 C）

試料 E, F の共同分析実験から 1 年余り後になって、原子吸光法の現状評価と問題点の発見・説明という目的で実施した。4 元素のほかに鉄の定量を行った。

試料はすでに配布済みのディスクを各所が切削してその 0.5 g を用いた。試料分解法は規定しなかった。検量法は標準添加法とした。アルミニウム（含有率約 6%）については噴霧試料濃度を調べた。マンガン、銅については、含有率が低いため、例えば抽出-噴霧のような別法も期待された。

1.4.2 結果及び考察

(1) 試料 E 及び F

試料 E は原子吸光法検討試料として少量配布されたもので、比較する化学分析値がなかったこと及びマンガン、

銅、コバルトの含有率が低かったので（数十 ppm で、適用範囲外とされた）、あまり収穫はなかった（TABLE 43）。約 6% のアルミニウムの定量結果は化学分析値より高目の傾向がみられ、原子吸光法で求めたアルミニウム分析値は化学分析値より高いという意見が 2 分析所からあった。

試料 F については含有率も適量で、満足すべき結果であった（TABLE 43）。

(2) 試料 H

試料 E 同様、マンガン、銅の含有率は適用範囲外と判断される程低く、これに対して抽出-噴霧のような別法を試みた所もなかった。コバルトの含有率は適量であったが（0.2%）、その分析結果は化学分析値より約 5% 高かった（TABLE 43）。

アルミニウム（約 6%）の値が化学分析値より高いことについて試料 E の時と同様の論議があった。噴霧時の試料液の濃度は 12～60 $\mu\text{g Al/ml}$ であった。

試料分解法は特に規定しなかったが、硝酸 5 ml、塩酸 5 ml、フッ化水素酸 1 ml というのが平均的なもので、硝酸に対する塩酸の比率を 2～4 倍大きくした所が 4 カ所あった。

1.5 インコ 713 中の微量鉄の定量

インコ 713 合金の 0.1% 程度の鉄の定量を目的に、2回にわたって共同実験を行った。

最初は、組成の単純なニッケル-クロム合金（試料 G）を用いた。試料はかり取り量（0.5 g）、分解法（インコネル 600 と同じ）を統一し、検量は標準添加法を主とした。TABLE 45 に示すように化学分析値とよく一致する結果を得た。

次に試料 H の共同実験の際（1.4）に鉄の定量を行ったが、化学分析値より若干高い値が得られた（TABLE 45）。

更に JAERI-R4 標準試料中の鉄を定量し、ほぼ化学分析値と一致する結果を得た（TABLE 45）。

1.6 インコネル X750 中の数 % 鉄の定量

高濃度成分定量の精度・正確さを知る目的で JAERI-R3 中の鉄を定量してみた。1 分析所の異常高値（4.71%）を除いた結果は TABLE 45 に示すとおりであった。

TABLE 45 Results of cooperative analysis of high-temperature alloy samples for iron by atomic absorption spectrophotometry

Sample	$\bar{X}$ (%)	C. V. %	N
G (Ni-20 Cr)	0.085 (0.085)	8.6 (6.1)	14 (17)
H (Inco 713 C)	0.125 (0.118)	6.1 (5.0)	13 (20)
JAERI-R 4 (Inco 713 C)	0.18 _s (0.185)	5.8 (4.3)	13 ¹ (17)
JAERI-R 3 (Inconel X 750)	4.37 (4.32)	3.3 (1.8)	13 (14)

Figures in parentheses are results of chemical analysis. Standard addition method was used for calibration except for JAERI-R 4 in which calibration curve method was used at three laboratories.

2. JAERI 標準試料の分析

4 元素 (Mn, Cu, Co, Al) については，1 で述べたような検討・練習完了後，R1~R3 及び R6 の 4 試料を同時に，それから 1 年 3 カ月後に R4 と R9 を並行して分析した。微量，常量の鉄については，1.5 及び 1.6 にそれぞれ記し，その結果は Appendix I-11 にまとめた。

4 元素の定量では，試料はかり取り量（原則として 0.5 g），試料分解法（TABLE 44），検量法（標準添加法）を統一した。

4 元素の分析結果をまとめて TABLE 46 に示す。分析所別全分析値は Appendix I-11 にまとめた。R2 のマンガンで 2 分析所の値を棄却した。R2 と R4 の銅は含有率が低すぎて比較できなかったが，他はおおむね化学分析値と一致する結果が得られたと判断された。

しかし子細にみると，誤差範囲内ではあるが，練習段階から指摘されていたように概して化学分析値より高値をうる傾向がある。これはアルミニウムとコバルトで顕著であるが，標準添加法固有の問題（1.3.2）によるもの

かも知れない。変動係数を通し各元素ごとに化学分析法と比較してみよう。マンガンは化学分析法（過マンガ酸呈色光度法）が低感度で 0.01% が下限であり，この付近では原子吸光法の方が好ましいが，インコ 713 合金（鉄が少ない）以外は 0.1% の含有率である。銅は含有率が低い，原子吸光法の感度はマンガンよりも悪く，化学分析法には及ばなかった。コバルトの変動係数は化学分析とあまり変わらないが，前記のようにやや高目の値がでる。アルミニウムの化学分析法の主力は EDTA 滴定法であり，含有率 1% 以上では比べるべくもないが，アルミニウムの感度は低くても不純物含有率が割合に高いので，0.5% 以下では十分比肩できる。

全体として，化学分析に比肩しうる結果が得られたと判断されたが，このことは各合金ごとに規定した試料分解法，あるいは検量法が妥当であったことを示している。

TABLE 46 Results of cooperative analysis of JAERI standard samples for manganese, copper, cobalt and aluminum by atomic absorption spectrophotometry

Sample		R 1	R 2	R 3	R 4	R 6	R 9
Mn	$\bar{X}$ (%)	0.83 (0.82)	0.081 (0.082)	0.55 (0.54)	0.007 (<0.01)	0.63 (0.63)	0.33 (0.33)
	C. V. %	3.4 (1.9)	2.4 (4.2)	3.7 (3.1)	11 —	2.1 (2.6)	3.9 (2.5)
	N	13 12	12 (13)	13 (13)	12 (15)	12 (13)	12 (16)
Cu	$\bar{X}$ (%)	0.098 (0.097)	0.0034 (0.0031)	0.036 (0.036)	0.006 (0.0057)	0.101 (0.100)	0.043 (0.043)
	C. V. %	3.9 (4.0)	23 (9.7)	5.1 (4.7)	21 (14)	3.9 (3.6)	7.2 (6.1)
	N	13 (15)	12 (14)	13 (14)	13 (15)	14 (15)	14 (11)
Co	$\bar{X}$ (%)	0.067 (0.062)	0.028 (0.025)	0.16 (0.142)	0.40 0.39	0.012 (0.011)	1.20 (1.18)
	C. V. %	8.7 (3.1)	11 (8.8)	7.9 (3.5)	2.2 (2.4)	15 (15)	3.8 (4.3)
	N	14 (17)	14 (19)	13 (16)	13 (16)	12 (16)	13 (17)
Al	$\bar{X}$ (%)	1.23 (1.22)	0.82 (0.81)	0.50 (0.50)	6.36 (6.28)	0.43 0.42	0.26 (0.26)
	C. V. %	5.0 (3.2)	2.1 (5.4)	7.4 (5.0)	2.8 (0.5)	4.7 (9.3)	10 (9.9)
	N	12 (13)	11 (13)	12 (12)	13 (9)	13 (13)	14 (12)

* The values of respective participating laboratories are shown in Appendix I-11. Figures in parentheses are results of chemical analysis.

3. 総括評価*

原子吸光分析法は，割合に感度が高く，操作が単純で，しかも元素相互の干渉が少ない，と信ぜられ近年著しく普及した。しかしこれらの特長はいずれも相対的な

ものに過ぎないことに注意しなければならない。

機器分析法としての原子吸光法の特長は，検量法の単純さあるいは融通性 (versatility) にある。試料は大抵の場合化学処理で溶液化（均一化）されるので，検量のための標準試料も容易に合成できると考えられていた。

* 分析化学討論会（1973年，室蘭。代表発表中島篤之助）講演要旨をレポート取りまとめに当たり若干書き改めた。

すなわちハンドメイドで簡単に標準を作れるということが原子吸光法が普及した要因ではあったが、このことが結果として今日正確度についての吟味を無視あるいは軽んじる風潮を生んだように思われる。

正確度を究明するための共同実験は最近漸やく行われるようになったが、当委員会の検討が始まった頃にはほとんどその例がなく、また、耐熱合金のような複雑な組成で、しかも高濃度溶液の原子吸光法でどのような正確度が得られるかについては疑問であった。

標準試料の表示値の決定に使うことができる“独立分析法”としての資格を有しているかどうか吟味すること

が今回の共同実験の目的であった。

共同実験の結果共存するニオブ、チタンの奇妙な干渉現象が除けるような、しかも簡単な化学処理法が設定され、しかる後初めて良好な分析結果が得られた。また、良好な所間精度が得られる定量範囲が装置メーカーのマニュアル等に記されているものよりはるかに小さいことにも注目すべきである。

原子吸光分析法の普及に伴い、将来標準試料の表示値決定分析にもこの方法を独立法として用いざるを得まいと考えられる。今回の共同実験結果はそのためにも有益な知見を与えたと確信する。

VI. けい光 X 線分析法共同実験

複雑な組成のニッケル基・鉄基耐熱合金の管理・検定分析にけい光 X 線法を用いることは特殊鋼の分野では早くから行われている。この方法は、非破壊法であることのほかに、迅速簡便、熟練を要しないなどの利点を持っているが、比較法であるため標準試料は不可欠である。また耐熱合金のような複雑な組成の試料では元素相互の干渉があり、その影響の仕方も複雑である。そのため各元素について補正係数が詳しく調べられ、それを加味した計算も電子計算機で迅速に処理されるようになってきている。標準試料には NBS, BCS, JSS のほか、各社独自の試料（社内標準）が用いられている。しかしこれらの標準試料は特殊鋼から出発したもので、原子炉用耐熱合金分析の目的には必ずしも十分とは言えない。作製した 9 標準試料（5 合金）はこれらを補うだけでなく、将来開発される新しい耐熱合金の分析にも備えたものである。

標準試料をどのように利用し、どのような補正を行えば、どの程度の結果が得られるかを検討・評価しておくことは重要である。

まず、同じ組成の標準試料を用いれば、補正せずにどの程度の定量ができるかを、インコネル X 750、インコ 713 の 2 種類の合金の数元素につき調べた。専門部会の

審議が終わりレポート取りまとめの段階に入って、なお検討不十分として 2 回目の共同実験を企画実施した。それは JAERI 標準試料 (R 1~R 9) を用い、JIS G 1256-1975（鉄及び鋼のけい光 X 線分析方法）の補正法を適用してどの程度の定量ができるかをみることにし、経験のある分析所が独自の検量法で JAERI 標準試料 (R 1~R 9) の分析がどの程度できるかを調べてみることであった。

以上 2 回にわたるけい光 X 線分析法共同実験で有用な知見を得たが、そのほかに、近年注目されてきたエネルギー分散型分析装置、溶液けい光 X 線分析法についても若干の検討実験や論議があった。本編はこれらをまとめたものである。

なお、前記 JIS G 1256 のほか、次の JIS はけい光 X 線分析法の基本操作として、あるいは耐熱合金類似試料の分析法として参考になろう：

JIS K 0119-1969（けい光 X 線分析方法通則）

JIS G 1204-1966（鉄及び鋼のけい光 X 線分析方法通則）

JIS G 1254-1966（ステンレス鋼、鋁鉄、鋳鉄、炭素鋼及び低合金鋼のけい光 X 線分析方法）

1. 補正を行わない

この共同実験は共通試料 A, B の化学分析が終わり、R 1~R 3 試料の大部分の元素の化学分析結果が出揃った時点で実施した。特定のディスク試料（試料 A, B, R 4 及び東芝柳町から借用した NBS 3 標準試料）を 14 分析所間に回送して実験したので、3 カ月間を要した (47.10~48.1)。

1.1 インコネル X 750 の分析

各所に配布した R 1~R 3（インコネル X 750 類似合金）を標準試料とし、その化学分析値（47.8.31 現在）を基準に、いっさいの補正を行わずに試料 A, B の 6 元素（Si, Mn, Ni, Cr, Fe, Al）を定量してみた。試料 A, B は特定のディスクを用いた。

TABLE 47 に示すように、アルミニウム以外はほぼ化学分析値と一致する結果が得られた。ニッケルについては、結果とは別に、X 線強度と化学分析値（含有率）との間に比例関係が成立しない所があるなど問題があった。吸収係数や共存元素による 2 次励起の違いのほか、

検量線作成法が各所まちまちであることも原因と考えられた。全所にわたってアルミニウムが高値を得たのは、最初に実験を行った原研で装置の試料ホルダーのアルミニウムマスクがはげ、ディスク表面に付着汚染したためと推測された。

1.2 インコ 713 の分析

NBS 標準試料 1203~1205（インコ 713-A, B, C）を用いて R 4（インコ 713 C）の分析を試みた。R 4 試料については各所に配布したディスクと特定のディスクとを比較測定し、その結果から試料の均一性を確かめてみることにした。

NBS 標準試料には 13 元素の表示値が付いているが、含有率の低い元素（Mn, Si, Cu, W, Ta など）についてはばらつきが大きく結果を比較できなかった。クロム、モリブデン、チタン、ニオブの 4 元素につき、配布ディスクと特定ディスクの値を比較してみた。TABLE 48 に示すように、配布ディスク（13~14 個）の定量値の変動係数

TABLE 47 Results of cooperative analysis of Inconel X 750 by X-ray fluorescence method*1

Cooperative sample*2		Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Ti	Al
A	$\bar{X}$ (%)	0.25	0.67	73.1	15.2	63.0	2.84	1.22*3
	σ (%)	0.018	0.016	0.22	0.26	0.035	0.019	0.054
	C. V. %	7.2	2.3	0.3	1.7	0.6	0.7	4.4
	N	8	14	11	14	14	14	6
	$\bar{X}_{chem}$	0.25	0.69	72.5	15.1	6.31	2.85	0.67
B	$\bar{X}$ (%)	0.29	0.12	73.8	15.0	6.48	2.61	1.26*3
	σ (%)	0.056	0.007	0.21	0.14	0.074	0.040	0.097
	C. V. %	19	6.0	0.3	0.9	1.1	1.5	7.7
	N	4	8	6	8	8	8	5
	$\bar{X}_{chem}$	0.31	0.11	74.0	14.9	6.42	2.57	0.90

*1 Calibration was made with JAERI-R 1, -R 2, -R 3 (Inconel X 750). *2 Specified disk.

*3 Surface of disk was contaminated with aluminum.

TABLE 48 Result of cooperative analysis of Inco 713 by X-ray fluorescence method*1

	Cr		Mo		Ti		Nb	
	Dd*2	Ds*3	Dd*2	Ds*3	Dd*2	Ds*3	Dd*2	Ds*3
$\bar{X}$ (%)	14.3 ₆	14.4 ₅	4.51	4.53	0.66 ₄	0.66 ₉	2.06	2.06
σ (%)	0.41	0.30	0.043	0.051	0.0084	0.0066	0.031	0.026
C. V. %	2.8	2.1	0.94	1.1	1.3	1.0	1.5	1.0
N	13	13	14	14	14	14	14	14
$\bar{X}_{chem}$	13.6		4.51		0.71		2.10	

*1 Calibration was made with NBS 1203, 1204, 1205 (Inco 713-A, B, C).

*2 Disk sample distributed to participating laboratories.

*3 Specified disk sample (B-1).

は、各元素とも特定ディスクのものより若干大きい、その差が1%を超えるようなものはなく、このことは製造ディスクがかなり均一であったことを示している。定

量値は、各元素とも化学分析値とかなりよく一致しており、特定の合金の分析には組成の類似する標準試料さえあれば補正の必要はないことがわかった。

2. 補正法の検討

2.1 実験内容

第2回共同実験の主目的は JIS G 1256 の補正法の適用性を検討してみることであり、実験は2つに分けられた。

(1) 実験 A けい光 X 線法によるこの種の合金の分析経験のある所では、JIS G 1256 又はこれに準ずる各所独自の方法で JAERI 標準試料 (R 1~R 9) を分析してみた。5 分析所が参加した。

(2) 実験 B 分析経験のない所では、JAERI-R 1~R 9 を用い、JIS G 1256 に従って基準検量線を作成し、NBS その他手持ちの他の標準試料を分析してみた。10 分析所が参加した。

2.2 実験結果

全分析所の装置及び操作条件を TABLE 49 に示す。

2.2.1 実験 A

(1) 各所の補正法 日治は JIS に従い総合吸収補正係数の値は解表 9 及び 10 のものを用いた。日特は JIS を基本とし、共存元素の影響を多元連立方程式で除き定量した。東芝柳町は JIS, 解表 10 を用いた。石川島は試料を R 1~R 6, R 7~R 9 の2群に分け、独自の補正係数を使って定量した。この補正係数が発光分光分析の結果から求められている点に疑問が持たれた。三金は合金別 (R 1~R 3, R 4, R 5 と R 6, R 7 と R 8, R 9) に手持ちの Analyzed sample で検量線を作成して定量した(分析結果一覧表の d-1)、また、異種合金の Analyzed sample を一緒にして“統一検量線”を作成し、JIS 解表の補正係数を用いて検量関係の成立するものだけを定量した (d-2)。

(2) JAERI-R 1~R 9 の分析結果 試料ごとに分析結果をまとめた (TABLE 50~TABLE 58)。主成分のニッケル、クロム、鉄と、含有率1%を超えるアルミニウム、チタン、ニオブ、モリブデン、コバルトなどは数

TABLE 49 Apparatus and conditions adopted in laboratories participated

Lab.	b	c	d	e	f	h
Experimental course	B	B	A	B	B	B
Apparatus	G. E XRD-5	Rigaku Denki KG-X	Philips PW 1410	Rigaku Denki GF-SX	Rigaku Denki GF-S	Rigaku Denki KG-3
X-ray tube (Target)	G. E EA-50 (Pt)	Philips (W, Cr)	Philips (Au, Cr)	Philips (W, Cr)	Philips (W)	Philips (W)
Tube voltage and current (kV-mA)	50-30	20- 2 (Ni) 20-20 (Cr) 40-20 (Mn) 55-45 (Al) (Si)	60-20	45-30 (Mn, Cu, Al, Si) 40-20 (Co) 40-10 (Nb) (Mo) 40- 5 (Fe) (Cr) 25- 2 (Ni)	40-30 (Ti) (Mn) 45-40 (Co, Cu, Si) 35-10 (Cr) 20- 4 (Ni) 35- 4 (Fe)	45-20
Mask (mm)	Al 13×19	Cu, W 25 φ	Al, Ti 25 φ	Ti, Al 20 φ, 25 φ	Al 20 φ	Al 20 φ
Crystal	LiF plane	LiF, EDDT plane	LiF, PET plane	LiF, PET plane	LiF, EDDT plane	LiF plane
Atomosphere	Air	Vacuum	Air Vacuum	Vacuum	Vacuum	Air
Detector	S. C	S. C P. C	S. C F. C	S. C P. C	S. C P. C	S. C
Counting time (sec)	100 (Cr) 40 (Cu, Mo, Nb, Fe) 20 (Ni)	100 (Al, Si) 40 (Mn) 20 (Cr, Ni)	40 (Al, Si, W) 20 (others)	80 (Al, Si) 40 (others)	100 (Si) 40 (others)	14.5 (Mo) 26 (Nb) 15.5 (Ni) 19.5 (Mn) 19 (Cr, Cu) 20 (Co) 25 (Ti)
Element determined	Ni, Cr, Fe Cu Nb, Mo	Ni, Cr Mn Al, Si	Ni, Cr, Fe Mn, Co, Cu Nb, Mo, W Ti, Al, Si V	Ni, Cr, Fe Mn, Co, Cu Nb, Mo, Ti, Al, Si	Ni, Cr, Fe Mn, Co, Cu Ti, Si	Ni, Cr, Mn, Co, Cu Nb, Mo, Ti

EDDT: Ethylenediamine ditartrate, PET: Pentaerythritol, S. C: Scintillation Counter, P. C: Proportional Counter

in cooperative experiment for X-ray fluorescence method

i	j	k	l	m	n	p	q
A	B	A · B	A	B	B	A	B
Shimadzu VXQ-120	Toshiba AFV-202 F	Toshiba AFV-202 E	Shimadzu VXQ-120	Rigaku Denki IKF	Philips PW 1450	Shimadzu VXQ-120	Rigaku Denki GF-S
Machlett OEG-75 H (Rh)	Philips (Au) Toshiba (Cr)	Toshiba AFX-51 A (Rh)	Machlett OEG-50 (Rh)	Philips (Au, Cr)	Philips (Cr)	Machlett OEG-75 H (Rh)	Machlett OEG-75 H (Rh)
42-62	42-62 (Al) (Si) 40-30 (Ti, Mn, Cu) 40-16 (Co) 45- 6 (Nb) 20- 6 (Cr) 25- 2 (Fe) 25- 4 (Ni)	50-30	60-40	50-40 (Al, Si, Co) 50-30 (Cu) (Mn) 50-20 (Ti) 40-20 (Nb) 40- 5 (Mo) 30- 5 (Cr) 25- 5 (Fe) 20- 2 (Ni)	60-45 (Al) 50-50 (Si, Mo, Nb, Mn) 50-30 (Cr) 30-16 (Ti) 20-10 (Ni) (Fe)	40-60	50-50 (other) 40-30 (Cr) 35-15 (Fe) 30-10 (Ni)
	Cu, Al 20 φ, 25 φ	Be-Cu 22 φ	Fe 29 φ	Cu, Ti 25 φ, 25 φ	W 25 φ	30 φ	Ti 25 φ
	LiF, In-Sb EDDT	LiF, EDDT plane		LiF, PET plane	LiF, PET plane		LiF, EDDT plane
Vacuum	Vacuum	Vacuum	Vacuum	Vacuum	Vacuum	Vacuum	Vacuum
S. C P. C	S. C P. C	P. C	S. C P. C	S. C P. C	S. C P. C		S. C P. C
27.9	40	40	30	20 (Al) 10 (others)	40	40	40
Ni, Cr, Fe Mn, Co, Cu Nb, Mo, W Ti, Al, Si V, Zr	Ni, Cr, Fe Mn, Co, Cu Nb, Ti, Al, Si	Cr, Fe Mn, Co, Cu Nb, Mo, W Ti, Al, Si Ni (B course) W (A course)	Ni, Cr, Fe Mn, Co, Cu Nb, Mo, W Ti, Al, Si P, S	Ni, Cr, Fe Mn, Co, Cu Nb, Mo Ti, Al, Si	Ni, Cr, Fe Mn Nb, Mo Ti, Al, Si		Ni, Cr, Fe Mn, Co, Cu Nb, Mo Ti, Al, Si Ta

TABLE 50 Analytical results for JAERI-R 1 (Inconel X 750) by X-ray fluorescence method

%

Element	Certified value* ¹	Laboratory* ²					
		d-1	d-2	i	k	l	p
Si	0.11	0.14	0.12	0.12	0.10	0.11	0.11
Mn	0.82	—	0.86	0.86	0.90	0.82	0.82
P	0.002	—	—	—	—	0.002	0.005
S	(0.005)	—	—	—	—	0.004	0.004
Ni	72.4	—	—	72.1	—	72.6	74.4
Cr	13.0	13.0	12.5	13.1	12.8	13.0	12.5
Fe	9.12	9.35	—	9.45	9.66	9.14	9.35
Mo	—	—	—	0.03	—	0.01	—
Cu	0.097	0.10	—	0.09	0.096	0.10	0.10
W	—	—	—	0.03	—	—	—
V	—	—	—	0.01	—	—	—
Co	0.062	—	0.056	0.03	0.053	—	0.055
Ti	2.44	—	2.34	2.48	2.46	2.43	2.46
Al	1.22	1.23	1.15	1.24	1.09	1.25	1.26
Nb	0.70	—	0.71	0.73	0.74	0.70	0.70
Ta	(0.008)	—	—	—	—	—	0.035
Zr	(0.02)	—	—	0.012	—	—	0.028

*¹ Figures in parentheses are not certified but are given for information.*² Laboratory d-1 used the same kinds of standard samples for calibration. Other laboratories used various kinds of standard samples.

TABLE 51 Analytical results for JAERI-R 2 (Inconel X 750) by X-ray fluorescence method

%

Element	Certified value* ¹	Laboratory* ²					
		d-1	d-2	i	k	l	p
Si	0.075	0.08	0.10	0.08	0.086	0.08	0.073
Mn	0.082	—	0.08	0.09	0.078	0.04	0.081
P	0.001	—	—	—	—	0.002	0.004
S	(0.004)	—	—	—	—	0.005	0.005
Ni	73.9	—	—	73.2	—	73.7	74.5
Cr	15.5	15.8	15.5	15.2	15.3	15.5	15.1
Fe	6.28	—	6.38	6.31	6.42	6.21	6.08
Mo	—	—	—	0.03	—	0.01	—
Cu	0.0031	—	—	0.03	—	0.01	0.013
W	—	—	—	0.04	—	—	—
V	—	—	—	0.01	—	—	—
Co	0.025	—	0.018	—	0.006	—	0.020
Ti	2.75	—	2.59	2.79	2.74	2.70	2.71
Al	0.81	0.73	0.72	0.81	0.74	0.82	0.82
Nb	0.77	—	0.76	0.77	0.79	0.76	0.78
Ta	(0.02)	—	—	—	—	—	0.008
Zr	(0.03)	—	—	0.022	—	—	0.018

*¹ Figures in parentheses are not certified but are given for information.*² Laboratory d-1 used the same kinds of standard samples for calibration. Other laboratories used various kinds of standard samples.

TABLE 52 Analytical results for JAERI-R 3 (Inconel X 750) by X-ray fluorescence method

%

Element	Certified value* ¹	Laboratory* ²					
		d-1	d-2	i	k	l	p
Si	0.15	0.21	0.19	0.16	0.13	0.16	0.15
Mn	0.54	—	0.56	0.58	0.62	0.51	0.54
P	0.003	—	—	—	—	0.003	0.004
S	(0.005)	—	—	—	—	0.004	0.003
Ni	73.8	—	—	73.6	—	73.9	74.3
Cr	16.9	17.6	17.5	16.7	17.0	16.9	16.5
Fe	4.32	4.26	—	4.19	4.21	4.16	4.05
Mo	—	—	—	0.03	—	0.01	—
Cu	0.036	0.035	—	0.05	0.033	0.04	0.041
W	—	—	—	0.03	—	—	—
V	—	—	—	0.01	—	—	—
Co	0.142	—	0.13 ₂	0.11	0.134	—	0.14
Ti	2.13	—	2.03	2.15	2.10	2.10	2.07
Al	0.50	0.46	0.45	0.49	0.41	0.50	0.45
Nb	1.22	—	1.21	1.24	1.25	1.22	1.17
Ta	0.31	—	—	—	—	—	0.29
Zr	(0.04)	—	—	0.034	—	—	0.043

*¹ Figures in parentheses are not certified but are given for information.*² Laboratory d-1 used the same kinds of standard samples for calibration. Other laboratories used various kinds of standard samples.

TABLE 53 Analytical results for JAERI-R 4 (Inco 713 C) by X-ray fluorescence method

%

Element	Certified value* ¹	Laboratory* ²					
		d-1	d-2	i	k	l	p
Si	0.049	0.15	0.08	0.06	0.039	0.05	0.055
Mn	<0.01	—	—	0.02	—	—	0.022
P	0.003	—	—	—	—	0.006	0.007
S	(0.005)	—	—	—	—	0.002	0.005
Ni	71.9	—	—	71.4	—	71.9	70.7
Cr	13.6	13.4	13.6	14.3	14.0	13.8	13.6
Fe	0.19	0.21	—	0.27	—	0.18	0.26
Mo	4.51	—	4.45	4.52	4.53	4.43	4.54
Cu	0.006	0.013	—	0.05	—	0.01	0.004
W	(0.06)	—	—	—	—	—	0.11
V	—	—	—	—	—	—	—
Co	0.39	—	0.37	0.43	0.42	0.40	0.36
Ti	0.71	—	0.82	0.75	0.68	0.76	0.67
Al	6.28	6.35	6.40	6.36	6.35	6.28	6.33
Nb	2.10	—	2.25	2.29	2.11	2.18	2.03
Ta	(0.01)	—	—	—	—	—	—
Zr	(0.1)	—	—	0.11	—	—	0.086

*¹ Figures in parentheses are not certified but are given for information.*² Laboratory d-1 used the same kinds of standard samples for calibration. Other laboratories used various kinds of standard samples.

TABLE 54 Analytical results for JAERI-R 5 (Inconel 600) by X-ray fluorescence method

Element	Certified value* ¹	Laboratory* ²					
		d-1	d-2	i	k	l	p
Si	0.41	0.15	0.34	0.37	0.36	0.41	0.37
Mn	0.31	—	0.31	0.36	0.34	0.29	0.32
P	0.008	—	—	—	—	0.006	0.003
S	0.004	—	—	—	—	0.004	0.006
Ni	74.2	—	—	73.8	—	74.0	72.7
Cr	16.0	15.7	16.2	15.7	16.2	15.9	16.6
Fe	8.42	8.59	—	8.63	8.98	8.37	8.40
Mo	(0.1)	—	0.06	0.12	0.11	0.13	0.12
Cu	0.070	0.09	—	0.06	0.073	0.07	0.065
W	—	—	—	0.05	—	—	—
V	—	—	—	0.01	—	—	—
Co	0.14	—	0.13	0.12	0.13	0.16	0.11
Ti	0.18	—	0.22	0.21	0.19	0.19	0.19
Al	0.10	—	—	0.17	0.09	0.12	0.12
Nb	—	—	—	0.03	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	—	—	—

*¹ Figure in parenthesis is not certified but is given for information.*² Laboratory d-1 used the same kinds of standard samples for calibration. Other laboratories used various kinds of standard samples.

TABLE 55 Analytical results for JAERI-R 6 (Inconel 600) by X-ray fluorescence method

Element	Certified value* ¹	Laboratory* ²					
		d-1	d-2	i	k	l	p
Si	0.69	0.54	0.68	0.66	0.63	0.71	0.69
Mn	0.63	—	0.65	0.71	0.69	0.60	0.63
P	0.001	—	—	—	—	0.001	0.005
S	(0.006)	—	—	—	—	0.006	0.003
Ni	68.6	—	—	68.4	—	68.6	68.5
Cr	17.7	16.6	17.6	17.3	17.6	17.6	17.5
Fe	11.3	11.2	—	11.5	11.8	11.2	11.3
Mo	—	—	—	0.03	—	0.01	—
Cu	0.100	—	0.13	0.07	0.11	0.10	0.11
W	—	—	—	0.04	—	—	—
V	—	—	—	—	—	—	—
Co	0.011	—	0.021	—	—	—	0.025
Ti	0.49	—	0.46	0.52	0.50	0.51	0.46
Al	0.42	0.65	0.36	0.42	0.38	0.40	0.39
Nb	—	—	—	0.023	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	—	—	—

*¹ Figure in parenthesis is not certified but is given for information.*² Laboratory d-1 used the same kinds of standard samples for calibration. Other laboratories used various kinds of standard samples.

TABLE 56 Analytical results for JAERI-R 7 (Incoloy 800) by X-ray fluorescence method

%

Element	Certified value*1	Laboratory*2					
		d-1	d-2	i	k	l	p
Si	0.52	0.54	0.51	0.56	0.50	0.54	0.54
Mn	1.37	—	1.31	1.39	1.34	1.36	1.37
P	0.012	—	—	—	—	0.010	0.015
S	0.006	—	—	—	—	0.006	0.006
Ni	32.4	—	—	32.6	—	32.6	32.3
Cr	21.0	21.0	20.9	21.0	20.3	21.0	20.5
Fe	43.6	—	—	—	43.3	—	44.2
Mo	(0.04)	—	0.004	0.06	0.049	0.06	0.016
Cu	0.020	0.016	—	0.02	—	0.01	0.070
W	—	—	—	0.03	—	—	—
V	—	—	—	0.04	—	—	—
Co	0.29	—	0.32	0.28	0.27	0.29	0.27
Ti	0.28	—	0.28	0.28	0.29	0.32	0.30
Al	0.30	0.10	0.14	0.28	0.27	0.27	0.27
Nb	—	—	—	0.009	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	—	—	—

*1 Figure in parenthesis is not certified but is given for information.

*2 Laboratory d-1 used the same kinds of standard samples for calibration. Other laboratories used various kinds of standard samples.

TABLE 57 Analytical results for JAERI-R 8 (Incoloy 800) by X-ray fluorescence method

%

Element	Certified value*1	Laboratory*2					
		d-1	d-2	i	k	l	p
Si	0.46	0.48	0.46	0.48	0.40	0.46	0.44
Mn	1.02	—	0.93	1.03	0.99	1.02	1.01
P	0.016	—	—	—	—	0.016	0.014
S	0.005	—	—	—	—	0.005	0.006
Ni	31.6	—	—	31.7	—	31.6	31.7
Cr	20.8	20.8	20.8	20.8	20.2	20.8	20.8
Fe	44.4	—	—	—	44.3	—	43.8
Mo	(0.2)	—	0.17	0.19	—	0.22	0.17
Cu	0.21	0.22	—	0.21	0.28	0.21	0.15
W	—	—	—	0.10	—	—	—
V	—	—	—	0.02	—	—	—
Co	0.40	—	0.40	0.40	0.38	0.40	0.41
Ti	0.40	—	0.39	0.36	0.39	0.40	0.36
Al	0.53	0.36	0.40	0.55	0.51	0.60	0.57
Nb	—	—	—	0.014	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	—	—	—

*1 Figure in parenthesis is not certified but is given for information.

*2 Laboratory d-1 used the same kinds of standard samples for calibration. Other laboratories used various kinds of standard samples.

TABLE 58 Analytical results for JAERI-R 9 (Hastelloy X) by X-ray fluorescence method]

Element	Certified value*1	Laboratory*2					
		d-1	d-2	i	k	l	p
Si	0.34	0.34	0.33	0.34	0.30	0.39	0.34
Mn	0.33	—	0.32	0.32	0.34	0.30	0.32
P	0.013	—	—	—	—	0.015	0.011
S	0.002	—	—	—	—	0.001	0.001
Ni	49.3	—	—	49.4	—	49.5	49.4
Cr	21.5	21.9	22.1	21.2	21.5	21.4	21.5
Fe	17.6	18.2	—	17.0	17.6	17.2	17.5
Mo	9.10	—	8.92	9.20	9.04	9.17	9.06
Cu	0.043	0.010	—	0.01	0.059	0.08	0.044
W	(0.55)	—	—	0.57	—	0.56	—
V	(0.04)	—	—	0.01	—	—	—
Co	1.18	—	1.14	1.23	1.23	1.19	1.15
Ti	0.004	—	0.04	0.04	0.004	0.01	0.009
Al	0.26	0.08	0.12	0.26	0.23	0.26	0.25
Nb	—	—	—	0.05	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	0.006	—	—	—

*1 Figures in parentheses are not certified but are given for information.

*2 Laboratory d-1 used the same kinds of standard samples for calibration. Other laboratories used various kinds of standard samples.

TABLE 59 Interlaboratory comparison of X-ray intensity for chromium normalized with R 5

Lab.	JAERI standard sample								
	R 1	R 2	R 3	R 4	R 5	R 6	R 7	R 8	R 9
b	0.788	0.908	0.987	0.774	1.000	1.102	1.307	1.300	1.114
c	0.782	0.902	0.973	0.773	1.000	1.082	1.295	1.282	1.104
e	0.790	0.902	0.989	0.776	1.000	1.095	1.323	1.298	1.125
h	0.760	0.890	0.960	0.740	1.000	1.075	1.300	1.274	1.095
j	0.771	0.897	0.967	0.758	1.000	1.082	1.316	1.297	1.105
k	0.759	0.871	0.955	0.754	1.000	1.067	1.272	1.259	1.076
m	0.780	0.906	0.972	0.776	1.000	1.091	1.315	1.287	1.094
n	0.779	0.890	0.963	0.764	1.000	1.065	1.279	1.248	1.045
q	0.779	0.900	0.977	—	1.000	1.081	1.306	1.287	1.088
$\bar{x}$	0.776	0.896	0.971	0.764		1.082	1.301	1.280	1.094
σ	0.011	0.011	0.012	0.013		0.012	0.017	0.017	0.023
C. V. %	0.14	0.12	0.12	0.17		0.11	0.13	0.13	0.21

%の誤差で定量されている。含有率1%以下の元素は10%前後の誤差で定量されている。含有率のきわめて低いリン、硫黄などの誤差は大きい。この共同実験では成分組成のすべてがわかった試料を用いたが、未知試料につき JIS G 1256 を適用した場合の誤差は更に大きくなるものと考えられる。

2.2.2 実験 B

(1) 検量線の作成 JAERI 標準試料を用い、JIS に従って各所が検量線を作成した元素の数は、原研 6、動燃 5、日鉱 11、志村・古河各 8、東芝総研 11、東芝柳町・三電各 12、住金 11、神鋼 9 であった。

ニッケル、鉄、マンガンの検量線は曲がるものが多く、銅はニッケルの吸収のすそと重なり、補正しない

限り良好な検量線は得られなかった。

クロムにつき、各試料の X 線強度を R 5 で規準化し各所ごとに比較した結果 (TABLE 59) は、各所の試料の表面処理、装置、測定条件が異なるにもかかわらずよく一致しているとみられた。

(2) 作成した検量線による他の標準試料の分析 元素別に定量結果をまとめて TABLE 60, TABLE 61 に示す。

2.3 エネルギー分散型けい光 X 線分析装置

小形、軽量の新しい装置が市販されるようになった。分光系を含まないので、従来の分光結晶を用いる装置より X 線管と検出器の距離を短縮でき、その分だけエネルギー損失を減らせる。したがって分光結晶型のものよ

TABLE 60 Results of determination of silicon, manganese and chromium in analyzed samples by X-ray fluorescence method*

Sample	Si		Mn		Cr		%
	certified	determined	certified	determined	certified	determined	
NBS 1203 (Inco 713 A)	0.86	{0.94 ^b 0.91 ^m }	0.31	{0.35 ^m 0.32 ⁿ }	11.9 ₀	{11.9 ₃ ^b 11.6 ₀ ^m 11.7 ₅ ⁿ }	
NBS 1204 (Inco 713 B)	0.56	{0.67 ^b 0.54 ^m }	0.41	{0.46 ^m 0.43 ⁿ }	12.7 ₅	{12.5 ₇ ^b 12.6 ₀ ^m 12.3 ₆ ⁿ }	
NBS 1205 (Inco 713 C)	0.63	0.65 ^m	0.29	{0.32 ^m 0.29 ⁿ }	13.8 ₂	{13.9 ₅ ^m 13.4 ₈ ⁿ }	
NBS 1189 (Nimonic 80 e)	0.92	{0.80 ^j 0.94 ^m }	0.89	{0.87 ^j 0.90 ^m }	20.30	{20.7 ₇ ^j 20.9 ₄ ^m }	
Inco HT 6308	0.30	{0.28 ^c 0.30 ^m }	0.19	{0.17 ^c 0.18 ^m }	18.6 ₇	{16.9 ₂ ^c 18.6 ₂ ^m }	
Inco HF 4114	0.023	{0.18 ^c <0.01 ^m }	0.37	{0.35 ^c 0.35 ^m }	15.6 ₁	{15.4 ₅ ^c 15.1 ₉ ^m }	
H (Inco 713 C)	(0.053)	{0.048 ^j 0.064 ^k }	(<0.01)	0.01 ^j	(13.4 ₈)	{13.5 ₁ ^j 13.8 ₉ ^k }	

* Calibration was made according to JIS G 1256 with JAERI standard samples (R 1~R 9). Roman letters indicate laboratories. Figures in parentheses are not certified but are given for information.

TABLE 61 Results of determination of nickel, iron and aluminum in analyzed samples by X-ray fluorescence method*

Sample	Ni		Fe		Al		%
	certified	determined	certified	determined	certified	determined	
NBS 1203 (Inco 713 A)	75.5	{75.2 ^b 75.4 ₀ ^m 73.7 ₉ ⁿ }	(1.4)	{1.2 ^b 1.3 ₈ ^m 1.3 ₉ ⁿ }	4.34	{4.41 ^b 4.28 ^m 4.26 ⁿ }	
NBS 1204 (Inco 713 B)	70.6	{71.8 ^b 71.3 ₁ ^m 69.7 ₉ ⁿ }	(3.1)	{2.6 ^b 3.2 ₃ ^m 3.2 ₄ ⁿ }	5.60	{5.53 ^b 5.52 ^m 5.48 ⁿ }	
NBS 1205 (Inco 713 C)	67.5	{68.9 ₇ ^m 67.2 ₉ ⁿ }	(1.55)	{1.5 ₇ ^m 1.5 ₇ ⁿ }	6.68	{6.54 ^m 6.46 ⁿ }	
NBS 1189 (Nimonic 80 e)	72.60	{72.8 ₃ ^j 72.7 ₃ ^m }	1.40	{1.3 ₁ ^j 1.3 ₁ ^m }	1.21	{1.13 ^j 1.16 ^m }	
Inco HT 6308	52.8	{51.6 ₈ ^c 53.2 ₆ ^m }	0.73	0.73 ^m	0.73	{0.74 ^c 0.73 ^m }	
Inco HF 4114	46.3	{44.7 ₄ ^c 46.0 ₉ ^m }	31.6	32.1 ₄ ^m	0.16	{0.17 ^c 0.15 ^m }	
H (Inco 713 C)	72.6	{72.6 ₁ ^j 72.1 ^k }	(0.12)	{0.05 ^j 0.08 ^k }	5.81	{5.82 ^j 5.92 ^k }	

* Calibration was made according to JIS G 1256 with JAERI standard samples (R 1~R 9). Roman letters indicate laboratories. Figures in parenthesis are not certified but are given for information.

り1次X線管球を小形にしうる利点がある。

原研はORTECのTEFAとRigaku-KeveexのKeveexの装置でJAERI標準試料(R1~R9)中のクロムを定量し、結晶分光型装置(GEのXRD-5と理学電機のKG-X)による結果と比較した(No. 511)。クロムについてはJIS G 1256の補正を行って好結果を得たが、TEFA, Keveex両装置ともアルミニウム、ケイ素などの軽元素を定量するには検出器の分解能が不足であった。

2.4 総括及び課題

第1回共同実験でインコネルX750及びインコ713Cにつき同種合金の標準試料系列を用いればかなりの好結果が得られたが、種類の異なる耐熱合金群を用いて検量を行うには何らかの補正が必要であった。第2回共同実

験でJIS G 1256の補正法を適用してみた結果、組成上幅の広いR1~R9に対してもある程度は使えることがわかった。

共同実験はここまでで打ち切ったが、望月専門委員の次の意見は有益であり、残された課題として原研が検討することになっている。

JIS G 1256は鉄鋼分析を目的としたものであり、そのため例えばモリブデンが3%を超えるような試料は実験検討されていない。したがって各種の耐熱合金についてはそれぞれ最適のdjを求めるべきであるが、このような作業は民間では困難である。これには多数の標準試料が必要であるが、NBSの標準試料群を用い鉄鋼におけるデータを基礎にすれば、ニッケル基合金についてもかなり正確なdjが求められるはずである。こうすれば

調製した JAERI 標準試料は一層活用されるであろう。

3. 溶液けい光 X 線分析法

ここに述べるのは複数の元素を対象とする溶液法であり、ニオブの分析方法については IV-17 及び Appendix II にまとめた。共通試料 A (インコネル X 750) の共同実験の際、三電 (No. 108) 及び志村 (No. 129, 亜鉛内標準法) から試料 A の分析結果と共に分析方法が提示された。以後の共通試料・JAERI 標準試料の分析は行われなかったが、三電法は原研が追試検討したので、記録にとどめておく。

3.1 方法の概要

三電では社内の 300 種類にのぼる合金試料の 90% 以上をこの方法で分析しており、チタン以上の重元素に有用である。この方法の要点はできるだけ試料に類似した標準試料溶液を合成することであり、酸濃度特に塩酸濃度は試料-標準間で差を生じないように注意しなければならない。

インコネル X 750 合金の場合、試料 2 g をポリエチレンビーカー中で (後に過酸化水素水の空びんが推奨された)、塩酸 10 ml、硝酸 10 ml、フッ化水素酸 1 ml を用い室温で分解する。水で 50 ml とし (誤差 1% を見込む)、一定量を液体試料ホルダーに取り、X 線を照射して各元素の 2 次 X 線を測定する。

標準溶液は、各元素とも試料中の含有量の上下 5% 以内になるように、かつ液性が試料と同じになるように合成しなければならない。

3.2 追試結果

原研は 2 度にわたって追試検討した (No. 130, No. 157)。

まず処方に従い試料 A の 7 元素 (Mn, Ni, Cr, Fe, Ti,

Co, Nb) を定量したが、全元素とも高値を得た。試みに試料液に酸を添加すると、ニッケル、クロム、鉄とともに硝酸の場合はあまり変わらないが、塩酸の場合は X 線強度が著しく低下した。また、試料分解の際反応熱にかまわず試料を加えると塩酸濃度が低くなるため、低値が得られた。

2 回目の追試では、中ぶたに 5 mmφ の孔をあけたポリエチレンびんのなかで試料を分解し、三電と同じ標準物質を同じように溶かして標準を合成した結果、以前よりも化学分析値に近い値が得られたが、なお満足できるものではなかった。試料と標準との溶解の仕方を同じにすることは非常にむずかしい。三電の処方では、標準溶液は 5 つの溶液*を合わせて作っているが、試料分解と共に各溶液調製時も酸の揮散等に注意しなければならず、この点なお検討の余地がありそうである。

以上は原研の追試結果であるが、標準溶液の合成法をマスターできなかったとも言える。原研の実験でも、組成の類似した合金 (共通試料 A, B) を試料 (インコネル X 750) と同様に分解して標準とした場合は化学分析値とかなりよく一致した結果 (Mn, Ni, Cr, Fe) を得ている (No. 130)。

3.3 分析結果

3.2 で述べたようにこの方法は試料の分解と合成標準溶液の調製がポイントであり複雑な組成の耐熱合金の分析には普及しなかったが、習熟した 2 分析所による共通試料 A の分析結果を TABLE 62 に示しておく。

* ① Mn, Ni, Fe, Co: HNO₃ 90 ml, HCl 40 ml, HF 1 ml で室温で分解。② Cr: HCl 50 ml で 50°C で分解。③ Ti, Nb: HNO₃ 10 ml と HF 5 ml で室温で分解。④ Al: HCl(1+1) 20 ml で 60°C で分解。⑤ Cu: 標準硝酸銅溶液。

TABLE 62 Results of analysis of inconel X 750 alloy by X-ray fluorescence method (in solution)

Lab.	Mn	Ni	Cr	Fe	Cu	Co	Nb	%
q	0.67	72.88	15.25	6.37	0.03	0.48	1.00	Dissolve 2 g sample with HCl 10 ml, HNO ₃ 10 ml, HF 1 ml at room temp. Dilute to 50 ml.
	0.69	72.46	15.18	6.35	0.03	0.50	0.96	
	0.68	72.03	15.22	6.41	0.03	0.48	0.98	
	$\bar{x}$	72.5	15.2	6.38	0.03	0.49	0.98	
f	0.68	72.85	15.01	6.37		0.48	1.05	(Nb+Ta) HCl-HNO ₃ -H ₂ O (1+1+1) 30 ml. Add 1 g Zn as internal standard. Fume with 20 ml H ₂ SO ₄ . Dilute to 100 ml.
	0.68	72.42	14.99	6.34		0.51		
	0.69	72.57	15.05	6.37		0.51		
	$\bar{x}$	72.6	15.0	6.36		0.50		
$\bar{X}_{chem}$	0.69	72.5	15.1	6.31	0.026	0.49	0.97	

VII. 結 語

1. 多目的高温ガス炉の耐熱合金の分析に備え、5合金を選び9つの標準試料を作製した。いずれもけい光X線分析に用いるためディスク状にしたが、2試料についてはチップ状のものも作製した。

2. これらの標準試料の共同分析には鉄鋼関係7分析所を含む18分析所が参加し、19元素につき表示値・参考値を決めることができた。

3. 標準試料の共同分析を通じ、93にのぼる分析方法が検討・確立され、有用性が実証された。共同実験の結果得られた各合金の分解法、各種の分離法、常量・微量元素の各種定量法は、多くの知見経験と共に広く特殊鋼・耐熱合金の分析に役立つと思われる。

4. 標準試料の共同分析結果は、現時点における参照分析の技術水準を知るのに役立つであろう。

5. 得られた標準試料は、けい光X線分析法などの検量に限らず、各種分析法分析値の正確さの保証、分析技術の維持や新しい分析方法の開拓にも有用であり、2合金（インコネル 600 とインコロイ 800）以外に国内で作製されていない現在貴重である。

6. 標準試料共同分析の機会を利用して、5元素（Mn, Cu, Co, Al, Fe）につき原子吸光法の共同実験を行い、各合金につき試料分解法や検量法（標準添加法）を規定した結果、化学分析法に近い精度・正確さが得られることがわかった。若干高値が得られる傾向があるが誤差範囲内であり、迅速簡便法として十分用いいうることが実証された。

7. 作製した標準試料群を用いるけい光X線分析法の共同実験を行い、JIS 鉄鋼分析法の補正法によってもかなりの好結果が得られることがわかった。更に進んでニッケル基合金の標準試料群で、より適切な総合吸収補正係数を求めればなお一層の好結果が得られることは明らかであり、今後の実験に期待がかけられている。なお、けい光X線分析法は炭素、ホウ素を除く多成分が同時に定量できる点に特長がある。

8. 炭素についてはディスク試料に表示値を与え、チップ状2試料には参考値しか付けなかったが、耐熱合金が切削・燃焼困難であるからこそ、チップ試料を作製しこれに表示値を付けるべきであった。

9. 硫黄については共同実験の段階では精度・正確さ共に不満足な面があったが、その後急速に普及した赤外吸収を利用する定量法で精度は格段に向上した。しかし、正確さについては問題が残っており、益々信頼性の高い標準試料が必要となってきている。

10. 有志分析とした元素（W, V, Ta, Zr 及び一部の試料の Mo）の定量法は検討不十分のため分析値は控え目に丸めたが、予想外に含有率の高いものがあつた。

11. 選定した5合金の分析をテーマに関係各所で多くの研究技術開発が行われた。取りまとめた本共同実験を基盤に更に有用な開発が行われ、その結果が作製した標準試料に反映されることが望まれる。標準試料の表示値・参考値は必要とあらば改訂される。

12. 原研の多目的高温ガス炉で用いられる合金材料は現在のところハステロイ X 系統のものが用いられるようで、若干組成を変えたハステロイ XR, ランタンを加えたハステロイ N やハステロイ T も話題になっている。

本共同実験は広く耐熱合金をテーマに分析化学的研究技術開発を行ったものであるが、高温ガス炉材料の要求にも十分応えうる成果を得た。要求される試料数、精度・正確さ等に応じて確立された各分析技術が、直接に、あるいは合金によっては若干の改良を加えて、駆使されるであろう。

参 考 文 献

- 1) 核燃料・炉材料等分析委員会：“二酸化ウランの分析”，JAERI 4053 (1971)
- 2) 橋谷 博，星野 昭，安達武雄：“純分定量用金属ウラン標準試料”，JAERI-M 5343 (1973)
- 3) 核燃料・炉材料等分析委員会：“ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析”，JAERI 4050 (1969)
- 4) 同 上：“ジルコロイ中の酸素，窒素，水素の分析”，JAERI-M 4663 (1971)
- 5) 同 上：“ナトリウムの分析”，JAERI 1225 (1973)
- 6) 同 上：“炭化ウランの分析”，JAERI 1242 (1975)
- 7) Thomich W.: Arch. Eisenhüttenw., **39**, 449 (1968)
- 8) *ibid.*: **43**, 239 (1972)
- 9) 梶山緑郎，市橋浩司郎，伊原 卓：分析化学，**19**, 23 (1970)
- 10) 神森大彦，鈴木堅市：同上，**15**, 1374 (1966)
- 11) 川畑正夫，望月平一，梶山緑郎，渡辺正雄，石井雅夫，佐々木浩三：同上，**11**, 192 (1962)
- 12) Mizuike A., Kondo A.: *Mikrochim. Acta*, 1971, 841
- 13) 鈴木重宣，松井文夫：三菱電機技報，**37**, 459 (1963)
- 14) Hague J.L., Brown E.D., Bright H.A.: J. Res. National Bur. Stand., **53**, 261 (1954)

あ と が き

このレポートは、耐熱合金標準試料がどのように作られ、それらの表示値がいかにして決められたか、またこれらが耐熱合金のけい光X線分析や原子吸光分析にどのように役立つかを、原研の成果報告として客観的に述べたものである。これまでのジルコニウム合金 (JAERI 4050) や二酸化ウラン (JAERI 4053) が委員会報告の形式で分析方法の紹介を中心としたものであったのと対照的である。これは原研の研究成果編集委員会の方針に従ったもので、炉材料分析専門部会では部会内に編集小委員会を設けて、記述の様式などの検討を行った。「あとかぎ」を専門部会長が執筆することになったが、以下はすべて個人的な感想であって、専門部会はもとより編集小委員会を代表するものではない。

1. 標準試料について

JIS K 0501 (化学標準物質通則) によると、標準試料は組成標準物質に属し、その組成が JIS に規定されている分析方法で確定されたものを言う。この定義によれば、ここに取扱った耐熱合金のなかには JIS 分析方法のないものがあるので、それらは標準試料と呼べないことになる。

しかし、以下では、「標準試料とは、分析対象材料及化学的及び物理的性質ができるだけ近似している均質な材料であって、十分な数の方法及び分析者によって分析され、かなりの確かさでその組成が確定されているもの」^{*1} と考える。

標準試料は次のような目的に用いられる^{*2}。

- (1) 分析誤差、特に偏りを求める。
- (2) 実測値と表示値を用いて校正を行い、それによって対象試料の値を求める。
 - a. 空試験値を求める。
 - b. 補正係数を求める。
- (3) 表示値そのものから対象試料の値を求める。
 - a. 機器分析法の検量線を作成する。
 - b. 計測器の指示値を検定する。
- (4) 新しい分析方法の妥当性をチェックする。新しい方法を開発する。

標準試料の表示値は真の組成値を示すものであることが理想であるが、いわゆる真値は人力をもってしては知るべくもないので、その時点において最善と考えられる分析方法を用いるほかない。実際には十分に信頼できる

複数の分析者が、十分に検討された異なった原理に基づく方法によって共同分析を行い、多数の結果の平均値を真値の推定値とすることになる^{*3}。

標準試料は分析技術を後世に伝え残す媒体として役立つが、いわゆる審判分析法を完全実施できる分析者が少なくなっていることを考えると、標準試料の供給態勢の整備を急ぐ必要があると思う。

2. 分析方法について

工業分析はその目的によって次のように分類される。

- a. 検定分析 取引きの際の品位決定などに用いられる。所間のばらつきが小さいことが必要である。
- b. 管理分析 工程管理に用いられる。所内のばらつきが小さく、迅速であることが必要である。
- c. 参照分析 調査・研究に用いられる。偏りがないことが必要である。

分析方法は、これらの目的に応じて使い分ける必要がある。参照分析では正確さを最重要視し、時間、労力、経費などについては余り考えない、いわゆる審判分析法が用いられる。これに対し検定分析では正確さを多少犠牲にしても、実用的な、いわゆる常用 (日常) 分析法が用いられる。JIS 分析方法は後者に属する。

耐熱合金のように複雑な組成をもつ試料では、妨害成分を分離・除去する必要がある場合が多い。目的成分に特異的な定量方法やマスキングがうまく利用できると分析操作は簡単になるはずであるが、実施困難な場合が多い。いろいろの分離方法や定量方法の組合わせを考えると、数多くの分析方法が提案されるのは当然であろう。

なお、分析方法は、作業標準ほどでなくても、分析者の主観的な判断なしに追試できる程度に書かれることが望ましい。

3. 分析方法と標準試料を並立させる分析技術体系

十分に検討され、分析者の主観的判断を必要としないように記述された分析方法を用いても、分析操作が適正に行われないと、正確な分析結果は得られない。分析操作には習熟度が影響するからで、その評価には標準試料を用いるのが普通である。

未知試料と標準試料を同時に (事実上同一条件で) 分析し、標準試料について得られた結果が表示値に一致するならば、未知試料についての結果も正確であると考えてよい。もし一致しなければ、方法が適当でなかったか、操作に間違いがあったか、試薬が純粋でなかった

^{*1} Lundell, G. E. F., Hoffman, J. I.: "Outline of Methods of Chemical Analysis", p. 227 (1938)

^{*2} 日本規格協会標準試料分科会: 標準試料マニュアル, p. 3 (1938)

^{*3} 土屋利一: 東工試ニュース・化学工業資料, 9, 1 (1975)

か、装置が正しく作動しなかったか、いろいろの原因が考えられる。

このように分析誤差には、分析方法以外にもいろいろと原因がありうるので、分析方法を規定するだけでは誤差を少なくすることはできない。

日本規格協会・規格合理化分科会は、1960年にJISに対して、

a. 試験、分析、測定などの方法はごく標準的な方法を指導的な意味で決めてもよい、

b. 標準試料について表示値と一致する結果が出れば、どのような方法を用いてもよい、

と規定してはどうかという提案をしている*1。分析方法などを固定することによって技術の進歩や合理化を阻害してはならないことを強調したものであり、技術の進歩によって新しい分析方法が開発された時、それを規格に採用しやすくするための方策であるという。

まことにもっともな意見であって、分析方法と標準試料を並立させる分析技術体系が、分析技術水準の向上を促進させることを指摘したものであろう。

4. 原研標準試料の特長と問題点

原研の標準試料には、次のような特長がある。

a. 機器分析法を活用するために、製品規格外の組成の試料も作製している。

b. 表示値決定の共同分析には、真値を求めるため原理の異なる複数の方法を用いている。

c. 組成、性質が類似した共通試料について方法の開発・確立を行い、更に練習によって分析技術が最高に達したと思われる時点で表示値決定の共同分析を実施する。

原研の標準試料は、受入分析に機器分析を用いるために作製されたと言える。これらは取引上のトラブルを避けるために、製造者にも使用者にも供給されるが、表示値の決定にはこれらの会社の分析者の協力を仰いでいる。一組の標準試料系列を揃えるには、市販品だけでは間に合わないことがあるので、規格はずれの特注品が必要になる場合がある。標準試料の価格を高くする原因の一つであらう。

表示値決定のための分析方法には、同位体希釈質量分析法や放射化分析法も用いられた。これは1.に述べた原理の異なる複数の方法を用いるという原則に適合するわけで、わが国の標準試料がJIS分析方法だけで表示値決定を行っていたのと違う点である。

表示値決定のための分析方法は指定されないが、練習用試料について正確な結果を与えることが確認されたものであることが要求された。練習を行うのは、原研ははじめ使用者には初めて取扱う試料である場合が少なくなかったからである。実際には、表示値決定の共同分析の段階で、方法の不備が発見されたこともあった。

しかし、原研の標準試料にも問題がないわけではな

い。前述のように、関係者間への配布が出発点になっているので、量的な供給態勢が十分でないことである。すなわち、一般の標準試料とくらべて製作規模が小さく、しかも在庫品がなくなった時の再製作が考えられていない。

炉材料や核燃料は特殊な材料であるから、原研以外で標準試料の製作が企画されることは考えられない。今回の耐熱合金標準試料にコバルト基合金が含まれていないのも、原子炉用であるからであろう。したがって、これらの標準試料の恒久的供給態勢は、原研内に確立・維持される必要があると思う。原研幹部のご理解とご援助を希望したい。

5. 共同分析への反省

前述のように、表示値決定のための共同分析にききだち分析方法確立のための共同分析を行った。そこで配布された共通試料は前者ではもちろん標準試料にしようとするものであり、後者では練習を兼ねたものであるが、両方とも未知試料である点は同じである。

今回の共同分析でも、予備段階で見逃されていた分析方法の欠陥が表示値決定の直前に発見されるということがあった。詳細は、「チタン」の項に譲るが、問題がある分析方法を採用した分析所の数が増えたと、正しいと思われる分析値が棄却されるおそれがある。

Smales^{*4}は、以前に英国の鉄鋼標準試料のコバルトの表示値決定の共同分析で、棄却されそうになった少数値が正しいことがわかったという経験から、“Odd ball”の取扱いには十分注意すべきであることを強調している。

また、提案された方法の追試検討を行うといっても、耐熱合金の場合には提案された方法が100近くあったので、全部が同じ“重さ”であったわけではなかった。全然追試が行われなかったものもあり、追試者の数は☆の数で区別してはあるが、☆の数が多いものが推奨できる方法であるとは限らない。評価の基準は人によって違うであろうが、どの方法が推奨できるかを示すことができると親切であったと思う。

今回の共同分析では、吸光光度法の検量線の作成に、他の標準試料を用いる方法（比較法）と標準溶液を用いる方法（絶対法）が用いられていたが、表示値決定には原則として後者によることが指定された。炭素については電量法又は電気伝導度法が用いられており、これらの装置では指示計器の校正に標準試料が必要である。この目的には、完全燃焼が容易なものを用いるべきであるとされた。類似の組成の標準試料を用いて燃焼条件に対する補正を行うことは、参照分析においては避けた方がよいという考え方である。

なお、共同分析以前の問題であるが、合金種の選定と試料の調製にも反省すべき点があったと思う。

*4 British Ceramic Res. Association, Special Publication, No. 62, p. 54 (1968).

炉材料分析専門部会で耐熱合金の分析が取上げられた時点では、原研の高温ガス炉で使用する耐熱合金の種類は決っていなかったし、今なお確定的なものはない。これは、ジルコニウム合金や二酸化ウランの場合と違っており、分析方法の開発を需要に先行させるためであった。分析化学的見地から選ばれた合金種は、分析方法の確立という目的からは問題はないが、将来分析対象となるかどうかは疑問である。したがって受入検査のための標準試料系列という意味がなくなる場合もあろう。一般の標準試料としては、全種についてチップ状のものがあつた方がよかつたと思う。

分類 A 及び D の合金では、鍛造品を $\phi 40$ mm から $\phi 30$ mm まで削った時に得られたチップについての分析値が、ディスクに流用されている。けい光 X 線分析の共同実験結果からみると実用的には問題はなさそうであるが、厳密にはディスクの中心部を含むチップについての分析を行うべきであろう。

今回の耐熱合金は組成が複雑で元素の数も多いので、均一度試験はむづかしかった。しかし、均一性は標準試料の具備すべき第 1 の条件であるので、このような合金の試験方法は今後一つの課題として取り上げられてよいであろう。

分析方法を確立し、方法に習熟した後共同分析を行う進め方もなかなか予定どおりにはゆかなかつた。習熟度が分析値を左右する要素として比重の大きいことは共同分析結果にも表われており（ニッケル、クロム、鉄の項参照）、回を重ねるに従い向上することも確かである。練習から表示値を決める共同分析まで、長期間にわたり

参加分析所全所が同じ分析者を確保しておくことは困難であつた。このようななかから、真値を求めるために、分析値の背景を吟味する“Chemical judgement”を重視する考え方や、原因の明らかな場合の再分析を認める考え方が生れたことは至極当然であつたと思う。

そのほか、分析方法の検討確立に当たって添加実験で好結果を得たといつても安心できないこと（リンの項参照）など、数々の教訓的な事例のあつた共同実験であつた。

6. 謝 辞

炉材料分析専門部会における耐熱合金標準試料の表示値決定共同分析はまる 4 年を要した。それ以前の予備検討を入れると足掛け 7 年が経過した。この間開催された会合は 24 回、提出された資料は 517 件に及び、専門委員・参考人として部会に出席された方、実際の分析に従事された方は合わせて 140 名に達する。これらの方々の長い間にいただいたご協力に対して衷心から謝意と敬意を表する次第である。

また、今回のレポートの様式の決定のために編集小委員会を設けたが、ご討議いただいた岸、榊、滝沢、橋谷、吉森の各専門委員と関根・高島両幹事に厚く御礼申し上げます。特に原研研究成果編集委員会との折衝に当たられ、実際の執筆編集を行われた橋谷専門委員に深謝する。

1976 年 9 月

炉材料分析専門部会
部会長 多田格三

Appendix

I 関連参考資料

II 標準試料の表示値を決める分析に用いた分析方法

Appendix I 関連参考資料

Appendix I - 1 標準試料分析保証書 (JAERI-R 1 to JAERI-R 9)

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R1
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表示値, %

C	0.036	Cu	0.097
Si	0.11	Co	0.062
Mn	0.82	Ti	2.44
P	0.002	Al	1.22
Ni	72.4	B	0.0068
Cr	13.1	Nb	0.70
Fe	9.12		

参考値, %

S	0.005	Ta	0.08	Zr	0.02
---	-------	----	------	----	------

注

- 1) インコネルX750相当品。径30mm, 厚さ2.5mm, 145gディスク。
- 2) 各表示値, 参考値は, 核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い, 審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである(順不同): (株)日立製作所日立研究所, 日本原子力研究所, 動力炉・核燃料開発事業団, 三菱金属(株)中央研究所, 日本鋁業(株)中央研究所, 志村化工(株)志村工場, 日本ステンレス(株), 古河電気工業(株)中央研究所, 日本特殊鋼(株)研究所, 東京芝浦電気(株)総合研究所, 東京芝浦電気(株)柳町工場, 日本冶金工業(株)川崎製造所, 石川島播磨重工業(株)技術研究所, 三菱電機(株)相模製作所, 住友金属工業(株)中央技術研究所, (株)神戸製鋼所中央研究所, 金属材料技術研究所, 東京理科大学工学部。
- 3) タンタルを除く全元素の表示値・参考値は化学分析法分析値をもとに決定したが, マンガン, 銅, コバルト, アルミニウムについては原子吸光法分析値, ホウ素については同位体希釈質量分析法分析値, ニオブについてはケイ光X線分析法(溶液法)分析値も勘案した。参考値のタンタルは放射化学分析法分析値(1分析所)である。
- 4) 参考値の硫黄は燃焼-電量法, -電気伝導度法, -滴定法分析値(12分析所)。燃焼-還元-光度法分析値(1分析所)は0.0032, 同位体希釈質量分析法分析値(1分析所)は0.0039である。
- 5) 試料の性状, 分析法, 分析結果の詳細はJAERI-1249参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R2
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表示値，%

C	0.020	Cu	0.0031
Si	0.075	Co	0.025
Mn	0.082	Ti	2.75
P	0.001	Al	0.81
Ni	73.9	B	0.0033
Cr	15.5	Nb	0.77
Fe	6.28		

参考値，%

S	0.004	Ta	0.02	Zr	0.03
---	-------	----	------	----	------

注

- 1) インコネルX750相当品。径30mm，厚さ25mm，148gディスク。
- 2) 各表示値，参考値は，核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い，審議のうえ決定した。共同実験参加事業所は次のとおりである（順不同）：(株)日立製作所日立研究所，日本原子力研究所，動力炉・核燃料開発事業団，三菱金属(株)中央研究所，日本鋳業(株)中央研究所，志村化工(株)志村工場，日本ステンレス(株)，古河電気工業(株)中央研究所，日本特殊鋼(株)研究所，東京芝浦電気(株)総合研究所，東京芝浦電気(株)柳町工場，日本冶金工業(株)川崎製造所，石川島播磨重工業(株)技術研究所，三菱電機(株)相模製作所，住友金属工業(株)中央技術研究所，(株)神戸製鋼所中央研究所，金属材料技術研究所，東京理科大学工学部。
- 3) タンタルを除く全元素の表示値・参考値は化学分析法分析値をもとに決定したが，マンガン，銅，コバルト，アルミニウムについては原子吸光法分析値，ホウ素については同位体希釈質量分析法分析値，ニオブについてはケイ光X線分析法（溶液法）分析値も勘案した。参考値のタンタルは放射化分析法分析値（1分析所）である。
- 4) 参考値の硫黄は燃焼－電量法，－電気伝導度法，－滴定法分析値（12分析所）。燃焼－還元－光度法分析値（1分析所）は0.0032，同位体希釈質量分析法分析値（1分析所）は0.0040である。
- 5) 試料の性状，分析法，分析結果の詳細はJAERI-1249参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 J A E R I - R 3
表 示 値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表 示 値 , %

C	0.039	Cu	0.036
Si	0.15	Co	0.142
Mn	0.54	Ti	2.13
P	0.003	Al	0.50
Ni	73.8	B	0.0115
Cr	16.9	Nb	1.22
Fe	4.32		

参 考 値 , %

S	0.005	Ta	0.31	Zr	0.04
---	-------	----	------	----	------

注

- 1) インコネルX750相当品。径30mm, 厚さ25mm, 140gディスク。
- 2) 各表示値・参考値は、核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い、審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである(順不同): (株)日立製作所日立研究所, 日本原子力研究所, 動力炉・核燃料開発事業団, 三菱金属(株)中央研究所, 日本鋁業(株)中央研究所, 志村化工(株)志村工場, 日本ステンレス(株), 古河電気工業(株)中央研究所, 日本特殊鋼(株)研究所, 東京芝浦電気(株)総合研究所, 東京芝浦電気(株)柳町工場, 日本冶金工業(株)川崎製造所, 石川島播磨重工業(株)技術研究所, 三菱電機(株)相模製作所, 住友金属工業(株)中央技術研究所, (株)神戸製鋼所中央研究所, 金属材料技術研究所, 東京理科大学工学部。
- 3) タンタルを除く全元素の表示値・参考値は化学分析法分析値をもとに決定したが、マンガン、銅、コバルト、アルミニウムについては原子吸光法分析値、ホウ素については同位体希釈質量分析法分析値、ニオブについてはケイ光X線分析法(溶液法)分析値も勘案した。参考値のタンタルは放射化分析法分析値(1分析所)である。
- 4) 参考値の硫黄は燃焼-電量法、一電気伝導度法、一滴定法分析値(12分析所)。燃焼-還元-光度法分析値(1分析所)は0.0043, 同位体希釈質量分析法分析値(1分析所)は0.0046である。
- 5) 試料の性状, 分析法, 分析結果の詳細はJAERI- 1249 参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R4
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村

日本原子力研究所

原子炉化学部分析センター

表示値, %

C	0.15	Mo	4.51
Si	0.049	Cu	0.006
Mn	0.01以下	Co	0.39
P	0.003	Ti	0.71
Ni	71.9	Al	6.28
Cr	13.6	B	0.0111
Fe	0.19	Nb	2.10

参考値, %

S	0.005	W	0.06	Ta	0.01	Zr	0.1
---	-------	---	------	----	------	----	-----

注

- 1) インコネル713C相当品。径30mm, 厚さ25mm, 140gディスク。
- 2) 各表示値・参考値は、核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い、審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである（順不同）：(株)日立製作所日立研究所、日本原子力研究所、動力炉・核燃料開発事業団、三菱金属(株)中央研究所、日本鋳業(株)中央研究所、志村化工(株)志村工場、日本ステンレス(株)、古河電気工業(株)中央研究所、日本特殊鋼(株)研究所、東京芝浦電気(株)総合研究所、東京芝浦電気(株)柳町工場、日本冶金工業(株)川崎製造所、石川島播磨重工業(株)技術研究所、三菱電機(株)相模製作所、住友金属工業(株)中央技術研究所、(株)神戸製鋼所中央研究所、金属材料技術研究所、東京理科大学工学部。
- 3) タンタルを除く全元素の表示値・参考値は化学分析法分析値をもとに決定したが、マンガン、銅、コバルト、アルミニウムについては原子吸光法分析値、ホウ素については同位体希釈質量分析法分析値、ニオブについてはケイ光X線分析法（溶液法）分析値も勘案した。参考値のタンタルは放射化分析法分析値（1分析所）である。
- 4) 参考値の硫黄は燃焼-電量法、一電気伝導度法、一滴定法分析値（12分析所）、燃焼-還元-光度法分析値（1分析所）は0.0037、同位体希釈質量分析法分析値（1分析所）は0.0042である。
- 5) 試料の性状、分析法、分析結果の詳細はJAERI- 1249 参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R5
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表示値, %

C	0.055	Fe	8.42
Si	0.41	Cu	0.070
Mn	0.31	Co	0.14
P	0.008	Ti	0.18
S	0.004	Al	0.10
Ni	74.2	B	0.0049
Cr	16.0		

参考値, %

Mo 0.1.

注

- 1) インコネル600相当品。径30mm, 厚さ25mm, 148gディスク。なお, 同一の棒から切削したチップは, 日本鉄鋼協会から日本鉄鋼標準試料耐熱超合金シリーズAとして頒布されている(JSS683-1)。
- 2) ホウ素以外の表示値は, 日本鉄鋼標準試料の標準値(1972年, 11分析所)。ただし, ニッケル(74.22%), クロム(16.04%)についてはディスク試料の均一性を考慮して3桁とした。
- 3) ホウ素およびモリブデン分析値は, 核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い, 審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである(順不同): (株)日立製作所日立研究所, 日本原子力研究所, 動力炉・核燃料開発事業団, 三菱金属(株)中央研究所, 日本鋁業(株)中央研究所, 志村化工(株)志村工場, 日本ステンレス(株), 古河電気工業(株)中央研究所, 日本特殊鋼(株)研究所, 東京芝浦電気(株)総合研究所, 東京芝浦電気(株)柳町工場, 日本冶金工業(株)川崎製造所, 石川島播磨重工業(株)技術研究所, 三菱電機(株)相模製作所, 住友金属工業(株)中央技術研究所, (株)神戸製鋼所中央研究所, 金属材料技術研究所, 東京理科大学工学部。
- 4) 同位体希釈質量分析法(1分析所)による硫黄分析値は0.0018%。
- 5) 試料の性状, 分析法, 分析結果の詳細はJAERI- 1249 参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R6 (ディスク)
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村

日本原子力研究所

原子炉化学部分析センター

表示値，%

C	0.036	Fe	11.3
Si	0.69	Cu	0.100
Mn	0.63	Co	0.011
P	0.001	Ti	0.49
Ni	68.6	Al	0.42
Cr	17.7	B	0.0001 以下

参考値，%

S 0.006

注

- 1) インコネル600類似品。径30mm，厚さ25mm，145gディスク。
- 2) 各表示値・参考値は，核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い，審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである（順不同）：(株)日立製作所日立研究所，日本原子力研究所，動力炉・核燃料開発事業団，三菱金属(株)中央研究所，日本鋳業(株)中央研究所，志村化工(株)志村工場，日本ステンレス(株)，古河電気工業(株)中央研究所，日本特殊鋼(株)研究所，東京芝浦電気(株)総合研究所，東京芝浦電気(株)柳町工場，日本冶金工業(株)川崎製造所，石川島播磨重工業(株)技術研究所，三菱電機(株)相模製作所，住友金属工業(株)中央技術研究所，(株)神戸製鋼所中央研究所，金属材料技術研究所，東京理科大学工学部。
- 3) 表示値・参考値は化学分析法分析値をもとに決定したが，マンガン，銅，コバルト，アルミニウムについては原子吸光法分析値，ホウ素については同位体希釈質量分析法分析値も勘案した。
- 4) 参考値の硫黄は燃焼-電量法，-電気伝導度法，-滴定法分析値（12分析所），燃焼-還元-光度法分析値（1分析所）および同位体希釈質量分析法分析値（1分析所）はいずれも0.0047。
- 5) 試料の性状，分析法，分析結果の詳細はJAERI-1249 参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R6 (チップ)
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表示値, %

Si	0.69	Cu	0.100
Mn	0.63	Co	0.011
P	0.001	Ti	0.49
Ni	68.6	Al	0.42
Cr	17.7	B	0.0001以下
Fe	11.3		

参考値, %

C	0.036	S	0.006
---	-------	---	-------

注

- 1) インコネル600類似品。チップ(100g)。
- 2) 各表示値・参考値は、核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い、審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである(順不同)：(株)日立製作所日立研究所、日本原子力研究所、動力炉・核燃料開発事業団、三菱金属(株)中央研究所、日本鋳業(株)中央研究所、志村化工(株)志村工場、日本ステンレス(株)、古河電気工業(株)中央研究所、日本特殊鋼(株)研究所、東京芝浦電気(株)総合研究所、東京芝浦電気(株)柳町工場、日本冶金工業(株)川崎製造所、石川島播磨重工業(株)技術研究所、三菱電機(株)相模製作所、住友金属工業(株)中央技術研究所、(株)神戸製鋼所中央研究所、金属材料技術研究所、東京理科大学工学部。
- 3) 表示値・参考値は化学分析法分析値をもとに決定したが、マンガン、銅、コバルト、アルミニウムについては原子吸光法分析値、ホウ素については同位体希釈質量分析法分析値も勘案した。
- 4) 参考値の硫黄は燃焼-電量法、-電気伝導度法、-滴定法分析値(12分析所)。燃焼-還元-光度法分析値(1分析所)および同位体希釈質量分析法分析値(1分析所)はいずれも0.0047。
- 5) 切削の際用いた油脂類の洗浄除去の程度が共同分析試料と若干異なるので、炭素分析値は参考値とした。
- 6) 試料の性状、分析法、分析結果の詳細はJAERI- 1249 参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R7
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表示値，%			
C	0.070	Fe	43.6
Si	0.52	Cu	0.020
Mn	1.37	Co	0.29
P	0.012	Ti	0.28
S	0.006	Al	0.30
Ni	32.4	B	0.0013
Cr	21.0		

参考値，%

Mo 0.04

注

- 1) インコイ800相当品。径30mm，厚さ25mm，140gディスク。なお同一の棒から切削したチップ試料が日本鉄鋼協会から日本鉄鋼標準試料耐熱超合金シリーズAとして頒布されている(JSS 680-1)。
- 2) ホウ素以外の表示値は，日本鉄鋼標準試料の標準値または平均値(1972年，11分析所)。ただし，ニッケル(32.44%)，クロム(20.99%)，鉄(平均値43.594%)はディスク試料の均一性を考慮して3桁とした。
- 3) ホウ素表示値とモリブデン参考値は，核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い，審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである(順不同)：(株)日立製作所日立研究所，日本原子力研究所，動力炉・核燃料開発事業団，三菱金属(株)中央研究所，日本鋳業(株)中央研究所，志村化工(株)志村工場，日本ステンレス(株)，古河電気工業(株)中央研究所，日本特殊鋼(株)研究所，東京芝浦電気(株)総合研究所，東京芝浦電気(株)柳町工場，日本冶金工業(株)川崎製造所，石川島播磨重工業(株)技術研究所，三菱電機(株)相模製作所，住友金属工業(株)中央技術研究所，(株)神戸製鋼所中央研究所，金属材料技術研究所，東京理科大学工学部。
- 4) 同位体希釈質量分析法(1分析所)による硫黄分析値は0.0041%。
- 5) 試料の性状，分析法，分析結果の詳細はJAERI-1249参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R8
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表示値, %

C	0.046	Fe	44.4
Si	0.46	Cu	0.21
Mn	1.02	Co	0.40
P	0.016	Ti	0.40
S	0.005	Al	0.53
Ni	31.6	B	0.0007
Cr	20.8		

参考値, %

Mo 0.2

注

- 1) インコイ800相当品。径30mm, 厚さ25mm, 138gディスク。なお同一の棒から切削したチップ試料が日本鉄鋼協会から日本鉄鋼標準試料耐熱超合金シリーズAとして頒布されている(JSS 680-2)。
- 2) ホウ素以外の表示値は、日本鉄鋼標準試料の標準値または平均値(1972年, 11分析所)。ただし、ニッケル(31.61%), クロム(20.81%), 鉄(平均値44.351%)はディスク試料の均一性を考慮して3桁とした。
- 3) ホウ素表示値とモリブデン参考値は、核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い、審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである(順不同): (株)日立製作所日立研究所, 日本原子力研究所, 動力炉・核燃料開発事業団, 三菱金属(株)中央研究所, 日本鋁業(株)中央研究所, 志村化工(株)志村工場, 日本ステンレス(株), 古河電気工業(株)中央研究所, 日本特殊鋼(株)研究所, 東京芝浦電気(株)総合研究所, 東京芝浦電気(株)柳町工場, 日本冶金工業(株)川崎製造所, 石川島播磨重工業(株)技術研究所, 三菱電機(株)相模製作所, 住友金属工業(株)中央技術研究所, (株)神戸製鋼所中央研究所, 金属材料技術研究所, 東京理科大学工学部。
- 4) 同位体希釈質量分析法(1分析所)による硫黄分析値は0.0031%。
- 5) 試料の性状, 分析法, 分析結果の詳細はJAERI-1249 参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R9 (ディスク)
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表示値，%			
C	0.061	Mo	9.10
Si	0.34	Cu	0.043
Mn	0.33	Co	1.18
P	0.013	Ti	0.004
Ni	49.3	Al	0.26
Cr	21.5	B	0.0005
Fe	17.6		

参考値，%		
S	0.002	W 0.55 V 0.04

注

- 1) ハステロイX相当品。径30mm，厚さ25mm，146gディスク。
- 2) 各表示値・参考値は，核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い，審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである（順不同）：(株)日立製作所日立研究所，日本原子力研究所，動力炉・核燃料開発事業団，三菱金属(株)中央研究所，日本鋳業(株)中央研究所，志村化工(株)志村工場，日本ステンレス(株)，古河電気工業(株)中央研究所，日本特殊鋼(株)研究所，東京芝浦電気(株)総合研究所，東京芝浦電気(株)柳町工場，日本冶金工業(株)川崎製造所，石川島播磨重工業(株)技術研究所，三菱電機(株)相模製作所，住友金属工業(株)中央技術研究所，(株)神戸製鋼所中央研究所，金属材料技術研究所，東京理科大学工学部。
- 3) 表示値・参考値は化学分析法分析値をもとに決定したが，マンガン，銅，コバルト，アルミニウムについては原子吸光法分析値，ホウ素については同位体希釈質量分析法分析値も勘案した。
- 4) 参考値の硫黄は燃焼-電量法，-電気伝導度法，-滴定法分析値（12分析所）。燃焼-還元-光度法分析値（1分析所）は0.0003%，同位体希釈質量分析法分析値（1分析所）は0.0003%。
- 5) 試料の性状，分析法，分析結果の詳細はJAERI-1249 参照。

日本原子力研究所
耐熱合金標準試料 JAERI-R9 (チップ)
表示値

1975年7月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表示値, %

Si	0.34	Mo	9.10
Mn	0.33	Cu	0.043
P	0.013	Co	1.18
Ni	49.3	Ti	0.004
Cr	21.5	Al	0.26
Fe	17.6	B	0.0005

参考値, %

C 0.061 S 0.002 W 0.55 V 0.04

注

- 1) ハステロイX相当品。チップ(100g)。
- 2) 各表示値・参考値は、核燃料・炉材料等分析委員会炉材料分析専門部会で共同実験を行い、審議のうえ決定した。審議参加事業所は次のとおりである(順不同): (株)日立製作所日立研究所, 日本原子力研究所, 動力炉・核燃料開発事業団, 三菱金属(株)中央研究所, 日本鋁業(株)中央研究所, 志村化工(株)志村工場, 日本ステンレス(株), 古河電気工業(株)中央研究所, 日本特殊鋼(株)研究所, 東京芝浦電気(株)総合研究所, 東京芝浦電気(株)柳町工場, 日本冶金工業(株)川崎製造所, 石川島播磨重工業(株)技術研究所, 三菱電機(株)相模製作所, 住友金属工業(株)中央技術研究所, (株)神戸製鋼所中央研究所, 金属材料技術研究所, 東京理科大学工学部。
- 3) 表示値・参考値は化学分析法分析値をもとに決定したが、マンガン、銅、コバルト、アルミニウムについては原子吸光法分析値、ホウ素については同位体希釈質量分析法分析値も勘案した。
- 4) 参考値の硫黄は燃焼-電量法, -電気伝導度法, -滴定法分析値(12分析所)。燃焼-還元-光度法分析値(1分析所)は0.0003%, 同位体希釈質量分析法分析値(1分析所)は0.0003%。
- 5) 切削の際減磨材として油脂類を用いた。洗浄作業を行ったが、炭素分析値は参考値とした。
- 6) 試料の性状, 分析法, 分析結果の詳細はJAERI-1249 参照。

**Appendix I - 2 Table of certified values of high-temperature alloy
standard samples (JAERI-R 1 to JAERI-R 9)**

Element	Inconel X 750			Inco 713 C	Inconel 600		Incoloy 800		Hastelloy X
	R 1	R 2	R 3		R 5	R 6	R 7	R 8	
C	0.036	0.020	0.039	0.15	0.055	0.036	0.070	0.046	0.061
Si	0.11	0.075	0.15	0.049	0.41	0.69*	0.52	0.46	0.34
Mn	0.82	0.082	0.54	<0.01	0.31	0.63	1.37	1.02	0.33
P	0.002	0.001	0.003	0.003	0.008	0.001	0.012	0.016	0.013
S	(0.005)	(0.004)	(0.005)	(0.005)	0.004	(0.006)	0.006	0.005	(0.002)
Ni	72.4	73.9	73.8	71.9	74.2	68.6*	32.4	31.6	49.3
Cr	13.0*	15.5	16.9	13.6	16.0	17.7	21.0	20.8	21.5
Fe	9.12*	6.28	4.32	0.19	8.42	11.3*	43.6	44.4	17.6
Mo				4.51	(0.1)		(0.04)	(0.2)	9.10
Cu	0.097	0.0031	0.036	0.006	0.070	0.100	0.020	0.21	0.043
W				(0.06)					(0.55)
V									(0.04)
Co	0.062	0.025	0.142	0.39	0.14	0.011	0.29	0.40	1.18
Ti	2.44	2.75	2.13*	0.71	0.18	0.49	0.28	0.40	0.004
Al	1.22*	0.81	0.50	6.28	0.10	0.42	0.30	0.53	0.26
B	0.0068	0.0033	0.0115	0.0111*	0.0049	<0.0001	0.0013	0.0007	0.0005
Nb	0.70	0.77	1.22*	2.10					
Ta	(0.08)	(0.02)	(0.31)	(0.01)					
Zr	(0.02)	(0.03)	(0.04)	(0.1)					
Total	100.12	100.27	100.15	100.08	100.00	99.98	99.91	100.09	100.32

Figures in parentheses are not certified but are given for information.

