

JAERI-M  
83-035

ジルコニウム合金中の炭素の定量

1983年3月

核燃料・炉材料等分析委員会

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）にて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村 日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 日立高速印刷株式会社

ジルコニウム合金中の炭素の定量

日本原子力研究所 核燃料・炉材料等分析委員会

(1983年1月31日受理)

1978年核燃料・炉材料等分析委員会に設置された第2次ジルカロイ分析専門部会は1983年までにジルコニウム及びジルコニウム合金の共同分析を行い、8種類の標準試料(JAERI-Z11~Z18)の表示値を決定した。

本報告はこれらの標準試料のうち炭素分析用ジルコニウム合金標準試料(JAERI-Z17, Z18)の審議活動をまとめたものである。

専門部会では試料の燃焼, 助燃剤, 試料サイズ, 試料の洗浄・乾燥, 装置の校正など炭素分析に関する問題を検討し, JAERI-Z17, Z18の共同分析結果からそれぞれの表示値を0.010%, 0.015%と決定した。

Determination of carbon in Zircalloys

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

( Received January 31, 1983 )

The Second Sub-Committee on Zircaloy was established in April 1978, under the Committee on Analytical Chemistry of Nuclear Fuels and Reactor Materials, JAERI. Till March 1983, the results of cooperative analysis of zirconium and Zircalloys obtained by collaborating laboratories were discussed, and the eight Reference Materials, JAERI-Z11 to -Z18, were certified by the Committee.

The analyses of Zircalloys, JAERI-Z17 (Zircaloy-2) and -Z18 (Zircaloy-4) for carbon, are described in this report. At the Sub-Committee, thirteen research institutions in Japan participated in cooperative experiment for carbon in Zircalloys, and investigated the following problems; combustion of sample, fluxes, grain size of chip sample, washing and drying as pre-treatment of sample, standardization of an apparatus, and so on.

From the evaluation of the results of cooperative analysis, the certificate values for carbon in JAERI-Z17 and -Z18 were 0.010% and 0.015% based on the results of ten laboratories.

Keywords: Zirconium, Zircaloy, Carbon, Determination, Certified Reference Material, Cooperative Analysis

核燃料・炉材料等分析委員会 (1982. 12)

(順不同・敬称略)

|        |         |                    |
|--------|---------|--------------------|
| 委員 長   | 多 田 格 三 | (東芝セラミックス)         |
| 委 員    | 宗 宮 尚 行 | (東京大学名誉教授)         |
|        | 中 井 敏 夫 | (明星大学教授)           |
|        | 西 村 耕 一 | (横沢金属工業株式会社)       |
|        | 小 田 仲 彬 | (元日本曹達株式会社理化学研究所)  |
|        | 本 島 健 次 | (日立製作所エネルギー研究所技師長) |
|        | 水 池 敦   | (名古屋大学工学部教授)       |
|        | 橋 谷 博   | (島根大学理学部教授)        |
|        | 須 藤 恵美子 | (新日鉄基礎研究所)         |
|        | 吉 森 孝 良 | (東京理科大学工学部教授)      |
|        | 西 谷 隆 夫 | (動力炉・核燃料開発事業団)     |
|        | 夏 目 晴 夫 | (日本原子力研究所)         |
|        | 小 森 卓 二 | (日本原子力研究所)         |
| 幹 事    | 中 島 篤之助 | (日本原子力研究所)         |
|        | 星 野 昭   | (日本原子力研究所)         |
| 前 委員 長 | 辻 村 重 男 | (日本原子力研究所)         |
| 前 委 員  | 平 野 四 蔵 | (東京大学名誉教授)         |
| 前 幹 事  | 橋 谷 博   | (現島根大学理学部教授)       |

第2次ジルカロイ分析専門部会 (1982. 12)

(順不同・敬称略)

|         |         |                |
|---------|---------|----------------|
| 部 会 長   | 多 田 格 三 | (東芝セラミックス)     |
| 専 門 委 員 | 吉 森 孝 良 | (東京理科大学工学部教授)  |
|         | 東 原 巖   | (古河電気工業中央研究所)  |
|         | 大河内 春 乃 | (金属材料技術研究所)    |
|         | 岩 崎 守 彦 | (三菱金属中央研究所)    |
|         | 平 手 直 之 | (東京芝浦電気総合研究所)  |
|         | 坂 口 訓 幸 | (日本核燃料開発株式会社)  |
|         | 宇佐美 勝 久 | (日立製作所日立研究所)   |
|         | 谷 口 政 行 | (神戸製鋼所中央研究所)   |
|         | 仲 山 剛   | (住友金属中央技術研究所)  |
|         | 須 藤 恵美子 | (新日鉄基礎研究所)     |
|         | 橋 谷 博   | (島根大学理学部教授)    |
|         | 大 西 紘 一 | (動力炉・核燃料開発事業団) |

|       |         |                |
|-------|---------|----------------|
|       | 小 川 欣 也 | (日本ニュクリアフュエル)  |
|       | 中 村 靖   | (日本鉱業中央研究所)    |
|       | 中 島 篤之助 | (日本原子力研究所)     |
| 幹 事   | 星 野 昭   | (日本原子力研究所)     |
|       | 高 島 教一郎 | (日本原子力研究所)     |
|       | 安 達 武 雄 | (日本原子力研究所)     |
| 前専門委員 | 高 田 芳 矩 | (日立製作所日立研究所)   |
|       | 岸 肇     | (三菱金属中央研究所)    |
|       | 柏 明     | (動力炉・核燃料開発事業団) |
|       | 広 瀬 保 男 | (日本核燃料開発株式会社)  |
|       | 松 井 茂 雄 | (東京芝浦電気総合研究所)  |
|       | 川 田 俊 行 | (日本核燃料開発株式会社)  |

## 審議参加者・炭素共同分析関係者

|      |                 |
|------|-----------------|
| 鈴木敏夫 | (日本ニュークリア・フュエル) |
| 藤原浜雄 | (住友金属中央技術研究所)   |
| 菅原薫  | (動力炉・核燃料開発事業団)  |
| 清水満  | (日本鉱業中央研究所)     |
| 田村修三 | (日本原子力研究所)      |
| 磯修一  | (日本原子力研究所)      |
| 伊藤光雄 | (日本原子力研究所)      |
| 山崎芳光 | (三菱金属中央研究所)     |
| 白土房男 | (日立製作所日立研究所)    |
| 小林憲雄 | (日立製作所日立研究所)    |
| 朝日久男 | (古河電気工業中央研究所)   |
| 榊原正直 | (古河電気工業中央研究所)   |
| 山本寿美 | (古河電気工業中央研究所)   |
| 伊藤真一 | (金属材料技術研究所)     |
| 松本厳  | (神戸製鋼所中央研究所)    |
| 諸岡練平 | (神戸製鋼所中央研究所)    |
| 谷内俊彦 | (東京理科大学工学部)     |
| 石和浩次 | (東京理科大学工学部)     |
| 羽山清寿 | (東京理科大学工学部)     |
| 田山竜彦 | (東京理科大学工学部)     |