* Deviated from the specification (Appendix I-5).

Appendix I - 3 Laboratories participating in cooperative experiments

Laboratory	Symbol
Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd.	a
Tokai Res. Establishment, Japan Atomic Energy Res. Institute	b
Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.	c
Central Res. Lab., Mitsubishi Metal Corp. (present Mitsubishi Metal Res. Institute)	d
Technical Res. Center, Nippon Mining Co. Ltd.	e
Shimura Plant, Shimura Kako Co. Ltd.	f
Naoetsu Works, Nippon Stainless Steel Co. Ltd.	g
Central Res. Lab., The Furukawa Electric Co. Ltd.	h
Japan Special Steel Co. Ltd. (present Daido Steel Co. Ltd.)	i
Res. and Development Center, Tokyo Shibaura Electric Co.	j
Yanagicho Works, Tokyo Shibaura Electric Co.	k
Kawasaki Plant, Nippon Yakin Kōgyo Co. Ltd.	l
Central Res. Labs., Sumitomo Metal Industries Ltd.	m
Central Res. Lab., Kobe Steel Ltd.	n
National Res. Institute for Metals	o
Res. Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co. Ltd.	p
Sagami Works, Mitsubishi Electric Corp.	q
Faculty of Engineering, Science University of Tokyo	r

Appendix I - 4 JAERI 標準試料製作・共同分析記録

試料		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
合金種		インコネル X 750			インコ 713 C	インコネル 600		インコロイ 800		ハステロイ X
素材製作	製作所	東芝柳町	三金桶川	東芝柳町	三金桶川	三金桶川	住金中技研	神鋼中研	三金桶川	三金桶川
	規格特注	特注	MA 202	特注	MA 401	MA 201	特性	(市販品)	MA 151	AMS5754F
	発注	45. 10. 19	45. 10. 19	45. 10. 19	45. 10. 19	46. 5. 10	46. 6. 11	46. 5. 21	46. 5. 10	47. 1. 12
	納入	46. 3. 31	46. 1. 20	46. 3. 31	46. 2. 25	46. 9. 8	46. 9. 15	47. 6. 9	46. 7. 9	47. 3. 15
	形状 (mm)	30φ×200 30φ×300 6本	30φ×1,200 3本	30φ×100 30φ×300 6本	30φ×25 100ヶ	40φ×920 3本	40φ×920 3本	40φ×370 7本	40φ×317 9本	40φ×1,000 3本
	製作量 (kg)	9.3	20	8.4	15	30	30	27	30	30
	製作法	鍛造-旋盤	鍛造-旋盤	鍛造-旋盤	精密铸造	鍛造-旋盤	鍛造-旋盤	鍛造-旋盤	鍛造-旋盤	鍛造-旋盤
試料調製	加工所	原研工作工場	原研工作工場	原研工作工場	三金桶川	進栄工機	進栄工機	日本サンプルプラント	日本サンプルプラント	進栄工機
	数量: Disk Chip (kg)	54 —	111 —	50 —	100 —	96 10*	90 10	80 10*	80 10*	100 9
共同分析	配布試料	Disk	Disk	Disk	Disk	Chip	Chip	Chip	Chip	Chip
	配布量 (g) 配布年月	150 47. 6	150 47. 6	150 47. 6	150 47. 10	20(有志) 48. 4	100 47. 6	20(有志) 48. 4	20(有志) 48. 4	100 48. 4
頒布	Disk	27	70	23	48	61	47	55	52	75
	Chip (100 g 単位)	—	—	—	—	—	55 本	—	—	80 本
備考						*8 kg 譲渡 (JSS 681-1) 12 元素は鉄鋼協会の共同分析		*8 kg 譲渡 JSS 680-1 12 元素は鉄鋼協会の共同分析	*8 kg 譲渡 JSS 680-2 12 元素は鉄鋼協会の共同分析	

* Disk: ¥20,000, Chip: ¥8,000

Appendix I - 5 Specification of high-temperature alloys

%

Element	Inconel 600	Incoloy 800	Inconel X 750	Inco 713 C	Hastelloy X
C	<0.15	<0.10	≤0.08	0.08~0.20	0.05~0.15
Si	<0.50	<1.00	≤0.5	<0.5*	<1.00
Mn	<1.00	<1.50	≤1.0	<0.25*	<1.00
P	<0.030	<0.030	≤0.015	—	<0.040
S	<0.015	<0.015	≤0.015	—	<0.030
Ni	>72.00	30.00~35.00	≥70	Balance	Balance
Cr	14.00~17.00	19.00~23.00	14.0~17.0	12.00~14.00	20.50~23.00
Fe	6.00~10.00	Balance	4.0~9.0	<2.50*	17.00~20.00
Mo	—	—	—	3.80~5.20	8.00~10.00
Cu	<0.50	<0.75	—	<0.50*	—
W	—	—	—	—	0.20~1.00
Co	—	—	—	—	0.50~2.50
Ti	—	0.15~0.60	2.25~2.75	0.50~1.00	—
Al	—	0.15~0.60	0.4~1.0	5.50~6.50	—
B	—	—	—	0.05~0.15	<0.010
Nb+Ta	—	—	0.7~1.2	1.80~2.80	—
	JIS G 4901~4904 (1970)		AMS	AMS 5391 *Lowest as possible	AMS 5536 G AMS 5587 B

Appendix I - 6 炉材料分析専門部会資料

第1回専門部会(45.9.25)～第24回専門部会(51.2.23)に提出された資料のなかから耐熱合金分析に関するものを記録した。

年月日	資料 No.	題 名	提 出 者	備 考
第45 ・ 212 ・ 1 回	30	共通試料 A 溶解実験	住 金 日 鉦 原 研 東芝総研	インコネル X 750
	31	同 上		
	32	共通試料 A 炭素定量結果		
	33	ニッケル基合金中のケイ素の定量方法		Si 2.3 法
第3 回 (46 ・ 1 ・ 26)	52	共通試料 A 溶解実験	動 燃 古 河 原 研 古 河 日 特 日 ス 日 冶 三 電 東芝総研	
	53	同 上		
	54	共通試料 A 分析結果		
	55	同 上 (炭素)		
	56	共通試料 A 分析結果		
	57	同 上		
	58	同 上		
	59	同 上		
第46 ・ 43 ・ 16 回	60	インコネル X 750 分析方法		
	70	共通試料 A 分析結果一覧表	東芝総研 日 鉦 東芝総研	系統的イオン交換
	71	インコネル X 750 の分析方法		
	72	共通試料 A 分析結果		
	73	クロムの定量法について		滴定法 7.1 法
第5 回 (46 ・ 5 ・ 27)	74	46 年度委員・専門委員 (46.5.27)	原 研 同 上 同 上 日 特 三 電 日 特 同 上 同 上 東芝総研 原 研 同 上 同 上	JIS G 1281
	75	委員会の性格及び審議方針について		
	76	JIS 法原案とその共同実験結果		
	77	試料 A 分析における JIS 原案の問題点, 修正法, 別法のまとめ		
	78	試料 A 分析結果一覧表		
	79	試料 A 分析結果及び分析方法		
	80	試料 A 分析結果		
	81	ニオブの定量法		Nb 17.1 法
	82	同 上 (金属誌別刷)		
	83	同 上		
	84	ケイ素定量法解説		
	85	審議の進め方 (案)		
	86	高温ガス炉用耐熱合金の組成		
	87	試作標準試料の予定組成		
第6 回 (46 ・ 7 ・ 22)	88	試料 A 分析結果一覧表	原 研 動 燃 日 鉦 古 河 日 特 東芝柳町 日 冶 三 電 住 金 金材技研 神 鋼	W 11.1 法
	89	試料 A 分析結果		
	90	同 上		
	91	同 上		
	92	同 上		
	93	同 上		
	94	同 上		
	95	同 上		
	96	同 上		
	97	同 上		
	98	同 上		
	99	同 上		
	100	原子吸光法による試料 A 分析結果一覧表		
	101	原子吸光法による試料 B 分析結果一覧表		
	102	けい光 X 線法 (溶液法) による試料 A, B 分析結果一覧表		
	103	チタン定量方法 (ジアンチピリルメタン光度法)		Ti 14.4 法 Ta 18.1 法 Cu
	104	タンタル定量方法 (ピロガロール光度法)		
	105	銅定量方法 (ネオクプロイン抽出光度法)	住 金 日 ス 志 村	

年月日	資料 No.	題 名	提 出 者	備 考
	106	ニオブの定量方法 (スルホクロロフェノール S 抽出光度法; No. 81) におけるタンタル及びジルコニウムの影響	日 特	Nb 17.1 法
	107	試料 A の炭素分析の検討	金材技研	
	108	インコネル X 750 溶液けい光 X 線分析方法	三 電	
	109	原子吸光, けい光 X 線装置一覧表		
第 7 回 (46・9・29)	110	試料 A, B 化学分析結果ならびに再分析結果	日 立	
	111	同 上	動 燃	
	112	同 上	原 研	
	113	同 上	日 鉦	
	114	試料 A のニッケル定量結果—3 方法の比較—	志 村	
	115	試料 B 分析結果ならびに再分析結果	志 村	
	116	同 上	神 鋼	
	117	同 上	三 電	
	118	試料 A, B 化学分析結果平均値一覧表		
	119	アルミニウム定量方法 (オキシソ抽出光度法)	原 研	Al 15.4 法
	120	同 上	東芝柳町	Al
	121	モリブデン定量方法 (オキシソ抽出光度法)	原 研	Mo 9.10 法
	122	ジルコニウム定量方法の検討	原 研	Zr
	123	タングステン定量方法の検討	原 研	W
	124	原子吸光分析における試料分解法一覧表		
	125	原子吸光法による試料 A, B 分析結果	三 金	
	126	同 上	古 河	
	127	原子吸光法によるインコネル中のアルミニウム定量時の妨害に関する検討	神 鋼	
	128	原子吸光法検討結果	原 研	
	129	溶液けい光 X 線法検討結果	原 志	
	130	溶液けい光 X 線法 (三電 No. 108 法) の追試結果	原 研	
	131	ニオブ分析方法 (溶液けい光 X 線, Zr 内標準法)	古 河	Nb 17.9 法
第 8 回 (46・12・7)	132	試料 A 化学分析結果一覧表 (46.9.29)		
	133	試料 B (インコネル X 750) 化学分析結果一覧表 (46.9.29)		
	134	原子吸光法による試料 A 分析結果一覧表 (46.9.29)		
	135	原子吸光法による試料 B 分析結果一覧表 (46.9.29)		
	136	原子吸光法共同分析実験要領 (共通試料 C, D)		インコネル 600
	137	ニッケルクロム鉄合金の原子吸光分析法 JIS 原案 (写)		
	138	JIS 原子吸光分析方法通則 (K 0121)		
	139	原子吸光法測定条件一覧表		
	140	原子吸光法によるマンガン定量結果一覧表 (試料 C, D)		
	141	原子吸光法による銅定量結果一覧表 (試料 C, D)		
	142	原子吸光法によるコバルト定量結果一覧表 (試料 C, D)		
	143	原子吸光法によるアルミニウム定量結果一覧表 (試料 C, D)		
	144	原子吸光法による試料 C, D の分析結果のまとめ (検量線法)		
	145	原子吸光法による試料 C, D のアルミニウム定量結果	日 特	
	146	原子吸光法による試料 C, D 分析結果	三 電	
	147	原子炉用耐熱鋼中のホウ素の影響について	原 研	数 ppm B 定量の必要性
	148	ホウ素定量方法 (蒸留分離メチレンブルー抽出光度法)	住 金	B 16.4 法
	149	試料 A のホウ素, ニオブ定量結果	同 上	Nb 17.2 法
	150	BPHA 抽出光度法によるバナジウム定量結果 (No. 95 の追試)	原 研	V 12.1 法
	151	タングステン定量方法 (チオシアン酸抽出光度法)	同 上	W
	152	スルホクロロフェノール S 抽出光度法によるニオブ定量結果 (No.82 の追試)	同 上	Nb 17.1 法
	153	ジアンチピリルメタン光度法によるチタン定量結果 (No. 103 の追試)	同 上	Ti 14.4 法
	154	コバルトの分析方法 (チオシアン酸抽出光度法)	日 ス	Co 13.2 法
	155	試料 A, B 中の銅, ホウ素定量方法および定量結果	日 ス	Cu, B
	156	試料 A 中のモリブデン, バナジウム, ホウ素定量方法および定量結果	東芝柳町	Mo, V, B
	157	溶液けい光 X 線法 (三電法) 追試結果	原 研	
	158	原子吸光法による試料 C, D の分析結果のまとめ (検量線法, 標準添加法)		インコネル 600

年月日	資料 No.	題 名	提 出 者	備 考
第 9 回 (47・3・1)	159	第3回原子吸光法共同実験要領(試料 A)		インコネル X 750
	160	原子吸光法による試料 A 分析結果		
	161	同上分析結果一覧表		
	162	同上分析結果のヒストグラム		
	163	原子吸光法における検量線法に関する検討	原 研	
	164	ニッケル基合金中のニッケル定量方法—ジメチルグリオキシム重量・吸光光度併用法	東芝総研	Ni 6.2 法
	165	ニッケル基合金中のアルミニウム定量方法—クペロン沈殿分離オキシソ抽出光度法	原 研	Al 15.4 法
	166	クペロン沈殿分離オキシソ抽出光度法による共通試料 A, B 中のアルミニウム定量結果	同 上	
	167	試料 A, B 中のタングステン定量結果ならびに定量方法 (TPAC・チオシアン酸抽出光度法)	日 ス	W 11.1 法
	168	ホウ素定量方法 (蒸留分離—クロクミン光度法)	原 研	B 16.2 法
	169	ジルコニウム定量方法ならびに試料 A, B 分析結果 (TTA 抽出分離アルセナゾ III 光度法)	同 上	Zr 19.2 法
	170	試料 A 化学分析結果一覧表 (46.12.7)		
	171	試料 B 化学分析結果一覧表 (46.12.7)		
	172	試料 A, B 分析結果のヒストグラム		
	173	分析方法の整理		
	174	耐熱合金試料の組成比較一覧表	原 研	
	175	試作標準試料の準備状況	原 研	
	176	JAERI-R シリーズ試料共同分析についての討議資料	原 研	
	177	炉材料分析専門部会資料一覧表		
第 10 回 (47・5・22)	178	リン定量方法 (n-ブタノール・クロロホルム抽出光度法)	古 河	P 4.5 法
	179	銅定量方法 (DDTC 抽出光度法)	金材技研	Cu 10.1 法
	180	銅定量方法 (ネオクプロイン抽出光度法)	志 村	Cu 10.2 法
	181	ネオクプロインによる銅定量条件の検討	同 上	Cu
	182	アルミニウム定量方法 (オキシソ重量法)	同 上	Al 15.2 法
	183	アルミニウム定量方法 (リン酸アルミニウム重量法)	日 冶	Al 15.3 法
	184	コバルト定量方法 (チオシアン酸アンモニウム—MIBK 抽出光度法)	日 ス	Co 13.2 法
	185	ニオブ定量方法 (キシレノールオレンジ光度法)	日 特	Nb 17.6 法
	186	ニオブ定量方法 (ピロガロール光度法)	日 冶	Nb 17.3 法
	187	タンタル定量方法 (ピロガロール光度法)	日 冶	Ta 18.1 法
	188	ホウ素定量方法 (蒸留分離キナリザリン光度法)	日 冶	B 16.3 法
	189	ホウ素定量方法 (蒸留分離キナリザリン光度法)	日 ス	B 16.3 法
	190	バナジウム定量方法 (BPHA 抽出光度法)	日 冶	V 12.1 法
	191	リン定量方法 (硫酸ヒドラジン還元—モリブデン青法)	日 鉦	P 4.2 法
	192	リン定量法の検討 (モリブデン青の呈色条件について)	日 鉦	P
	193	鉄定量方法 (フェナントロリン光度法とチオシアン酸光度法)	日 冶	Fe
	194	モリブデン定量方法 (チオシアン酸アンモニウム光度法)	同 上	Mo 9.8 法
	195	銅定量方法 (クプロイン抽出光度法)	原 研	Cu 10.3 法
	196	チタンのジアンチピリルメタン光度法 (No. 103, No. 153) 再検討結果	住 金	Ti 14.4 法
	197	チタン中の微量硫黄の定量法 (A. Mizuike and A. Kondo, <i>Microchim. Acta</i> 別刷)		S
	198	共通試料 E, F の送り状と同原子吸光法共同実験要領		
	199	共通試料 E, F 分析結果	日 ス	
	200	同 上	日 冶	
	201	同 上	日 特	
	202	同 上	神 鋼	
	203	同 上	東芝柳町	
	204	同 上 (一覧表)		
	205	原子吸光法による試料 E, F 分析結果一覧表		
	206	原子吸光法における検量線法に関する検討	原 研	
	207	JAERI-R シリーズ標準試料共同分析実施方法 (案)	同 上	
	208	炉材料分析専門部会活動報告 (本委員会資料 No. 121)	同 上	
	209	R 系列標準試料の送付状		
	210	第1回共同分析実験要領		

年月日	資料 No.	題 名	提 出 者	備 考
第 11 回 (47・8・31)	211	第1回共同分析結果一覧表	原 研 住 金 日 立 日 鉦 日 特 古 河 原 研 原 研 日 冶 同 上 原 研	P 4.4 法 P 4.5 法 Cu Ta V 12.1 法 V 12.1 法
	212	第1回共同分析結果ヒストグラム		
	213	R 1, R 2, R 3, R 6 の炭素の原研分析値について		
	214	試料 E, F 分析結果		
	215	試料 E, F, A, B 分析結果		
	216	試料 E, F 分析結果		
	217	リン定量方法 (水酸化ベリリウム共沈分離・クペロン分離・モリブデン青抽出光度法)		
	218	リンの定量法検討結果 (No. 178 改良法)		
	219	銅の定量 (No. 195 法) に及ぼすベリリウムの影響		
	220	タンタル定量方法 (MIBK 抽出分離-メチレンブルー光度法)		
	221	バナジウム定量方法 (BPHA 抽出光度法) の検討		
	222	鋼中のバナジウム定量方法の検討 (No. 221 の追試結果)		
	223	試料 A, B 中のホウ素の再分析結果		
	224	R 系列標準試料第2回共同分析実験要領作成のための討議資料		
	225	R 系列標準試料の分析値, 予想値		
	226	R 系列標準試料の原子吸光法による共同分析 (案)		
	227	けい光 X 線分析法検討 (案)		
	228	NBS 1203, 1204, 1205 標準試料組成表		
第 12 回 (47・11・30)	229	第2回共同分析実験要領 (R-1, 2, 3, 6: P, Cu)	原 研 同 上 同 上 同 上 同 上 理 科 大 原 研 日 立 原 研 東芝柳町 日 ス 住 金 同 上 原 研 東芝総研 同 上 原 研 同 上 東芝総研 同 上 日 ス	Fe Fe Co Co Co 13.3 法 Co Mn (3.2 法), Fe (8.6 法) Al 15.5 法 Zr Cu Nb, Ta Co 13.2 法
	230	第2回共同分析結果一覧表		
	231	同分析値のヒストグラム		
	232	第2回共同分析結果の考察		
	233	第1回共同分析結果についての調査依頼		
	234	同調査結果		
	235	第1回共同分析結果の統計的検討		
	236	炭素分析条件の調査結果一覧表		
	237	2種類の炭素標準試料分析結果の比較		
	238	パルススクロメトリーによる金属中炭素定量法の問題点		
	239	硫黄定量条件の調査結果一覧表		
	240	R 4 標準試料の送付状および R 系列標準試料の原子吸光法共同分析実験要領		
	241	原子吸光法による R 系列標準試料分析結果一覧表 (Mn, Cu, Al)		
	242	原子吸光法による R 3 および共通試料 G 中の鉄の共同分析結果一覧表		
	243	共通試料 G による化学分析共同実験要領 (Co, Fe)		
	244	試料 G 分析結果		
	245	微量鉄の定量法 (No. 193 法) の追試検討結果		
	246	鉄の定量法 (イオン交換分離オルトフェナントロリン光度法)		
	247	チオシアン酸アンモニウム-MIBK 抽出光度法によるコバルト定量方法 (No. 184) の再検討結果		
	248	ニトロソ R 塩抽出光度法によるコバルト定量法		
	249	コバルト定量法 (ニトロソ R 塩抽出光度法)		
	250	コバルトの定量法 (α -ニトロソ- β -ナフトール抽出光度法)		
	251	試料 G の鉄とコバルトの定量 (方法と結果)		
	252	インコネル X 750 の系統的イオン交換分離分析法 (No. 71 法改良法)		
	253	ジルコニウム定量方法 (No. 169 法の文献別刷)		
	254	銅の JIS 修正案 (No. 179) の補足検討		
	255	鉄鋼中のニオブ, タンタルの定量法 (イオン交換法) 文献		
	256	チタン合金中のニオブ, タンタルの定量法 (イオン交換法) 文献		
	257	インコネル X 中のコバルト定量方法 (No. 184 改良法)		
	258	試料 G のコバルト分析結果一覧表		
	259	試料 G の鉄分析結果一覧表		
	260	試料 E の化学分析結果一覧表		
	261	試料 F の化学分析結果一覧表		
	262	原子吸光法による試料 E, F 分析結果のまとめ		
	263	鉄鋼協会標準試料 (R 5, R 7, R 8 相当) 共同分析結果の中間報告		
	264	けい光 X 線分析共同実験実施要領		
	265	同分析結果一覧表 (中間報告)		

年月日	資料 No.	題 名	提 出 者	備 考
第 13 回 (48 ・ 3 ・ 8)	266	原子吸光法共同分析結果整理一覧表	原 研	Nb 17.9 法
	267	けい光 X 線共同実験結果一覧表		
	268	けい光 X 線共同実験におけるアルミニウム定量値の異常について		
	269	Nb の溶液けい光 X 線法 (古河法) 追試結果		
	270	試料 G 分析結果一覧表 (Fe, Co)	三 金 日 立 日 特 住 金 神 鋼 日 ス 日 冶 東芝総研 原 研 日 鉦 原 研 東芝柳町	W 11.3 法
	271	試料 H 分析結果一覧表 (Fe, Co)		
	272	試料 H 分析結果一覧表 (Mo)		
	273	試料 G 分析結果 (Fe, Co)		
	274	試料 H 分析結果 (Mo, Fe)		
	275	試料 H 分析結果 (16 元素) その他		
	276	試料 H 分析結果 (Fe, Co, Mo)		
	277	試料 G, E, H 分析結果 (Fe)		
	278	試料 H 分析結果 (12 元素)		
	279	試料 F(W, B), G(Fe, Co), H(Mo, Fe, Co, B) 分析結果		
	280	試料 F および H 分析結果 (Fe, Co, Mo, Cu)		
	281	試料 H 分析結果 (Co, Fe, Mo, Nb, W)		
	282	試料 G および H 分析結果 (Co, Fe)		
	283	試料 F 分析結果 (11 元素)		
	284	試料 E, F 再分析結果 (Mo, W, B)		
	285	微量鉄定量法 (MIBK 抽出-水酸化物沈殿分離フェナントロリン光度法) (No. 193 修正法)	日 ス	Fe 8.3 法
	286	同 上 (MIBK・酢酸アミル抽出-水酸化物沈殿分離フェナントロリン光度法)	三 金	Fe
	287	同 上 (MIBK 抽出分離フェナントロリン光度法)	原 研	Fe
	288	モリブデン定量法 (チオマリック酸光度法) (金属誌別刷)	日 特	Mo
	289	ニオブ、モリブデン定量法概要 (イオン交換分離過酸化水素光度法)	原 研	Nb, Mo
	290	ホウ素定量についてのアンケート回答	日 ス	B
	291	同 上	日 冶	B
	292	ホウ素、銅、タンタル定量法 (JAERI-M 5094)	原 研	B, Cu, Ta
	293	R 1, R 2, R 3, R 6 のリン再分析結果	日 鉦	P 4.6 法
	294	リン分析法 (イオン交換分離) および R 1, R 2, R 3, R 6 分析結果	東芝総研	
	295	R 1, R 2, R 3, R 6 のリン再分析結果 (日特法)	三 金	
	296	試料 A, B 分析結果 (14 元素)	同 上	
	297	タングステン定量法 (沈殿分離チオシアン酸光度法) (日特技報別刷)	日 特	W 11.2 法
298	タングステン定量法 (沈殿分離チオシアン酸抽出光度法)	同 上	W	
299	タングステン定量法の検討 (TPAC 抽出光度法及び JIS チオシアン酸光度法)	同 上	W	
300	タングステン定量法 (案) (同上)	同 上	W	
301	R 系列標準試料及び試料の分析値 (48.3.8), 組成予想値	原 研		
302	鉄鋼協会の耐熱超合金シリーズ A 分析結果一覧表 (R 5, R 7, R 8; 12 元素)			
第 14 回	303	第 21 回核燃料・炉材料等分析委員会の報告	原 研	P
	304	R 系列標準試料第 3 回共同分析 (ホウ素) 実験要領	日 特	
	305	同分析結果一覧表		
	306	ホウ素定量結果		
	307	R 1, 2, 3, 6 のリン再分析結果一覧表	動 燃 日 冶 神 鋼 原 研	
	308	リン再分析および H 試料分析結果		
	309	リン再分析および H 試料の鉄再分析結果		
	310	リン再分析結果		
	311	同 上	東芝柳町	
	312	リン再分析結果および H 試料分析結果 (Fe, Co, W, Mo, Nb)	石川島	
	313	リン定量法 (リンバナトモリブデン酸抽出光度法)	住 金	
	314	原子吸光法によるリン定量法および同法による R 1, R 2, R 3, R 6 の再分析結果		
	315	MIBK 抽出分離フェナントロリン光度法による鉄の分析法 (No. 287 法) の検討結果	原 研	Fe 8.4 法
	316	コバルト定量結果 (試料 A, B, F, G, H)	神 鋼	Co 13.4 法
	317	コバルト定量方法 (α -ニトロソ- β -ナフトール抽出光度法)	原 研	

年月日	資料 No.	題 名	提 出 者	備 考
(48・5・18)	318	試料 H, F のモリブデン分析結果 (4 方法の比較)	神 鋼	Nb 17.5 法 Ti, Zr, W, Nb, Mo (17.4, 17.8 法, 9.2 法) Mn (3.2 法), Fe (8.2 法) Mo (9.9 法), Ti (14.3 法) Al (15.5 法)
	319	試料 E, F, H 分析結果 (Mo, W)	金材技研	
	320	ニオブ, モリブデン分析方法の検討 (イオン交換分離法)	原 研	
	321	イオン交換分離定量法 (Ti, Zr, W, Nb, Mo) と試料 H, F の分析結果	三 金	
	322	イオン交換分離法によるインコ 713 の分析方法	東芝総研	
	323	試料 H (14 元素), 試料 F (12 元素) 分析結果	三 金	
	324	試料 H 分析結果 (12 元素)	日 立	
	325	同 上 (8 元素)	日 鉦	
	326	同 上 (8 元素)	神 鋼	
	327	同 上 (5 元素)	原 研	
	328	同 上 (14 元素)	石 川 島	
	329	同 上 (9 元素)	志 村	
	330	試料 H (10 元素), 試料 F (10 元素) 分析結果	東芝総研	
	331	試料 H (9 元素), 試料 F (5 元素), 試料 G (5 元素) 及び共通試料 C, D 中のホウ素定量結果	住 金	
	332	鉄鋼中のタングステン定量法 (文献)	東芝総研	
	333	耐熱合金中のニッケル, マンガン, コバルト, 鉄の定量法 (イオン交換法, 文献)	同 上	
	334	陰イオン交換によるチタン, タングステン, モルブデン, ニオブの分離 (文献)	同 上	
	335	ニッケルの重量分析法の検討	理 科 大	
336	溶液けい光 X 線法によるニオブの定量	原 研		
337	試料 H 原子吸光分析共同実験要領 (案)		Ni 6.1 法	
338	48 年度委員会名簿		Nb	
第 15 回 (48・8・30)	339	分析化学討論会講演要旨, “原子吸光法の正確度について”	原 研	Mo 9.3 法 P 4.5 法 Fe Fe 8.5 法 C C C C
	340	R 系列標準試料第 4 回共同分析 (Co, Nb) 実験要領	原 研 同 上	
	341	同分析結果一覧表		
	342	同分析値のヒストグラム		
	343	コバルト光度法検量線の勾配の比較		
	344	ニオブ光度法検量線の勾配の比較	石 川 島 原 研 同 上	
	345	原子吸光法による R 系列標準試料分析結果一覧表 (Co)		
	346	R 系列標準試料第 1, 第 2 回共同分析値		
	347	共同分析結果の整理例 (Ni)		
	348	共通試料 H 分析結果一覧表 (48.8.20)	原 研 古 河 三 電 日 特 理 科 大	
	349	共通試料 F 分析結果一覧表 (48.8.20)		
	350	試料 H 再分析結果 (Cu, Nb)		
	351	ニオブ, モリブデン分離法の検討結果		
	352	ニオブ, モリブデンイオン交換分離 3 法の比較		
	353	試料 H の原子吸光分析共同実験要領 (Mn, Cu, Co, Al, Fe)	同 上 同 上 同 上 同 上 同 上	
	354	同分析結果一覧表		
	355	R 4 試料のホウ素再分析結果		
	356	R 1, R 2, R 3, R 6 のリン再分析結果		
	357	微量鉄定量法 (有機相発色チオシアン酸光度法)		
	358	同上 (MIBK 抽出分離チオシアン酸光度法)	同 上 同 上 同 上 同 上 同 上	
	359	ニッケル精密重量法定量結果 (試料 A, B, E, F)		
	360	電量法による鋼中高炭素定量法の検討 (概要)		
	361	炭素の電量分析法について (概要)		
	362	資料 No. 360 の原報		
	363	資料 No. 361 の原報	東芝柳町 東芝総研	
364	R 1, R 2, R 3, R 4, R 6, R 9 のホウ素再分析結果			
252'	イオン交換分離法による R 1, R 2, R 3, R 6 分析結果 (Ti, Nb, Fe, Al, Cu, Co)			
	365	第 5 回共同分析 (R 4, R 9 の 11 元素) 実験要領		
	366	同分析結果一覧表		
	367	同分析値のヒストグラム		

年月日	資料 No.	題 名	提 出 者	備 考
第 16 回 (48・12・6)	368	試料H分析結果一覧表 (48.12.5)	三 電 原 研 東芝柳町 同 上 原 研	Nb 17.7 法
	369	試料F分析結果一覧表 (48.12.5)		
	370	Leco 社炭素分析装置 (WR-12) の分析精度		
	371	第4, 第5回共同分析値の吟味 (Co, Nb, Ti, Al)		
	372	耐熱合金のニオブの定量法 (沈殿分離チオシアン酸抽出光度法)	原 研 理 科 大 原 研 原 研	P Ni 6.1 法 B (16.5法), Mo (9.11法) Nb (17.5法), Mo (9.3法)
	373	ニオブの定量結果 (No. 372 法)		
	374	R 1, R 2, R 3, R 6 のケイ素分析値の吟味と提案		
	375	リン再分析結果一覧表 (48.12.6)		
	376	モリブデン酸錯体生成に基づくリンの原子吸光間接定量法 (No. 314 住金法) の追試結果	住 金 同 上 同 上	Ta 18.3 法 Fe
	377	カウンターポイズ法によるニッケルの定量結果		
	378	同位体希釈質量分析法による耐熱合金中のホウ素およびモリブデンの定量		
	379	ニッケル基耐熱合金中の数%ニオブ, モリブデンの定量法 (陰イオン交換分離法)		
	380	ニッケル基合金中のタンタル定量方法 (ピクトリアブルー-B抽出光度法)	原 研 住 金 同 上 同 上	Nb (17.5法), Mo (9.3法) Ta 18.3 法 Fe
	381	微量鉄定量方法の比較検討結果		
	382	ホウ素再分析結果		
	383	インコネル 713 中のアルミニウムの原子吸光分析値について		
第 17 回 (49・2・28)	384	第6回共同分析 (R 4, R 9 のリン) 実験要領	原 研 東芝総研 日 鉦 日 立 石 川 島 神 鋼 住 金	Si Si 2.4 法
	385	ニオブ, モリブデン存在時のケイ素の定量——予備検討のまとめ		
	386	第7回共同分析 (R 4, R 9 のケイ素) 実験要領		
	387	耐熱合金中のケイ素の定量法 (陰イオン交換分離モリブデン青光度法)		
	388	第7回共同分析 (R 4, R 9 のケイ素) 結果一覧表	神 鋼 日 ス 神 鋼	Mo 9.7 法 Ta 18.4 法 Zr 19.5 法
	389	ケイ素の定量結果 (R 4, R 9)		
	390	同 上 (R 4, R 9, 試料 F, H)		
	391	同 上 (R 9, 試料 F)		
	392	同 上 (R 4, R 9, 試料 F, H)	神 鋼 日 冶 原 研 神 鋼 住 金 神 鋼 動 燃 日 特	Ta 18.4 法
	393	同 上 (R 4, R 9, 試料 F, H)		
	394	第6回共同分析 (R 4, R 9, 試料 H, F のリン結果一覧表)		
	395	同 上 ヒストグラム		
	396	リン定量結果 (R 1, R 2, R 3, R 4, R 6, R 9, 試料 F)	神 鋼 日 ス 神 鋼	Mo 9.7 法
	397	同 上 (R 1, R 2, R 3, R 6, 試料 H——No. 191 法及び No. 217 法)		
	398	原子吸光法によるリン定量結果一覧表		
	399	原子吸光法によるリンの間接定量		
	400	試料H分析結果一覧表 (49.2.28)	神 鋼 日 冶 原 研 神 鋼 住 金 神 鋼 動 燃 日 特	Ta 18.4 法
	401	試料F分析結果一覧表 (49.2.28)		
	402	試料 H, F のモリブデンの分析データの詳細		
	403	モリブデンの定量結果 (R 1, R 2, R 3, R 5, R 6, R 7, R 8 及び試料 A, B)		
	404	鋼中のモリブデンの定量法 (水酸化鉄分離チオシアン酸光度法)	三 電	Ti 14.7 法
	405	有志分析結果一覧表 (Ta, Zr, Mo, V, W)		
	406	タンタルの分析結果 (放射化分析法; R 1~R 4)		
	407	同 上 (R 1~9, 試料 A, H)		
	408	同 上 (R 1~9)	金材技研 日 冶 日 ス	Ti 14.7 法
	409	バナジウム分析結果 (R 1~9, 試料 A, B, H, F)		
	410	バナジウム定量法 (BPHA 抽出光度法)		
	411	ジルコニウム定量法 (沈殿分離 XO 光度法)		
	412	R 4, R 9 の原子吸光法共同分析実験要領 (Mn, Cu, Co, Al, Fe)	三 電	Ti 14.7 法
	413	R 4, R 9 原子吸光法共同分析結果一覧表		
	414	原子吸光法分析結果 (R 9)		
	415	耐熱合金標準試料共同分析結果の整理——その1 (R 1, R 2, R 3, R 6 の Mn, Ni, Cr, Fe, Cu, Al, Ti)		
	416	同 表示値 (案)	金材技研 日 冶 日 ス	Ti 14.7 法
	417	原子吸光法整理結果 (R 1, R 2, R 3, R 6 の Mn, Cu, Al)		
	418	R 1, R 2, R 3, R 6 の再分析結果		
	419	チタン定量値の再検討結果		
	420	炭素, ニッケル, チタン再分析結果		

年月日	資料 No.	題 名	提 出 者	備 考
	421	銅の定量法 (2,2'-ビキノリル・ブロムフェノールブルー光度法)	原 研	Cu 10.3 法
	422	硫黄定量法 (バリウム塩滴定法)	住 金	S 5.2 法
	423	同 上 (メチレンブルー呈色光度法)	古 河	S 5.6 法
	424	微量鉄の光度定量法について	原 研	Fe 8.4 法
	425	ホウ素定量法 (クルクミン光度法)	住 金	
	426	炭素定量における標準物質の比較	金材技研	
	427	同 上	日 冶	
	428	耐熱合金標準試料共同分析値の確認——その2		
第 18 回 (49 ・ 3 ・ 29)	429	第8回共同分析結果一覧表 (R4, R9 の Mo)	原 研	P 4.6 法
	430	モリブデン分析結果 (R4, R9)	金材技研	
	431	同 上 (R4, R9, 試料 H, F)	石 川 島	
	432	同 上 (R9)	東芝柳町	
	433	同 上 (R4, R9, 2 方法)	住 金	
	434	同 上 (R4, R9)	日 立	
	435	同 上 (R4, R9) 及び炭素定量用標準試料	神 鋼	
	436	同 上 (R4, R9, 試料 H, F)		
	437	第7回共同分析結果一覧表 (R4, R9 の Si)	三 金	
	438	ケイ素の定量結果 (R4, R9, 試料 H, F) 及び炭素定量用標準試料	金材技研	
	439	同 上 (R4, 試料 H)		
	440	第6回共同分析結果一覧表 (R4, R9 の P)		
	441	リンの定量結果 (R9)	石 川 島	
	442	同 上 (R4, R9)	東芝柳町	
	443	同 上 (R4, R9, 2 方法)	日 鋳	
	444	原子吸光法によるリンの間接定量 (妨害元素の検討)	金材技研	
	445	リンの定量結果 (R4, R6, R9, 試料 H)	東芝総研	
	446	有志分析結果一覧表 (Ta, Zr, Mo, V, W)		
	447	モリブデン定量結果 (R1~3, R5~8, 試料 A, B)	原 研	
	448	ジルコニウム定量結果 (R9)	石 川 島	
	449	タングステン定量結果 (R9)	同 上	
	450	バナジウム定量結果 (R9)	同 上	
	451	炭素定量用標準試料について		
	452	同 上 (燃焼条件を含む)	神 鋼	
	453	同 上	石 川 島	
	454	同 上	日 特	
	455	同 上 (S の標準試料を含む)	志 村	
	456	同 上 (R4, R9 の C 分析値を含む)	東芝柳町	
	457	同 上	日 ス	
	458	同 上	住 金	
	459	同 上	金材技研	
	460	同 上	日 冶	
	461	チタン定量結果 (R9, 試料 F)	日 ス	
	462	鉄定量結果 (R1~R3, R6)	志 村	
第 19 回	463	第8回共同分析 (Mo; R4, R9 試料) 結果一覧表		Ti
	464	モリブデンの定量結果 (R9)	石 川 島	
	465	同 上 (R4, R9)	東芝柳町	
	466	同 上 (R4, R9, 試料 H, F)	日 鋳	
	467	モリブデンの妨害を除いたリンの定量結果一覧表 (R4, R9)		
	468	リンの分析結果 (R4, R9)	動 燃	
	469	同 上 (R4, R9)	原 研	
	470	リン, チタンの定量結果 (R9)	日 立	
	471	リンの定量結果 (R4, R9, 試料 H, F)	日 鋳	
	472	モリブデンの妨害を除いたチタンの定量結果一覧表		
	473	ジアンチピリルメタン吸光光度法によるチタン定量におけるモリブデンの影響 (R9)	日 冶	
	474	チタンの定量結果 (R9)	東芝総研	
	475	同 上 (R9, F 試料)	原 研	

年月日	資料 No.	題 名	提 出 者	備 考
(50・1・30)	476	チタンの定量結果 (R 9, F 試料)	動 燃 東芝柳町 石 川 島 日 ス	Ti 14.6 法 Zr 19.6 法
	477	同 上 (R 9)		
	478	ジルコニウムの定量方法および結果 (R 1, R 2, R 3, R 9, E, H 試料)		
	479	タングステンの定量方法および結果 (R 4, R 9)		
	480	耐熱合金標準試料共同分析結果の整理		
	481	R 1~R 9 整理結果一覧表 (50.1.30)		
	482	原子吸光法分析結果の整理 (R 4, R 9 およびリン)		
	483	炭素再分析検討結果		
	484	同位体希釈質量分析法による耐熱合金中の硫黄の定量 (R 1~R 9)		S 5.7 法
	485	R 系列標準試料在庫量	東芝柳町 原 研 同 上 同 上	
	486	銅の定量法別刷 (2, 2'-ビキノリル・ブロムフェノールブルー光度法)	同 上	
第 20 回 (50・3・13)	487	ヒ素定量結果 (R 1~R 9)	日 ス 同 上 原 研 日 鉦 日 ス 東芝総研 原 研 同 上 同 上 同 上 同 上 同 上 同 上 同 上 同 上 同 上 同 上 同 上 理 科 大	As P P 4.7 法, 4.8 法 Si, S, Mo, Ti Ti C, 別刷
	488	高合金鋼中のヒ素定量方法		
	489	リン再分析結果 (R 1~R 4, R 7~R 9, 試料 H, F)		
	490	リン定量におけるヒ素の影響について		
	491	リン再分析結果 (R 4, R 9)		
	492	同 上 (R 1~R 4, R 9, 試料 H, F)		
	493	共同分析結果の整理 (R 4, R 9)		
	494	チタン再分析結果 (R 9)		
	495	ハステロイ X 中のチタンの定量方法		
	496	標準試料保証書案		
	497	レポート取りまとめ案一概要		
	498	同上一凡例		
	499	同上一分析方法		
	500	R 系列標準試料に用いられた各所の方法		
	501	分析結果一覧 (R 1~R 4, R 6, R 9)		
	502	同 上 (R 5, R 7, R 8)		
	503	JIS けい光 X 線分析法の検討結果		
	504	パルススクールメトリーによる金属中炭素定量方法		
第(50・214・9)回	505	化学分析法目次 (案)	原 研	編集小委員会
第 22 回 (50・7・17)	506	第 2 回けい光 X 線分析法共同実験要領	原 研 同 上 日 冶	けい光 X 線共同分析小委員会
	507	各所のけい光 X 線分析装置と操作条件		
	508	第 2 回けい光 X 線分析共同実験 (A) 結果		
	509	同上 (B) のまとめ		
	510	R 系列試料間 X 線相対強度の所間比較 (クロムの例)		
	511	結晶分光型装置と非分散分光型装置によるクロムの検量線の比較		
	512	けい光 X 線分析共同実験のとりまとめ (案)		
	513	NBS 耐熱合金標準試料 (1197~1201, 1206-2, 1207-1, 2, 1208-1, 2, 1184~1189, 1191, 1192)		
第(50・239・10)回	514	「耐熱合金分析」の構成	原 研 同 上 同 上 同 上	編集小委員会
	515	分析方法執筆分担		
	516	分析方法原稿見本		
	517	分析方法執筆要領		

Appendix I - 7 炉材料分析専門部会共同実験実施概況

共同実験	対象合金	① 年45 月9 日25	② 45 12 1	③ 46 1 26	④ 46 3 16	⑤ 46 5 27	⑥ 46 7 22	⑦ 46 9 29	⑧ 46 12 7	⑨ 47 3 1	⑩ 47 5 22	⑪ 47 8 31	⑫ 47 11 30	⑬ 48 3 8	⑭ 48 5 18	⑮ 48 8 30	⑯ 48 12 6	⑰ 49 2 28	⑱ 49 3 29	⑲ 50 1 30	⑳ 50 3 13	㉑ 50 4 9	㉒ 50 7 17	㉓ 50 9 10	㉔ 51 2 23
化学分析法等・表示値を決める分析	Inconel 600 (R5, R6)	JIS G1281原案審議 (日本鉄鋼協会)				原研一鉄鋼協会調整 (R5, R7, R8譲渡)										鉄鋼協会共同分析 (12元素, 11分析所)									
	Incoloy 800 (R7, R8)																								
	Inconel X 750 (R1, R2, R3)	予備検討 A				各元素分析法検討 A B										標準試料表示値・参考値案決定									
	Inco 713C (R4)					各元素分析法検討 微量Co, Fe分析法 C Cu Mn Cr Al Fe Nb S Ti P Si Mo Ti再検討										レポート編集小委員会									
	Hastelloy (R9)					各所検討 A B E H F										レポート編集小委員会									
原子吸光法	全合金 (R1-R9)	(有志分析)														(Mo) W V Ta Zr									
	Inconel 600 (R6)					予備検討 共同検討 A B C D A										Fe共同検討 (R3)									
	Inconel X 750 (R1, R2, R3)					共同検討 E F G										Mn Al Cu(Fe) Co									
けい光分析法	全合金 (R1-R9)					第1回共同実験										第2回共同実験									

凡例 ① 第1回炉材料分析専門部会 ④ 共通試料A ⑩ JAERI 標準試料第1回共同分析

Appendix I - 8 耐熱合金共通試料一覧

共通試料名	A	B	C	D	E	F	G	H
合金種	インコネル X 750		インコネル 600		インコ 713C	ハステロイ X	三菱 NCH-1 (Ni-Cr 合金)	インコ 713C
素材形状・製作・出所	丸棒	丸棒 Inco 社製 (分析値付)	板 (三電製)	チップ (JAERI-R5)	ディスク (30φ×3, 20g) 6枚	板 (2,000 ×1,000×1) 三金桶川製 (鍛造-圧延)	板 2,000 ×1,000×0.5 (2kg) 三電製 (鍛造-圧延)	ディスク 28個 三金桶川製 (铸造)
配布試料	調製	切削 (原研)	切削 (立原製作所)	切断 (原研)	アセトン洗 浄(超音波)	原研切削 (超硬バイト)	原研切断, ペ ンチで 5mm 長	原研切断
	形状	ターニング	チップ	板	チップ	チップ	チップ	板
	数量(g)	100 70(追加)	50	30	30	20~25g	130	50
	配布年月日	45.10. 46.10.26	46.6.11	46.11.9	46.11.9	47.4.3	47.4.3	47.10.9
主たる用途	化学分析 原子吸光分析	化学分析 原子吸光分析	原子吸光分析	原子吸光分析	原子吸光分析 化学分析	化学分析 原子吸光分析	化学分析 (Co, Fe) 原子吸光分析	化学分析 原子吸光分析
	備考		日立提供	JIS 原案審 議の際の共 通試料 (三 電提供)	三金製		三電提供	

Appendix I - 9 Results of determination of 19 elements in cooperative samples (A, B, E, F, G, H) mainly by chemical method

- Notes** 1) These are final values reported from participating laboratories during the investigation for establishment of methods.
 2) Samples A and B: Inconel X 750, Samples E and H: Inco 713 C, Sample F: Hastelloy X, Sample G: Ni-20 Cr alloy.
 3) Roman letter indicates laboratory.
 4) Gothic figures indicate code number of method (See Contents).
 5) *Statistically discordant; not used for calculation.

Summary of the results

Element							%
	A Inconel X 750	B Inconel X 750	E Inco 713 C	F Hastelloy X	G Ni-20 Cr	H Inco 713 C	
C	0.038	0.027 (0.03)	0.15	0.060	—	0.12	
Si	0.25	0.31 (0.27)	0.03	0.54	—	0.053	
Mn	0.69	0.11 (0.12)	<0.01	0.61	—	<0.01	
P	0.005	0.007 (—)	0.004	0.014	—	0.002	
S	0.007	0.003 (0.007)	0.005	0.003	—	0.005	
Ni	72.5	74.0 (74.02)	72.5	48.5	—	72.6	
Cr	15.1	14.9 (14.82)	13.9	21.5	—	13.5	
Fe	6.31	6.42 (6.33)	0.083	17.7	0.083	0.12	
Mo	0.001	0.004	4.55	9.13	—	4.48	
Cu	0.026	0.034 (0.03)	0.002	0.10	—	0.005	
W	0.002 or 0.005	0.002	—	0.52	—	0.035	
V	0.02	0.02	—	0.05	—	0.001	
Co	0.49	0.07	—	1.00	0.006	0.21	
Ti	2.85	2.57 (2.60)	0.72	0.02	—	0.69	
Al	0.67	0.90 (0.88)	6.01	0.42	—	5.81	
B	0.001	0.003	0.01	<0.001	—	0.01	
Nb	0.97	0.86 (0.87)	2.04	<0.002	—	2.12	
Ta	?	0.01	0.05	<0.002	—	?	
Zr	<0.01	0.02	0.1	—	—	0.1	

Values in parentheses for sample B were presented by producer (International Nickel Co.).

(1) Results of determination of carbon

% C

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.038$		$\bar{X}=0.027$		$\bar{X}=0.146$		$\bar{X}=0.061$		$\bar{X}=0.119$	
C. V.=24%		C. V.=6.5%		C. V.=11.8%		C. V.=5.7%		C. V.=3.3%	
a	0.054	a	0.028	a	0.152	a	0.060	a	0.119
1.1	0.055	1.1	0.028	1.1	0.153	1.1	0.060	1.1	0.112
b	0.035	b	0.025	g	0.141	b	0.058	b	0.119
1.1	(n=4)	1.1	0.025	1.1	0.142	1.1	(n=6)	1.1	(n=7)
c	0.032	c	0.028	h	0.147	c	0.066	c	0.123
1.1	(n=4)	1.1	0.028	1.1	0.147	1.1	0.068	1.1	0.120
d	0.036	d	0.026	i	0.157	d	0.062	d	0.112
1.1	0.038	1.1	0.026	1.1		1.1	0.062	1.1	0.112
e	0.038	e	0.024	k	0.157	e	0.058	e	0.118
1.1	0.038	1.1	0.024	1.2	0.154	1.1	0.059	1.1	0.119
f	0.032	f	0.027	l	0.154	f	0.061	f	0.127
1.1	0.032	1.1	0.027	1.1	0.155	1.2	0.061	1.1	0.128
g	0.028	g	0.026	m	0.156	g	0.060	g	0.112
1.1	0.026	1.1	0.027	1.1	0.158	1.1	0.061	1.1	0.115
h	0.031	h	0.028	n	0.104	h	0.060	h	0.117
1.1	(n=4)	1.1	0.029	1.2	0.106	1.1	0.061	1.1	0.118
i	0.038	i	0.027			i	0.072	i	0.121
1.3	0.038	1.1	0.028			1.1		1.1	0.122
j	0.035	k	0.026			k	0.060	k	0.118
1.1	0.036	1.2	0.025			1.2	0.060	1.2	(n=4)
k	0.033	l	0.031			l	0.056	l	0.120
1.2	0.031	1.1	0.030			1.1	0.053	1.1	0.118
l	0.056	m	0.029			m	0.059	m	0.118
1.1	0.054	1.1	0.028			1.1	0.060	1.1	0.120
m	0.056	n	0.029			n	0.061	n	0.121
1.1	0.054	1.2	0.030			1.2	0.061	1.2	0.120
n	0.032	o	0.029			o	0.060	o	0.120
1.2	(n=3)	1.2	0.028			1.1	0.060	1.1	0.121
o	0.060	q	0.027			p	0.059	p	0.120
1.2	~0.096*	1.3	(n=3)			1.1	0.059	1.1	0.116
q	0.034								
1.3	0.033								

(2) Results of determination of silicon

% Si

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.25$		$\bar{X}=0.31$				$\bar{X}=0.54$		$\bar{X}=0.043$	
C. V.=5.1%		C. V.=5.1%				C. V.=3.2%		C. V.=4.5%	
a	0.24	a	0.29	a	0.02	a	0.56	a	0.052
2.1	0.25	2.1	0.30	2.1	0.03	2.3	0.55	2.4	0.051
b-1	0.26	b-1	0.31	e	0.02	b-1	0.55	b	0.051
2.3	0.26	2.3	0.32		0.02	2.3	0.54	2.4	0.050
b-2	0.26	b-2	0.32	g	0.02	b-2	0.52	d	0.098*
2.1	0.26	2.1	0.32	2.2		2.1	0.55	2.1	0.088*
d	0.24	c	0.32	i	0.03	d	0.55	d	0.042
2.1	0.24	2.1	0.34			2.1	0.52	2.4	0.048
e	0.23	e	0.30	k	0.04	d	0.54	e	0.046
2.1	0.23	2.1	0.29	2.2	0.04	2.3	0.53	2.4	0.045
f	0.26	f	0.32	l	0.01	e	0.50	g-1	0.06
2.1	0.24	2.1	0.30		0.02	2.3	0.50	2.2	0.06
g	0.24	g	0.32	m	0.01	g-1	0.54	g-2	0.046
2.2	0.25	2.1	0.32	2.1	0.01	2.2	0.54	2.4	0.047
h	0.24	h	0.30	n	0.035	g-2	0.54	i	0.023*
2.1	0.25	2.1	0.30	2.2	0.037	2.3	0.54	2.1	0.026*
i	0.26	i	0.32			i	0.55	j	0.047
2.2	0.26	2.1	0.32			2.2		2.3	0.050

k	0.26	i	0.32	j	0.54	j	0.053
2.2	0.27	2.2	0.33	2.3	0.54	2.4	0.048
l	0.26	j	0.31	k	0.55	k-1	0.051
2.1	0.26	2.3	0.31	2.2	0.55	2.2	0.050
m	0.27	k	0.34	k	0.54	k-2	0.053
2.1	0.29	2.2	0.34	2.3	0.54	2.4	0.050
n	0.25	l	0.35	l	0.55	l	0.04
2.2	0.25	2.1	0.33	2.1	0.53	2.1	0.04
o	0.26	m	0.29	m	0.52	o	0.049
2.1	0.25	2.2	0.30	2.1	0.53	2.4	0.048
q	0.26	n	0.30	n	0.57	p	0.054
2.2	0.27	2.1	0.31	2.2	0.56	2.2	0.053
		o	0.29	p	0.57		
		2.1	0.30	2.2	0.57		
		q	0.32				
		2.1					

(3) Results of determination of manganese

% Mn

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.69$		$\bar{X}=0.115$				$\bar{X}=0.61$			
C. V.=1.8%		C. V.=0.9%				C. V.=1.3%			
a	0.69	a	0.10	e	<0.01	a	0.61	a	<0.01
*	0.70	*	0.11		<0.01	3.1	0.60	3.1	<0.01
b	0.69	b	0.12	g	(0.01)	b	0.59	b	<0.04
3.1	0.68	3.1	0.12	3.1	(0.02)	3.1	0.61	3.1	<0.04
c	0.70	c	0.12	i	0.02	c	0.60	c	<0.01
3.1	(n=3)	3.1	0.12			3.1	0.59	3.1	<0.01
d	0.70	e	0.12	k	<0.01	d	0.59	d	0.003
3.1	0.71	3.1	0.12	3.1	<0.01	3.1	0.61	3.1	
e	0.67	f	0.13	l		e	0.62	e	<0.01
3.1	0.66	3.1	0.12		trace	3.1	0.63	3.1	<0.01
f	0.69	g	0.14	m	<0.01	f	0.60	g	<0.01
3.1	0.69	3.1	0.13	3.1	<0.01	3.1	0.61	3.1	<0.01
g	0.69	h	0.11			g	0.60	h	<0.01
3.1	0.70	3.1	(n=3)			3.1	0.61	3.1	<0.01
h	0.70	i	0.12			h	0.61	i	<0.02
3.1	0.70	3.1	0.12			3.1	0.62	3.1	<0.02
i	0.70	j	0.09			i	0.62	j	<0.01
3.1	0.70	3.2	0.10			3.1		3.2	<0.01
j	0.70	k	0.11			j	0.61	l	<0.01
3.2	0.69	3.1	0.11			3.5	0.61	3.1	<0.01
k	0.70	l	0.12			k	0.60	m	<0.01
3.1	0.70	3.1	0.12			3.1	0.60	3.1	<0.01
l	0.68	m	0.11			l	0.61	o	0.004
3.1	0.69	3.1	0.11			3.1	0.61	3.1	0.003
m	0.67	o	0.11			m	0.61		
3.1	0.69	3.1	0.11			3.1	0.60		
q	0.68	q	0.075*			o	0.61		
**	0.70	**	(n=3)			3.1	0.61		
						p	0.61		
						3.1	0.61		

** NaAsO₂ titration

(4) Results of determination of phosphorus

% P

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.005$		$\bar{X}=0.007$				$\bar{X}=0.014$		$\bar{X}=0.002$	
C. V.=16%		C. V.=23%				C. V.=11%			
a	0.005	a	0.007	g	0.004	b	0.014	a	0.0016
4.1	0.005	4.1	0.007	4.2	0.004	4.6	0.015	4.2	0.0017
b	0.005	b	0.008	h	<0.0002	d	0.013	b	0.0014
4.2	0.004	4.2	0.008	4.5	<0.0002	4.5	0.013	4.6	0.0014
c	0.0040	c	0.005	i	0.004	e-1	0.013	d	0.0011
4.1	0.0044	4.1	0.005	4.4		4.1	0.013	4.5	0.0011
d	0.003 ₃	e	0.009	m	0.004	e-2	0.013	e-1	0.0016
4.4	0.004 ₁	4.1	0.009	4.2		4.5	(n=8)	4.2	0.0018
d	0.005 ₄	f	0.008			g	0.014	e-2	0.0015
4.5	0.005 ₉	4.1	0.008			4.1	0.014	4.5	0.0015
e	0.005	g	0.009			i	0.012	g-1	0.0015
4.1	0.005	4.2	0.009			4.4		4.2	0.0016
f	0.005	h	0.008			j	0.014	g-2	0.0023
4.1	0.005	4.5	0.008			4.6	0.016	4.4	0.0020
g	0.004	i	0.008			k	0.011	i	0.0016
4.2	0.004	4.1	0.008			4.3	0.012	4.6	0.0018
h	0.0035	k	0.005			l	0.014	k	0.0020
4.5	0.0035	4.1	0.008				0.013	4.3	0.0021
i	0.006	l	0.003			m	0.014	l	0.0016
4.1	0.006	4.1	0.004			4.2	0.013		0.0021
k	0.004	m	0.007			p	0.017	p	0.003
4.1	0.004	4.1	0.006			**	0.017	**	0.004
l	0.004	n	0.008						
4.1	0.005	4.2	0.008						
m	0.005	o	0.006						
4.1	0.004	4.2	0.007						
n	0.004								
4.1	0.004								
o	0.004								
4.1	0.005								

** Phosphovanado molybdate method

(5) Results of determination of sulfur

% S

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.007$		$\bar{X}=0.003$		$\bar{X}=0.005$		$\bar{X}=0.003$		$\bar{X}=0.005$	
a	0.009	a	0.004	a	0.005	a	0.002	a	0.003
5.4	0.009	5.4	0.003	5.4	0.005	5.4	0.002	5.4	0.004
c	0.007	c	0.001	g	0.005	c	0.005	c	0.008
5.4	0.007	5.4	0.001	5.1	0.004	5.4	0.006	5.4	0.008
d	0.007	e	0.001	i	0.006	e	0.001	e	0.005
5.1	0.007	5.4	0.001			5.4	0.001	5.4	0.005
e	0.007	f	0.002	k	0.003	f	0.002	f	0.004
5.1	0.007	5.4	0.003	5.5	0.003	5.4	0.002	5.4	0.004
f	0.006	g	0.004	m	0.006	g	0.003	g	0.005
5.4	0.006	5.1	0.004	5.1		5.1	0.003	5.1	0.004
g	0.006	h	0.0011	n	0.006	h	<0.0005	h	0.0039
5.1	0.005	*	0.0009	5.4	0.007	5.6	<0.0005	5.6	0.0042
i	0.006	i	0.003			i	0.002	i	0.008
5.4	(n=4)	5.1	0.003			5.3		5.3	0.007
k	0.005	k	0.001			m	0.005	k	0.005
5.5	0.006	5.5	0.001			5.1	0.005	5.5	(n=4)
l	0.009	l	0.003			m	0.004	l	0.004
5.1	0.009	5.1	0.002			5.2	0.004	5.1	0.004

m	0.009	m	0.005	n	0.004	m	0.005
5.1	0.010	5.1	0.005	5.4	0.003	5.2	0.006
n	0.005	n	0.005	o	<0.001	n	0.005
5.1	0.005	5.1	0.004	5.4	<0.001	5.4	0.006
o	0.009	o	0.001	p	0.005	o	0.004
5.5	0.009	5.5	0.001	5.3	0.004	5.4	0.004
						p	0.006
						5.3	0.008

(6) Results of determination of nickel

% Ni

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=72.46$		$\bar{X}=73.96$		$\bar{X}=72.45$		$\bar{X}=48.45$		$\bar{X}=72.63$	
C. V.=0.26%		C. V.=0.31%		C. V.=0.19%		C. V.=0.35%		C. V.=0.22%	
a	72.43	a	73.84	a	72.48	a	48.49	a	72.70
6.3	72.45	6.3	73.73	6.3	72.54	6.3	48.47	6.3	72.65
b	72.42	b	74.41	e	72.42	b	48.65	b	72.49
6.3	72.61	6.3	74.15		72.51	6.3	48.62	6.3	72.66
c	72.20	c	73.82	g	72.38	c	48.87	c	73.09
6.1	(n=5)	6.3	73.91	6.3	72.30	6.3	48.97	6.3	72.58
d	72.20	d	73.90	i	72.38	e	48.39	d	72.34
6.3	72.20	6.3	73.84			6.3	48.46	6.3	72.34
e	72.63	e	73.76	k	72.59	f	48.49	e	72.50
6.3	72.54	6.3	73.81	6.3	72.64	6.3	48.44	6.3	72.52
f	72.50	f	73.95	l	72.56	g	48.49	f	72.61
6.3	72.48	6.3	73.94		72.56	6.3	48.40	6.3	72.66
g	72.58	g	74.12	n	72.40	h	48.34	g	72.72
6.3	72.46	6.3	74.00	6.3	72.60	6.1	48.32	6.3	72.79
i	72.45	h	74.56	r	72.19	i	48.35	h	72.64
6.3	72.55	6.1	(n=3)	6.1	72.25	6.3		6.1	72.67
j	72.42	i	73.90			j	48.45	i	72.55
6.2	72.37	6.3	73.90			6.2	48.41	6.3	72.70
k	72.50	j	73.72			k	48.44	k	72.58
6.3	72.52	6.2	(n=3)			6.3	48.31	6.3	72.71
l	72.86	k	74.15			l	48.62	l	72.70
6.3	72.93	6.3	74.22			6.3	48.51	6.3	72.62
m	72.54	l	74.12			m	48.53	m	72.73
6.3	72.40	6.3	74.28			6.3	48.57	6.3	72.61
n	72.48	m	73.63			n	48.40	n	72.81
6.3	72.56	6.3	73.70			6.3	48.40	6.3	72.68
o	72.79	n	73.89			o	48.40	o	72.42
6.3	72.72	6.3	73.76			6.3	48.33	6.3	72.59
q	72.10	o	73.75			p	48.36	p	72.95
6.3	72.23	6.3	73.77			6.1	48.29	6.1	72.75
r	72.46	q	74.20			r	48.10	r	72.49
6.1	(n=5)	6.3	74.19			6.1	48.20	6.1	72.42
		r	73.77						
		6.1	(n=5)						

(7) Results of determination of chromium

% Cr

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=15.14$		$\bar{X}=14.88$		$\bar{X}=13.90$		$\bar{X}=21.51$		$\bar{X}=13.48$	
C. V.=0.55%		C. V.=0.60%		C. V.=0.43%		C. V.=0.46%		C. V.=0.57%	
a	15.11	a	14.82	a	13.92	a	21.49	a	13.42
7.1	15.09	7.1	14.95	7.1	13.92	7.1	21.59	7.1	13.41

b	15.28	b	14.95	e	13.94	b	21.49	b	13.65
7.1	15.29	7.1	14.96	7.1	13.89	7.1	21.71	7.1	13.67
c	15.14	c	14.80	g	13.82	c	21.39	c	13.48
7.1	(n=3)	7.1	14.79	7.1	13.84	7.1	21.43	7.1	13.37
d	15.17	d	14.94	i	13.87	d	21.33	d	13.39
7.1	15.22	7.1	14.88	7.1		7.1	21.34	7.1	13.40
e	15.12	e	14.91	k	13.79	e	21.57	e	13.55
7.1	15.10	7.1	14.94	7.1	13.85	7.1	21.56	7.1	13.58
f	15.06	f	14.80	l	13.92	f	21.51	f	13.45
7.1	15.08	7.1	(n=4)	7.1	14.01	7.1	21.48	7.1	13.46
g	15.13	g	14.87	m	13.95	g	21.53	g	13.45
7.1	15.11	7.1	14.89	7.1	13.98	7.1	21.49	7.1	13.47
h	15.00	h	15.08	n	13.88	h	21.59	h	13.38
7.1	14.96	7.1	(n=3)	7.1	13.88	7.1	21.58	7.1	13.42
i	15.16	i	14.94			i	21.69	i	13.56
7.1	(n=3)	7.1	14.98			7.1		7.1	13.56
j	15.14	j	14.85			j	21.41	j	13.40
7.1	15.13	7.1	14.90			7.1	21.40	7.1	13.44
k	15.15	k	14.87			k	21.45	k	13.48
7.1	15.19	7.1	14.88			7.1	21.40	7.1	13.51
l	14.99	l	14.90			l	21.69	l	13.53
7.1	15.03	7.1	14.81			7.1	21.69	7.1	13.48
m	15.23	m	14.86			m	21.55	m	13.51
7.1	15.20	7.1	14.92			7.1	21.60	7.1	13.50
n	15.12	n	14.78			n	21.51	n	13.46
7.1	15.18	7.1	14.69			7.1	21.52	7.1	13.47
o	15.09	o	14.77			o	21.40	o	13.41
7.1	15.09	7.1	14.74			7.1	21.43	7.1	13.35
q	15.27	q	15.07			p	21.56	p	13.53
7.1	15.25	7.1	(n=3)			7.1	21.57	7.1	13.50
						q	21.51		
						7.1	21.48		

(8) Results of determination of iron

% Fe

A		B		G		F		H	
$\bar{X}=6.31$		$\bar{X}=6.42$		$\bar{X}=0.083$		$\bar{X}=17.71$		$\bar{X}=0.118$	
C. V.=1.3%		C. V.=1.6%		C. V.=6.1%		C. V.=0.7%		C. V.=5.0%	
a	6.32	a	6.40	a	0.085	a	17.62	a	0.118
8.1	6.36	8.1	6.43	8.3	0.080	8.1	17.69	8.3	(n=3)
b	6.35	b	6.39	b	0.087	b	17.82	b	0.122
8.1	6.35	8.1	6.40	8.3	0.088		17.90	8.3	0.121
c	6.24	c	6.32	b	0.080	c	17.67	b	0.108
8.1	(n=3)	8.1	6.34	8.4			17.70	8.4	0.110
d	6.24	d	6.33	c	0.094	d	17.62	c	0.110
8.1	6.28	8.1	6.32	8.3	0.094		17.57	8.3	0.111
e	6.19	e	6.41	d	0.078	e	17.69	d	0.116
8.1	6.23	8.1	6.41	8.6	(n=3)		17.71	8.3	0.113
f	6.35	f	6.44	d	0.079	f	17.73	d	0.110
8.1	6.34	8.1	6.41	8.6	0.080		17.79	8.6	0.111
g	6.26	g	6.34	e	0.085	g	17.82	e	0.120
8.1	6.27	8.1	6.34	8.3	(n=3)	8.1	17.65	8.3	0.115
h	6.16	h	6.53	g	0.080	h	17.46	f	0.122
8.1	6.19	8.1	(n=3)	8.3	0.080		17.56	8.3	0.124
i	6.37	i	6.42	i	0.087	i	17.68	g	0.113
8.1	6.37	8.1	6.48	8.5				8.3	0.116
j	6.35	j	6.44	j	0.078	j	17.72	h	0.127
8.2	6.32	8.2	6.49	8.6	0.075		17.74	8.3	0.123
k	6.18	k	6.31	k	0.087	k	17.79	i	0.133
8.1	6.19	8.1	6.27	8.3	0.088	8.1	17.54	8.5	0.133

l	6.43	l	6.34	k	0.086	l	17.59	j	0.119
8.1	6.43	8.1	6.36	8.6	0.087		17.59	8.6	0.117
m	6.37	m	6.64	l	0.077	m	17.87	k	0.121
8.1	6.37	8.1	6.75	8.3	0.079	8.1	17.74	8.6	0.122
n	6.39	n	6.48	m	0.089	n	18.08	k	0.112
8.1	(n=3)	8.1	6.51	8.3	0.083		(n=3)	8.3	0.114
o	6.41	o	6.41	n	0.079	o	17.81	l	0.118
8.1	6.43	8.1	6.41	8.3	0.079		17.80	8.3	0.114
				j	0.076	p	17.66	l	0.124
				8.6	0.079	8.1	17.80	8.3	0.117
				g	0.080			m	0.121
				8.3	0.079			8.3	0.125
								n	0.117
								8.3	
								o	0.121
								8.3	0.118
								p	0.116
								8.3	0.119

Sample E (g, 8.3); 0.090, 0.089%.