## 第2次ジルカロイ分析専門部会参加事業所 (1981.4)

| 分析所              | 略称   | 記号 |
|------------------|------|----|
| 東京理科大学工学部        | 東理大  | a  |
| 古河電気工業(株)中央研究所   | 古河   | b  |
| 金属材料技術研究所        | 金材技研 | c  |
| 日本ニュークリア・フュエル(株) | JNF  | d  |
| 住友金属工業(株)中央技術研究所 | 住金   | e  |
| (株)神戸製鋼所中央研究所    | 神鋼   | f  |
| 動力炉・核燃料開発事業団     | 動燃   | g  |
| 日本鉱業(株)中央研究所     | 日鉱   | h  |
| 日本原子力研究所         | 原研   | i  |
| (株)日立製作所日立研究所    | 日立   | j  |
| 東京芝浦電気(株)総合研究所   | 東芝   | k  |
| 日本核燃料開発(株)       | NFD  | l  |
| (株)三菱金属中央研究所     | 三菱   | m  |

## List of laboratories participating in cooperative experiment

| Laboratory                                                   | Code |
|--------------------------------------------------------------|------|
| Faculty of Engineering, Science University of Tokyo          | a    |
| Central Res. Lab., The Furukawa Electric Co. Ltd.            | b    |
| National Res. Institute for Metals                           | c    |
| Japan Nuclear Fuel Co. Ltd.                                  | d    |
| Central Res. Labs., Sumitomo Metal Industries Ltd.           | e    |
| Central Res. Lab., Kobe Steel Ltd.                           | f    |
| Tokai Work, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp. | g    |
| Technical Res. Center, Nippon Mining Co. Ltd                 | h    |
| Tokai Res. Establishment, Japan Atomic Energy Res. Institute | i    |
| Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd.                              | j    |
| Res. and Development Center, Toshiba Co.                     | k    |
| Nippon Nuclear Fuels Development Co. Ltd.                    | l    |
| Central Res. Lab., Mitsubishi Metal Res. Institute           | m    |



## 目 次

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| はじめに .....                                      | 1  |
| I 炭素定量法の問題点 .....                               | 3  |
| 1. 試料の燃焼と助燃剤 .....                              | 3  |
| 1.1 高周波誘導加熱における助燃剤 .....                        | 3  |
| 1.2 抵抗加熱における助燃剤 .....                           | 4  |
| 2. 試料の粒の大きさ .....                               | 6  |
| 2.1 問題点の発見 .....                                | 6  |
| 2.2 検討結果 .....                                  | 8  |
| 2.2.1 吸着二酸化炭素 .....                             | 8  |
| 2.2.2 試料表面に存在する炭素 .....                         | 8  |
| 2.2.3 不溶性炭素 .....                               | 9  |
| 2.2.4 試料表面の炭化水素 .....                           | 9  |
| 2.3 切削雰囲気 .....                                 | 9  |
| 3. 試料の洗浄 .....                                  | 9  |
| 3.1 洗浄に関する実験 .....                              | 10 |
| 3.2 洗浄後の乾燥 .....                                | 11 |
| 4. 炭素標準試料 .....                                 | 11 |
| 4.1 装置の校正 .....                                 | 11 |
| 4.1.1 純物質標準試料による校正 .....                        | 11 |
| 4.1.2 金属標準試料による校正 .....                         | 12 |
| 4.2 金属標準試料による燃焼条件の吟味 .....                      | 12 |
| 5. 抽出時間と測定時間 .....                              | 12 |
| 6. 燃焼の抑制 .....                                  | 13 |
| II 炭素定量用ジルコニウム合金標準試料 -J AERI -Z 17, Z 18- ..... | 14 |
| 1. J AERI -Z 17, Z 18 の製作 .....                 | 14 |
| 1.1 素材の切削 .....                                 | 14 |
| 1.2 洗浄・調製 .....                                 | 16 |
| 2. 共同分析による炭素表示値の決定 .....                        | 16 |
| 2.1 試料および前処理 .....                              | 16 |
| 2.1.1 試料 .....                                  | 16 |
| 2.1.2 洗浄・乾燥 .....                               | 16 |
| 2.2 装置の校正 .....                                 | 18 |
| 2.3 分析条件 .....                                  | 18 |

|       |                                     |    |
|-------|-------------------------------------|----|
| 2.4   | 共同分析結果                              | 18 |
| 2.4.1 | 検量線の比較                              | 18 |
| 2.4.2 | 試料前処理の影響                            | 20 |
| 2.4.3 | JAERI-Z 17, Z 18, NBS 360a 分析結果の相関性 | 20 |
| 2.5   | 酸分解法による分析結果                         | 20 |
| 2.6   | 表示値の決定                              | 21 |
|       |                                     | 34 |
| Ⅲ     | 分析方法                                | 34 |
| 1.    | 適用範囲                                | 34 |
| 2.    | 試料の前処理                              | 34 |
| 2.1   | 洗 浄                                 | 34 |
| 2.2   | 乾 燥                                 | 34 |
| 3.    | 装置の校正                               | 34 |
| 4.    | 炭素抽出法                               | 35 |
| 4.1   | 燃焼法                                 | 35 |
| 4.1.1 | 高周波誘導加熱                             | 35 |
| 4.1.2 | 抵抗加熱                                | 35 |
| 4.2   | 酸分解法                                | 35 |
| 4.2.1 | フッ化水素酸-硝酸分解法                        | 35 |
| 4.2.2 | 三酸化クロム-硫酸分解法                        | 37 |
| 5.    | 炭素定量法                               | 38 |
| 5.1   | 電量法                                 | 38 |
| 5.2   | 赤外線吸収法                              | 39 |
| 5.3   | その他の定量法                             | 40 |
|       | 参考文献                                | 41 |
|       | 付 録                                 | 42 |

## CONTENT

|       |                                                      |    |
|-------|------------------------------------------------------|----|
| I     | Problems of the analysis for carbon in Zircaloy..... | 3  |
| 1     | Effect of flux on the combustion of sample .....     | 3  |
| 1.1   | Flux for radio frequency induction heating.....      | 3  |
| 1.2   | Flux for resistance heating .....                    | 4  |
| 2     | Grain size of chip sample .....                      | 6  |
| 2.1   | Problem for grain size .....                         | 6  |
| 2.2   | Some experiments for grain size .....                | 8  |
| 2.2.1 | Adsorbed carbon dioxide .....                        | 8  |
| 2.2.2 | Carbon on the grain surface .....                    | 8  |
| 2.2.3 | Insoluble carbon with acid .....                     | 9  |
| 2.2.4 | Hydrocarbon on the grain surface .....               | 9  |
| 2.3   | Atmosphere at chipping of Zircaloy .....             | 9  |
| 3     | Washing of sample .....                              | 9  |
| 3.1   | Some experiments for washing sample .....            | 10 |
| 3.2   | Drying of sample after washing .....                 | 11 |
| 4     | Standard for carbon analysis .....                   | 11 |
| 4.1   | Standardization of an apparatus .....                | 11 |
| 4.1.1 | Pure chemical reagent .....                          | 11 |
| 4.1.2 | Certified Reference Material .....                   | 12 |
| 4.2   | Test of carbon analysis with CRM .....               | 12 |
| 5     | Extraction time and measuring time .....             | 12 |
| 6     | Control of combustion process .....                  | 13 |
| II    | Zircaloy Certified Reference Materials for carbon    |    |
|       | - JAERI-Z17 and JAERI-Z18 - .....                    | 14 |
| 1     | Preparation of JAERI-Z17 and -Z18 .....              | 14 |
| 1.1   | Chipping of raw materials .....                      | 14 |
| 1.2   | Washing of chips and packing into bottles .....      | 16 |

|       |                                                                          |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 2     | Cooperative analysis                                                     | 16 |
| 2.1   | Samples and pre-treatment                                                | 16 |
| 2.1.1 | Samples used for cooperative analysis                                    | 16 |
| 2.1.2 | Washing and drying of sample                                             | 16 |
| 2.2   | Standardization of an apparatus in cooperative analysis                  | 18 |
| 2.3   | Conditions adopted by each laboratory                                    | 18 |
| 2.4   | Analytical results for carbon in Zircalloys by combustion method         | 18 |
| 2.4.1 | Interlaboratory comparison of calibration curves                         | 18 |
| 2.4.2 | Effects of pre-treatment of sample                                       | 20 |
| 2.4.3 | Correlations of analytical results of JAERI-Z17, -Z18 and NBS 360a       | 20 |
| 2.5   | Analytical results for carbon in Zircalloys by acid decomposition method | 20 |
| 2.6   | Certification of JAERI-Z17 and -Z18                                      | 21 |
| III   | Analytical methods for carbon in Zircaloy                                | 34 |
| 1     | Scope                                                                    | 34 |
| 2     | Pre-treatment of sample                                                  | 34 |
| 2.1   | Washing of sample                                                        | 34 |
| 2.2   | Drying of sample                                                         | 34 |
| 3     | Standardization of an apparatus                                          | 34 |
| 4     | Extraction of carbon                                                     | 35 |
| 4.1   | Combustion method                                                        | 35 |
| 4.1.1 | Radio frequency induction heating                                        | 35 |
| 4.1.2 | Resistance heating                                                       | 35 |
| 4.2   | Acid decomposition method                                                | 35 |
| 4.2.1 | HF-HNO <sub>3</sub> decomposition                                        | 35 |
| 4.2.2 | CrO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> decomposition           | 37 |

|     |                               |    |
|-----|-------------------------------|----|
| 5   | Determination of carbon ..... | 38 |
| 5.1 | Coulometry .....              | 38 |
| 5.2 | Infrared spectrometry .....   | 39 |
| 5.3 | Miscellaneous .....           | 40 |
|     | References .....              | 41 |
|     | Appendix .....                | 42 |

## FIGURES

Fig.

- 1 Change in temperature during combustion of Zircaloy, and measuring device
- 2 Effect of flux addition on analytical results
- 3 Empirical extraction curves of carbon from sample during combustion
- 4 Comparison of the chip size of CRM's, JAERI-Z17 and -Z18, with NBS 360a
- 5 Raw materials of JAERI-Z17 and -Z18
- 6 The devices for preparation of chip samples of JAERI-Z17 and -Z18
- 7 The packed Zircaloy CRM's, JAERI-Z17 and -Z18, in comparison with NBS 360a
- 8 Interlaboratory comparison of analytical values for carbon in JAERI-Z17
- 9 Interlaboratory comparison of analytical values for carbon in JAERI-Z18
- 10 Interlaboratory comparison of analytical values for carbon in NBS 360a
- 11 Histogram of analytical values of JAERI-Z17, -Z18 and NBS 360a by combustion method
- 12 Scatter diagram of analytical values of JAERI-Z17, -Z18 and NBS 360a (without washing prior to analysis)
- 13 Scatter diagram of analytical values of JAERI-Z17, -Z18 and NBS 360a (with washing prior to analysis)
- 14 Schematic diagram of an apparatus for determining carbon by acid decomposition method (JAERI)

- 15 Schematic diagram of an apparatus for determining carbon by coulometry
- 16 Schematic diagram of an apparatus for determining carbon by infrared spectrometry

## TABLES

## Table

- 1 Analytical results of Zircaloy samples, E and F, for carbon
- 2 Effect of atmosphere at chipping of Zircaloy
- 3 Information for the other constituents in JAERI-Z17 and -Z18, analyzed in JAERI
- 4 Conditions for analysis of carbon in Zircaloy adopted by each laboratory
- 5 Analytical results for carbon in JAERI-Z17 by combustion method
- 6 Analytical results for carbon in JAERI-Z18 by combustion method
- 7 Analytical results for carbon in NBS 360a by combustion method
- 8 Calibration curves ( $Y=AX+B$ ) in each laboratory
- 9 Comparison of analytical results with and without washing sample prior to analysis for carbon
- 10 Analytical results for carbon in JAERI-Z17, -Z18 and NBS 360a by acid decomposition method

## はじめに

核燃料・炉材料等分析委員会ではジルコニウム合金の標準試料 JAERI-Z 1~Z 10 を製作し、それらの分析方法に関する報告を公表した。JAERI-Z 1~Z 9 に関するものはJAERI 4050 「ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析」(1969)で、JAERI-Z 10 に関するものはJAERI-M 4663 「ジルコイ中の酸素、窒素、水素の分析」(1971)である。

これらの中で炭素の定量に関する部分は、前者では14~17頁にJIS H 1663 (ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の炭素定量方法)の紹介があり、後者では14~16頁にJAERI-Z 8 およびZ 9 の分析結果(5分析所)と定量装置及び定量条件の調査結果(11分析所)の概略があるだけである。

前述の標準試料には炭素の表示値がないが、これは次の理由によるものであろう。JIS 法では抵抗加熱炉が用いられているが、市販の装置には高周波誘導加熱炉を用いたものが多く、助燃剤などの検討が必要であったこと、前述の標準試料もそうであったが、国産のジルコニウムを素材とした合金は炭素含有率が低く、共同実験用試料としては不適當であったこと、炭素含有率の規格上限は270ppmと高く、それほど関心がもたれなかったことなどである。

1970年代入ると軽水炉の燃料要素の国産が開始されたが、それに使用された被覆管の多くは輸入品であり、その後国内で加工された被覆管が使用されるようになって、その素材はやはり輸入品である。これらの輸入のジルコニウム合金は炭素含有率が高く、関係各社はその受入試験に高周波燃焼装置を用いており、JIS 法によっていない。JIS 法は装置の組立を分析者が行う必要があり、またその操作に熟練を要するためである。

1978年、JAERI-Z 1~Z 3 の更新のため第2次ジルコイ分析専門部会が設立された機会に、JIS 法の改定を兼ねて炭素定量法の検討を行い、JAERI-Z 8 及びZ 9 に炭素表示値をつけることが要望された。しかし、これらは炭素含有率が低く、市販の装置による定量下限に近いので、表示値をつけてもあまり意味はないと結論された。

標準試料としてはNBS SRM 360のように炭素100ppm以上を含むものが望ましいので、輸入素管から炭素定量用の標準試料を製作することが計画された。幸い、(株)神戸製鋼所及び住友金属工業(株)の御尽力でジルコイ2及び4の素管を入手し、これらをチップに加工して共同分析を行い、表示値をつけることができた。