(9) Results of determination of molybdenum

% Mo

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.0014$				$\bar{X}=4.55$		$\bar{X}=9.13$		$\bar{X}=4.48$	
				C. V.=2.8%		C. V.=1.4%		C. V.=1.7%	
b	0.0011	b	0.0037	a	4.66	a	9.10	a	4.51
9.10	0.0011	9.10	0.0035	9.8	4.58	9.8	8.95	9.8	(n=3)
d	0.0018	d	0.0046	e	4.28	b	9.17	b	4.46
**	0.0017	**	0.0046	9.8	4.36	9.3	9.19	9.3	4.47
k	0.0014	l	0.006	g	4.54	c	9.03	c	4.65
No. 156	(n=3)	9.7	0.006	9.8	4.54	9.8	9.05	9.8	4.65
n	0.0014	n	0.0046	i	4.48	d	9.12	d	4.47
9.10		9.10		9.6		9.2	(n=4)	9.2	(n=4)
				k	4.53	e-1	9.00	e-1	4.49
				9.8	4.52	9.8	9.04	9.8	4.48
				l	4.68	e-2	9.22	e-2	4.44
					4.66	9.8	9.11	9.8	4.50
				n	4.74	g	9.03	g	4.36
				9.6	4.58	9.8	9.03	9.8	4.36
						i	9.15	i	4.45
						9.6		9.6	4.45
						j	9.11	j	4.35
						9.9	9.18	9.9	4.39
						k	9.16	k	4.55
						9.8	9.15	9.8	(n=3)
						l	8.96	l	4.58
						9.7	8.92	9.7	4.60
						m	9.08	m	4.50
						9.8	9.25	9.8	
						n	9.26	n	4.51
						9.5	9.28	9.8	4.53
						n	9.32	n	4.36
						9.3	9.41	9.5	4.40
						o	9.05	o	4.40
						9.7	9.10	9.7	4.39
						p	9.39	p	4.45
						9.1	9.20	9.1	4.50
								p	4.50
								9.8	4.56

** Extraction-photometry with dithiol after ion exchange

(10) Results of determination of copper

% Cu

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.026$		$\bar{X}=0.034$				$\bar{X}=0.100$		$\bar{X}=0.0048$	
C. V.=7.6%		C. V.=5.6%				C. V.=7.9%		C. V.=14%	
a	0.026	a	0.033	a	0.002	a	0.100	a	0.005
10.2	0.027	10.2	0.034	10.2	0.002	10.2	0.098	10.2	0.005
b	0.028	b	0.032	e	0.002	b	0.100	b	0.005 ₁
10.1	0.024	10.1	0.031	10.2	0.002	10.1	0.100	10.3	0.005 ₁
d	0.028	d	0.033	f	0.002	b	0.100	c	0.005
10.1	0.028	10.2	0.033			10.3	0.098	10.2	0.005
e	0.024	e	0.032	g	<0.002	c	0.078	d	0.004 ₆
10.1	0.024	10.1	0.034	10.2	<0.002	10.2	0.078	10.3	0.004 ₅
f	0.027	f	0.034	k	0.002	d	0.103	e	0.004
10.1	0.028	10.1	0.033	10.2	0.002	10.3	0.103	10.2	0.004
f	0.026	f	0.034	o	0.003	e	0.10	f	0.004
10.2		10.2		10.1	0.003	10.2	0.10	10.2	0.004
g	0.025	g	0.034			f	0.10	g	0.004 ₉
10.1	0.024	10.1	0.033			10.2	0.10	10.2	0.004 ₇
g	0.025	g	0.033			g	0.10	h	0.005 ₂
10.2	(n=4)	10.2	(n=3)			10.1	0.10	10.1	0.004 ₈
h	0.026	h	0.031			h	0.102	i	0.004 ₇
10.1	0.027	10.1	(n=3)			10.1	0.102	10.1	0.004 ₇
i	0.024	i	0.037			j	0.100	j	0.004 ₃
10.1	0.029	10.1	0.037			10.2	0.099	10.2	0.003 ₉
j	0.025	j	0.034			k	0.099	k	0.004 ₄
10.2	0.025	10.2	0.033			10.2	0.099	10.2	0.004 ₆
k	0.027	k	0.032			l	0.121	l	0.005 ₃
10.2	0.025	10.2	0.032			10.1	0.119	10.1	0.005 ₈
l	0.027	l	0.037			m	0.097	m	0.005 ₃
10.1	0.026	10.1	0.037			10.1	0.098	10.1	0.005 ₁
m	0.032	m	0.037			n	0.101	n	0.003 ₇
10.1	0.029	10.1	0.035			10.2	0.102	10.2	0.004 ₆
o	0.024					p	0.102	p	0.005 ₉
10.1	0.024					10.1	0.101	10.1	0.006 ₂

(11) Results of determination of tungsten

% W

A		B		E		F		H	
						$\bar{X}=0.52$		$\bar{X}=0.035$	
						C. V.=7.5%		C. V.=30%	
d	0.0005	d	0.0020	g	0.013	b	0.44	b	0.055
11.3	0.0005	11.3	0.0019	11.1	0.011	11.2	0.41	11.2	0.046
g	0.002	g	0.002	o	0.024	d	0.49	d	0.021
11.1	0.002	11.1	0.002	11.1	0.024	11.2	0.49	11.2	0.026
		l	0.001			e	0.51	d	0.027
		11.1	0.001			11.1	0.51	11.3	0.027
						g	0.54	e	0.030
						11.1	0.52	11.1	0.026
						i	0.52	j	0.031
						11.2			0.032
						j	0.52	k	0.047
						11.3	0.52	11.2	(n=3)
						j	0.54	l	0.026
						11.3	0.54	11.1	0.025
						k	0.52	o	0.046
						11.2	0.55	11.1	0.044
						l	0.58	i	0.047
						11.1	0.55	11.2	0.043
						o	0.53		
						11.1	0.53		

(12) Results of determination of vanadium

% V

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.020$		$\bar{X}=0.019$							
C. V.=9.6%		C. V.=4.7%							
b	0.018	b	0.018			b	0.052	c	0.0014
12.1	(n=3)	12.1	(n=3)			12.1		12.1	
k	0.023	k	0.019			n	0.040	l	<0.001
12.1	0.021	12.1	0.018			12.1		12.1	<0.001
n	0.020	l	0.020					n	0.0010
12.1	0.019	12.1	0.020					12.1	
		n	0.018						
		12.1	0.019						

(13) Results of determination of cobalt

% Co

A		B		F		G		H	
$\bar{X}=0.49$		$\bar{X}=0.067$		$\bar{X}=1.00$		$\bar{X}=0.0063$		$\bar{X}=0.208$	
C. V.=1.5%		C. V.=14%		C. V.=5.0%		C. V.=12%		C. V.=2.8%	
a	0.49	a	0.07	a	1.01	a	0.0071	a	0.213
13.1	0.50	13.1	0.07	13.1	0.98	13.2	(n=3)	13.3	0.212
b	0.49	b	0.059	b	1.00	b	0.0058	b	0.209
13.1	0.49	13.1	0.057	13.1	1.02	13.4	0.0056	13.4	0.211
c	0.48	c	0.07	c	0.99	c	0.0057	c	0.209
13.1	(n=3)	13.1	0.07	13.1	1.07	13.4	0.0063	13.4	0.209
d	0.50	e	0.064	c	1.02	d	0.0056	c	0.209
13.1	0.50	13.1	0.058	13.1	0.99	13.4**	(n=3)	13.1	0.207
e	0.49	f	0.064	d	0.87	d	0.0057	d	0.204
13.1	0.49	13.1	0.061	13.4	0.88	13.4	0.0057	13.1	0.204
f	0.50	g	0.08	d	1.05	e	0.0060	d	0.204
13.1	0.50	13.1	0.09	13.1**	1.05	13.2	(n=3)	13.4**	0.204
g	0.50	i	0.05	e	1.04	e	0.0074	e	0.208
13.1	0.50	13.1	0.05	13.1	1.02	13.3	(n=3)	13.2	0.207
h	0.48	j	0.06	f	1.00	g	0.0066	f	0.21
13.1	0.48	13.1**	0.06	13.1	1.01	13.2	(n=5)	13.1	0.21
i	0.48	k	0.08	g	0.98	i	0.007	g	0.210
13.1	0.49	13.1	0.07	13.1	0.98	13.3	0.007	13.2	0.206
j	0.50	l	0.065	h	0.94	j	0.0058	h	0.202
13.1**	0.49	13.1	0.065	13.1	0.93	13.4**	0.0056	13.4	0.209
k	0.49	o	0.076	i	0.98	j	0.0055	i	0.210
13.1	0.49	13.1	0.075	13.1		13.4**	0.0057	13.1	
l	0.50	n	0.068	j	1.08	k	0.0054	i	0.198
13.3	0.50	13.4		13.1**	1.06	13.2	(n=3)	13.3	0.188
n	0.49			k	1.06	l	0.0066	j	0.203
13.4	0.50			13.1	1.08	13.3	0.0060	13.4**	0.200
o	0.50			m	1.02	m	0.007	k	0.208
13.1	0.50			13.3	0.99	13.3	0.008	13.3	0.205
q	0.50			n	1.07	n	0.0067	l	0.214
13.1	0.50			13.4	1.03	13.4	0.0072	13.3	0.212
				o	1.04			m	0.222
				13.1	1.00			13.3	0.215
				p	1.04			n	0.215
				13.1	1.03			13.4	0.204
								o	0.204
								13.3	0.207
								p	0.209
								13.3	0.213

** after ion exchange

(14) Results of determination of titanium

%Ti

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=2.85$		$\bar{X}=2.57$		$\bar{X}=0.72$		$\bar{X}=0.015$		$\bar{X}=0.694$	
C. V.=3.2%		C. V.=2.7%		C. V.=3.3%				C. V.=2.1%	
a	2.91	a	2.64	a	0.72	b	0.003 ₆	a	0.700
14.1	2.94	14.1	2.71	14.4	0.71	14.1	0.004 ₀	14.4	0.706
b	2.85	b	2.57	b	0.72	c	0.018	b	0.712
14.1	(n=4)	14.1	2.59	14.4	0.73	14.4	0.016	14.4	0.702
b	2.82	b	2.57	e	0.73	d	0.032	c	0.686
14.4	2.83	14.4	2.58	14.4	0.73	14.3	0.024	14.4	0.689
c	2.79	c	2.59	g	0.72	d	0.005	d	0.68 ₆
14.1	(n=3)	14.4	2.57	14.4	0.73	14.5	0.004	14.3	0.69 ₆
d	2.85	d	2.53	i	0.71 ₅	e	0.02	d	0.65 ₆
14.1	2.84	14.3	2.52	14.4		14.4	0.03	14.5	0.65 ₇
d	2.79	e	2.59	k	0.66	f	0.014	e	0.70
14.3	2.79	14.4	2.60	14.4	0.68	14.4	0.014	14.4	0.71
e-1	2.89	e	2.45	m	0.75	g-1	0.019	f	0.70
14.4	2.90	14.1	2.42	14.4	0.73	14.4	0.021	14.4	0.70
e-2	2.77	f	2.53	n	0.75	g-2	0.0060	g	0.70
14.1	2.68	14.1	2.55	14.3	0.74	14.5	0.0059	14.4	0.69
f	2.79	g	2.54			g-3	0.004	h	0.705
14.1	2.76	14.4	2.56			14.8	0.005	14.4	0.707
g	3.04	i	2.50			l	0.01	i	0.699
14.4	3.02	14.1	2.50			14.4	0.01	14.4	0.699
h	2.90	i	2.55			m	0.02	j	0.70
14.1	2.92	14.4	2.56			14.4	0.02	14.3	0.68
i	2.68	j	2.66			o	0.02	k	0.683
14.1	(n=3)	**	2.68			14.4	0.02	14.4	0.704
j	2.70	k	2.68			p	0.016	l	0.710
**	2.75	14.4	2.68			14.4	0.018	14.4	0.710
k	2.97	l	2.46			q	0.016	m	0.700
14.4	2.93	14.1	2.44			14.4	0.018	14.4	0.705
l	2.80	m	2.54					n	0.70
14.1	2.82	14.4	2.56					14.4	0.70
m	2.96	n	2.55					o	0.67
14.4	3.01	14.4	2.53					14.4	0.67
n	2.85	o	2.54					p	0.690
14.1	(n=3)	14.4	2.57					14.2	0.677
o	2.82	q	2.68						
14.4	2.82	14.1							
q	2.75								
14.1	2.75								

** Gravimetry after ion exchange

(15) Results of determination of aluminum

%Al

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.67$		$\bar{X}=0.90$		$\bar{X}=6.01$		$\bar{X}=0.42$		$\bar{X}=5.81$	
C. V.=3.7%		C. V.=3.0%		C. V.=2.2%		C. V.=4.6%		C. V.=1.1%	
a	0.67	a	0.91	e	5.94	a	0.42	a	5.92
15.3	0.68	15.3	0.90		5.96	15.3	0.42	15.3	5.88
b	0.68	b	0.87	f	6.00	b	0.42	c	5.72
15.4	0.68	15.4	0.92		5.97	15.4	0.43	15.1	5.73
d	0.67	e	0.93	g	5.85	c	0.43	d	5.82
15.1	0.68	15.1	0.95		5.86	15.1	0.42	15.5	
e	0.69	f	0.88	i	5.94	e	0.40	e	5.83
15.1	0.70	15.2	0.90	15.4		15.1	0.40	15.1	5.83
f	0.67	g	0.89	k	6.16	f	0.41	f	5.89
15.2	0.67	15.1	0.89		6.23	15.2	0.40	15.2	5.90

g	0.64	i	0.86	l	6.15	g	0.42	g	5.67
15.1	0.64	15.1	0.88			15.1	0.43	15.1	5.74
h	0.69	j	0.86			h	0.42	h	5.83
15.1	0.67	15.5	0.87			15.1	0.42	15.1	5.76
i	0.71	k	0.93			j	0.43	i	5.82
15.1	0.69	15.4	0.92			15.5	0.43	15.1	5.82
j	0.60	l	0.93			k	0.43	j	5.84
15.5	0.64	15.3	0.92			15.4	0.43	15.5	5.77
k	0.66					l	0.44	k	5.72
15.4	0.69					15.3		15.4	5.79
q	0.68					n	0.50	l	5.83
15.1	(n=3)					15.1	0.42	15.3	5.87
						p	0.44	n	5.87
						15.1	0.42	15.1	5.82
						p	0.41	p	5.74
						15.1	0.41	15.1	5.75

(16) Results of determination of boron

% B

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.0011$		$\bar{X}=0.0027$		$\bar{X}=0.0094$		$\bar{X}=0.0004$		$\bar{X}=0.0118$	
C. V.=23%		C. V.=15%		C. V.=29%		C. V.=61%		C. V.=13%	
b	0.0010	b	0.0030	g	0.013	b	0.0003	b	0.0083
16.2	0.0010	16.2	0.0031	16.3	0.012	16.2	0.0004	16.2	(n=3)
g	0.0009	g	0.0024	i	0.010	i	0.0002	i	0.0123
16.3	0.0011	16.3	0.0021	16.1		16.1		16.1	0.0121
k	0.0016	k	0.0032	k	0.006	k	0.0008	k	0.0133
16.1	0.0015	16.1	0.0024	16.1	0.006	16.1	0.0008	16.1	0.0129
m	0.0010	l	0.002 ₆	o	0.01 ₀		0.0004	l	0.0108
16.2	0.0010	16.3	0.002 ₅	16.1	0.009		0.0003	16.3	0.0120
						m	0.0003	m	0.0125
						16.4		16.4	
						o	<0.001		
						16.1	0.001		

(17) Results of determination of niobium

% Nb

A		B		E		F		H	
$\bar{X}=0.97$		$\bar{X}=0.86$		$\bar{X}=2.04$				$\bar{X}=2.12$	
C. V.=2.9%		C. V.=2.4%		C. V.=2.1%				C. V.=3.9%	
a	1.00	a	0.85	g	2.02	m	<0.002	a	2.12
JIS-P	1.02	17.3	0.83	17.3	2.10	17.2	<0.002	17.3	2.14
b	0.95	b	0.83	i	2.09	o	0.002	b	2.13
17.1	0.97	17.1	0.82			17.1	0.003	17.5	2.10
e	0.97	c	0.88	k	2.01			c	2.02
JIS-G	0.98	17.6	0.89		2.02			17.6	
f	0.97	e	0.84	m	2.00			d	2.13
JIS-G	0.99	JIS-G	0.84	17.2				17.8	2.12
g	0.92	f	0.87					d	2.33
JIS-G	0.91	JIS-G	0.89					17.4	2.36
i	0.99	g	0.84					e	2.05
17.6	1.00	JIS-G	0.83					17.3	2.08
j	0.96	i	0.87					e	2.08
**	0.94	17.1	0.86					17.6	2.05
k	1.00	i	0.87					g	2.11
JIS-G	1.00	17.1	0.87					17.3	2.12

m	1.01	i	0.86	i	2.13
JIS-G	1.00	17.6	0.85	17.1	2.13
m	0.95	j	0.88	i	2.11
17.2		**	0.86	17.6	2.09
n	0.95	k	0.86	j	2.12
JIS-G	0.97	JIS-G	0.86	17.5	2.09
o	0.97	l	0.88	k	2.08
JIS-G	0.97	17.3	0.86	17.7	(n=3)
		m	0.88	l	2.01
		JIS-G	0.86	17.3	2.12
		n	0.84	m	2.09
		JIS-G	0.86	17.2	2.13
		o	0.83	o	2.17
		JIS-G	0.82	17.2	2.28
				p	2.00
				17.3	2.02

JIS-G: Gravimetry (Nb+Ta)

JIS-P: Photometry with pyrogarol

** Gravimetry after ion exchange

(18) Results of determination of tantalum

% Ta

A	B	E	F	H
$\bar{X}=0.011$				
g 0.024	g 0.014	g 0.05	m <0.0002	e 0.03
18.1 0.027	18.1 0.016	18.1 0.05	18.3	18.1 0.04
n 0.0064	l 0.01			g 0.05
18.2 0.0061	18.1 0.01			18.1 0.04
b 0.0042	b 0.0051			l 0.06
18.4 (n=3)	18.4 (n=3)			18.1 0.06
m 0.0023				n 0.0070
18.3 (n=3)				18.2 0.0075
				o 0.0070
				18.2 0.0075
				m 0.0041
				18.3 (n=4)

(19) Results of determination of zirconium

% Zr

A	B	E	F	H
$\bar{X}=0.099$				
C. V.=2.1%				
b <0.001	b 0.019	g 0.098		d 0.097
19.2 <0.001	19.2 (n=4)	19.1		19.4 0.097
		i 0.09		i 0.099
		19.5		19.5 0.103
		n 0.10 ₈		l 0.098
		** 0.10 ₉		19.2 0.098
				p 0.101
				19.6 0.099
				g 0.102
				19.1 0.100

** Arsenazo III photometry after ion exchange

Appendix I-10 Flowsheet for systematic ion exchange separation used for the analysis of high-temperature alloys

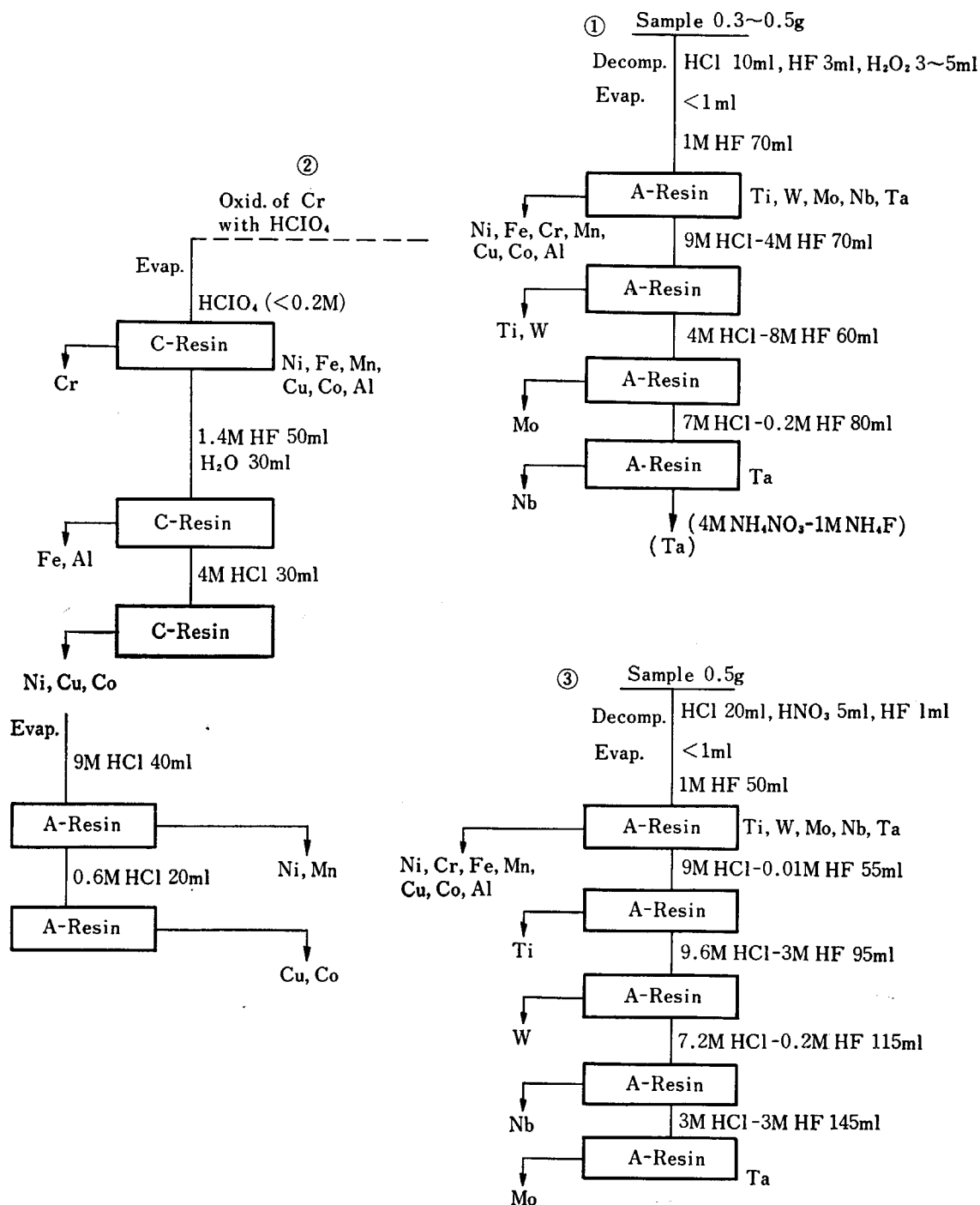
A-Resin Anion exchange resin (Diaion SA #100)

C-Resin Cation exchange resin (Diaion SK #1)

① Used at laboratories b and j (Column: 10 ml)

② Used at laboratory j (Column: 5 ml)

③ Used at laboratory d (Column: 15 ml)



**Appendix I - 11 Results of analysis of JAERI standard samples
by atomic absorption spectrophotometry**

(1) Determination of manganese

% Mn

Lab.	R 1	R 2	R 3	R 4	R 6	R 9
a	0.83 0.83	0.081 0.081	0.54 0.53	0.007 0.007	0.63 0.64	0.32 0.32
b	0.87 0.87	0.080 0.081	0.58 0.56	0.008 0.008	0.65 0.65	0.32 0.33
c	0.85 0.85	0.084 0.083	0.59 0.56	0.005 0.006	0.62 0.63	0.34 0.30
d	0.86 0.86	0.081 0.084	0.53 0.54	0.007 0.007	0.65 0.65	0.30 0.31
e	0.86 0.87	0.080 0.082	0.55 0.57	0.006 0.005	0.62 0.64	0.32 0.33
f	0.85 0.84	0.080 0.082	0.53 0.50	0.008 0.008	0.64 0.63	0.32 0.33
h	0.81 0.79	0.080 0.078	0.53 0.53	0.007 0.007	0.61 0.62	0.33 0.33
k	0.81 0.81	0.084 0.083	0.54 0.55	0.007 0.008	0.64 0.63	0.33 0.34
l	0.82 0.82	0.081 0.080	0.55 0.53	0.007 0.007	0.63 0.63	0.33 0.34
m	0.80 0.80	0.080 0.082	0.52 0.51	0.007 0.007	0.62 0.60	0.34 0.34
n	0.80 0.80	0.080 0.077	0.54 0.53	0.006 0.006	0.64 0.61	0.35 0.32
o	0.78 0.79	0.077 0.079	0.53 0.54	0.007 0.008	0.62 0.62	0.33 0.35
q	0.84 0.83	0.089* 0.091*	0.57 0.58		0.69* 0.72*	0.37* 0.36*
$\bar{X}$	0.83	0.081	0.55	0.007	0.63	0.33
C. V. %	3.4	2.4	3.7	11	2.1	3.9
N	13	12	13	12	12	12

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

(2) Determination of copper

% Cu

Lab.	R 1	R 2	R 3	R 4	R 6	R 9
a	0.097 0.096	0.003 0.003	0.036 0.036	0.005 0.005	0.100 0.100	0.043 0.043
b	0.103 0.103	0.004 0.003	0.035 0.037	0.006 0.006	0.108 0.104	0.038 0.038
c	0.089* 0.085*	0.003 0.004	0.056 0.052	0.005 0.004	0.103 0.098	0.040 0.039
d	0.098 0.099	0.003 0.004	0.036 0.035	0.005 0.005	0.098 0.099	0.041 0.041
e	0.094 0.096	0.004 0.004	0.038 0.038	0.006 0.005	0.101 0.098	0.041 0.042
f	0.104 0.104	0.004 0.004	0.036 0.036	0.008 0.008	0.110 0.099	0.044 0.044
h	0.092 0.091	0.005 0.004	0.038 0.038	0.006 0.006	0.097 0.095	0.042 0.042
i	0.096 0.096	0.003 0.003	0.035 0.036	0.005 0.006	0.101 0.101	0.042 0.043
k	0.095 0.097	0.003 0.004	0.037 0.037	0.004 0.005	0.100 0.102	0.052 0.041
l	0.097 0.097	0.002 0.002	0.035 0.035	0.006 0.006	0.095 0.097	0.043 0.042
m	0.098 0.096	0.006* 0.005*	0.038 0.036	0.007 0.008	0.102 0.100	0.045 0.046
n	0.095 0.095	0.002 0.002	0.032 0.030	0.006 0.005	0.099 0.096	0.043 0.041
o	0.097 0.098	0.008* 0.008*	0.035 0.035	0.008 0.009	0.097 0.097	0.047 0.047
q	0.100 0.110	0.003 0.003	0.039 0.037	0.007 0.008	0.110 0.110	0.050 0.050
$\bar{X}$	0.098	0.003 ₄	0.036	0.006	0.101	0.043
C. V. %	3.9	23	5.1	21	3.9	7.2
N	13	12	13	13	14	14

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

(3) Determination of cobalt

% Co

Lab.	R 1	R 2	R 3	R 4	R 6	R 9
a	0.067 0.068	0.029 0.028	0.15 0.15	0.40 0.40	0.012 0.012	1.16 1.15
b	0.069 0.068	0.025 0.027	0.17 0.17	0.40 0.41	0.014 0.015	1.27 1.25
c	0.059 0.058	0.025 0.024	0.09* 0.09*	0.38 0.37	0.013 0.014	1.22 1.26
d	0.059 0.058	0.021 0.022	0.14 0.15	0.40 0.40	0.010 0.010	1.12 1.13
e	0.062 0.064	0.032 0.031	0.18 0.18	0.40 0.38	0.014 0.014	1.24 1.26
f	0.061 0.064	0.031 0.032	0.16 0.16	0.40 0.39	0.011 0.011	1.18 1.20
h	0.079 0.079	0.031 0.032	0.18 0.18	0.39 0.39	0.022* 0.022*	1.24 1.20
i	0.065 0.067	0.025 0.025	0.16 0.16	0.40 0.40	0.010 0.010	1.25 1.22
k	0.070 0.074	0.028 0.030	0.16 0.14	0.40 0.42	0.012 0.015	1.20 1.20
l	0.064 0.064	0.026 0.025	0.16 0.16	0.39 0.41	0.011 0.010	1.22 1.25
m	0.067 0.067	0.029 0.028	0.16 0.16	0.41 0.39	0.014 0.014	1.21 1.16
n	0.066 0.065	0.028 0.028	0.19 0.18	0.40 0.40	0.010 0.010	1.14 1.12
o	0.070 0.069	0.029 0.028	0.15 0.15	0.39 0.39	0.019* 0.020*	1.17 1.20
q	0.072 0.077	0.026 0.028	0.17 0.16		0.012 0.012	1.50* 1.42*
$\bar{X}$	0.067	0.028	0.16	0.40	0.012	1.20
C. V. %	8.7	11	7.9	2.2	15	3.8
N	14	14	13	13	12	13

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

(4) Determination of aluminum

% Al

Lab.	R 1	R 2	R 3	R 4	R 6	R 9
a	1.26	0.84	0.51	6.45	0.44	0.26
	1.26	0.84	0.50	6.47	0.45	0.25
b	1.28	0.79	0.45	6.30	0.44	0.31
	1.34	0.81	0.40	6.20	0.46	0.31
c	1.23	0.84	0.50	6.51	0.46	0.27
	1.23	0.85	0.52	6.49	0.46	0.29
d	1.28	0.82	0.50	6.03	0.43	0.25
	1.26	0.82	0.51	5.98	0.44	0.25
e	1.26	0.82	0.51	6.32	0.40	0.25
	1.26	0.83	0.50	6.40	0.42	0.24
f	1.23	0.79	0.53	6.40	0.40	0.23
	1.18	0.83	0.54	6.34	0.40	0.23
h				6.40	0.43	0.28
				6.50	0.43	0.28
i	1.35	0.88*	0.56	6.25	0.43	0.24
	1.32	0.90*	0.58	6.35	0.43	0.24
k	1.12	0.79	0.48	6.20	0.42	0.26
	1.12	0.79	0.51	6.00	0.44	0.26
l	1.19	0.80	0.48	6.69	0.38	0.19
	1.13	0.81	0.46	6.64	0.40	0.22
m	1.23	0.82	0.50	6.25	0.41	0.26
	1.22	0.80	0.50	6.38	0.41	0.27
n	1.24	0.81	0.47	6.54	0.43	0.24
	1.24	0.81	0.47	6.50	0.43	0.24
o	1.18	0.84	0.51	6.37	0.42	0.26
	1.18	0.84	0.52	6.27	0.42	0.27
q	2.72*	2.08*	1.21*		0.49	0.28
	2.70*	2.05*	1.16*		0.51	0.29
$\bar{X}$	1.23	0.82	0.50	6.36	0.43	0.26
C. V. %	5.0	2.1	7.4	2.8	4.7	10
N	12	11	12	13	13	14

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

(5) Determination of iron

% Fe

Lab.	R 3	R 4
a	4.36	0.18
	4.34	0.18
b	4.20	0.20
	4.20	0.21
c	4.81*	0.19
	4.61*	0.18
d	4.32	0.18
	4.32	0.18
e	4.40	0.18
	4.40	0.18
f	4.45	0.19
	4.50	0.19
h	4.45	0.20
	4.45	0.20
i	4.33	0.18
	4.33	0.18
k	4.38	0.20
	4.38	0.20
l	4.20	0.20
	4.17	0.19
m	4.20	0.18
	4.17	0.17
n	4.30	0.18
	4.35	0.18
o	4.37	0.18
	4.39	0.18
q	4.52	
	4.56	
$\bar{X}$	4.37	0.19
C. V. %	3.3	5.8
N	13	13

* Statistically discordant; not used for $\bar{X}$.

Appendix I-12 Certificates of analysis of JSS 683-1 (corresponding to JAERI-R 5), JSS 680-1 (R 7) and JSS 680-2 (R 8) issued by the Iron and Steel Institute of Japan

List No. 237

July 1972

THE IRON AND STEEL INSTITUTE OF JAPAN
OTEMACHI, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

日本鉄鋼標準試料分析成績表
JAPANESE STANDARDS OF IRON AND STEEL
CERTIFICATE OF ANALYSES

STANDARD SAMPLE 683-1

(耐熱超合金シリーズA・Heat Resisting Super Alloy Series A)

耐熱超合金 NCF 1

Element Standard V. Analyst	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Fe %	Co %	Ti %	Al %
	0.055	0.41	0.31	0.008	0.004	0.070	74.22	16.04	8.42	0.14	0.18	0.10
1	a 0.057 a 0.057	c 0.38 c 0.39	e 0.32 e 0.31	j 0.008 j 0.008	k 0.002 k 0.002	h 0.071 h 0.071	p 74.04 p 74.15	r 15.94 r 16.04	u 8.29 u 8.32	v 0.13 v 0.13	w 0.19 w 0.19	h 0.11 h 0.11
2	b 0.054 b 0.054	d 0.42 d 0.42	e 0.30 e 0.31	j 0.008 j 0.009	b 0.002 b 0.002	h 0.070 h 0.070	q 74.26 q 74.32	r 16.03 r 16.12	u 8.50 u 8.57	v 0.13 v 0.14	w 0.19 w 0.19	h 0.10 h 0.10
3	b 0.056 b 0.056	d 0.42 d 0.42	f 0.33 f 0.33	j 0.008 j 0.009	a 0.003 a 0.003	n 0.072 n 0.070	p 73.84 p 74.11	r 16.08 r 16.00	u 8.52 u 8.46	h 0.14 h 0.14	w 0.17 w 0.18	h 0.10 h 0.10
4	b 0.058 b 0.055	c 0.41 c 0.41	g 0.31 g 0.32	j 0.008 j 0.009	l 0.004 l 0.003	h 0.071 h 0.071	q 74.30 q 74.38	s 16.09 s 16.04	u 8.38 u 8.40	h 0.14 h 0.14	w 0.19 w 0.19	h 0.11 h 0.10
5	a 0.052 a 0.053	c 0.39 c 0.40	h 0.31 h 0.31	j 0.008 j 0.008	k 0.006 k 0.005	h 0.070 h 0.069	p 74.37 p 74.32	t 16.00 t 15.95	u 8.38 u 8.37	h 0.14 h 0.14	w 0.16 w 0.16	h 0.10 h 0.11
6	b 0.054 b 0.055	d 0.39 d 0.39	h 0.33 h 0.33	j 0.010 j 0.010	a 0.004 a 0.003	h 0.066 h 0.064	q 74.14 q 74.18	r 16.13 r 16.13	u 8.44 u 8.51	h 0.14 h 0.14	x 0.16 x 0.17	h 0.10 h 0.10
7	a 0.050 a 0.050	c 0.40 c 0.40	g 0.30 g 0.30	j 0.008 j 0.008	k 0.004 k 0.004	n 0.071 n 0.071	p 74.19 p 74.15	r 16.03 r 16.01	u 8.42 u 8.42	h 0.13 h 0.13	w 0.18 w 0.18	y 0.12 y 0.12
8	a 0.054 a 0.055	c 0.40 c 0.40	g 0.31 g 0.31	j 0.009 j 0.008	k 0.003 k 0.003	n 0.071 n 0.071	q 74.36 q 74.18	r 15.98 r 15.97	u 8.43 u 8.38	v 0.13 v 0.13	w 0.19 w 0.19	z 0.10 z 0.10
9	a 0.055 a 0.055	d 0.41 d 0.42	i 0.30 i 0.30	j 0.009 j 0.009	k 0.005 k 0.004	h 0.069 h 0.068	p 74.23 p 74.25	t 16.13 t 16.20	u 8.38 u 8.33	h 0.14 h 0.14	h 0.17 h 0.17	h 0.11 h 0.11
10	a 0.051 a 0.052	c 0.42 c 0.41	g 0.32 g 0.32	j 0.008 j 0.008	a 0.003 a 0.003	h 0.075 h 0.073	p 74.34 p 74.14	t 16.08 t 16.07	u 8.32 u 8.38	v 0.13 v 0.13	x 0.18 x 0.20	y 0.11 y 0.11
11	a 0.053 a 0.055	d 0.43 d 0.42	i 0.30 i 0.31	j 0.009 j 0.010	m 0.003 m 0.004	o 0.067 o 0.068	q 74.10 q 74.05	r 16.04 r 16.06	u 8.54 u 8.47	h 0.14 h 0.15	w 0.20 w 0.19	h 0.09 h 0.10
Average	0.0546*	0.409*	0.313	0.0084*	0.0037*	0.0700	74.222*	16.040*	8.419	0.136	0.181	0.105

* This is the arithmetic average calculated from the remains rejected by Rule No. 7.

Made by Mitsubishi Metal Corp.

List No. 238

July 1972

THE IRON AND STEEL INSTITUTE OF JAPAN
OTEMACHI, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

日本鉄鋼標準試料分析成績表
JAPANESE STANDARDS OF IRON AND STEEL
CERTIFICATE OF ANALYSES

STANDARD SAMPLE 680-1

(耐熱超合金シリーズA・Heat Resisting Super Alloy Series A)

耐熱超合金 NCF 2

Element Standard V. Analyst	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Fe %	Co %	Ti %	Al %
	0.070	0.52	1.37	0.012	0.006	0.020	32.44	20.99	—	0.29	0.28	0.30
1	0.073 a 0.073	0.52 c 0.52	1.38 e 1.38	0.011 j 0.011	0.005 k 0.006	0.019 h 0.019	32.46 p 32.48	21.00 r 20.95	43.35 u 43.32	0.30 v 0.31	0.30 w 0.30	0.30 h 0.30
2	0.069 b 0.069	0.54 d 0.54	1.33 e 1.36	0.012 j 0.012	0.004 b 0.004	0.021 h 0.021	32.41 q 32.44	20.96 r 20.98	43.60 u 43.81	0.28 v 0.29	0.29 w 0.28	0.29 h 0.29
3	0.071 b 0.071	0.52 d 0.54	1.42 f 1.41	0.010 j 0.011	0.005 a 0.005	0.020 h 0.020	32.14 p 32.33	21.04 r 21.08	43.45 u 43.70	0.29 h 0.28	0.28 w 0.28	0.29 h 0.29
4	0.073 b 0.072	0.51 c 0.52	1.38 g 1.39	0.011 j 0.012	0.006 l 0.006	0.020 h 0.020	32.49 q 32.46	21.04 s 21.00	43.67 u 43.64	0.29 h 0.30	0.28 w 0.28	0.29 h 0.30
5	0.069 a 0.070	0.51 c 0.50	1.41 h 1.40	0.012 j 0.013	0.006 k 0.006	0.019 h 0.020	32.55 p 32.60	20.99 r 21.03	43.56 u 43.56	0.29 h 0.28	0.27 w 0.28	0.30 h 0.31
6	0.071 b 0.071	0.51 d 0.52	1.36 h 1.35	0.013 j 0.013	0.008 a 0.007	0.020 h 0.022	32.27 q 32.37	20.86 r 20.82	43.47 u 43.55	0.31 h 0.29	0.28 x 0.27	0.30 h 0.30
7	0.067 a 0.067	0.51 c 0.51	1.32 g 1.34	0.011 j 0.012	0.007 k 0.007	0.021 n 0.020	32.61 p 32.60	20.99 r 20.94	43.56 u 43.56	0.30 h 0.30	0.30 w 0.30	0.30 y 0.29
8	0.069 a 0.070	0.53 c 0.52	1.37 g 1.37	0.012 j 0.012	0.006 k 0.006	0.020 n 0.019	32.39 q 32.36	20.92 r 20.94	43.72 u 43.56	0.28 v 0.28	0.30 w 0.30	0.30 z 0.30
9	0.068 a 0.069	0.52 d 0.54	1.36 i 1.37	0.010 j 0.010	0.006 k 0.006	0.018 h 0.019	32.57 p 32.51	20.93 t 20.95	43.42 u 43.45	0.29 h 0.29	0.27 h 0.27	0.29 h 0.28
10	0.072 a 0.070	0.51 c 0.51	1.38 g 1.39	0.011 j 0.011	0.006 a 0.006	0.020 h 0.021	32.54 p 32.34	21.07 t 21.01	43.62 u 43.79	0.30 v 0.31	0.28 x 0.28	0.29 y 0.30
11	0.067 a 0.068	0.51 d 0.52	1.37 i 1.37	0.013 j 0.013	0.005 m 0.006	0.019 o 0.020	32.41 q 32.41	20.95 r 21.00	43.92 u 43.90	0.30 h 0.29	0.29 w 0.29	0.30 h 0.29
Average	0.0699*	0.519*	1.373	0.0116	0.0059*	0.0199	32.443	20.989*	43.594*	0.293	0.285	0.295

* This is the arithmetic average calculated from the remains rejected by Rule No. 7.

Made by Kobe Steel Ltd.

List No. 239

July 1972

THE IRON AND STEEL INSTITUTE OF JAPAN
OTEMACHI, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

日本鉄鋼標準試料分析成績表
JAPANESE STANDARDS OF IRON AND STEEL
CERTIFICATE OF ANALYSES

STANDARD SAMPLE 680-2

(耐熱超合金シリーズ A • Heat Resisting Super Alloy Series A)

耐熱超合金 NCF 2

Element Standard V. Analyst	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Fe %	Co %	Ti %	Al %
	0.046	0.46	1.02	0.016	0.005	0.21	31.61	20.81	—	0.40	0.40	0.53
1	a 0.048 0.048	c 0.46 0.46	e 1.02 1.02	j 0.016 0.016	k 0.005 0.005	h 0.21 0.21	p 31.64 31.63	r 20.73 20.80	u 43.97 43.97	v 0.42 0.40	w 0.41 0.41	h 0.52 0.54
2	b 0.045 0.044	d 0.47 0.47	e 1.01 0.99	j 0.017 0.017	b 0.004 0.003	h 0.22 0.20	q 31.64 31.59	r 20.81 20.80	u 44.48 44.43	v 0.38 0.39	w 0.40 0.39	h 0.50 0.50
3	b 0.047 0.047	d 0.47 0.48	f 1.03 1.03	j 0.017 0.017	a 0.004 0.004	n 0.21 0.21	p 31.56 31.70	r 20.69 20.85	u 44.30 44.45	h 0.40 0.38	w 0.41 0.39	h 0.51 0.51
4	b 0.048 0.048	c 0.48 0.47	g 1.03 1.06	j 0.017 0.017	l 0.005 0.005	h 0.21 0.21	q 31.61 31.57	s 20.87 20.81	u 44.26 44.24	h 0.41 0.41	w 0.39 0.40	h 0.54 0.53
5	a 0.045 0.046	c 0.46 0.46	h 1.02 1.03	j 0.016 0.015	k 0.004 0.005	h 0.21 0.22	p 31.44 31.42	t 20.80 20.75	u 44.68 44.50	h 0.41 0.41	w 0.36 0.37	h 0.52 0.53
6	b 0.046 0.046	d 0.45 0.46	h 1.01 1.01	j 0.018 0.018	a 0.005 0.006	h 0.21 0.20	q 31.52 31.70	r 20.84 20.75	u 44.45 44.31	h 0.41 0.42	x 0.39 0.39	h 0.54 0.55
7	a 0.044 0.044	c 0.47 0.46	g 1.01 1.00	j 0.017 0.017	k 0.005 0.005	n 0.21 0.21	p 31.73 31.70	r 20.74 20.72	u 44.26 44.26	h 0.42 0.41	w 0.41 0.41	y 0.53 0.53
8	a 0.046 0.045	c 0.47 0.47	g 1.01 1.00	j 0.016 0.016	k 0.005 0.005	n 0.21 0.21	q 31.57 31.48	r 20.86 20.86	u 44.38 44.26	v 0.39 0.40	w 0.40 0.40	z 0.56 0.56
9	a 0.045 0.043	d 0.47 0.47	i 0.99 0.99	j 0.015 0.016	k 0.006 0.006	h 0.20 0.21	p 31.48 31.52	t 20.90 20.95	u 44.49 44.46	h 0.39 0.40	h 0.38 0.37	h 0.54 0.55
10	a 0.044 0.046	c 0.45 0.45	g 1.03 1.03	j 0.016 0.016	a 0.005 0.004	h 0.21 0.21	p 31.79 31.68	t 20.82 20.89	u 44.17 44.06	v 0.41 0.41	x 0.40 0.39	y 0.53 0.53
11	a 0.045 0.044	d 0.47 0.46	i 1.05 1.02	j 0.019 0.018	m 0.004 0.004	o 0.21 0.21	q 31.72 31.78	r 20.82 20.81	u 44.30 44.28	h 0.40 0.41	w 0.40 0.40	h 0.56 0.54
Average	0.0456	0.465	1.018	0.0165	0.0048	0.210	31.612	20.812	44.351	0.404	0.397	0.533

* This is the arithmetic average calculated from the remains rejected by Rule No. 7. Made by Mitsubishi Metal Corp.

CO-OPERATING ANALYSTS

1. The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University.
2. National Research Institute for Metals.
3. Yawata Works, Nippon Steel Corp.
4. Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.
5. Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
6. Central Research Laboratories, Kobe Steel Ltd.
7. Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd.
8. Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.
9. Central Research Laboratories, Daido Steel Co., Ltd.
10. Yasuki Works, Hitachi Metals Ltd.
11. Tokushu Seiko Co., Ltd.

NOTES ON METHODS USED

- a. Coulometric Method.
- b. Electro Conductometric Method.
- c. Gravimetric Method as Silicon Dioxide.
- d. Molybdenum Blue Absorptiometric Method.
- e. Permanganate Absorptiometric Method after Sodium Periodate Oxidation.
- f. Permanganate Absorptiometric Method after Ammonium Persulfate Oxidation.
- g. Permanganate Absorptiometric Method after Sodium Periodate Oxidation.
- h. Atomic Absorptiometric Method.
- i. Sodium Arsenite Titration Method after Ammonium Persulfate Oxidation.
- j. Molybdenum Blue Absorptiometric Method after Hydrazine Reduction.
- k. Combustion-Alkalimetric Method.
- l. Combustion-Volumetric Method.
- m. Combustion-Potassium Iodate Titration Method.
- n. DDC Extraction Absorptiometric Method.
- o. Sodium Thiosulfate Titration Method.
- p. Gravimetric Method as Nickel Dimethylglyoxime.
- q. EDTA Titration Method after Separating Nickel Dimethylglyoxime.
- r. Ferrous Sulfate Titration Method after Ammonium Persulfate Oxidation.
- s. Volumetric Method after Ammonium Persulfate Oxidation.
- t. Potassium Permanganate Titration Method after Ammonium Persulfate Oxidation.
- u. Potassium Bichromate Method after Tin Chloride Reduction.
- v. Nitroso R Salt Absorptiometric Method.
- w. Hydrogen Peroxide Absorptiometric Method.
- x. Diantiprylmethane Absorptiometric Method.
- y. EDTA Titration Method after Mercury Cathode Electrolytic Separation.
- z. Gravimetric Method as Aluminium Phosphate after Mercury Cathode Electrolytic Separation.

**Appendix I - 13 Summary of the analytical results of JSS 683-1,
JSS 680-1 and JSS 680-2**

Element		C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Fe	Co	Ti	Al
683-1 (JAERI-R 5)	$\bar{X}$ (%)	0.0544	0.410	0.313	0.070	74.22	16.07	8.42	0.136	0.182	0.105
	σ (%)	0.00164	0.012	0.0118	0.00244	0.92	0.055	0.074	0.005	0.132	0.0068
	C. V. %	3.0	2.8	3.8	3.5	0.12	0.34	0.89	3.7	7.3	6.5
	N	10	10	11	11	10	10	11	11	11	11
680-1 (corresponding to JAERI-R 7)	$\bar{X}$ (%)	0.070	0.52	1.37	0.020	32.44	20.99	43.59	0.29	0.285	0.296
	σ (%)	0.0014	0.007	0.025	0.0008	0.11	0.42	0.46	0.0097	0.0103	0.0067
	C. V. %	2.0	1.4	1.8	3.9	0.33	0.20	1.1	3.3	3.6	2.3
	N	9	9	11	10	11	10	9	11	11	11
680-2 (JAERI-R 8)	$\bar{X}$ (%)	0.0456	0.466	1.016	0.209	31.61	20.81	44.35	0.405	0.399	0.532
	σ (%)	0.0016	0.0093	0.0174	0.0053	0.101	0.0544	0.135	0.010	0.0087	0.012
	C. V. %	3.4	2.0	1.7	2.5	0.32	0.26	0.30	2.5	2.2	2.3
	N	11	11	11	11	11	11	10	11	10	9

Appendix I - 14 Results of analysis of cooperative samples for establishing draft JIS G 1281 (The Iron and Steel Institute of Japan)*¹

(a)

Element	Method* ²	Applicable range (%)	NCFB-1 (Inconel 600)				NCFB-2 (Incoloy 800)			
			$\bar{X}$	σ	C. V. %	N	$\bar{X}$	σ	C. V. %	N
C	1.1	All	0.056	0.0034	6.1	9	0.050	0.0034	6.8	9
	1.2	All	0.055	0.0022	4.0	4	0.049	0.0047	9.6	3
	1.3	>0.05	0.054	0.0074	14	3	0.047	0.0053	11	4
Si	2.1	>0.1	0.44	0.0077	1.8	14	0.48	0.012	2.5	14
	2.2	<1	0.46	0.012	2.6	7	0.49	0.015	3.1	7
Mn	3.1	0.1~2	0.79	0.014	1.8	15	1.16	0.015	1.3	15
P	4.1	<0.05	0.003	0.0013	43	15	0.010	0.0013	13	15
S	5.1	—	0.004	0.002	50	12	0.008	0.0014	18	12
Ni	6.1	—	75.07	0.201	0.27	3	32.01	0.123	0.38	3
	6.3	—	75.19	0.293	0.39	13	32.34	0.167	0.52	13
Cr	7.1 Indirect	—	15.08	0.058	0.39	13	20.83	0.158	0.76	13
	7.1 Direct	—	15.15	0.091	0.60	7	20.90	0.103	0.49	7
Fe	8.1	—	8.13	0.067	0.82	15	44.20	0.023	0.05	8
Cu	10.1	—	0.045	0.0026	5.8	15	0.025	0.0022	8.8	15
Co	13.1	>0.1	0.094	0.0072	7.7	18	0.173	0.0084	4.9	18
Ti	14.1	>0.01	<0.01	—	—	9	0.37	0.0093	2.5	15
Al	15.1	>0.01	0.054	0.0033	6.1	6	0.30	0.0133	4.4	12

*¹ From the document No. 127 (Feb. 23, 1971) at the cooperative meeting for establishing the draft of JIS G 1281, "Methods for Analysis of Nickel-Chromium-Iron Base Alloy". The purpose of the cooperative experiment was to obtain the allowable error of each method. (日本鉄鋼協会標準化委員会ニッケルクロム鉄合金分析方法原案分科会)

*² See code No. of analytical method in Contents.

(b)

Element	Applicable range (%)	NCFB-1 (Inconel 600)					NCFB-2 (Incoloy 800)				
		b* ²	l	m	n	o	b* ²	l	m	n	o
Mn	0.01~2	0.97	0.81	0.78	0.79	0.77	1.25	1.17	1.15	1.14	1.19
Cu	0.01~1	0.048	0.038	0.044	0.046	0.041	0.033	0.024	0.024	0.025	0.023
Co	0.01~1	0.089	0.093	0.090	0.094	—	0.17	0.18	0.18	0.19	—
Al	0.01~1	0.044	0.052	0.049	0.047	—	0.32	0.29	0.30	0.30	—

*¹ 原子吸光法原案 (日本鉄鋼協会標準化委員会ニッケルクロム鉄合金分析方法原案分科会資料 No. 83, No. 128, Appendix I-15) による分析結果, b 分析所は標準添加法を用いた. 結局この原案は JIS にはならなかった. 分析所記号は本文と同じ. 分析値は各 2 個の平均.

*² Laboratory b used "standard addition method", and other laboratories used "calibration curve method".

Appendix I-15 JIS ニッケルクロム鉄合金の原子吸光分析方法原案*

1. 定量元素及び定量範囲

この規格はマンガン、銅、アルミニウム及びコバルトの定量に適用する。その範囲は次のとおりである。

元 素	定量範囲%
マンガン	0.01 以上 2 未満
銅	0.01 以上 1 未満
アルミニウム	0.01 以上 1 未満
コバルト	0.01 以上 1 未満

2. 定量方法

2.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、乾固した後塩酸に溶解する。析出した二酸化ケイ素を濾別し、濾液を一定量にうすめる。この溶液から、原子吸光光度計によりマンガン、銅、アルミニウム、コバルトの吸光度を測定する。

2.2 試 薬

試薬は次による。

- (1) 塩酸 (濃, 1+1, 1+50)
- (2) 混酸 (塩酸 1+硝酸 1+水 1)
- (3) ニッケルクロム鉄合成溶液^{注1)}

A 溶液 (1 種試料用): 金属ニッケル 3.8 g を硝酸 (1+1) 50 ml に^{注2)}、金属クロム 0.8 g を塩酸 (1+1) 30 ml に、金属鉄 0.4 g を王水 (1+1) 30 ml にそれぞれ加熱分解し、混合冷却し、水で 250 ml とする。

B 溶液 (2 種試料用): 金属ニッケル 1.6 g, 金属クロム 1.0 g, 金属鉄 2.2 g を A 溶液に準じて処理し、調製する。

上記 A 及び B 溶液 25 ml はそれぞれ試料 0.5 g 中のニッケル、クロム、鉄量にほぼ相当する。

(4) 標準マンガン溶液 (1 mg Mn/ml) 金属マンガン (99.99% 以上) 1.000 g を塩酸 (1+1) 30 ml で加熱分解し、冷却後水で正しく 1,000 ml とする。

(5) 標準銅溶液 (0.5 mg Cu/ml) 金属銅 (99.9% 以上) 0.500 g を硝酸 (1+1) 20 ml で加熱分解し、冷却後水で正しく 1,000 ml とする。

(6) 標準アルミニウム溶液 (0.5 mg Al/ml) 金属アルミニウム (99.9% 以上) 0.500 g を塩酸 (1+1) 30

ml で加熱分解し、冷却後水で正しく 1,000 ml とする。

(7) 標準コバルト溶液 (0.5 mg Co/ml) 金属コバルト (99.9% 以上) 0.500 g を硝酸 (1+1) 20 ml で加熱分解し、冷却後水で正しく 1,000 ml とする。

2.3 試料はかり取り量

原則として 0.500 g をはかり取る。

2.4 操 作

定量操作は次の手順によって行う。

(1) 試料をピーカー (300 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 30 ml を加え、徐々に加熱して分解し、引き続き加熱してほとんど乾固する。放冷後塩酸 10 ml を加え、加熱して乾固する。放冷後、塩酸 (1+1) 30 ml を加え、加熱して塩類を溶かし、温水で約 50 ml とする。

(2) 少し冷却した後、濾紙 (5 種 A) を用いてメスフラスコ (100 ml) に濾過し、温塩酸 (1+50) で塩化ニッケルなどによる着色が認められなくなるまで洗浄し、温水で 2~3 回洗浄する。冷却後水で標線までうすめる^{注3)}。

(3) 原子吸光光度計を用いてマンガン、銅、アルミニウム及びコバルトの吸光度を測定し、並行して測定した各元素の検量線から、それぞれの含有率を求める。

(4) 測定操作 フレーム及び分析線を定めた後、ランプ電流値、分光器のスリット幅、可燃ガス及び助燃ガスの圧力と流量を設定する。次にフレーム中を透過する光束位置を調節した後、各装置の定められた手順で測定を行い、試料液の吸光度を求める。読み取りは記録計あるいはメーターによるが、感度が不足の場合は目盛拡大装置を用いるか、装置に内蔵されている感度調節装置で調整する。反対に感度が必要以上に高い場合は光束角度の調節などにより測定感度を減ずる。

元素	分析線 (nm)	フレーム
マンガン	279.5	空気-アセチレン
銅	324.7	空気-アセチレン
アルミニウム	309.2 または 396.1	亜酸化窒素-アセチレン
コバルト	240.7	空気-アセチレン

2.5 検量線の作成

検量線は次のいずれかによって作成する。

(1) 定量元素含有率既知で組成の類似した標準試料のいくつかを用い、2.4 の操作に従って定量元素の含有率と吸光度との関係を求める。

* JIS ニッケルクロム鉄合金分析方法原案分科会 (日本鉄鋼協会標準化委員会) 資料 No. 83, No. 128 (神鋼提案, 1970~71) を若干修正して記した。

(2) ニッケルクロム鉄合成溶液を 25 ml ずつ数個のビーカー (300 ml) に取り、加熱してほとんど乾固する。放冷後塩酸 10 ml を加えて乾固する。放冷後塩酸 (1+1) 30 ml を加え、加熱して塩類を溶かし、冷却後少量の水でメスフラスコ (100 ml) に洗い移す。各元素標準溶液を段階的に正しく加えた後水で標線までうすめて各元素の適用範囲 (含有率) に適合する濃度の溶液を調製する。以下 2.4 (3) 以降の手順で各元素の吸光度を測定し、各元素量との関係を求める^{注 4)}。

注

- (1) 使用する金属ニッケル、クロム、鉄はできるだけ定量元素を含まない純度の高いものを用いる。
- (2) ニッケル塩沈殿が生成する時はクロム及び鉄の溶液を加えてから加熱溶解する。
- (3) 装置の性能及び定量元素の含有率に応じて適宜分取してもよい。
- (4) 合成溶液に定量元素が含まれる場合は検量線作成時にこれを補正しなければならない。

3. 備 考

- (1) 4 元素を定量せず、1 元素のみ定量する場合も

本文操作に準じて操作してよい。検量線用合成溶液は 2.5 に従い必要な元素の標準溶液を加えて調製する。

(2) 酸による分解が不完全な試料は次のように操作する。

試料を 2.4 (1) に従って処理した後濾紙 (5 種 C) を用いて濾過し、温塩酸 (1+50)、次に温水で洗浄し、濾液をビーカー (300 ml) に集めて加熱し、約 50 ml まで濃縮し主液として保存する。残さは濾紙と共に白金るつぽに入れ、乾燥した後強熱灰化する。放冷後、残さを硫酸 (1+1) でしめらせ、フッ化水素酸 5 ml を加えて加熱し、ケイフッ化水素酸及び硫酸を揮散させる。冷却後ピロ硫酸カリウム 1.0 g を加え、初めは低温で加熱し、次第に温度を高めて残さを融解する。冷却後、主液の入っているビーカーに入れ、加熱して融成物を溶かし、るつぽは温水で洗って取り出す。冷却後メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で標線までうすめる。以下 2.4 (3) 以降に従って操作し、各元素の含有率を求める。この時の検量線の作成は 2.5 に従って行い、ピロ硫酸カリウム 1.0 g を添加する。

Appendix I - 16 NBS standard reference

SRM No. and type of alloy		Certified							
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
167	S 816 (Oct. 18, 1954)	0.38	0.44	1.64	0.010	0.007	20.65	20.00	2.13
168	S 816 (Jan. 12, 1956)	0.37	0.80	1.50	0.008	0.005	20.25	20.33	3.43
169	77 Ni-20 Cr (Oct. 26, 1953)	0.043	1.42	0.073	—	0.002	77.26	20.26	0.54
1184	19-9 DL (Feb. 4, 1959)	(0.25)	0.70	1.04	0.015	0.012	9.47	19.44	Balance
1185	AMS 5360 A (Feb. 4, 1959)	0.11	0.40	1.22	0.019	0.016	13.18	17.09	Balance
1186	Cr-Ni-Mo (March 28, 1960)	0.074	0.85	0.72	—	—	24.5 ₀	16.6 ₀	50.7
1187	AMS 7376 A (Feb. 4, 1959)	0.040	0.94	1.28	0.011	—	20.26	21.62	27.4
1188	Inconel X 550 (March 28, 1960)	0.035	0.66	—	—	—	72.6 ₅	15.4 ₀	6.6 ₀
1189	Nimonic 80 e (Feb. 4, 1959)	0.041	0.92	0.81	—	—	72.60	20.30	1.40
1190	Udimet 500	(0.10)	0.22	0.61	—	—	51.9	17.00	(0.6)
1191	Waspaloy (March 28, 1960)	0.020	0.26	0.02	—	—	55.1 ₅	19.4 ₈	2.04
1192	Waspaloy modified (March 28, 1960)	0.018	0.47	0.17	—	—	57.2 ₅	17.8 ₈	1.58
1193	W 545	0.004	0.110	0.65	0.003	0.030	28.35	11.95	54.2
1194	A 286	0.081	0.71	0.67	0.011	0.008	24.06	16.35	51.3
1195	Discaloy 24	0.006	1.11	0.38	0.016	0.008	26.07	13.83	54.0
1197	M 308 (Jan. 10, 1974)	(0.045)	(0.13)	(0.047)	(0.008)	(0.002)	32.6	12.9	41.9
1198	Incoloy 901 (Jan. 10, 1974)	(0.048)	(0.38)	(0.49)	(0.006)	(0.002)	40.1	12.9	36.2
1199	L 605 (Jan. 10, 1974)	(0.14)	0.83	1.42	(0.005)	—	10.2	19.9	0.6 ₅
1200	S 816 (Jan. 10, 1974)	(0.40)	0.86	1.34	(0.015)	—	20.0	19.9	3.19
1201	Hastelloy X (Jan. 10, 1974)	(0.039)	(0.54)	—	(0.008)	—	45.7	20.7	23.2
1203	Inco 713 A	(0.01)	0.86	0.31	—	—	75.5	11.9 ₀	(1.4)
1204	Inco 713 B	(0.03)	0.56	0.41	—	—	70.6	12.7 ₅	(3.1)
1205	Inco 713 C	(0.19)	0.63	0.29	—	—	67.5	13.8 ₂	(1.55)
1206-2	René 41 (Jan. 10, 1974)	0.21 ₇	0.21 ₆	0.030	(0.004)	0.006	53.3	19.7	0.46
1207-1	Waspaloy (Nov. 6, 1970)	0.043	0.47 ₂	0.34	0.005	0.009	56.1	18.88	2.22
1207-2	Waspaloy (Nov. 6, 1970)	0.083	0.61 ₅	0.29 ₅	0.005	0.009	55.7	19.4 ₄	2.09
1208-1	Inco 718 (Nov. 6, 1970)	0.046	0.43 ₄	0.38 ₅	0.003	0.01 ₁	51.9	17.5	19.2
1208-2	Inco 718 (Nov. 6, 1970)	0.022	0.08 ₃	0.23 ₀	0.003	0.007	51.5	17.4	19.8

Notes 1) These SRM's are useful in instrument calibration, primarily for X-ray and optical emission spectroscopic SRM 1206-2 to 1208-2—31 mm square and 19 mm thick (chill-cast alloy), SRM 1197 to 1201—31 mm diameter

materials of high-temperature alloys

value (%)										
Mo	Cu	W	V	Co	Ti	Al	B	Nb	Ta	Zr
3.90	0.03	4.50	0.01	42.90	—	—	—	3.15	0.08	—
3.95	0.035	3.95	0.03	41.20	0.06	—	—	2.95	0.95	—
—	0.015	—	0.018	0.19	0.006	0.095	—	—	—	0.042
1.46	—	1.39	—	—	0.056	—	—	0.49	0.022	—
2.01	0.067	—	—	—	<0.001	—	—	<0.001	<0.001	—
5.92	—	(<0.01)	—	(0.05)	—	—	—	—	—	—
3.41	—	2.40	—	20.80	<0.001	—	—	1.28	0.04	—
(0.3)	—	(0.02)	—	—	2.14	0.76	—	1.11	(0.11)	(0.03)
—	—	—	—	0.06	2.52	1.21	—	—	—	—
3.80	0.093	0.08	—	19.1	3.57	2.83	—	<0.01	<0.01	0.11
4.6 ₂	0.033	(0.05)	—	13.6 _s	3.10	1.55	0.0040	(<0.01)	(<0.01)	0.050
7.3 ₃	0.056	(<0.01)	—	11.4 _o	2.72	1.07	0.0015	(<0.01)	(<0.01)	0.027
1.47	0.103	—	0.051	—	3.0	0.21	0.0023	—	—	0.006
1.27	0.047	—	0.32	2.77	1.45	0.39	0.0090	—	—	0.026
2.97	0.016	—	0.45	—	1.28	0.074	0.0043	—	—	0.004
3.2 _s	—	6.0 _s	—	(0.07)	2.32	0.41	(0.0059)	(<0.02)	—	0.15
6.0 _s	(0.012)	(0.2)	—	0.70	2.59	0.24	(0.0064)	(<0.02)	—	(0.014)
(<0.02)	—	15.4	—	51.6	(0.01)	—	—	(<0.02)	—	—
4.0 _o	—	3.8 _e	—	42.0	(0.03)	—	—	3.1 _s	1.08	—
9.1 _s	—	(0.15)	—	0.56	(<0.01)	—	—	(<0.02)	—	—
3.01	0.19	<0.01	—	—	1.09	4.34	—	1.00	0.34	0.05 _s
4.28	0.12	0.028	—	—	0.63	5.60	—	1.31	0.46	0.12
5.75	0.056	0.019	—	—	0.36	6.68	—	1.95	0.67	0.46
10.3 _o	0.040	—	—	11.5 _s	2.9 ₄	1.7 ₄	—	—	—	—
4.50	0.026	—	—	13.0 _s	3.09	1.26	—	—	—	—
4.34	0.033	—	—	13.5 _o	2.54	1.3 ₉	—	—	—	—
3.2 ₄	0.14 ₇	—	—	0.82	0.46	(0.15)	—	5.3 _s	(0.012)	—
3.13	0.077	—	—	0.76	(0.8 _s)	(0.8 _s)	—	4.9 _s	(0.012)	—

methods of analysis. 2) Values in parentheses are not certified but are given for information only. 3) Size of disk : and 6.3 mm thick, Other SRM's—31 mm diameter and 19 mm thick.

Appendix II 標準試料の表示値を決める分析に用いた分析方法

ま え が き

1. 取りまとめの経過

ここに集録した分析方法はすべて標準試料 JAERI R1~R9 のいずれかの分析に用いられたものであり、次のような過程を経て取りまとめられた。

(1)編集小委員会による分析方法の整理統合、執筆要領及び執筆分担の決定。(2)原稿執筆。(3)編者査読。(4)編集小委員会による方法名、表現の統一。(5)編者による修正、清書。(6)編者、執筆者による査読、確認。(7)部会長、編者による最終校閲。

2. 分析方法について

1) 分析方法は、3に示す4種類の合金(A, B, C, D)につき、A合金のJIS (G 1281-1973)あるいは鉄鋼分析法のJISを基礎として、妨害元素に重点をおいた検討を行い、修正法、別法として確立されたものである。その大部分は練習用共通試料の分析を通じて吟味のうえ用いられたが、なかには標準試料分析の段階で問題点が発見され、改良されたものもある。

2) 4種類の試料について様々な分離法、定量法が用いられており、これらを組み合わせた分析方法は細部まで分別すると相当な数になる。これを整理統合したので、同じ分析方法でも細部については分析所間で多少相違するものもある。

3) 各分析方法は、JIS法のように案文に従って実験し、更に案文を逐条審議したものではない。したがって多少内容の不備な個所や不的確な表現のあることをご承知おき願いたい(例えば同一光度法でも執筆所により測定波長が若干異なる)。タングステン、バナジウム、タンタル、ジルコニウムの分析方法は追試されておらず、また有志間の分析結果も相互によく一致していないものがある。

4) 分担執筆したため、各方法の追試結果や討議内容が備考欄に的確に盛り込まれていない。主なことがらは、本文IVの各元素の章に記したので参考にされたい。

5) 分析方法の多くは精度、正確さに重点を置いた参照分析法として提案されたもので、簡便・迅速性まで考慮して確立されたものではない。しかし、複雑な組成の合金につき元素相互の妨害に留意されているので、将来各合金のJISが制定される時は参考になるであろう。

6) 集録した93篇の分析方法を分類すると次のようになる。

- (1) JIS ニッケルクロム鉄合金分析方法 (JIS G 1281-1973) 16篇: 要旨、備考の記載にとどめた。
- (2) 鉄及び鋼、その他のJIS法 7篇: 要旨、備考の記載にとどめた。
- (3) JIS法の修正法 2篇。
- (4) あらたに開発確立した化学分析法 64篇。
- (5) 共同分析、有志分析とは別の立場で用いられた同位体希釈質量分析法及び放射化分析法 4篇。

3. 対象とした合金試料の分類

本レポートでは下表のように分け、例えば“分類B合金”と記した。

4. 分析方法の配列と番号

1) 元素の配列順序: 本文のまえがきに記したように鉄鋼分野の慣習に従った。10の分析方法目次を索引として用いられた。

2) 分析方法の配列: おおむね、重量、容量、光度、その他の順に、あるいはJIS、その他の順に並べたが、一定の規準によるものではない。

3) 分析方法の番号: 本文のまえがきに記したように93の分析方法に固有の番号を付けた。最初の数字は対象元素を示す(1~19)。

例. 14.4: チタンのジアンチピリルメタン光度法

5. 分析方法名

分離及び定量の手段を表現し、かつ分析方法相互の区

分 類	合金の通称 (JIS 相当)	主 成 分	添 加 成 分	相 当 す る 試 料	
				JAERI 標準試料	練習用共通試料
A	インコネル 600 (NCFB-1)	Ni, Cr, Fe	—	R5, R6	C, D
	インコロイ 800 (NCFB-2)	Fe, Ni, Cr	—	R7, R8	—
B	インコネル X750	Ni, Cr, Fe	Ti, Nb, Al	R1, R2, R3	A, B
C	インコ 713C	Ni, Cr	Al, Mo, Ti	R4	H, E
D	ハステロイ X	Ni, Cr, Fe	Mo, Co, W	R9	F

別ができるようにした。原則として用いる試薬名を記したが、生成する化合物等で示したものもある。

- 後者の例：(1) モリブデン青呈色光度法
(2) 水酸化物沈殿分離

6. 用いた分析所数

分析方法を93篇に整理統合した後、改めて各所で標準試料分析に用いた方法がどの番号に属するものであるかを調査した。10の分析方法目次のなかに、対象合金別に分析所の数を記した。分類A合金については、日本鉄鋼協会の共同分析(R5, R7, R8, 11分析所)をA₁、当委員会の共同分析をA₂として示した。

なお、2で触れたように、細部については多少所間で相違のある分析方法があること、提案所の意図しない合金試料に他分析所が用いた分析方法があったことに注意されたい。

7. 執筆内容

JISを除く68篇の分析方法の原稿は原則として提案所が執筆し、編者が補足した。JIS法については要旨を転記し、若干の備考を付けた。試料分解法は、合金によっては不適当なものもあるので、9を参照されたい。

各分析方法の標題に次のような記号を付けて、追試・共同検討の有無・程度を表わした。

- ☆☆☆ 3分析所以上が用いた。
☆☆ 2分析所が用いた。
☆ 1分析所が用いた。

各分析方法は、原則として次の項から成り立っている。

(1) 要 旨

分析方法の操作又は原理の概略。

(2) 適 用 例

提案者の意図しない試料に適用された例があることと、定量下限について一定の規準を設定できない現状から「適用範囲」を示すことは困難であったので、標準試料分析の実績を示すにとどめた。なお、各合金の成分規格は Appendix I-5 を参照されたい。

(3) 試薬及び装置

試薬溶液は、あらかじめ調製しておく必要のあるもの、特殊なものに限り記載した。名称は試薬のJISに従った。

装置、器具についてはできるだけ一般性のある表現をしたが、イオン交換樹脂やガス分析法・質量分析法・放射化分析法の装置(施設)のように、その機能・性能が操作と不可分の関係にあるものは、個々の名称を挙げて実績を示した。

光度計、pHメーター、振り混ぜ機の記載は省略した。吸光度の測定は分光光度計あるいはフィルター光度計により、特に記さない限り吸収セル長は1cmとし、pHメーターはガラス電極、振り混ぜ機は振幅約5cmで1分

間180回程度の往復運動をするものとした。

(4) 操 作

順序に従い段階的に区分して記すようにしたが、区分の仕方については統一していない。操作上説明を要するものは注記した。

(5) 備 考

分析方法の沿革、歴史的背景、原理、妨害のほか、吸光度法については検量線の勾配と空試験値を記し(執筆所の実験例、分光光度計、1cmセル)、実用上の参考に供した。

8. 分析方法通則

(イ) 分析試料の取り方

棒状・ブロック状試料は旋盤、ドリルなどを用いて切削し、チップ状・ターニング状又は切り粉にしなければならない。特に分類C合金は切削しにくいのが汚染防止に注意し、超硬合金製バイトなどを用いてゆっくり削る(例えば15g/30min)。この場合炭素定量用を除く試料では少量の鉱油を用いてもよいが、切削後トリクロロエチレン、アセトンなど適当な有機溶剤で洗浄しなければならない(超音波洗浄が効果的)。炭素定量用試料は燃えやすいようにできるだけうすく削る。

化学はかりはすべて検定を受けたものを用いる。

試料はかり取り量“1.0g”は、1.0g近傍を0.1mgのけたまではかることを示す。

(ロ) 試薬はすべて純良なものを用い、特に指定するもの以外はJIS特級試薬又はこれと同等品を用いる。

(ハ) 水は蒸留又はイオン交換法で精製したものを用いる。

(ニ) 分析に当たっては全操作にわたって空試験を行い、定量値を補正する。

(ホ) メスフラスコ中で溶液を標線までうすめた場合は、せんをし倒立を繰り返してよく混ぜる。

(ヘ) 吸光度の測定は特に指定するもの以外は使用している純溶媒を対照液とする。

(ト) ビーカー、メスフラスコ、分液漏斗などは、特記しない限りガラス製とする。分液漏斗の大きさ(ml)は全体積を示す。

(チ) 固体試薬のはかり取りで、はかり取り量約“5g”のように“約”のついているものは目分量でよいが、なるべく±10%の範囲で取る。はかり取り量“5g”のように“約”のついていないものは上皿はかりで、また“正確に5g”あるいは“5.000g”と記したものは化学はかりを用いてはかり取る。

(リ) 液体試薬又は水のはかり取りで、はかり取り量“約5ml”のように“約”のついているものは目分量で、はかり取り量“5ml”のように“約”のつ

ていないものはメスシリンダーを用い、また“正確に 5ml”のように“正確”又は“正しく”と記したものはピペットあるいはビュレットを用いてはかり取る。

(ヌ) 単に溶液と称し溶媒名を示さないものはすべて水溶液を指す。

(ル) 単に塩酸、硝酸、硫酸などと記したものは、それぞれ次の濃度のものを指す。濃度及び比重はおよその値である。

名 称	化学式	濃度(%)	比重	濃度(M)
塩 酸	HCl	35	1.18	12
硝 酸	HNO ₃	60	1.38	15
硫 酸	H ₂ SO ₄	95	1.84	18
フッ化水素酸	HF	46	1.14	25
過塩素酸	HClO ₄	60	1.55	
リン酸	H ₃ PO ₄	85	1.70	
過酸化水素水	H ₂ O ₂	30	1.13	
アンモニア水	NH ₄ OH	25(NH ₃)	0.91	

(ヲ) 溶液の濃度を(1+2)のように表わしたものは液体試薬と水との混合割合を示し、例えば塩酸(1+2)は(ル)で示す塩酸1容と水2容の割合で混合したものを意味する。液体試薬を混ぜ合わせ水でうすめたものは記載順に混合比を示す〔例。塩酸-フッ化水素酸溶液(7+6+7): 塩酸7容、フッ化水素酸6容、水7容を混ぜ合わせたもの〕。

(ワ) 水浴上又は水浴中で加熱する時は、特に規定するもの以外約100°Cで加熱することを意味する。

(カ) 砂浴は通常熱板の上に砂を敷いたものを指すが、温度については規定しない。

9. 試料分解法及びクロムの揮散除去について

これらは多くの方法に共通することでありながら表現に統一を欠くので、まとめて補足しておく。

1) 試料分解法

対象5合金全部に最適の方法はない。各分析法には提

案時対象とした合金についての処方が記されている。特に要旨をそのまま転記したJISの多くは鉄及び鋼の分解法であり、耐熱合金には適合しないものもあるので注意されたい。

各合金0.5gについての標準的な処方を記しておく。

分類A合金(インコネル600及びインコロイ800) 塩酸-硝酸(1+1+1)の希混酸30ml。JIS原案作成時、共同実験で全所が一致して最良とした分解酸である。

分類B合金(インコネルX750)、C合金(インコ713C)

塩酸5ml、硝酸5ml、フッ化水素酸1ml。JIS原案作成時並行して当委員会でも予備的に検討を行ったが、分類A合金の処方ではニオブ、チタンの沈殿を生じた。これを溶かすにはフッ化水素酸が必要である。

分類D合金(ハステロイX) 塩酸と硝酸の混酸を用いる場合は分類A合金の処方より酸濃度を高くし、塩酸の混合比を増す必要がある。硝酸5mlと塩酸15ml。硝酸を使いたくない時は代わりに過酸化水素水を用いてもよいが、過酸化水素自身が分解してしまうので、少量ずつ加える。

2) クロムの揮散除去について

塩化クロミル(CrO₂Cl₂)として揮散させる方法は多量クロムの除去法として有効である。この方法ではまずクロムを6価にしなければならない。過塩素酸白煙処理が行われるが、過塩素酸の強力な酸化力は濃度70%、温度200°C近くに達した時に発揮されるので、白煙が十分発生するまで蒸発させ溶液が赤褐色を呈していることを見届けてから塩酸又は塩化ナトリウムを少量加える。これらを加えると褐色の塩化クロミルが発生し、暫時溶液は残存クロム(Ⅲ)で緑色を呈する。溶液が再び赤褐色を呈し濃厚な白煙が発生するのを待って塩酸又は塩化ナトリウムを少量加える。塩化クロミルが発生しなくなり、溶液にクロムの色が認められなくなるまでこの操作を繰り返す。塩酸を加えると過塩素酸がうすまり温度が下るので、毎回白煙が発生するまでに時間がかかる。この点で、塩化ナトリウムを用いる方が好ましいという意見が多い。

10. 分析方法目次

対象元素	分析法 No.	分 析 方 法 の 名 称	提 案 所 (JIS)	専 門 部 会 提 案 資 料 No.	用いた分析所数*					ペ ー ジ
					対象試料(分類合金)					
					A ₁	A ₂	B	C	D	
C	1.1	電量法 (JIS)	(G1281)		7	12	12	12	13	141
	1.2	電気伝導度法 (JIS)	(G1281)		4	2	2	2	2	”
	1.3	ガス容量法 (JIS)	(G1281)		0	1	1	0	0	”
Si	2.1	二酸化ケイ素重量法 (JIS)	(G1281)		6	7	6	0	1	141
	2.2	モリブデン青呈色光度法 (JIS)	(G1281)		5	8	9	1	1	”
	2.3	モリブデン青呈色光度法 (東芝法)	東芝総研	33, 84	—	2	2	1	10	142
	2.4	イオン交換分離-モリブデン青呈色光度法	東芝総研	387	—	0	2	10	1	143
Mn	3.1	過マンガン酸呈色光度法 (JIS)	(G1281)		7	15	16	15	17	144
	3.2	イオン交換分離-過マンガン酸呈色光度法	東芝総研	252, 322	0	1	1	0	0	”

対象元素	分析法 No.	分 析 方 法 の 名 称	提 案 所 (JIS)	専 門 部 会 提 案 資 料 No.	用いた分析所数*					ペ ー ジ
					対象試料(分類合金)					
					A ₁	A ₂	B	C	D	
P	4.1	モリブデン青呈色光度法 (JIS)	(G1281)		11	0	0	0	0	146
	4.2	モリブデン青呈色光度法 (日鉍法 1)	日 鉍	191	—	10	10	2	3	〃
	4.3	モリブデン青呈色光度法 (日鉍法 2)	日 鉍		—	0	0	2	1	147
	4.4	水酸化ベリリウム共沈・クペロン抽出分離-モリブデン青呈色光度法	日 特	217	—	2	2	1	1	〃
	4.5	リンモリブデン酸抽出分離-モリブデン青呈色光度法	古河・日鉍	356	—	2	2	0	0	149
	4.6	イオン交換分離-モリブデン青呈色光度法	東芝総研	294, 445	—	1	1	4	4	〃
	4.7	MIBK 抽出分離-モリブデン青呈色光度法	日 ス	491	—	0	0	0	1	151
	4.8	水酸化物沈殿分離-モリブデン青呈色光度法	日 ス	491	—	0	0	0	1	〃
S	5.1	燃焼-中和滴定法 (JIS)	(G1281)		5	5	5	2	2	152
	5.2	燃焼-沈殿滴定法	住 金		—	0	0	1	1	153
	5.3	燃焼-ヨウ素滴定法 (JIS)	(G1215)		1	0	0	1	2	154
	5.4	燃焼-電量法 (JIS)	(H1151)		3	5	5	5	5	〃
	5.5	燃焼-電気伝導度法	(東芝柳町)		1	3	3	2	2	〃
	5.6	燃焼-メチレンブルー呈色光度法	古 河	423	—	1	1	1	1	〃
	5.7	同位体希釈質量分析法	原 研	484	—	1	1	1	1	155
Ni	6.1	ジメチルグリオキシム重量法 (JIS)	(G1281)	335	6	2	2	2	3	157
	6.2	ジメチルグリオキシム重量光度併用法	東芝総研	164	—	1	1	1	1	〃
	6.3	ジメチルグリオキシム沈殿分離-EDTA 滴定法 (JIS)	(G1281)		5	14	14	13	14	158
Cr	7.1	硫酸第一鉄アンモニウム滴定法 (JIS)	(G1281)	73	7	16	16	16	17	158
Fe	8.1	水酸化物沈殿分離-重クロム酸カリウム滴定法 (JIS)	(G1281)		11	14	15	—	16	159
	8.2	イオン交換分離-EDTA 滴定法	東芝総研	322	—	1	1	—	1	〃
	8.3	水酸化物沈殿分離- <i>o</i> -フェナントロリン光度法	三 金	285, 386	—	—	—	9	—	160
	8.4	MIBK 抽出分離- <i>o</i> -フェナントロリン光度法	原 研	424	—	—	—	4	—	161
	8.5	MIBK 抽出分離-チオシアン酸光度法	日 特	358	—	—	—	3	—	162
	8.6	イオン交換分離- <i>o</i> -フェナントロリン光度法	東芝総研	252	—	—	—	1	—	163
Mo	9.1	α -ベンゾインオキシム沈殿分離-酸化重量法 (JIS)	(G1218)		—	—	—	0	1	164
	9.2	イオン交換分離-オキシム重量法	三 金	321	—	—	—	1	1	〃
	9.3	イオン交換分離-過マンガン酸カリウム滴定法	原 研	351, 379	—	—	—	2	2	165
	9.4	硫化物沈殿分離-過マンガン酸カリウム滴定法	三 金		—	—	—	1	1	166
	9.5	α -ベンゾインオキシム・水酸化物沈殿分離-過マンガン酸カリウム滴定法	神 鋼		—	—	—	0	1	167
	9.6	α -ベンゾインオキシム沈殿分離-チオシアン酸光度法 (JIS)	(G1218)		—	—	—	1	1	169
	9.7	水酸化物沈殿分離-チオシアン酸光度法 (JIS)	(G1218)	404	—	0	1	3	3	〃
	9.8	チオシアン酸光度法	日 鉍	194, 434, 466	—	—	—	10	10	〃
	9.9	イオン交換分離-過酸化水素光度法	東芝総研	322	—	0	0	1	1	170
	9.10	オキシム抽出光度法	原 研	121	—	1	2	0	0	171
	9.11	同位体希釈質量分析法	原 研	378	—	0	0	1	1	172
Cu	10.1	DDTC 抽出光度法 (JIS)	(G1281)	179	2	6	6	5	6	173
	10.2	ネオクプロイン抽出光度法	志 村	180	—	8	8	8	8	174
	10.3	クプロイン抽出光度法	原 研	195, 421	—	3	3	3	3	〃
W	11.1	エーテル抽出分離-TPAC・チオシアン酸光度法	日 冶	95, 167	—	0	0	3	3	175
	11.2	沈殿分離-チオシアン酸光度法	日 特	297	—	0	0	2	2	176
	11.3	イオン交換分離-ジチオール抽出光度法	東芝総研	280	—	0	0	2	3	177
V	12.1	BPHA 抽出光度法 (JIS)	(G1221)	221, 222	—	2	3	2	4	178
Co	13.1	ニトロソR塩光度法 (JIS)	(G1281)		4	1	1	7	14	180
	13.2	MIBK 抽出・クペロン沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法	日 ス	257	—	2	2	1	0	〃
	13.3	ニトロソR塩抽出光度法	住 金	249	—	7	9	4	1	182
	13.4	α -ニトロソ- β -ナフトール抽出光度法	原 研	317	—	6	7	4	2	183
	14.1	過酸化水素光度法 (JIS)	(G1281)		9	3	3	0	0	184
	14.2	クペロン沈殿分離-過酸化水素光度法	三 金		—	0	0	1	0	〃
	14.3	イオン交換分離-過酸化水素光度法	東芝総研	322	—	1	1	1	0	185

対象元素	分析法 No.	分 析 方 法 の 名 称	提 案 所 (JIS)	専 門 部 会 提 案 資 料 No.	用いた分析所数*					ペ ー ジ
					対象試料(分類合金)					
					A ₁	A ₂	B	C	D	
Ti	14.4	ジアンチピリルメタン光度法	住 金	103, 153, 196	1	11	11	13	(2)	186
	14.5	イオン交換分離-ジアンチピリルメタン光度法	三 金		—	1	1	1	3	187
	14.6	BPHA 抽出光度法	東芝柳町	477	—	0	0	0	1	188
	14.7	水酸化物沈殿分離-チオシアン酸・TOPO 抽出光度法	日 ス	420	—	0	0	0	1	189
	14.8	MIBK 抽出分離-ジアンチピリルメタン光度法	日 ス	461	—	0	0	0	4	190
Al	15.1	水銀陰極電解・クペロン沈殿分離-EDTA 滴定法 (JIS)	(G1281)		2	6	6	7	7	191
	15.2	水銀陰極電解・クペロン沈殿分離-オキシソ重量法	志 村	182	—	1	1	2	1	192
	15.3	水銀陰極電解・水酸化物沈殿分離-リン酸塩重量法	日 冶	183	1	2	2	1	0	193
	15.4	クペロン沈殿分離-オキシソ抽出光度法	原 研	119, 165	—	3	3	2	4	194
	15.5	イオン交換分離-EDTA 滴定法	東芝総研	252, 322	—	1	1	1	1	195
B	16.1	蒸留分離-クルクミン光度法	(G1227)		2	2	2	2	2	195
	16.2	蒸留分離-クルクミン光度法 (原研法)	原 研	168, 292	2	2	2	2	2	196
	16.3	蒸留分離-キナリザリン光度法	日 冶	188, 189	2	3	3	3	3	197
	16.4	蒸留分離-メチレンブルー抽出光度法	住 金	148	2	2	1	1	2	198
	16.5	同位体希釈質量分析法	原 研	378	1	1	1	1	1	199
Nb	17.1	スルホクロロフェノールS抽出光度法	日 特	81, 106	—	—	1	1	0	201
	17.2	沈殿分離-スルホクロロフェノールS抽出光度法	住 金	149	—	—	3	2	0	202
	17.3	沈殿分離-ピロガロール光度法 (JIS)	(G1231)	186	—	—	5	5	0	203
	17.4	イオン交換分離-ピロガロール光度法	三 金	321	—	—	1	0	0	〃
	17.5	イオン交換分離-過酸化水素光度法	原 研	320, 379	—	—	2	2	0	204
	17.6	沈殿分離-キシレノールオレンジ光度法	日 特	185	—	—	5	5	0	〃
	17.7	沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法	東芝柳町	372	—	—	1	1	0	206
	17.8	イオン交換分離-クペロン酸化重量法	三 金	321	—	—	0	1	0	207
	17.9	溶液けい光X線分析法	古 河	131, 269	—	—	1	1	0	〃
Ta	18.1	沈殿分離-ピロガロール光度法	日 ス	104, 187	—	0	2	2	0	209
	18.2	イオン交換分離-メチレンブルー抽出光度法	神 鋼		—	1	1	1	1	210
	18.3	ビクトリアブルー抽出光度法	住 金	380	—	0	1	1	0	211
	18.4	放射化分析法	原 研	406	—	0	1	1	0	212
Zr	19.1	フッ化ランタン共沈分離-キシレノールオレンジ光度法 (JIS)	(G1232)		—	—	1	1	0	213
	19.2	TTA 抽出分離-アルセナゾⅢ光度法	原 研	169	—	—	1	1	0	214
	19.3	沈殿分離-アルセナゾⅢ光度法	日 冶		—	—	1	1	0	〃
	19.4	イオン交換分離-キシレノールオレンジ光度法	三 金	321	—	—	1	1	0	215
	19.5	沈殿分離-キシレノールオレンジ光度法	日 特	411	—	—	0	1	0	216
	19.6	TOPO 抽出分離-ピロカテコールバイオレット光度法	石 川 島	478	—	—	1	0	1	217

* 6 を参照されたい。

A=インコネル 600 及びインコロイ 800 (A₁: 日本鉄鋼標準試料の共同分析, A₂=当委員会の共同分析). B=インコネル X 700. C=インコ 713. C, D=ハステロイ X.

1. 炭 素 (C)

1.1 ☆☆☆電量法 (JIS G 1281-1973)

1.1.1 要 旨

試料を酸素気流中助燃剤と共に 1,300~1,400°C に強熱し、炭素を完全に酸化して二酸化炭素とし、あらかじめ一定の pH 値に設定した過塩素酸バリウム溶液に吸収させる。このとき増加した水素イオンを中和するのに必要な当量のアルカリを電気分解によって作るために消費する電氣量を測定する。

1.1.2 備 考

この方法は、分類 A 合金中の全範囲の炭素の定量に適用すべく制定された。共同分析では、日本鉄鋼協会で分類 A 合金に 7 分析所が、当委員会で分類 A, B, C, D 各合金に 12~13 分析所が用いた。分析条件、検量法については本文 IV-1 参照のこと。

1.2 ☆☆☆電氣伝導度法 (JIS G 1281-1973)

1.2.1 要 旨

試料を助燃剤と共に酸素気流中で 1,300~1,400°C に強熱し、炭素を完全に酸化して二酸化炭素とし、一定量

のアルカリ溶液に吸収させ、二酸化炭素吸収前後のアルカリ溶液の電氣伝導度の変化を測定する。

1.2.2 備 考

この方法は分類 A 合金中の全範囲の炭素の定量に適用すべく制定された。共同分析では、日本鉄鋼協会で分類 A 合金に 4 分析所が、当委員会で分類 A, B, C, D 各合金に 2 分析所が用いた。分析条件については本文 IV-1 参照のこと。

1.3 ☆ガス容量法 (JIS G 1281-1973)

1.3.1 要 旨

試料を助燃剤と共に酸素気流中で 1,300~1,400°C に強熱し、炭素を完全に酸化して二酸化炭素とし、これを酸素と共にビュレットに捕集して全ガスの容積を測定し、次に二酸化炭素を吸収除去した後、残留ガスの容積を測定し、その容積減を求める。

1.3.2 備 考

この方法は、炭素含有率 0.05% 以上の試料に適用すべく制定された。共同分析では、分類 A, B 合金に各 1 分析所が用いた。

2. ケ イ 素 (Si)

2.1 ☆☆☆二酸化ケイ素重量法 (JIS G 1281-1973)

2.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、過塩素酸を加え、加熱蒸発してケイ素を不溶性二酸化ケイ素とし、こし分けた後強熱して恒量とし、次にフッ化水素酸を加えてケイ素を蒸発揮散させ、その減量をはかる。

2.1.2 備 考

この方法は、分類 A 合金中の 0.1% 以上のケイ素の定

量に適用すべく制定された。共同分析では、日本鉄鋼協会で A 合金に 6 分析所が、当委員会で A 合金に 7 分析所、B 合金に 6 分析所、D 合金に 1 分析所が用いた。ニオブ、モリブデンなどの含有率の高い B, C, D 合金の分析には好ましくない。

2.2 ☆☆☆モリブデン青呈色光度法 (JIS G 1281-1973)

2.2.1 要 旨

試料を塩酸と過酸化水素で分解し、モリブデン酸アンモニウムを加えて加熱し、ケイ素をケイモリブデン酸と

し、フッ化水素酸を加えてリン、ヒ素、鉄などの影響を除いた後、硫酸第一鉄アンモニウムを加えてケイモリブデン酸を還元し、生じたモリブデン青の 810nm の吸光度を測定する。

2.2.2 備 考

この方法は、分類A合金中の 0.1% 以下のケイ素の定量に適用すべく制定された。共同分析では、日本鉄鋼協会で分類A合金に 5 分析所が、当委員会ではA合金に 8 分析所、B合金に 9 分析所、C、D合金に各 1 分析所が用いた。

2.3 ☆☆☆モリブデン青呈色光度法

2.3.1 要 旨

試料を塩酸と過酸化水素で分解し、フッ化水素酸を加えてケイ酸をケイフッ化水素酸に変える。塩化アルミニウムでフッ素イオンをマスキングし、モリブデン酸アンモニウム、酒石酸、還元試薬を加えてモリブデン青を呈色させ、820nm の吸光度を測定する。

2.3.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中のケイ素の定量に用いられる。

2.3.3 試 薬

(1) 標準ケイ素溶液 (500 $\mu\text{gSi/ml}$): 二酸化ケイ素 (99.5% 以上) 1.070g を炭酸ナトリウム 5g と混合し、加熱融解する。放冷後融成物を水に溶かして 1,000ml にうすめる。ポリエチレンびんに保存する。

(2) 塩化ナトリウム溶液 (5w/v%)

(3) フッ化水素酸 (1+9): 強塩基性陰イオン交換樹脂 (Cl 形) を通し、ケイフッ化水素酸を吸着除去したものを用いる。

(4) 塩化アルミニウム溶液: 塩化アルミニウム (6 水塩) 450 g/l

(5) モリブデン酸アンモニウム溶液: モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 100 g/l

(6) 酒石酸溶液 (10w/v%)

(7) アスコルビン酸溶液 (5w/v%)

(8) 還元試薬溶液: 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸 0.3g を亜硫酸ナトリウム溶液 (7w/v%) 20ml に溶かし、亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10w/v%) 180ml と混合する。

2.3.4 操 作

(1) 試料 0.1g をポリエチレンビーカー (100ml) にはかり取り、塩酸 5ml と過酸化水素水 5ml を加え、直ちにポリエチレン時計皿で覆う^{注1)}。水浴上で加熱して過酸化水素を分解した後、塩化ナトリウム溶液 1ml、フッ

化水素酸 (1+9) 10ml を加えて放冷する。

(2) 塩化アルミニウム溶液 15ml を、時計皿を洗いながら加え、ポリエチレン棒でかき混ぜた後メスフラスコ (100ml) に洗い移し、水で標線までうすめる^{注2)}。直ちに 10ml ずつを 2 個のポリエチレンビーカー (100ml) に分取し、第 1 のビーカーには水 40ml とモリブデン酸アンモニウム溶液 3ml を、第 2 のビーカーには水 40ml だけを加えてかき混ぜ、10 分間放置する。

(3) 第 1, 第 2 のビーカーに酒石酸溶液 5ml, アスコルビン酸溶液 2ml, 還元試薬溶液 2ml を順次加え、その都度かき混ぜる。それぞれをメスフラスコ (100ml) に洗い移し、水で標線までうすめ、30 分間放置する。

(4) 第 2 の溶液を対照に第 1 の溶液の 820nm の吸光度を測定する。

(5) 空試験値^{注3)}を補正して検量線^{注4)}からケイ素量を求め、次式からケイ素含有率を算出する。

$$\text{ケイ素}(\%) = \frac{\text{ケイ素量}(\mu\text{g})}{W \times 10 / 100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 試料によっては (分類 C, D 合金)、過酸化水素水は少量ずつに分けて加える方がよい。なお、試料は薄片状に切削することが望ましい。

(2) もし保存する必要があるならば、乾いたポリエチレンびんに移し入れる。

(3) 試料なしで 2.3.4 (1)~(4) の操作を行う。

(4) 検量線の作成: 数個のポリエチレンビーカー (100ml) に標準ケイ素溶液 0, 1~5ml を正しくはかり取り、それぞれに塩酸 5ml, 塩化ナトリウム溶液 1ml, フッ化水素酸 (1+9) 10ml を加え、以下 2.3.4 (2)~(4) の操作に従ってケイ素量と吸光度との関係を求める。

2.3.5 備 考

(1) 本法は、多田ら¹⁾の耐熱合金中のケイ素の定量法の試料分解の操作を変更したもので、東芝総研から提案され、分類 A, B 合金では各 2 分析所、C 合金では 1 分析所、D 合金では 10 分析所が用いた。

(2) 原報は、JIS G 1212-1963 のモリブデン青吸光度法をコバルト基合金 S 816 (Co 40%, Ni 20%, Cr 20%, W 4%, Mo 4%, Nb 3%, Ta 1%) に適用できるように変更したもので、試料分解の際にフッ化水素酸を加えてニオブ、タングステンなどの析出を防ぎ、塩化アルミニウムでフッ素イオンをマスキングしてモリブデン青を呈色させるようにした点に特徴があった。しかし、市販のフッ化水素酸中のケイフッ化水素酸含量が大きい空試験値が高くなるという欠点があった。

フッ化水素酸 (1+9) からは陰イオン交換分離によってケイフッ化水素酸が除去でき、しかも塩酸、過酸化水素分解後に加えても効果は変わらぬことがわかったの

で、共同分析ではこの改良法が用いられた。

なお、分解の際にケイ酸がゾル化しても、フッ化水素酸を加えることによってモリブデン酸と反応する形に変わる。

(3) ニッケル、クロムなどの着色イオンが多量に共存するので、吸光度測定の際の対照液として、同量の試料液にモリブデン酸アンモニウム溶液の添加だけを省略したものを用いた。

(4) 塩化アルミニウムでフッ素イオンをマスクングしても、ガラスとの反応を抑えることはできないので、メスフラスコに試料液を入れたままにしておくでケイ素量が増える。

原報¹⁾の方法の空試験において塩化アルミニウム溶液量と分取前の放置時間とを変化させて吸光度の変化を調べた例を次に示す。この例の空試験値は低い部類に属する。

AlCl ₃ 溶液 添加量 (ml)	放置時間 (min)		
	5	30	60
8	0.211	0.507	0.770
10	0.044	0.094	0.131
12	0.023	0.034	0.043
15	0.022	0.033	0.038

(5) 検量線の勾配の一例を示すと、ケイ素 1 μg 当たりの吸光度は 0.0011 であった。空試験の吸光度は水対照で 0.043 であった。

2.4 ☆☆☆イオン交換分離 - モリブデン青呈色光度法

2.4.1 要 旨

試料を塩酸と過酸化水素で分解し、塩化ナトリウムとフッ化水素酸を加えて蒸発乾固して遊離塩酸を除去する。1.2M フッ化水素酸溶液とし、陰イオン交換カラムを通してケイフッ化水素酸を吸着させ、ニッケルなどから分離する。次に 0.6M 塩酸で溶離してニオブなどから分離する。溶出液にホウ酸、モリブデン酸アンモニウム、希硫酸、還元試薬を加えてモリブデン青を呈色させ、650nm の吸光度を測定する。

2.4.2 適用例

分類 B, C, D 各合金のケイ素の定量に用いられた。

2.4.3 試薬及び器具

(1) 標準ケイ素溶液 (10 $\mu\text{gSi/ml}$): 二酸化ケイ素 (99.5% 以上) 0.214g を炭酸ナトリウム 1g と混合し、加熱融解する。放冷後融成物を水に溶かして 1,000ml にうすめる。ポリエチレンびんに保存し、使用の都度正しく 10 倍にうすめる。

(2) 塩化ナトリウム溶液 (5w/v%)

(3) フッ化水素酸 (1+19): 2.3.3(3)と同じ。

(4) ホウ酸 (4w/v%)

(5) モリブデン酸アンモニウム溶液: 2.3.3(5)と同じ。

(6) 還元試薬溶液: 2.3.3(8)と同じ。

(7) 陰イオン交換カラム: 一端を細くしたポリエチレン管 (内径 10mm) に脱脂綿などを詰め、水で膨潤させたダイヤイオン SA #100 (分析用) 5ml のスラリーを流し入れて沈降させる。流速が 1.0~1.5 ml/min になるように脱脂綿の詰め方を調節する。フッ化水素酸 (1+19) 20ml, 塩酸 (1+19) 40ml, フッ化水素酸 (1+19) 20ml を順次流す。

2.4.4 操 作

(1) 試料 0.1g をポリエチレンビーカー (100ml) にはかり取り、塩酸 3ml と過酸化水素水 3ml を加え、直ちにポリエチレン時計皿で覆う^{注1)}。塩化ナトリウム溶液 1ml とフッ化水素酸 (1+19) 10ml を時計皿を洗いながら加え、加熱蒸発乾固する。

(2) フッ化水素酸 (1+19) 20ml を加えて乾固物を溶かし、陰イオン交換カラムを通し、フッ化水素酸 (1+19) 5ml ずつで 4 回ビーカーを洗い、その都度カラムに流す。次に塩酸 (1+19) 10ml をカラムに流す。これまでの流出液は不要である。

(3) ホウ酸溶液 30ml を入れたポリエチレンビーカーを受けて、塩酸 (1+19) 30ml をカラムに流す^{注2)}。

(4) 溶出液にモリブデン酸アンモニウム溶液 6ml を加えてポリエチレン棒でかき混ぜ、20 分間放置する。硫酸 (1+1) 6ml, 還元試薬溶液 2ml を順次加え、その都度かき混ぜ、メスフラスコ (100ml) に洗い移し、水で標線までうすめ、30 分間放置する。

(5) 空試験液^{注3)}を対照に 650nm の吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注4)}からケイ素量を求め、次式からケイ素含有率を算出する。

$$\text{ケイ素}(\%) = \frac{\text{ケイ素量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 試料によっては (分類 C, D 合金)、過酸化水素水は少量ずつに分けて加えた方がよい。なお、試料は薄片状に切削することが望ましい。

(2) 塩酸-フッ化水素酸 (7+6+7) 50ml, 塩酸-フッ化水素酸 (60+1+39) 50ml, フッ化水素酸 (1+19) 20ml を順次流すと再使用できる。

(3) 試料なしで、2.4.4(1)~(4)の操作を行う。

(4) 数個のポリエチレンビーカー (100ml) に標準ケイ素溶液 0, 1~5ml を正しくはかり取り、それぞれに塩酸 (1+19) 30ml とホウ酸溶液 30ml を加え、以下 2.4.4.(4), (5) の操作に従ってケイ素量と吸光度との

関係を求める。

2.4.5 備 考

(1) 本法は、ケイ素含有率の低い分類C合金の分析のために東芝総研が開発したもので、共同分析では分類C合金の分析に10分析所が用いたほかB合金に2分析所、D合金にも1分析所が用いた。

(2) ケイ素含有率の低い試料では、その全部を用いたので、妨害の恐れがあるニオブ、チタンなどを除去するために、陰イオン交換分離を行った。

(3) ケイフッ化水素酸は、フッ化水素酸(1+19)から強塩基性陰イオン交換樹脂(Cl形)に吸着され、塩酸(1+19)で溶離できる。チタン、ニオブなども共に吸着されるが、これらは塩酸(1+19)で溶離されにくいので分離できる。塩酸(1+19)によるケイ素の溶離状況は次のとおりであったので、10~40mlの溶出液を取ること

にした。

HCl(1+19) (ml)	0~10	10~20	20~30	30~40	40~50
Si	—	+	卅	+	—

(4) 遊離塩酸が共存すると、ケイフッ化水素酸が吸着しにくくなるので、蒸発して除去する。フッ化水素酸を加えるのは、乾固物がフッ化水素酸(1+19)に溶解しにくくなるを防ぐためである。また塩化ナトリウムを加えるのは、ケイフッ化水素の揮散を防ぐためである。

(5) 検量線の勾配の一例を示すと、ケイ素1μg当たりの吸光度は0.00270であった。空試験の吸光度は水対照で0.019程度であった。

なお、ケイ素含有率が低く吸光度が0.1以下の時は、検量線の勾配が数倍高い820nmの吸光度を測定するとよい。2.3.5(5)記載の勾配の10倍。

3. マ ン ガ ン (Mn)

3.1 ☆☆☆過マンガン酸呈色光度法 (JIS G 1281-1973)

3.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、過ヨウ素酸ナトリウムを加え煮沸してマンガン进行酸化し、冷却後尿素を加えて一定量にうすめる。この溶液の一部を取り530nmの吸光度を測定し、次に残りの溶液に亜硝酸ナトリウムを加えて過マンガン酸の赤紫色を消し、前と同様にこの溶液の吸光度を測定し、その差を求める。

3.1.2 備 考

この方法は、分類A合金中の0.1~2%のマンガンの定量に適用すべく制定された。共同分析では、日本鉄鋼協会で分類A合金に7分析所が、当委員会でもA、B、C、D各合金に15~17分析所が用いた。なお、B合金であるJAERI-R2のマンガン含有率は0.082%で定量下限より若干低かった。

3.2 ☆イオン交換分離-過マンガン酸呈色光度法

3.2.1 要 旨

試料を塩酸、フッ化水素酸、過酸化水素で分解し、陰イオン交換カラムを通してチタン、ニオブなどを吸着除去する。流出液を過塩素酸と加熱してクロムを酸化した後陽イオン交換カラムを通して銅、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、鉄を吸着させ、希フッ化水素酸でアルミニウム、鉄を溶離した後、希塩酸でマンガンその他を溶離する。溶出液を濃縮し、陰イオン交換カラムを通して銅、コバルトを吸着除去する。流出液にリン酸-硫酸を加えて蒸発し、過ヨウ素酸ナトリウムを加え煮沸してマンガン进行酸化し、545nmの吸光度を測定する。

3.2.2 適 用 例

分類A、B合金中のマンガンの定量に用いられた。

3.2.3 試薬及び器具

(1) 標準マンガン溶液(10μgMn/ml): 金属マンガン(99.5%以上)0.100gを硝酸(1+1)10mlに加熱分解し、水で正しく1,000mlにうすめる(0.1mgMn/ml)。使用の都度この原液を正しく10倍にうすめる。

(2) 陰イオン交換カラムA: 2.4.3(7)と同じ。

(3) チタン溶離液(6M塩酸-2.5Mフッ化水素酸溶液): 塩酸5、フッ化水素酸1、水4の割合で混合する。

(4) ニオブ溶離液(6M塩酸-0.25Mフッ化水素酸溶

液): 塩酸 50, フッ化水素酸 1, 水 49 の割合で混合する。

(5) 陽イオン交換カラム: (2) のダイヤイオン SA #100 の代わりにダイヤイオン SK #1 を用いる。塩酸 (1+2) 20 ml, 水 20 ml を順次流しておく。

(6) 鉄・アルミニウム溶離液: フッ化水素酸 (1+19)

(7) 陰イオン交換カラム B: 2.4.3(7) と同じ。ただし塩酸 (3+1) 20 ml を流しておく。

(8) 銅・コバルト溶離液: 塩酸 (1+19)

(9) 混酸: 硫酸 6, リン酸 7, 水 47

(10) 尿素溶液 (10 w/v%)

(11) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)

3.2.4 操 作

(A) 試料の分解とイオン交換分離

(1) 試料 0.1 g をポリエチレンビーカー (100 ml) にはかり取り, 塩酸 (1+1) 2 ml, フッ化水素酸 (1+1) 2 ml, 過酸化水素水 2 ml を加え, ポリエチレン時計皿で覆い, 水浴上で加熱分解する。過酸化水素を分解した後, 時計皿を洗いながら水 10 ml を加える。

(2) 陰イオン交換カラム A に通し, フッ化水素酸 (1+19) 5 ml ずつで 5 回ビーカーを洗い, その都度カラムに流す。流出液 A-1 はテフロンビーカー (100 ml) に受ける。

(3) カラムにチタン溶離液 5 ml ずつを 2 回流した後 30 ml を流す。溶出液 A-2 はテフロンビーカー (100 ml) に受ける^{注1)}。

(4) カラムにニオブ溶離液 60 ml を流し, 溶出液 A-3 はテフロンビーカー (100 ml) に受ける^{注2)}。

(5) (2) の流出液 A-1 に硝酸 1 ml, 過塩素酸 5 ml を加え, 白煙が出始めるまで加熱蒸発する。放冷後石英ビーカー (100 ml) に洗い移し, 白煙が盛んに出るまで蒸発した後時計皿で覆い, 煮沸させる。放冷後, 時計皿を水洗して除き, 1 ml 以下になるまで蒸発する。水 50 ml を加え, 陽イオン交換カラムを通す。水 10 ml ずつで 3 回ビーカーを洗い, その都度カラムに流す。流出液は不要である。

(6) カラムに鉄・アルミニウム溶離液 50 ml, 水 30 ml を順次流し, 溶出液 B-1 はテフロンビーカー (100 ml) に受ける^{注3)}。

(7) カラムに塩酸 (1+2) 30 ml を流し, 溶出液 B-2 はビーカー (100 ml) に受ける。

(8) (7) の溶出液 B-2 をほとんど乾固するまで蒸発し, 塩酸 (3+1) 10 ml を加えて溶解する。陰イオン交換カラム B を通し, 塩酸 (3+1) 10 ml ずつで 4 回ビーカーを洗い, その都度カラムに流す。流出液 C-1 はビーカー (100 ml) に受ける。

(9) カラムに銅・コバルト溶離液 20 ml を流し, 溶出液 C-2 はメスフラスコ (100 ml) に受ける^{注4)}。

(B) マンガンの定量

(1) 3.2.4(A) の (8) の流出液 C-1 に過塩素酸 5 ml を加え, 白煙が出始めるまで蒸発する。放冷後ビーカー壁を水洗いし, 盛んに白煙が出るまで蒸発する。

(2) 放冷後水 20 ml, 混酸 15 ml を加え, 煮沸するまで加熱する。過ヨウ素酸ナトリウム 0.2 g を加え, 20 分間煮沸する。冷却後尿素溶液 5 ml を加え, メスフラスコ (50 ml) に洗い移し, 水で標線までうすめる。空試験液を対照に 530 nm の吸光度を測定する。

(3) メスフラスコの残液に亜硝酸ナトリウム溶液 1~2 滴を加え, 振り混ぜた後, 空試験液を対照に 530 nm の吸光度を測定する。

(4) 検量線から (2) と (3) の吸光度の差に相当するマンガンを求め, 次式によってマンガン含有率を算出する。

$$\text{マンガン}(\%) = \frac{\text{マンガン量}(\text{mg})}{W \times 10^3} \times 100$$

ここに, W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) チタンの定量に用いる。14.3 参照。

(2) ニオブの定量に用いる。17.5 参照。

(3) 鉄及びアルミニウムの定量に用いる。8.2 及び 15.5 参照。

(4) 銅及びコバルトの定量に用いる。10.2 及び 13.4 参照。

3.2.5 備 考

本法は, 分類 B 合金の分析法として, 一つの試料からチタン, ニオブ, 鉄, アルミニウム, 銅, コバルト及びマンガンを定量するためにイオン交換分離を利用したもので, 東芝総研が提案し共同分析では同所が分類 A, B の分析に用いた。

(2) 本法は分類 C, D にも適用できる。ただし, マンガンだけを定量する場合には, 3.2.4(A) (2) の流出液 A-1 について (B) の操作を行うとよい。

(3) Wilkins²⁾ は, 耐熱合金中のニッケル, クロム, コバルト, 鉄, チタン, タングステン, モリブデン, ニオブ, タantal の定量に, 陰イオン交換分離を利用している。対象としている合金の組成が異なるけれども, マンガンの定量については考えていない。

なお, ニッケルとクロムは, 別に定量の方が精度がよい。クロムは酸化して陽イオン交換で除去した。

(4) Fritz ら³⁾ のデータ (Dowex 50 W×8 使用) からは, マンガンはフッ化水素酸 (1+19) によってアルミニウム, 鉄と共に溶離されると思われるが, ダイヤイオン SK #1 を使用した場合には溶離されない。

(5) 過塩素酸との加熱によるクロムの酸化が不完全であると, クロム (III) はマンガンに伴われるので, 亜硝酸ナトリウム処理は省略できない。

(6) 検量線の勾配の一例を示すと、マンガン 1 mg 当たりの吸光度は 0.840 であった。空試験の吸光度は水

対照で 0.004 であった。

4. リン (P)

4.1 ☆☆☆モリブデン青呈色光度法 (JIS G 1281-1973)

4.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理を行ってクロムを酸化し、塩酸を加えて塩化クロミルとして揮散除去する。塩類を水に溶かし一定量を分取する。亜硫酸水素ナトリウムでクロム、鉄などを還元した後、モリブデン酸アンモニウム及び硫酸ヒドラジンでモリブデン青を呈色させ、825nm の吸光度を測定する。

4.1.2 備 考

この方法は、分類 A 合金中の 0.05% 以下のリンの定量に適用すべく制定された。日本鉄鋼協会の共同分析では全所 (11) が用いたが、当委員会では用いられなかった。

4.2 ☆☆☆モリブデン青呈色光度法 (日鉱法 1)

4.2.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、クロムを塩化クロミルとして揮散除去する。塩類を水とフッ化水素酸で溶解し、ホウ酸を加えて過剰のフッ化水素酸をマスキングする。一定量を分取し亜硫酸水素ナトリウムで鉄や残存クロムなどを還元した後呈色試薬を加えて加熱し、生じたモリブデン青の 825nm の吸光度を測定する。

4.2.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中のリンの定量に用いられた。

4.2.3 試 薬

(1) 標準リン溶液 (10 $\mu\text{g P/ml}$): 110°C で恒量としたリン酸一ナトリウム (2 水塩) 0.3871 g を水に溶かし、1,000 ml にうすめる (100 $\mu\text{g P/ml}$)。これを原液とし、使用時に水で正しく 10 倍にうすめる。この原液の濃度は、JIS G 1214, 5・2(5)で標定する。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1。

(3) 亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10 w/v%)

(4) 呈色試薬溶液: モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 20 g を温水 100 ml に溶かし、これに硫酸 (1+1) 600 ml を加え、冷却後水で 1 l とする (A 液)。別に硫酸ヒドラジン 1.5 g を水に溶かして 1 l とする (B 液)。A 液 25 ml, B 液 10 ml, 水 65 ml を使用の都度混合する。

4.2.4 操 作

(1) 試料 0.5 g を三角フラスコ (200 ml) にはかり取り、混酸 30 ml を加え静かに加熱分解する。過塩素酸 15 ml を加えて加熱を続け、過塩素酸がピーカー壁を伝わって逆流する程度に約 10 分間保持する。少し冷却した後、塩酸を少量ずつ加えて大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させ、引き続き加熱して液量が 5 ml となるまで濃縮する。

(2) 放冷後水 40 ml を加えて振り混ぜた後、フッ化水素酸 (1+9) 5 ml を加え、加熱溶解し、直ちにホウ酸 1.3 g を加える。流水中で冷却した後メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で標線までうすめる。

(3) この溶液から正しく 20 ml ずつ^{注1)}を 2 個のメスフラスコ (100 ml)^{注2)}に分取し、亜硫酸水素ナトリウム溶液 10 ml をそれぞれ加え、沸騰水浴中で溶液の赤褐色が消失し変色しなくなるまで加熱する。第 1 のメスフラスコに呈色試薬溶液 25 ml を加えて振り混ぜ、沸騰水浴中で 20 分間^{注3)}加熱して完全に呈色させ、流水中で常温まで冷却した後水で標線までうすめる。第 2 のメスフラスコには、硫酸 (3+37) 25 ml を加えた後冷却し、水で標線までうすめる。

(4) 第 2 のメスフラスコの溶液を対照液として、第 1 のメスフラスコの溶液の 825nm の吸光度を測定し、空試験値を補正して検量線^{注4)}からリン量 (μg) を求め、次式によりリン含有率を算出する。

$$\text{リン}(\%) = \frac{\text{リン量}(\mu\text{g})}{W \times 20/100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 過塩素酸及びフッ化水素酸 (1+9) の量はそれ

ぞれ 1 ml 以下でなければならない。

(2) 新しいメスフラスコを使用するときは、水を入れて沸騰水浴中で約 10 分間加熱した後常温まで冷却する。この操作を繰り返し、容積変化がわずかになってから使用する。

(3) 呈色のための加熱時間は、鉄量 50 mg までは 10 分間でよいとされているが、フッ化水素酸の影響があるので 20 分間加熱して呈色を完全にする。

(4) 検量線の作成：標準リン溶液 0~10.0 ml を段階的にメスフラスコ (100 ml) に取り、過塩素酸 1 ml と水で約 20 ml とし、以下 4.2.4(3) の亜硫酸水素ナトリウム溶液添加以降の手順に準じて操作して吸光度とリン量との関係を求める。

4.2.5 備考

(1) 本法は、鉄及び鋼の JIS 分析方法 (JIS G 1214-1969) を参考とし、分類 B 合金中のリンの定量を目的に日鉱が検討提案したものである。共同分析では、A, B 合金に各 10 分析所が、C 合金に 2 分析所が、D 合金に 3 分析所が用いたが、多量のモリブデンを含む C, D 合金には 4.3 法を用いるのが望ましい。

(2) フッ化水素酸及び過塩素酸の影響について検討した結果、呈色時の液量を 60 ml として、フッ化水素酸 1 ml 共存の場合に過塩素酸は 1.5 ml まで許容できるが、フッ化水素酸が 2 ml の場合は過塩素酸は 1 ml までであり、それ以上では発色に著しく影響する。

(3) モリブデン青の呈色条件のひとつである硫酸濃度は、0.9~1.2 M の範囲がよく (JIS G 1214-1969), 1.0 M に定めた。また、この呈色条件では、ヒ素の影響はないといわれている。

(4) 通常呈色前に鉄などを還元しておく必要があり、還元に必要な亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10 w/v%) は、鉄量 100 mg までは 10 ml で十分とされている⁴⁾。また、亜硫酸水素ナトリウムは、呈色を早める効果があり⁵⁾、標準リン溶液を用いた検量線作成の場合も添加している。

(5) ニッケル、クロムなどの有色イオンが正のかたよりを与えるので、大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散除去し、ニッケルの影響は、呈色液を添加せず硫酸濃度を調整した溶液を対照液として吸光度を測定し、補正している。

(6) モリブデン青を呈色させるための加熱時間は、10 分間では約 90%、20 分間で完全である。

(7) 検量線の勾配の一例を示せば、リン 1 µg 当たりの吸光度は 0.0413 であった (50 mm セル)。

4.3 ☆☆モリブデン青呈色光度法 (日鉱法 2)

4.3.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、クロムを塩化クロ

ミルとして揮散除去する。モリブデン酸などの残分を水と硫酸で溶かし、更にフッ化水素酸を加えてニオブ酸を溶かす。一定量を分取し、亜硫酸水素ナトリウムで鉄や残存クロムなどを還元した後呈色試薬を加えて加温し、生じたモリブデン青の 825 nm の吸光度を測定する。

4.3.2 適用例

分類 C, D 合金中のリンの定量に用いられた。

4.3.3 試 薬

- (1) 標準リン溶液 (10 µg P/ml): 4.2.3(1) と同じ。
- (2) 混酸: 4.2.3(2) と同じ。
- (3) 亜硫酸水素ナトリウム溶液: 4.2.3(3) と同じ。
- (4) 呈色試薬溶液: 4.2.3(4) と同じ。ただし、A 液の硫酸 (1+1) 添加量を 300 ml とする。

4.3.4 操 作

- (1) 4.2.4(1) と同じ。
- (2) 放冷後水 40 ml と硫酸 (1+1) 9 ml を加えて加熱する。以下、4.2.4(2) のフッ化水素酸 (1+9) 添加以降の操作に従う。
- (3) 4.2.4(3) と同じ。ただし、第 2 のメスフラスコに添加する硫酸 (3+37) は 12.5 ml とする。
- (4) 4.2.4(4) と同じ。

4.3.5 備考

(1) 分類 C, D 合金のようにモリブデン含量の高い試料を 4.2.4 の手順に従って混酸で分解し白煙発生処理をするとモリブデン酸の一部が不溶性残さとなり、これが定量値に正のかたよりを与えることがわかった。本法はその対策の一つで、モリブデン酸を硫酸を加えて加熱溶解するものである。日鉱から提案され、分類 C 合金に 2 分析所、D 合金に 1 分析所が用いた。

(2)~(7) 4.2.5(2)~(7) と同じ。

4.4 ☆☆☆水酸化ベリリウム共沈・クペロン抽出分離-モリブデン青呈色光度法⁶⁾

4.4.1 要 旨

試料を王水で分解し、過塩素酸で白煙処理後 EDTA 存在下リンを水酸化ベリリウムに共沈させる。沈殿を溶解し、ニオブ、タンタル、チタンなどをクペロン錯体として抽出除去した後リンモリブデン酸を生成させる。これを混合溶媒で抽出し、有機相を塩化第一スズ溶液と振り混ぜて水相にモリブデン青を呈色させ、945 nm の吸光度を測定する。

4.4.2 適用例

分類 A, B, C, D 各合金中のリンの定量に用いられた。

4.4.3 試 薬

- (1) 標準リン溶液 (10 $\mu\text{g P/ml}$): 4.2.3(1)と同じ。
- (2) ベリリウム溶液 (1 mg Be/ml): 硫酸ベリリウム (4 水塩) 19.7 g を水約 200 ml に溶かし、硫酸 (1+1) 20 ml を加え、水で 1 l にうすめる。
- (3) EDTA 溶液 (10 w/v%): エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (2 水塩) 50 g を水約 400 ml に加熱溶解し、冷却後水で 500 ml にうすめる。使用の都度調製する。
- (4) クペロン溶液 (6 w/v%): 使用の都度調製する。
- (5) 抽出溶媒: クロロホルム 3, n-ブチルアルコール 1
- (6) ホウ酸溶液 (2 w/v%)
- (7) モリブデン酸アンモニウム溶液: 2.3.3(4)と同じ。使用の都度調製する。
- (8) 塩化第一スズ溶液: 塩化第一スズ (2 水塩) 10 g を塩酸 (1+1) 約 50 ml に加熱溶解し、冷却後塩酸 (1+1) で 100 ml とし、これを水で 10 倍にうすめる。使用の都度調製する。

4.4.4 操 作

- (1) 試料 0.5 g をビーカー (200 ml) にはかり取り、王水 30 ml を加えて時計皿で覆い、加熱分解する^{注1)}。過塩素酸 20 ml を加え、引き続き加熱してクロムを酸化し、過塩素酸の蒸気がビーカー壁を伝って逆流する程度に 5~6 分間強熱する^{注2)}。
- (2) 冷却後水約 20 ml を加えて塩類を溶かし、ベリリウム溶液 10 ml 及び EDTA 溶液 38 ml を加え^{注3)}、アンモニア水を滴加して pH を 3~4 に調節する (pH メーター使用)、水で約 100 ml とし、5~6 分間煮沸する。水約 10 ml を加えた後アンモニア水 10 ml を加え、1~2 分間煮沸する。流水中で約 30 分間冷却後^{注4)} 過し (H_2O 紙 5 種 B)、アンモニア水 (1+50) で 5~6 回洗浄する。
- (3) H_2O 紙のなかの沈殿を元のビーカーに水で洗い移し、 H_2O 紙を少量の硫酸 (1+10) 及び水で洗浄する。硫酸 (1+1) 7 ml、過塩素酸 2 ml 及び硫酸アンモニウム 2 g を加えて時計皿で覆い、加熱して過塩素酸を除去した後更に 2~3 分間強熱する。
- (4) 冷却後時計皿及びビーカーの内壁を約 10 ml の水で洗浄して振り混ぜ、流水中で室温まで冷却する。フッ化水素酸 (1+10) 5 ml を加えて振り混ぜた後分液漏斗 (100 ml)^{注4)}に移し、ビーカーを少量の水で洗浄して主液に合わせ、水で液量を約 30 ml とし、氷水中で 15°C 以下に冷却する^{注5)}。これに 15°C 以下に冷却しておいたクペロン溶液 5 ml を加えて振り混ぜ、15°C 以下に冷却しておいた抽出溶媒 20 ml を加えて 1 分間振り混ぜる。しばらく静置した後下層 (有機相) を捨てる。再びクペロン溶液 5 ml を加え、抽出溶媒 10 ml を加えて 30 秒間振り混ぜ、有機相を捨てる。
- (5) 水相をメスフラスコ (100 ml) に移し、分液漏

斗内をホウ酸溶液 20 ml で洗浄して主液に合わせ、更に水で洗浄し、標線までうすめる。乾燥 H_2O 紙 (5 種 A) で H_2O 過し、 H_2O 液から 20 ml を分液漏斗 (100 ml)^{注4)}に分取し、モリブデン酸アンモニウム溶液 3 ml を加えて振り混ぜ、1 分間放置する。抽出溶媒 10 ml を加え、30 秒間振り混ぜた後 1 分間放置し、有機相をあらかじめ乾燥してある分液漏斗 (100 ml) に移し、元の分液漏斗に抽出溶媒 5 ml を加え、15 秒間振り混ぜて再抽出し、有機相を主液に合わせる。

(6) 塩化第一スズ溶液を、リン含有率 0.01% 以下 (リン 10 μg 以下) の場合は 10 ml、0.01%~0.02% (リン 10~20 μg) の場合は 20 ml それぞれ正しく加え、15 秒間振り混ぜ、しばらく静置した後有機相を捨てる。

(7) 水相の一部をとり、水を対照に 945 nm の吸光度を測定する。

(8) 検量線^{注6)}からリン量 (μg) を求め、次式からリン含有率を算出する。

$$\text{リン}(\%) = \frac{\text{リン量}(\mu\text{g})}{W \times 20/100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

- (1) 王水 30 ml で分解しない場合は一定量を追加する。
- (2) ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデンは析出して強熱すると突沸するおそれがあるので、ビーカーをよく振りながら加熱する。
- (3) 空試験は鉄を共存させないで行うので EDTA 溶液は添加しなくてもよい。
- (4) 塩化第一スズなどの還元剤はリンモリブデン酸の混合溶媒による抽出を妨害する (還元されて生成したモリブデン青は混合溶媒で抽出されない) ので、還元剤を使用した分液漏斗はあらかじめクロム酸混液で洗浄しておく必要がある。
- (5) 冷却すると分液漏斗のコックが抜けやすくなるので注意する必要がある。
- (6) 検量線の作成: 標準リン溶液 0~10 ml を数個のメスフラスコ (100 ml) に段階的に分取し、硫酸 (1+1) 7 ml を加え、水で標線までうすめる。それぞれ 20 ml を分液漏斗 (100 ml) に分取する。以下、4.4.4(5) のモリブデン酸アンモニウム溶液 3 ml 添加以降の手順に従って操作し、リン量と吸光度との関係を求める。

4.4.5 備 考

(1) 本法⁶⁾は、ニオブ、タンタル、チタンなどを多量に含む耐熱合金 (分類 B, C) 中の微量リンの定量法として日特で開発したものである。共同分析では、それぞれ A, B 合金に 2 分析所が、C, D 合金に 1 分析所が用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示せば、リン 1 μg 当た

りの吸光度は 0.0580 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は 0.010 程度であった。

4.5 ☆☆☆リンモリブデン酸抽出分離 - モリブデン青呈色光度法

4.5.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙を発生させる。塩類を水で、ニオブ酸などをフッ化水素酸で溶解し、酸濃度を調節後リンモリブデン酸を生成させる。これを混合溶媒で抽出し、有機相を塩化第一スズ溶液と振り混ぜて水相にモリブデン青を呈色させ、700nm の吸光度を測定する。

4.5.2 適用例

分類 A, B, C, D 各合金中のリン定量に用いられた。

4.5.3 試 薬

(1) 標準リン溶液 (2 μg P/ml): 4.2.3(1) と同じ。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1。

(3) モリブデン酸アンモニウム溶液: モリブデン酸アンモニウム 20g を温水 100ml に溶かし、冷却後別に調製した硝酸 (4+5) 90ml に加え、放冷後水で 200ml とする。

(4) 抽出溶媒: クロロホルム 3, n-ブチルアルコール 1

(5) 塩化第一スズ溶液: 塩化第一スズ (2 水塩) 1g を塩酸 (1+29) 100ml に溶解する。溶解しにくい場合は加温する。

4.5.4 操 作

(1) 試料 0.25~0.50g をビーカー (300ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 30ml を加え加熱分解する。過塩素酸 10ml を加え、加熱を続けて過塩素酸の白煙を発生させ液量が約 5ml となるまで濃縮する。

(2) 冷却後水 30ml と硝酸 10ml を加え、加熱して塩類を溶解する。溶液をポリエチレンビーカー (200ml) に移し入れ、ビーカー内壁の付着物をポリスマン棒でよく洗い落とし、更にフッ化水素酸 (1+9) 10ml で洗って主液に合わせる。水浴上で 30 分間加熱しニオブ酸などを溶解する。放冷後ポリエチレン製メスフラスコ (100ml) に移し入れ、水で標線までうすめる。

(3) この溶液から正確に 20ml^{注1)} を分液漏斗 (100ml) に移し入れ、硝酸 4.5ml^{注2)}、モリブデン酸アンモニウム溶液 15ml を加え、更に水を加えて液量を 80ml とする。よく振り混ぜて 5 分間放置し、抽出溶媒 15ml を加え 5 分間激しく振り混ぜる。静置して 2 層に分離後有機層を別の分液漏斗 (100ml)^{注3)} に移し入れ、更に抽出溶媒 15ml で再び抽出し、有機層を主液に合わせる。

(4) 塩化第一スズ溶液を正確に 10ml 加え、1 分間

振り混ぜ、水相の 700nm の吸光度を測定し、空試験値を補正して検量線^{注4)} からリン量 (μg) を求め、次式によりリン含有率を求める。

$$\text{リン}(\%) = \frac{\text{リン量}(\mu\text{g})}{W \times 20/100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) リン量として 1~10 μg の範囲に入るように分取する。

(2) 抽出時の硝酸濃度が 2.5M (9.5ml/50ml) と 1.7M (9.5ml/80ml) ではわずかながら検量線の勾配に差があるので、抽出条件を同一にする必要がある。

(3) この分液漏斗は乾燥したものをを用いる。

(4) 検量線の作成: 標準リン溶液の 0~5ml を段階的に正しく分液漏斗 (100ml) に取り、硝酸 6.5ml、モリブデン酸アンモニウム溶液 15ml を加え、水で約 80ml とする。以下 4.5.4(3) 以降の手順に準じて操作し、リン量と吸光度との関係を求める。

4.5.5 備 考

(1) 本法は、分類 B 合金の分析を目的に、電気銅地金分析法 (JIS H 1101-1973) を応用して古河が提案した方法を更に日鉱が追試験討論確立したものであり、共同分析では A, B 合金に各 1 分析所が、C, D 合金に各 4 分析所が用いた。

(2) ニオブの沈殿を溶かすために加えるフッ化水素酸は、実験の結果、抽出時にフッ化水素酸 (1+9) 2.5ml までの存在は影響なく、ホウ酸によるマスキングは必要でなかった。同溶液 3.0ml 以上では妨害する。

(3) モリブデン酸アンモニウム溶液を試料液に加えると部分的に沈殿を生ずる。振り混ぜながら添加しても標準溶液だけで作成した検量線の勾配は、リン含有率の低い合金試料を用い標準添加法で得たそれと一致しない。そこで本文操作のように硝酸を含むモリブデン酸アンモニウム溶液を用いるようにした。

(4) 古河法では最初過塩素酸発煙処理を行わず過マンガン酸カリウムを加えてリンをオルトリン酸にしていたが、酸化が十分でないことがわかった。過塩素酸発煙処理を行えば過マンガン酸カリウムによる処理は必要でない。

(5) リンモリブデン酸は、生成後直ちに抽出しても、5~10 分間放置後抽出しても変化は認められなかったが、安全をみて 5 分間放置後抽出することにした。

4.6 ☆イオン交換分離 - モリブデン青呈色光度法

4.6.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、フッ化水素酸を加えて

0.6M 塩酸-1.3M フッ化水素酸溶液として陰イオン交換カラムに通し、チタン、ニオブ、モリブデンを吸着除去する。流出液を過塩素酸で白煙処理し、モリブデン酸アンモニウム、硫酸ヒドラジンを加えて加熱し、モリブデン青を呈色させ、830nm の吸光度を測定する。

4.6.2 適用例

分類 A, B, C, D 各合金中のリンの定量に用いられた。

4.6.3 試薬

(1) 標準リン溶液 (5 $\mu\text{g P/ml}$): リン酸一カリウム 0.4394 g を水に溶かして 1,000 ml にうすめる (100 $\mu\text{g P/ml}$)。これを原液とし、水で正しく 20 倍にうすめる。

(2) モリブデン酸アンモニウム溶液: モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 20 g を水 400 ml に溶かし、硫酸 (1+1) 600 ml を加える。

(3) 陰イオン交換カラム: 2.4.3(7) と同じ。ただし、塩酸-フッ化水素酸 (1+1+18) 20 ml を流しておく。

4.6.4 操作

(1) 試料 0.5 g^{注1)} をテフロンビーカー (100 ml) にはかり取り、塩酸 10 ml、硝酸 (1+1) 5 ml、フッ化水素酸 (1+1) 1 ml を加え、ポリエチレン時計皿で覆って加熱分解する^{注2)}。時計皿を水洗いして除き、蒸発乾固する。塩酸 3 ml を加え、時計皿で覆い、窒素酸化物が発生しなくなるまで加熱した後、時計皿を水洗いして除き、蒸発乾固する。塩酸-フッ化水素酸 (1+1+18) 10 ml を加えて加熱溶解する。

(2) 冷却後、陰イオン交換カラムに通し、塩酸-フッ化水素酸 (1+1+18) 5 ml ずつで 2 回、同じく 10 ml ずつで 2 回ビーカーを洗い、その都度カラムに流し、流出液はテフロンビーカー (100 ml) に受ける。

(3) 流出液に過塩素酸 5 ml を加え、白煙が発生するまで蒸発する^{注2)}。石英ビーカー (100 ml) に洗い移し、再び白煙が発生するまで蒸発する。放冷後、臭化水素酸 5 ml を加え、再び白煙が発生するまで蒸発する^{注3)}。石英時計皿で覆い、煮沸してクロムを酸化する。放冷後時計皿をずらし、液量が約 1 ml になるまで蒸発する。

(4) 時計皿を洗いながら水 20 ml を加え、亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10 w/v%) 10 ml を加えて煮沸するまで加熱する。冷却後メスフラスコ (50 ml) に移し入れ、水で標線までうすめる。この 25 ml を乾いたピペットを用いて第 2 のメスフラスコ (50 ml) に分取する。

(5) 第 2 のメスフラスコには、モリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml、硫酸ヒドラジン溶液 (0.3 w/v%) 3 ml を加え、第 1 のメスフラスコには硫酸 (3+7) 5 ml を加え、それぞれ水で標線までうすめる。

(5) 両者を沸騰水浴中で 15 分間加熱し、冷却後第 1 の溶液を対照に第 2 の溶液の 830 nm の吸光度を測定する。

(7) 空試験値^{注4)}を補正し、検量線^{注5)}からリン量 (μg) を求め、次式からリン含有率を算出する。

$$\text{リン}(\%) = \frac{\text{リン量}(\mu\text{g})}{W \times 1/2 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) リン含有率の高い試料の場合には、はかり取り量を減らす。

(2) テフロンビーカーの加熱には、“料理用ホットプレート” (最高温度 180°C) を用いると簡便・安全である。

(3) ヒ素を含まないことがわかっている試料では、臭化水素酸処理は省略してよい。

(4) 試料なしで、4.6.4(1)~(6)の操作を行う。

(5) 検量線の作成: 数個のメスフラスコ (50 ml) に標準リン溶液 0~10 ml を段階的に取り、亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10 w/v%) 5 ml を加え、以下 4.6.5(5)、(6)の操作に準じてリン量と吸光度との関係を求める。

4.6.5 備考

(1) 本法は、東芝総研が提案し同所が用いた。共同分析に用いたのは試料の分解に塩酸-過酸化水素水を用いる方法であったが、空試験値が高かったので、塩酸、硝酸で分解する方法に変更した。

(2) チタン、ニオブなどは多量に共存すると妨害するので、塩酸-フッ化水素酸系の陰イオン交換で除去した。Hague ら⁷⁾によるとリンは吸着されない。ただし、硝酸が残っていると、チタン、ニオブが流出しやすい。

(3) リンを完全にオルトリン酸にするためには、過塩素酸による加熱を十分に行う必要がある。また、モリブデン酸アンモニウムと硫酸ヒドラジンはあらかじめ混合しなかった。この場合には硫酸ヒドラジンは JIS よりも多くした方がよい (No. 492 の結果が低かったのは、これらの原因によるものと思われる)。

(4) 検量線の勾配の一例を示すとリン 1 μg 当たりの吸光度は 0.0186 であった。空試験の吸光度は水対照で 0.004~0.007 であった (過酸化水素水を用いた場合は 0.056~0.077)。

(5) 共同分析以後に実施した本法による東芝総研の分析結果は次のとおりである。

% P			
試料	x	試料	x
JAERI-R1	0.0010, 0.0009	JAERI-R6	0.0007, 0.0009
-R2	0.0007, 0.0007	-R7	0.0106, 0.0107
-R3	0.0022, 0.0021	-R8	0.0157, 0.0153
-R4	0.0035, 0.0037	-R9	0.0126, 0.0124
-R5	0.0076, 0.0078		

4.7 ☆MIBK抽出分離-モリブデン青呈色光度法

4.7.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、8M 塩酸溶液から大部分のモリブデンを MIBK(メチルイソブチルケトン)で抽出除去する。硝酸と過塩素酸で有機物を分解した後更に過塩素酸で白煙処理する。亜硫酸塩でクロム、鉄などを還元後、呈色試薬溶液を加えてモリブデン青を呈色させ、825nm の吸光度を測定する。

4.7.2 適 用 例

分類D合金中のリンの定量に用いられた。

4.7.3 試 薬

(1) 標準リン溶液 (4 μg P/ml): 4.2.3(1)に従って調製した原液 (100 μg P/ml) を水で正しく 25 倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 5, 硝酸 1.

(3) 亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10 w/v%)

(4) 呈色試薬溶液: 4.2.3(4)と同じ。

4.7.4 操 作

(1) 試料 0.2g をコニカルビーカー (200 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 20 ml を加えて加熱分解し、加熱を続けて蒸発乾固する。放冷後、塩酸 (2+1) 15 ml を加え、加熱して乾固物を溶かす。

(2) 冷却後分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、時計皿及びビーカー内壁を塩酸 (2+1) で洗って分液漏斗に加える。MIBK 30 ml を加え、1 分間激しく振り混ぜ、静置後水相 (下層) を元のビーカーに戻し、有機相を塩酸 (2+1) 5 ml で洗って主液に加える。時計皿で覆い、熱板上で穏やかに約 3 分間煮沸した後、硝酸 5 ml、過塩素酸 10 ml を加えて加熱し、過塩素酸の濃厚な白煙を発生させる。更に加熱を続けて約 2 ml になるまで濃縮した後熱板から降ろして放冷する。

(3) 水 20 ml を加え、加熱して塩類を溶かし、冷却する。メスフラスコ (50 ml) に汙過し (5 種 A 汙紙)、汙紙を水で洗浄し標線までうすめる。

(4) この溶液 25 ml ずつを正しく 2 個のメスフラスコ (100 ml) 注1) に移し入れ、亜硫酸水素ナトリウム溶液 10 ml をそれぞれ加え、沸騰水浴中で溶液の赤褐色が消え変色しなくなるまで加熱する。第1のメスフラスコに呈色試薬溶液 25 ml を加えて振り混ぜ、沸騰水浴中で約 10 分間加熱して完全に呈色させ、流水中で室温まで冷却した後水で標線までうすめる。第2のメスフラスコには硫酸 (3+37) 25 ml を加え、冷却後水で標線までうすめる。

(5) これらの溶液の一部を光度計の吸収セルに取り、第2の溶液を対照に第1の溶液の 825nm における

吸光度を測定する。

(6) 検量線注2) からリン量 (μg) を求め、次式からリン含有率を算出する。

$$\text{リン}(\%) = \frac{\text{リン量}(\mu\text{g})}{W \times 1/2 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 4.2.4 の注(2)と同じ。

(2) 検量線の作成: 数個のコニカルビーカー (200 ml) に標準リン溶液 0, 5~15 ml を正しく取り、時計皿で覆った後、4.7.4(1)の混酸の添加以降の手順に従って操作しリン量と吸光度との関係を求める。

4.7.5 備 考

(1) 本法はモリブデン含有率の高い耐熱合金中のリンの定量法として日中で検討のうえ提案したもので、共同分析ではD合金の分析に同所が用いた。

(2) 分類D合金のようにモリブデンを9%も含む試料では、JIS G 1281-1973によればリンを過塩素酸白煙処理によって酸化する際にモリブデンの沈殿が析出し、これが分析誤差の原因となる。そこで本法では、あらかじめ大部分のモリブデンを MIBK によって抽出除去した。

(3) モリブデンは8M 塩酸溶液からその95%が MIBK に抽出されるといわれる⁸⁾。分類D合金の場合は、MIBK による1回抽出で、過塩素酸白煙処理の際に沈殿を生じない程度までモリブデン量を減らすことができる。

(4) 検量線の勾配の一例を示せば、リン 1 μg 当たりの吸光度 (20 mm セル) は 0.016 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は 0.030 程度であった。

4.8 ☆水酸化物共沈分離-モリブデン青呈色光度法

4.8.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理を行い、塩酸を加えて大部分のクロムを揮散除去する。鉄などの水酸化物にリンを共沈させ、沈殿及び汙紙を分解後過塩素酸白煙処理する。塩類を溶かし、亜硫酸塩で鉄などを還元した後呈色試薬を加えてモリブデン青を呈色させ、825nm の吸光度を測定する。

4.8.2 適 用 例

分類D合金中のリンの定量に用いられた。

4.8.3 試 薬

(1) 標準リン溶液 (4 μg P/ml): 4.2.3(1)に従って調製した原液 (100 μg P/ml) を水で正しく 25 倍にうすめる。

- (2) 混酸: 塩酸 5, 硝酸 1.
- (3) 亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- (4) 呈色試薬溶液: 4.2.3(4)と同じ.

4.8.4 操 作

(1) 試料 0.2 g をコニカルビーカー (200 ml) にはかり取り, 時計皿で覆い, 混酸 20 ml を加えて加熱分解する. 過塩素酸 15 ml を加え, クロムが酸化されて液が赤色になるまで加熱を続けた後, 塩酸を少量ずつ加えて大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させる. 更に約 5 分間過塩素酸の白煙を発生させる.

(2) 放冷後, 塩酸 10 ml 及び熱水 80 ml を加えて塩類を溶かし, 少しずつアンモニア水を加えて中和し, 過剰に 5 ml 加える. 2~3 分間煮沸した後, 濾紙 (5 種 A) で沈殿を濾別し, ビーカー壁及び沈殿を温水で 4~5 回洗浄する. 濾紙上に熱塩酸 (1+1) 40 ml を注いで沈殿を元のビーカーに溶かし入れ, 温水で 4~5 回洗浄した後, 温水を加えて液量を約 100 ml とする. 少しずつアンモニア水を加えて中和し, 過剰に 5 ml を加えた後, 2~3 分間煮沸する. 濾紙 (5 種 A) で沈殿を濾別し, ビーカー壁及び沈殿を温水で 4~5 回洗浄した後, 沈殿を濾紙ごと元のビーカーに戻す. 硝酸 20 ml と過塩素酸 7 ml を加え, 時計皿をかぶせて加熱し, 過塩素酸の白煙を発生させて濾紙を完全に分解した後, 過塩素酸の残量が約 2 ml になるまで濃縮する.

(3) 放冷後水 30 ml を加え, 加熱して塩類を溶かした後流水中で冷却し, メスフラスコ (50 ml) に移し入れ, 水で標線までうすめる.

(4) この溶液を正確に 25 ml ずつに分けて 2 個のメスフラスコ (100 ml) 注1) に移し入れ, 亜硫酸水素ナトリウム溶液 10 ml をそれぞれ加え, 沸騰水浴中で溶液の赤褐色が消失し, 溶液の色が変化しなくなるまで加熱する. 第 1 のメスフラスコに呈色試薬溶液 25 ml を加えて振り混ぜ, 沸騰水浴中で約 10 分間加熱して完全に呈色

させ, 流水中で室温まで冷却した後水で標線までうすめる. 第 2 のメスフラスコには硫酸 (1+11) 25 ml を加えた後冷却し, 水で標線までうすめる.

(5) これらの溶液の一部を光度計の吸収セルに取り, 第 2 の溶液を対照に第 1 の溶液の 825 nm における吸光度を測定する.

(6) 検量線注2) からリン量 (μg) を求め, 次式からリン含有率を算出する.

$$\text{リン}(\%) = \frac{\text{リン量}(\mu\text{g})}{W \times 25/50 \times 10^6} \times 100$$

ここに, W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 4.2.4 注(2)と同じ.

(2) 検量線の作成: 数個のコニカルビーカー (200 ml) にリン含量の無視できる鉄 0.040 g をそれぞれはかり取り, 標準リン溶液 0, 5~15 ml を正しく加え, 時計皿で覆った後, 4.8.4(1) の混酸の添加以降の操作に従ってリン量と吸光度との関係を求める.

4.8.5 備 考

(1) 本法は JIS G 1281-1973 の 6.2 法にモリブデンの分離操作を付け加えたのであり, 日スで検討提案した. 共同分析では分類 D 合金に同所が用いた.

(2) 鉄がかなり多量に共存すると, モリブデンの一部が水酸化鉄と共沈するため分離不十分となりやすいので, 沈殿分離操作は 2 回繰り返すことにした. このため, 分析所要時間が長く, 空試験値も大きくなりやすい.

(3) 沈殿分離の際ニッケルは錯イオンを形成するので, 大部分が除去される.

(4) 検量線の勾配の一例を示せば, リン 1 μg 当たりの吸光度 (20 mm セル) は 0.017 であった. 空試験液の水を対照とした吸光度は 0.046 程度であった.

5. 硫 黄 (S)

5.1 ☆☆燃焼 - 中和滴定法 (JIS G 1281-1973)

5.1.1 要 旨

試料を酸素ガス気流中で高温に熱し, 全硫黄を酸化して二酸化硫黄などとし, これを過酸化水素水に吸収させ

て硫酸とし, 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する.

5.1.2 備 考

この方法は, 分類 A 合金中の硫黄の定量法として制定されたが, 硫黄含有率については規定されていない. 共同分析では, 日本鉄鋼協会では分類 A 合金に 5 分析所が,

当委員会で A, B 合金に各 5 分析所, C, D 合金に各 2 分析所が用いた。なお、この方法の原典である JIS G 1215-1969 (鉄及び鋼中の硫黄定量方法) では硫黄含有率 0.005% 以上の試料を対象としている。分析条件については本文 IV-5 参照のこと。

5.2 ☆燃焼 - 沈殿滴定法⁹⁾

5.2.1 要 旨

試料を酸素ガス気流中で高温に熱し、全硫黄を酸化して二酸化硫黄などとし、これを過酸化水素水-イソプロピルアルコールに吸収させて硫酸とし、アルセナゾⅢを指示薬として酢酸バリウム標準溶液で滴定する。

5.2.2 適 用 例

分類 C, D 合金中の硫黄の定量に用いられた。

5.2.3 試薬及び装置

(1) 標準硫黄溶液 (200 $\mu\text{g SO}_4/\text{ml}$): 粉碎し 105~110°C で 3 時間乾燥した硫酸カリウム 0.363 g を水に溶かして 1,000 ml とする。

(2) M/400 酢酸バリウム標準溶液: 酢酸バリウム 0.6389 g と酢酸鉛 0.1900 g を水 200 ml と酢酸 3 ml に溶かし、イソプロピルアルコールで 1,000 ml にうすめる。この溶液のファクターは、標準硫黄溶液で標定する^{10), 11)}。

(3) 吸収液: 過酸化水素水 3.5 ml を水で 200 ml とした後、イソプロピルアルコール 800 ml, 酢酸 10 ml と混合する。この溶液 100 ml を吸収びんにとり、アルセナゾⅢ指示薬 0.1 ml を加え、標準溶液で滴定して空試験値としての硫黄を消去しておく。

(4) アルセナゾⅢ指示薬 (0.2 w/v%): 1 日間放置した後上澄み液を褐色びんに入れて保存する。

(5) 酸素ガス清浄装置: JIS G 1281-1973 7.2.3 と同じ。

(6) 燃焼炉(管状電気炉): 同上。

(7) 磁器ボート及び磁器ボートカバー: 同上。

(8) 助燃剤: 注 (1) 参照。

5.2.4 操 作

(1) 5.2.3 の装置を連結し、燃焼管を熱し、管内の温度を 1,450°C にする。またガラス製キャップは定量ごとに洗浄乾燥したものをはめる。

(2) 試料を 1.0 g をあらかじめ空焼きしてある磁器ボートにはかり取り、ボート内に平均に広げる^{注1)}。あらかじめ空焼きしてある磁器ボートカバーをボルト中央部にかぶせ、そう入棒で燃焼管の加熱部の中央にそう入し、気密に栓をする。

(3) 酸素を、流速 100 ml/min で 1~2 分間送入し、続いて 1,500 ml/min で送入する。燃焼完了後引き続き

酸素を 2 分間送入する^{注2)}。

(4) 栓をはずしそう入棒でボートを管外に引き出し、直ちに磁器ボートカバーをはずし、試料の燃焼状態が完全であるかどうかを調べる。

(5) 吸収びんと燃焼管のガラス製キャップをはずし、M/400 酢酸バリウム標準溶液で滴定し、紅色から永続性の青紫色となるところを終点とする。滴定後の吸収液でガラスキャップを洗浄し、洗液は元の吸収びんに移し、再び M/400 酢酸バリウム標準溶液で滴定する。

(6) 次式から硫黄含有率を算出する^{注3)}。

$$\text{硫黄}(\%) = \frac{V \times f}{W} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

V: M/400 酢酸バリウム標準溶液の使用量 (ml)

f: M/400 酢酸バリウム標準溶液 1 ml に相当する硫黄量 (g)

注

(1) 試料はできるだけ薄片としたもので、ボートの前方にはかり取り、後方約 2 cm をあけて平均に広げる。助燃剤として銅、スズを適宜添加する。助燃剤はなるべく硫黄含有率の低いもので、使用前に空試験を行う必要がある。

(2) 吸収液の逆流のため引火の危険性があるので行う。

(3) 空試験値のある場合は M/400 酢酸バリウム標準溶液使用量 (ml) から空試験値 (ml) を差し引いて計算式の V とする。

5.2.5 備 考

(1) 本法は、モリブデン含有鋼中の硫黄定量法として住金が検討確立し⁹⁾、共同分析では分類 C, D 合金に同所が用いた。

(2) 燃焼法は、JIS G 1215-1969 (鉄及び鋼の分析法) に従った。微量硫酸イオンの定量法は Seidman の報告¹⁰⁾、や JIS K 0103-1963 (排ガス分析法) など¹¹⁾を参考に検討した。

(3) 多量にモリブデンが存在すると酸化モリブデンが揮発し捕集液中でモリブデン酸を生成するため中和滴定法では正誤差を与えるが、本法では燃焼でモリブデンが伴ってきても定量には全く影響しない。

(4) 指示薬として用いるアルセナゾⅢは製造ロットによって変色感度が異なることがあるので、使用に際し特に注意する必要がある。

(5) 5.2 法は滴定液を標準硫黄溶液で標定するようにしたが、住金の分析では硫黄含有率既知の鉄鋼標準試料でファクターを決めていた。

5.3 ☆☆燃焼-ヨウ素滴定法 (JIS G 1215-1969)

5.3.1 要 旨

試料を酸素ガス気流中で高温に熱し、全硫黄を酸化して二酸化硫黄とし、これを塩酸溶液に吸収させ、ヨウ化カリウムを含む澱粉を指示薬として、ヨウ素酸カリウム標準溶液で滴定する。

5.3.2 備 考

この方法は、鉄及び鋼中の硫黄の定量方法として制定された4法(重量法、中和滴定法、ヨウ素滴定法、パラローズアニリン光度法)の一つであり、硫黄含有率0.005%以上の試料に適用することになっている。

鉄鋼協会の共同分析(A合金)では1分析所が、当委員会の共同分析ではC合金に1分析所、D合金に2分析所が用いた。

5.4 ☆☆☆燃焼-電量法 (JIS H 1151-1973)

5.4.1 要 旨

試料を酸素気流中で燃焼させ、発生した硫黄酸化物を、あらかじめ一定のpHに設定した過酸化水素水-硫酸ナトリウム溶液に吸収させる。このとき増加した水素イオン量を中和するのに必要な当量のアルカリを電気分解によって生成させるために消費する電気量を測定する。

5.4.2 備 考

この方法は、ニッケル地金中の硫黄の定量方法として制定されたものであり、硫黄含有率0.001%以上の試料を対象としている。共同分析では、日本鉄鋼協会で分類A合金に3分析所が、当委員会でA、B、C、D各合金に5分析所が用いた。

5.5 ☆☆燃焼-電気伝導度法

5.5.1 要 旨

試料を酸素ガス気流中で高温に熱し、全硫黄を酸化して二酸化硫黄などとし、これを希硫酸-過酸化水素溶液に吸収させ、電気伝導度の変化を測定する。

5.5.2 備 考

鉄鋼協会の共同分析(分類A合金)では1分析所が、当委員会の共同分析(A、B、C、D合金)には2分析所が用いた。

装置としては、Wösthoffのもの、川崎製鉄の“鉄鋼中炭素、硫黄同時分析装置”があるが、鉄及び鋼の分析方法のJISには採用されていない。

分析操作は装置への依存性が高いので、詳細はそれぞ

れの取扱説明書に譲る。

5.6 ☆燃焼-メチレンブルー呈色光度法¹²⁾

5.6.1 要 旨

試料を酸素気流中で燃焼し、生成した二酸化硫黄を常温でシリカゲルに吸着させ、次に高温で水素を通して二酸化硫黄を脱着させる。石英を詰めた反応管を通して二酸化硫黄を硫化水素に変換し、これを吸収液に捕集した後p-アミノジメチルアニリンと塩化第二鉄を加えてメチレンブルーを生成させ、665nmの吸光度を測定する。

5.6.2 適 用 例

分類A、B、C、D各合金中の硫黄の定量に用いられた。

5.6.3 試薬及び装置

(1) 硫化水素吸収液: 酢酸亜鉛(2水塩)24gを水1lに溶かした後水酢酸1mlとイソアミルアルコール1mlを加えた酢酸亜鉛溶液と水酸化ナトリウム溶液(1.25w/v%)を10mlずつ吸収管に入れて水酸化亜鉛の濃厚なゾルとする。この溶液は使用直前に調製する。

(2) p-アミノジメチルアニリン溶液(0.1w/v%): p-アミノジメチルアニリン硫酸塩0.1gを硫酸(1+2)100mlに溶かし、褐色びんに保存する。

(3) 塩化第二鉄溶液(0.4w/v%): 塩化第二鉄(3水塩)2gを水500mlに溶かし、加水分解防止のために硫酸数滴を加える。

(4) 燃焼-還元装置: 5.6.5の図に示すとおりで、次の各部から構成されている。

燃焼部: 磁製燃焼管(外径30mm×長さ600mm)と管状電気炉(シリコニット, 1,500°C)から成る。燃焼管の試料そう入口にはステンレス鋼製のそう入金具を用いる。

吸脱着部: 42~60メッシュ(351~246 μ)のガスクロマトグラフ用シリカゲルを長さ200mmにわたって充てんし両端にガラスウールを詰めて固定したU字形ステンレス鋼製カラム(内径4mm×長さ360mm×厚さ0.5mm)とこれを加熱するための可動型電気炉から成る。

還元部: 20~30メッシュに粉碎した石英粉末を長さ150mmにわたって充てんした石英管(内径10mm)と、これを加熱するための管状電気炉から成る。

吸収部: 先端が球状フィルターのガラス管と吸収管から成る。

5.6.4 操 作

(1) 燃焼管を試料の燃焼温度(1,450°C)に、硫黄脱着用可動電気炉及び還元反応用電気炉の温度をそれぞれ300°C, 800°Cに調節する。

(2) 試料0.5gを磁器ボートにはかり取り^{注1)}、これに助燃剤として銅0.5gとスズ0.5gを加える。

(3) 流速 200 ml/min で酸素ガスを通しながらポートを燃焼管内にそう入し、キャップを閉じ、そのまま8分間保持して試料を燃焼させ、発生した二酸化硫黄を硫黄吸脱着管(シリカゲルカラム)に捕集する。

(4) 硫化水素吸収液 20 ml を入れた吸収管を石英反応管に接続する。硫黄吸脱着管以後の系内に窒素ガスを流速 200 ml/min で1分間通じて大部分の酸素を置換し、次に流速 200 ml/min で水素を通じながら、硫黄脱着用電気炉を移動させてシリカゲルカラムを3分間加熱する。

(5) 硫化水素吸収液に p-アミノジメチルアニリン溶液 3 ml と塩化第二鉄溶液 2 ml を加えた後、メスフラスコ (50 ml) に移し入れ、水で 50 ml にうすめる。約5分間放置後空試験液を対照に 665 nm の吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注2)}から硫黄量 (μg) を求め、次式から硫黄含有率を算出する。

$$\text{硫黄}(\%) = \frac{\text{硫黄量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 硫黄が 10 μg 程度であることが望ましい。

(2) 検量線の作成: 硫黄含有率既知の鉄鋼標準試料(備考6参照)を用い、硫黄量 0, 5~40 μg となるように正しくはかり取り、5.6.4(2)以降の操作に従って硫黄量と吸光度との関係を求める。

5.6.5 備考

(1) 本法¹²⁾は、Fogo ら¹³⁾の燃焼ガス中の硫黄化合物定量法(シリカゲルに吸着後昇温して遊離させ、水素

雰囲気中で硫化水素に変換し定量する方法)を佐藤ら¹⁴⁾が金属中の微量硫黄の定量に応用したものである。古河が提案し、共同分析では同所が分類 A, B, C, D 各合金の分析に用いた。

(2) 硫黄の定量範囲は 1~40 μg, 最大限 0.5 g の試料を取ることができる。

(3) シリカゲルカラムの常温での二酸化硫黄保持容量は約 10 l である。

(4) 二酸化硫黄の硫化水素への変換率は、400°C で 0%, 500°C で 60%, 600°C で 90%, 700°C 以上で 100% である。

(5) 検量線の勾配の一例を示せば、硫黄 1 μg 当たりの吸光度は 0.0137 であった。

(6) 本法では検量線の作成に標準硫黄溶液を用いていない。検量線の作成に古河が用いた日本鉄鋼標準試料は、硫黄分析専用鋼 (No. 242-2, 0.031 %S) 及び硬鋼線材 6 種 (No. 461-3, 0.0134%) であった。

5.7 ☆同位体希釈質量分析法¹⁴⁾

5.7.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸及び少量のフッ化水素酸で分解し、スパイクを加え、硝酸を除去した後還元蒸留し、発生する硫化水素を酢酸カドミウム溶液に吸収させる。硝酸銀を加え生じた硫化銀を燃焼させて二酸化硫黄とし、その同位体比を測定する。

5.7.2 適 用 例

本法は、分類 A, B, C, D 各合金の硫黄の定量に用いられた。

5.7.3 試薬及び装置

(1) 標準硫黄溶液 (300 μg S/g): 硫酸ナトリウム (99.5% 以上) 0.1329 g, 硫酸カリウム (99.6% 以上) 0.1630 g をそれぞれ水 100.000 g に溶解する。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1。

(3) スパイク溶液 (100 μg S/g): 濃縮同位体硫黄粉末 (³⁴S: 45%) 5 mg を 5 種 B 戸紙 (9 cm) の 1/8 片に包み込み、過酸化水素水 (1+3) 20 ml を吸収液として、酸素雰囲気中の三角フラスコ (500 ml) 内で燃焼させる。溶液に水酸化ナトリウム溶液 (1 w/v%) 10 ml を加え、過酸化水素を加熱分解した後水で 50 ml とする。この溶液は、天然同位体組成の標準硫黄溶液をスパイクとして同位体希釈法で標定する。

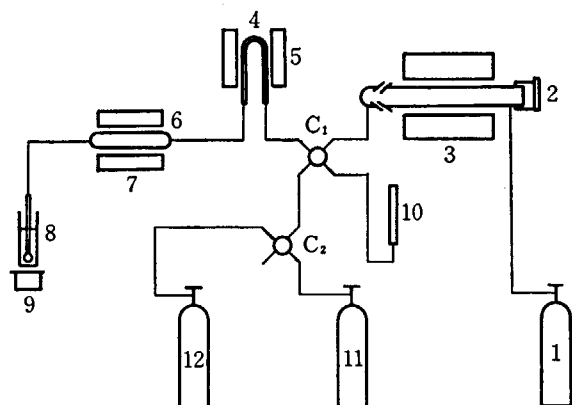
(4) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1。

(5) 還元溶液: ヨウ化水素酸 (57 w/v%) 500 ml, 塩酸 816 ml, 次亜リン酸 (50 w/v%) 245 ml を混合する。

(6) 酢酸カドミウム溶液 (0.03 M): 8.0 g/l。

(7) 硝酸銀溶液 (0.1 M): 17 g/l。

(8) 硫化銀燃焼装置: 5.7.5 の図参照。



Schematic diagram of apparatus used for combustion and reduction of sulfur dioxide (5.6).

1: Oxygen bomb; 2: Combustion tube; 3: Combustion furnace; 4: Adsorption and desorption tube (Silica gel); 5: Desorption furnace; 6: Hydrogenated tube; 7: Hydrogenated furnace (silica powder); 8: H₂S absorption vessel; 9: Magnetic stirrer; 10: Flow meter; 11: Nitrogen bomb; 12: Hydrogen bomb; C₁, C₂: Cocks

(9) 質量分析計: CEC 21-103 C 型質量分析計

5.7.4 操 作

(1) 試料 1.0 g をコニカルビーカー (100 ml) にはかり取り, 時計皿で覆い, 混酸 15 ml とフッ化水素酸 3 滴を加え, 室温で分解^{注1)}した後硝酸 1 ml を加え, 5~6 分間煮沸する. スパイク溶液 1 g を 0.1 mg のけたまではかり取って加え, 蒸発乾固する. 塩酸 2~3 ml で塩類を溶かし, 再び蒸発乾固する. この操作を二酸化窒素の赤褐色が認められなくなるまで繰り返して^{注2)}塩酸溶液とする.

(2) 還元溶液 25 ml を還流器付き蒸留フラスコに取り, 窒素ガスを流速 35 ml/min で通じながら 200°C で 1.5 時間蒸留し, 系内の硫黄を取り除く. 冷却後, このフラスコに試料液を移し入れ, 同様に 180°C で 1.5 時間蒸留する. 発生する硫化水素を酢酸カドミウム溶液 30 ml に吸収させる. 次に, 硝酸銀溶液 10 ml を加える. 生じた硫化銀沈殿を 60~70°C で 30 分間放置して熟成した後^{注3)} 5 種 B 濾紙^{注3)}, 少量のアンモニア水と水で洗浄後 120°C で乾燥する.

(3) 濾紙の上部を切り捨て, 残りで硫化銀を軽く包み込み, 燃焼装置を用いて酸素雰囲気中で燃焼させる. 発生する水は五酸化リンに吸収させて除き, 二酸化炭素と二酸化硫黄は U 字管 (f) を液体窒素温度 (-196°C) にして捕集する. 残存する酸素は真空排気して除く. 次に, 試料びん (g) の底部を液体窒素温度に, U 字管を約 -20°C にして二酸化炭素及び二酸化硫黄を試料びんの底部に移す. 次に試料びんを -108°C (イソブタノールの融点) にし, 真空排気して二酸化炭素を除く.