JAERI-Z 17 及びZ 18 がNBS SRM 360に代って炭素定量用の標準試料として役立つことを期待したい。

終りに標準試料製作に格別の御理解を示された日本原子力研究所の方々、とくに辻村重男前原子炉化学部長、夏目晴夫化学部長、小森卓二分析センター室長らに敬意を表すると同時に、共同実験に参加された委員及び関係者各位並びに報告書作成に努力された星野 昭幹事に謝意を表す。



1983年1月

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

## I 炭素定量法の問題点

ジルコニウムおよびジルコニウム合金も含め一般に金属中の不純物炭素の定量は市販の装置を用いて行われている。これらの装置は試料を燃焼させて炭素を二酸化炭素の形で“抽出”する系とこれを何らかの方法、例えば電量法や赤外線吸収法で“測定”する系とからできている。

“測定”はその装置のハード的要素に係わるどころ大であり（装置依存性大）、試料の物理的、化学的性質とはほとんど関係がない。そこには分析者の化学的素養を発揮できるどころはなく、分析者は単に測定方式の直線性、感度などから、抽出した炭素が適量範囲にあるかどうかを考えればよいだけといっても過言でない。

一方、燃焼による炭素の“抽出”は試料の物理的、化学的性質と深い係わりあいをもち、極端ないかたをすればその試料だけに通用する独自の抽出条件があるはずであり、マトリックスが異なればその抽出条件はもはや適用できなくなる。抽出条件を検討することは炭素分析法を研究するうえで最も重要な課題といえる。

このような見地から専門部会ではいわゆるハード的な問題には触れず、ソフトに焦点をしばって検討を進めた。

### 1. 試料の燃焼と助燃剤

炭素分析における試料の燃焼には高周波誘導加熱と抵抗加熱の2法があり、それぞれ特長がある。ジルコニウムあるいはジルコニウム合金中の炭素を定量する場合、いずれの加熱方式が良いか一概にはいえないが、このような試料ではとくに助燃剤の作用との関係が重要である。すなわち、助燃剤には試料の点火剤（igniter）および生成したマトリックス金属の酸化物に対する融剤（flux）としての作用があり、このほか高周波誘導加熱の場合には高周波エネルギーに対する結合性（coupling）も考慮する必要がある。<sup>1)</sup>

#### 1.1 高周波誘導加熱における助燃剤

抵抗加熱装置と比較して高周波誘導加熱装置は高価であるが、短時間で試料を高温に加熱できることから炭素分析に多く用いられている。しかし、この加熱法は被加熱体（試料）の電導性や透磁性によって温度が左右されるため（coupling）、炭素の抽出過程でマトリックス金属の燃焼によってできる酸化物に電導性、透磁性が保存されないと、加熱が維持できなくなる。その結果、温度降下が起こり試料によっては炭素を完全に抽出できない場合が生じてくる。

ジルコニウムやジルコニウム合金が激しく燃焼するにもかかわらず、不純物炭素を完全に抽出することが困難なのは燃焼によって生成した酸化ジルコニウムが高周波誘導加熱で加熱されないことが理由の一つである。このような試料では当然高周波エネルギーに対して結合性のよい助燃剤が必要となる。

助燃剤として銅を添加することにより高周波誘導加熱が改善できた例について原研が行った

実験を述べる。

実験はFig. 1 に示すように燃焼管内の炭素分析用るつぼ中のジルコニウム合金試料を高周波誘導加熱装置で加熱し、炭素抽出過程におけるるつぼ内容物の表面輝度（温度）の経時変化を光電子倍增管を用いて測定したものである。

Fig. 1 の(A)は、ジルカロイ-2のチップ1gに対して助燃剤として鉄(LECO IRON CHIP 501-77)を0~2.0g 加えたときの温度-時間曲線である。助燃剤の量に関係なく共通してみられる初期の鋭い立上りは、マトリックスである金属ジルコニウムの燃焼を示すものである。助燃剤として鉄を加えない場合は燃焼が終ると急速に温度降下が起こる。鉄を2.0g 加えるとやゝ高温は維持されるが、それでも1分間後には温度降下が起こる。このような状態では炭素の抽出が不完全で、分析値が低くなるのは当然である。

これらに対してFig. 1 の(B)は鉄と共に銅(LECO COPPER RING 550-184)を加えることによって加熱が改善されることを示している。鉄1.0g, 銅0.6gの場合、一度温度降下が起こるが、再び回復し、高温が維持される。鉄1.5g, 銅0.6gでは初期の温度降下が小さく、良好な加熱状態が維持されることを示している。

以上は高周波出力1.5kW, 発振周波数3.5MHzという特定の高周波誘導加熱装置を用い、24φ×24mmの高周波誘導加熱用るつぼについて得られた結果であり、条件が異なれば結果に違いがでてくるかも知れない。しかし、いずれにせよ高周波誘導加熱の場合、試料の物理的、化学的性質と助燃剤の特性が加熱状態を左右するので、この点を特に考えて助燃剤を選択する必要がある。

## 1.2 抵抗加熱における助燃剤

装置の構造が簡単で故障が少なく、安価であり、温度調節がしやすいことで炭素分析に古くから使われている加熱法である。最近サイリスタによる電流コントロールがトランス方式に代わったため、装置自体の小形化が進み、手軽な加熱方法の一つになりつつある。

高周波誘導加熱法が試料あるいは助燃剤自体の発熱によって燃焼が起こるのに対し、抵抗加熱では試料の外側にある発熱体からの熱伝導・対流・輻射によって試料が加熱される。したがって試料の加熱温度は発熱体の発熱量によってほぼ一義的に決ってしまう。このため高周波誘導加熱の場合のように高温維持性という観点から助燃剤を選択する必要はなく、むしろ加熱温度に制限(~1400℃)があるため、点火剤あるいは融剤としての作用に重点を置いて助燃剤を選ぶことが肝要である。

燃焼の際、ジルコニウム試料の表面に安定な酸化物が形成されると雰囲気酸素の供給が遮られ、酸化が試料内部まで及ばなくなり、結果として“不完全燃焼”という事態を招くこともある。また、ジルコニウム酸化物の融点は約2700℃と高いため、通常の加熱では融解することがない。このため燃焼の結果できた多量のジルコニウム酸化物が生成した二酸化炭素を包含し、炭素の“不完全抽出”を起こすこともある(locked up)。

このような場合、生成した酸化物をすみやかに試料表面から取り除き、常に新しい面が出るようにすると共に融解物に流動性を持たせることが必要となる。このとき、ジルコニウム酸化物の融剤としての助燃剤の作用が重要な意味を持つようになる。