(4) 質量分析計で二酸化硫黄のピーク m/e 64 と m/e 66 の比を測定する. ¹⁸O による m/e 66 への寄与を補正し, 次式より硫黄量 ($x \mu\text{g}$) を求める.

$$x = y \times \frac{M_x}{M_y} \times \frac{b_k}{a_k} \times \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}}$$

ここに, y : 添加したスパイク中の硫黄量 (μg)

M_x, M_y : 試料及びスパイク中の硫黄の原子量

a_k, b_k : 試料及びスパイク中の硫黄同位体 ³²S の原子分率

A_{ik}, B_{ik}, C_{ik} : それぞれ試料, スパイク, 混合物中の硫黄同位体比 (³⁴S/³²S)

(5) 次式より試料中の硫黄含有率を算出する.

$$\text{硫黄}(\%) = \frac{\text{硫黄量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに, W : 試料はかり取り量 (g)

注

- (1) 反応が激しい場合は水で冷しながら分解する.
- (2) 通常 2~3 回繰り返せばよい.
- (3) 沈殿は濾紙の下部に集めるようにする.

5.7.5 備 考

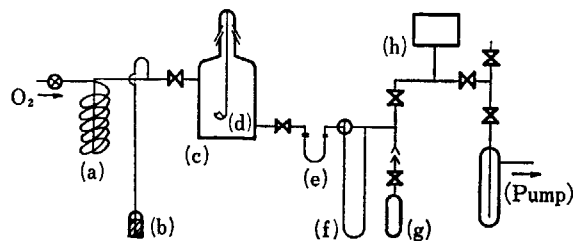
(1) 本法¹⁴⁾は Luke¹⁵⁾の還元蒸留分離-光度法を応用したもので, 共同分析とは別に原研が分類 A, B, C, D 各合金の分析に用いた. スパイク添加後の操作は必ずしも定量的に行う必要がない点に特長がある.

(2) 天然硫黄の同位体組成はその出所により若干変動するが, その変動が同位体希釈定量に及ぼす影響はごくわずかで無視できる. ここでは 5 種の試薬及び試料について測定した平均値 ³⁴S/³²S = 0.045160 を用いた. 濃縮硫黄同位体の同位体比は ³⁴S/³²S = 0.8217₁ であった.

(3) 分類 C, D の合金は 5.7.3(2)の混酸では分解しないので, C は塩酸 3 と硝酸 2 の混酸 50 ml に, D は塩酸 3 と硝酸 1 の混酸 40 ml で加熱分解した.

(4) 本法を用いた鉄鋼標準試料及び JAERI-R 系列標準試料の原研の分析結果を示す.

試 料	表 示 値 (%)	本法分析値 (ppm)		
		$\bar{x}$	σ	n
BCS 211/1	0.032	302.7	3.6	11
NBS 23e	0.021	171.5	0.8	5
NBS 33d	0.010	86.1	1.1	3
NBS 72f	0.024	196.9	1.5	6
JSS 508-2	0.017	150.1	3.2	7
JAERI-R1	(0.005)	38.5	0.4 ₁	3
JAERI-R2	(0.004)	40.1	0.6 ₁	3
JAERI-R3	(0.005)	45.9	1.3 ₄	4
JAERI-R4	(0.005)	42.3	2.4 ₇	4
JAERI-R5	0.004	17.9	0.5 ₆	3
JAERI-R6	(0.006)	47.5	1.1 ₄	4
JAERI-R7	0.006	41.0	0.4 ₄	3
JAERI-R8	0.005	31.1	0.07	3
JAERI-R9	(0.002)	3.3 ₂	0.3 ₅	5



Apparatus for combustion of silver sulfide to sulfur dioxide (5.7).

- (a) Molecular sieve column, (b) Hg manometer, (c) O₂ combustion bottle (500 ml), (d) Pt basket, (e) U-tube containing P₂O₅, (f) U-tube (trap), (g) Sampling bottle, (h) Vacuum gauge

6. ニッケル (Ni)

6.1 ☆☆☆ジメチルグリオキシム重量法 (JIS G 1281-1973)

6.1.1 要 旨

試料 0.5g 又は 1.0g を塩酸、硝酸及び過塩素酸で分解し、濾過 (5 種 A 濾紙) する。これから 1/10 容を分取し、酒石酸存在下弱アルカリ性からニッケルジメチルグリオキシムを沈殿させ、ガラス濾過器 (G 3) で濾過し、温水で十分に洗浄した後質量をはかる。

6.1.2 備 考

(1) 共同分析では、日本鉄鋼協会で分類 A 合金に 6 分析所が、当委員会では A, B, C 各合金に各 2 分析所が、D 合金に 3 分析所が用いた。この重量法には誤差要因が多く、各所で検討改良して用いているが、その一例として理科大での実験方法を (2) に示す。

(2) 精密重量法¹⁶⁾

(a) 試料液の濾過には 5 種 B 濾紙を用いた。(b) 試料液の分取には精密ピペット (50 ml)¹⁶⁾ を用い、ピペットの外側に定温槽からの水を通して試料液の温度を一定に保った (精度 0.01%)。(c) ジメチルグリオキシムはアルコール溶液を用い、沈殿の熟成は 12 時間以上放置した。(d) 濾液、洗液 500 ml から 30 µg のニッケルが抽出光度定量され (ニッケル含有率 0.1~0.2% に相当する)、6.2 法のように加算した。(e) ガラス濾過器 (G 4) は、濾過洗浄時濾過板がアンモニアに溶けて平均 0.23 mg 軽くなる一方、ひょう量中吸湿して 0.3 mg 程度重くなる (ただし、これらの値にはかなりばらつきがある)。これらの誤差の原因を軽減し、またひょう量値をより正確にするためカウンターポイズ法をとった。すなわち、重さの似たガラス濾過器 2 個を 1 組として、同じ状態で洗浄、乾燥、冷却し、沈殿を濾過する重い方のものを化学はかりの左皿に乗せ、右皿には軽いものと分銅を乗せてその差 x をはかる。次に重い方のガラス濾過器で沈殿を濾過し、軽い方では空試験液を濾過する。両方の濾過器を並べて乾燥後同じデシケーター中で冷却し、前と同様にしてその差 y をはかり、 $y-x$ から沈殿の重さを求めた。(f) このようにして共通試料 A, B, E, F, H, JAERI-R1~4, R6, R9 を分析した結果の標準偏差推定

値は 0.06~0.09% であった (No. 377)。なお、このカウンターポイズ法によってもガラスフィルターの目のあらかの差の補正はできないので、前記 (d) の濾液及び洗液からのニッケルの回収は必要である。

6.2 ☆ジメチルグリオキシム重量光度併用法

6.2.1 要 旨

試料を硝酸、フッ化水素酸で分解し、クエン酸とホウ酸を加え、アンモニア水で pH を調節した後、ジメチルグリオキシムを加えてニッケルを沈殿させ、濾過する。沈殿を乾燥して質量をはかり主ニッケル量を求める。濾液を分取し、クロロホルムと振り混ぜ、有機相の 375 nm の吸光度を測定して残留ニッケル量を求める。両者の和を算出する。

6.2.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中のニッケルの定量に用いられた。

6.2.3 試 薬

(1) 標準ニッケル溶液 (10 µg Ni/ml): ニッケル (99.5% 以上) 0.1000 g を硝酸 (1+1) 30 ml に溶解し、水で正しく 1,000 ml にうすめる (100 µg Ni/ml)。これを原液とし、水で正しく 50 倍にうすめる。

(2) 混酸: 硝酸 1, フッ化水素酸 1, 水 1。

(3) クエン酸溶液 (50 w/v%)

(4) ジメチルグリオキシム溶液 (1 w/v%): エチルアルコール溶液

6.2.4 操 作

(1) 試料 0.1g をポリエチレンビーカー (100 ml) にはかり取り、混酸 5 ml を加え、ポリエチレン時計皿で覆い、水浴上で加熱分解する。

(2) 水約 50 ml で時計皿を洗い、クエン酸溶液 10 ml, ホウ酸 4g を加え、アンモニア臭を呈するまでアンモニア水を加え、ガラスビーカー (300 ml) に移し入れ、水で約 200 ml にうすめる。

(3) 煮沸近くまで加熱し、ニッケル予想含有量 0.02 g につき 10 ml の割合でジメチルグリオキシム溶液をか

き混ぜながら加え、約1分間かき混ぜた後約10分間放置する。

(4) 沈殿をガラス濾過器(G4)でこし分け、温水で十分洗浄し、 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ で2時間乾燥し、デシケーター中で1時間放冷した後質量をはかる^{注1)}。

(5) (4)の濾液及び洗液は、冷却後メスフラスコ(500 ml)に洗い移し、水で標線までうすめる。この溶液50 mlをビーカー(100 ml)に分取する。

(6) アンモニア水を加えてpH 9.0~9.5に調節し、分液漏斗に洗い移し、約100 mlにうすめる。クロロホルム10 mlを正しく加え、約5分間振り混ぜた後静置する。有機相を乾燥濾紙で濾過し、クロロホルムを対照に375 nmの吸光度を測定する。

(7) 検量線^{注2)}から残留ニッケル量を求め、次式からニッケル含有率を算出する。

$$\text{ニッケル}(\%) = \frac{w \times 0.2032 + a \times 500/50}{W} \times 100$$

ここに、 w ：(4)ではかった沈殿の質量(g)

a ：(6)の吸光度から求めた残留ニッケル量(g)

W ：試料はかり取り量(g)

注

(1) 熱塩酸(1+5)約100 mlを加えて沈殿を溶解し、水約60 mlで洗浄した後乾燥し、空の濾過器の質量をはかり、差をとるとよい。吸引速度は沈殿濾過の場合とほぼ同じにする。

(2) 検量線の作成：標準ニッケル溶液0~10 mlをビーカー(100 ml)に段階的に取り、クエン酸2 mlを加え、水で約50 mlにうすめる。以下6.2.4(6)に従って操作し、ニッケル量と吸光度の関係を求める。

6.2.5 備考

(1) 本法は多量のニッケルを精度よく定量する目的で東芝総研が提案し同所が分類A, B, C, D各合金の分

析に用いた。

(2) この方法では沈殿の熟成、ガラス濾過器の目の粗さなどに留意する必要はない。試料はかり取り量を少なくし、分取することなく沈殿の質量をはかること、濾液に残留したニッケルを光度法で求めて加算する点に特徴がある。

(3) 光度法の検量線の勾配の一例を示すと、ニッケル1 μg 当たりの吸光度は0.00605で、空試験の吸光度はクロロホルム対照で0.005以下であった。

6.3 ☆☆☆ジメチルグリオキシム沈殿分離 - EDTA 滴定法 (JIS G 1281-1973)

6.3.1 要 旨

試料0.5又は1.0 gを塩酸、硝酸及び過塩素酸で分解し、濾過する(5種A濾紙)。これから1/10容を分取し、酒石酸存在下弱アルカリ性からニッケルジメチルグリオキシムを沈殿させ、濾過し(5種A濾紙)、温水で十分洗浄する。沈殿を希硝酸に加熱溶解し、煮沸してジメチルグリオキシムを分解する。pH 4~5とし、煮沸直前まで加熱し、Cu-PANを指示薬として直ちにEDTA標準溶液で滴定する(直滴法)。あるいは、EDTAを過剰に加えておき、EBTを指示薬として亜鉛標準溶液で滴定する(逆滴法)。

6.3.2 備 考

(1) 共同分析では、日本鉄鋼協会で5分析所が分類A合金に、当委員会では分類A, B, C, D各合金に14分析所が用いた。逆滴法は14分析のうち3分析所が用いた。

(2) 滴定法は重量法と比較して、ひょう量に伴う誤差要因がないので誤差0.5%程度の定量は困難ではないが、更に正確さを求めると、沈殿の熟成、洗浄、標準などの問題がある。

7. クロム (Cr)

7.1 ☆☆☆硫酸第一鉄アンモニウム滴定法 (JIS G 1281-1973)

7.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸とリン酸を加えて加熱濃縮し、過塩素酸で白煙処理した後水でうすめる。触媒として硝酸銀を加え、過硫酸アンモニウムを加えてクロムを酸化する。同時に生成したマンガン(VII)を塩酸で還元し冷却後、 α -フェナントロリンを指示

薬として硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定する。

上記直接滴定法の代わりに、過剰に加えた鉄(II)を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する間接法を用いてもよい。

7.1.2 備 考

(1) 本法は、共同分析において分類 A, B, C, D 合金中のクロムの定量に全所 (16~17) が用いた。

(2) 本法では、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液の標定に過マンガン酸カリウム標準溶液 (JIS K 8006) あるいはクロム含有率の近似した鉄鋼標準試料を用いることになっている。東芝総研は過マンガン酸カリウム標準溶液よりも、鉄の定量にも使えるので重クロム酸カリウム標準溶液を用いる方が便利であるとしてその標定法と、これを逆滴定に用いるクロム定量の処方を出した (No. 73)。それぞれ (3), (4) に記す。

(3) 重クロム酸カリウムによる硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液の標定

ビーカー (300 ml) に N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 20.00 ml を取り、過塩素酸 15 ml, リン酸 5 ml, 水約 150 ml を加える。指示薬としてジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを加え、かき混ぜながら N/10 重

クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

(4) 重クロム酸カリウム標準溶液による逆滴定法 (東芝法)

試料 0.20~0.21 g をビーカーにはかり取り、時計皿で覆い、塩酸 5 ml, 硝酸 5 ml, 水 5 ml を加えて加熱分解する。過塩素酸 15 ml, リン酸 5 ml を加え、時計皿を少しずらして加熱濃縮し、過塩素酸の白煙が盛んに出始めたならば時計皿を戻し、溶液が橙色になるまで 200~250°C で加熱する。

放冷後水約 150 ml を加えて 1~2 分間煮沸した後、硝酸銀溶液 (1 w/v%) 5 ml, 過硫酸アンモニウム溶液 (20 w/v%) 5 ml を加え、マンガン (VII) の桃赤色が現われてから 3~5 分間煮沸を続けて過硫酸アンモニウムを分解する。次に塩酸 (1+3) 5 ml を加え、マンガン (VII) の桃赤色が消えてから 3~5 分間煮沸を続けて塩素を追いつ。

冷却後、N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を、クロム (VI) の橙赤色が消えてから約 5 ml 過剰に加え、全量を正確に読む。ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 5~6 滴を加え、かき混ぜながら N/10 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

8. 鉄 (Fe)

8.1 ☆☆☆水酸化物沈殿分離 - 重クロム酸カリウム滴定法 (JIS G 1281-1973)

8.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理を行いクロムを酸化し、塩酸を加えてクロムを揮散除去する。塩類を水に溶かし、アンモニアで鉄を水酸化物として沈殿させてニッケル、クロムなどから分離する。希塩酸溶液とした後、塩化第一スズで鉄を還元し、塩化第二水銀、硫酸とリン酸の混酸を加え、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

8.1.2 備 考

分類 A, B, D の合金中の鉄の定量に用いられた。

8.2 ☆イオン交換分離 - EDTA 滴定法

8.2.1 要 旨

試料を塩酸、フッ化水素酸、過酸化水素で分解し、陰イオン交換を行ってチタンなどを吸着除去する。その流出液を過塩素酸で白煙処理してクロムを酸化し、陽イオン交換を行ってアルミニウム、鉄などを吸着させ、希フッ化水素酸で溶離する。溶出液を硫酸で白煙処理してフッ素を除き、EDTA を過剰に加え、キシレノールオレンジを指示薬として亜鉛標準溶液で滴定する。フッ化ナトリウムを加えて遊離する EDTA を亜鉛標準溶液で滴定してアルミニウムを定量し、差から鉄を算出する。

8.2.2 適 用 例

分類 A, B, D 各合金中の鉄の定量に用いられた。

8.2.3 試薬及び器具

(1) M/100 亜鉛標準溶液：金属亜鉛（標準試薬）0.65 g を 0.1 mg のけたまではかり取り，水 20 ml，硝酸 (1+1) 5 ml で加熱分解し，冷却後水で正しく 1 l にうすめる．この溶液のファクターは次式から算出する．

$$F = \frac{\text{亜鉛はかり取り量 (g)} \times \text{純度 (\%)}}{0.6537 \times 100}$$

(2) M/100 EDTA 標準溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（2水塩）3.72 g を水に溶かして 1 l にうすめ，ポリエチレンびんに保存する．この溶液のファクターは，M/100 亜鉛標準溶液を用いて標定する．

(3) 緩衝液 (pH 5.5)：酢酸ナトリウム 150 g を水 800 ml に溶かし，pH 5.5 となるまで酢酸を加え，水で 1 l にうすめる．

(4) 陰イオン交換カラム：3.2.3 と同じ．

(5) 陽イオン交換カラム：3.2.3 と同じ．

8.2.4 操 作

(A) 試料の分解とイオン交換分離

3.2.4 と同じ．

(B) 鉄の定量

(1) 溶出液 B-1 に硫酸 (1+1) 2 ml，過塩素酸 1 ml を加え，硫酸白煙が発生するまで蒸発する．放冷後ビーカー壁を水洗し，再び硫酸白煙が発生するまで蒸発する^{注1)}．

(2) 放冷後，水約 20 ml を加えて加熱溶解した後ビーカー（200 ml）に洗い移し，約 100 ml にうすめ，M/100 EDTA 標準溶液の過剰量^{注2)}とメチルオレンジ溶液（0.1 %）1 滴を加え，丁度黄色になるまでアンモニア水（1+1）を滴加し，緩衝液 10 ml を加えて加熱し，約 5 分間煮沸する．

(3) 冷却後，キシレノールオレンジ溶液（0.1 w/v %）4，5 滴を加え，M/100 亜鉛標準溶液で滴定し，黄色がわずかに赤味を帯びる点を終点とする．

(4) フッ化ナトリウム 1 g を加えて加熱し，約 5 分間煮沸し，冷却後 M/100 亜鉛標準溶液で滴定し，黄色がわずかに赤味を帯びる点を終点とする．

(5) 次式によって鉄の含有率を算出する．

$$\text{鉄 (\%)} = \frac{A \times F_2 - (B + C) \times F_1}{W \times 10^3} \times 0.5585 \times 100$$

ここに，A：(2) の M/100 EDTA 標準溶液使用量 (ml)

B：(3) の M/100 亜鉛標準溶液使用量 (ml)

C：(4) の M/100 亜鉛標準溶液使用量 (ml)

F₁：M/100 亜鉛標準溶液のファクター

F₂：M/100 EDTA 標準溶液のファクター

W：試料はかり取り量 (g)

注

(1) フッ化水素酸を完全に除去する．

(2) アルミニウム及び鉄と反応するのに必要な EDTA 標準溶液量より 5~10 ml 多く加える．

8.2.5 備 考

(1) 本法は，東芝総研が提案し，共同分析では同所が分類 A, B, D 各合金の分析に用いた．

(2) 空試験液に同量の M/100 EDTA 標準溶液を加え，M/100 亜鉛標準溶液で滴定し，その使用量を D (ml) とするとファクター F₂ を求める必要はない．この場合には A×F₂-(B+C)×F₁ の代わりに (D-B-C)×F₁ を用いる．

(3) フッ化ナトリウムを加えて煮沸すると，アルミニウムはフッ素イオンと反応して EDTA を遊離するが，鉄は反応しないので，両者を分離することなく定量できる．

8.3 ☆☆☆MIBK 抽出・水酸化物沈殿分離-*o*-フェナントロリン光度法

8.3.1 要 旨

試料を塩酸，硝酸，フッ化水素酸で分解し，6 M 塩酸溶液からメチルイソブチルケトン (MIBK) で鉄を抽出分離する．水と希塩酸で逆抽出し，塩基性にして鉄を沈殿分離した後，分取液に酢酸アンモニウム，ヒドロキシルアミン，*o*-フェナントロリンを順次加えて呈色させ，510 nm の吸光度を測定する．

8.3.2 適 用 例

分類 C 合金中の鉄の定量に用いられた．

8.3.3 試 薬

(1) 標準鉄溶液 (50 μg Fe/ml)：鉄 (99.5% 以上) 0.500 g を塩酸 (1+1) 30 ml 及び硝酸 (1+1) 5 ml で加熱分解し，冷却後水で正しく 500 ml にうすめる (1 mg Fe/ml)．これを原液とし，使用の都度水で正しく 20 倍にうすめる．

(2) 塩化アンモニウム溶液 (25 w/v %)

(3) 酢酸アンモニウム溶液 (50 w/v %)

(4) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10 w/v %)

(5) *o*-フェナントロリン溶液 (0.2 w/v %)

8.3.4 操 作

(1) 試料 0.5 g をテフロンビーカー (100 ml) にはかり取り，塩酸 20 ml，硝酸 3 ml 及びフッ化水素酸 2 ml を加え，静かに加熱して分解する．分解が終わったならばホウ酸 3 g を加えて溶解し，塩酸 (1+1) を用いて分液漏斗 (100 ml) に移し入れ，液量を約 50 ml とする．

(2) MIBK 30 ml を加え，約 1 分間激しく振り混ぜた後静置し，水層を取り除く．次に，塩酸 (2+1) 25 ml を加え，約 30 秒間振り混ぜて洗浄し，静置し，水層を

取り除く。

(3) 水 25 ml を加え、約 1 分間振り混ぜた後静置する。水層はビーカー (300 ml) に移し、分液漏斗に塩酸 (1+11) 25 ml を加えて約 30 秒間振り混ぜ、静置し、水層を主液に合わせる。

(4) この溶液に塩化アンモニウム溶液 20 ml と少量の汙紙パルプを加え、アンモニア水 (1+1) を水酸化鉄の沈殿が認められるまで加え、更に過剰に 5 ml 加える。約 2 分間煮沸した後放冷し、沈殿を汙紙 (5 種 A) を用いてこし分け、アンモニア水 (1+50) で十分に洗浄する。

(5) 汙紙上に温塩酸 (1+1) 50 ml を滴下して沈殿を溶解し、温水で洗浄する。冷却後この溶液をメスフラスコ (250 ml) に水で移し入れ、標線までうすめる。

(6) この溶液から一定量^{注1)}をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、酢酸アンモニウム溶液 15 ml と塩酸ヒドロキシルアミン溶液 5 ml を加え、水で約 80 ml とし、よく振り混ぜる^{注2)}。次に *o*-フェナントロリン溶液 10 ml を加え、水で標線までうすめる。

(7) 約 20 分間放置した後、空試験液を対照に 510 nm の吸光度を測定する。

(8) 検量線^{注3)}から鉄量 (μg) を求め、次式から鉄含有率を算出する。

$$\text{鉄}(\%) = \frac{\text{鉄量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 鉄含有率に応じて、鉄が 10~300 μg となるように試料液を分取する。

(2) この操作に従えば、溶液の pH は約 4.4 となり、pH 調節の必要はない。

(3) 検量線の作成: 数個のメスフラスコ (100 ml) に標準鉄溶液 0~6 ml を段階的に取り、8.3.4(6)の酢酸アンモニウム溶液添加以降の操作に従って鉄量と吸光度との関係を求める。

8.3.5 備 考

(1) 本法は、分類 C の合金中の微量の鉄の定量法として日ス、三金が検討し提案したものを三金がりまとめた。共同分析では C 合金に 8 分析所が用いた。

(2) 微量の鉄を水酸化物で沈殿分離するとき、多量のアルミニウムが共沈して汙過操作が困難となるので、これにさきだち MIBK 抽出で、鉄を他の大部分の成分から分離するようにした。

(3) MIBK 抽出後、鉄を逆抽出し水酸化物沈殿分離を行ったが、これは鉄の光度定量に及ぼす他元素の妨害を除くため、特に多量のモリブデンに効果がある。

(4) MIBK の代わりに MIBK-酢酸イソアミル (1+1) 混合溶媒を用いてもよい。この場合、操作は全く同じであるが、鉄抽出の選択性が増す¹⁷⁾。

(5) ニッケル 700 mg, クロム 150 mg まで共存しても MIBK 抽出で問題なく除くことができる。

(6) 検量線の勾配の一例を示せば、鉄 1 μg 当たりの吸光度は 0.0021 であった。また、水を対照とした空試験液の吸光度は 0.009 程度であった。

8.4 ☆☆☆MIBK 抽出分離-*o*-フェナントロリン光度法¹⁸⁾

8.4.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、6M 塩酸溶液からメチルイソブチルケトン (MIBK) で鉄を抽出する。水で逆抽出し、塩酸ヒドロキシルアミンを加えた後 pH を 4 に調節し、*o*-フェナントロリンを加えて呈色させ、510 nm の吸光度を測定する。

8.4.2 適 用 例

分類 C 合金中の鉄の定量に用いられた。

8.4.3 試 薬

- (1) 標準鉄溶液 (50 μg Fe/ml): 8.3.3(1) と同じ。
- (2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1。
- (3) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10 w/v%)
- (4) *o*-フェナントロリン溶液 (0.2 w/v%)

8.4.4 操 作

(1) 試料 0.1~0.5 g をビーカー (100 ml) にはかり取り^{注1)}、時計皿で覆い、混酸 30 ml を加え、熱板上で加熱分解し、乾固寸前まで蒸発させる。

(2) 次に塩酸 2 ml を加え再び蒸発させる。この操作をもう 1 回繰り返す。

(3) 塩類を塩酸 (1+1) 10 ml に溶かして分液漏斗 (100 ml) に移し、更に 5 ml ずつで 3 回ビーカーを洗って分液漏斗に移す。MIBK 10 ml を加え、1 分間振り混ぜて鉄を抽出する^{注2)}。

(4) 静置後水相を捨て、水 20 ml を加え、1 分間振り混ぜる。

(5) 水相をビーカー (100 ml) に移し、有機相に水 5 ml を加え、約 30 秒間振り混ぜ、水相を主液に合わせる。

(6) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 5 ml を加え、約 5 分間放置する。次に酢酸 1 ml を加え、水で約 60 ml とし、アンモニア水 (1+3) で pH を 4 に調節する。

(7) 溶液をメスフラスコ (100 ml) に移し、*o*-フェナントロリン溶液 20 ml を加え、水で標線までうすめる。水を対照に 510 nm の吸光度を測定する。全体を通して空試験を行う。

(8) 検量線^{注3)}から鉄量 (μg) を求め、次式から鉄含

有率を算出する。

$$\text{鉄}(\%) = \frac{\text{鉄量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、 W ：試料はかり取り量 (g)

注

- (1) 鉄 50~300 μg となるように試料を取る。
- (2) 振り混ぜ機を用いると 2 相の分離が悪くなるので手で振り混ぜる。
- (3) 検量線の作成：標準鉄溶液 0.1~6 ml を正しく分液漏斗 (100 ml) に取り、液量を 25 ml、塩酸濃度を 6M とした後、8.4.4 (3) 以降の操作に従って鉄量と吸光度との関係を求める。

8.4.5 備 考

(1) 本法は、分類 C 合金中の微量鉄の定量法として原研で検討確立¹⁸⁾、提案された。共同分析では C 合金に 4 分析所が用いた。

(2) 本法はモリブデンの共存下で鉄を光度定量するものであるが、初期の実験では塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml、*o*-フェナントロリン溶液 5 ml を定量に用いて低値を得ていた。モリブデンの妨害は塩酸ヒドロキシルアミンを 5 倍量に、*o*-フェナントロリンを 4 倍量に増やすことにより除くことができた。

(3) 検量線の勾配の一例を示せば、鉄 1 μg 当たりの吸光度は 0.0020 であった。空試験液の吸光度は水対照で 0.01 以下であった。

(4) 分類 C 合金中の鉄の定量には *o*-フェナントロリン光度法で十分であったが、鉄 (II)-バトフェナントロリン-過塩素酸塩錯体を抽出し、有機相の 532 nm の吸光度を測定する次の方法は 8.4 法より約 20 倍高感度であった。(鉄 1 μg 当たりの吸光度 0.040、空試験液の吸光度 0.035)。

MIBK 抽出分離後水相にアスコルビン酸溶液 (10 w/v %) 4 ml、酢酸ナトリウム溶液 (10 w/v %) 5 ml 添加後 pH を 4.5 とし、分液漏斗に移し入れて約 50 ml とする。過塩素酸ナトリウム溶液 (10 w/v %) 10 ml、バトフェナントロリン溶液 (0.1 w/v % エタノール) 10 ml を加え、10 分間後クロロホルム 10.0 ml と 3 分間振り混ぜて三元錯体を抽出し、吸光度を測定する (試料 0.05~0.1 g)。

8.5 ☆☆☆MIBK 抽出分離 - チオシアン酸光度法

8.5.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、塩酸溶液から鉄をメチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出分離し、水で逆抽出する。この溶液を硫酸で処理後鉄チオシアン酸錯体を生成させ、500 nm の吸光度を測定する。

8.5.2 適 用 例

分類 C 合金中の鉄の定量に用いられた。

8.5.3 試 薬

(1) 標準鉄溶液 (0.10 mg Fe/ml)：鉄 (99.9% 以上) 0.100 g を王水 10 ml で加熱分解し、硫酸 (1+1) 5 ml を加えて加熱白煙処理を行い、冷却後温水約 30 ml を加えて塩類を溶解し、水で 1,000 ml にうすめる。

(2) 過硫酸アンモニウム溶液 (10 w/v %)：使用の都度調製する。

(3) チオシアン酸アンモニウム溶液 (40 w/v %)：使用の都度調製する。

8.5.4 操 作

(1) 試料 0.5 g をコニカルビーカー (200 ml) にはかり取り、塩酸と硝酸の混酸^{注1)}を加え、時計皿で覆って加熱分解し、引き続き加熱して乾固する。冷却後塩酸 10 ml を加え加熱して塩類を溶解し、塩酸 (1+1) 30 ml を加え、冷却する。塩酸 (1+1) でメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、塩酸 (1+1) で標線までうすめる。

(2) この溶液^{注2)}から、鉄量が 0.5 mg 以下 (20~50 ml) になるように分液漏斗 (200 ml) に分取し、分取した試料液と同容積の MIBK を加え、1 分間振り混ぜる。しばらく静置して 2 層に分離した後水相 (下層) を別の分液漏斗 (200 ml) に移し、硝酸^{注3)} 0.5 ml 及び上記と同容の MIBK を加え、1 分間振り混ぜて残留鉄を抽出し、有機相をさきの抽出液に合わせる。

(3) 水 50 ml を加え、1 分間振り混ぜて鉄を逆抽出し、しばらく静置して 2 層に分離した後水相 (下層) をコニカルビーカー (200 ml) に移し、分液漏斗内を水 10 ml で洗浄し、主液に合わせる。この溶液を加熱蒸発して液量が約 30 ml になったならば、硫酸 (1+6) 10 ml と硝酸 5 ml を加え、更に加熱して硫酸白煙を 1~2 分間発生させる。冷却後水 20 ml を加えて塩類を加熱溶解し、冷却する。

(4) 水でメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、塩酸 (1+1) 10 ml、過硫酸アンモニウム溶液 5 ml を加え、次にチオシアン酸アンモニウム溶液 5 ml を正しく加え^{注4)}、水で標線までうすめる^{注5)}。

(5) この溶液の一部を取り、水を対照に 500 nm の吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注6)}から鉄量 (mg) を求め、次式から鉄含有率を算出する。

$$\text{鉄}(\%) = \frac{\text{鉄量}(\text{mg})}{W \times R \times 10^3} \times 100$$

ここに、 W ：試料はかり取り量 (g)

R ：分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 塩酸と硝酸の混合比及びその使用量は試料の種類、形状などにより適宜変える。なお空実験値は試薬のみについて試料と同条件で全操作を行って求める。

(2) ニオブ、タンタル、タングステンなどの沈殿が生成したら乾燥濾紙 (5 種 C) で濾過し、その濾液から分取する。

(3) 硝酸が少量存在すると水相と有機相との分離が容易になる。

(4) チオシアン酸アンモニウム溶液の添加量は吸光度に大きな影響を及ぼすので正確に加える必要がある。またこの溶液を新しく調製した場合は検量線をチェックする必要がある。

(5) 液温は 15~30°C でよい。

(6) 検量線の作成: 標準鉄溶液 0~5 ml を数個のメスフラスコ (100 ml) に段階的に取り、硫酸 (1+6) 10 ml を加える。以下、8.5.4(4)以降の手順に従って操作し、鉄量と吸光度との関係を求める。

8.5.5 備 考

(1) 本法は耐熱合金中の鉄の迅速定量法として開発した方法¹⁹⁾を、微量鉄の定量に適用できるよう MIBK 抽出法²⁰⁾を併用して改良したものである。日特が提案し、共同分析では分類 C 合金に 3 分析所が用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示せば、鉄 1 µg 当たりの吸光度は 0.0015 であった。空実験液の水を対照とした吸光度は 0.010 程度であった。

8.6 ☆イオン交換分離-o-フェナントロリン光度法**8.6.1 要 旨**

試料を塩酸、フッ化水素酸、過酸化水素で分解し、塩酸濃度を 9M として陰イオン交換カラムに通し、鉄、コバルトなどを吸着させる。希塩酸で溶離した後、酒石酸、アスコルビン酸、o-フェナントロリンを加えて呈色させ、510nm の吸光度を測定する。

8.6.2 適用例

分類 C 合金の鉄の定量に用いられた。

8.6.3 試薬及び器具

(1) 標準鉄溶液 (10 µg Fe/ml): 鉄 (99.5% 以上) 0.200 g を塩酸 (1+1) 20 ml に加熱溶解し、冷却後水で 1,000 ml にうすめる (0.2 mg Fe/ml)。これを原液とし、水で正しく 20 倍にうすめる。

(2) 酒石酸溶液 (10 w/v%)

(3) p-ニトロフェノール溶液 (0.1 w/v%)

(4) o-フェナントロリン溶液 (0.1 w/v%), o-フェ

ナントロリン (1 水塩) 1 g/l。冷暗所に保存する。

(5) 陰イオン交換カラム: 2.4.3(7)と同じ。ただし、塩酸 (3+1) 20 ml を流しておく。

8.6.4 操 作

(1) 試料 0.2 g をポリエチレンビーカー (100 ml) にはかり取り、塩酸 5 ml、フッ化水素酸 (1+1) 2 ml を加え、ポリエチレン時計皿で覆い、過酸化水素水 4 ml を少量ずつに分けて加え、水浴上で加熱分解する。

(2) 冷却後塩酸 10 ml で時計皿を洗って加え、陰イオン交換カラムに通し、塩酸 (3+1) 5 ml ずつで 4 回ビーカーを洗い、その都度カラムに流す。流出液は不要である。

(3) カラムに塩酸 (1+1) 10 ml、塩酸 (1+2) 20 ml を流し、溶出液 1 はビーカー (100 ml) に受ける^{注1)}。

(4) 次にカラムに塩酸 (1+19) 30 ml を流し、溶出液 2 はメスフラスコ (100 ml) に受ける。

(5) 溶出液 2 に酒石酸溶液 2 ml、p-ニトロフェノール溶液 1 滴を加え、溶液が黄色になるまでアンモニア水 (1+1) を滴加する。水で約 80 ml にうすめ、アスコルビン酸 0.2 g を加えて振り混ぜ、o-フェナントロリン溶液 10 ml を加え、水で標線までうすめる。約 15 分後に空試験液^{注2)}を対照に 510nm で吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注3)}から鉄量 (µg) を求め、次式から鉄含有率を算出する。

$$\text{鉄}(\%) = \frac{\text{鉄量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 必要ならばコバルトの定量に用いる。13.4 参照。

(2) 試料なしで全操作を行う。

(3) 検量線の作成: 標準鉄溶液 0~30 ml を数個のメスフラスコ (100 ml) に取り、8.6.4(5)以下の操作を行い吸光度と鉄量との関係を求める。

8.6.5 備 考

(1) 本法は、分類 C 合金中の鉄を定量するために、東芝総研が提案し同所が用いた。

(2) ニオブ、モリブデンと分離するために、塩酸、フッ化水素酸系の陰イオン交換分離を利用した。塩酸濃度が大きいので、鉄は吸着する。モリブデンはニッケルなどと共に流出する。ニオブ、コバルト、銅も吸着される。コバルトは塩酸で溶離すると鉄から分離できるが、銅は鉄に伴う。ニオブはカラムに残る。

(3) 検量線の勾配の一例を示すと、鉄 1 µg 当たりの吸光度は 0.0200 であった。

9. モリブデン (Mo)

9.1 ☆ α -ベンゾインオキシム沈殿分離-酸化重量法 (JIS G 1218-1969)

9.1.1 要 旨

試料を希硫酸で加熱分解後硝酸で鉄、モリブデンを酸化し、硫酸白煙を発生させる。水に溶かし、汙過後第一鉄塩でバナジウムとクロムを還元する。冷却しながらモリブデンの α -ベンゾインオキシム錯塩の沈殿を生成させ、汙別する。沈殿を 500°C で強熱してその質量をはかり、これをアンモニア水で溶かして汉別し、残分を 500°C で強熱し、質量をはかる。アンモニア水処理前後の質量の差を MoO_3 としてモリブデン量を求める (換算係数 0.6666)。

9.1.2 備 考

この方法はモリブデン含有率 0.03% 以上の鉄及び鋼の分析方法として制定されたものである。共同分析では、1 分析所が分類 D 合金に用いた。要旨の試料分解法は鉄鋼のものであり、各合金の分解法については Appendix II の「まえがき」を参照されたい。

9.2 ☆イオン交換分離-オキシム重量法

9.2.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解した後 1M フッ化水素酸溶液として陰イオン交換カラムを通してモリブデンなどを吸着させ、ニッケル、クロム、鉄などから分離する。混合比の異なる塩酸-フッ化水素酸溶液を順次通して他元素を溶出させ、最後にモリブデンを溶出させる。オキシム塩として沈殿させ、ガラス汉過器でこし分け、乾燥後その質量をはかる。

9.2.2 適 用 例

分類 C, D 合金中のモリブデンの定量に用いられた。

9.2.3 試薬及び器具

- (1) フッ化水素酸 (1M): フッ化水素酸 1, 水 27.
- (2) チタン溶離液 (9M HCl-0.01M HF): 塩酸 750 ml とフッ化水素酸 0.4 ml に水を加えて 1 l とする。

(3) タングステン溶離液 (9.6M HCl-3M HF): 塩酸 800 ml とフッ化水素酸 120 ml に水を加えて 1 l とする。

(4) ニオブ溶離液 (7.2M HCl-0.2M HF): 塩酸 600 ml とフッ化水素酸 8 ml に水を加えて 1 l とする。

(5) モリブデン溶離液 (3M HCl-3M HF): 塩酸 250 ml とフッ化水素酸 120 ml に水を加えて 1 l とする。

(6) 緩衝液: 酢酸アンモニウム溶液 (50 w/v%) 120 ml に酢酸 (1+1) 160 ml を混合する。

(7) オキシム溶液 (3w/v%): オキシム 3g を酢酸 (1+3) 60 ml に溶解し、酢酸 (1+3) で 100 ml とする。

(8) イオン交換カラム: 一端を細くしたプラスチック管 (長さ 300 mm, 内径 9~10 mm)^{注1)} に水でほぐした脱脂綿を約 5 mm の厚さにゆるく詰め、水で膨潤させた強塩基性陰イオン交換樹脂 (ダイヤイオン SA #100) 約 15 ml をスラリー状にして流し入れ、沈降後、その上に水でほぐした脱脂綿を約 5 mm の厚さに詰める。脱脂綿の詰め方を調節するなどして流出液の流速を 1~1.5 ml/min になるようにした後、フッ化水素酸 (1+27) 約 100 ml を通しておく。

9.2.4 操 作

(1) 試料 0.5 g をテフロンビーカー (100 ml) にはかり取り、塩酸 20 ml と硝酸 5 ml を加え、静かに加熱して分解する。フッ化水素酸 1 ml を加えて加熱を続け、シラップ状となるまで蒸発濃縮する。次にフッ化水素酸 (1+27) 5 ml を加え、水浴上で加熱して蒸発乾固した後、フッ化水素酸 (1+27) 20 ml を加えて塩類を溶解する。

(2) この溶液をイオン交換カラムに通し、フッ化水素酸 (1+27) 5 ml でビーカーを洗ってカラムに通し、更にこの操作を 2 回繰り返す。カラムから溶液が流出した後、更にフッ化水素酸 (1+27) 40 ml をカラムに通す^{注2)}。

(3) チタン溶離液を 5 ml ずつ 3 回カラムに通し、更に 40 ml を通す^{注3)}。

(4) タングステン溶離液を 5 ml ずつ 3 回カラムに通し、更に 80 ml を通す^{注4)}。

(5) ニオブ溶離液を 5 ml ずつ 3 回カラムに通し、更に 100 ml を通す^{注5)}。

(6) モリブデン溶離液を 5 ml ずつ 3 回カラムに通

し、更に 130 ml を通し、溶出液はテフロンビーカー (200 ml) に受ける^{注6)}。

(7) (6) の溶出液に硫酸 (1+1) 10 ml を加え、白煙が発生するまで加熱濃縮し、熱いうちに硝酸 1~2 滴を加えて有機物を分解する。

(8) 冷却後水でビーカー (300 ml) に移し入れ、メチルレッドを指示薬として加え、アンモニア水 (1+1) を滴加して中和後、硫酸 (1+19) を滴加して微酸性にする。

(9) 緩衝液 10 ml を加え、水で液量を約 200 ml とし、煮沸するまで加熱した後オキシソル溶液をよくかき混ぜながら加え^{注7)}、水浴上で約 1 時間加熱する。

(10) あらかじめ恒量としたガラス濾過器 (No. 4) で沈殿を吸引してこし分け、温水で十分に洗浄する。

(11) この沈殿を^{注8)}、130~150°C で 1 時間以上乾燥しデシケーター中で放冷後質量をはかり、恒量となるまでこの操作を繰り返す。

(12) モリブデン含有率を次式から算出する。

$$\text{Mo}(\%) = \frac{(A-B) \times 0.2307}{W} \times 100$$

ここに、A: モリブデン・オキシソル塩とガラス濾過器の質量の合量 (g)

B: ガラス濾過器の質量 (g)

W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) ポリエチレン、透明塩化ビニール、アクリルなどの樹脂で作る。耐薬品性は、ポリエチレンが最も大きい。

(2) ここで、ニッケル、クロム、鉄、アルミニウム、コバルト、マンガンなどが流出する。バナジウムも一部流出する。

(3) ここで、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどが流出し、バナジウムも一部流出する。

(4) ここでタングステンが流出する。

(5) ここでニオブが流出する。

(6) イオン交換カラムは、フッ化水素酸 (1+27) 約 100 ml を通せば再使用できる。ただし、タンタルが多い場合には、タンタル溶離液 (塩化アンモニウム 14 g を水 80 ml に溶解し、フッ化水素酸 4 ml を加え、アンモニア水で pH 6 とした後水で 100 ml とする) を通してから再生する。

(7) モリブデン・オキシソル塩の定量的に沈殿する pH 範囲は、3.3~7.6 である。

(8) ガラス濾過器に付着した沈殿は、熱王水で溶解洗浄して除去できる (再使用)。

9.2.5 備考

(1) 本法は、分類 C, D の合金のように高含有率のモリブデンを精度よく定量する方法として三菱から提案

されたもので、他元素との分離に Dixon ら²¹⁾ の系統的陰イオン交換分離を、定量にオキシソル重量法²²⁾を適用している。共同分析では C, D 合金に同所が用いた。

(2) モリブデンだけを定量する目的の場合には、溶離の順序を 9.2.4 (2) の操作後、10M 塩酸-4M フッ化水素酸 (5+1) 約 100 ml でチタン、ジルコニウム、タングステンを除き、次に 4M 塩酸-7.5M フッ化水素酸溶液 (7+6+7) 約 100 ml でモリブデンを溶離すると操作時間が短縮できる。なお、このあとニオブ溶離液でニオブを溶離することができる (例えば 9.3)。

9.3 ☆☆イオン交換分離-過マンガン酸カリウム滴定法²³⁾

9.3.1 要 旨

試料を塩酸と過酸化水素で分解し、1M フッ化水素酸溶液とする。陰イオン交換カラムを通し、1M フッ化水素酸で鉄、ニッケル、クロムなどを流出させ、9M 塩酸-4M フッ化水素酸でチタンとタングステンを、4M 塩酸-8M フッ化水素酸でモリブデンを溶出させる。硫酸発煙処理後、液状亜鉛アマルガムでモリブデンを3価に還元し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

9.3.2 適用例

分類 C, D 合金中のモリブデンの定量に用いられた。

9.3.3 試薬及び装置

(1) N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液 (0.7903 g KMnO_4/l): JIS K 8006-1961 に準じて調製・標定する。

(2) フッ化水素酸 (1+24): 約 1M 溶液。

(3) チタン・タングステン溶離液 (9M HCl-3.8M HF): 塩酸 750 ml, フッ化水素酸 150 ml を水 100 ml と混合する。

(4) モリブデン溶離液 (4M HCl-7.5M HF): 塩酸 350 ml, フッ化水素酸 300 ml を水 350 ml と混合する。

(5) ニオブ溶離液 (7.2M HCl-0.2M HF): 塩酸 600 ml, フッ化水素酸 8 ml を水 392 ml と混合する。

(6) 液状亜鉛アマルガム: 水銀 450 g を三角フラスコ (300 ml) に取り、硫酸 (1+10) で表面の酸化物を除いた粒状亜鉛 10 g を加え、その表面を少量の硫酸 (1+10) で覆い、ときどき振り混ぜながら水浴上で加熱して固形亜鉛が溶解した後冷却する。少量の硫酸 (1+10) でアマルガム表面を覆って保存する。

(7) イオン交換樹脂カラム: 先端を細くしたポリエチレン管 (内径 10 mm, 長さ 250 mm) に脱脂綿を約 5 mm の厚さにつめ、水で膨潤させた強塩基性陰イオン交換樹脂 (ダイヤイオン SA #100) 10 ml をスラリー状にして流し入れ、沈降後その上に脱脂綿を約 3 mm の厚さに詰める。使用にさきだち、脱脂綿の詰め方を調節するなどして、流速を 1.0~1.5 ml/min になるようにし、フッ化

水素酸 (1+24) 50 ml を通す。

(8) アマルガム還元器²⁴⁾

9.3.4 操 作

(1) 試料をポリエチレンビーカーにはかり取り^{注1)}、塩酸 3 ml を加え、ポリエチレン時計皿で覆い、過酸化水素水 3~5 ml を少量ずつに分けて滴加し、穏やかに加熱して分解する^{注2)}。水で時計皿を洗い、引き続き加熱して約 0.5 ml まで濃縮する。

(2) 放冷後フッ化水素酸 (1+24) 10 ml で時計皿を洗い、陰イオン交換カラムに流す。フッ化水素酸 (1+24) 10 ml ずつで 3 回ビーカーを洗ってカラムに通し、更に 40 ml を流して鉄、ニッケル、クロムなどを流出させる^{注3)}。

(3) チタン・タングステン溶離液 70 ml をカラムに通し、必要なければ溶出液は捨てる^{注4)}。

(4) モリブデン溶離液 60 ml をカラムに通し、溶出液はフッ素系樹脂のビーカー (例えばテフロン, 100 ml) に受ける。

(5) ニオブ溶離液 80 ml をカラムに通し、溶出液は (4) と同様のビーカーに受ける^{注5)}。

(6) カラムはフッ化水素酸 (1+24) 50 ml を通して再使用する。

(7) (4) の溶液に過塩素酸 0.5 ml、硫酸 (1+1) 5 ml を加え、砂皿上で穏やかに加熱して (160°C 以下) 濃縮し、過塩素酸白煙が発生し始めたら水で石英ビーカーに移し、更に温度を上げて加熱し硫酸白煙を 1~2 分間発生させる。

(7) 放冷後、アマルガム還元器に水で移し入れ全量を約 50 ml とする。亜鉛アマルガム 10 ml を加え、5 分間二酸化炭素を通じて還元器内の空気を置換する。すべてのコックを閉じた後約 3 分間振り混ぜてモリブデンを 3 価に還元する。

(8) アマルガムを水で置換して取り除き、N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、微紅色を呈するところを終点とする。全操作にわたって空試験を行って補正し、次式からモリブデン含有率を算出する。

$$\text{モリブデン(\%)} = \frac{(A-B) \times F \times 0.0007995}{W} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

A: 滴定量 (ml)

B: 空試験滴定量 (ml)

F: N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液のファクター

注

(1) ニオブ 0.5~2 mg、モリブデン 5~20 mg を含む最大 0.5 g までの試料をはかり取る。

(2) 溶解が困難な場合には傾斜法で上澄み液を別のビーカーに移し、再び塩酸 1 ml と過酸化水素水 1 ml を

加えて溶解する。

(3) 1M フッ化水素酸溶液から陰イオン交換カラムに吸着する元素は、チタン、タングステン、ニオブ、モリブデン、ジルコニウム、タンタルなどである。

(4) チタンの定量に用いられる。

(5) ニオブの定量に用いられる。

9.3.5 備 考

(1) 本法²³⁾は分類 C, D 合金中の数 % モリブデンを定量する目的で原研で検討確立したものであり、共同分析では 2 分析所が用いた。

(2) 分離法は Faris ら²⁵⁾の塩酸-フッ化水素酸系での金属元素の陰イオン交換樹脂に対する分配挙動のデータをもとに組み立てたものであり、その過程では東芝総研、三金、原研の討議があった。東芝総研提案の 9.9 法では同じ分離法を用いている。三金のイオン交換分離法 (9.2 法) とはカラムの大きさ、チタン・タングステンの溶離などの点で若干異なる。

(3) 原研ではこの分離法を分類 C 合金中のニオブの定量 (17.5 参照)、D 合金中のチタンの定量にも用いた (14.5 参照)。

(4) モリブデンの最適定量範囲は 5~20 mg、試料は 0.5 g までとれるが、試料量はニオブの定量範囲も考慮のうえ定めるとよい。滴定時の硫酸濃度は 0.5~3.6 N が最適であった。また、空試験滴定量は平均 0.08 ml であった。

9.4 ☆硫化物沈殿分離 - 過マンガン酸カリウム滴定法

9.4.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、酒石酸を含む希硫酸溶液とし、加圧びん中で硫化水素ガスと反応させてモリブデンの硫化物を沈殿させる。沈殿を硝酸と硫酸で溶かし、希硫酸溶液とした後液状亜鉛アマルガムでモリブデンを還元し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

9.4.2 適 用 例

分類 C, D 合金中のモリブデンの定量に用いられた。

9.4.3 試 薬

(1) N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液 (3.161 g KMnO_4/l): JIS K 8006-1961 に準じて調製・標準する。

(2) 酒石酸溶液 (50 w/v%)

(3) 沈殿洗浄液: 硫酸 (1+99) 1 l に硫化水素ガスを 10 分間以上通す。

(4) 過マンガン酸カリウム溶液 (5 w/v%)

(5) 液状亜鉛アマルガム: 9.3.3(6) と同じ。

9.4.4 操 作

(1) 試料 (合金Cは1g, 合金Dは0.5g) をビーカー (500 ml) にはかり取り, 塩酸 40 ml と硝酸 10 ml を加えて時計皿で覆い, 静かに加熱して分解する. 分解が終わったならば時計皿を取り除き, 硫酸 (1+1) 20 ml を加え, 白煙が発生し始めるまで加熱蒸発する^{注1)}.

(2) 放冷後, 温水 80 ml を加え, 加熱して塩類を溶解し, 少量の沱紙パルプを加えた後沱紙 (2 種) で不溶解物を沱過し, 温水約 50 ml でビーカー及び沈殿を洗浄する. 沱液及び洗液はビーカー (500 ml) に受ける.

(3) この溶液を流水中で冷却した後, 酒石酸溶液 10 ml を加え, アンモニア水を滴加して中和する^{注2)}. 次に硫酸 (1+1) 8 ml を加え, 加圧びん (300 ml)^{注3)} に水で移し入れ, 液量を 200 ml とする.

(4) この溶液に硫化水素ガスを約 20 分間吹き込み, 導管 (ガラス管) を少量の水で洗って取り除き, 加圧びんに密栓をして 80~90°C の水浴中に浸し, 約 30 分間加熱する.

(5) 沈殿及び溶液を元のビーカー (500 ml) に移し入れ, 加圧びんの内壁を沈殿洗浄液で洗った後, 少量の沱紙パルプを加え, 沱紙 (5 種A) で沈殿をこし分け, 沈殿洗浄液で十分に洗浄する.

(6) 沈殿を沱紙と共に元のビーカー (500 ml) に移し, 加圧びん及びガラス管に付着した沈殿は少量の飽和臭素水で溶解, 洗浄してビーカーに加える. ビーカーに硝酸 10 ml 及び硫酸 10 ml を加え, 加熱して白煙を発生させ有機物を分解する^{注4)}. 放冷後, 過マンガン酸カリウム溶液を赤紫色を呈するまで滴加してモリブデンを酸化し, 更に加熱を続けて蒸発乾固する.

(7) 放冷後, 硫酸 (1+1) 8 ml^{注5)} と温水 20 ml を加えて塩類を溶解した後, 液状亜鉛アマルガム約 200 g を入れた還元器に水で洗い移し, 液量を 100 ml とする. 還元器内に二酸化炭素を約 3 分間通じて空気を置換した後約 5 分間激しく振り混ぜてモリブデンを十分に還元する.

(8) 液状亜鉛アマルガムを受器に移し, 還元器内に空気が入らないように注意して直ちに N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し, 微紅色を呈した点を終点とする.

(9) 試料中のモリブデン含有率を次の式によって算出する.

$$\text{モリブデン (\%)} = \frac{V \times F \times 0.003198}{W} \times 100$$

ここに, V: N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液の使用量 (ml)

F: N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液のファクター

W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 蒸発し過ぎると塩類が溶解しにくくなるので白煙が発生し始めたところで加熱をやめる.

(2) 溶液の色が, 暗緑色からニッケルアンミン錯体の青色が完全に生ずるまで加える. このとき, 多少アンモニア臭が認められる程度になってもよい.

(3) 肉厚の三角フラスコなどを用いる.

(4) 分解が不十分ならば, 更に硝酸 5 ml 及び硫酸 5 ml を加えて加熱を繰り返す.

(5) 還元時の硫酸濃度は約 1.5 N が適当である.

9.4.5 備 考

(1) 本法は三金 (桶川工場) が用いているもので, 共同分析では同所が分類 C, D 合金に用いた.

(2) 硫化物沈殿生成の際加圧びんを用いないと沈殿が不十分になることが多くの文献²⁶⁾で指摘されている. 加圧びんを用いると沈殿は完全で²⁷⁾, 他元素との分離もよいので採用した. なお, ASTM²⁸⁾には, モリブデン鋼中のモリブデンを, 加圧びんを用いず硫化物として分離する方法がある.

(3) モリブデンの定量は, 9.3 と同様に液状亜鉛アマルガム²⁴⁾で還元し, 過マンガン酸カリウムで直接滴定することにした. これは, フェロモリブデン分析方法の JIS にも採用されている (JIS G 1317-1968).

(4) 還元されたモリブデンは, 比較的酸化されやすいので, 還元以後の操作中に空気が還元器内に入らないよう注意しなければならない. また, 滴定时に空気の入るおそれがある場合には, モリブデンをいったん第二鉄塩で置換し, 還元された第一鉄塩を滴定してもよい.

9.5 ☆α-ベンゾインオキシム沈殿分離-過マンガン酸カリウム滴定法

9.5.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し, 硫酸白煙を発生させ, 酒石酸及び鉄 (II) 存在下モリブデンを α-ベンゾインオキシム塩として沈殿分離する. 沈殿を溶かし, 硫酸白煙処理をした後他元素を水酸化物として沈殿させ, 沱別する. 沱液を硫酸酸性とし, 亜鉛アマルガムでモリブデンを還元し, 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する.

9.5.2 適 用 例

分類 C, D 合金中のモリブデンの定量に用いられた.

9.5.3 試 薬

(1) N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液: 調製及び標定は JIS K 8006-1961 に準ずる.

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1

(3) 酒石酸溶液 (20 w/v%)

(4) 第一鉄溶液 (4w/v%): 硫酸第一鉄アンモニウム (6水塩) 40g を硫酸 (1+1) 100ml 及び水に溶解し 1l にうすめる。

(5) α -ベンゾインオキシム溶液 (0.2w/v%): α -ベンゾインオキシム 5g をメチルアルコール 250ml に溶解する。

(6) 洗浄液: (5) で調製した溶液 25~50ml を硫酸 (1+99) 1,000ml と混合する。この洗浄液は使用の都度調製し、10°C 以下に冷却しておく。

(7) 液状亜鉛アマルガム: 硫酸 (1+10) 50~100ml を三角フラスコにとり、精製水銀約 100g 及び粒状亜鉛 2~3g を加え、水浴上で加温しながらときどきかき混ぜる。亜鉛が溶解した後放冷し、数回水洗し、硫酸 (1+10) 中に保存する。

(8) 第二鉄溶液 (10w/v%): 硫酸第二鉄アンモニウム (24水塩) 100g を硫酸 (1+3) 100ml、リン酸 40ml 及び水に溶かして 1l とする。この溶液は備考 (4) で使用する。

9.5.4 操 作

(1) 試料をビーカー (300ml) にはかり取り^{注1)}、時計皿で覆い、混酸 30ml を加えて加熱分解する。硫酸 (1+1) 20ml を加え、時計皿を除き加熱を続けて硫酸白煙を発生させ、放冷する。

(2) 水約 100ml を加え、静かに煮沸して塩類を溶解後、濾紙 (5種B) で濾過し、温硫酸 (1+50) で洗浄する。濾液及び洗液をビーカー (300ml) に集め、水で約 150ml とする。室温まで冷却し、酒石酸溶液 20ml、第一鉄溶液 10ml を加える。

(3) 10°C 以下に冷却し^{注2)}、かき混ぜながら α -ベンゾインオキシム溶液 10ml を加える。溶液が黄色を呈するまで飽和臭素水を加え、更に α -ベンゾインオキシム溶液を、モリブデン量 10mg につき 5ml の割合で過剰に加える。

(4) 冷却を続けながら数分ごとに溶液をかき混ぜて 10~15 分間後、少量の濾紙パルプを加えた濾紙 (5種A) で濾過する。濾紙上の沈殿を洗浄液で 5~6 回洗う^{注3)}。

(5) 沈殿を濾紙ごと元のビーカーに移し入れ、時計皿で覆い、硫酸 2ml、過塩素酸 10ml、硝酸 15ml を加えて加熱し、沈殿と濾紙を分解する^{注4)}。ビーカー壁及び時計皿を水で洗浄し、加熱を続けて硫酸白煙を発生させた後放冷する。

(6) 水約 50ml を加え、加熱して塩類を溶かす。冷却後アンモニア水 (1+1) を滴加して中和し、過剰に 10ml 加える。静かに約 5 分間煮沸し、濾紙 (5種A) で濾過し、温アンモニア水 (1+10) で 2~3 回洗う。濾液をビーカー (200ml) に集め、硫酸 (1+1) を加えて中和し、過剰に 10ml 加えて放冷する。

(7) 冷水で還元器 (500ml)^{注5)} へ洗い移し、液量を約 250ml とした後亜鉛アマルガム約 100g を加え、二酸化炭素を約 5 分間通じて器内の空気を置換する。約 10 分間激しく振り混ぜてモリブデンを還元し、二酸化炭素を通じながら亜鉛アマルガムを硫酸 (1+50) を入れた容器に移し入れ、容器をとりはずす。

(8) 二酸化炭素を通じながら過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の 1 滴で微紅色を呈するところを終点とする。

(9) モリブデン含有率を次式から算出する。

$$\text{モリブデン}(\%) = \frac{(A-B) \times 0.003198}{W} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

A: 滴定に要した過マンガン酸カリウム標準溶液量 (ml)

B: 空試験^{注6)} に要した過マンガン酸カリウム標準溶液量 (ml)

注

(1) 試料中にモリブデンとして 10~20mg 含まれるように取ることが望ましい。

(2) 10°C 以下で操作するのはモリブデンの還元を防ぐためである。

(3) 濾液を放置したとき試薬の針状結晶が析出するようなら、 α -ベンゾインオキシム溶液の添加量は十分である。

(4) 硫酸と硝酸で分解してもよい。

(5) 例えば JIS G 1317-1968 (フェロモリブデン分析方法) の付図 1 のような装置を用いる。

(6) 空試験は次のようにして行う。還元器に硫酸 (1+1) 5ml を加え、冷水で約 250ml にうすめる。以下 9.5.4 (7) 以降の操作を行う。

9.5.5 備 考

(1) 本法は JIS G 1218-1969 (鉄鋼分析法)、JIS G 1317-1968 (フェロモリブデン分析法) その他²⁹⁾ のモリブデン定量法を耐熱合金の分析に応用すべく神鋼で検討し、共同分析では分類 C, D 合金に同所が用いた。

(2) α -ベンゾインオキシムでモリブデンを沈殿分離する際、鉄(II)を加えてクロム、バナジウムを還元しておく、これらは沈殿しない。また、酒石酸溶液はチタン、ニオブ、鉄などの沈殿を防ぐために添加する。

(3) ニオブ、タングステンは α -ベンゾインオキシム塩沈殿に共沈するので、ニオブは水酸化物として分離した。C, D 合金中に含まれる程度のタングステンは妨害しない。

(4) 9.5.4 (8) の操作を次のように行ってもよい。二酸化炭素を通じながら第二鉄溶液 50ml を加え、よく振り混ぜてモリブデンを酸化する。過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の 1 滴で微紅色を呈するところを終点とする。なお空試験は還元器に硫酸 (1+1) 10ml と冷水約 250ml を取り、9.5.4 (7) の操作を行い、

次に第二鉄溶液 50 ml を加え、よく振り混ぜた後過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

(5) 還元時の酸濃度は約 1.5 N 程度が適当である。

(6) 空試験に要した過マンガン酸カリウム標準溶液の消費量は 0.1 ml 程度であった。

9.6 ☆ α -ベンゾインオキシム沈殿分離-チオシアン酸光度法 (JIS G 1218-1969)

9.6.1 要 旨

9.1 法と同様にして試料を分解し、モリブデンの α -ベンゾインオキシム錯塩を沈殿させる。硝酸、硫酸、リン酸、過塩素酸で汚紙と共に沈殿を分解し、白煙を発生させる。水に溶かして定容とし、その一定量を分取し、希硫酸溶液にチオシアン酸アンモニウム、ヨウ化カリウムを加えて呈色させ、460 nm の吸光度を測定する。

9.6.2 備 考

この方法はモリブデン含有率 0.03~6% の鉄及び鋼の分析方法として制定されたものである。共同分析では分類 C, D 合金に各 1 分析所が用いた。

9.7 ☆☆☆水酸化物沈殿分離-チオシアン酸光度法 (JIS G 1218-1969)

9.7.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、過塩素酸白煙を発生させ、塩化ナトリウムでクロムを揮散除去する。リン酸アンモニウム存在下水酸化ナトリウムを加えてニッケル、鉄、ニオブなどを沈殿分離し、チオシアン酸ナトリウム、塩化第一スズを加えて生ずるモリブデン・チオシアン酸錯体の 460 nm の吸光度を測定する。

9.7.2 備 考

本法は、鉄及び鋼中のモリブデン定量方法 (標記の JIS) の光度法のなかの備考 2 に記載されているものである。モリブデン含有率 0.03~10.0% の試料 (鉄鋼) に適用され、1.0~5.0% では $0.100 \times 10/200$ g, 5.0~10.0% では $0.100 \times 5/200$ g の試料を取るようになっている。

共同分析では分類 B 合金に 1 分析所、C, D 合金に各 3 分析所が用いた。

9.8 ☆☆☆チオシアン酸光度法

9.8.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解後過塩素酸の白煙発生処理をする。過塩素酸鉄、チオシアン酸ナトリウム及びアスコルビン酸を加えて呈色させ、470 nm の吸光度を測定する。

9.8.2 適 用 例

分類 C, D 合金中のモリブデンの定量に用いられた。

9.8.3 試 薬

(1) 標準モリブデン溶液 (100 μ g Mo/ml): モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 1.90 g を温水に溶かし、冷却後水で 1,000 ml にする。 α -ベンゾインオキシム酸化重量法で濃度を決定する。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

(3) 過塩素酸鉄溶液: 金属鉄 0.5 g を混酸 30 ml で分解し、過塩素酸 20 ml を加えて加熱し白煙を発生させる。冷却後水で溶かし 100 ml とする。

(4) チオシアン酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)

(5) アスコルビン酸溶液 (15 w/v%)

9.8.4 操 作

(1) 試料 0.1 g をビーカー (200 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 30 ml を加えて加熱分解する。過塩素酸 10 ml を加え、引き続き加熱して過塩素酸の濃厚な白煙を発生させる。

(2) 冷却後水 30 ml とフッ化水素酸 (1+9) 1 ml を加えて加熱溶解する。過酸化水素水 (1+9) 約 4 ml を加えてクロムを還元し、煮沸してその過剰を分解する。放冷後メスフラスコ (200 ml) に移し入れ、水で標線までうすめ、正しく 10 ml をメスフラスコ (100 ml) に分取する。

(3) 過塩素酸鉄溶液 10 ml^{注1)}、過塩素酸 15 ml、硫酸 (1+1) 10 ml を加え、更に水約 25 ml を加えて振り混ぜる^{注2)}。チオシアン酸ナトリウム溶液 15 ml を加えて振り混ぜ、3~5 分間放置後アスコルビン酸溶液 6 ml を加え、水で標線までうすめる。

(4) 30 分間放置後^{注3)}、空試験液を対照に 470 nm における吸光度を測定し、検量線^{注4)}からモリブデン量 (μ g) を求め、次式によりモリブデン含有率を算出する。

$$\text{モリブデン}(\%) = \frac{\text{モリブデン}(\mu\text{g})}{W \times 10/200 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 呈色時鉄を 50~100 mg の範囲で共存させる必要がある。

(2) 液温は 15~30°C にしなければならない。

(3) 少なくとも 90 分間は安定である。

(4) 検量線の作成: 標準モリブデン溶液 0~80 ml を段階的にメスフラスコ (100 ml) に取り、以下 9.8.4 (3)以降の手順に従って操作し、モリブデン量と吸光度との関係を求める。

9.8.5 備 考

(1) 本法は、分類 C, D 合金中のモリブデンの定量

を目的に日ス、住金が鉄鋼分析法 (JIS G 1218-1969) を応用して提案した方法を、日鉍が追試検討し確立した。

日ス・住金では還元剤に塩化第一スズを用いているが、有色イオンの影響を対照液補償法で除くに際し対照液が白濁することがあった。日鉍では前川ら³⁰⁾の報告を参考にアスコルビン酸で還元することにした。これによれば有色イオンの補正は必要でなかった。

分類 C, D 合金中の数%モリブデンを直接チオシアン酸光度法で定量した分析所は 10 分析所あるが、細部になると多少の違いがあるようである。その一例として日鉍法を収録した。

(2) JIS などでは、還元剤に塩化第一スズを用いているが、呈色が不安定で退色も早いので多数の試料を処理する場合は不便である。アスコルビン酸を用いると、約 30 分間で安定した吸光度が得られ、以後 90 分間は安定である。

(3) 呈色時、過塩素酸は 13~20 ml, 硫酸 (1+1) は 6~14 ml の範囲で一定の吸光度が得られる。

(4) 呈色時鉄が共存すると安定した吸光度が得られるだけでなく呈色反応を促進する。したがって鉄イオンの共存は不可欠で、50~100 mg が適量である。

(5) 検量線の勾配の一例を示せば、モリブデン 1 μg 当たりの吸光度は 0.00112 であった。

9.9 ☆イオン交換分離-過酸化水素光度法

9.9.1 要 旨

試料を塩酸と過酸化水素で分解し、蒸発乾固後 0.5M 塩酸-1.3M フッ化水素酸溶液として陰イオン交換カラムに通し、モリブデンなどを吸着させる。3M 塩酸-5M フッ化水素酸溶液でチタン、タングステンと共にモリブデンを溶離し、硫酸で白煙処理して過酸化水素を加え、陽イオン交換カラムを通してチタンを吸着除去する。流出液を定容とし、330 nm の吸光度を測定する。

9.9.2 適用例

分類 C, D の合金中のモリブデンの定量に用いられた。

9.9.3 試薬及び器具

(1) 標準モリブデン溶液 (0.1 mg Mo/ml): モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 0.1841 g を水に溶解し、1,000 ml にうすめる。

(2) 陰イオン交換カラム: 2.4.3(7)と同じ。

(3) 陽イオン交換カラム: 3.2.3(5)と同じ。

9.9.4 操 作

A) 試料の分解とイオン交換分離

(1) 試料 0.1 g をテフロンビーカー (100 ml) にはかり取り、塩酸 5 ml, 過酸化水素水 3 ml を加え、ポリエチレン時計皿で覆って加熱分解する。過酸化水素が分解

したら、時計皿を洗い除き、蒸発乾固する。塩酸 (1+1) 2 ml, フッ化水素酸 (1+1) 2 ml を加えて溶解し、水で 20 ml にうすめる。

(2) 陰イオン交換カラムを通し、塩酸-フッ化水素酸溶液 (1+1+18) 5 ml ずつで 4 回ビーカーを洗い、その都度カラムに流す。

(3) カラムに塩酸-フッ化水素酸溶液 (5+4+11) 5 ml ずつを 2 回流し、更に 30 ml を流す。溶出液はテフロンビーカー (100 ml) に受け、硫酸 (1+1) 5 ml, 過塩素酸 0.5 ml を加え、硫酸の白煙が発生するまで蒸発する。水で器壁を洗い、再び蒸発してほとんど乾固する。放冷後過酸化水素水 (1+9) 20 ml を加え、水で 60 ml にうすめる。

(4) 陽イオン交換カラムに通し、水 5 ml ずつで 2 回、10 ml ずつで 2 回ビーカーを洗い、その都度カラムに流し、流出液はメスフラスコ (100 ml) に受け、水で標線までうすめる (流出液-1)。

(5) カラムに硫酸 (1+9) 5 ml ずつを 2 回通し、更に 20 ml を流し、流出液はメスフラスコ (100 ml) に受ける (流出液-2)^{注1)}。

B) モリブデンの定量

(1) 流出液-1 に硫酸 (1+1) 5 ml を加え、水で標線までうすめ、空試験液^{注2)}を対照に 330 nm の吸光度を測定する。

(2) 検量線^{注3)}からモリブデン量 (mg) を求め、次式からモリブデン含有率を算出する。

$$\text{モリブデン}(\%) = \frac{\text{モリブデン量}(\text{mg})}{W \times 10^{-3}} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) チタンの定量に用いる。14.3 参照。

(2) 試料なしで 9.9.4 A), B) の処理を行う。

(3) 検量線の作成: 標準モリブデン溶液 0~5 ml を数個のメスフラスコ (100 ml) に取り、硫酸 (1+1) 5 ml, 過酸化水素水 (1+9) 20 ml を加え、9.9.4 B) と同様にして吸光度とモリブデン量との関係を求める。

9.9.5 備 考

(1) 本法は分類 C, D 合金中のモリブデンを過酸化水素光度法で定量するために、妨害成分の除去にイオン交換分離を利用したもので、東芝総研から提案された。共同分析では同所が分類 C, D 合金に用いた。

(2) チタンを溶離するのに 3.2 と同様に塩酸 (6M)-フッ化水素酸 (2.5M) 溶液を用いたところ溶出液中にモリブデンが検出されたので、塩酸 (3M)-フッ化水素酸 (5M) 溶液でモリブデン、タングステン、チタンを溶離することにした。9.2 又は 9.3 の陰イオン交換分離による方が便利であろう。

(3) チタンとの分離には、ペルオキシ錯体の陽イオ

ン交換法を用いた。チタンは吸着されるが、モリブデン、タングステンは流出する。

(4) ペルオキシモリブデンの吸収極大は 330 nm にあり、タングステンによる妨害はないが、感度は低い。しかし、分類 C, D 合金のモリブデン含有率は数%であるから感度の低いことはむしろ好都合であろう。

(5) 検量線の勾配の一例を示すと、モリブデン 1 mg 当たりの吸光度は 0.106 であった。また空試験の吸光度は水対照で 0.010~0.015 であった。

9.10 ☆☆オキシンの抽出光度法³¹⁾

9.10.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸で発煙処理をする。アスコルビン酸添加後 pH 1.1~1.5 でモリブデン・オキシン錯体を生成させ、クロロホルムに抽出する。シュウ酸溶液で洗浄後有機相の 380 nm の光度を測定する。

9.10.2 適用例

分類 A, B 各合金中のモリブデンの定量に用いられた。

9.10.3 試 薬

(1) 標準モリブデン溶液 (3 μg Mo/ml): モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 0.1841 g を水に溶かし 1,000 ml にうすめる (100 μg Mo/ml)。この溶液 30 ml を水で 1,000 ml にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1。

(3) オキシン溶液 (5 w/v%): オキシン 25 g を硫酸 (1+8) 50 ml に溶かし、水を加えて 500 ml とする。

(4) アスコルビン酸溶液 (10 w/v%): 使用の都度調製する。

(5) シュウ酸洗浄液 (0.1M): シュウ酸 12.6 g を水に溶かして 1 l とする。使用にさきだち、少量のクロホルムと振り混ぜてこれを飽和し、水相をぬれた汚紙で汚して用いる。

9.10.4 操 作

(1) 試料 (2 g まで) をビーカー (100 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、試料 1 g につき混酸 30 ml を加えて加熱分解する。過塩素酸 15 ml を加えて加熱を続け白煙が発生するまで蒸発濃縮する。これに塩化ナトリウムを少量ずつ加え、大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させる。引き続き加熱し再び過塩素酸の白煙を 5~6 分間発生させる。放冷後水約 40 ml を加え、振り混ぜて塩類を溶かす^{注1)}。

(2) アスコルビン酸溶液 10 又は 20 ml^{注2)}、オキシン溶液 10 ml を加えた後アンモニア水 (1+2) を滴加し、pH メーター^{注3)}で pH を 1.1~1.5 又は pH 1.5~2.0 に調節する^{注4), 5)}。

(3) 分液漏斗 (200 ml) に水で洗い移し液量を 100 ml とする。クロロホルム 10 ml を正しく加え、1 分間激しく振り混ぜる。

(4) 有機相は、シュウ酸洗浄液 50 ml を入れた別の分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、1 分間激しく振り混ぜる。

(5) 有機相を無水硫酸ナトリウム 1 g を入れた栓付三角フラスコ (30 ml) に取り、軽く振り混ぜて脱水した後、空試験液を対照に 380 nm の吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注6)}からモリブデン量 (μg) を求め、次式からモリブデン含有率を算出する。

$$\text{モリブデン}(\%) = \frac{\text{モリブデン量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) ニオブなどが存在している場合はフッ化水素酸 (1+8) 10 ml を加え、振り混ぜて溶かし、直ちにホウ酸 2.5 g を加えて振り混ぜる。

(2) 分類 B のニッケル基合金では 10 ml、分類 A の鉄基合金では 20 ml を加える。

(3) 参照電極はダブルスリープ型のものを用い、外部液は飽和硝酸ナトリウム溶液を用いる。

(4) ニッケル基合金では pH 1.1~1.5、鉄基合金では pH 1.5~2.0 とする。

(5) タングステンが存在する場合は、pH 調節後試料 1 g につきフッ化ナトリウム溶液 (2.2 w/v%) 10 ml を加える。

(6) 検量線の作成: 数個のビーカー (100 ml) に標準モリブデン溶液 0, 5~30 ml を正しくはかり取り、9.10.4(2) 以降の操作に従ってモリブデン量と吸光度との関係を求める。

9.10.5 備 考

(1) 本法³¹⁾は原研で開発したウラン中のこん跡モリブデンのオキシン抽出光度定量法³²⁾、Eberle らの応用例³³⁾をもとに、原研で検討し提案したものであり、共同分析では分類 A 合金に 2 分析所、B 合金に 1 分析所が用いた。

(2) モリブデン錯体は非常に低い pH から抽出されるので、妨害元素はほとんどないが、鉄が 50 mg 以上存在するとモリブデンの抽出は定量的でなかった。この妨害は抽出 pH を高くすることである程度まで小さくできたが、アスコルビン酸で鉄を還元すればさらに容易に除くことができた。アスコルビン酸添加量は鉄存在量の 2 倍で十分である。鉄 10 mg 以下の場合にはアスコルビン酸添加は不要で、抽出 pH は 0.85~1.2 でよい。なお、有機相に伴ってくる微量の鉄はシュウ酸洗浄で完全に除去される。タングステンはモリブデンに伴って抽出され、シュウ酸洗浄でもほとんど逆抽出されない。抽出にさきだちフッ素イオン 200 mg を加えることにより、0.5 mg

までのタングステンをマスティングすることができた。

(3) 検量線の勾配の一例を示せば、モリブデン 1 μg 当たりの吸光度は 0.00890 であった。空試験液のクロロホルムを対照とした吸光度は 0.005 程度であった。

9.11 ☆同位体希釈質量分析法

9.11.1 要 旨

試料を硫酸、塩酸、硝酸、フッ化水素酸で分解し、分取液にモリブデン濃縮同位体を加える。混合液中のモリブデン同位体比を改良シングルフィラメント法³⁴⁾で測定する。

9.11.2 適用例

分類 C, D 合金中のモリブデンの定量に用いられた。

9.11.3 試薬及び装置

(1) 標準モリブデン溶液 (10 $\mu\text{g Mo/g}$)^{注1)}: 金属モリブデン (99.9% 以上) 0.5000 g を石英製コニカルビーカー (300 ml) にはかり取り、硫酸 (1+2) 30 ml, 塩酸 1 ml, 硝酸 1 ml, フッ化水素酸数滴を加え、硫酸白煙が発生するまで加熱して完全に分解する。冷却後、水でうすめて作る。

(2) モリブデン濃縮同位体溶液 (10 $\mu\text{g Mo/g}$): ^{96}Mo 濃縮同位体 (^{96}Mo 濃縮度約 96 原子パーセント, MoO_3)^{注2)} を(1)と同様にして分解し、水で希釈する。(1)の標準溶液 (天然同位体組成) を用い、同位体希釈法で正しい濃度を求める。

(3) グリセリン溶液 (1 v/v%): グリセリン溶液 (2 v/v%) を強酸性陽イオン交換樹脂カラム (H 型) に通してアルカリ、アルカリ土類不純物元素を除き、水でうすめて作る。備考(3)参照。

(4) 鉱酸: 硫酸、硝酸、塩酸、フッ化水素酸は試薬特級または精密分析用のものを用いる。

(5) 石英製器具、その他: μg レベルのモリブデンを扱うときは石英製あるいはポリプロピレン製のビーカーやびんなどを用いる。備考(4)参照。

(6) レニウムリボン (質量分析計イオン源用フィラメント, $0.03 \times 0.7 \times 14 \text{ mm}$): あらかじめ $1 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ 以下の高真空中で、 $2,500^\circ\text{C}$ 程度で約 2 時間通電加熱して、 $1 \times 10^{-15} \text{ A}$ ($^{98}\text{Mo}^+$ イオン) 以下のブランク電流に抑えておく。

(7) α -ベンゾインオキシム・エタノール溶液 (2 w/v%): 冷蔵庫に保存する。

(8) 沈殿洗浄液: 硫酸 (1+99) 500 ml に(7)の α -ベンゾインオキシム溶液 15 ml を加える。冷蔵庫に保存する。

(9) 第一鉄溶液: 硫酸第一鉄アンモニウム (6 水塩) 25 g を水 80 ml に加熱溶解し、硫酸 (1+3) 10 ml を加えてかき混ぜ、冷却後水で 100 ml にうすめる。