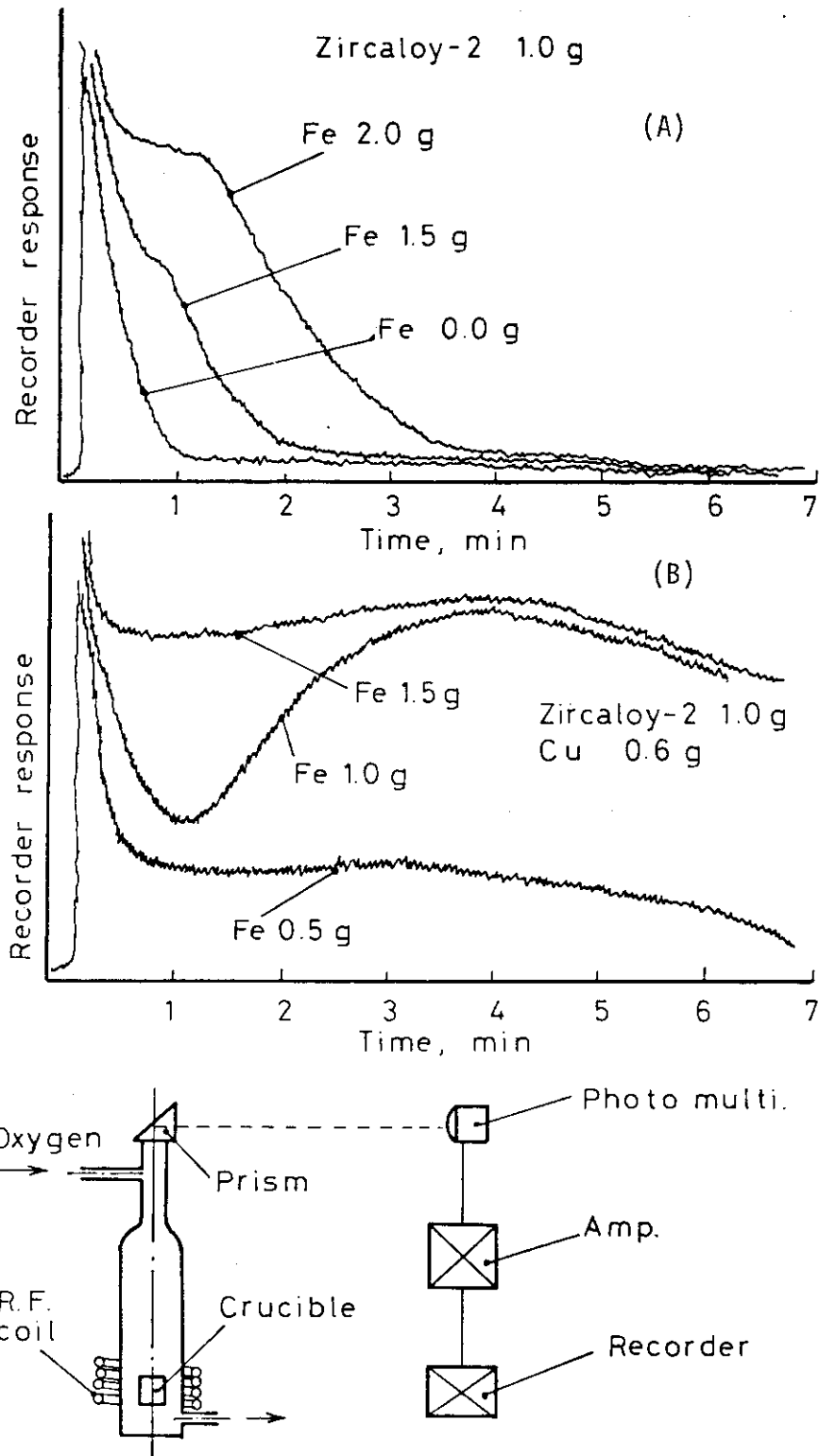


Fig. 1 Change in temperature during combustion of Zircaloy, and measuring device

抵抗加熱法では燃焼ボート内の試料は燃焼管の外部にある発熱体によって加熱される。したがって加熱温度はボート、燃焼管の耐熱性によって制限され、通常1,400℃が限度と考えられている。高周波誘導加熱のように2000℃近くまで温度を上げることができる場合、多少助燃剤の使用条件が違って炭素を抽出することができるが、抵抗加熱法では加熱温度に制限があるため助燃剤の使い方が微妙に炭素抽出に関係してくる。同じ試料量に対して同じ種類、量の助燃剤を用いてもその添加法が異なると炭素が抽出されにくくなる場合もある。この問題について日立が検討した結果を Fig. 2 に示す。共通試料E (2.1参照)を用いた場合、すず-鉄-試料(A)と試料-鉄-すず(B)とではほぼ同じ分析値が得られたが、粉末試料の場合、前者では炭素が抽出されなかった。結論的にはすず-試料-鉄(C)のサンドイッチ方式が最もよかったと報告している。共通試料F (2.1参照)についての実験結果では添加法の差がさほど顕著でないが、いずれの試料でも(B)が最低値を示している。

一方、住金<sup>2)</sup>、東理大<sup>3)</sup>もサンドイッチ方式がよいと報告しており、それぞれ添加順として鉄(底)-試料-鉄-すず、鉄(底)-試料-銅を推奨している。

## 2. 試料の粒の大きさ

### 2.1 問題点の発見

JAERI-Z 17, Z 18 を製作するためのジルカロイ-2, -4の素管をチップ状に加工した際、数100gの切削屑ができた。JAERI-Z 17, Z 18 の共同分析に先立ち、これらを練習用共通試料E, Fとして20gずつガラス瓶に入れて各分析所に配布した。両試料はもともと切削屑であるので同じガラス瓶の中にも細粒と粗粒が共存していた。

共通試料E, Fの分析結果はTable 1 に示すように所間差は非常に大きかった。3分析所は試料の形状を問題視し、分析に着手しなかった。また、分析結果を報告したところでも細粒、粗粒を選別してそれぞれを分析したところ、細粒部分だけを選んだところ、粒形を考えず

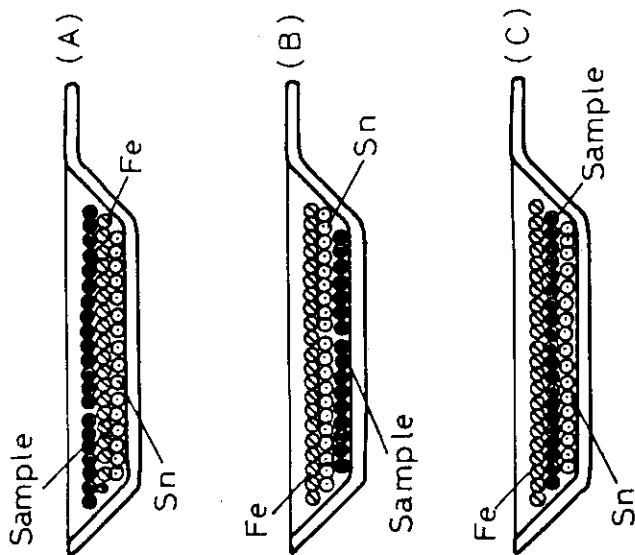
Table 1 Analytical results of Zircaloy sample, E and F, for carbon

| Lab. | Sample E                                     | Sample F                                      |
|------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| a    | 0.012 ± 0.0007 (n=9)                         | 0.010 ± 0.0003 (n=9)                          |
| c    | 0.014 ± 0.003 (n=3)                          | 0.014 ± 0.0005 (n=3)                          |
| d    | 0.033 ± 0.004 (n=5)*                         | 0.022 ± 0.002 (n=5)*                          |
| f    | 0.012 ± 0.001 (n=4)                          | 0.015 ± 0.003 (n=4)                           |
| h    | 0.028 ± 0.005 (n=5)*<br>0.016 ± 0.001 (n=5)† | 0.019 ± 0.002 (n=5)*<br>0.016 ± 0.0007 (n=5)† |