(10) 質量分析計: 表面電離型質量分析計。

9.11.4 操 作

(1) 試料 0.2~0.5 g をコニカルビーカー (300 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、硫酸 (1+5) 20~40 ml を加えて加熱分解する。この時、塩酸、硝酸各 1~3 ml を加え、また必要に応じてフッ化水素酸 0.1~0.5 ml を加え、透明な溶液となるまで完全に分解する。引き続き硫酸白煙が発生するまで加熱し、冷却後、水と硫酸を加えて硫酸濃度 2~4 N, 100~500 g の溶液とする。

(2) (1)の試料液を石英ビーカー (50~100 ml) にひょう量分取し (50~100 $\mu\text{g Mo}$)、モリブデン濃縮同位体溶液 5~10 g (50~100 $\mu\text{g Mo}$) を加え、0.1~0.3 ml となるまで加熱蒸発させる。

(3) 試料中のニオブ及びジルコニウム含量がそれぞれモリブデン含量の 1% 以下の場合は、(2)の溶液をそのまま質量分析用試料とする。1% 以上の場合は、(4)以下の操作²²⁾を行う。備考(5)参照。

(4) (2)の溶液を水でうすめて 3~5 ml とし、第一鉄溶液 1~2 ml を加えてクロム、モリブデンを還元し、 $5\sim 10^\circ\text{C}$ に冷却する。

(5) α -ベンゾインオキシム溶液 1~2 ml を加え、よくかき混ぜながら飽和臭素水 1~2 ml を加える。更に α -ベンゾインオキシム溶液 1~2 ml を加え、 $5\sim 10^\circ\text{C}$ で約 10 分間放置後、濾紙 (5 種 A) で沈殿を濾過する。沈殿洗浄液 5 ml で沈殿を洗った後、白金るつぼ (30 ml) に濾紙ごと移し、 500°C で赤熱する。

(6) 白金るつぼ内にアンモニア水 2~3 滴を落して残分 (MoO_3) を溶解し、硫酸 (1+3) 0.1~0.3 ml を加えて質量分析用試料とする。

(7) モリブデン 10~30 μg を含む(2)又は(6)の質量分析用試料液をポリエチレン製マイクロピペット (10 μl) で質量分析計イオン源フィラメントに塗布し、グリセリン溶液 10 μl を加え、通電加熱してタール状とする。フィラメントを質量分析計イオン源に装着し、 $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ まで排気後、一定の温度条件でモリブデン同位体比 ($^{95}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$, $^{97}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$, $^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$) を 8~10 組測定する³⁴⁾。

(8) 所定の式 (5.7.4 参照) で試料中のモリブデン量 (μg) を求め、次式からモリブデン含有率を算出する^{注3)}。

$$\text{モリブデン}(\%) = \frac{\text{モリブデン量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。試料液分取量 (g)/試料液 (g)

注

(1) 4 けたまで正しくはかり計算する。

(2) 米国オークリッジ国立研究所製、化学純度は高くない。

(3) $^{95}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$, $^{97}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$, $^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$ の 3 種の同位

体比から求められる3個の定量値($\mu\text{g Mo}$)が1回の同位体混合で得られる。各定量値の平均値がより正しいものと考えられる。

9.11.5 備 考

(1) 本法は、共同分析とは別に原研で分類 C, D 合金の分析に用いたものである。

(2) 原研ではモリブデンの同位体比測定法を改良し³⁴⁾、本法の適用を比較的容易にした。改良法は、モリブデンの硫酸溶液にグリセリンなどの有機物を添加し、イオン化までの過程で揮発しやすいモリブデンの酸化物を炭化物あるいは金属状に還元するもので、これにより、安定したイオン電流が得られるので、同位体比測定の精度が向上する。

(3) グリセリン中のアルカリ、アルカリ土類元素は、フィラメント材料を高温で浸食し、モリブデンイオン電流を不安定にする。イオン交換でその含量を1/10~1/100に低下することができた。

(4) 石英・プラスチック製器具を用いることより空試験値を0.05 $\mu\text{g Mo}$ 程度に抑えることができた。

(5) ニオブ、ジルコニウムはモリブデンより容易にイオン化され、またこれらのイオンが増加している間はモリブデンのイオン電流が極めて不安定となる。イオン源で数時間以上加熱を続ければニオブ、ジルコニウムのイオンは減少するが、分析時間を短縮するには化学分離²²⁾を行う方がよい。

(6) 本法によるいくつかの標準試料の分析例を示す。

		% Mo	
試料及び表示値		$\bar{x} \pm \sigma$	(n)
JAERI-R4	4.51	$4.50 \pm 0.04_{8}^{**}$	(6)
共通試料 H	4.47*	$4.49 \pm 0.04_{3}$	(6)
JAERI-R9	9.10	$9.01 \pm 0.05_{5}$	(12)
共通試料 F	9.11*	$9.05 \pm 0.04_{8}$	(6)
NBS 168	3.95	$3.95 \pm 0.05_{8}$	(6)
NBS 349	4.04	$4.11 \pm 0.04_{0}^{**}$	(6)
NBS 1160	4.35	$4.35 \pm 0.03_{5}$	(6)
NBS 1203	3.01	$2.98 \pm 0.02_{4}$	(6)
NBS 1204	4.28	$4.28 \pm 0.02_{5}$	(6)

* 他法による共同分析平均値。

** α -ベンゾインオキシム沈殿分離。他は非分離。

10. 銅 (Cu)

10.1 ☆☆☆DDTC 抽出光度法 (JIS G1281-1973)

10.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理後クエン酸存在下アンモニアアルカリ性とし、EDTAでニッケル、マンガンなどをマスキングして銅のDDTC錯体を生成させる。四塩化炭素で抽出し、430nmの吸光度を測定する。

10.1.2 備 考

鉄鋼協会の共同分析(分類A合金)では2分析所が用いた。当委員会の共同分析では、分類A, B, C, D合金に6分析所(Cのみ5)が用いたが、銅含有率の非常に低い試料があったので(0.01%以下)、若干JIS法を修正した。

(1) JIS法の問題点

ニッケルなどの妨害をEDTAでマスキングしているが、呈色時40mg以上の試料を含むと高値が得られるので試料量に制限があった(20mg以下)。このため、JIS

法の定量下限は0.03%程度と考えられた(原研)。

(2) JIS法のEDTA量と試料量

過剰のEDTAは銅定量の妨害となるので、ニッケル量に応じて適量のEDTAを加えなければならない。JISの材料規格では、銅含有率が1種0.50%、2種0.75%となっており、微量銅は重視されていなかった。そこでEDTA量を一定にし(0.5g)、試料量を0.1gとし、銅含有率0.5~0.8%では1/10量、0.5%以下の時は1/5量を分取するようになっている。

(3) JIS修正法

金材技研が検討した修正案は次のとおりである。

銅含有率0.01%以下ではEDTA量を1.25gに増やし、試料0.1gの分取は行わない。0.01~0.02%の場合はJISどおりのEDTA量とするが試料の分取量を1/10から1/5に増やして定量に余裕を持たせる。

この条件はニッケル含有率を72~74%と仮定のうえ設定されたが、50%程度でも過剰EDTAの銅定量に及ぼす影響はない。

この改善案によれば試料は最大限100mg取れるので、銅の定量下限は0.006%程度となった。

この案は原研で追試し、支持された。

10.2 ☆☆☆ネオクプロイン抽出光度法

10.2.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、クエン酸ナトリウム、塩酸ヒドロキシルアミン存在下、pH 3~4 から銅をネオクプロイン錯体としてクロロホルムに抽出し、460 nm の吸光度を測定する。

10.2.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中の銅の定量に用いられた。

10.2.3 試 薬

(1) 標準銅溶液 (5 $\mu\text{g Cu/ml}$): 金属銅 (99.9% 以上) 0.1000 g を硝酸 (1+2) 10 ml で加熱分解し、引続き加熱して酸化窒素を除去し、冷却後水で 1,000 ml にうすめる (100 $\mu\text{g Cu/ml}$)。これを原液とし、硝酸 (1+100) で正しく 20 倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1。

(3) クエン酸ナトリウム溶液 (2 w/v%): クエン酸ナトリウム (2 水塩) 200 g/l。

(4) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10 w/v%)

(5) ネオクプロイン溶液 (0.05 w/v%): ネオクプロイン 0.5 g をエチルアルコール 1 l に溶かし、褐色びんに保存する。

10.2.4 操 作

(1) 試料 0.1 g をビーカー (300 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 20 ml を加えて加熱分解する。冷却後、メスフラスコに水で洗い移し、標線までうすめ、適量をビーカー (100 ml) に正しく分取する^{注1)}。

(2) この溶液にクエン酸ナトリウム溶液 10 ml と塩酸ヒドロキシルアミン溶液 10 ml を加えてかき混ぜ、アンモニア水 (1+10) 又は塩酸 (1+10) を滴加して pH 3~4 に調節し、分液漏斗 (150 ml) に移し入れ、水で約 70 ml とする。

(3) ネオクプロイン溶液 5 ml を加えて振り混ぜ、クロロホルムを正確に 10 ml 加え、約 1 分間激しく振り混ぜ、静置して 2 層に分離する。

(4) クロロホルム層の水分を除き、その一部を光度計の吸収セルにとり、460 nm における吸光度を測定する。

(5) 検量線^{注2)}から銅量 (μg) を求め、次式から銅含有率を算出する。

$$\text{銅}(\%) = \frac{\text{銅量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 銅として 10~40 μg となるよう分取する。

(2) 検量線の作成: 数個のビーカー (100 ml) に標準銅溶液の各種液量 (銅として 0~40 μg) を分取し、10.2.4 (2) 以降の操作に従って銅量と吸光度との関係を求める。

10.2.5 備 考

(1) 本法はニッケル地金の JIS 分析方法 (JIS H 1151-1973) をもとに志村が検討確立し、提案した。共同分析では分類 A, B, C, D 各合金に 8 分析所が用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示せば、銅 1 μg 当たりの吸光度は 0.0125 であった。空試験液のクロロホルムを対照とした吸光度は 0.010 程度であった。

(3) 銅・ネオクプロイン錯体は pH 3~8 で定量的に抽出されるが、クロムが 5 mg 存在すると pH 5~6 でその沈殿生成のため抽出が不完全となり低値を与えることがわかった。検討の結果 pH 3.5 ではクロム 150 mg が許容できた。

(4) 東芝総研は共同分析で、3.2.4 (A) (9) の溶離液からこの方法で銅を光度定量した。

10.3 ☆☆☆クプロイン抽出光度法³⁵⁾

10.3.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、酒石酸と塩酸ヒドロキシルアミン存在下 pH 5~6 から銅をクプロインのイソアミルアルコール溶液で抽出し、545 nm の吸光度を測定する。

10.3.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中の銅の定量に用いられた。

10.3.3 試 薬

(1) 標準銅溶液 (10 $\mu\text{g Cu/ml}$): 10.2.3 (1) と同様にして作った原液を硝酸 (1+100) で正しく 10 倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1。

(3) 酒石酸溶液 (10 w/v%)

(4) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10 w/v%)

(5) クプロイン (2, 2'-ビキノリル) 溶液: 0.1 w/v% イソアミルアルコール溶液)

10.3.4 操 作

(1) 試料 1.0 g をビーカー (100 ml) にはかり取り、混酸 30 ml^{注1)}を加え、熱板上で加熱分解する。この溶液をメスフラスコ (50 ml) に移し、水で標線までうすめる。この溶液から、適量をビーカーに分取する。

(2) 酒石酸溶液 5 ml, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 5 ml を加え、よくかき混ぜた後、アンモニア水で pH を

5~6 に調節する (試験紙)。

(3) この溶液を分液漏斗 (100 ml) に移し、水で約 50 ml とし、クプロイン溶液 10 ml を加え、1~2 分間振り混ぜる。約 5 分間放置後水相を捨て、有機相を遠沈管に取り、3,000 rpm で 2 分間遠心分離する。静置後この溶液の一部を吸収セルにとり、545 nm の吸光度を測定する。

(4) 検量線の作成: 標準銅溶液 0~7 ml を段階的にビーカーに取り、10.3.4(2)以降の操作を行って銅量と吸光度との関係を求める。

注

(1) 分類 D 合金 (ハステロイ X) の場合は硝酸 1, 塩酸 3 の混酸 30 ml で加熱分解する。

10.3.5 備 考

(1) 本法は原研で検討確立し³⁵⁾, 提案されたもの

で、共同分析では分類 A, B, C, D 各合金に 3 分析所が用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示せば、銅 1 μg 当たりの吸光度は 0.011, 空試験液のイソアミルアルコールを対照にした吸光度は 0.011 であった。

(3) 共同分析終了後に原研で開発し³⁶⁾, 同所が分類 A, B, C, D 各合金の分析に用いた方法にクプロインとブロムフェノールブルー (BPB) を用いる抽出法がある。概要次のとおり。

10.3.4(1)~(3)の操作で得た有機相 (抽出 pH 5.7~5.9) を pH 8.8 の緩衝液で洗浄後 5×10^{-5} M BPB 溶液 (pH 8.8) 10 ml と 5 分間振り混ぜ、次に水 10 ml で洗って過剰の BPB を除き、遠心分離後 605 nm の吸光度を測定する。

検量線の勾配は、銅 1 μg 当たりの吸光度が 0.040 でクプロイン法より約 4 倍大きく、空試験液の吸光度は 0.021 であった。定量範囲 4~16 μg。

11. タングステン (W)

11.1 ☆☆☆エーテル抽出分離 - TPAC・チオシアン酸抽出光度法

11.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸、リン酸を加えて白煙を発生させ、8M 塩酸溶液として一定量を分取する。イソプロピルエーテルで他元素を抽出分離後塩化第一スズでタングステンを還元し、テトラフェニルアルソニウムクロライド (TPAC) とチオシアン酸ナトリウムを加えた後、クロロホルムで抽出し、有機相の 400 nm の吸光度を測定する。

11.1.2 適 用 例

分類 C, D 各合金中のタングステンの定量に用いられた。

11.1.3 試 薬

(1) 標準タングステン溶液 (20 μg W/ml): タングステン酸ナトリウム (2 水塩) 1.794 g を水に溶かして 100 ml にうすめる (1 mg W/ml)。これを原液とし、水で正しく 50 倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1,

(3) 塩化第一スズ溶液: 塩化第一スズ (2 水塩) 20 g を塩酸 (7+3) に溶かして 100 ml とする。

(4) TPAC 溶液 (0.025 M): 1.05 g/100 ml

(5) チオシアン酸ナトリウム溶液 (1.5 M): 24.3 g/200 ml

11.1.4 操 作

(1) 試料 0.1~0.5 g をビーカー (100 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 10 ml を加えて加熱分解する。次に硫酸 (1+1) 10 ml とリン酸 5 ml を加え、引き続き加熱して硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

(2) しばらく放冷した後、塩酸 (7+3) 20 ml を加え、加熱して塩類を溶解する。冷却後メスフラスコ (50 ml) に塩酸 (7+3) で洗い移し、塩酸 (7+3) で標線までうすめる。これより適量を正しく分取して分液漏斗 (100 ml) に移す^{注1)}。

(3) イソプロピルエーテル 20 ml を加え、30 秒間激しく振り混ぜ、静置後下層をビーカー (100 ml) に取る^{注2)}。

(4) 塩化第一スズ溶液 10 ml を加え、沸騰水浴中で 10 分間加熱してイソプロピルエーテルを揮散させ、タングステンを還元する^{注3)}。

(5) 冷却後、塩酸 (7+3) で分液漏斗に洗い移し、

TPAC 溶液 1.5 ml, チオシアン酸ナトリウム溶液 3.0 ml を加えてタングステンを呈色させる^{注4)}。

(6) クロロホルム 20 ml を正しく加え, 1 分間激しく振り混ぜ, 静置後有機相(下層)を乾燥濾紙で濾過し, 空試験液を対照に 400 nm の吸光度を測定する。

(7) 検量線^{注5)}からタングステン量(μg)を求め, 次からタングステン含有率を算出する。

$$\text{タングステン}(\%) = \frac{\text{タングステン量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに, W: 試料はかり取り量(g)

R: 分取比. 分取液量(ml)/メスフラスコ容積(ml)

注

(1) 分取液中のタングステンは 100 μg 程度となるようにすることが望ましい。

(2) 静置後 3 層に分かれた場合は最下層だけをビーカーに取る。またモリブデン含量が多い場合は下層を別の分液漏斗(100 ml)に移し, イソプロピルエーテル 20 ml を加え, 30 秒間激しく振り混ぜて再抽出する。

(3) 揮散させたイソプロピルエーテルの蒸気は, 引火の危険があるので, 熱源に近づけないようにする。

(4) ニオブを含む試料(例えば分類 B, C の合金)では, フッ化カリウム溶液(20 w/v%) 5 ml を加えた後 TPAC 溶液(0.025M) 3 ml を加え, チオシアン酸ナトリウム溶液 3 ml 添加以降の操作を行う。この場合は, 検量線も同様にして作成する。

(5) 検量線の作成: 数個のビーカー(100 ml)に金属鉄 0.2 g をはかり取り, これに標準タングステン溶液 0, 5~20 ml を段階的に正しくはかり取り, 11.1.4(1)以降の操作(分取量 25 ml とする)に従ってタングステン量と吸光度との関係を求める。

11.1.5 備 考

(1) この方法は, 1964 年に Affsprung ら³⁷⁾によって最初に報告され, 1965 年に学振へ検討報告が発表(19 委 7759)されて以来各所で検討された結果 1967 年に学振法となった(19 委 8458)。現在鉄鋼協会共同研究会の化学分析分科会で JIS 化の方向で検討中である。日冶が提案し, 共同分析では分類 C, D 合金に各 3 分析所が用いた。

(2) 上記学振での検討では, 分取液中の妨害元素の許容量は次のとおりである: 鉄 125 mg, クロム 20 mg, ニッケル 10 mg, チタン 1 mg, バナジウム 0.2 mg。また, モリブデンはイソプロピルエーテル抽出 1 回で 1 mg まで(日特の検討), ニオブはフッ化カリウム 1 g の添加で 30 mg までが許容できる(学振 19 委-8885-1969)。

(3) 本法では, モリブデンの除去方法が問題であり, イソプロピルエーテルによる 2 回の抽出でも不十分な場合は更に抽出を繰り返すか, イオン交換分離法で除

去すればよい。なお検討の余地がある。

(4) 検量線の勾配の一例を示せば, タングステン 1 μg 当たりの吸光度は 0.00382 であった。空試験液のクロロホルムを対照とした吸光度は, 0.012 程度であった。

(5) 日スは JAERI-R4, -R9 の分析でイオン交換分離を行った(No. 479)。試料 0.1 g を塩酸 15 ml, 硝酸 3 ml, フッ化水素酸 1 ml で加熱分解し, 蒸発乾固する。フッ化水素酸(1+19)で 20 ml とし, 陰イオン交換カラム(3.2 法と同じもの)に通し, 吸着したタングステンを塩酸(7.2M)-フッ化水素酸(1.3M)溶液 40 ml で溶離する。硫酸(1+1)とリン酸の一定量を加え(R4 は各 1 ml, R9 は各 5 ml), 蒸発乾固, 王水処理, 硫酸白煙処理の操作を行う。塩酸(2+1)で 50 ml にうすめ, その 10 ml を分取して, 定量する。定量法は 11.1 法と大同小異であるが, 吸光度の測定波長は 406 nm, タングステン 1 μg 当たりの吸光度は 0.0038, 空試験液の吸光度は 0.002 であった。

11.2 ☆☆沈殿分離-チオシアン酸光度法

11.2.1 要 旨

試料にニオブを加え, 王水, 過塩素酸及びフッ化水素酸で分解し, 過塩素酸の白煙を発生させた後, 塩酸, 亜硫酸ナトリウム, タンニン酸を加えて煮沸し, タングステンをニオブと共沈させ分別する。沈殿を硝酸, 過塩素酸, 硫酸, リン酸の混酸で分解し, 塩化第一スズでタングステンを還元後シュウ酸アンモニウムとチオシアン酸アンモニウムを加えてタングステンのチオシアン酸錯体を生成させ, 400 nm の吸光度を測定する。

11.2.2 適 用 例

分類 C, D 合金中のタングステンの定量に用いられた。

11.2.3 試 薬

(1) 標準タングステン溶液(1.00 mg W/ml): 11.1.3(1)の原液と同じ。

(2) ニオブ溶液(5 mg Nb/ml): 金属ニオブ 5 g を白金皿にはかり取り, 硝酸 20 ml を加え, フッ化水素酸を滴加して分解し, 冷却後フッ化水素酸(1+10)で 1 l とする。

(3) 亜硫酸ナトリウム溶液(10 w/v%): 無水物。使用の都度調製する。

(4) タンニン酸溶液(1 w/v%): 使用の都度調製する。

(5) 洗浄液: 塩酸(1+100) 1 l に(4)のタンニン酸溶液 10 ml を加える。使用の都度調製する。

(6) 混酸: 水, 過塩素酸, リン酸, 硫酸各 1 容を混合する。

(7) 塩化第一スズ溶液 (7w/v%): 塩化第一スズ (2水塩) 35g を塩酸 500ml に溶かす。使用の都度調製する。

(8) チオシアン酸アンモニウム溶液 (20w/v%): 使用の都度調製する。

11.2.4 操 作

(1) 試料 1.0g をビーカー (300ml) にはかり取り、ニオブ溶液 1ml^{注1)}を加えた後王水 30ml を加え、時計皿で覆い加熱分解する。過塩素酸 30ml とフッ化水素酸 1ml を加え、引き続き加熱して過塩素酸の白煙を発生させ、クロムを酸化後更に 5~10 分間強熱する。

(2) 冷却後水約 50ml を加えて塩類を溶かし、塩酸 (1+1) 10ml を加え、水で約 100ml とする。この溶液に亜硫酸ナトリウム溶液 20ml を加えて振り混ぜた後タンニン酸溶液 10ml 及び沓紙 (6種) の小片を加え、加熱して約 5 分間煮沸する。約 30 分間放置後沓紙パルプ (6種沓紙を水中で細かく碎いて調製する) を用いて沓過し、洗浄液で 5~6 回洗う。

(3) 沈殿を沓紙パルプと共に元のビーカーに移し、混酸 20ml と硝酸 30ml を加え、加熱して沓紙などを分解し^{注2)}、引き続き加熱して過塩素酸を除去し、更に 1~2 分間強熱する。冷却後水約 50ml を加えて振り混ぜ、流水中で室温まで冷却し、水でメスフラスコ (100ml) に移し入れ標線までうすめる。

(4) この溶液の 5ml^{注3), 注4)}をあらかじめ乾燥してあるメスフラスコ (100ml) に分取し、塩化第一スズ溶液 40ml を加え、60℃ の水浴中で 10 分間加熱する。シュウ酸アンモニウム溶液 (飽和) 20ml を加えて振り混ぜ、流水中で 15~25℃ に冷却後チオシアン酸アンモニウム溶液 10ml を加え、水で標線までうすめ、15~25℃ の水浴中で 10 分間放置する。

(5) この溶液の一部を取り、水を対照に 400nm の吸光度を測定する^{注5)}。

(6) 検量線^{注6), 注7)}からタングステン量 (mg) を求め、次式からタングステン含有率を算出する。

$$\text{タングステン (\%)} = \frac{\text{タングステン量 (mg)}}{W \times R \times 10^3} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) ニオブが 5mg 以上存在する場合は加える必要はない。

(2) 沓紙が炭化した場合は硝酸を適宜滴加して分解する。

(3) タングステン含有率が 0.25% 以下の場合は 20ml^{注4)}をビーカー (100ml) に分取し、加熱して 5ml 以下になるまで蒸発し、冷却後塩化第一スズ溶液 40ml で

あらかじめ乾燥してあるメスフラスコ (100ml) に移す。

(4) 分取液中にモリブデン 0.25mg, バナジウム 0.02mg までは共存しても差し支えない。それ以上共存する場合は試料液を適宜分取して定量し^{注8)}、補正する必要がある。ニオブ及びタンタルはそれぞれ 3mg, チタンは 0.5mg 共存しても影響はない。

(5) 20 分以内に吸光度を測定する必要がある。

(6) 検量線の作成: 標準タングステン溶液 0~20ml を数個のビーカー (300ml) に段階的に分取し、混酸 20ml を加え、加熱して過塩素酸を除去した後更に 1~2 分間強熱する。以下、11.2.4(3)の、冷却後水約 50ml を加えて振り混ぜ、以降の手順に従って操作し、タングステン量と吸光度との関係を求める。

(7) 補正線の作成: 標準モリブデン溶液 (10mg Mo/ml) 0~10ml と標準バナジウム溶液 (1mg V/ml) 0~20ml をそれぞれ数個のビーカー (300ml) に段階的に分取し、混酸 20ml を加え、加熱して過塩素酸を除去した後更に 1~2 分間強熱する。以下、11.2.4(3)の、冷却後水約 50ml を加えて振り混ぜ、以降の手順に従って操作し、モリブデン量又はバナジウム量と吸光度との関係を求める。

11.2.5 備 考

(1) 本法は鉄及び鋼中のタングステン定量方法 (JIS G 1220-1969) の問題点を検討し、0.05% 程度 (下限) まで定量できるよう日特で改良したものである^{注9)}。共同分析では分類 C, D 合金に各 2 分析所が用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示すと、タングステン 1mg 当たりの吸光度は 0.62 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は 0.020 程度であった。

11.3 ☆☆☆イオン交換分離 - ジチオール抽出光度法

11.3.1 要 旨

試料を塩酸、過酸化水素、フッ化水素酸で分解し、蒸発した後 1M フッ化水素酸に溶解し、陰イオン交換カラムを通してタングステンなどを吸着させ、9M 塩酸-2.5M フッ化水素酸で溶離する。溶出液を硫酸と白煙処理し塩化第一スズを加えて加熱し、タングステンを還元した後亜鉛ジチオールを加え、酢酸ブチルで抽出し、645nm の吸光度を測定する。

11.3.2 適 用 例

分類 C, D 合金中のタングステンの定量に用いられた。分類 C 合金の分析操作は若干簡略化できる^{注1)}。

11.3.3 試薬及び器具

(1) 標準タングステン溶液 (100 µg W/ml): 11.1.3 (1) の原液を使用の都度正しく 10 倍にうすめる。

(2) 鉄溶液: タングステン及びモリブデン含量が無視できる程度の鉄 0.2 g を 11.3.4(1)と同様に分解し、硫酸(1+1) 8 ml, リン酸(1+1) 8 ml, 過塩素酸数滴を加えて白煙が発生するまで蒸発し、更に加熱を続けて過塩素酸を除去する。放冷後硫酸(1+3)で 100 ml にうすめる。

(3) 亜鉛ジチオール溶液: 水酸化ナトリウム 5 g を水 50 ml に溶かし、500 ml にうすめ、亜鉛ジチオール 1 g を加えて振り混ぜる。冷所に保存すれば数日間は無効である。使用直前にこの 125 ml にチオグリコール酸 2 ml を加え、数分間放置後濾過する。

(4) 塩化第一スズ溶液: 塩化第一スズ(2水塩) 100 g に塩化第二銅 5 mg と塩酸(1+1) 400 ml を加えて加熱溶解し、冷却後塩酸(1+1)で 500 ml にうすめる。

(5) 陰イオン交換カラム: 2.4.3(7)と同じ。

11.3.4 操 作

(1) 試料 0.1 g をテフロンビーカーにはかり取り、塩酸 5 ml, フッ化水素酸 3 ml を加えてポリエチレン時計皿で覆い、過酸化水素水 4~5 ml を 1 ml ずつに分けて加えながら加熱分解する。時計皿を水で洗い、0.5 ml 以下となるまで蒸発濃縮する。これにフッ化水素酸(1+24) 10 ml を加える。

(2) 陰イオン交換カラムを通し、フッ化水素酸(1+24) 5 ml ずつで 3 回ビーカーを洗い、その都度カラムに流す。更にフッ化水素酸(1+24) 20 ml をカラムに流す。これまでの流出液は不要である。

(3) 塩酸-フッ化水素酸(75+10+15) 40 ml を流し、流出液はテフロンビーカー(100 ml)に受け、硫酸(1+1) 2 ml^{注1)}を加え、白煙が発生するまで蒸発する。放冷後器壁を水洗し、再び白煙が発生するまで蒸発する。放冷後水を加えてメスフラスコ(50 ml)に移し入れ、標線までうすめる。

(4) その 5 ml を分液漏斗(100 ml)に分取し、硫酸(1+3) 25 ml, 鉄溶液 5 ml を加え、沸騰水浴中で 15 分間加熱した後、塩酸 50 ml, 塩化第一スズ溶液 5 ml を加えて振り混ぜ、沸騰水浴中に戻す。10 分間加熱した後亜

鉛ジチオール溶液 15 ml を加えて振り混ぜ、再び沸騰水浴中で 10 分間加熱する。冷水中で冷却後、酢酸ブチル 20 ml を正確に加えて 20 秒間振り混ぜ、静置後水相を除去する。

(5) 有機相の吸光度を酢酸ブチルを対照に 645 nm で測定する。

(6) 空試験値^{注2)}を補正し、検量線^{注3)}からタングステン量(μg)を求め、次式から含有率を算出する。

$$\text{タングステン}(\%) = \frac{\text{タングステン}(\mu\text{g})}{W \times 5/50 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量(g)

注

(1) 分類C合金の試料では、イオン交換分離後の流出液に硫酸(1+1) 15 ml を加えて白煙が発生するまで蒸発し、水で分液漏斗に洗い移し、30 ml にうすめる。以下(4)の鉄溶液添加以降の操作に移る。

(2) 試料なしで、同様に処理し、鉄溶液添加以降の操作を行う。

(3) 検量線の作成: 鉄溶液の調製の際に標準タングステン溶液 10 ml を加えたものから 0~5 ml を分取する。これらに鉄溶液 5~0 ml と硫酸(1+3) 25 ml を加え、以下 11.3.4(4)の加熱以降の操作を行い、タングステン量と吸光度との関係を求める。

11.3.5 備 考

(1) 本法は Machlan³⁹⁾らの鋼中のタングステンの定量法の銅、モリブデンの除去操作を陰イオン交換分離に変えたもので、東芝総研が提案し、分類C合金に 2 分析所、D合金に 3 分析所が用いた。

(2) 分類C合金はタングステンの含有率が低いので、試料全量を用いることにした。

(3) イオン交換分離の条件は、9.3 法に準じた。

(4) 検量線の勾配の一例を示すと、タングステン 1 μg 当たりの吸光度は 0.00578、空試験の吸光度は酢酸ブチル対照で 0.005~0.007 であった。

12. バ ナ ジ ウ ム (V)

12.1 ☆☆☆BPHA抽出光度法(JIS G 1221-1969) 修正法)

12.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、過塩素酸で白煙処理をする。過酸化水素でクロムを還元後分取し(1/10)、リン酸を加えて鉄とチタンをマスクングする。銅存在下過マンガ

ン酸カリウムでバナジウムを5価に酸化した後 BPHA・クロロホルム溶液と振り混ぜ、有機相の 530 nm の吸光度を測定する。

12.1.2 適用例

分類 A, B, C, D 各合金中のバナジウムの定量に用いられた。

12.1.3 試薬

(1) 標準バナジウム溶液 (20 $\mu\text{g V/ml}$): メタバナジン酸アンモニウム 1.148 g を温水 200 ml に溶かし、冷却後水で 500 ml にうすめる (1 mg V/ml)。これを原液とし、水で正しく 50 倍にうすめる。

原液の標定は次のようにして行う。

原液 20.0 ml に硫酸 (1+1) 5 ml, リン酸 10 ml 及び水を加えて 200 ml とする。ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムのリン酸溶液 3 滴を加え、振り混ぜて溶液が紫色を呈するようになったら、N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定する。次式からファクターを求める。

$$f = 0.001 \times 1.698 \times V$$

ここに、 f : 原液 1 ml 当たりのバナジウム量 (μg)

V : N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液
使用量 (ml)

(2) 銅溶液 (10 mg Cu/ml): 金属銅 1 g を硝酸で分解し、過塩素酸 20 ml を加えて白煙発生処理を十分に行い、冷却後水で 100 ml にうすめる。

(3) 過マンガン酸カリウム溶液 (0.3 w/v%)

(4) BPHA・クロロホルム溶液: N-ベンゾイルヒドロキシルアミン 0.2 g をクロロホルム 300 ml に溶かし、褐色びんに保存する。数カ月は変色しない。

12.1.4 操作

(1) 試料 0.2~2 g をビーカー (200 ml) にはかり取り、塩酸と硝酸の混酸 (3+1) 20~50 ml を加えて加熱分解した後過塩素酸 15~25 ml を加えて加熱を続け、濃厚な白煙が発生してビーカー内部が透明になってからなお 2~3 分間加熱を続ける。

(2) 放冷後温水 30 ml を加え、過酸化水素水を滴加してクロムを還元した後加熱し 1~2 分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。メスフラスコ (100 ml) にろ過し (5 種 A 濾紙)、濾紙を温水で 3~4 回洗浄し、冷却後水で標線までうすめる。

(3) 正しく 10 ml を分液漏斗 (200 ml) に分取し、銅溶液 1 ml, リン酸 (1+1) 7 ml を加えて振り混ぜながら

過マンガン酸カリウム溶液を、微紅色を呈してから更に 1 滴過剰に加え、1 分間放置してバナジウムを完全に酸化する。

(4) BPHA・クロロホルム溶液 15 ml を加え、次に塩酸 (2+1) 10 ml を加えて過剰の過マンガン酸カリウムを還元し、約 30 秒間振り混ぜて静置する。

(5) 有機相を乾燥濾紙 (5 種 A) を通して吸収セルに取り、530 nm の吸光度を測定する。

(6) 検量線²⁾からバナジウム量 (μg) を求め、次式によりバナジウム含有率を算出する。

$$\text{バナジウム (\%)} = \frac{\text{バナジウム量 (\mu g)}}{W \times 10/100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、 W : 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 検量線の作成: 標準バナジウム溶液 0~5.0 ml を段階的に分液漏斗に取り、水を加えて約 10 ml とし、以下 12.1.4 (3)~(5) の手順に従って操作し、バナジウム量と吸光度との関係を求める。

12.1.5 備考

(1) 本法は、鉄及び鋼の分析方法をもとに検討のうえ日冶から提案された (No. 95)、原研の追試結果 (No. 150) を入れて日冶が修正法 (No. 190) を提出し、更に詳細な検討を加えた方法が同所から提出された (No. 222)。共同分析では、分類 A, C 合金に各 2 分析所、B 合金に 3 分析所、D 合金に 4 分析所が用いた。

(2) 鉄の影響 JIS 法に従って操作すれば、鉄単独の場合は鉄量と共に吸光度は増加し、バナジウムと鉄が共存する場合は鉄量と共に吸光度は減少する。リン酸添加により、少なくとも 200 mg の鉄は許容できた。

(3) チタンの影響 分類 B 合金を JIS 法で定量した場合黄色がかった抽出液が得られることが指摘された。検討の結果、チタン単独では JIS 記載どおり 30 mg までの吸光度は無視できる程度であったが、鉄が共存するとチタン 1 mg でも妨害し、その吸光度もばらついた。リン酸の添加でチタン 5 mg まで許容できるようになった。

(4) 検量線 リン酸を添加する本法では鉄の共存する場合とバナジウム単独の場合の検量線の勾配は一致する。その一例を示すと、バナジウム 1 μg 当たりの吸光度は 0.00664 であった。なお、原研、動燃は BPHA・クロロホルム溶液を 20 ml 用い、例えば原研では 0.00445 という値を得ている。また、空試験の吸光度は無視できる程度であった。

13. コ バ ル ト (Co)

13.1 ☆☆☆ニトロソR塩光度法 (JIS G 1281-1973)

13.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸とリン酸の混酸を加えて加熱し白煙を発生させる。水で一定容にうすめ、その一部を分取し、酢酸ナトリウム及びニトロソR塩を加え、加熱してコバルトを呈色させ、次に硝酸を加えて鉄などの影響を除いて一定容とする。試薬の添加順序だけを変えてコバルトの呈色を抑えた溶液を対照に530nmの吸光度を測定する。

13.1.2 備 考

鉄鋼協会の共同分析(分類A合金)では4分析所、当委員会の共同分析ではA、B合金に各1分析所、C合金に7分析所、D合金に14分析所が用いた。合金種によりこのように使用例の差があるのは試料のコバルト含有率の差によるものであった。すなわち本法の定量範囲(銅0.1%以上)に対し、JAERI-R6(A)、-R1、-R2(B)の銅含有率は0.1%あるいはそれ以下であった。

13.2 ☆☆MIBK抽出・クペロン沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法

13.2.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解後、過塩素酸白煙処理し、塩酸蒸気を吹き込んでクロムを揮散除去する。鉄、モリブデンをメチルイソブチルケトン(MIBK)で抽出除去し、次にニオブ、チタン、タングステンなどをクペロンで沈殿分離した後、塩酸溶液からコバルトをチオシアン酸錯体としてMIBKに抽出してニッケルなどの共存元素から分離する。有機物を分解後、再びコバルトのチオシアン酸錯体をMIBKに抽出し、625nmの吸光度を測定する。

13.2.2 適 用 例

分類A、B各合金中のコバルトの定量に用いられた。また備考(4)の方法がC合金の分析に用いられた。

13.2.3 試 薬

(1) 標準コバルト溶液(10 μ g Co/ml): 金属コバルト(99.6%以上)0.2500gを硝酸(1+1)20mlに加熱分解し、冷却後水で正しく500mlにうすめる(0.5mg Co/ml)。これを原液とし、水で正しく50倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸1, 硝酸1, 水1。

(3) クペロン溶液(9w/v%): 使用の都度調製する。

(4) チオシアン酸アンモニウム溶液(8M): チオシアン酸アンモニウム609gを水に溶かして1lとする。

(5) 洗浄液A: チオシアン酸アンモニウム溶液(8M)15容, フッ化アンモニウム溶液(20w/v%)14容, 塩酸(5+1)1容の割合で混合する。

(6) 洗浄液B: チオシアン酸アンモニウム溶液(8M)15容, 水14容, 塩酸(5+1)1容の割合で混合する。

13.2.4 操 作

(1) 試料0.1~1.0gをビーカー(300ml)にはかり取り^{注1)}、時計皿で覆い、混酸20mlを加えて加熱分解する。

(2) 過塩素酸20mlを加えて加熱濃縮し、過塩素酸の白煙を発生させてクロムを酸化しながら塩酸蒸気を吹き込んでクロムを揮散させ、更に加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

(3) 冷却後、塩酸(2+1)15mlを加えて塩類を溶かし、分液漏斗(100ml)に移し入れ、ビーカー壁を塩酸(2+1)で洗って加える。

(4) MIBK 20mlを加えて1分間激しく振り混ぜ、静置後、下層(水相)を別の分液漏斗(100ml)に移し入れる。有機相を塩酸(2+1)5mlで洗い、下層をさきの分液漏斗(100ml)に加える。再びMIBK 20mlを加えて1分間激しく振り混ぜ、静置後下層をコニカルビーカー(200ml)に取る^{注2)}。

(5) 約3分間、穏やかに煮沸してMIBKを追いついた後、硝酸20ml、過塩素酸5mlを加えて加熱し、有機物を分解した後過塩素酸の白煙を発生させ、乾固近くまで濃縮する。

(6) 冷却後塩酸20mlを加え、水25mlを時計皿を洗いながら加えた後振り混ぜ、流水中で冷却後クペロン溶液20mlを加えて振り混ぜ、生成した沈殿を少量の沱紙パルプを付けた沱紙(5種C)で沱過し、塩酸(1+2)

で5~6回洗浄する。

(7) 汚液及び洗液をビーカー (300 ml) に受け、硝酸 20 ml, 過塩素酸 5 ml を加え、時計皿で覆い、加熱して有機物を分解した後、更に加熱を続けて乾固する^{注3)}。

(8) 塩酸 (5+1) を適当量加え^{注4)}、少し加熱して乾固物を溶解し^{注5)}、冷却後少量の水で時計皿及びビーカー壁を洗いながら分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、チオシアン酸アンモニウム溶液 15 ml を加え、水で 30 ml とする^{注6)}。

(9) MIBK 30 ml を加え、1 分間激しく振り混ぜた後静置し、下層を捨てる。次に、洗浄液 A 10 ml を加えて 30 秒間振り混ぜ、静置後下層を捨てる。続いて洗浄液 B 5 ml を加えて約 10 秒間振り混ぜ、静置後下層を捨て、もう一度洗浄液 B 5 ml を加えて同じ操作をする。

(10) MIBK 層をビーカー (300 ml) に取り、水 30 ml を加えた後、沸騰水浴上の蒸気で加熱し^{注7)}、MIBK が無くなるまで蒸発させる。次に少量の水でビーカー壁を洗い、時計皿をかぶせて熱板上で穏やかに 3~4 分間煮沸する。

(11) 熱板からおろして 70~80°C になるまで放冷した後、硝酸を少量ずつ加えて MIBK, チオシアン酸塩などを分解する^{注8)}。

(12) 硝酸を加えても激しい反応が起こらなくなった後、硝酸 20 ml, 過塩素酸 10 ml を加えて加熱し、過塩素酸の白煙を 1~2 分間発生させる。放冷後少量の水でビーカー (100 ml) に移し入れ、時計皿をかぶせて再び加熱を続け、硫酸の白煙が発生し始めたら加熱を止めて放冷する。次に、時計皿を少量の水で洗って取り除いた後、穏やかに加熱濃縮し、再び硫酸の白煙が発生し始めたら強く加熱して硫酸を蒸発させ、完全に乾固する。

(13) 塩酸 (5+1) を正確に 1 ml 加え、時計皿をかぶせて少し加熱し、乾固物を溶解する^{注9)}。冷却後少量の水で分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、チオシアン酸アンモニウム溶液 15 ml を加えて混合し、できるだけ正確に水で 30 ml とする^{注6)}。塩化第一スズ (2 水塩)^{注10)} 1 g 及び MIBK 10 ml を正確に加えた後、1 分間激しく振り混ぜる。

(14) 静置後下層を捨て、有機相の一部を脱脂綿を通して吸収セルに取り、625 nm の吸光度を測定する。

(15) 検量線^{注11)}からコバルト量 (μg) を求め、次式からコバルト含有率を算出する。

$$\text{コバルト (\%)} = \frac{\text{コバルト量 (\mu g)}}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 試料はかり取り量 (0.1~1.0 g) を適当に変えて 200 μg 程度のコバルトを取ることが望ましい。

(2) 鉄の含有量が少ない場合には MIBK 抽出分離は 1 回でもよい。

(3) この時の過塩素酸残量はできるだけ少なくする方法がよい。ただし、分類 C 合金のようにアルミニウムを多く含む試料の場合には備考 (3) に従う。

(4) 乾固物の量に応じて塩酸 (5+1) の添加量を変える。備考 (6) 参照。乾固物は主としてニッケルであるから、ニッケル量に応じて添加量を変えればよい (Ni < 0.25 g では 2 ml, 0.25~0.55 g で 3 ml, 0.55~0.75 g で 4 ml)。

(5) ニッケル量が多い場合、過塩素酸の残量が多いと塩が析出して溶解しないが、少量の水を加えると溶ける。

(6) 分液漏斗の 30 ml の位置に印を付けておくといよい。液量が多くなるようであればチオシアン酸アンモニウム溶液でビーカー壁を洗う。

(7) 換気を十分に行えば熱板上で加熱することも可能である。ただし、この場合には突沸を防ぐために沸騰石を入れて加熱する。

(8) 分解反応は急激に進行するので、硝酸の添加量が多すぎると液がビーカーから溢れ出ることがある。また、有害なガスが発生するので、十分換気する必要がある。

(9) 塩酸濃度は吸光度に大きく影響するので、あまり長く加熱して塩酸が揮散しないように注意する (80°C, 30 秒間程度)。

(10) 塩化第一スズは古いものを用いると呈色液が濁ることがあるので、新しく結晶の透明なものを用いる。

(11) 検量線の作成: 数個のビーカー (300 ml) に標準コバルト溶液 0, 10~30 ml を正しくはかり取り、時計皿で覆い、13.2.4(1) の混酸の添加以降の操作に従ってコバルト量と吸光度との関係を求める。

13.2.5 備考

(1) 本法は、鉄鋼中及びニッケル中の微量コバルト定量方法 (学振 19 委 5322-1959, 学振 19 委 5641-1959) を耐熱合金の分析に応用すべく、日中で検討確立したものである。共同分析では分類 A, B 合金に 2 分析所が用いた。また備考 (4) の方法で C 合金を日スが分析した。

(2) 本法は耐熱合金中に含まれるほとんどの共存元素を分離除去した後コバルトを呈色させるので、分析操作が長くなりの熟練を要する反面、共存元素の影響が少なく、空試験値も低い。したがって、日常分析法には適しないが、分析精度は良好である。

(3) コバルトの定量範囲はおおよそ 10~300 μg , 最大限 1 g の試料を取ることができる。

(4) 分類 C 合金の分解には、塩酸 5, 硝酸 1 の割合の混酸を用いる。また、この場合にはアルミニウムの含有量が多いので、13.2.4(7)において、過塩素酸をあまり完全に揮散させると不溶性のアルミニウムの沈殿が生じ、定量値に負誤差を与えることがある。したがってこの場合には、過塩素酸残量をおおよそ 3~4 ml とし、塩酸

(5+1) 1 ml を加えて乾固物を溶解する。これを分液漏斗 (200 ml) に移し入れ、チオシアン酸アンモニウム溶液 30 ml を加え、水で全量を 60 ml とした後、MIBK 60 ml を加え、1 分間激しく振り混ぜてコバルトを有機相に抽出する。以下、本文と同じく操作する。

(4) 本法はコバルトとチオシアン酸塩の反応によって生じる錯体を MIBK に抽出すると抽出液が青色を呈することを利用している。ただし、この時の呈色が水溶液中の酸の濃度によって影響されるので、これを一定にするために、あらかじめ大部分の共存元素を分離、除去している。本法操作に従えば、ニッケル 0.75 g, クロム 0.2 g, 鉄 0.1 g, ニオブ 20 mg, チタン 30 mg, モリブデン 45 mg, アルミニウム 62 mg, マンガン 20 mg が同時に共存してもそのほとんどが分離、除去され、分析結果に影響しない。

(5) 一部のアルミニウム (10%) 及びマンガン (10~15%) はコバルトと共に抽出される。このうちアルミニウムは有機相を洗浄液 A で洗うことにより大部分が除去され、マンガンは除去されないが残量が少ないので影響は無視できる。

(6) コバルト・チオシアン酸錯体は、塩酸濃度 0.2~1.5 N, 過塩素酸残量 2 ml 以下 (30 ml 中) の範囲内であれば MIBK でほぼ 100% 抽出される (ただし、抽出液の吸光度は酸濃度が増すにつれて減少する) ので、1 回目のチオシアン酸-MIBK 抽出においては、それほど正確に酸濃度を一定にする必要はない。しかし、酸濃度が高くなるにつれて有機相に抽出される他のチオシアン酸塩の量が増し、後にこれを硝酸で分解する際に激しい反応が起こる。したがって乾固物の溶解に用いる塩酸 (5+1) の量は乾固物の量に応じて段階的に増し、水相の遊離酸濃度をほぼ一定になるようにするのがよい。

(7) 13.2.4 (12) における硫酸は、MIBK に抽出されたチオシアン酸塩が硝酸と過塩素酸によって分解されて生じたものと考えられる。

(8) 塩化第一スズは微量鉄の呈色を防ぐために加える。吸光度に影響を与えるので正確に加える必要がある。

(9) 検量線の勾配の一例を示せば、コバルト 1 µg 当たりの吸光度は 0.0025 であった。空試験液の吸光度は水対照で 0.002 程度であった。

13.3 ☆☆☆ニトロソ R 塩抽出光度法

13.3.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸、リン酸の混酸を加えて白煙処理をした後、クエン酸ナトリウム存在下 pH 6.5 でコバルトのニトロソ R 塩錯体を生成させる。希硫酸を加えてコバルト以外の錯体を分解した後、トリ-n-オクチルアミン (TOA)-クロロホルムで抽出し、550 nm の吸光度を測定する。

13.3.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中のコバルトの定量に用いられた。

13.3.3 試 薬

(1) 標準コバルト溶液 (10 µg Co/ml): 金属コバルト (99.9% 以上) 0.500 g を塩酸 20 ml に加熱分解し、冷却後水で 1,000 ml にうすめる (0.5 mg Co/ml)。これを原液とし、水で正しく 50 倍にうすめる。

(2) 混酸 A: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1。

(3) 混酸 B: 硫酸 3, リン酸 3, 水 14。

(4) クエン酸ナトリウム溶液 (20 w/v%)

(5) 水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%)

(6) ニトロソ R 塩溶液 (0.2 w/v%)

(7) TOA-クロロホルム: TOA 5 ml とクロロホルム 95 ml を混合する。

(8) 鉄溶液 (10 mg Fe/ml): 金属鉄 1.00 g を塩酸 10 ml と過酸化水素水 5 ml で分解し、約 8N 塩酸酸性溶液から鉄を MIBK に抽出する。抽出液を蒸発濃縮し、硝酸で MIBK を分解し、混酸 B 40 ml を加え、加熱して白煙を発生させる。冷却後、水でメスフラスコに移し 100 ml とする。

13.3.4 操 作

(1) 試料 0.1~0.5 g をビーカー (200 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 A 15 ml を加えて加熱分解した後混酸 B 20 ml を加え、引き続き加熱して白煙を発生させる。冷却後水で塩類を溶かし、メスフラスコ (100 ml) に水で洗い移し、標線までうすめ、このなかから正しく 10 ml をビーカー (200 ml) に分取する^{注1)}。

(2) クエン酸ナトリウム溶液 20 ml を加え、水で約 80 ml とし、水酸化ナトリウム溶液を滴下し、pH メーターを用いて pH を 6.5±0.5 に調節する。

(3) ニトロソ R 塩溶液 10 ml を加え、70~75°C の水浴中でときどきかき混ぜながら約 30 分間加温した後、硫酸 (1+1) 5 ml を加え、更に 1 分間かき混ぜながら加温し、室温まで冷却する。

(4) 分液漏斗 (200 ml) に少量の水で移し入れ、TOA-クロロホルム 10 ml を正しく加え^{注2)}、30 秒間激しく振り混ぜ、静置する。

(5) 有機相を乾燥濾紙 (5 種 A) で濾過し、溶液の一部を吸収セルにとり、550 nm の吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注3)}からコバルト量 (µg) を求め、次式からコバルト含有率を算出する。

$$\text{コバルト (\%)} = \frac{\text{コバルト量 (\mu g)}}{W \times 10/100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 硫酸白煙処理後水で塩類を溶解したとき二酸化

ケイ素その他の不溶解残さを認めた場合は、汙過する(5種A)。分取量はコバルト量として20 μ g程度であることが望ましい。

(2) コバルト含有率0.1%以上の場合、TOA-クロロホルム20mlを用いる。

(3) 検量線の作成：鉄溶液から鉄として10~50mgを数個のビーカー(200ml)にはかり取り、これに標準コバルト溶液0~5mlを段階的に正しく加え、13.3.4(2)以降の手順に従って操作し、コバルト量と吸光度との関係を求める。備考(6)参照。

13.3.5 備考

(1) 本法は、コバルトのニトロソR塩錯体が塩化トリオクチルメチルアンモニウム-クロロホルムに抽出されること⁴⁰⁾に着目し、住金で7種類の高分子アミン抽出剤を検討した結果確立したものである(学振19委9416)。更に耐熱合金分析法として検討のうえ同所から提案された。共同分析では、分類A合金に7分析所、B合金に9分析所、C合金に4分析所、D合金に1分析所が用いた。

(2) コバルトの定量範囲は1~50 μ gで、呈色液中最大限0.05gの試料を取ることができる。

(3) コバルト・ニトロソR塩錯体生成時のpHは、鉄50mg共存した場合には、pH5~7で一定値を示す。呈色液中ニッケル、クロム(Ⅲ)は各50mg、タングステン10mg、マンガン、銅、チタン、スズは各1mg、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、鉛、亜鉛は各0.5mgが共存しても影響はなかった。

(4) ニトロソR塩溶液の添加量は、鉄15mg-ニッケル35mg及び鉄50mg-ニッケル10mgが共存している場合、5ml以上で一定の吸光度が得られた。錯体の生成は、室温放置なら60分間以上を要するが、70~75℃に加熱すれば30分間で一定の吸光度が得られた(水溶液量40~100ml)。

(5) コバルト以外の金属錯体の分解は、塩酸、硝酸、硫酸いずれを用いても可能であるが、硝酸ではコバルト錯体がTOA-クロロホルムに全く抽出されなくなり、塩酸もその量に比例して抽出率が低下する傾向がある。硫酸の場合はこれらの影響は全く認められず1N酸性としてもコバルト錯体は分解されず定量的に抽出される。なお他金属錯体の分解は、硫酸(1+1)5mlを添加した場合30秒後には完了する。

(6) 検量線は鉄共存量により若干の違いがあるので(コバルト20 μ gで鉄10mg共存時の吸光度0.2程度が鉄50mg共存で0.03程度低くなる)、試料はかり取り量が少ない場合は、作成した検量線と同量になるように鉄溶液を加えて補正すればよい。検量線の勾配の一例を示せば、コバルト1 μ g当たりの吸光度は0.015であった。空試験液の吸光度は0.04程度であった。

13.4 ☆☆☆ α -ニトロソ- β -ナフトール抽出光度法⁴¹⁾

13.4.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、クエン酸存在下pH3~4でコバルトの α -ニトロソ- β -ナフトール錯体を生成させ、ベンゼンに抽出する。塩酸、水、水酸化ナトリウム溶液、水酸化ナトリウム-ヒドロキシルアミン溶液で順次洗浄後有機相の410nmの吸光度を測定する。

13.4.2 適用例

分類A, B, C, D各合金中のコバルトの定量に用いられた。

13.4.3 試 薬

(1) 標準コバルト溶液(2 μ g Co/ml): 金属コバルト(99.5%以上)0.100gを硝酸(1+1)20mlに加熱分解し、冷却後水で1,000mlにうすめる(100 μ g Co/ml)。これを原液とし、水で正しく50倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸1, 硝酸1, 水1。

(3) クエン酸溶液(2M): クエン酸(1水塩)420g/l。

(4) α -ニトロソ- β -ナフトール溶液(2×10^{-2} M): 粉末1.732gを0.1N水酸化ナトリウム溶液250mlに溶かし、汙過(5種A)後水で500mlとする。

(5) 水酸化ナトリウム溶液(10M, 1M)

(6) 水酸化ナトリウム-ヒドロキシルアミン溶液: 水酸化ナトリウム溶液(1M)100mlと塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10w/v%)10mlを使用直前に混合する。

13.4.4 操 作

(1) 試料0.1~0.5gをビーカー(100ml)にはかり取り、時計皿で覆い、混酸30mlを加えて加熱分解する。冷却後メスフラスコに水で洗い移し標線までうすめ、適量を正しく分取する^{注1)}。

(2) クエン酸溶液25ml、 α -ニトロソ- β -ナフトール溶液15mlを順次加えた後水で70mlとする。次に、水酸化ナトリウム溶液(10M)を滴加し、pHメーターを用いてpHを3~4に調節後塩酸10mlを加える^{注2), 注3)}。

(3) 室温まで冷却後分液漏斗(200ml)に水で洗い移し100mlとする。ベンゼン20mlを正しく加え、1分間激しく振り混ぜ、静置後水相を捨てる。

(4) 塩酸20mlを加え、1分間振り混ぜて有機相を洗浄し、水相を捨てる。次に、水5mlと軽く振り混ぜて水相を捨て、更に、同様にして水酸化ナトリウム溶液(1M)、水酸化ナトリウム-ヒドロキシルアミン溶液各20mlと順次1分間ずつ振り混ぜる。

(5) 有機相を硫酸ナトリウム(無水)1gを入れた三角フラスコに取り、空試験液を対照に410nmの吸光度を測定する。

(6) 検量線⁽⁴⁾からコバルト量 (μg) を求め、次式からコバルト含有率を算出する。

$$\text{コバルト}(\%) = \frac{\text{コバルト量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、 W : 試料はかり取り量 (g)

R : 分取比. 分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 試料はかり取り量 (0.1~0.5 g), メスフラスコ (100 又は 200 ml) 及び分取量 (5 ml 以上) を適当に変えて 20 μg 程度のコバルトを取ることが望ましい。

(2) 溶液が着色しているので pH メーターを用いるのが便利である。

(3) 中和の際発熱が激しいと α -ニトロソ- β -ナフトールが分解するので、50°C 以上にならないように注意する。

(4) 検量線の作成: 数個のビーカー (100 ml) に標準コバルト溶液 0, 10~30 ml を正しくはかり取り, 13.4.4(2) 以降の操作に従ってコバルト量と吸光度との関係を求める。

13.4.5 備 考

(1) 本法⁽⁴⁾は、沢田ら⁽²⁾のジルコニウム及びジルコニウム合金中のコバルトの定量法を、耐熱合金の分析に

応用すべく原研で検討確立したものである。共同分析では分類 A 合金に 6 分析所, B 合金に 7 分析所, C 合金に 4 分析所, D 合金に 2 分析所が用いた。

(2) コバルトの定量範囲は 0.5~40 μg で、最大限 0.5 g の試料をとることができる。

(3) いったん生成したコバルト錯体が非常に安定なことを利用して錯体の塩酸溶液 (約 1.5M) 浸漬と抽出液の塩酸洗浄を行って他金属元素の妨害を除いている。主な元素の許容量は次のとおり: ニッケル 0.4 g 以下, 鉄 0.7 g 以下, クロム 1 g, ニオブ 0.5 g, アルミニウム 1 g, モリブデン 1 g。

(4) α -ニトロソ- β -ナフトールは定量的に抽出され、410 nm に大きな吸収をもつが ($\lambda_{\text{max}}=390 \text{ nm}$), 塩基性溶液による 2 回の洗浄で効果的に除かれる。

(5) 塩酸洗浄に続く抽出液の水洗浄は 2 相の分離に有効である。合計 4 回の洗浄操作を容易にするため、溶剤には水よりも軽いベンゼンを用いた。

(6) 本法を他の分析所が追試したとき抽出液が黒色を呈することがあった (本来橙赤色)。中和熱のため α -ニトロソ- β -ナフトールの一部が酸化されたものと考えられるが、黒色生成物はヒドロキシルアミンの塩基性溶液に容易に逆抽出除去できた。

(7) 検量線の勾配の一例を示せば、コバルト 1 μg 当たりの吸光度は 0.0295 であった。空試験液のベンゼンを対照とした吸光度は 0.018 程度であった。

14. チ タ ン (Ti)

3 分析所が用いた。

14.1 ☆☆☆過酸化水素光度法 (JIS G 1281-1973)

14.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で加熱分解し、過塩素酸を加えて加熱し、過塩素酸の白煙を発生させながら塩酸又は塩化ナトリウムを少量ずつ加えてクロムを揮散除去する。二酸化ケイ素などを分別後、この溶液の 420 nm の吸光度及び過酸化水素を加えて呈色させたときの同波長の吸光度を測定する。

14.1.2 備 考

本法はニッケルクロム鉄合金分析法として分類 A 合金を対象に制定された。鉄鋼協会の共同分析で A 合金に 9 分析所が用いたほか、当委員会でも A 合金, B 合金に各

14.2 ☆クペロン沈殿分離 - 過酸化水素光度法

14.2.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、過塩素酸白煙処理を行ってクロムを酸化し、塩酸を加えてクロムを揮散除去する。塩類を塩酸に溶解し、クペロン塩としてチタンを沈殿させる。沈殿を硫酸と硝酸で分解し、過塩素酸白煙処理を行った後、硫酸、リン酸及び過酸化水素を順次加え、420 nm の吸光度を測定する。

14.2.2 適 用 例

分類 C 合金中のチタンの定量に用いられた。

14.2.3 試 薬

(1) 標準チタン溶液 (100 $\mu\text{g Ti/ml}$): あらかじめ 750°C 以上で強熱し、デシケーター中で乾燥した酸化チタン (99% 以上) 0.1668 g を白金皿 (30 番) にはかり取り、ピロ硫酸カリウム 5 g を加え、加熱して融解する。放冷後、融成物を硫酸 (1+9) を用いて加熱することなく溶解し、硫酸 (1+9) で 1,000 ml にうすめる。

(2) クペロン溶液: クペロン 6 g を冷水 80 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめ、汙過して使用する。使用の都度新しく調製する。

(3) クペロン洗浄液: 水 500 ml に (2) のクペロン溶液 2 ml 及び塩酸 3 滴を加える。

14.2.4 操 作

(1) 試料 0.5 g をビーカー (500 ml) にはかり取り、塩酸 40 ml と硝酸 10 ml を加えて時計皿で覆い、静かに加熱して分解する。分解が終わったならば時計皿を取り除き、過塩素酸 50 ml を加え、加熱して過塩素酸の白煙を発生させ、塩酸を少量ずつ滴加してクロムを塩化クロミルとして揮散し、更に、過塩素酸の濃厚な白煙を十分に発生させて液量が 4~5 ml となるまで蒸発する。

(2) 放冷後、塩酸 20 ml と温水 200 ml を加えて溶解し、過酸化水素水 (1+9) 5 ml を加え、約 5 分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解した後 10°C 以下に冷却し、少量の汙紙パルプを加えて振り混ぜる。

(3) この溶液に、10°C 以下に冷却したクペロン溶液をかき混ぜながら黄色の沈殿が完結するまで滴加し、約 10 分間静置した後、汙紙 (5 種 A) でこし分け、クペロン洗浄液で十分に洗う。

(4) 沈殿を汙紙と共に元のビーカーに移し入れ、硝酸 40 ml、硫酸 10 ml を加え、加熱して有機物を分解した後過塩素酸 30 ml を加え、更に加熱を続けて液量が約 10 ml になるまで蒸発する。

(5) 放冷後、水 30 ml を加えて塩類を溶かし、メスフラスコ (100 ml) に水で移し入れ、標線までうすめる。

(6) この溶液から、チタン量が 3 mg 以下となるようにメスフラスコ (100 ml) に分取し^{注1)}、硫酸 (1+1) 10 ml 及びリン酸 (1+1) 5 ml を加え、冷却した後過酸化水素水 (1+9) 5 ml を加えて水で標線までうすめる。

(7) この溶液の一部を光度計の吸収セルに取り、波長 420 nm 付近の吸光度を測定し、検量線^{注2)}からチタン量 (mg) を求め、次式からチタン含有率を算出する。

$$\text{チタン}(\%) = \frac{\text{チタン量}(\text{mg})}{W \times R \times 10^3} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比、分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 分類 C の合金では 40~50 ml を正しく分取す

る。

(2) 検量線の作成: 数個のメスフラスコ (100 ml) に標準チタン溶液の 0~30 ml を段階的に取り、14.2.4 の硫酸 (1+1) 10 ml 添加以降の操作に従ってチタン量と吸光度との関係を求める。

14.2.5 備 考

(1) 本法は、鉄及び鋼の分析方法 (JIS G 1223-1969) の過酸化水素吸光度法及び同解説の参考法をもとに、現場操業分析に三金桶川工場が用いている方法で、分類 C 合金のように鉄含有率の少ない場合には簡便である。共同分析では同所が C 合金に用いた。

(2) 本法は、分類 A, B 各合金にも適用できるが、鉄が多いのでクペロン沈殿分離にさきだち水銀陰極電解で鉄を除いておいた方がよい。

(3) クロムの揮散は十分に行い、残っても 50 mg 以下となるようにする。

(4) 分類 C 合金に含まれる程度のモリブデン、ニオブは妨害しない。バナジウムはこの合金には妨害するほど含まれていない。少量なら鉄はリン酸でマスクできる。

(5) 検量線の勾配の一例を示せば、チタン 1 mg 当たりの吸光度は 0.120 であった。また、水を対照とした空試験液の吸光度は 0.005 程度であった。

14.3 ☆イオン交換分離 - 過酸化水素光度法

14.3.1 要 旨

試料を塩酸、過酸化水素で分解し、蒸発乾固後 0.5M 塩酸-1.3M フッ化水素酸溶液とし、陰イオン交換カラムを通してチタンなどを吸着させる。3M 塩酸-5M フッ化水素酸でタングステン、モリブデンと共にチタンを溶離する。溶出液を硫酸で白煙処理し、過酸化水素を加え、陽イオン交換カラムを通してチタンだけを吸着させ、希硫酸で溶離して定容とし、410 nm の吸光度を測定する。

14.3.2 適 用 例

分類 C 合金中のチタンの定量に用いられた^{注1)}。

14.3.3 試薬及び器具

(1) 標準チタン溶液 (100 $\mu\text{g Ti/ml}$): 金属チタン (99.5% 以上) 0.100 g を白金皿に取り、硫酸 (1+1) 20 ml を加え、フッ化水素酸を滴加して分解し、白煙まで蒸発する。放冷後水で器壁を洗い、再び白煙まで蒸発する。冷却後硫酸 (1+9) 20 ml を加え、水で 100 ml にうすめる。

(2) 陰イオン交換カラム: 2.4.3(7)と同じ。

(3) 陽イオン交換カラム: 3.2.3(5)と同じ。

14.3.4 操 作

(A) 試料の分解とイオン交換分離

9.9.4(A)と同じ。

(B) チタンの定量

(1) 9.9.4(A)(5)の流出液-2に過酸化水素水(1+1) 1mlを加え、硫酸(1+9)で標線までうすめ、空試験液^{注2)}を対照に420nmの吸光度を測定する。

(2) 検量線^{注3)}からチタン量(mg)を求め、次式からチタン含有率を算出する。

$$\text{チタン}(\%) = \frac{\text{チタン量}(\text{mg})}{W \times 10^3} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量(g)

注

(1) ジアンチピリルメタン光度法を用いれば分類Dにも適用できる。

(2) 試料なしで全操作を行う。

(3) 検量線の作成: 標準チタン溶液 0~20mlを数個のメスフラスコ(50ml)に取り、硫酸(1+9) 20~0mlを加え、以下9.9.4(B)(1)の操作によって吸光度とチタン量との関係を求める。

14.3.5 備考

(1) 本法は東芝総研が分類C合金の分析に用いたものである。

(2) ニオブ、モリブデンが多量に共存すると、それらのペルオキシ錯体の呈色のために妨害されるので、塩酸-フッ化水素酸系の陰イオン交換分離を行って除去した。ただし、9.9で述べたように、モリブデン、タングステンとの分離には、陽イオン交換を併用した。

(3) 検量線の勾配の一例を示すと、チタン1mg当たりの吸光度は0.152であった。なお、空試験の吸光度は水対照で0.004であった。

14.4 ☆☆☆ジアンチピリルメタン光度法

14.4.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸白煙を発生させる。不溶解残さは汙別後硝酸、過塩素酸、硫酸で溶かし、主液に合わせる。一定量を分取し、アスコルビン酸、塩酸及びジアンチピリルメタンを順次加えて呈色させ、385nmの吸光度を測定する。

14.4.2 適用例

分類 A, B, C 各合金中のチタンの定量に用いられた。

14.4.3 試 薬

(1) 標準チタン溶液(100 μg Ti/ml): 750°C 以上で30分間以上強熱しデシケーター中で放冷した酸化チタン0.1670gを石英ビーカー(200ml)にはかり取り、硫酸アンモニウム10g、硫酸15mlを加えて加熱分解し、冷却後硫酸(1+9)で1,000mlにうすめる。

(2) 混酸: 塩酸1, 硝酸1, 水1。

(3) シュウ酸アンモニウム溶液(3w/v%)

(4) アスコルビン酸溶液(10w/v%): 使用の都度調製する。

(5) ジアンチピリルメタン溶液(1.5w/v%): ジアンチピリルメタン15gを水300ml、硫酸(1+1)30mlに溶かし水で1lにうすめる。不溶解残さがあれば汉過し、褐色びんに保存する。

14.4.4 操 作

(1) 試料(2g以下)をビーカー(300ml)にはかり取り^{注1)}、時計皿で覆い、混酸を加えて加熱分解し^{注2)}、硫酸(1+1)を加え加熱を続けて硫酸酸白煙を発生させる。冷却後塩酸(1+1)20mlと水約20mlを加えて塩類を溶解し^{注3)}、汉紙(5種B)を用いて汉過し、温硫酸(1+50)と温水で洗浄する。汉液及び洗液は主液として保存する。

(2) 残さは汉紙と共に元のビーカーに移し、硝酸20ml、過塩素酸5ml、硫酸(1+1)10mlを加えて加熱分解し、硫酸酸白煙を発生させ液量を2~3mlとする。水20mlを加えて塩類を溶解し、不溶解残さがあれば汉紙(5種A)で汉過し^{注4)}、温水で洗浄後さきの主液と合わせ、メスフラスコ(200ml)に入れ水で標線までうすめる。これより5~10mlを正しくメスフラスコ(50ml)に分取する^{注5)}。

(3) アスコルビン酸溶液8mlを加えて振り混ぜ、塩酸(1+1)8ml、ジアンチピリルメタン溶液20mlを加え、水で標線までうすめる。

(4) 20分間放置後、空試験液を対照に385nmの吸光度を測定する。

(5) 検量線^{注6)}からチタン量(μg)を求め、次式からチタン含有率を算出する。

$$\text{チタン}(\%) = \frac{\text{チタン量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量(g)

R: 分取比。分取液量(ml)/メスフラスコ容積(ml)

注

(1) 試料はかり取り量(0.05~2.0g)と分取比を適当に変えて、光度定量には60 μg程度のチタンを取ることが望ましい。定量範囲は5~100 μg。

(2) 混酸及び硫酸の添加量は、試料2gの場合30mlと15ml、1gの場合20mlと10ml、0.1~0.5gの場合10mlと10mlとする。タングステンを含む試料には、硫酸(1+1)添加後リン酸(1+1)5mlを加えた後白煙処理する。

(3) ニオブを含む試料は、シュウ酸アンモニウム溶液40ml添加後、塩酸(1+1)20mlを加えて塩類を溶解する。

(4) 不溶解残が多い場合は、不溶解残を汚紙ごとと白金のつばに入れ、灰化した後硫酸、フッ化水素酸で処理し、ピロ硫酸カリウム約 2g で融解し、水で抽出して主液に合わせる。

(5) 空試験用として別に同量を分取し、ジアンチピリルメタン溶液の添加を省いた操作を行う。

(6) 検量線の作成: 数個のビーカー (300 ml) に金属鉄 0.500 g をはかり取り、これらに標準チタン溶液 0, 2~30 ml を段階的に正しくはかり加える。14.4.4(1)以降の操作に従ってチタン量と吸光度との関係を求める。

14.4.5 備考

(1) 本法は、鉄鉱石中のチタンの定量法 (JIS M 8291-1971, 学振 19 委 8305) を、耐熱合金の分析に応用したもので、日ス、住金から提案された。本稿は住金の処方である。鉄鋼協会の共同分析では分類 A 合金に 1 分析所が、当委員会の共同分析では分類 A, B, C 合金に 11~13 分析所が用いた。

(2) チタン含量が低くモリブデンが多量に存在すると正誤差を生じるのでこのままでは用いられない。分類 D 合金の分析では各所とも定量にさきだち分離を行った。

(3) 残さ処理は、日常作業分析法で多量の試料を処理する際の簡便性から硝酸、過塩素酸、硫酸の混酸で分解する方法を用い、残さの多い場合にはピロ硫酸カリウム融解法を用いるようにした。しかし混酸分解法の場合、呈色液中に微量でも過塩素酸が残っていると濁りを生じるので硫酸白煙を十分に発生させてこれを除いておく必要がある。

(4) リン酸 (1+1) 5 ml の添加でタングステンは 4 mg までは影響がない。

(5) 検量線の勾配の一例を示せば、チタン 1 μg 当たりの吸光度は 0.0057 であった。空試験値は無視できるほど小さかった。

14.5 ☆☆ イオン交換分離 - ジアンチピリルメタン光度法

14.5.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解した後、0.9M フッ化水素酸溶液とし、陰イオン交換カラムを通してチタンを吸着させる。9M 塩酸-0.01M フッ化水素酸溶液でチタンを流出させ、硫酸を加えて蒸発濃縮した後、塩酸、アスコルビン酸、ジアンチピリルメタンを順次加えて呈色させ、390 nm の吸光度を測定する。

14.5.2 適用例

分類 C, D 各合金中のチタンの定量に用いられた。

14.5.3 試薬及び器具

(1) 標準チタン溶液 (10 μg Ti/ml): 金属チタン (99 % 以上) 0.500 g をテフロンビーカー (100 ml) にはかり取り、硫酸 (1+1) 50 ml とフッ化水素酸 5 ml を加えて静かに加熱して分解し、更に白煙が発生するまで加熱を続ける。冷却後、注意して水でメスフラスコ (500 ml) に移し入れ、水で標線までうすめる (1 mg Ti/ml)。これを原液とし、使用の都度、硫酸 (1+20) で正しく 100 倍にうすめる。

(2) チタン溶離液 (9M HCl-0.01M HF): 塩酸 750 ml とフッ化水素酸 0.4 ml に水を加えて 1 l にする。

(3) アスコルビン酸溶液 (10 w/v%): 14.4.3(4)と同じ。

(4) ジアンチピリルメタン溶液 (1.5 w/v%): 14.4.3(5)と同じ。

(5) イオン交換カラム: 9.2.3(8)と同じ。

14.5.4 操 作

(1) 試料^{注1)}をテフロンビーカー (100 ml) にはかり取り、塩酸 20 ml、硝酸 20 ml、硝酸 5 ml を加え静かに加熱して分解する。フッ化水素酸 1 ml を加えて加熱を続け、シラップ状となるまで蒸発濃縮する。次にフッ化水素酸 (1+27) 5 ml を加え、水浴上で加熱して蒸発乾固した後、フッ化水素酸 (1+27) 20 ml を加えて塩類を溶かす。

(2) この溶液をイオン交換カラムに通し、フッ化水素酸 (1+27) 5 ml でビーカーを洗ってカラムに通し、更にこの操作を 2 回繰り返す。カラムから溶液が流出した後、更にフッ化水素酸 (1+27) 40 ml を通す^{注2)}。

(3) 次にチタン溶離液を 5 ml ずつ 3 回カラムに通し、更に 40 ml を通し、溶出液はテフロンビーカー (100 ml) に受ける^{注3), 注4)}。

(4) この溶液に硫酸 (1+1) 2 ml を加え、白煙が発生するまで加熱濃縮し、熱いうちに硝酸 1 滴を加えて有機物を分解する。

(5) 冷却後^{注5)}塩酸 (1+1) 7 ml を加え、水でメスフラスコ (50 ml) に移し入れ、アスコルビン酸溶液 4 ml を加えてよく振り混ぜた後、ジアンチピリルメタン溶液 10.0 ml を加え、水で標線までうすめる。

(6) 約 20 分間放置後、空試験液を対照に 390 nm の吸光度を測定する。

(7) 検量線^{注6)}からチタン量 (μg) を求め、次式からチタン含有率を算出する。

$$\text{チタン}(\%) = \frac{\text{チタン量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 分類 C 合金は 0.1~0.2 g を、分類 D 合金は 0.5

gをはかり取る。

(2) ここで、ニッケル、クロム、鉄、アルミニウム、コバルト、マンガンなどが流出し、バナジウムも一部流出する。

(3) ここで、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどが流出し、バナジウムも一部流出する。

(4) イオン交換カラムは、9.2.4(4)～(6)の操作を行って再使用できる。

(5) 分類C合金の場合は、ここで冷却後、硫酸(1+20)でメスフラスコ(100ml)に移し入れ、硫酸(1+20)で標線までうすめ、その5～10ml(チタンとして100 μ g以下となる量)を正しく分取し、塩酸(1+1)7ml添加以降の手順に従って操作する。

(6) 検量線の作成: 数個のメスフラスコ(50ml)に標準チタン溶液0～10mlを段階的に取り、14.5.4(5)の塩酸(1+1)添加以降の手順に従って操作し、チタン量と吸光度との関係を求める。

14.5.5 備考

(1) 本法は、分類D合金のような微量のチタンの定量を目的として三金で検討確立されたものである。共同分析では同所が分類A, B, C, D各合金に用いたほか原研、東芝総研ではD合金に類似のイオン交換分離法を用いた(備考8参照)。

(2) 本法の分離法はDixonら²¹⁾の系統的イオン交換法(9.2法と同じ)を、定量法はタンタル中のチタンの定量法(JIS H 1693-1969)をもとにしている。

(3) 系統的分離を行っているので、分類A, B, C合金中のチタンにも適用できる。この場合はチタン量が多いので試料はかり取り量を少なくするか、分離した後分取する必要がある。また感度の低い定量法、例えば過酸化水素光度法(14.3)を用いるのもよい。なお、試料はかり取り量が少ない場合は、本法よりも小さなカラム(例えば3.2法)を用いた方が能率よく操作できる。

(4) 本法で使用したチタン溶離液ではジルコニウムも同時に流出するが、分類A, B, C, D各合金中に含まれる程度の量のジルコニウムはチタンの定量に全く妨害しない。

(5) ジアンチピリルメタンによるチタンの呈色は、硫酸の濃度が増大すると減少する。しかし50ml中硫酸(1+1)3mlまでは吸光度に変化はない。

(6) 鉄(III)及びバナジウム(V)は正の誤差を与えるが、アスコルビン酸の添加で妨害を除くことができる。

(7) 検量線の勾配の一例を示せば、チタン1 μ g当たりの吸光度は、0.00615であった。空試験液の水を対照とした吸光度は、0.004程度であった。

(8) 原研でJAERI-R9(分類D合金)の分析に用いた分離法は9.3法の系統的イオン交換法であった。試料0.3gを塩酸3mlと過酸化水素水3mlで加熱分解し、

0.9M フッ化水素酸溶液として陰イオン交換カラムに通し、9M 塩酸-3.8M フッ化水素酸でチタンを溶出させた。この方法ではチタンにタングステン(1.5mg)が伴い、呈色の際濁りを生じて高値を与えるが、酒石酸0.5gの存在で5mgまでのタングステンの濁りを防止できた。溶出後の処理は次のとおり。

硫酸(1+1)1ml、リン酸(1+1)0.5ml、過塩素酸0.5mlを加え、加熱濃縮し過塩素酸白煙がで始めたら石英ビーカーに水で移し、更に加熱して硫酸白煙を発生させる。冷却後塩酸(1+1)1mlと酒石酸溶液(25w/v%)2mlを加えた後、塩酸(1+1)8mlと水10mlでメスフラスコ(50ml)に洗い移す。ジアンチピリルメタン溶液(1.5w/v%, 硫酸0.5N)20mlを加えて標線まで水でうすめ、20分間放置後390nmの吸光度を測定する。

(9) 東芝総研はJAERI-R9の分析で原研同様の陰イオン交換分離を行った後、チタン、タングステンの溶出液に硫酸、過酸化水素を加えて陽イオン交換カラムに通しタングステンを分離した(チタン吸着)。

14.6 ☆BPHA 抽出光度法

14.6.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理を行い乾固近くまで蒸発する。希塩酸溶液とし、その一定量を分取し塩化第一スズで鉄、モリブデンを還元した後、10M以上の塩酸溶液からチタンをBPHA(N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン)錯体としてクロロホルムに抽出し、有機相の380nmの吸光度を測定する。

14.6.2 適用例

分類D合金中のチタンの定量に用いられた。

14.6.3 試 薬

(1) 標準チタン溶液(10 μ g Ti/ml): 金属チタン(99.5%以上)0.100gを硫酸(1+9)20mlで加熱分解し、冷却後硫酸(1+9)で1,000mlにうすめる(100 μ g Ti/ml)。これを原液とし使用の都度塩酸で10倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 3, 硝酸 1。