Carried out prior to analysis of JAERI-Z17 and Z18

\* Obtained from fine particle of the sample

† Obtained from coarse particle of the sample



| Sample | Flux addition | ppm C       | Av.   |
|--------|---------------|-------------|-------|
| E      | (A)           | 117 127 121 | 121.6 |
|        | (B)           | 113 118 110 | 113.6 |
|        | (C)           | 130 126 127 | 127.6 |
| F      | (A)           | 100 104 102 | 102.0 |
|        | (B)           | 96 101 103  | 100.0 |
|        | (C)           | 104 104 108 | 105.3 |

Fig. 2 Effect of flux addition on analytical results

に分析したところなど、試料の粒の大きさに対する考え方はまちまちであった。しかし、分析結果を全体的に見れば細粒のほうが粗粒より高値を示す傾向がみられた。

試料を細かく粉砕すればするほど分析値が高くなることは当委員会でも「二酸化ウランペレットの分析」<sup>4)</sup>で経験していることであり、鑄鉄の分析でも同じ現象が知られている。原因の究明は試みられているが、現状はこれらの現象を完全に説明できるまでに至っていない。

分析値のばらつきが試料の粒の大きさに関係があるのなら、逆に粒を揃えることによりばらつきを小さくすることができるはずである。ヨーロッパ共同体の研究報告<sup>5)</sup>では、試料を $2 \times 2 \times 10$ mm に揃えて炭素の定量を行っている。しかし、このような方法をとればばらつきそのものは解消できるだろうが、その値を“真値”とすることはできず、本質的な解決にはならない。

分析化学的見地からは次のように考えられる。

細粒試料が高値を示すのが比表面積の増加によって雰囲気から炭素の汚染を受けやすくなったのであれば（外部原因説）、細粒試料は分析すべきではない。また、試料の結晶粒界に析出していた炭素が切削・ふるい分けの際に細粒のほうに集ってしまうのであれば（内部原因説）、採取する試料の粒を大きくし、その全量を分析する必要がある。あるいはまた、粗粒試料が低値を示すのが炭素の“抽出不完全”によるのであれば、燃焼条件を改善して炭素の抽出率を高める工夫が必要となる。

## 2.2 検討結果

この実験は i) 粗粒試料でも炭素は完全に抽出されている、ii) 試料あるいはその表面に存在する炭素の化学形は炭化物炭素、遊離炭素、二酸化炭素、有機物炭素である、という前提で主として原研、東理大が行ったものである。なお、以下の実験で細粒試料とは 0.6mm 以下の粒をいう。

### 2.2.1 吸着二酸化炭素

共通試料E、Fの細粒、粗粒の炭素の差はそれぞれおよそ 170、60ppm あり (Table 1)、これが細粒試料の表面に吸着している二酸化炭素によるものであればそれは検知するのに十分な量であった。そこで細粒試料をヘリウム気流中で 800、1000℃ に加熱し、定量してみたが、炭素は検出されなかった (5ppm 以下)。また、加熱後のこの試料を酸素気流中で燃焼させるとやはり高値が得られた。

この結果は二酸化炭素の存在を否定している。

### 2.2.2 試料表面に存在する炭素

原研の実験では、細粒試料を空气中 400℃ に加熱すると表面の色が多少変化する程度で燃焼はしないが、この時、細粒試料を完全に燃焼させた時抽出される量の 4～5 割程度の炭素が抽出された。また、上記の 400℃ に加熱した試料を燃焼させると炭素分析値は粗粒試料のそれとほぼ一致する。これらの結果から細粒、粗粒試料の差に相当する炭素は、試料表面付近に存在していると考えられる。

試料表面近くの炭素を炭化ジルコニウム、有機物炭素、遊離炭素と仮定してみよう。炭化ジルコニウムは、空气中、400℃で燃焼しない。また検討に用いた試料は切削過程を含めて有機物による汚染を極力避けて製作したものである。有機物汚染は皆無とはいえないが、その量は少ないと考えられ、したがって遊離炭素の存在が有力となる。問題の多い推測ではあるが、その生成過程を次のように考えてみた。

試料の切削時にバイトとの摩擦熱により試料が局部的に熱せられ、空气中の二酸化炭素と反応して炭素を析出し ( $Zr + CO_2 \rightarrow ZrO_2 + C$ )、これが細粒試料の表面に集まる。

### 2.2.3 不溶性炭素

原研の実験では細粒試料をフッ化水素酸で分解した時、不溶解残分(合金添加成分)からE試料では110ppm、F試料では80ppmの炭素が定量された。一方、粗粒試料(ブロック、チップ)ではE、F試料とも炭素は定量されなかった。この実験結果は細粒試料には酸不溶性炭素すなわち遊離炭素が存在していることを示唆している。

### 2.2.4 試料表面の炭化水素

ジルコニウム試料表面には  $1.58 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  の炭素が存在するが、酸洗浄によって  $0.14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  に下げることができるといわれている<sup>5)</sup>。東理大では試料を不活性雰囲気中で加熱し、その時放出される微量の炭素、水素を定量した。すなわち、ターニング試料をアルゴン雰囲気中で100℃および500℃に加熱し、放出ガスを酸化銅を通し、生成した水および二酸化炭素を定量した。その結果、100℃加熱で放出される炭素は有機溶媒洗浄や硝酸洗浄の前処理とは無関係に~1ppmと少ない。一方、水素は0.7ppmが真空乾燥すると0.3ppm程度までに下り、ここで定量される水素は水に起因するものと考えられた。

また、真空乾燥後の試料を500℃で加熱したとき定量される炭素及び水素の比H/Cは約1.5であった。これが炭化水素であったと仮定するとメタン、エタン(H/Cそれぞれ4,3)より炭素過剰となる。その化学形を決定するには至らなかったが、炭素数の多い汚染物質が存在していたと考えられた<sup>6)</sup>。

## 2.3 切削雰囲気

原研では切削バイトの先端に二酸化炭素、窒素、アルゴン、空気および酸素を吹きつけながら試料を切削し、そのうちの細かい部分について炭素を定量してみたところTable 2のような結果を得た。

窒素とアルゴンの場合で分析値に差があったこと、アルゴンと空気ではあまり差がなかったことの説明はしにくい、酸素の場合に低値がでることは興味深い。

## 3. 試料の洗浄

酸素、窒素、水素、炭素の分析では分析に先立ち試料を洗浄するのが普通である。酸素の分析では酸による洗浄で試料表面の酸化皮膜を化学的に除去(機械的に除去することもある)す



Table 2 Effect of atmosphere at chipping of Zircaloy

| Atmosphere      | Size of chip |           |
|-----------------|--------------|-----------|
|                 | <0.6 mm      | >0.6 mm   |
| Air             | 250 ppm C    | 140 ppm C |
| Ar              | 270          | 190       |
| N <sub>2</sub>  | 440          | 180       |
| O <sub>2</sub>  | 170          | 160       |
| CO <sub>2</sub> | 700          | 400       |