(3) BPHA-クロロホルム溶液(0.1w/v%): 褐色びんに入れて保存する。

(4) 塩化第一スズ溶液(20w/v%): 塩化第一スズ(2水塩)20gを塩酸100mlに加熱溶解する。

14.6.4 操 作

(1) 試料0.5g^{注1)}をビーカー(100ml)にはかり取り、時計皿で覆い、混酸30mlを加えて加熱分解する。

(2) 時計皿を水で洗って取り除き、過塩素酸5mlを加えて加熱し約1mlとなるまで蒸発させる。

(3) 放冷後塩酸10mlを加えて塩類を加温溶解し、

冷却後メスフラスコ (50 ml)^{注1)}に移し塩酸で標線までうすめる。

(4) 分液漏斗 (100 ml) に正しく 10 ml を分取し^{注1)}、塩化第一スズ溶液 5 ml を加えて振り混ぜ、鉄、モリブデンを還元する。

(5) BPHA-クロロホルム溶液 10 ml を正しく加え、3 分間激しく振り混ぜる。

(6) 有機相を乾燥濾紙 (6 種)^{注2)}で濾過し、空試験液を対照に 380 nm の吸光度を測定する。

(7) 検量線^{注3)}からチタン量 (μg) を求め、次式からチタン含有率を算出する。

$$\text{チタン}(\%) = \frac{\text{チタン量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 試料はかり取り量 (0.1~0.5 g)、メスフラスコ (50 又は 100 ml) 及び分取量 (5 又は 10 ml) を適当に変えて 40 μg 程度のチタンを取ることが望ましい。

(2) 濾紙はデシケーター中で乾燥したものを用いる。濾紙に水分が吸着していると濾過した有機相が白濁しやすい。

(3) 検量線の作成: 数個の分液漏斗 (100 ml) に標準チタン溶液 0, 1~5 ml を正しくはかり取り、10N 以上になるように塩酸を加え、液量を 10 ml とし、14.6.4(4)以降の操作に従ってチタン量と吸光度との関係を求める。

14.6.5 備考

(1) 本法は鉄鋼中のバナジウム定量法 (JIS G 1221-1969)、その他^{(43)~(45)}を耐熱合金 (ハステロイ X) のチタンの定量に応用したもので、東芝柳町が分類 D の分析に用いた。

(2) チタンの定量範囲は 1~50 μg で、最大限 1 g の試料を取ることができる。

(3) 抽出時水相の塩酸濃度は 9.6M 以上あれば一定の吸光度が得られる。鉄 (III)、モリブデン (VI) はスズ (II) で還元すれば妨害しない。バナジウム (IV) は試薬を消費するが数 mg の共存は許容される。ジルコニウム、タングステンは妨害しない。ニオブは 50 μg が影響しなかった。水相 10 ml につきリン酸 1 ml、過塩素酸 1 ml、硫酸 1 ml の影響はほとんどないが、硝酸、亜硝酸はゆっくり試薬を酸化して有機相を黄色にする。

(4) 検量線の勾配の一例を示せば、チタン 1 μg 当たりの吸光度は 0.0142 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は 0.033 程度であった。

14.7 ☆水酸化物沈殿分離-チオシアン酸・TOPO 抽出光度法

14.7.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理を行い、塩酸を加えて大部分のクロムを揮散除去する。溶液をアルカリ性とし、チタンを鉄などと共に沈殿させてモリブデン、タングステンなどから分離する。溶解して一定量を分取し、塩酸、塩化第一スズ、チオシアン酸アンモニウムを加え、トリ-n-オクチルホスフィンオキサイド (TOPO)-シクロヘキサン溶液と振り混ぜ、有機相の 420 nm の吸光度を測定する。

14.7.2 適用例

分類 D 合金中のチタンの定量に用いられた。

14.7.3 試 薬

(1) 標準チタン溶液 (10 μg Ti/ml): 金属チタン (99.5% 以上) 0.1000 g を塩酸 (1+1) で加熱分解し、冷却後、塩酸 (1+1) で 1,000 ml にうすめる (100 μg Ti/ml)。これを原液とし、使用時に塩酸 (1+1) で正しく 10 倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 5, 硝酸 1。

(3) 水酸化ナトリウム溶液 (20 w/v%, 1 w/v%)

(4) 塩化第一スズ溶液 (80 w/v%): 塩化第一スズ (2 水塩) 80 g を塩酸 50 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめる。使用の都度調製する。

(5) チオシアン酸アンモニウム溶液 (50 w/v%)

(6) TOPO-シクロヘキサン溶液 (0.01 M): TOPO 3.9 g をシクロヘキサンに溶かして 1 l とする。

14.7.4 操 作

(1) 試料をビーカー (300 ml) にはかり取り^{注1)}、時計皿で覆い、混酸 30 ml を加えて加熱分解する。過塩素酸 20 ml を加え、加熱を続けて過塩素酸の白煙を発生させてクロムを完全に酸化する。引き続き加熱しながら塩酸を少しずつ加えて大部分のクロムを揮散させる。

(2) 冷却後、水 130 ml を加えて塩類を溶かし、塩化アンモニウム 10 g を加えてこれを溶かした後、アンモニア水を加えて酸を中和し過剰に 10 ml 加える。約 2 分間穏やかに煮沸した後、濾紙 (5 種 B) で濾過し、温水で 2~3 回洗浄する。

(3) 沈殿を濾紙ごと元のビーカーに戻し、時計皿で覆い、硝酸 20 ml と過塩素酸 15 ml を加え、加熱して沈殿及び濾紙を分解した後過塩素酸の濃厚な白煙を発生させる。過塩素酸の残量が約 5 ml になるまで濃縮した後熱板より降り放冷する。塩酸 5 ml と水 50 ml を加えて塩類を溶解後、濾紙 (5 種 B) で濾過し、ビーカー内壁の付着物をゴム管付きガラス棒でこすり落とし、全量を

濾紙上に移す。濾紙上を塩酸 (1+11) で約 6 回、温水で 2 回洗浄し、濾液及び洗液はビーカー (300 ml) に集め主液として保存する。

(4) 不溶解残さは濾紙と共に白金のつばに移して強熱灰化し、放冷後硝酸 1 ml とフッ化水素酸 1 ml を加えて加熱し、ケイ素及び硝酸を揮散させる。冷却後、ピロ硫酸カリウム 1 g を加えて融解し、融成物を温水約 30 ml に溶解して主液に加える。

(5) 水を加えて液量を約 140 ml とし、水酸化ナトリウム溶液 (20 w/v%) を少しずつ加えて酸を中和し、水酸化鉄などの沈殿を生成させた後過剰に 5 ml 加える。ビーカーを時計皿で覆い、加熱して約 2 分間穏やかに煮沸した後、濾紙 (5 種 B) で濾過し、温水酸化ナトリウム溶液 (1 w/v%) で 4~5 回、温水で 2 回洗浄する。

(6) 沈殿と濾紙を元のビーカーに移し、時計皿で覆い、硝酸 20 ml と過塩素酸 10 ml を加え、加熱して沈殿と濾紙を分解した後過塩素酸の白煙を発生させ、約 2 ml まで濃縮する。

(7) 放冷後、過塩素酸 10 ml と水約 30 ml を加え、加熱して塩類を溶かす。室温まで冷却した後メスフラスコ (100 ml) に水で洗い移し、標線までうすめる。

(8) この溶液から正しく 10 ml を分液漏斗 (100 ml) に分取し、塩酸 15 ml、塩化第一スズ溶液 5 ml を加えて振り混ぜる。チオシアン酸アンモニウム溶液 3 ml を加えて振り混ぜた後、TOPO-シクロヘキサン溶液 10 ml を正しく加えて 10 分間激しく振り混ぜる。

(9) 静置後、下層を捨て、有機相の一部を乾燥濾紙 (5 種 A) を通して光度計の吸収セルにとり、420 nm の吸光度を測定する。

(10) 検量線²⁾からチタン量 (μg) を求め、次式からチタン含有率を算出する。

$$\text{チタン}(\%) = \frac{\text{チタン量}(\mu\text{g})}{W \times 10 / 100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 試料はかり取り量 (0.1~0.5 g) を適当にかえて分取液中のチタン量が 5 μg 程度になるようにするのが望ましい。

(2) 検量線の作成: 数個のビーカー (300 ml) にチタン含量の無視できる金属鉄 0.1 g をそれぞれはかり取り、標準チタン溶液 0, 2~10 ml を正しく加えた後時計皿で覆い、14.7.4(1) の混酸添加以降の操作に従ってチタン量と吸光度との関係を求める。

14.7.5 備考

(1) 本法は鉄及び鋼中のチタン定量方法 (JIS G 1223-1969) を分類 D 合金にも応用できるように日中で検討したものである。共同分析では同所が用いた。

(2) チタンの定量範囲は分取液中 0.5~10 μg 、最大

限 0.5 g の試料をとることができるが、微量になるとタングステンなどの影響も考慮しなければならない。

(3) この抽出光度定量法では、抽出時にニオブ、タンタル、タングステン、モリブデンが共存すると正の誤差を与える¹⁾。タングステンはチタンの 10 倍量が 10% の正誤差を与える²⁾ が、モリブデンは塩化第一スズ 4 g の添加で少なくとも 4 mg まで許容できる³⁾といわれる。ニオブ、タンタルは分類 D 合金中には含まれず、その他の共存元素も影響しない。

(4) 本法では水酸化物沈殿分離法でタングステン、モリブデンをチタンから分離しているが、鉄が多い場合にはタングステンの一部が鉄の水酸化物に吸着されて分離が不十分となり、チタン定量値に正誤差を与えることも考えられる。したがって、チタン含量が少なく鉄含量が多い場合には、MIBK 抽出分離法であらかじめ大部分の鉄を除去してから水酸化物沈殿分離をするのがよい。

(5) 検量線の勾配の一例を示せば、チタン 1 μg 当たりの吸光度は 0.084 であった。空試験液のシクロヘキサンを対照とした吸光度は 0.020 程度であった。

14.8 ☆MIBK 抽出分離-ジアンチピリルメタン光度法

14.8.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、約 8M 塩酸酸性から、メチルイソブチルケトン (MIBK) で大部分のモリブデンを抽出除去する。硝酸、硫酸、リン酸で有機物を加熱分解後硫酸白煙を発生させる。塩酸と水に塩類を溶かして希釈後一定量を分取する。アスコルビン酸で鉄などを還元した後、塩酸とジアンチピリルメタンを加えて呈色させ、385 nm の吸光度を測定する。

14.8.2 適用例

分類 D 合金中のチタンの定量に用いられた。

14.8.3 試 薬

(1) 標準チタン溶液 (10 μg Ti/ml): 14.7.3(1) と同じ。

(2) 混酸: 塩酸 5, 硝酸 1。

(3) アスコルビン酸溶液 (10 w/v%): 14.4.3(4) と同じ。

(4) ジアンチピリルメタン溶液 (1.5 w/v%): 14.4.3(5) と同じ。

14.8.4 操 作

(1) 試料 1.0 g をコニカルビーカー (300 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 30 ml を加えて加熱し試料を分解する。更に加熱を続けて溶液を蒸発させ、ほとんど乾固直前まで濃縮する。放冷後塩酸 (2+1) 15 ml を加え、加熱して塩類などを溶解する。冷却後、分液漏斗

(100 ml) へ移し入れ、時計皿及びビーカー内壁をなるべく少量の塩酸 (2+1) で洗って分液漏斗へ加える。MIBK 30 ml を加えて 1 分間激しく振り混ぜ、静置後、下層を元のビーカーに戻し、分液漏斗内を塩酸 (2+1) 約 5 ml で洗って主液に加える。

(2) ビーカーを時計皿で覆い、穏やかに約 3 分間煮沸した後、硝酸 5 ml、硫酸 (1+1) 10 ml 及びリン酸 (1+1) 5 ml を加えて加熱し、硫酸の白煙を発生させる^{注1)}。放冷後時計皿及びビーカー内壁を少量の水で洗い、再び加熱して硫酸の白煙を発生させる^{注1)}。

(3) 放冷後、塩酸 (1+1) 10 ml 及び水 20 ml を加え、加熱して塩類を溶解する。濾紙 (5 種 B) で濾過し、ゴム管付きガラス棒でビーカー内壁の付着物をこすり落とし、全量を濾紙上に移す。濾紙を温硫酸 (1+49) と温水でそれぞれ 2~3 回洗浄する。濾液と洗液はビーカー (200 ml) に集め、主液として保存する。

(4) 不溶解残さは濾紙と共に白金つぼ (30 番) に移し入れ、乾燥後強熱灰化する。冷却後、硫酸 (1+1) で湿し、フッ化水素酸 5 ml を加え、静かに加熱して乾固させる (ケイ素と硫酸を除去する)。冷却後、ピロ硫酸カリウム 2 g を加えて初めは徐々に加熱し、暗赤熱状態で融解する。冷却後、主液を入れたビーカーに白金るつぼを入れ、加熱して融成物を溶解する。室温まで冷した後、白金るつぼを水で洗って取り出し、溶液をメスフラスコ (100 ml) に移し、水で標線までうすめる。

(5) この溶液から 2 個のメスフラスコ (50 ml) に 10 ml ずつを正しくはかり取り、アスコルビン酸溶液 8 ml をそれぞれ加えて振り混ぜた後、塩酸 (1+1) 8 ml をそれぞれ加える。このうち第 1 のメスフラスコにだけジアンチピリルメタン溶液 20 ml を加え、両方の溶液を水で標線までうすめる。

(6) 約 20 分以上放置した後、これらの溶液の一部を光度計の吸収セルに取り、第 2 の溶液を対照に 385 nm における吸光度を測定する。

(7) 検量線^{注2)}からチタン量 (μg) を求め、次式から

チタン含有率を算出する。

$$\text{チタン}(\%) = \frac{\text{チタン量}(\mu\text{g})}{W \times 10 / 100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 硫酸塩が析出し、わずかに白煙が発生し始めたならば加熱をやめる。

(2) 検量線の作成: 数個のコニカルビーカー (300 ml) にチタン含量の無視できる鉄 0.2 g をそれぞれはかり取り、標準チタン溶液 0, 2~10 ml を段階的に正しく加えた後時計皿で覆い、14.8.4(1)の混酸添加以降の手順に従って操作しチタン量と吸光度との関係を求める。

14.8.5 備考

(1) 本法は鉄鋼および低合金鋼中のチタン定量方法 (学振 19 委 8305-1966, 学振 19 委 8744-1968) を、分類 D 合金中のチタンの定量にも応用できるように日スで検討したものであり、共同分析では D 合金に同所が用いた。

(2) チタン定量範囲は 4~100 μg で、最大限 1 g の試料を取ることができる。ジアンチピリルメタン光度法は、本来鉄鋼又は低合金鋼中の 0.01~0.5% 程度のチタンの定量に適した方法であり、ニッケル基耐熱合金中の 0.004% 程度のチタンの定量に適した方法ではない。

(3) モリブデンが呈色時に 1 mg 以上 (試料中 10 mg 以上) 共存するとチタン定量値に正誤差を与える (No. 473) ので、本法ではモリブデンの大部分を MIBK で抽出除去している。モリブデンは 8M 塩酸溶液からその 95% が MIBK で抽出されるといわれる⁴⁶⁾。したがって分類 D 合金を 1 g はかり取った場合、MIBK 抽出 1 回で分取液中のモリブデン量を 0.5 mg 程度とすることができ、その影響はほとんど無視できる。

(4) 検量線の勾配の一例を示せば、チタン 1 μg 当たりの吸光度は 0.0064 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は 0.001 程度であった。

15. アルミニウム (Al)

15.1 ☆☆☆水銀陰極電解・クペロン沈殿分離-EDTA 滴定法 (JJS G 1281-1973)

15.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙を発生させながら塩酸を加えてクロムを揮散除去する。磁気水銀陰極電解で鉄などを分離した後クペロン抽出を行って他の妨害元素を除く。過剰の EDTA 標準溶液を加えた後 pH を 2.9 ± 0.1 に調節し、加熱してアルミニウム

の EDTA 錯体生成を完結させ、冷却後キシレノールオレンジを指示薬としてトリウム標準溶液で逆滴定する。

15.1.2 備 考

本法の定量下限は 0.01% であるが、JAERI-R 系列試料のアルミニウム含有率は全部 0.1% 以上であった。

日本鉄鋼協会の共同分析（分類 A 合金）では 2 分析所が用いたに過ぎず、他は原子吸光法であった。当委員会の共同分析では分類 A, B に各 6 分析所、C, D に各 7 分析所が用いた。これは鉄鋼協会の共同分析試料 (R5, R7, R8) のアルミニウム含有率が比較的良かったのに対して当委員会のものが概して高かったことも一因であろう。

15.2 ☆☆水銀陰極電解・クペロン沈殿分離 - オキシシン重量法

15.2.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸白煙を発生させた後、磁気水銀陰極電解で大部分の不純物を分離し、更にクペロンで残存不純物を除去する。ギ酸酸性からクペロンでアルミニウムを沈殿分離し、これを酸に溶解した後、オキシシン塩の沈殿を作り、汙過乾燥後その質量をはかる。

15.2.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中のアルミニウムの定量に用いられた。

15.2.3 試 薬

- (1) 混酸：塩酸 1, 硝酸 1, 水 1
- (2) クペロン溶液 (5 w/v%)：使用の都度調製する。
- (3) 酒石酸溶液 (20 w/v%)
- (4) クペロン洗浄液：(2) のクペロン溶液 1 ml とギ酸 1 ml を 100 ml の冷水に加える。
- (5) 酢酸アンモニウム溶液 (30 w/v%)
- (6) オキシシン溶液 (2 w/v%)：オキシシン 2 g を酢酸 6 ml に溶かし、水を加えて 100 ml とし汙過する。

15.2.4 操 作

- (1) 試料をビーカー (300 ml) にはかり取り^{注1)}、時計皿で覆い、混酸 20 ml を加えて加熱分解する。
- (2) 過塩素酸 10 ml を加え、加熱して白煙を発生させながら塩化ナトリウムを少量ずつ加えてクロムを揮散させる。放冷後、温水 50 ml を加えて塩類を加熱溶解し、汉過 (5 種 A 汉紙) 洗浄する^{注2)}。
- (3) 液量を約 100 ml とし、磁気水銀陰極電解装置で 5~15 A で電解^{注3)}した後、溶液をアマルガムから分離し、加熱蒸発させて約 75 ml とする^{注4)}。
- (4) 塩酸 10 ml を加え、10~15°C に冷却し、クペロン溶液 5 ml を加えてかき混ぜながら 10 分間放置後汉過

し、冷塩酸 (1+20) で洗浄し、沈殿は捨てる^{注5)}。

(5) 汉液に酒石酸溶液 1 ml を加え、アンモニア水を滴加して弱アルカリ性とした後、ギ酸を加えて酸性とし、更に過剰に 5 ml 加える。10~15°C に冷却後、クペロン溶液を、アルミニウム予想量 1 mg につき 0.4 ml の割合で加え、更に過剰に 10 ml を加える。少量の汉紙パルプを加えて時々かき混ぜながら 10 分間放置後、汉紙 (5 種 B) で汉過し、クペロン洗浄液で数回洗浄する。

(6) 沈殿を汉紙と共に元のビーカーに移し、硝酸 15 ml と過塩素酸 10 ml を加え、加熱して白煙を発生させて有機物を分解^{注6)}した後、液量を約 5 ml とする。放冷後温水 50 ml を加えて塩類を加熱溶解し、不溶解残さがあるときは汉過し (5 種 A)、温水で洗浄する。

(7) 酒石酸溶液 1 ml、亜硫酸水 1 ml 及び酢酸アンモニウム溶液 15 ml を加え、液量を約 150 ml とし、ブロムクレゾールパープル指示薬 8~10 滴を加えて溶液が黄色から青紫色となるまでアンモニア水を加えた後、オキシシン溶液を、アルミニウム予想量 1 mg につき 1 ml の割合で加える (少なくとも 10 ml は加える)。

(8) 煮沸するまで加熱してから、約 60°C に保って沈殿を熟成させ^{注7)}、重量既知のガラス汉過器 (1G4) で吸引汉過し、温水で洗浄し、110°C で 2 時間乾燥してデシケータ中で放冷後質量をはかる。

(9) 15.2.4 (4)~(8) の操作に従って空試験を行い、次式からアルミニウム含有率を算出する。

$$\text{アルミニウム (\%)} = \frac{(w_1 - w_2) \times 0.0587}{W} \times 100$$

ここに、 w_1 ：アルミニウム・オキシシン塩 (g)

w_2 ：空試験値 (g)

W ：試料はかり取り量 (g)

注

(1) アルミニウム含有率 0.25~0.5% の試料は 1.0 g, 0.5~1.0% の試料は 0.5 g, 1.0% 以上の試料は 0.2 g はかり取る。

(2) ケイ酸のほか大部分のニオブ、タングステンなどが沈殿する。

(3) 溶液が無色になってから更に 1 時間電解を続ける。

(4) マンガンを多量に含む試料では、褐色のマンガ化合物の沈殿が析出することがあるが、その時は汉紙 (5 種 B) で汉過する。

(5) チタンなどを多量に含む試料では、1 回だけではこれらを完全に除去できない場合もあるので、汉液にクペロン溶液 1 ml を加えて沈殿が生じないことを確認する。

(6) 熱過塩素酸は有機物と急激に反応して爆発の危険があるので、必ず硝酸を加える。

(7) ときどきかき混ぜながら 30 分間以上放置する。

15.2.5 備考

(1) 本法は ASTM 法⁴⁷⁾を参考に志村が検討提案したものであり、共同分析では分類 A, B, D 各合金に 1 分析所, C 合金に 2 分析所が用いた。

15.3 ☆☆水銀陰極電解・水酸化物沈殿分離 - リン酸塩重量法

15.3.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸で白煙を発生させ、塩化ナトリウムを加えてクロムを揮散させる。磁気水銀陰極電解により鉄などを電解分離し、更に水酸化物沈殿分離で他元素を除く。塩酸酸性とし、リン酸ニアンモニウムを加えて煮沸し、アルミニウムをリン酸塩として沈殿させる。濾過、強熱、放冷後その質量をはかる。

15.3.2 適用例

分類 A, B, C, D 各合金中のアルミニウムの定量に用いられた。

15.3.3 試 薬

- (1) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1
- (2) 水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%, 1 w/v%)
- (3) 塩化アンモニウム溶液 (25 w/v%)
- (4) 硝酸アンモニウム溶液 (3 w/v%)
- (5) リン酸ニアンモニウム溶液 (10 w/v%)
- (6) 酢酸アンモニウム溶液 (20 w/v%)
- (7) 磁気水銀陰極電解装置

15.3.4 操 作

(1) 試料^{注1)}をビーカー (200 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 30 ml を加えて加熱分解する。過塩素酸 25 ml を加えて更に加熱を続け、クロム (VI) の橙赤色が現われたら塩化ナトリウムを少しずつ加えてこれを塩化クロミルとして揮散させ、引き続き加熱して約 5 ml まで濃縮する。

(2) 放冷後、温水約 50 ml を加えて塩類を溶かし、ビーカー (300 ml) に濾過 (5 種 A) 後温水で洗浄する。

(3) この濾液を磁気水銀陰極電解装置の電解槽に少量の水で洗い移し、水で約 100 ml とする。電解電流 15 A で 1 時間電解する。

(4) 電解終了後、電解電流を切ることなく、溶液を元のビーカー (300 ml) に移し、水銀を水で洗って主液に加える。これを濾過し (5 種 C)、濾液はビーカー (500 ml) に受け、過塩素酸 (1+50) で濾紙を洗って主液に加える。

(5) 硝酸 (1+1) 5 ml を加えて 1~2 分間煮沸し、メチルレッド指示薬 3~4 滴を加え、水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) で中和し、過剰に 10 ml を加える、これ

を 2~3 分間煮沸後、ビーカー (500 ml) に濾過 (5 種 A) し、温水酸化ナトリウム溶液 (1 w/v%) で洗って主液に加える^{注2)}。

(6) 濾液に塩酸を加えて中和し、赤色とした後塩化アンモニウム溶液 (25 w/v%) 20 ml を加え、黄色になるまでアンモニア水 (1+3) を滴下する。これを 2~3 分間煮沸してからこし分け (5 種 A)、温硝酸アンモニウム溶液 (3 w/v%) で洗浄する。

(7) 沈殿を元のビーカー (500 ml) に射水して洗い移し、濾紙上から温塩酸 (1+1) 20 ml を注いで付着沈殿を溶かし、更に温塩酸 (1+50) で洗う。

(8) 加熱して沈殿を溶解後、水で約 200 ml とし冷却する。これにリン酸ニアンモニウム溶液 20 ml とメチルレッド指示薬 2~3 滴を加え、溶液が黄色になるまでアンモニア水 (1+3) で中和する。次に、塩酸 (1+9) を滴下して赤色とし、酢酸アンモニウム溶液 20 ml を加え約 5 分間煮沸してリン酸アルミニウムの沈殿を生成させる。

(9) これに少量の濾紙パルプを加えて沈殿を沈降させた後、濾過 (5 種 A) し、温硝酸アンモニウム溶液で濾液に塩素イオンの反応が認められなくなるまで洗浄する。

(10) 沈殿を濾紙ごと、あらかじめ質量をはかった白金のつぼに入れ、乾燥後 900~1,000°C で約 30 分間強熱する。これをデシケーター中で放冷した後質量をはかる。

(11) 次の式からアルミニウム含有率を算出する。

$$\text{アルミニウム (\%)} = \frac{(w_2 - w_1) \times 0.2212}{W} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

w_1 : 白金のつぼの質量 (g)

w_2 : リン酸アルミニウムと白金のつぼの質量 (g)

注

(1) 試料はかり取り量は、リン酸アルミニウムとして 20 mg 程度となるようにすることが望ましい。

(2) 水酸化ナトリウムにはアルミニウムを含むものがあるので、空試験を行って差し引かなければならない。

15.3.5 備考

(1) この方法は、1933 年、JES-227 号 (日本標準規格) として工業品規格統一調査会が制定した重量法に電解分離操作を加えるなどの改良をし日冶が提案したもので、共同分析では分類 A, B 合金に 1 分析所, C 合金に 2 分析所が用いた。

(2) クロムは塩化クロミルとして揮散でき、鉄、ニッケル、モリブデン、銅、コバルトなどのほとんどは磁気水銀陰極電解で除去できる (JIS G 1224-1969 参照)。更

に、残存鉄、クロム(Ⅲ)、ニッケル、コバルト、銅、チタン、マンガン、ジルコニウムは、水酸化ナトリウムで沈殿分離できる。

(3) この方法は分析所要時間が長い。したがって、検定分析法としては、JIS G 1224 や JIS M 8220 がすすめられる。

15.4 ☆☆☆クペロン沈殿分離 - オキシンの抽出光度法⁽⁴⁸⁾

15.4.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸白煙処理を行った後、クペロンでニオブ、チタン、ジルコニウムなどを沈殿分離する。シュウ酸存在下 pH 5.7±0.1 で鉄、ニッケルなどをオキシンの錯体としてクロロホルムに抽出除去した後、シアニオン存在下 pH 9~10 でアルミニウム・オキシンの錯体をクロロホルムに抽出する。有機相をヒドロキシルアミン溶液で洗ってマンガンを除いた後、390nm の吸光度を測定する。

15.4.2 適用例

分類 A, B, C, D 各合金中のアルミニウムの定量に用いられた。

15.4.3 試 薬

(1) 標準アルミニウム溶液 (4 μg Al/ml): アルミニウム (99.9% 以上) 0.100g を塩酸 (1+1) 10ml に加熱分解し、冷却後水で 1,000ml にうすめる (100 μg Al/ml)。これを原液とし、水で正しく 25 倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

(3) クペロン溶液 (8w/v%): クペロン 80g を硫酸ヒドロキシルアミン 5g と共に 10°C 以下の水 1l に溶解し、できるだけすみやかに汙過して冷蔵庫に貯える。使用日ごとに作るのが望しい。

(4) クペロン洗浄液: (3) のクペロン溶液 25ml に塩酸 (1+19) 975ml を加える。

(5) シュウ酸溶液 (5w/v%): 2 水塩

(6) オキシンの溶液 (1%, 2.5%): オキシンの 1g につき 2ml の割合の水酢酸に加熱溶解した後水でうすめる。

(7) シアン化カリウム溶液 (1M): 6.5g/100ml

(8) ヒドロキシルアミン溶液 (1w/v%): 塩酸ヒドロキシルアミン 10g を水 800ml に溶かし、酢酸アンモニウム溶液 (2M) 50ml を加え、塩酸 (1+3) で pH を 5.0~5.2 に調節後 1l とする。使用にさきだち少量のクロロホルムと振り混ぜてこれを飽和し、ぬれた汙紙で汙過して用いる。

15.4.4 操 作

(1) 試料 0.1g をビーカー (100ml) にはかり取り、混酸 10ml を加えて加熱分解する。硫酸 (1+1) 10ml を

加えて引き続き加熱し、白煙を発生させる。冷却後塩酸 (1+1) 5ml で塩類を溶かす。

(2) 塩酸 (1+1) で塩類を溶かし水で 50ml とした後 10°C 以下に冷却し、クペロン溶液 5ml を加え 15 分間放置する。生じた沈殿を 5 里 B 汙紙でこし分け、クペロン洗浄液 5ml ずつで数回洗う。汙液・洗液に硝酸 20ml, 過塩素酸 5ml を加え、加熱してクペロンを分解し、更に加熱を続けて硫酸白煙を発生させる^(注1)。冷却後塩酸 (1+1) 5ml で塩酸を溶かす。メスフラスコ (250ml) に移し入れ、水で標線までうすめ、適量^(注2) をビーカー (100ml) に取る。

(3) 水で約 50ml とし、シュウ酸溶液 5ml とオキシンの溶液 (2.5%) 5ml を加え、pH メーターを用い、アンモニア水 (1+2) と酢酸アンモニウム溶液 (2M) で pH を 5.6~5.8 に調節する。

(4) 分液漏斗 (200ml) に移し入れて 100ml とし、クロロホルム 10ml と 1 分間振り混ぜ、有機相を捨てる。更にオキシンのクロロホルム溶液 (1w/v%) 10ml ずつで、有機相が着色しなくなるまで同様に抽出を繰り返す (3 回程度)。最後にクロロホルム 10ml で振り混ぜて洗浄する。

(5) 水相にオキシンの溶液 (1%) 3ml を加え、アンモニア水 (1+2) で pH を 9~10 に調節し (チモールブルー試験紙)、シアン化カリウム溶液^(注3) 1ml を加える。クロロホルム 20ml を正しく加え、1 分間激しく振り混ぜてアルミニウム・オキシンの錯体を抽出する。

(6) 有機相は別の分液漏斗 (100ml) に移し入れ、ヒドロキシルアミン溶液 50ml と 10 分間振り混ぜる。有機相を無水硫酸ナトリウム 1g を入れた栓付三角フラスコ (30ml) に取り、空試験液を対照に 390nm における吸光度を測定する。

(7) 検量線^(注4) からアルミニウム量 (μg) を求め、次式からアルミニウム含有率を算出する。

$$\text{アルミニウム (\%)} = \frac{\text{アルミニウム量 (\mu g)}}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 分類 A 合金のようにチタン、ニオブ含有率がそれぞれ 0.5% 以下の試料ではこの操作を省略できる。

(2) アルミニウムの定量範囲は 10~100 μg。

(3) ニッケル、コバルトなどをマスキングするために添加する。

(4) 検量線の作成: 数個の分液漏斗 (200ml) に標準アルミニウム溶液 0, 5~25ml を正しくはかり取り、オキシンの溶液 (1%), 酢酸アンモニウム溶液 (2M) 各 3ml を加えた後、クロロホルム 20ml を正しく加えて 1 分間激しく振り混ぜる。有機相を三角フラスコ (30ml) に取

って硫酸ナトリウム（無水）で脱水後、クロロホルムを対照に 390 nm の吸光度を測定してアルミニウム量と吸光度との関係を求める。

15.4.5 備 考

(1) 本法⁴⁸⁾は、Eberle ら⁴⁹⁾がベリリウム中のアルミニウムのオキシ抽出光度法による定量において用いた手法を耐熱合金に応用したものである。原研が提案し、共同分析では分類 A, B 合金に 3 分析所, C 合金に 2 分析所, D 合金に 4 分析所が用いた。

(2) 分取比が小さくなり空試験値のばらつきが拡大されるので、含有率 6% の C 合金の分析はあまり好ましくない。シュウ酸が 0.25 g 存在するとき、pH 5.6~5.8 で鉄は約 90%、ニッケルは約 80% が抽出される。抽出が不完全で若干残っていたとしても、アルミニウムの抽出光度定量の際、ニッケルはシアニオンでマスクING することができ、鉄は 470 nm の吸光度からその寄与を差し引き補正することができる。クロムは抽出されず水相に残るが、本法のアルミニウム錯体の抽出 pH 9~10 では全く抽出されない。鉄 2 mg, ニッケル, クロム各 5 mg まで妨害しなかった。チタン, ニオブ, ジルコニウムは数十 μ g 程度ならシュウ酸存在下オキシ錯体として抽出除去できるが、これらが数百 μ g 以上存在すると抽出時 2 層の界面に不溶性物質を生じ好ましくない。そこでニオブ, チタンを、それぞれ 0.5% 以上含む合金試料ではオキシ抽出分離にさきだちクペロン沈殿でこれらを除いた。この処理の際大部分の鉄も除かれる。コバルトはシュウ酸存在下で抽出除去できないが、少量ならシアニオンでマスクできる。マンガンは最後までアルミニウムに伴われてくるが、抽出液をヒドロキシルアミン溶液と振り混ぜると逆抽出除去できる。

(3) 検量線の勾配の一例を示せば、アルミニウム 1 μ g 当たりの吸光度は 0.0124 であった。空試験液のクロロホルムを対照とした吸光度は 0.050 程度であった。

15.5 ☆イオン交換分離 - EDTA 滴定法

15.5.1 要 旨

試料を塩酸、フッ化水素酸、過酸化水素で分解し、陰イオン交換を行ってチタンなどを吸着除去する。流出液を過塩素酸と白煙処理してクロムを酸化し、陽イオン交換を行ってアルミニウムなどを吸着させ、希フッ化水素酸でアルミニウムを鉄と共に溶離する。溶出液を硫酸と白煙処理し、EDTA の過剰を加え、pH 5.5 付近でキシレノールオレンジを指示薬として亜鉛標準溶液で滴定し（鉄とアルミニウムの含量）、次にフッ化ナトリウムを加えて遊離する EDTA を亜鉛標準溶液で滴定してアルミニウムを求める。

15.5.2 適用例

分類 A, B, C, D 各合金の分析に用いられた。

15.5.3 試薬及び器具

8.2.2 と同じ。

15.5.4 操 作

(1) 8.2.4(A) 及び 8.2.4(B)(1)~(4) と同様に操作する。

(2) 次式からアルミニウム含有率を算出する。

$$\text{アルミニウム (\%)} = \frac{C \times F_1}{W \times 10^3} \times 0.2698 \times 100$$

ここに、C: 8.2.4(4) の M/100 亜鉛標準溶液量 (ml)

F₁: M/100 亜鉛標準溶液のファクター

W: 試料はかり取り量 (g)

15.5.5 備 考

(1) 本法は、東芝総研が共同分析で分類 A, B, C, D 各合金に用いたものである。

(2) 8.2.5 参照。

16. ホ ウ 素 (B)

16.1 ☆蒸留分離 - クルクミン光度法 (JIS G 1227-1969)

16.1.1 要 旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し、硫酸とリン酸を加えて蒸発脱水する。これにメチルアルコールを加え、ホウ素をホウ酸メチルとしてアルカリ溶液中に蒸留し、鉄その他から分離する。蒸留液からメチルアルコールを揮散させた後、クルクミンでホウ素を呈色させ、550 nm の吸

光度を測定する。

16.1.2 備 考

本法は、ホウ素含有率 0.1% 以下の鉄及び鋼の分析法として制定されたが、鉄鋼協会で 2 分析所が分類 A 合金に用いたほか、当委員会でも A, B, C, D 合金に各 2 分析所が用いた。

16.2 ☆☆蒸留分離 - クルクミン光度法 (原研法)³⁵⁾

16.2.1 要 旨

石英製蒸留フラスコ内で試料を硫酸 (1+1) で加熱分解する。メタノールを加えてホウ素を蒸留分離し、留出液はアルカリ性溶液に受ける。留出液を蒸発乾固した後塩類をクルクミン-酢酸溶液に溶かし、酢酸-硫酸溶液を加えて 30 分間放置後エタノールで 100 ml にし、遠心分離後上澄み液の 555 nm の吸光度を測定する。

16.2.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中のホウ素の定量に用いられた。

16.2.3 試薬及び装置

(1) 標準ホウ素溶液 (1 µg B/ml): ホウ酸 0.5716 g を水に溶かし、正しく 100 ml にうすめる (100 mg B/ml)。これを原液として水で 100 倍にうすめ、更に硫酸 (1+1) で 10 倍にうすめる。

(2) 硫酸 (1+1): シリカ製蒸発皿に硫酸 100 ml を取り、フッ化水素酸約 5 ml を加えてよく混ぜた後、強い白煙が出るまで加熱して精製する。これを水で 2 倍にうすめる。

(3) メタノール: 水酸化ナトリウムを少量加え、蒸留して精製する。

(4) 水酸化ナトリウム溶液 (0.2M): 8 g/l

(5) 酢酸-硫酸溶液: 冷却しながら酢酸 100 ml につき 100 ml の割合で硫酸を注意して加える。

(6) クルクミン溶液: クルクミン 0.313 g を酢酸 250 ml に溶解する。

(7) 蒸留装置: 蒸留フラスコ (300 ml), メタノール滴下漏斗 (50 ml), 冷却管及びアダプターから成る。メタノール滴下漏斗先端はフラスコの底約 5 mm 上になるように作られている (16.3 の図で窒素ガス導入部のないもの)。

16.2.4 操 作

(1) 試料 0.05~0.1 g をはかり取り、蒸留フラスコに移す。硫酸 (1+1) 15 ml を加え、フラスコの首の部分に滴下漏斗を取り付け、熱板上で加熱して試料を分解する^{注1)}。

(2) 冷却後蒸留装置を組立て、フラスコの部分を水

の入ったビーカーに浸し、冷却管の下には水酸化ナトリウム溶液 10 ml を入れた白金皿 (100 ml) を置き、冷却管の先端はその溶液に十分浸るようにする。

(3) 滴下漏斗からメタノール 50 ml を蒸留フラスコに加え、水浴上で 80~90°C に加熱し、内容物が沸騰してから更に約 45 分間蒸留を行う。

(4) 冷却管の先端を水で洗い、留出液がアルカリ性であることを確かめた後、留出液を水浴上で蒸発乾固する^{注2)}。

(5) クルクミン溶液 3.0 ml を加え、少し加熱して残留物を溶かした後酢酸-硫酸溶液 3 ml を加え、石英棒でよくかき混ぜた後、30 分間放置する。

(6) エタノール約 30 ml を入れたメスフラスコ (100 ml) に白金皿の内容物を移し、白金皿をエタノールで洗って主液に加え、エタノールで標線までうすめる。

(7) よく混ぜたのち、溶液の一部を遠心分離^{注3)}、上澄み液をセルにとり、水を対照に 550 nm の吸光度を測定する。全体を通して空試験を行う。

(8) 検量線^{注3)}からホウ素量 (µg) を求め、次式からホウ素含有率を算出する。

$$\text{ホウ素 (\%)} = \frac{\text{ホウ素 (\mu g)}}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 不溶解残分があれば、残分中のホウ素を次のようにして定量し加算する。試料を分解フラスコにはかり取り、同様に加熱分解した後その不溶解残分を濾過し (5 種 A 濾紙)、水で洗浄後白金のつぼ中で乾燥強熱する。これを炭酸ナトリウムで融解後、融成物を硫酸 (1+1) に溶かし、16.2.4 (2) 以降の操作に従いホウ素含有率を求める。

(2) ホウ素が 5 µg 以上存在するときは、留出液を蒸発乾固した後塩類を水に溶かし、ポリエチレン製又はポリプロピレン製メスフラスコ (50 又は 100 ml) に移し、水で標線までうすめる。この溶液からホウ素 0.5~5 µg を分取する。

(3) 検量線の作成: 蒸留フラスコに標準ホウ素溶液 0, 0.5~5 ml を正しくはかり取り、硫酸 (1+1) で液量を 15 ml にした後、16.2.4 (2) 以降の操作に従ってホウ素量と吸光度との関係を求める。

16.2.5 備 考

(1) 本法³⁵⁾はホウ素をメタノール蒸留で分離後、Hayes らの方法³⁶⁾で定量するもので、原研で検討確立したものである。

(2) ホウ素の定量範囲は 0.2~5 µg で、最大限 0.1 g の試料を取ることができる。

(3) 試料の分解に用いる硫酸濃度は 1:1 程度のものがもっとも効率よく、その 15 ml を用いた場合、試料

によって差はあるが、0.1 g が1~4時間で分解する。特に分類D合金は分解しにくいので、液量が減らないように温度調節に注意する必要がある。

(4) 本法では蒸留を含めた検量線を作らねばならない。その場合水が加わると回収率が低くなるので、標準ホウ素溶液は硫酸(1+1)でうすめたものを用いなければならない。例えば、硫酸(1+1) 15 ml に水 1 ml を加えた場合、ホウ素の回収率は90%以上であるが、水 2 ml が加わると83%になってしまう。

(5) 蒸留フラスコ中に次の量の元素が存在しても妨害にならない。ニッケル 100 mg, クロム 20 mg, 鉄 50 mg, コバルト 20 mg, 硝酸イオン 0.1 ミリモル以下。

(6) 検量線の勾配の一例を示せば、ホウ素 1 μ g 当たりの吸光度は 0.15 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は約 0.05 であった。

(7) 共同分析で用いられた住金の蒸留分離-クルクミン光度法 (No. 425) は原研法と次の点で異なる。a. 試料分解及び蒸留分離: 16.4.4 (1)~(3) と同じ。b. 呈色及び吸光度の測定: 混酸 (塩酸 1, 酢酸 2), クルクミン-酢酸を加え 10 分間放置後混酸 (硫酸 1, 酢酸 1) を添加。20 分間放置後メタノールで定容とし 550 nm の吸光度を測定。

16.3 ☆☆☆蒸留分離-キナリザリン光度法

16.3.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸、リン酸を加えて蒸発脱水する。これにメチルアルコールを加え、ホウ素をホウ酸メチルとしてアルカリ溶液中に蒸留し、鉄その他から分離する。蒸留液からメチルアルコールを揮散させた後キナリザリンでホウ素を呈色させ、610 nm の吸光度を測定する。

16.3.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中のホウ素の定量に用いられた。

16.3.3 試 薬^{注1)}

(1) 標準ホウ素溶液 (5 μ g B/ml): ホウ酸 0.5720 g を水に溶かして 1,000 ml とする (100 μ g B/ml)。これを原液とし、水で正しく 20 倍にうすめる。

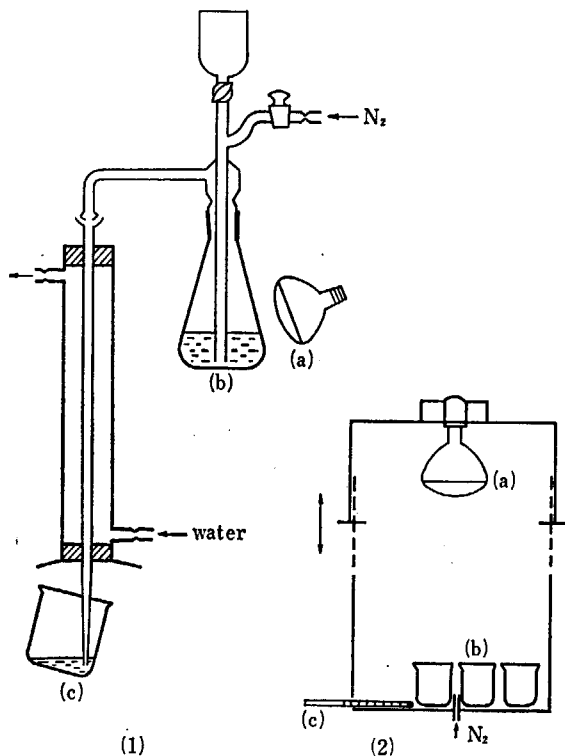
(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

(3) 水酸化ナトリウム溶液 (0.2N)

(4) 硫酸: 密栓した容器に保存する。

(5) キナリザリン溶液 (0.1 w/v%): キナリザリン [(OH)₂C₂H₂(CO)₂C₆H₂(OH)₂] 0.1 g を硫酸 100 ml に溶解する。

装置: ホウ素蒸留装置: 図参照。



Apparatus for determination of boron.

- (1) For distillation: (a) I.R. lamp, (b) Erlenmeyer flask (100 ml, silica), (c) Beaker (100 ml, silica)
 (2) For evaporation: (a) I.R. lamp, (b) Beaker (100 ml, silica), (c) Thermometer

16.3.4 操 作^{注2)}

(1) 試料 0.5 g を石英製蒸留用三角フラスコ (100 ml) にはかり取り^{注3)}、混酸 20 ml を加えて加熱分解する。これに硫酸 (1+1) 5 ml とリン酸 (1+1) 15 ml を加え、引き続き加熱して白煙を発生させた後、時計皿で覆い室温まで放冷する。

(2) 石英製ビーカー (100 ml) に、水酸化ナトリウム溶液 (0.2N) 5 ml を入れ、冷却管の蒸留液流出口先端がこの溶液中に入るようにした後、さきの石英製蒸留用三角フラスコを装置に連結し、メチルアルコール 40 ml を試薬注入管より加え^{注4)}、よく混合する。

(3) 水酸化ナトリウム溶液 (0.2N) が逆流しない程度に窒素ガスを蒸留フラスコ内に送りながら^{注5)}、赤外線照射で加熱蒸留する。

(4) 留出液が 25 ml になったら蒸留をやめ、球状すり合せ部をはずし、少量のメチルアルコールで冷却管内を洗い、留出液と合わせる。

(5) 留出液及び洗浄液は、石英ビーカー (100 ml) ごと乾燥装置に移す。これを赤外線ランプで照射して 80~90°C に加熱して蒸発乾固する^{注6)}。

(6) 冷却後、硫酸 (1+1) 5 ml 及び硫酸 20 ml を正しく加え、振り混ぜて溶解する。これにキナリザリン溶液 (0.1%) 1 ml を正しく加え、よく振り混ぜた後 30 分間放置してから、空試験液を対照に 610 nm の吸光度を

測定する。

(7) 検量線⁷⁾からホウ素量(μg)を求め、次式からホウ素含有率を算出する。

$$\text{ホウ素}(\%) = \frac{\text{ホウ素量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、 W : 試料はかり取り量(g)

注

(1) ガラス製びんに保存すると空試験値が高くなるので試薬溶液はすべてポリエチレン製びんに保存する。

(2) 蒸留後不溶性残分がある場合は次のように操作する。

蒸留後石英製蒸留用フラスコに水約 50 ml と少量の汚紙パルプを加え、ポリエチレン製漏斗で汚過(5種C)する。沈殿は温塩酸(1+10)で2~3回、引き続き温水で10回以上洗浄して白金るつぼに移す。これに水酸化カルシウム懸濁液(水酸化カルシウム 7.5 g に水 1 l を加えてよく混合したもの) 5 ml を加え、乾燥後強熱灰化(800°C, 30分間)する。これに無水炭酸カリウム 0.5 g を加えて強熱融解(900°C, 20分間)し、冷却してから温水を加えて静かに加熱溶解する。石英製蒸留用三角フラスコに移し入れ、硫酸(1+1) 5 ml, リン酸(1+1) 15 ml を加え、16.3.4(1)以降の操作を行って不溶性ホウ素を定量する。

(3) ホウ素として 20 μg 程度を取ることが望ましい。

(4) メチルアルコールを一度に加えると突沸する恐れがあるので静かに加える。

(5) 必要以上に窒素ガス送入量を増すとホウ素の捕集が不完全になるので、留出液の逆流を防止するのに十分で、かつ最少限度にとどめる。冷却管は、操作の便利なように小形にしてあるので、通す冷却水は 10°C 以下にする必要がある。これ以上の温度になるとホウ素の捕集が不完全になる恐れがある。

(6) 乾燥装置は、メチルアルコールの蒸気が溜らないように、窒素ガスで追い出しながら乾燥して爆発の危険を防止する。

(7) 検量線の作成: 数個の石英製蒸留用三角フラスコ(100 ml)に標準ホウ素溶液 0, 1~8 ml を正しくはかり取り、16.3.4(1)以降の操作に従ってホウ素量と吸光度との関係を求める。

16.3.5 備考

(1) メチルアルコール蒸留分離法⁵¹⁾は学振で検討後(学振 19 委 5678-1959), 学振法となり(学振 19 委 6627-1962), 鉄鋼分析法にも採用されている(JIS G 1227-1969)。キナリザリン光度法は、1963 年制定の鉄鋼分析法 JIS の備考法となったことがあるが、現行 JIS (1969 年)にはない。本法は日治が提案し、共同分析では分類 A, B, C, D 各合金に 3 分析所が用いた。

(2) 本法は、試薬及び容器からの空試験値が高くなるので十分注意して操作する必要があり、熟練を要する方法である。

(3) 検量線の勾配の一例を示せば、ホウ素 1 μg 当たりの吸光度は 0.020 であった。空試験液の水対照の吸光度は 0.064 であった。

16.4 ☆☆蒸留分離-メチレンブルー抽出光度法

16.4.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸、リン酸の混酸を加えて加熱脱水する。メチルアルコールを添加してホウ素を蒸留分離し、硫酸、フッ化水素酸、メチレンブルーを加え、ジクロロエタンで抽出し、655 nm の吸光度を測定する。

16.4.2 適 用 例

分類 A, B, C, D 各合金中のホウ素の定量に用いられた。

16.4.3 試薬及び装置

(1) 標準ホウ素溶液(0.5 $\mu\text{g B/ml}$): ホウ酸 0.5719 g を水に溶かして 1,000 ml にうすめる(100 $\mu\text{g B/ml}$)。これを原液とし、水で正しく 200 倍にうすめる。

(2) 混酸 A: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

(3) 混酸 B: 硫酸(1+1) 1, リン酸 2

(4) 水酸化ナトリウム溶液(0.8 w/v%)

(5) フッ化水素酸(2 w/v%): フッ化水素酸 44 ml を水で 1 l にうすめる。

(6) メチレンブルー溶液(0.04 w/v%): メチレンブルー 0.4 g を水約 300 ml に溶かし、冷暗所に一夜間放置後ガラス汚過器(No. 4)で汚過し、水で 1 l にうすめテフロン製びんに保存する。

(8) 蒸留装置: 蒸留装置はすべて石英製で蒸留フラスコ(200 ml), 試薬注入管, 還流冷却器及び受器(100 ml)から成る。

(9) 空気清浄装置: 空びん, クロム酸飽和硫酸(硫酸比重 1.82, 90%)を入れた洗びん, 固体水酸化ナトリウム又はソーダ石灰を詰めた塔, 硫酸を入れた洗びんを順次連結する。

(10) 蒸発乾固装置: ビーカー(3 l)及び赤外線ランプ(100 V, 375 W)を用いる。

16.4.4 操 作

(1) 試料 0.1~0.5 g を蒸留フラスコにはかり取り¹⁾, 混酸 A で分解し, 混酸 B 15 ml を加える。加熱を続け, 白煙を発生させて水分を除去し²⁾, 時計皿で覆い室温まで冷却する。

(2) フラスコを蒸留装置に連結し, 受器に水酸化ナトリウム溶液 5 ml を入れ, 冷却器の流出口の先端が溶

液中に浸るようにセットする。メチルアルコール 40 ml を試薬注入管から徐々に加え、よく混ぜる。水酸化ナトリウム溶液が逆流しない程度に少量ずつ乾燥空気を送りながら、赤外線ランプで流出液が 25 ml になるまで加熱蒸留する^{注3), 注4)}。

(3) 赤外線ランプで加熱し、吸収液を蒸発乾固させる^{注5)}。

(4) 冷却後硫酸 (1+14) 5 ml を加えて塩類を溶かし、ポリエチレン製分液漏斗 (100 ml) に水 15 ml で移し入れ^{注6)}、フッ化水素酸 (2 w/v%) 5 ml を加えてよく振り混ぜ 30 分間放置する^{注7)}。メチレンブルー溶液を正確に 10 ml 加えてよく振り混ぜた後、ジクロロエタンを正しく 20 ml 加え、1 分間激しく振り混ぜ、3 分間静置する。

(5) 有機相を別のポリエチレン製分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、水 10 ml を加えて 2 分間振り混ぜ、15 分間静置する^{注8)}。

(6) 有機層を乾燥濾紙 (5 種 A) で濾過し、空試験液を対照に 655 nm の吸光度を測定する。

(7) 検量線^{注9)}からホウ素量 (μg) を求め、次式からホウ素含有率を算出する。

$$\text{ホウ素}(\%) = \frac{\text{ホウ素}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) ホウ素量として 1.5 μg 程度が望ましい。0.0025 % 以上の含有率の試料では、(1) の操作後希積分液する。

(2) 水分が残っていると負誤差を与えるので完全に除去する必要がある。

(3) メチルアルコールを一度に多量加えると突沸する恐れがあり、また逆流することもあるので、必要ならば乾燥空気を送りながら蒸留する。試料液とメチルアルコールの混合はテフロン回転子で磁気かくはんを行うと便利である。

(4) 冷却水温度は 10°C 以下とする。留出速度は 10~20 分間で約 25 ml となるのがよく、25 ml ではほぼ完全に回収できる。

(5) 強熱すると飛散するので、ゆるやかに行うよう赤外線ランプとの距離に注意する。

(6) スポイトで 3 回に分けて洗い移す。

(7) 20 分間以上の放置が必要である。

(8) 分液漏斗に目盛をつけておき、常に有機相の 2 ml を残すようにして水相が混入しないよう注意する。

(9) 検量線の作成: 数個の石英フラスコ (200 ml) に金属鉄 (ホウ素含量の低いもの) 0.500 g をはかり取り、標準ホウ素溶液 0, 1~5 ml を段階的に正しくはかり加え、16.4.4(1)以降の操作に従ってホウ素量と吸光度との関係を求める。

16.4.5 備考

(1) 本法は、鉄鋼分析 JIS 法 (JIS G 1227-1963) あるいは学振法 (学振 19 委 6606, 8056, 8295, 8444) を、耐熱合金の分析に应用するため住金で検討確立したものである。共同分析では、分類 A, D 合金に各 2 分析所、B, C 合金に各 1 分析所が用いた。

(2) ホウ素の定量範囲は 0.1~2.5 μg 。最大限 0.5 g の試料を取ることができる。

(3) 本法で試料の分解に用いている硫リン酸脱水法では酸不溶性ホウ素が若干残るが、通常分析では無視できる程度なのでその処理操作は省略した。酸不溶性ホウ素は次のようにして求める。

蒸留後の残液を濾過し (5 種 C 濾紙)、温水で洗浄し、残さを濾紙と共に白金るつぽに入れ 500°C で灰化する。無水炭酸ナトリウム 1 g で融解した後温水で抽出し、蒸留フラスコに入れ混酸 A 15 ml を加え、以下 16.4.4(1)以降の操作を行う。

(4) ホウフッ化物は、液温が上ると揮散しやすいので室温に注意する必要がある。20~30°C では変化はないが、30°C 以上になると影響が表われる。また抽出時の液量もかなり影響するので温度管理に注意する必要がある。

(5) 本定量法は非常に感度が高いので、使用する試薬、器具などはホウ素の汚染に十分注意する必要がある。

(6) 検量線の勾配の一例を示せば、ホウ素 1 μg 当たりの吸光度は 0.370 であり、空試験の吸光度は 0.2 程度であった。

16.5 ☆同位体希釈質量分析法⁵²⁾

16.5.1 要 旨

ホウ素スパイク (^{10}B : 95 原子 %) 添加後試料を希硫酸、塩酸、硝酸などで分解し、ホウ酸メチル蒸留法でホウ素を分離する。表面電離型質量分析計でホウ素の同位体比を測定する。

16.5.2 適用例

分類 A, B, C, D 各合金中のホウ素の定量に用いられた。

16.5.3 試薬及び装置

(1) ホウ素スパイク溶液 (10~30 $\mu\text{g B/g}$): NBS 標準試料 952 (ホウ酸, 99.97 $\pm$ 0.02%, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ =18.80 $\pm$ 0.02)⁵³⁾を再蒸留水に溶かす。備考(3)参照。

(2) 標準ホウ素溶液 (1.00 mg B/g): NBS 標準試料 951 (ホウ酸, 100.00 $\pm$ 0.01%, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ =0.2473 $\pm$ 0.0002)⁵³⁾を再蒸留水に溶かす。“天然”同位体比測定用。備考(4)参照。

(3) 再蒸留水: 銅製蒸留器で作った蒸留水を、石英

製蒸留器で再蒸留し、2週間以内に用いる。試薬溶液の調製並びに操作のすべてにこの水を用いる。

(4) 硫酸(1+1): 白金皿に硫酸を入れ、フッ化水素酸の少量を加え、白煙が発生するまで加熱し放冷する。この操作をもう一度行った後水にうすめて作り、ポリプロピレンびんに保存する。

(5) 炭酸ナトリウム溶液(0.1w/v%): ホウ素含有率の低いものを用いる。

(6) グリセリン溶液(1v/v%)

(7) 塩酸及び硝酸: ホウ素含有率の低いものを用いる。

(8) メタノール: 試薬一級メタノールに少量の水酸化ナトリウム(錠剤状)を加え、石英製蒸留器で蒸留する。この操作をもう一度行った後ポリプロピレンびんに保存する。

(9) 石英製蒸留器: 透明石英製丸底フラスコ(100ml), 共通すり合わせの側管と水冷冷却管, 50mlの漏斗から成る¹⁾。

(10) 白金皿, その他: 白金皿はフッ化水素酸(1+99), 塩酸(1+9)に浸けた後水で洗い、ブンゼンバーナで赤くなるまで加熱したものを用いる。マイクロピペット用チップ, その他のポリエチレン及びポリプロピレン製器具はエタノール浸漬後, フッ化水素酸(1+99), 塩酸(1+9)などでよく洗浄して使用する。

(11) 質量分析計: 固体試料用の表面電離型質量分析計

(12) タンタルリボン(0.03×0.7×14mm): 質量分析計イオン源の試料塗布ならびにイオン化フィラメントとして用いるタンタルリボンは、使用前に 1×10^{-6} Torr, 1,800°Cで約2時間加熱しておく。

16.5.4 操 作

(1) はかり取った試料(0.2~1.0g)を石英製蒸留フラスコに入れ、別に白金つぼ(30ml)にはかり取ったホウ素スパイク溶液(10~60 μ g 10 B)を加え、器壁に付着した試料片及びスパイク溶液を水でフラスコ底部に洗い落とす。塩酸3ml, 硫酸(1+1)20mlを加え、漏斗付すり合わせコックをフラスコに連結し、赤外線ランプを照射して(500W, 距離20cm), 加熱分解する^{注1)}。ほとんど分解したならば、更に硝酸1~3ml^{注2)}を加えて加熱し、完全に分解する^{注3)}。液量が約15mlになるまで加熱を続け、冷却後、メタノール50mlを加える。

(2) メタノールを加えた蒸留用フラスコに側管と冷却管を手早く取付け、90±1°Cに保持した水浴を用いてホウ酸メチル蒸留を行う。留出液はグリセリン溶液0.5ml, 炭酸ナトリウム溶液0.1ml及び水20mlを入れた白金皿(100ml)に受ける。メタノール留出後、白金皿に水30mlを加え、蒸発乾固する^{注4)}。残分を水1~2滴に懸濁させ、質量分析用試料とする。

(3) 質量分析計で $^{23}\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+ / ^{23}\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2^+$ (m/e:

88/89)のイオン強度比を測定し、 ^{17}O によるm/e 89への寄与($^{17}\text{O}/^{16}\text{O}=0.000395$)⁵³⁾を補正してホウ素同位体比 $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ を求める。所定の式(5.7.4参照)で試料中のホウ素量(μ g)を算出する。試料(Wg)と同時に操作して得た空試験値を補正し、次式からホウ素含有率を求める。

$$\text{ホウ素}(\%) = \frac{\text{ホウ素量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量(g)

注

- (1) 分解時間は数~百数十時間かかる場合が多い。
- (2) 硫酸と塩酸の分解で、清澄な溶液とならない場合に硝酸を加える。
- (3) なおケイ素などの不溶解物のある場合には、数滴のフッ化水素酸を加える。
- (4) 少し湿った状態で加熱をやめる。

16.5.5 備 考

(1) 本法は、共同分析とは別に原研が分類A, B, C, D合金中のホウ素の定量に用いたものである。

(2) 試料の分解に必要な試薬や空気中からの汚染に基づく空試験値は通常0.2~0.3 μ g Bであり、その繰返し誤差は±0.05 μ g B程度である。したがって本法では、0.5 μ g Bを±10%の精度で定量できる。数ppm~130ppmのホウ素の定量に適用し、変動係数は3~0.5%であった。

試 料 及 び 表 示 値		$\bar{x} \pm \sigma$ (ppm)*
JAERI-R1	0.0068%	69.2 ± 0.4
-R2	0.0033%	33.0 ± 0.8
-R3	0.0115%	129.1 ± 1.5
-R4	0.0111%	110.0 ± 2.7
-R5	0.0049%	48.4 ± 0.9
-R6	<0.0001%	0.67 ± 0.02
-R7	0.0013%	12.29 ± 0.02
-R8	0.0007%	7.54 ± 0.87
-R9	0.0005%	3.52 ± 0.06
NBS 349	46 ppm	44.4 ± 0.6

* n=3. NBS 349 は n=2 で、平均値とレンジを示した。

(3) スパイクに用いたホウ酸(NBS標準試料952)は化学純度も表示されているので、スパイク溶液の濃度校正を行う必要はなかった。一般には同位体希釈法により濃度校正を行わねばならない。

(4) 標準ホウ素溶液は、質量分析によるホウ素同位体比測定のための検討に用いる。ホウ素の“天然”同位体比は一般に±3%程度の範囲で自然変動することが知られているので⁵⁴⁾、試料中のホウ素の同位体比を測定することが必要である。

(5) 炭酸ナトリウムは、なるべくホウ素含有率の低い(<0.005ppm B)ものを選んで用いる。

(6) 試料とスパイクの理想的な混合比は、 $(A_{ik} \times B_{ik})^{1/2} = 2.15$ である (ここで A_{ik}, B_{ik} は試料中、スパイク中のホウ素の同位体比 $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)。ホウ素含有率の低いときは、質量分析計の感度 ($5 \sim 10 \mu\text{g B}$) と汚染の寄与の

点で、スパイク添加量は理想混合比以上にする必要がある。

(7) 本法による JAERI-R1~R9 及び NBS 標準試料の分析結果は前ページのとおりの (原研)。

17. ニ オ ブ (Nb)

17.1 ☆スルホクロロフェノール S 抽出光度法

17.1.1 要 旨

試料を王水で分解し、硫酸とリン酸で白金処理した後、酒石酸を加えて塩類を溶かし、チオグリコール酸、塩酸、EDTA 及びスルホクロロフェノール S を加え、加熱してニオブ・スルホクロロフェノール S 錯体を生成させる。この錯体をジフェニルゲアニジン共存下 n-ブチルアルコールに抽出し、650 nm の吸光度を測定する。

17.1.2 適 用 例

分類 B, C 各合金中のニオブの定量に用いられた。

17.1.3 試 薬

(1) 標準ニオブ溶液 ($10 \mu\text{g Nb/ml}$): 五酸化ニオブ 0.1432 g を三角フラスコ (100 ml) 中で硫酸 2 ml 、硫酸アンモニウム 1 g と加熱し、白煙を発生させて分解する。冷却後酒石酸溶液 ($20 \text{ w/v}\%$) 10 ml と振り混ぜ、酒石酸溶液 ($0.8 \text{ w/v}\%$) で 100 ml にうすめる ($100 \mu\text{g Nb/ml}$)。これを原液とし、水で正しく 10 倍にうすめる。

(2) スルホクロロフェノール S 溶液 ($0.05 \text{ w/v}\%$): スルホクロロフェノール S 0.100 g を水約 100 ml に溶かし、水で正しく 200 ml にうすめる。この溶液は使用の都度ろ過する。

(3) ジフェニルゲアニジン溶液 ($10 \text{ w/v}\%$): 1, 3-ジフェニルゲアニジン 10 g を塩酸 ($1+10$) 約 70 ml に溶かし、塩酸 ($1+10$) で 100 ml にうすめる。

17.1.4 操 作

(1) 試料 0.1 g をビーカー (100 ml) にはかり取り、王水 20 ml を加えて時計皿で覆い、加熱分解する。硫酸 ($1+1$) 4 ml とリン酸 ($1+3$) 5 ml を加え、引き続き加熱し、焼き付けないように注意しながら $1 \sim 2$ 分間白煙を発生させる。冷却後酒石酸溶液 ($20 \text{ w/v}\%$) 15 ml を加え、静かに加熱して塩酸を溶かす。流水中で室温まで冷

却した後水でメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、標線までうすめる。

(2) この溶液の 2 ml 又は 1 ml を正しくメスフラスコ (50 ml) に分取し^{注1)}、チオグリコール酸溶液 ($10 \text{ w/v}\%$) 1.5 ml を加えて振り混ぜ、5 分間放置する。塩酸 ($1+1$) 15 ml と EDTA 溶液 ($1 \text{ w/v}\%$) 5 ml を加えて振り混ぜた後、スルホクロロフェノール S 溶液 ($0.05 \text{ w/v}\%$) 2 ml を正しく加え、水で標線までうすめ、 80°C の水浴中で 5 分間加熱する。

(3) 流水中で 5 分間冷却した後、メスフラスコ内の溶液を分液漏斗 (200 ml) に移し、内壁を水 5 ml で洗って主液に合わせる。ジフェニルゲアニジン溶液 ($10 \text{ w/v}\%$) 1 ml を正しく加えて振り混ぜ、n-ブチルアルコール 20 ml を正しく加え、30 秒間振り混ぜる。

(4) しばらく静置した後水相 (下層) を注意して捨て、エチルアルコール 5 ml を正しく加えて振り混ぜる。

(5) この溶液の一部を取り、n-ブチルアルコール-エチルアルコール混合溶媒 ($4+1$) を対照に 650 nm の吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注2)}からニオブ量 (μg) を求め、次式からニオブ含有率を算出する。

$$\text{ニオブ}(\%) = \frac{\text{ニオブ量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 16^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比、分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 分取した試料液中の鉄量が 0.1 mg 以下の場合には、鉄 0.1 g を 17.1.4 (1) の手順に従って操作して調製した鉄溶液 (1.0 mg Fe/ml) 0.1 ml を加える。

(2) 検量線の作成: 鉄 0.1 g をビーカー (100 ml) にはかり取り、以下 17.1.4 (1) の手順に従って操作して空試験液を調製する。この溶液から 2 ml ずつを数個のメスフラスコ (50 ml) に分取し、標準ニオブ溶液 $0 \sim 2.5 \text{ ml}$ を段階的に加える。以下、17.1.4 (2) 以降の手順に

従って操作し、ニオブ量と吸光度との関係を求める。

17.1.5 備 考

(1) 本法は Savvin らの方法⁵⁵⁾を検討し、高合金へ適用できるよう改良したもので⁵⁶⁾、日特から提案された。共同分析では分類 B, C 各合金に同所が用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示せば、ニオブ 1 μg 当たりの吸光度は 0.0190 であった。空試験液の混合溶媒を対照にした吸光度は 0.200 程度であった。

(3) タンタル及びジルコニウムの共存許容量は分取した試料液中それぞれ 10 μg 及び 20 μg なので注意する必要がある。

17.2 ☆☆☆沈殿分離 - スルホクロロフェノール S 抽出光度法

17.2.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸及びフッ化水素アンモニウムで分解し、過塩素酸白煙処理をする。亜硫酸塩でクロムなどを還元後、フィチンを用いてニオブを沈殿分離し、硫酸、リン酸などで溶かす。酒石酸、チオグリコール酸、EDTA を含む塩酸溶液にスルホクロロフェノール S を加え、生成したニオブ錯体をイソアミルアルコールで抽出し、655 nm の吸光度を測定する。

17.2.2 適 用 例

分類 B, C 合金中のニオブの定量に用いられた。

17.2.3 試 薬

(1) 標準ニオブ溶液 (100 μg Nb/ml): 金属ニオブ (99.7% 以上) 0.100 g を白金皿中でフッ化水素酸 10 ml と硝酸数滴で分解し、硫酸 (1+1) 5 ml と硫酸アンモニウム 1.5 g を加えて加熱し白煙を発生させる。冷却後、酒石酸溶液 (20 w/v%) 10 ml を加え、室温に冷却後酒石酸溶液 (0.8 w/v%) で 1,000 ml とする。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

(3) フィチン溶液 (1 w/v%): フィチン酸カルシウム 5 g を、水約 300 ml, 過塩素酸 10 ml で加熱し、不溶解残さがあれば濾過した後 500 ml とする。

(4) チオグリコール酸 (10 v/v%)

(5) EDTA 溶液 (1 w/v%)

(6) スルホクロロフェノール S 溶液 (0.05 w/v%): スルホクロロフェノール S 0.05 g を水 100 ml に溶かし、褐色びんに保存する。

(7) ジフェニルグアニジン溶液 (1 w/v%): ジフェニルグアニジン 1 g を塩酸 (1+10) 100 ml に溶かす。

17.2.4 操 作

(1) 試料^{注1)}をビーカー (300 ml) にはかり取り、フッ化水素アンモニウム 0.3~0.5 g と混酸 15 ml を加えて

加熱分解する。過塩素酸 15 ml を加えて引続き加熱し白煙を 2~3 分間発生させる。

(2) 水 200 ml で塩類を溶かし^{注2)}、亜硫酸水素ナトリウム 3 g を加え、静かに約 10 分間煮沸してクロムなどを還元した後、フィチン溶液 5 ml を加え、引き続き約 10 分間煮沸する。約 5 分間静置した後少量の濾紙ペルプを添加した濾紙 (6 種) で濾過し、温水で数回洗う。

(3) 沈殿は濾紙と共に元のビーカーに移し入れ、硝酸 20 ml, 過塩素酸 4 ml, 硫酸 (1+1) 6.0 ml 及びリン酸 (1+1) 4.0 ml を加え、静かに加熱して硫酸白煙を発生させる^{注3)}。

(4) 酒石酸溶液 (20 w/v%) 25 ml を加え、直ちに塩酸 (1+1) 25 ml を加えて塩類を溶かし、室温まで冷却後メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で標線までうすめる。

(5) この溶液の 5 ml をメスフラスコ (50 ml) に取り、塩酸 (1+2) 30 ml, チオグリコール酸 1.5 ml を順次加え、5 分間放置後 EDTA 溶液 5 ml 及びスルホクロロフェノール S 溶液 4.0 ml を加え^{注4)}、水で標線までうすめる。水浴中 60°C で 5 分間放置した後^{注5)}、室温まで水冷する。

(6) 分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、イソアミルアルコール 20 ml, ジフェニルグアニジン溶液 1 ml を正しく加え^{注6)}、激しく 2 分間振り混ぜて静置し、下層をビーカー (100 ml) に受ける。この溶液で元のフラスコ内を洗浄し、さきの分液漏斗に入れて再び 1 分間激しく振り混ぜる。

(7) 有機相を乾燥濾紙 (5 種 A) で濾過し、空試験液を対照に 655 nm の吸光度を測定する。

(8) 検量線^{注7)}からニオブ量 (μg) を求め、次の式からニオブ含有率を算出する。

$$\text{ニオブ (\%)} = \frac{\text{ニオブ量 (\mu g)}}{W \times 5/100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 試料はかり取り量を 0.1~0.5 g の範囲で適宜変えて分取液のニオブ量を 20 μg 程度とすることが望ましい。ニオブ含有率が高い場合は、試料量が 0.5 g になるように金属鉄を加える。

(2) モリブデン含有率 1% 以上の試料では、塩酸 10 ml を加えてから水約 200 ml で溶かす。

(3) 硫酸白煙がわずかに発生したならば加熱をやめて熱源から降ろす。

(4) スルホクロロフェノール S 溶液は試薬自身の吸収があるので正確に加える必要がある。

(5) 70°C 以上になるとニオブの呈色が低下する。

(6) ニオブ錯体の完全な抽出を確保するために加えるが、加えなくても特に変わらないという意見もある。

(7) 検量線の作成: 数個のビーカー (300 ml) に金

属鉄 0.500 g をはかり取り、標準ニオブ溶液 0, 1~8 ml を段階的に正しくはかり取って加え、17.2.4(1)以降の操作に従ってニオブ量と吸光度との関係を求める。

17.2.5 備考

(1) 本法は、学振に提出された定量法(学振 19 委 8621, 8753, 9004, 9005, 8961)を、耐熱合金の分析に応用すべく住金で検討確立したものである。共同分析では分類 B 合金に 3 分析所、C 合金に 2 分析所が用いた。

(2) ニオブの定量範囲は 1~40 μg で、試料は最大限 0.025 g 取れる(分取後)。

(3) 試料溶解に用いる硫酸、リン酸は、添加量の増加に従って吸光度が低くなる傾向があるので、正確に加える必要がある。

(4) 酒石酸溶液 20~25 ml, 塩酸 (1+2) 25~30 ml の範囲で呈色は一定である。

(5) 検量線の勾配の一例を示せば、ニオブ 1 μg 当たりの吸光度は 0.0170 であった。空試験液の吸光度は 0.270 程度であった。

17.3 ☆☆☆沈殿分離 - ピロガロール光度法 (JIS G 1231-1969)

17.3.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理をする。塩類を水と塩酸で溶かし、亜硫酸ナトリウムとタンニンを加え、煮沸してニオブ、タンタルを沈殿させる。沈殿をこし分け、ピロ硫酸カリウムで融解後シュウ酸アンモニウム溶液とし、pH 9~10 で亜硫酸ナトリウムとピロガロールを加えて呈色させ、430 nm の吸光度を測定する。

17.3.2 備考

鉄鋼分析法として制定されたものであるが、共同分析では分類 B, C 合金に各 5 分析所が用いた。

17.4 ☆イオン交換分離 - ピロガロール光度法

17.4.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解した後 0.9M フッ化水素酸溶液とする。9.2 法と同様に陰イオン交換カラムに通してニオブを吸着させ、混合比の異なる塩酸-フッ化水素酸溶液を順次流してチタン・ジルコニウム・ハフニウム、タングステン及びニオブを溶離する。ニオブを含む溶出液に硫酸と過塩素酸を加えて蒸発乾固した後、硫酸ナトリウムで融解し、融成物をシュウ酸塩溶液に溶かす。亜硫酸ナトリウムとピロガロールを加えて呈色させ、430 nm の吸光度を測定する。

17.4.2 適用例

分類 B 合金中のニオブの定量に用いられた。

17.4.3 試薬及び器具

(1) 標準ニオブ溶液 (100 $\mu\text{g Nb/ml}$): 800°C 以上で強熱しデシケーター中で乾燥した五酸化ニオブ (99% 以上) 0.1431 g を磁製するつば中ピロ硫酸カリウム 10 g で加熱融解する。融成物をシュウ酸アンモニウム溶液 (3 w/v %) で加熱溶解し、同溶液で 1,000 ml にうすめる。

(2) 混酸、陰イオン交換カラム、溶離液 (3 種): 9.2.3 と同じ。

(3) シュウ酸アンモニウム溶液 (3 w/v %)

(4) 亜硫酸ナトリウム溶液 (20 w/v %)

(5) ピロガロール溶液 (30 w/v %): 使用の都度調製する。

17.4.4 操 作

(1) 試料 0.4~0.5 g をテフロンビーカー (100 ml) にはかり取り、混酸 30 ml を加え静かに加熱して分解する。フッ化水素酸 1 ml を加えて加熱を続け、シラップ状となるまで蒸発濃縮する。次にフッ化水素酸 (1+27) 5 ml を加え、水浴上で加熱して蒸発乾固した後、フッ化水素酸 (1+27) 20 ml を加えて塩類を溶かす。

(2) 9.2.4(2)~(5)の操作を行う。

(3) ニオブを含む流出液に硫酸 (1+1) 5 ml と過塩素酸 2 ml を加え、白煙が発生するまで加熱濃縮する。

(4) 冷却後少量の水で石英ビーカー (50 ml) に移し入れ、加熱して十分に白煙を発生させた後冷却し、硫酸ナトリウム (無水) 1 g を加え、直火で加熱して融解する。

(5) 冷却後シュウ酸アンモニウム溶液 20 ml を加え、加熱して融成物を溶解し、メスフラスコ (100 ml) にシュウ酸アンモニウム溶液で洗い移し標線までうすめる。

(6) この溶液から 5~10 ml を正しくメスフラスコ (100 ml) に分取し^{注1)}、亜硫酸ナトリウム溶液 10 ml を加えてよく振り混ぜた後ピロガロール溶液 30 ml を加え、シュウ酸アンモニウム溶液で標線までうすめる。

(7) 約 20 分間放置後、空試験液を対照に 430 nm の吸光度を測定する。

(8) 検量線^{注2)}からニオブ量 (μg) を求め、次式からニオブ含有率を算出する。

$$\text{ニオブ (\%)} = \frac{\text{ニオブ量 } (\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比. 分取液量 (ml)/メスフラスコの容積 (ml)

注

(1) ニオブ量が 100~200 μg となるように分取す

る。通常5若しくは10mL。

(2) 検量線の作成: 数個のメスフラスコ(100mL)に標準ニオブ溶液 0~5mL を段階的に取り、17.4.4(6)の亜硫酸ナトリウム溶液添加以降の手順に従って操作し、ニオブ量と吸光度との関係を求める。

17.4.5 備 考

(1) 本法は、分類B合金中のニオブを定量する際、他元素の分離に Dixon ら²¹⁾の系統的陰イオン交換分離を適用し(9.2法と同じ)、定量には鉄鋼分析(JIS G 1231-1969)に採用されているピロガロール光度法を適用したもので、三金から提案された。共同分析では同所が分類B, C各合金の分析に用いた。

(2) 系統的分離を行っているので、分類C合金のようにニオブ含量の多い試料にも適用できる。この場合には試料はかり取り量を少なくするか定量法に比較的低感度の過酸化水素光度法(例えば17.5)を用いるとよい。

(3) イオン交換でニオブのみを分離しているので、タンタル、チタンの妨害はない。

(4) 検量線の勾配の一例を示せば、ニオブ 100 μg 当たりの吸光度は、0.08であった。空試験液の水を対照と当した吸光度は、0.011程度であった。

17.5 ☆☆イオン交換分離-過酸化水素光度法⁵⁷⁾

17.5.1 要 旨

試料を塩酸と過酸化水素で分解し、1M フッ化水素酸溶液とする。陰イオン交換カラムに通し、1M フッ化水素酸で鉄、ニッケル、クロムなどを流出させ、次に9M 塩酸-4M フッ化水素酸でチタンとタングステンを、4M 塩酸-8M フッ化水素酸でモリブデンを逐次溶出させた後、7M 塩酸-0.2M フッ化水素酸でニオブを溶出させる。硫酸で白煙処理後、硫酸溶液に過酸化水素を加えて呈色させ、365nmの吸光度を測定する。

17.5.2 適 用 例

分類B, C合金中のニオブの定量に用いられた。

17.5.3 試薬及び装置

(1) 標準ニオブ溶液(0.2mg Nb/mL): 850±50°Cで強熱して恒量とした五酸化ニオブ(純度99.5%以上)0.1430gを乾燥ビーカー中で硫酸アンモニウム10gと硫酸20mLに加熱溶解し、冷却後硫酸を加えて正確に500mLとし、密栓をして貯える。