る必要があるが、炭素の場合は多少趣を異にする。試料表面の汚染を除去することでは酸素と同じであるが、汚染している炭素の化学形を考慮して洗浄法を選ばなければならない。例えばチップを切削する際に用いた油を除去するのであれば有機溶媒による洗浄が必要であり、試料表面に付着した炭素（空気中の浮遊物）を除くのであれば単に水洗だけで良い場合もある。かつて金属ウランの分析で試料をアセトンで洗浄し、分析所間に大きな差を得たことがある。試料表面で乾燥した冷却剤のシムクールはアセトンに溶けないためであり、この場合は温水による洗浄が効果的であった。

酸による洗浄は試料表面の汚染炭素を溶解除去することだけでなく、試料そのものを溶解し、新しい表面を出すことにある（エッチング）。この場合、試料中に存在する炭素（炭化物炭素）を選択的に溶解してしまう危険もあるので酸の種類や濃度に留意する必要がある。

いずれにしても炭素の分析では試料の採り方が重要であり、洗浄しなければならないような切削はすべきでないという意見もあった。

### 3.1 洗浄に関する実験

原研では共通試料E, F及びこれらの素材を用いて大きさの異なる試料を採り、形状別に炭素を定量した。細粒試料（0.6~2mm）では分析値が高目ではばらつきが大きく、またアセトンで洗浄すると値は低くなる。これに対してブロック試料（5×5×5mm）ではばらつきが小さくアセトン洗浄有無の差がなくなる。これらの結果は専門部会で各所から報告された分析結果の傾向や意見と一致している。

一方、細粒試料をアセトンで超音波洗浄すると黒く濁ってくる。この“濁り”を分別して炭素を定量すると試料中に存在すると考えられる全炭素の約3割の炭素が定量された。また、硝酸（1+1）で洗浄した時も洗浄液から同程度の炭素が定量された。これらをあわせて考えると、細粒試料では有機溶媒や酸に溶けない炭素が試料表面に存在し、洗浄時に試料表面から物理的に洗浄液中に分散したことになる。したがって洗浄効果という点では単に水洗だけでも同じ効果が得られたと考えられる。

一方、金材技研では i) アセトン, ii) 塩酸（5+100）, iii) 混酸（HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:HF

10:10:1), IV) 混酸 (HCl : HNO<sub>3</sub> 1:4) による洗浄を比較し, III), IV) はエッチング効果によって分析値が低くなることを報告している。しかし, 古河はアセトン洗浄だけでも金材技研の III), IV) と同程度の分析値を得ている。

JNF の実験では共通試料 E, F について有機溶媒だけの洗浄と硝酸 (1+1) - 有機溶媒洗浄の間に差がなかったが, NBS 360a について同じ洗浄をするとむしろ洗浄しない場合よりも高値が得られた。

洗浄に関する実験は必ずしも各分析所で同じ結果を得ていない。これは各所で実験に用いた試料の粒の大きさが同じでないことによると考えられるが, このほかにも様々な原因があるようである。

### 3.2 洗浄後の乾燥

JNF が提出した試料切削面の顕微鏡写真を見ると, 切削バイトの刃が当たった面には“蒲焼き”のような刻みと細かい無数の亀裂が見られる。洗浄の際, これらの中に入り込んだアセトンなどの有機溶媒はなかなか除去できないと考えられる。

東理大にはこのようなアセトンが 80℃ で真空乾燥しないと除去できなかったという経験があり, 金材技研はアルコール洗浄後真空乾燥しないと約 10ppm の炭素に相当するアルコールが残留すると報告している。

## 4. 炭素標準試料

### 4.1 装置の校正

金属中の微量炭素は一般に“電量法”, “赤外線吸収法”による市販の装置によって定量される。これらはいずれも標準を要する比較法であって絶対法ではない。

本来, 電量法は絶対測定法であるが, 市販の装置はいわゆるパルスクーロメトリを採用しており, パルス1個の電気量の正確さ, パルス電解による電解効率等を考えると必ずしもファラデーの法則に従う絶対法といえる程単純な系ではない。<sup>7)</sup> このため電量法と称しているもののその実体は比較法であり, 校正が必要となる。

以下, 純物質標準試料と金属標準試料とによる装置の校正について述べる。ここで純物質標準試料とは, 例えば蔗糖, 炭酸カリウムのように組成の明確な化合物を指し, 例えば鉄鋼標準試料のような炭素含有率既知のものを金属標準試料という。

#### 4.1.1 純物質標準試料による校正

炭素を含む, 安定かつ組成が一定, 可溶・可燃あるいは熱分解によって容易に二酸化炭素を放出する純物質を選び, この一定量をひょう量, 溶解, 希釈して炭素濃度の異なる数種の溶液をつくる(標準系列)。これをマイクロシリンジで白金ボート又はすずカプセルに採り, 乾燥して用いる。市販純物質標準試料は組成が明確な化合物の一定量がすずカプセルに入っているので上記のような操作は不要であるが, 正しいかどうか, 保証されたものではない。今回, LECO 社のフタル酸水素カリウム標準試料 (LECO 501 シリーズ) を東理大, 住金が蔗

糖を用いて調べた結果、信頼できるものであることが認められた。

純物質（あるいは金属）標準試料による装置の校正は単に装置の測定系が正常に作動していることが確認できるだけでなく、炭素の回収率の検証や分析値に異常があったときの原因究明に欠かすことができない。

#### 4.1.2 金属標準試料による校正

“炭素定量用”と称していくつかの金属標準試料が市販され、一般に広く使用されているが、これらを用いて装置を校正する場合、つぎの点を考慮する必要がある。

とくに助燃剤を使用しなくとも燃焼によって容易に炭素が抽出できるような金属標準試料、例えば鉄鋼協会から頒布されている炭素鋼標準試料では純物質標準試料と同じと考えて装置を校正することができる。しかし、純物質標準試料や炭素鋼標準試料と比較して炭素が抽出されにくいような金属標準試料では助燃剤添加の必要性を含めて燃焼条件を充分検討し、炭素が完全に抽出できていることを確認した上で装置を校正する必要がある。

#### 4.2 金属標準試料による燃焼条件の吟味

純物質標準試料あるいは炭素鋼標準試料で装置が校正できても、これだけで金属・合金試料などの実試料の炭素を定量できるとはかぎらない。純物質標準試料や炭素鋼標準試料と比較して炭素を抽出しにくいような実試料に標準試料の燃焼条件をそのまま適用することはできず、実試料に適した独自の燃焼条件をきめる必要がある。

実試料の燃焼条件が不適切であれば当然炭素の回収率が低くなり、低値を得ることになる。燃焼条件が適切であるかどうかを検討するために金属標準試料が用いられる。このような目的で使用される金属標準試料が装置を校正する場合の標準試料と根本的に異なる点は実試料と同じマトリックスでなければならず、できれば炭素含有率、粒の大きさもほぼ同じであることが望ましい。このような金属標準試料を分析することにより、はじめてその表示値から炭素回収率を知ることができ、その燃焼条件が実試料に適切であることがわかる。

ジルコニウム合金の分析においてかゝる金属標準試料としてNBS 360a（ジルコニウム合金標準試料，136ppm C）を入手することができ、JAERI-Z 17, Z 18 も同じ使用目的でつくられた金属標準試料ということができる。