(2) 硫酸: 白煙の発生するまで加熱し、放冷後吸湿しないように密栓をして貯える。開封直後ならば市販品をそのまま使用してもよい。

(3) その他については9.3参照。

17.5.4 操 作

(1) 9.3.4(1)~(5)に従い、試料を分解しイオン交換分離を行う。

(2) ニオブ溶出液に過塩素酸0.5mL、硫酸(1+1)10mLを加え、砂皿上で穏やかに加熱して(160°C以下)濃縮し、過塩素酸白煙が出始めたなら石英ビーカーに水で移し、更に温度を上げて加熱し、硫酸白煙を1~2分間発生させる。

(3) 放冷後、過酸化水素水4滴を加え、硫酸でメスフラスコ(25mL)に移し入れ標線までうすめ、水を対照に365nmの吸光度を測定する。

(4) 検量線^{注1)}からニオブ量(mg)を求め、次式からニオブ含有率を算出する。

$$\text{ニオブ(\%)} = \frac{\text{ニオブ量(mg)}}{W \times 10^3} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量(g)

注

(1) 検量線の作成: 数個のメスフラスコ(25mL)に標準ニオブ溶液0, 2~10mLを正くはかり取り、17.5.4

(2)以降の操作に従ってニオブ量と吸光度との関係を求める。

17.5.5 備 考

(1) 本法⁵⁷⁾は、塩酸-フッ化水素酸系での陰イオン交換分離法(9.3)とジルコニウム合金中のニオブの定量法^{58), 59)}とを組合わせたもので原研が提案した。共同分析では分類B, C合金に各2分析所が用いた。

(2) ニオブの定量範囲は0.5~2mg、試料はかり取り量は0.1~0.5g。

(3) モリブデン、タングステンなどは光度法の妨害となるので陰イオン交換で除いた。

(4) 検量線の勾配の一例を示せば、ニオブ1mg当たりの吸光度は0.376であった。空試験液の吸光度は無視できた。

(5) 低感度(モル吸光係数873)の過酸化水素光度法は、含有率の高いニオブの定量には、希積分液による空試験値のばらつきの影響を受けることもなく、好都合であった。

17.6 ☆☆☆沈殿分離-キシレノールオレンジ光度法⁶⁰⁾

17.6.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸及びフッ化水素酸で分解し、過塩素酸で白煙処理し、クロムを除去する。亜硫酸ナトリウムとタンニン酸を加え、煮沸してニオブを沈殿させ分別する。沈殿を硫酸アンモニウムと硫酸で白煙処理して分解し、酒石酸、EDTAを加えた後中和し、酒石酸を加えて酸性とする。アスコルビン酸とキシレノールオレ

ンジを加え、加熱してニオブ・キシレノールオレンジ錯体を生成させ、545nm の吸光度を測定する。

17.6.2 適用例

分類 B, C 合金中のニオブの定量に用いられた。

17.6.3 試薬

(1) 標準ニオブ溶液 (100 $\mu\text{g Nb/ml}$): 17.1.3(1) の原液と同じ。

(2) タングステン溶液 (1mg W/ml): タングステン酸ナトリウム (2 水塩) 1.796g を水約 300ml に溶かし、水で 1,000ml にうすめる。

(3) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10w/v%): 無水物。使用の都度調製する。

(4) タンニン酸溶液 (1w/v%): 使用の都度調製する。

(5) 洗浄液: 塩酸 (1+100) 1l に (4) のタンニン酸溶液 10ml を加える。使用の都度調製する。

(6) EDTA 溶液 (0.5w/v%): エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (2 水塩) 1.000g を水約 100ml に溶解し、水で正しく 200ml にうすめる。

(7) p-ニトロフェノール溶液 (1w/v%): エチルアルコール溶液

(8) 酒石酸溶液 (5w/v%): 酒石酸 50.00g を水約 300ml に溶解し、水で 1,000ml にうすめる。

(9) アスコルビン酸溶液 (1w/v%): 使用の都度調製する。

(10) キシレノールオレンジ溶液 (0.10 w/v%): 使用の都度乾燥濾紙 (5 種 A) で濾過する。

17.6.4 操作

(1) 試料 (最大 1g) をビーカー (300ml) にはかり取り^{注1)}、混酸^{注2)}を加えて時計皿で覆い、加熱分解する。過塩素酸 30~40ml とフッ化水素酸 3~4ml を加え、引き続き加熱して白煙を発生させ、クロムを重クロム酸に酸化する。引き続き加熱しながら塩化ナトリウム約 1g を数回に分けて加え、さらに塩酸を滴加してクロムを除去する^{注3)}。時計皿で覆い、5~10 分間強熱して残存するフッ化水素酸などを除去する^{注4)}。

(2) 冷却後水約 50ml を加えて塩類を溶かし、塩酸 (1+1) 10ml を加え、水で約 100ml とする。亜硫酸ナトリウム溶液 20ml を加えて振り混ぜた後タンニン酸溶液 (1w/v%) 10ml 及び濾紙 (6 種) の小片を加え、約 5 分間煮沸する。約 30 分間放置した後濾紙パルプ (濾紙、6 種を水中で細かく砕いて調製する) で濾過し、洗浄液で 6~7 回洗う。沈殿を濾紙パルプと共に元のビーカーに移し、硫酸アンモニウム 5g、硫酸 20ml 及び硝酸 20ml を加え、静かに加熱して白煙を発生させ、適量の硝酸を滴加して濾紙などを分解し、引き続き 5~10 分間強熱する^{注5)}。

(3) 冷却後酒石酸溶液 35ml を、溶液をよく振り混ぜながら加え^{注6)}、流水中で室温まで冷却し、水でメスフラスコ (100ml) に移し入れ、標線までうすめる^{注7)}。

(4) この溶液の 10ml をメスフラスコ (100ml) に取り、EDTA 溶液 1.5ml 及び p-ニトロフェノール溶液 1~2 滴を加え、水で液量を約 20ml とする。溶液がわずかに黄色を呈するまでアンモニア水 (1+2) を注意して滴加し、酒石酸溶液 4ml を正しく加えて酸性とする。アスコルビン酸溶液 5ml 及びキシレノールオレンジ溶液 5ml を正しく加え、水で標線までうすめ、沸騰水浴中で 10 分間加熱し、流水中で 5 分間冷却する。

(5) この溶液の一部を取り、15 分間以内に水を対照に 545nm の吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注8)}からニオブ量 (μg) を求め、次式からニオブ含有率を算出する。

$$\text{ニオブ}(\%) = \frac{\text{ニオブ量}(\mu\text{g})}{W \times 10/100 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) ニオブが 0.5mg 以下で、しかもタングステンが 5mg 以下の場合はタングステン溶液 5ml を加える。

(2) 塩酸と硝酸の混合比及びその使用量は試料の種類、形状などにより適宜変える。

(3) タングステンを多量に含む場合は突沸するばかりでなくクロムの除去が不完全になることがあるので、よく振り混ぜながら操作する必要がある。またニッケルを多量に含む場合は塩化ナトリウムを添加すると重クロム酸がビーカー壁に付着して除去が困難になることがあるが、このような場合には、少し冷却後少量の水を加えて溶解し、再び白煙処理を繰り返すとよい。

(4) 強熱する前の過塩素酸量が 10ml 以下の場合は過塩素酸 10ml を加える。

(5) 分解しない場合は硫酸アンモニウム 5g を追加し、再び強熱する。

(6) タングステン酸が析出した場合はよく冷却した後アンモニア水を注意して滴加し溶解する。

(7) 濁っている場合は乾燥濾紙 (6 種) で濾過する。

(8) 検量線の作成: 標準ニオブ溶液 0~3ml を数個のメスフラスコ (100ml) に段階的に取り、酒石酸溶液 3.5~2.9ml 及び硫酸 (1+1) 3ml を加える。以下、17.6.4(4)以降の手順に従って操作し、ニオブ量と吸光度との関係を求める。

17.6.5 備考

(1) 本法は耐熱合金中のニオブの定量法として日特で開発され提案されたものである⁶⁰⁾。共同分析では分類 B, C 合金に 5 分析所が用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示せば、ニオブ 1 μg 当たりの吸光度は 0.0019 であった。空試験液の水を対照

とした吸光度は 0.030 程度であった。

(3) キシレノールオレンジは、製造所あるいはロットで特性が異なるので注意する必要がある。

17.7 ☆沈殿分離-チオシアン酸抽出光度法

17.7.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理を行い、クロムを酸化する。亜硫酸塩とタンニンでニオブ、タンタルを沈殿させ、アルカリ融解後、硫酸マグネシウムで再沈殿させる。灰化後フッ化水素酸と硫酸に溶かし、過酸化水素と亜硫酸塩で再びニオブ、タンタルを沈殿させ、灰化後ピロ硫酸カリウムで融解し、硫酸白煙処理を行う。シュウ酸に溶解し、一定量を分取して酒石酸存在下チオシアン酸錯体を生成させ、酢酸エチル-ベンゼン混合溶媒でこれを抽出し、390nm における吸光度を測定する。

17.7.2 適 用 例

分類 B, C 各合金中のニオブの定量に用いられた。

17.7.3 試 薬

(1) 標準ニオブ溶液 (10 $\mu\text{g Nb/ml}$): 17.1.3(1) と同じ。ただし、五酸化ニオブの分解の際硫酸を 5ml 用いる (17.1 法では 2ml)。

(2) 混酸: 塩酸 4, 硝酸 1

(3) 硫酸マグネシウム溶液: 硫酸マグネシウム (7 水塩) 40g と塩化アンモニウム 80g をアンモニア水 8ml と少量の水で溶解後水で 1l にする。

(4) 硫酸マグネシウム洗浄液: (3) の硫酸マグネシウム溶液 250ml に炭酸カリウム 10g, アンモニア水 2ml を加え水で 1l にする。

(5) 塩化第一スズ溶液: 2 水塩 20g を塩酸 (1+1) 50ml に溶解し塩酸 (1+1) で 100ml とする。使用の都度調製する。

(6) チオシアン酸アンモニウム (20 w/v%)

(7) 酢酸エチル(4)-ベンゼン(1)混合溶媒

17.7.4 操 作

(1) 試料 1g をビーカー (500ml) にはかり取り、混酸 25ml で加熱分解後、過塩素酸 15ml を加え、引き続き加熱して過塩素酸白煙を発生させ、クロムを酸化する。

(2) 放冷後、塩酸 (1+2) 45ml を加えて塩類を溶解し、亜硫酸ナトリウム溶液 (20 w/v%) 50ml を加え、水で約 300ml とする。

(3) 加熱して沈殿ができたところでタンニン 1g を加え、約 10 分間煮沸し、沈殿が沈降するまで温所で放置する。

(4) 濾紙パルプ少量を加えてかき混ぜ、濾紙 (5 種

C) でこし分け、熱塩酸 (1+50) で十分に洗浄し、沈殿を濾紙ごと白金るつぼに移し、強熱して灰化する。

(5) 冷却後炭酸ナトリウム (無水) 4~5g を加え、約 10 分間強熱して融解する。放冷後白金るつぼに熱水約 10ml を加え、加熱して融成物を溶解する。溶液を水でビーカー (500ml) に移す。更に白金るつぼに熱水及び水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) 1ml を加え、加熱して白金るつぼ内に付着した融成物を溶解し、水でビーカーに洗い移し、主液と合わせて約 150ml とする。

(6) 加熱して融成物を完全に溶解し冷却する。硫酸マグネシウム溶液 25ml を加えてよくかき混ぜ、数時間放置して沈殿を熟成させる。

(7) 少量の濾紙パルプを加えてかき混ぜ、濾紙 (5 種 C) でこし分け、硫酸マグネシウム洗浄液で十分に洗浄する。

(8) 再び沈殿を濾紙ごと白金るつぼに入れて強熱し、(4) と同様に操作して濾紙を灰化する。放冷後硫酸 (1+1) 3ml, フッ化水素酸 5ml を加え、加熱蒸発して硫酸白煙を 2~3 分間発生させる^{注1)}。

(9) 冷却後白金るつぼ内の溶液を、あらかじめ過酸化水素水 1~2ml 加えたビーカー (500ml) 中に注意して移し、少量の水で白金るつぼ内を洗って主液に加える。更に白金るつぼに過酸化水素水 2ml と水少量を加え、3~5 分間放置後少量の水でビーカーに移し主液と合わせる。

(10) 塩酸 15ml を加え、水で約 250ml とし、亜硫酸ナトリウム溶液 (20 w/v%) 50ml を加え、加熱して約 10 分間煮沸する。

(11) 温所に放置して沈殿を沈降させ、操作 (4) と同様にこし分けた後、白金るつぼで濾紙を灰化する^{注2)}。

(12) 放冷後ピロ硫酸カリウム約 2g を加えて徐々に加熱し、硫酸白煙が発生し始めて 2~3 分後、わずかに白金るつぼの底が暗赤色となる程度に温度を高め (ニオブが不溶性となるので温度はできるだけ低い方がよい)、白金るつぼをまわしながら融解する。

(13) 放冷後白金るつぼの内容物をビーカー (300ml) に移し、白金るつぼに付着している内容物は熱水で溶解してビーカーに移し、硫酸 (1+1) 15ml を加え加熱して融成物を溶解し、加熱蒸発して硫酸白煙を発生させる。

(14) 冷却後シュウ酸溶液 (2 w/v%) 10ml を加え、加熱して塩を溶解し、冷却後水でメスフラスコ (200ml) に移し標線までうすめる。

(15) 正しく 5ml をメスフラスコ (100ml) に分取し、酒石酸溶液 (50 w/v%) 20ml を加え水で標線までうすめる。

(16) 適量^{注3)} を分液漏斗 (100ml) に分取し、塩酸 (1+2) 30ml, 塩化第一スズ溶液 10ml を加え、水で約 60ml とし、振り混ぜる。

(17) チオシアン酸アンモニウム溶液 20ml を加えて

振り混ぜた後、直ちに酢酸エチル-ベンゼン混合溶媒 20 ml を正しく加え、3 分間激しく振り混ぜ、静置後水相を捨てる。

(18) 空試験液を対照に 390 nm の吸光度を測定する。

(19) 検量線^(注4)からニオブ量 (μg) を求め、次式からニオブ含有率を算出する。

$$\text{ニオブ (\%)} = \frac{\text{ニオブ量 (\mu g)}}{W \times 5/200 \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 硫酸白煙を強く発生させるとニオブが析出する。

(2) 灰化後 1,000°C で 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後その質量をはかればニオブ・タンタル酸化物の含量が求められる。

(3) ニオブとして 10~30 μg。

(4) 検量線の作成: 数個の分液漏斗 (100 ml) に標準ニオブ溶液 0.1~4 ml を正しくはかり取り、酒石酸溶液 (50 w/v%) 1 ml を加え、17.7.4 (16) 以降の操作に従ってニオブ量と吸光度との関係を求める。

17.7.5 備考

(1) 本法は鉄鋼分析法 (JIS G 1231-1969) や櫛の報告⁶⁰⁾を耐熱合金のニオブ定量に応用したものであり、東芝柳町が提案した。共同分析では同所が分類 B, C 合金に用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示せば、ニオブ 1 μg 当たりの吸光度は 0.0216 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は 0.012 程度であった。

17.8 ☆イオン交換分離-クペロン酸化重量法

17.8.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解後、フッ化水素酸溶液とし、陰イオン交換カラムを通してニオブを吸着させ他元素と分離する。ニオブを含む流出液にホウ酸と酒石酸を加え、10°C 以下に冷却してクペロンを加え、生成したニオブ・クペロン塩の沈殿を乾燥、灰化した後強熱し、五酸化ニオブとしてその質量をはかる。

17.8.2 適用例

分類 C 合金中のニオブの定量に用いられた。

17.8.3 試薬及び器具

(1) イオン交換分離には 9.2.3 (1)~(5) 及び (9) と同じものを用いる。

(2) クペロン溶液 (6 w/v%): 使用にさきだち調製し、10°C 以下に冷却して用いる。

(3) クペロン洗浄液: (2) のクペロン溶液 25 ml と

塩酸 100 ml に水を加えて 1 l とする。使用日に調製し、10°C 以下に冷却して用いる。

17.8.4 操 作

(1) 9.2.4 (5) の流出液を、ホウ酸 15 g と酒石酸 15 g を 400 ml の水に溶かしたビーカー (1 l) に少量の水で洗い移し、10°C 以下に冷却する。

(2) 少量の沱紙パルプを加え、かき混ぜながら 10°C 以下に冷却したクペロン溶液 30 ml を滴加し、時々かき混ぜながら約 30 分間 10°C 以下に冷却しておく。

(3) 沈殿は、少量の沱紙パルプを加えた沱紙 (5 種 A) でこし分け、クペロン洗浄液で十分に洗浄する。

(4) 沈殿を沱紙と共にあらかじめ恒量とした白金皿 (30 番) に移し入れ、乾燥、灰化後 1,000°C で約 1 時間強熱し、デシケーター中で放冷後質量をはかる。この操作を恒量となるまで繰り返し、次式からニオブ含有率を算出する。

$$\text{ニオブ (\%)} = \frac{(A-B) \times 0.6990}{W} \times 100$$

ここに、A: 五酸化ニオブと白金皿の質量の含量 (g)

B: 白金皿の質量 (g)

W: 試料はかり取り量 (g)

17.8.5 備考

(1) 本法は、分類 C 合金のように高含有率のニオブを精度よく定量する方法として三金が共同分析で用いたものである。

(2) 他元素との分離には Dixon ら²¹⁾の系統的陰イオン交換分離法を適用し、定量には鉍石中のニオブ及びタンタルの定量法 (JIS M 8407-1968) で用いられているクペロン沈殿酸化物重量法を用いた。

(3) 本法はモリブデンなどと同時に分離定量する点に特長があるが、ニオブのみを定量する場合には 9.2.4 (3) の次に 4.2M 塩酸-3.7M フッ化水素酸溶液約 100 ml でチタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどをすべて溶離し、続いて 17.8.4 (2) 以降の操作を行えば分析時間が短縮される。

17.9 ☆溶液けい光 X 線法

17.9.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、ホウフッ化水素酸を加えて不溶解物を溶かした後標準元素を加え、X 線を照射し、試料溶液から発生するニオブ及び内標準元素の 2 次 X 線の強度を測定する。

17.9.2 適用例

分類 B, C 各合金中のニオブの定量に用いられた。備考 (4) 参照。

17.9.3 試 薬

(1) 標準ニオブ溶液 (5mg Nb/ml): 金属ニオブ粉末 (99.5% 以上) 0.500g を硝酸 (1+1) 15ml とホウフッ化水素酸 10ml で加熱分解し、冷却後水で 1,000ml にうすめる。

(2) 内標準用ジルコニウム溶液 (5mg Zr/ml): オキシ塩化ジルコニウム (8 水塩) 8.83g を水に溶かして 500ml とする。

(3) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

17.9.4 操 作

(1) 試料 1g をビーカー (100ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 15ml を加えて加熱分解する。反応が終わったらホウフッ化水素酸 1ml を加えて不溶解物を溶かす。

(2) 内標準用ジルコニウム溶液 2ml を加えた後、メスフラスコ (50ml) に水で洗い移し標線までうすめる。

(3) けい光 X 線測定用液体セルに移し入れ、Nb K α , Zr K α 及びバックグラウンドの X 線強度を測定する^{注1)}。

(4) 検量線^{注2)} からニオブ量 (mg) を求め、次式からニオブ含有率を算出する。

$$\text{ニオブ (\%)} = \frac{\text{ニオブ量 } (\mu\text{g})}{W \times 10^3} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 測定条件の一例を示す。

測定線: Nb K α 0.748 Å ($2\theta=21.40$)

Zr K α 0.784 Å ($2\theta=22.57$)

バックグラウンド (BG 1) ($2\theta=20.90$)

バックグラウンド (BG 2) ($2\theta=23.07$)

けい光 X 線分析装置: 理学電機製 KG-3

X 線管球: フィリップス社製

ターゲット: タングステン

管球電圧, 電流: 40kV, 20mA

分光結晶: LiF

計数時間: 20~100sec

(2) 検量線の作成: 試料の組成に近似させてニッケル, クロム及び鉄を取り、これに標準ニオブ溶液 0~5ml を段階的に正しく加えた後、17.9.4 (1) 以降の操作に従って X 線強度を測定し、ニオブ量との関係を求める。バックグラウンド補正を行う場合は次の式によってニオブ及びジルコニウムの強度を求める。

$$I_{\text{Nb}} = I_{21.40} - \{I_{20.90} - 0.23(I_{20.90} - I_{23.07})\}$$

$$I_{\text{Zr}} = I_{22.57} - \{I_{23.07} - 0.23(I_{20.90} - I_{23.07})\}$$

17.9.5 備 考

(1) 本法は、古河が提案し、原研が追試検討した。共同分析では分類 B, C 合金に原研が用いた。本法を用いる際注意すべきことは分類 B, C 合金には 0.01~0.1% 程度のジルコニウムが含まれており、内標準試料の添加時これを考慮する必要のあることである。

(2) 原研は次のような操作で定量結果を得た。

試料 1g をはかり取り、あらかじめ用意した混酸 (硝酸, 塩酸, 水各 5ml にフッ化水素酸 5 滴添加), 内標準ジルコニウム (15mg) を入れたポリエチレンビーカー中に投入し、テフロン時計皿で覆い加熱分解した。

標準溶液はインコネル 600 を混酸で溶解してベースとし、これに段階的にニオブを加えて調製した。C 合金の場合もこの標準溶液を用いて検量線を作成した。原研の分析結果 (%) は次のとおりである。

試 料	x	$\bar{x}$	試 料	x	$\bar{x}$
JAERI-R1	0.747 0.695 0.679	0.707	共通試料 B	0.854 0.822 0.815	0.830
JAERI-R2	0.753 0.732 0.745	0.743	JAERI-R4	2.118 2.139 2.069	2.109
JAERI-R3	1.186 1.212 1.185	1.194	共通試料 H*	2.108 2.142 2.128	2.126
共通試料 A	1.047 1.046 0.991	1.028			

* 試料 0.5g. 混酸 (硝酸, 塩酸各 5ml, フッ化水素酸 1ml) で分解。

(3) この方法はできるだけ試料組成に近似した標準溶液を調製して検量線を作成するものであるが、分類 B 合金 (ニッケル基) 中のニオブの定量には分類 A 合金のインコネル 600 (ニッケル基でニオブを含まず) を用いるのが便利である。しかし組成の異なる分類 C 合金 (鉄微量でモリブデン, アルミニウムを多量に含む) への適用には含有元素の影響など検討不十分な面がある。

(4) これ以外に志村から、亜鉛を内準標として共通試料 A (分類 B 合金) のニオブのほか鉄, ニッケル, コバルト, クロム, マンガンを定量した結果が提出されている。しかし後に同所からニッケルは精度が悪く、またニオブ, タンタルは沈殿しやすいので検討の余地がある、と報告されている。

18. タ ン タ ル (Ta)

18.1 ☆☆☆沈殿分離 - ピロガロール光度法

18.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸で白煙処理をし、クロムを酸化する。塩類を塩酸と水に溶かし、亜硫酸水素ナトリウムを加えて煮沸し、タンタルとニオブを沈殿させる。沈殿をピロ硫酸カリウムで融解し、融成物をシュウ酸アンモニウム溶液に溶かし出す。一定量を分取し、リン酸とピロガロールを加えてタンタルを呈色させ、430nm の吸光度を測定する。

18.1.2 適 用 例

分類 B, C 合金中のタンタルの定量に用いられた。

18.1.3 試 薬

(1) 標準タンタル溶液 (200 $\mu\text{g Ta/ml}$): 五酸化タンタル 0.2442 g をピロ硫酸カリウム約 10 g で融解し、シュウ酸アンモニウム溶液 (3 w/v%) で融成物を溶解する。シュウ酸アンモニウム溶液で 1,000 ml にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

(3) 亜硫酸ナトリウム溶液 (20 w/v%)

(4) 洗浄液: 熱塩酸 (1+50) 1 l にタンニン 1 g を溶かす。

(5) シュウ酸アンモニウム溶液 (3 w/v%)

(6) ピロガロール溶液 (30 w/v%): 使用の都度調整する。

18.1.4 操 作

(1) 試料 1.0 g をビーカー (500 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 30 ml を加え、加熱して分解する。過塩素酸 30 ml を加え、引き続き加熱して過塩素酸の白煙を発生させクロムを完全に酸化した後、更に 5~10 分間白煙を発生させる。

(2) 冷却後、少量の水及び塩酸 15 ml を加えて塩類を溶かし、水で約 250 ml にうすめ、亜硫酸ナトリウム溶液 50 ml を加えて加熱し、約 10 分間煮沸する。少量の汙紙パルプを加えて振り混ぜ、100°C の水浴中で 1 時間加熱した後、汉紙 (5 種 C) で汉過し、洗浄液で十分に洗浄する。

(3) 沈殿を汉紙と共に元のビーカーに移し入れ、硝酸 20 ml と過塩素酸 20 ml を加えて加熱し、沈殿と汉紙を分解させた後過塩素酸の白煙を約 5 分間発生させる。

(4) 再度 (2) の操作を行う。

(5) 沈殿を汉紙と共に白金のつばに移し入れ、乾燥後強熱して灰化する。

(6) 冷却後、硫酸 (1+1) 3 ml とフッ化水素酸 5~7 ml を加え、加熱して沈殿を分解し、更に加熱を継続して硫酸の白煙を発生させる。冷却後、あらかじめ過酸化水素水 1 ml を入れたビーカー (500 ml) 中に水で洗い移し、水で約 250 ml にうすめる。

(7) 塩酸 15 ml と亜硫酸ナトリウム溶液 50 ml を加え、加熱して 10~15 分間煮沸する。少量の汉紙パルプを加えて混ぜ、100°C の水浴中で 1 時間加熱した後汉紙 (5 種 C) で汉過し、洗浄液で十分に洗浄する。

(8) 再度 (5)~(7) の操作を行う。

(9) 沈殿を汉紙と共に磁器のつばに移し入れ、乾燥後強熱して灰化する。

(10) ピロ硫酸カリウム約 5 g を加え、650~700°C で約 7 分間融解する。

(11) 冷却後、シュウ酸アンモニウム溶液約 50 ml を入れてあるビーカー (300 ml) に移し入れ、静かに加熱して融成物を溶解した後冷却する。この溶液をメスフラスコ (100 ml) にシュウ酸アンモニウム溶液で洗い移し、標線までうすめる。

(12) これから 50 ml を正しく分取してメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、リン酸 (1+4) 10 ml を加えて振り混ぜる。次にピロガロール溶液 30 ml を加えた後、シュウ酸アンモニウム溶液で標線までうすめてよく振り混ぜる。

(13) この溶液の一部を吸収セルに取り、空試験液を対照に 430 nm における吸光度を測定する^{注1)}。空試験液は、ピロ硫酸カリウム約 5 g を磁製のつば中 650~700°C で約 7 分間融解した後、(11)~(12) の手順で操作して作る。

(14) 検量線^{注2)}からタンタル量 (mg) を求め、次式からタンタル含有率を算出する。

$$\text{タンタル}(\%) = \frac{\text{タンタル量}(\text{mg})}{W \times 50/100 \times 10^3} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 温度の影響を受けるので、吸光度の測定に当たっては液温はできるだけ一定にする。

(2) 検量線の作成: 数個のメスフラスコ (100 ml) に標準タンタル溶液 0, 2~10 ml を正しくはかり取り, 18.1.4 (12) のリン酸 (1+4) の添加以降の操作に従ってタンタル量と吸光度との関係を求める。

18.1.5 備考

(1) 本法は分類 B 合金中のタンタル定量を目的に日中で検討のうえ提案したものであり, 標準試料分析では分類 B, C 合金に各 2 分析所が用いた。

(2) 本法は, 鉄鋼中のニオブ及びタンタル定量方法 (JIS G 1231-1969) の 4. 備考 2 と大差ない。ただし, 共存するチタンの分離をより完全にするために沈殿分離を 1 回多く行くと共に, タンニンの添加を省いている。一方, 沈殿の熟成を促進するために 100°C の水浴中で 1 時間加熱している。

(3) タンタルの定量範囲は 0.1~2 mg で, 試料はかり取り量は $1\text{g} \times 1/2$ 。しかし, チタンの分離不十分に基づく正誤差, タンタルの損失に基づく負誤差などを考慮すれば, 0.1% 以下のタンタルの定量には余りよい結果は期待できない。

(3) 検量線の勾配の一例を示せば, タンタル 1 mg 当たりの吸光度は 0.158 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は 0.010 程度であった。

18.2 ☆イオン交換分離 - メチレンブルー抽出光度法**18.2.1 要 旨**

試料を塩酸, 硝酸, フッ化水素酸で分解し, 4M 塩酸-6M フッ化水素酸溶液として陰イオン交換カラムに通し, ニオブ, タンタルを吸着させる。6M 塩酸-0.25M フッ化水素酸溶液でニオブを溶離し, 次に 3M 塩化アンモニウム-1M フッ化アンモニウム溶液でタンタルを溶離する。タンタル・メチレンブルー錯体をジクロルエタンに抽出し, 硫酸-フッ化水素酸溶液で洗浄後有機相の 660 nm のおける吸光度を測定する。

18.2.2 適用例

分類 A, B, C, D 各合金中のタンタルの定量に用いられた。

18.2.3 試薬及び装置

(1) 標準タンタル溶液 (10 μg Ta/ml): 金属タンタル (純度 99.5% 以上) 0.500 g をテフロン製ビーカー (100 ml) 中でフッ化水素酸 5 ml と硝酸 5 ml で加熱分解した後蒸発乾固させる。冷却後フッ化水素酸 5 ml で塩類を加熱溶解した後放冷し, 水で正しく 500 ml にうすめ,

直ちにポリエチレンびんに移し入れる (1 mg Ta/ml)。これを原液とし, (4) のタンタル溶離液で正しく 100 倍にうすめる。

(2) タンタル吸着液 (4M 塩酸-6M フッ化水素酸): 水 300 ml に塩酸 350 ml とフッ化水素酸 260 ml を加え, 冷却後水で 1 l にうすめる。

(3) ニオブ溶離液 (6M 塩酸-0.25M フッ化水素酸): 水 400 ml に塩酸 500 ml とフッ化水素酸 10 ml を加え, 冷却後水で 1 l にうすめる。

(4) タンタル溶離液 (3M 塩化アンモニウム-1M フッ化アンモニウム): 塩化アンモニウム 160 g を水 700 ml に溶かし, フッ化水素酸 43 ml を加え, よくかき混ぜた後 pH メーターを用いアンモニア水を加えて pH を 6.0 ± 0.1 に調節し, 水を加えて 1 l とする。

(5) メチレンブルー溶液 (0.001M): メチレンブルー 0.187 g を水 500 ml に溶かす。

(6) イオン交換カラム: 一端を細くしたポリエチレン管 (内径 10 mm, 長さ 250 mm) に水でほぐした脱脂綿を約 5 mm の厚さに詰め, 水で膨潤させたダイヤイオン SA #100 (架橋度約 8%, 74~149 μ , 交換容量 1.4 meq/ml 以上のもの) を水中みかけ容積で 5 ml 加えて沈降させた後, その上に水でほぐした脱脂綿を約 5 mm の厚さに詰める。上下の脱脂綿の詰め方などを調節して流出液の流速が 1.0~1.5 ml/min となるようにする。このカラムは使用にさきだち, タンタル溶離液 100 ml, 水 200 ml, (2) のイオン交換液 100 ml をこの順序で通しておく。

18.2.4 操 作

(1) 試料 0.1~1.0 g をテフロンビーカー (200 ml) にはかり取り, 塩酸 10 ml, 硝酸 5 ml 及びフッ化水素酸 2 ml を加え, テフロン製時計皿で覆い, 静かに加熱分解する。水で時計皿を洗い, 液量が 0.5 ml 以下になるまで静かに加熱蒸発する^{注1)}。これにタンタル吸着液 100 ml を加えてよくかき混ぜ塩類を溶かす。

(2) カラムに流し入れ, タンタル吸着液 100 ml を数回に分けてテフロンビーカーを洗い, 毎回カラムに流し入れる。

(3) ニオブ溶離液 100 ml を通し^{注2)}, ポリエチレンビーカー (200 ml) のカラムの下に受けタンタル溶離液 B 100 ml を通す。

(4) 水浴中で約 90 ml まで加温濃縮し, 室温まで冷却した後ポリエチレン製メスフラスコ (100 ml)^{注3)}に移し入れ, 水で標線までうすめる。

(5) ポリエチレン製分液漏斗 (200 ml) にタンタル 25 μg 程度を含む試料を分取する^{注4)}。タンタル溶離液を適当量添加して抽出時の水相におけるこの溶液の量を 20 ml となるようにする。硫酸 (1+1) 5 ml とフッ化水素酸 (1+8) 2.5 ml を加える。水で約 50 ml としよく振り混ぜる。

(6) メチレンブルー溶液 2.0 ml を加え、約 5 分間放置後、1, 2-ジクロロエタン 20.0 ml を加え 2 分間激しく振り混ぜる。

(7) 有機相を硫酸 (1+4) 20 ml とフッ化水素酸 (1+8) 1.5 ml を入れた別のポリエチレン製分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、30 秒間激しく振り混ぜる。

(8) 静置後有機相の一部を脱脂綿で濾過し、空試験液を対照に 660 nm の吸光度を測定する。

(9) 検量線^{注5)}からタンタル量 (μg) を求め、次式からタンタル含有率を算出する。

$$\text{タンタル}(\%) = \frac{\text{タンタル量}(\mu\text{g})}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 完全に乾固させると溶解しにくくなるので注意する。

(2) この溶液からニオブを定量することができる。

(3) ポリエチレン製メスフラスコは検定したものを用いる。

(4) タンタル含量に応じて 5 ml~20 ml を取る。

(5) 検量線の作成: 数個のポリエチレン製分液漏斗に標準タンタル溶液 0~2.5 ml を正しくはかり取り、18.2.4(5)以降の操作に従ってタンタル量と吸光度との関係を求める。

18.2.5 備考

(1) 本法は、鉄鋼、耐熱合金及びジルコニウム合金中の微量のニオブ及びタンタルの分離定量法を確立すべく、陰イオン交換法⁷⁾、光度定量法⁶⁾を参考に神鋼で検討したものである。標準試料分析では分類 A, B, C, D 各合金に同所が用いた。

(2) ニオブもタンタルもそれぞれ溶離液 80 ml ではほぼ 100% 回収されたが、安全をはかってそれぞれ 100 ml 通すことにした。

(3) タンタル・メチレンブルー錯体を抽出する際、タンタル溶離液の量が増すに従って吸光度が若干低下する傾向がみられたので、本法ではこの量を 20 ml (抽出時の水相 50 ml 中) に定めることにした。

(4) 1, 2-ジクロロエタンで抽出しただけでは空試験値が高く測定誤差が大きくなるため有機相を洗浄する操作を加えた。

(5) 抽出したタンタル・メチレンブルー錯体は安定で少なくとも 1 時間は一定の吸光度を示す。

(6) 検量線の勾配の一例を示せば (フィルター光度計)、タンタル 1 μg 当たりの吸光度は 0.0136、空試験液のジクロロエタンを対照とした吸光度は 0.05 程度であった。

18.3 ☆ビクトリアブルー抽出光度法⁶²⁾

18.3.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫酸、フッ化水素酸を加えて 3.25N 硫酸-0.8N フッ化水素酸溶液とする。ビクトリアブルー B を加えて錯体を生成させ、ベンゼンに抽出する。硫酸、リン酸、フッ化水素酸、ビクトリアブルー B の混合液で 2 回洗浄後有機相の 630 nm の吸光度を測定する。

18.3.2 適用例

分類 B, C 各合金中のタンタルの定量に用いられた。

18.3.3 試 薬

(1) 標準タンタル溶液 (10 μg Ta/ml): 金属タンタル (99.9% 以上) 0.100 g を白金皿中でフッ化水素酸 10 ml と硝酸数滴で加熱分解し、冷却後水で 1,000 ml にうすめる (100 μg Ta/ml)。これを正しく水で 10 倍にうすめポリエチレン製びんに保存する。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

(3) フッ化水素酸 (10N): フッ化水素酸 38 ml を水で 100 ml とする。

(4) ビクトリアブルー B 溶液 (0.12 w/v%): ビクトリアブルー B 1.2 g を 1 l の水に溶かし、濾過する (5 種 A)。

(5) 洗浄液: 硫酸 (1+1) 90 ml, リン酸 (1+1) 40 ml, フッ化水素酸 (10N) 40 ml 及び (4) のビクトリアブルー B 溶液 150 ml を混合し、室温まで冷却した後水で 500 ml とし、ポリエチレン製びんに保存する。

18.3.4 操 作

(1) 試料 0.1~0.5 g を石英ビーカー (200 ml) にはかり取り^{注1)}、混酸 15 ml を加えて加熱分解する。硫酸 (1+1) 9 ml, リン酸 (1+1) 4 ml 及びフッ化水素酸 3 ml を加え、硫酸の白煙を発生させる^{注2), 注3)}。

(2) 冷却後少量の水で塩類を溶かし、冷却後フッ化水素酸 (10N) 4 ml を正確に加え、ポリエチレン製分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、水で 35 ml とする^{注4)}。

(3) ビクトリアブルー B 溶液 15 ml を加えてよく振り混ぜ、ベンゼンを 20 ml 又は 50 ml 加え^{注5)}、30 秒間激しく振り混ぜ、2 層に分離する。下層を除去し、洗浄液 25 ml を加え、再び 30 秒間激しく振り混ぜ 2 層に分離し、下層を除去する。この操作をもう一度繰り返す。

(4) 有機相を乾燥濾紙 (5 種 A) とポリエチレン製漏斗を用いて吸収セルに取り、630 nm の吸光度を測定する。

(5) 検量線^{注6)}からタンタル量 (μg) を求め、次式からタンタル含有率を算出する。

$$\text{タンタル}(\%) = \frac{\text{タンタル量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) タンタル量 50 μg 程度が望ましい。タンタル含有率 0.1% 以上の試料では 18.3.4(1) の操作後一定量を分取すればよいが、分取液中の硫酸とリン酸の濃度は 18.3.4(1) と同様にしなければならない。

(2) 硫酸の揮散量が多くなると低値を示す原因となり、硝酸が残っているとばらつきの原因となる。

(3) 呈色液中にホウ素が 20 μg 以上共存すると正誤差を与えるので、ホウ素を含む試料では白煙を発生させた後少量の水で塩類を溶かし、メチルアルコール 40 ml を加え再び白煙を発生させる。

(4) バナジウム、タングステンを含む試料では、アスコルビン酸溶液 (2w/v%) 3 ml を加えて振り混ぜた後、次のビクトリアブルー B 溶液添加以降の操作を行う。

(5) ベンゼンは、タンタル含有率 0.008% 以下の場合は 20 ml、それ以上の場合は 50 ml 用いる。

(6) 検量線の作成: 数個の石英ピーカー (200 ml) に試料と同量の金属鉄をはかり取り、標準タンタル溶液 0, 2~10 ml を正しく加え、18.3.4(1) 以降の操作に従ってタンタル量と吸光度との関係を求める。

18.3.5 備考

(1) 本法⁶²⁾は、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、ビクトリアブルー B などトリフェニルメタン系の試薬がタンタルと錯体を生成し、ベンゼン、トルエンなどの溶媒に選択的に抽出される⁶³⁾ことを利用して住金で検討確立したものである。標準試料分析では同所が分類 B, C 合金に用いた。

(2) タンタルの定量範囲は 0.5~75 μg 、最大限 0.5 g の試料を取ることができる。

(3) ビクトリアブルー B 錯体生成時の酸濃度は、硫酸 3~4N、フッ化水素酸 0.6N 以上ではほぼ一定の吸光度が得られる。リン酸は試料の分解を容易にするので用いたが、呈色液中に 3 ml まで共存しても影響はない。またビクトリアブルー B は、0.12% 溶液 10 ml 以上の添加ではほぼ一定の吸光度が得られる。

(4) 呈色液中に鉄 1g、ニッケル、クロム(III) 各 50 mg、マンガン、銅、チタン各 5mg、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、鉛、亜鉛各 2.5 mg が共存しても影響はないが、クロム(VI)、バナジウム、タングステンが多量共存すると抽出後 2 相の分離が悪く吸光度の測定が困難となる。バナジウムとタングステンの妨害は、アスコルビン酸 (2w/v%) 3 ml を加えることで前者は全くなり、後者は 10 mg までが許容できた。ホウ素は、硫酸白煙処理の際にホウフッ化水素酸として揮散するのでその影響は全くなる。ニオブはタンタルと

化学的性質が類似しているが、抽出液を硫酸、リン酸、フッ化水素酸及びビクトリアブルー B を含む洗浄液で 2 回洗浄することでその影響を除くことができる。

(5) 検量線の勾配の一例を示せば、ベンゼン 50 ml で抽出した場合のタンタル 1 μg 当たりの吸光度は 0.0102 であった。

18.4 ☆放射化分析法⁶⁴⁾

18.4.1 要 旨

試料とタンタル標準を原子炉で照射後約 1 ヶ月間放置して短寿命核種を減衰させる。分解して 1M フッ化水素酸-2M 塩酸溶液とし、ダイフロン-メチルイソブチルケトン (MIBK) を固定相にした抽出クロマトグラフィーで ¹⁸²Ta (半減期 115 日) を分離後、1.05~1.55 MeV の γ 線放射能の強さを測定する。

18.4.2 適 用 例

分類 B, C 各合金中のタンタルの定量に用いられた。

18.4.3 試薬及び装置

(1) 標準タンタル溶液: 金属タンタル (99.9% 以上) 0.1000 g を白金皿に取り、硝酸 2 ml とフッ化水素酸 1 ml で加熱分解後、硫酸 3 ml を加えて白煙が出るまで加熱する。冷却後フッ化水素酸 (1+8) 5 ml を加え、ポリプロピレン製メスフラスコに移し、水で正しく 100 ml とする (1.00 mg Ta/ml)。使用に際してフッ化水素酸 (2M)-塩酸 (2M) 溶液で更にうすめて一連の標準溶液を作る。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

(3) フッ化水素酸 (1M)-塩酸 (2M) 溶液: フッ化水素酸 40 ml と塩酸 170 ml に水を加えて 1 l とする。18.4.4(2) で用いる際は、使用にさきだち MIBK と振り混ぜてこれを飽和しておく。

(4) 粉末ダイフロン: ダイキン工業製、三フッ化塩化エチレン樹脂、粒径 104~246 μ (粒度 60~150 メッシュ)。

(5) 抽出クロマトグラフィー用カラム: 使用にさきだち調製する。粉末ダイフロンにその約 3 倍容の MIBK を加えてかき混ぜる。約 30 分間放置後駒込ピペットでポリエチレン製カラム (内径 7 mm) に移し、6 cm の高さに充てんする。MIBK がダイフロン層の上端まで下がったならば、MIBK を飽和したフッ化水素酸 (1M)-塩酸 (2M) 溶液を約 10 ml 流す。

(6) 放射線測定器: 3×3 インチ NaI(Tl) 検出器付 400 チャンネル波高分析装置。井戸形 NaI(Tl) 検出器付シンチレーションカウンター。

(7) 熱中性子源: 次の原子炉の照射施設を用いた。JRR-2 気送管 (熱中性子束 $7 \times 10^{13} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)、JRR-3 気送管 ($2 \times 10^{13} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)、JRR-4 T パイプ ($4 \times 10^{13} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)。

18.4.4 操 作

(1) 照射: 試料とタンタル標準 (0.5~5 μg Ta) をいくつかのポリエチレン管にそれぞれ封入し, JRR-2 気送管で 20 分間照射する。

(2) 分離: 照射約 1 カ月後, 試料をテフロン製ビーカーに移し, フッ化水素酸数滴, 混酸 2 ml を加え水浴上で加熱分解後蒸発乾固する。フッ化水素酸 (1M)-塩酸 (2M) 溶液 5 ml で塩類を溶かし, 抽出クロマトグラフィー用カラムに移す。更にフッ化水素酸 (1M)-塩酸 (2M) 溶液 30 ml をカラムに流す。流出液は捨てる。過酸化水素水 (1+20) 30 ml をカラムに流して ^{182}Ta を溶離し, 溶出液をテフロン製ビーカー (50 ml) に受け, 赤外線ランプ下で約 2~3 ml まで蒸発させた後ポリエチレン製棒びんに移し, フッ化水素酸 (1M)-塩酸 (2M) 溶液で 5 ml にする。

(3) 放射能測定: γ 線スペクトルを測定し, 1.05~1.55 MeV の光電ピーク面積を求める。

(4) 検量線^{注1)}からタンタル量 (μg) を求め, 次式からタンタル含有率を算出する。

$$\text{タンタル}(\%) = \frac{\text{タンタル}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに, W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 検量線の作成: 照射した標準タンタル溶液入りポリエチレン管を液体窒素で冷却後切断し, 温めて内容を溶かし, ピペットで溶液を取り出す。ポリエチレン管をフッ化水素酸 (2M)-塩酸 (1M) 溶液 5 ml で洗浄し, 以下試料と同じように操作する。

18.4.5 備 考

(1) 本法はジルコニウム, ジルカロイ及びニッケル基合金中のタンタルの分析に原研で確立した方法⁶⁴⁾で, 分類 B, C 合金に同所が用いた。分類 A, D 合金にも適用できると考えられる。

(2) タンタルを原子炉で熱中性子照射すると ^{181}Ta

(n, γ) ^{182}Ta 反応で ^{182}Ta (半減期 115 日) が生成する。 ^{182}Ta は, フッ化水素酸 (1M)-塩酸 (2M) 溶液としてダイフロン-MIBK を固定相にしたカラムに通すと定量的に保持され, 過酸化水素水 (1+20) で溶離される。一方, 試料を熱中性子照射後約 1 カ月間冷却すると, その放射能は $^{58,60}\text{Co}$, ^{51}Cr が大部分であり, これらの核種は固定相には保持されず, 最初に流出する。

(3) 粉末ダイフロンの粒径が 104~246 μ より小さいと, 固定相に移動相の水溶液を均一に流すことが困難となり, かたよった通りができてタンタルの保持が不完全になる。移動相の流速は, 4.4 ml/min というように大きくても, 固定相中を移動相が均一に流れていればタンタルの保持率に影響が無いので, 特に調整する必要はない。

(4) タンタルと化学的性質が類似しているニオブ, モリブデン, タングステン, チタン, バナジウム, ジルコニウムは熱中性子との (n, γ) 反応で主に次のような半減期の放射性核種が生成する。 $^{94\text{m}}\text{Nb}$ (半減期 6.26 分), ^{99}Mo (66 時間), ^{101}Mo (14.6 分), ^{187}W (23.8 時間), ^{51}Ti (5.8 分), ^{52}V (3.75 分), ^{95}Zr (64 日)- ^{95}Nb (35 日), ^{97}Zr (16.8 時間)- ^{97}Nb (74 分)。しかし, $^{94\text{m}}\text{Nb}$, ^{99}Mo , ^{101}Mo , ^{187}W , ^{51}Ti , ^{52}V , ^{97}Zr - ^{97}Nb は半減期が短かく, 1 カ月間の冷却でほとんどが減衰してしまう。また, ^{95}Zr - ^{95}Nb は固定相には保持されない。したがってこれらの元素はタンタルの定量には妨害しない。

(5) JRR-2 気送管では 20 分間, JRR-3 気送管及び JRR-4T パイプでは 60 分間まではポリエチレンを照射容器として使用することができる。これらの場合は 5 ppm 以上のタンタルが定量できる。更に低含量のタンタルの定量には耐熱性の高い石英管を用いて長時間照射をしなければならない。この場合, 標準を取り出すときフッ化水素酸で石英管の内壁を洗浄する必要があり, 操作が煩雑になるだけでなく, 照射キャプセルの誘導放射能が高くなるなどの困難を伴うが, 0.1 ppm 程度の試料までは定量可能である。

19. ジルコニウム (Zr)

19.1.1 要 旨

19.1 ☆フッ化ランタン共沈分離-キシレノールオレンジ光度法 (JIS G 1232-1969 参考法)

試料を希塩酸で分解し, クペロン沈殿分離を行う。沈殿と母液を分解し, 5M フッ化水素酸溶液とし, 硝酸バリウム-硝酸ランタン混合溶液を加えてフッ化物を沈殿

させ、ホウ酸、硝酸、過塩素酸で溶かす。一定容として1/5を取り、アルミニウム、過塩素酸、チオグリコール酸、キシレノールオレンジを加えて呈色させ、540nmの吸光度を測定する。

19.1.2 備 考

本法は、ニオブ含有鋼中のジルコニウムの定量法として住金から提案されたが、鉄・鋼の分析方法としては煩雑なため標記JISでは参考法となっている（同解説に記載）。

ニオブを含む分類 B, C 合金中のジルコニウムの定量に住金が用いた。

19.2 ☆TTA 抽出分離-アルセナゾ III 光度法⁶⁵⁾

19.2.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で加熱分解し、4M 塩酸溶液からジルコニウムを0.5M TTA-キシレン溶液で抽出し、次に0.2M フッ化水素酸-0.2M 硝酸溶液で逆抽出する。水相を蒸発乾固し、過塩素酸と硝酸で処理した後アルセナゾ III で呈色させ、665nm の吸光度を測定する。

19.2.2 適 用 例

分類 B, C 各合金中のジルコニウムの定量に用いられた。

19.2.3 試 薬

(1) 標準ジルコニウム溶液 (2 $\mu\text{g Zr/ml}$): オキシ塩化ジルコニウム (8 水塩) 3.533 g を塩酸 (1+5) に溶かし、塩酸 (1+5) 1,000 ml にうすめる。この溶液を、キシレノールオレンジを指示薬とする EDTA 滴定で標定する。この溶液 (1 mg Zr/ml) を塩酸 (1+5) でうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1, 水 1

(3) TTA 溶液 (0.5M): テノイルトリフルオロアセトン 45 g をキシレン 400 ml に溶かす。

(4) フッ化水素酸 (0.2M)-硝酸 (0.2M) 溶液: フッ化水素酸 8 ml と硝酸 13 ml に水を加えて 1 l とする。

(5) アルセナゾ III 溶液 (0.1 w/v%)

19.2.4 操 作

(1) 試料 0.1 g をビーカー (100 ml) にはかり取り、混酸 30 ml を加え、熱板上で加熱分解する。メスフラスコ (50 ml) に移し、水で標線までうすめ、適量をビーカーに取る。

(2) 熱板上で加熱し、約 1 ml になるまで蒸発する。塩酸 (1+2) 20 ml で分液漏斗に移し、アスコルビン酸 50 mg, TTA 溶液 10 ml を加え、10 分間振り混ぜる。約 5 分間放置後水相を捨て、有機相に塩酸 (1+2) 10 ml を加え、10 分間振り混ぜて洗浄する。約 5 分間放置後水相を捨てる。

(3) 有機相にフッ化水素酸 (0.2M)-硝酸 (0.2M) 溶液 10 ml を加え、3 分間振り混ぜてジルコニウムを逆抽出する。約 5 分間放置後水相をテフロン製ビーカー (100 ml) に移し、有機相に更にフッ化水素酸 (0.2M)-硝酸 (0.2M) 溶液 3 ml を加え、約 30 秒間振り混ぜ、水相を同じテフロンビーカーに移す。

(4) 水溶液を熱板上で赤外線ランプを併用して蒸発乾固する。塩類を過塩素酸 1 ml, 硝酸 1 ml, 水約 1 ml で白金皿に移し、蒸発乾固する。

(5) 塩類を塩酸 10 ml に溶かし、メスフラスコ (25 ml) に移し、更に塩酸 8.5 ml を加える。アルセナゾ III 溶液 1.0 ml を加え、水で標線までうすめる。室温に冷却後、空試験液を対照に 665 nm における吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注1)}からジルコニウム量 (μg) を求め、次式からジルコニウム含有率を算出する。

$$\text{ジルコニウム}(\%) = \frac{\text{ジルコニウム量}(\mu\text{g})}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) 検量線の作成: 標準ジルコニウム溶液からジルコニウム 0~10 μg を取り、19.2.4(2)以降の操作を行う。

19.2.5 備 考

(1) 本法は、原研で検討確立したもので、分類 B, C 合金の分析に同所が用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示せば、ジルコニウム 1 μg 当たりの吸光度は 0.055, 空試験の吸光度は 0.037 程度であった。

19.3 ☆沈殿分離-アルセナゾ III 光度法

19.3.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解後過塩素酸溶液とし、フッ化水素酸でケイ素を揮散除去する。亜硝酸ナトリウム、硝酸を加え水で定容とし、ニオブの沈殿をこし分け、溶液の一部を取る。硝酸、尿素、アルセナゾ III を加えてジルコニウムを呈色させ、665 nm における吸光度を測定する。

19.3.2 適 用 例

分類 B, C 合金中のジルコニウムの定量に用いられた。

19.3.3 試 薬

(1) 標準ジルコニウム溶液 (10 $\mu\text{g Zr/ml}$): オキシ塩化ジルコニウム (8 水塩) 3.532 g を過塩素酸 20 ml に加熱溶解し、引き続き加熱して白煙を発生させる。冷却後、

硝酸 (4+1) 200 ml に溶かし、水で 1,000 ml にうすめる (1 mg Zr/ml). これを原液とし、硝酸 (1+5) で正しく 100 倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 1, 硝酸 1

(3) 亜硝酸ナトリウム溶液 (1 w/v%)

(4) 尿素溶液 (10 w/v%)

(5) アルセナゾ III 溶液 (0.1 w/v%): アルセナゾ III 0.5 g を水 20 ml に溶解する。これを水酸化ナトリウム溶液 (1 w/v%) で約 pH 7 とした後水で 500 ml とする。

19.3.4 操 作

(1) 試料 0.25 g をビーカー (200 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、混酸 20 ml を加えて加熱分解する。過塩素酸 20 ml を加え、引き続き加熱して白煙を発生させる。

(2) 放冷後水で白金皿に洗い移す (ビーカー壁の二酸化ケイ素もポリスマンで落して洗い移す)。これにフッ化水素酸 5 ml を加え加熱して白煙を発生させ、いったん放冷して白金皿の内壁を少量の水で洗い、再び加熱して十分に白煙発生処理をし、フッ素を完全に除去する。

(3) 冷却後少量の水で元のビーカー (200 ml) に洗い移し、約 50 ml とする。これに亜硝酸ナトリウム溶液を、クロム (VI) の橙色が消失するまで滴下する。次に硝酸 (4+1) 25 ml を加え、加熱して煮沸する。

(4) 室温まで冷却した後メスフラスコ (100 ml) に水で洗い移し、水で標線までうすめる。これを汙過 (5 種 C) してニオブの沈殿を除く。汙液から 20 ml をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取する^{注1)}。

(5) これに硝酸 60 ml, 尿素溶液 5 ml を加え^{注2)}、泡立ちがなくなるまで振り混ぜる。室温まで冷却した後、アルセナゾ III 溶液 10 ml を正しく加え、水で標線までうすめる。

(6) 15 分間放置した後、空試験液を対照に 665 nm の吸光度を測定する^{注3)}。

(7) 検量線^{注4)}からジルコニウム量 (μg) を求め、次式からジルコニウム含有率を算出する。

$$\text{ジルコニウム (\%)} = \frac{\text{ジルコニウム量 (\mu g)}}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 分取液中のジルコニウムが 30 μg 程度であることが望ましい。

(2) 還元剤として使用する亜硝酸ナトリウムは呈色を妨害し低値を与えるが、尿素で分解される。

(3) 空試験液は、金属鉄と金属ニッケルを、試料中の鉄、ニッケルとほぼ同量はかり取り、19.3.4(1)以降

の操作を同様に行って作る。

(4) 検量線の作成: 数個のメスフラスコ (100 ml) に標準ジルコニウム溶液 0, 1~5 ml を正しくはかり取り、19.3.4(5)以降の操作に従ってジルコニウム量と吸光度との関係を求める。

19.3.5 備 考

(1) 本法は学振 19 委で検討されていたもの (学振 19 委 8630-1967, 同 19 委 8763-1968, 同 19 委 9012-1962) を、更に日治で改良したものである。分類 B, C 合金に日治が用いた。

(2) ジルコニウムの定量範囲は 5~50 μg , 試料はかり取り量 0.25 g。

(3) 学振における妨害元素の報告には (前記の記載順), 「呈色液中に鉄 50 mg まで影響はない」, 「ニオブ, モリブデン, チタンは過塩素酸処理の際これらが析出して低値の原因となるのでクペロン分離を行う」, 「フッ化水素酸が残ると低値の原因となるが, 硝酸アルミニウムで影響を除去できる」, などがある。日治の実験では, 鉄基試料とニッケル基試料とでは検量線の勾配が異なるので試料組成に近似した空試験液を調製することにした。ニオブの沈殿分離の際ジルコニウムが吸着損失することが考えられるが, 無視できることを確認した。フッ化水素酸は, 過塩素酸白煙処理の際器壁に付着している二酸化ケイ素を洗い落とし, 再び白煙を発生させることにより除去できることがわかった。

(4) 検量線の勾配の一例を示せば, ジルコニウム 1 μg 当たりの吸光度は 0.0142 であった。空試験液の水を対照にした吸光度は, 鉄及びニッケル量によって 0.07~0.11 の範囲であった。

19.4 ☆イオン交換分離-キシレノールオレンジ光度法

19.4.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解した後, 0.9M フッ化水素酸溶液とし, 陰イオン交換カラムに通してジルコニウムを吸着させる。9M 塩酸-0.01M フッ化水素酸でチタンと共にジルコニウムを溶出させ, 硫酸を加えて蒸発濃縮した後, チオグリコール酸とキシレノールオレンジを順次加え, 530 nm における吸光度を測定する。

19.4.2 適 用 例

分類 C 合金中のジルコニウムの定量に用いられた。

19.4.3 試薬及び器具

(1) 標準ジルコニウム溶液 (10 μg Zr/ml): オキシ塩化ジルコニウム (8 水塩) 3.533 g を塩酸 (1+5) に溶解し, 塩酸 (1+5) で 100 ml にうすめる (1 mg Zr/ml)。これを原液とし, 使用の都度塩酸 (1+5) で正しく 100 倍

にうすめる。この原液の力価は、ピロリン酸ジルコニウム重量法で決定する。

(2) ジルコニウム溶離液 (9M 塩酸-0.01M フッ化水素酸): 塩酸 750ml とフッ化水素酸 0.4ml に水を加えて 1l にする。

(3) チオグリコール酸溶液 (10 v/v%)

(4) キシレノールオレンジ溶液 (0.05 w/v%)

(5) イオン交換カラム: 9.2.3(8)と同じ。

19.4.4 操 作

(1) 試料 0.5g をテフロンビーカー (100ml) にはかり取り、塩酸 20ml と硝酸 5ml を加え、静かに加熱して分解する。フッ化水素酸 1ml を加えて加熱分解する。フッ化水素酸 1ml を加えて加熱を続け、シラップ状となるまで蒸発濃縮する。次にフッ化水素酸 (1+27) 5ml を加え、水浴上で加熱して蒸発乾固した後、フッ化水素酸 (1+27) 20ml を加えて塩類を溶解する。

(2) 14.5.4(2), (3), (4) の操作に従ってイオン交換分離を行い、希硫酸溶液とする。

(3) 冷却後、メスフラスコ (100ml) に塩酸 (1+5) で移し入れ標線までうすめる。この溶液から一定量^{注1)}をビーカー (50ml) に分取し、硫酸 (1+5) 2ml を加え、硫酸の白煙が発生するまで加熱濃縮する。

(4) 放冷後、少量の水でメスフラスコ (50ml) に移し入れ、チオグリコール酸溶液 4ml を加えて振り混ぜた後、キシレノールオレンジ溶液 5.00ml を加え水で標線までうすめる。

(5) 約 10 分間放置した後、空試験液を対照に 530nm の吸光度を測定する。

(6) 検量線^{注2)}からジルコニウム量 (μg) を求め、次式からジルコニウム含有率を算出する。

$$\text{ジルコニウム (\%)} = \frac{\text{ジルコニウム量 (\mu g)}}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) ジルコニウム量が 10~100 μg となるように分取する。通常 10~20ml。

(2) 検量線の作成: 数個のビーカー (50ml) に標準ジルコニウム溶液 0~10ml を段階的に取り、19.4.4(6)の硫酸 (1+5) 添加以降の操作に従って操作し、ジルコニウム量と吸光度との関係を求める。

19.4.5 備 考

(1) 本法は、分類C合金中に含まれる程度のジルコニウムを定量する目的で三金で検討確立、同所が分析に用いたものである。他元素との分離に Dixon ら²¹⁾の系統的陰イオン交換法を適用した。定量には銅分析法 (JIS

G 1232-1969) にも採用されているキシレノールオレンジ光度法を適用した。

(2) 系統的分離ではあるが、チタンは最後まで伴ってくる。したがって、分類B合金のようにチタンが多い場合は、吸光度を低下させるので、チタンを分離しなければならない。また、ジルコニウムが 10 μg 以下の場合は、より高感度のアルセナゾIII 光度法 (例えば 19.2) を適用すべきである。

(3) 分類B合金のようにチタンが多い場合は、次のようにしてジルコニウムと分離することができる。

14.5.4(3)で得た溶出液を蒸発乾固し、フッ化水素酸 (1+8) 5ml を加えて蒸発濃縮した後、更にフッ化水素酸 (1+8) 5ml で溶解する。この溶液を、あらかじめフッ化水素酸 (1+8) を通しておいたイオン交換カラム (強塩基性陰イオン交換樹脂 10ml を流し入れたプラスチック管、長さ 180mm、内径 9mm に通し、硫酸 (1+359)-過酸化水素水 (1+29) 溶液 5ml でビーカーを洗ってカラムに通し、更に 2 回この操作を繰り返す。更にこの溶液を過チタン酸の黄色が認められなくなるまでカラムに通す (通常チタン 100 μg につき 40ml 必要)。次に 19.4.3(2)のジルコニウム溶離液を 5ml ずつ 3 回カラムに通し、更に 40ml を通し、流出液はテフロンビーカー (100ml) に受け、以下 19.4.4(4)以降の操作に従って操作し、ジルコニウムを定量する。

(4) 鉄はチオグリコール酸でマスクすることができ、バナジウム、チタンは分類C合金に含まれている量では妨害しない。その他の元素はすべてイオン交換分離で除かれる。

(5) ジルコニウム・キシレノールオレンジ錯体の呈色は、硫酸濃度 0.05~0.3N の範囲で最も安定である。したがって呈色時の硫酸濃度を規定するため、硫酸 (1+5) 2ml を加えることにした。

(6) 検量線の勾配の一例を示せば、ジルコニウム 1 μg 当たりの吸光度は 0.0051 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は 0.073 程度であった。

19.5 ☆沈殿分離-キシレノールオレンジ光度法

19.5.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸及びフッ化水素酸で分解し、過塩素酸で白煙処理後亜硫酸ナトリウムとタンニン酸を加えて煮沸し、ニオブ、タンタル、タングステンなどを沈殿させ、こし分ける。母液を加熱して再び白煙処理した後、硫酸アルミニウム、チオグリコール酸、チオ尿素存在下 2N 硫酸酸性でジルコニウムのキシレノールオレンジ錯体を生成させ、530nm の吸光度を測定する。

19.5.2 適用例

分類C合金中のジルコニウムの定量に用いられた。

19.5.3 試 薬

(1) 標準ジルコニウム溶液 (50 $\mu\text{g Zr/ml}$): 酸化ジルコニウム 0.3375 g を硫酸 20 ml と硫酸アンモニウム 10 g で加熱分解し、冷却後硫酸 30 ml を加え、水で正しく 500 ml にうすめる。これを原液 (0.50 mg Zr/ml) とし、硫酸 (1+9) で正しく 10 倍にうすめる。

(2) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%): 無水物。使用の都度調製する。

(3) タンニン酸溶液 (1 w/v%): 使用の都度調製する。

(4) 洗浄液: 塩酸 (1+100) 1 l に (3) のタンニン酸溶液 10 ml を加える。使用の都度調製する。

(5) 硫酸アルミニウム溶液 (5 w/v%) 硫酸アルミニウム (18 水塩) 25 g を水約 300 ml に溶かし、水で 500 ml にうすめる。

(6) キシレノールオレンジ溶液 (0.10 w/v%): 使用の都度乾燥濾紙 (5 種 A) で濾過する。

19.5.4 操 作

(1) 試料 0.5 g をコニカルビーカー (300 ml) にはかり取り、塩酸と硝酸の混酸^{注1)}を加えて時計皿で覆い、加熱分解する。過塩素酸 20 ml とフッ化水素酸 3~4 ml を加え、引き続き加熱して白煙を発生させ、クロムを酸化した後、更に 5 分間強熱する。

(2) 冷却した後水約 50 ml を加えて塩類を溶かし、亜硫酸ナトリウム溶液 10 ml を加えて振り混ぜ、タンニン酸溶液 10 ml 及び濾紙 (6 種) の小片を加えて 5 分間煮沸する。約 30 分間放置した後濾紙パルプ (濾紙、6 種を水中で細かく砕いて調製する) でコニカルビーカー (300 ml) に濾過し、洗浄液で 6~7 回洗浄する。濾液と洗液を加熱して白煙を発生させ、クロムを酸化する。

(3) 少し冷却した後水 50 ml を加えて塩類を溶かし、過酸化水素水 3~4 ml を加えてクロムを還元し、煮沸して過剰の過酸化水素を分解し、流水中で室温まで冷却する。水でメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、標線までうすめる。

(4) この溶液から一定量^{注2)}をメスフラスコ (100 ml) に分取し、硫酸アルミニウム溶液 10 ml を加え、アンモニア水 (1+1) を水酸化物の沈殿が生成するまで注意して滴加した後硫酸 (1+9) 6 ml で酸性にし、水で約 70 ml とする。チオグリコール酸溶液 5 ml を加えて鉄などを還元し、チオ尿素溶液 5 ml を加えて振り混ぜ、更にキシレノールオレンジ溶液 5 ml を正しく加え、水で標線までうすめる。

(5) この溶液の一部を取り、水を対照に 530 nm の吸光度を測定する。次に (4) の残りの溶液に酸性フッ化アンモニウム 0.05~0.1 g を加えて振り混ぜ、再び水を対照に 530 nm の吸光度を測定し、前・後者の吸光度の差を求める。

(6) 検量線^{注3)}からジルコニウム量 (μg) を求め、次

式からジルコニウム含有率を算出する。

$$\text{ジルコニウム (\%)} = \frac{\text{ジルコニウム量 (\mu g)}}{W \times R \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

R: 分取比。分取液量 (ml)/メスフラスコ容積 (ml)

注

(1) 塩酸と硝酸の混合比及びその使用量は試料の種類、形状などにより適宜変える。

(2) 分取した試料液中のジルコニウム量が 250 μg 以下となるよう 10 ml, 20 ml, 40 ml のいずれかを分取する。

(3) 検量線の作成: 金属鉄 0.5 g を 2 個のコニカルビーカー (300 ml) にはかり取り、以下、19.5.4 (1) 及び (3) の手順に従って操作し、空試験液を調製する。この溶液より 20 ml を数個のメスフラスコ (100 ml) に分取し、標準ジルコニウム溶液 0~5 ml を段階的に加える。以下、19.5.4 (4) 以降の手順に従って操作し、ジルコニウム量と吸光度との関係を求める。

19.5.5 備 考

(1) 本法はタングステン含有鋼中のジルコニウムの定量法として開発された方法⁶⁶⁾を、ニオブ含有の耐熱合金へ適用できるように、ニオブ分離法⁶⁰⁾を併用して改良したものである。分類 C 合金に日特が用いた。

(2) 検量線の勾配の一例を示せば、ジルコニウム 1 μg 当たりの吸光度は 0.0025 であった。空試験液の水を対照とした吸光度は 0.080 程度であった。

(3) キシレノールオレンジは製造所あるいはロットの相違により特性が異なるので注意する必要がある。

19.6 ☆TOPO 抽出分離-ピロカテコールバイオレット光度法

19.6.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理をする。亜硝酸ナトリウムでクロムを還元し、7M 硝酸溶液とした後ジルコニウムをトリ-n-オクチルホスフィンオキシサイド (TOPO)-トルエンに抽出する。有機相の一定量に、無水エチルアルコール、ピロカテコールバイオレット、アニリンを順次加えて呈色させ、655 nm における吸光度を測定する。

19.6.2 適 用 例

分類 B, D 合金中のジルコニウムの定量に用いられた。

19.6.3 試 薬

(1) 標準ジルコニウム溶液 (20 $\mu\text{g Zr/ml}$): オキシ塩

化ジルコニウム (8 水塩) 3.533 g を硝酸 (1+1) で溶かし、硝酸 (1+1) で 1,000 ml にうすめる (1 mg Zr/ml)。これを原液とし、硝酸 (1+1) で正しく 50 倍にうすめる。

(2) 混酸: 塩酸 4, 硝酸 1

(3) 亜硝酸ナトリウム溶液 (2 w/v%)

(4) TOPO-トルエン溶液: ドータイト試薬 TOPO 1.93 g をトルエン 100 ml に溶かす。使用の都度調製する。

(5) ピロカテコールバイオレット溶液: 0.1 w/v% 無水エチルアルコール溶液。使用の都度調製する。

19.6.4 操 作

(1) 試料 0.05~0.2 g をビーカー (100 ml) にはかり取り¹⁾、混酸 10 ml で加熱分解後、過塩素酸 10 ml を加えて加熱し白煙を発生させる。少量の水で白金皿に洗い移し、フッ化水素酸 3 ml を加えて塩類を完全に溶解する。再び白煙を発生させ、フッ化水素酸を完全に除く。放冷後亜硝酸ナトリウム溶液を滴下してクロムを還元する。

(2) 硝酸 (1+1) で分液漏斗 (100 ml) に洗い移し、約 30 ml とする。TOPO-トルエン溶液 5 ml を正しく加え、約 30 分間激しく振り混ぜ²⁾、静置後水相を捨てる。

(3) 硝酸 (1+1) 25 ml を加え、7 分間振り混ぜて有機相を洗浄し、水相は捨てる。

(4) 有機相を乾燥濾紙で濾過し、溶液から 1 ml を乾燥したメスフラスコ (25 ml) に正しく分取する³⁾。

(5) 無水エチルアルコール 10 ml, ピロカテコールバイオレット溶液 3 ml, アニリン 4 ml を順次振り混ぜながら加え、無水エチルアルコールで標線までうすめる。

(6) 20 分間放置後、溶液の一部を取りエチルアルコールを対照に 655 nm の吸光度を測定する。

(7) 検量線⁴⁾からジルコニウム量 (μg) を求め、次式からジルコニウム含有率を算出する。

$$\text{ジルコニウム (\%)} = \frac{\text{ジルコニウム量 } (\mu\text{g}) \times 5}{W \times 10^6} \times 100$$

ここに、W: 試料はかり取り量 (g)

注

(1) ジルコニウム含有率 0.01% 以下、0.01~0.12%, 0.12% 以上の区分に応じ、それぞれ 0.20 g, 0.10 g, 0.05 g をはかり取る。

(2) ニオブ、タングステンを含まない試料は、約 6 分間の振り混ぜでよい。

(3) 水分が混入すると低値を与える。

(4) 検量線の作成: 数個のビーカー (100 ml) に金属鉄 0.1 g, 標準ジルコニウム溶液 0~6 ml を正しくはかり取り、19.6.4(2)以降の操作に従ってジルコニウム量と吸光度との関係を求める。

19.6.5 備 考

(1) 本法は、ニオブ合金中のジルコニウムの定量法⁶⁷⁾及び鉄鋼に用いた報告 (学振 19 委 9011-1969) を耐熱合金の分析に応用すべく石川島で検討確立したもので、分類 B, D 合金に同所が用いた。

(2) ジルコニウム抽出時の硝酸濃度は 6~9M の範囲で一定で、過塩素酸は 3 ml まで影響がなかった。

(3) ニオブ含有率が高い試料では沈殿を生じるが、振り混ぜ時間を長くし (30 分間)、更に洗浄操作を加えることによりジルコニウムを完全に抽出することができた。

(4) クロム (VI) は 0.5 mg 共存しても正誤差を与えるが、クロム (III) は 100 mg でも影響ない。

(5) 検量線の勾配の一例を示せば、ジルコニウム 1 μg 当たりの吸光度は 0.013 であった。空試験液のエチルアルコールを対照とした吸光度は 0.021 程度であった。

参 考 文 献

- 1) 多田格三, 遠藤 博: 分析化学会 17 年会講演要旨集, C 24 (1968)
- 2) Wilkins D. H.: *Talanta*, **2**, 355 (1959)
- 3) Fritz J. S., Garralda B. B., Karraker S. K.: *Anal. Chem.*, **33**, 882 (1961)
- 4) 前川静弥, 海老原三代重: 分析化学, **9**, 731 (1960)
- 5) 前川静弥, 加藤清敏: 同上, **17**, 597 (1968)
- 6) 榊 隆: 日本金属学会誌, **37**, 645 (1973)
- 7) Hague J. L., Machlan L. A.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **62**, 53 (1959)
- 8) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸: 日化誌, **79**, 1513, 1520 (1958)
- 9) 新見敬古, 稲永昭二: 日本金属学会 64 年会講演要旨集, 129 (1969)
- 10) Seidman E. B.: *Anal. Chem.*, **30**, 1680 (1958)
- 11) 福井昭三: 分析化学, **14**, 838 (1965)
- 12) 佐藤継男, 黒羽敏明: 分析化学, **23**, 1236 (1974)
- 13) Fogo J., Popowsky M.: *Anal. Chem.*, **21**, 734 (1949)
- 14) Watanabe K.: *Anal. Chim. Acta*, **80**, 117 (1975)
- 15) Luke C. L.: *Anal. Chem.*, **21**, 1369 (1949)
- 16) 吉森孝良, 森 裕, 酒井 諭: 分析化学会 22 年会講演要旨集, B 263 (1973). 精密ピペットについては次を参照。吉森孝良, 松原いく子, 広沢顕二, 田中龍彦: 分析化学, **19**, 681 (1970)
- 17) Koch O. G., Koch-Dedic G. A.: "Handbuch der Spurenanalyse", Springer-Verlag, Teil 1, 263 (1974)
- 18) 樋田行雄, 大西 寛: 分析化学, **24**, 201 (1975)
- 19) 榊 隆, 千野嘉久, 茂本文吉: 日特技報, **2**, No. 1,

- 32 (1966)
- 20) 日本学術振興会編: “鉄鋼化学分析全書”, 第9巻, 日刊工業新聞社 (1963)
- 21) Headridge J. B., Dixon E. J.: *Analyst*, **87**, 32 (1962); *ibid.*, **89**, 185 (1964)
- 22) 例えば, Elwell W. T., Wood D. F.: “*Anal. Chem. of Molybdenum and Tungsten*”, Pergamon Press, 41 (1971)
- 23) 橋谷 博, 安達武雄, 吉田秀世: 分析化学会 22 年会講演要旨集, B 342 (1973)
- 24) 中園 環: 日化誌, **42**, 526 (1921); 日本分析化学会編: “容量分析の応用” (新分析化学講座 7), 共立出版, 72, 84 (1959)
- 25) Faris J. P., Brody J.: Paper #34, given before the Pittsburg Conf. on Anal. Chem. and Applied Spectroscopy, 1961; Elving P. J. ed., “*Treatise on Anal. Chem.*”, Part II, Vol. 6, Interscience, 245 (1964)
- 26) 例えば, Erdy L.: “*Gravimetric Analysis*”, Part II, Pergamon Press, 526 (1965)
- 27) 例えば, Treadwell F. P., Hall W. T.: “*Anal. Chem.*”, Vol. II, 114 (9th Eng. Ed.) (1942)
- 28) ASTM: “*Chemical Analysis of Metals*”, 123 (1964)
- 29) 多田格三, 鹿島次郎: 実験化学講座, 15 巻, “分析化学 (下)”, 丸善, 317 (1958)
- 30) 前川静弥, 加藤清敏: 分析化学, **14**, 433 (1965)
- 31) 橋谷 博, 安達武雄, 勝山和夫: 分析化学, **22**, 1368 (1973)
- 32) 本島健次, 橋谷 博, 井沢君江, 吉田秀世: 同上, **11**, 47 (1962)
- 33) Eberle A. R., Lerner M. W.: *Anal. Chem.*, **34**, 627 (1962)
- 34) 田村修三: 質量分析, **23**, 49 (1975)
- 35) 樋田行雄, 永井 齊, 関根敬一, 大西 寛: JAERI-M 5094 (1973)
- 36) Sekine K., Onishi H.: *Analyt. Lett.*, **7**, 187 (1974)
- 37) Affsprung H. E., Murphy J. W.: *Anal. Chim. Acta*, **30**, 501 (1964)
- 38) 榊 隆: 日特技報, **7**, 28 (1971)
- 39) Machlan L. A., Hague J. L.: J. Res. Nat. Bur. Stand., **59**, 415 (1957)
- 40) Adam J., Pribil R.: *Talanta*, **18**, 733 (1971)
- 41) 橋谷 博, 吉田秀世, 安達武雄: 分析化学, **5**, 24 (1975)
- 42) 沢田敏男, 加藤 榮: 住軽金技報, **5**, 302 (1964)
- 43) 田中 克, 高木信幸: 分析化学, **12**, 1175 (1963)
- 44) ドータイト試薬解説資料, No. 210
- 45) ドータイト・ニュースレター, Vol. 11, No. 3 (通巻 No. 34)
- 46) 後藤秀弘, 柿田八千代: 日化誌, **79**, 1513, 1520 (1958)
- 47) ASTM: “*Chemical Analysis of Metals*”, p. 477 (1967)
- 48) 橋谷 博, 安達武雄: 分析化学, **24**, 49 (1975)
- 49) Eberle A. R., Lerner M. W.: U.S. AEC Report, NBL-242 (1967)
- 50) Hayes M. R., Metcalfe J.: *Analyst*, **87**, 956 (1962)
- 51) 塩川孝信: 日本金属学会誌 B, **15**, 4 号, 183 (1951)
- 52) 田村修三: 質量分析, **21**, 283 (1973)
- 53) Catanzaro E. J., Champion C. E., Garner E. L., Marinenko G., Sappenfield K. M., Shields W. R.: Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ. 260-17 (1970)
- 54) 島 誠: 理化学研究所報告, **39**, 207 (1963)
- 55) Savvin S. B., Ramanov P. N., Eremin Yu. G.: *Zhur. Analit. Khim.*, **21**, 1423 (1966)
- 56) 榊 隆: 日本金属学会誌, **33**, 1092 (1969)
- 57) 橋谷 博, 安達武雄, 吉田秀世: 分析化学投稿中
- 58) 橋谷 博, 吉田秀世: 分析化学, **19**, 403 (1970)
- 59) 核燃料・炉材料等分析委員会: JAERI 4050, “ジルコニウム及びジルコニウム合金の分析”, p. 87 (1969)
- 60) 榊 隆: 日本金属学会誌, **32**, 790 (1968)
- 61) 大西 寛, 永井 齊: 分析化学, **20**, 86 (1971)
- 62) 新見敬古, 遠藤 大: 分析化学会 22 年会講演要旨集, (1973)
- 63) Kirkright G. F., Mayew M. D., West T. S.: *Anal. Chem.*, **40**, 2210 (1968)
- 64) 米沢伸四郎, 田村 則, 大西 寛: 分析化学, **22**, 437, (1973)
- 65) Sekine K., Onishi H.: *Anal. Chim. Acta*, **62**, 204 (1972)
- 66) 榊 隆: 日本金属学会誌, **29**, 151 (1965)
- 67) Wood D. F., Jones J. T.: *Analyst*, **90**, 125 (1965)