一方、このような金属標準試料を燃焼させて検量線をつくり、その燃焼条件で実試料を分析すれば炭素が定量できるはずである。この方法によれば燃焼条件をとくに吟味する必要がなく、たとえ炭素回収率が40%と低くても再現性さえあれば炭素の定量は可能である。しかし、標準試料の表示値を決定する場合、問題がある。この点については II 2.6で触れる。

### 5. 抽出時間と測定時間

試料からの炭素抽出状態を模式的に示すとFig. 3 のようになる。炭素の抽出は試料の燃焼と同時に開始するが、その終了点を知ることは炭素の抽出にティリングがあり、ブランクの積算値が時間と共に増加するためなかなかむずかしい。厳密に言えば試料毎に抽出炭素の経時

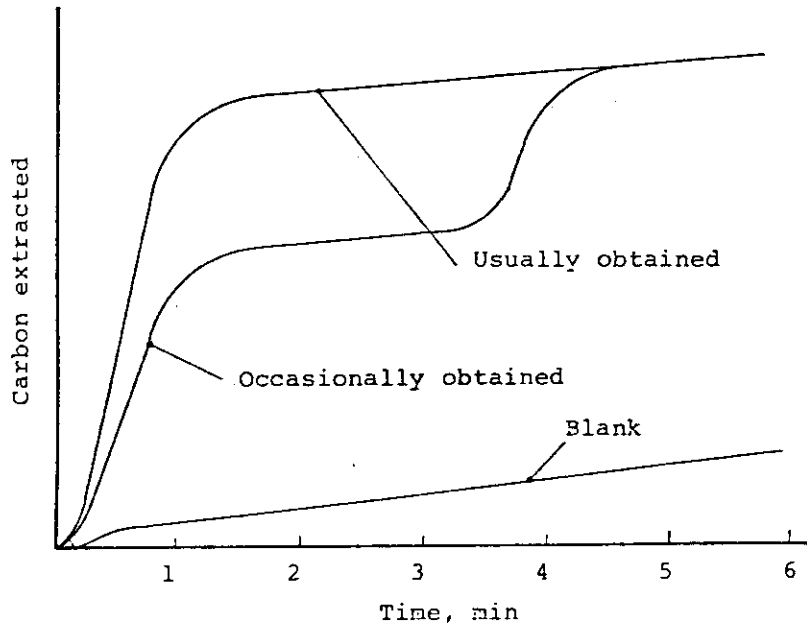


Fig. 3 Empirical extraction curves of carbon from sample during combustion

変化をプロットした抽出曲線をつくり、これとブランクの積算値曲線とから抽出の終了点を求めなければならない。

経験的に炭素の抽出は1分間以内に終了すると考えられているが、Fig. 3 に示したような異常抽出（2段階抽出）が起こった場合は抽出完了に数分間を要することもある。異常抽出は炭素あるいは燃焼の結果生成した二酸化炭素の一部が試料と助燃剤の融解物の中に閉じ込められたとき起る現象で、高周波誘導加熱の場合は融解物の一時的な温度降下によると考えられている。

測定時間は炭素抽出終了時間、抽出系から測定系への炭素の移行時間、および検出器の応答時間によって決まる。一般に電量法で3～4分間、赤外線吸収法で50秒間といわれているが、異常抽出が発生することを考えれば一律に測定時間を定めることは危険であり、常に炭素の抽出状態を観察しながら測定を終らせることが必要であろう。

## 6. 燃焼の抑制

ジルコニウムあるいはジルコニウム合金のように燃焼の激しい試料では酸素（キャリアーガス）の供給を一時的に停止させて燃焼を抑制することがある。この場合、抵抗加熱では問題はないが、高周波誘導加熱法では燃焼を抑制しすぎると温度が下がり過ぎ、再度酸素を供給しても再び加熱できなくなることがある。

別の抑制法としてはじめ不活性ガス（アルゴン等）気流中で試料を加熱し、ついで徐々に酸素と置換して燃焼させる方法もあるが、燃焼反応が緩慢なため反応終了点が不明瞭になる恐れもある。

## Ⅱ 炭素定量用ジルコニウム合金標準試料 — JAERI-Z17, Z18 —

### 1. JAERI-Z17, Z18 の製作

JAERI-Z17, Z18 は炭素定量専用に製作したジルカロイ-2, ジルカロイ-4の金属標準試料である。Fig. 4 に示すようにいずれもチップ状(5×1×0.5 mm)でJAERI-Z17 は25g 入りの瓶が34本, JAERI-Z18 は58本できた。

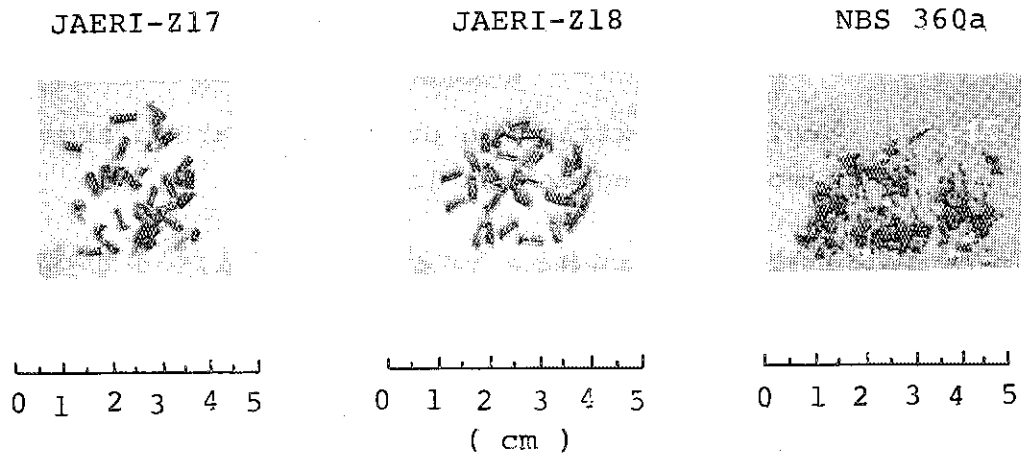


Fig. 4 Comparison of the chip size of CRMs, JAERI-Z17 and -Z18, with NBS 360a

#### 1.1 素材の切削

素材はいずれも米国から輸入した軽水炉燃料被覆管の素管であり, 住金と神鋼から提供された。素管の形状および原研の分析結果をFig. 5, Table 3に示す。

製作にあたってはFig. 6 に示すように素管を固定し, これをフライス盤に取付け, 120φ×1.5mm メタルソーを用いて素管の軸方向に5 mm 間隔で深さ7 mm の溝をつけ, ついで旋盤で円周方向に切削して巾1 mm, 厚さ0.5mm のチップを得た。

切削に際しては炭素の汚染を防ぐため潤滑油を使わず蒸留水で常に切削面を冷却するようにした。また, 切削屑やチップの受皿として蒸留水の入ったステンレスバットを用いた。

なおフライス盤での切削の際, JAERI-Z17, Z18 の素材からそれぞれ数百g の切削屑を生じたが, これを共通試料E, Fとして炭素分析法の検討に用いた。

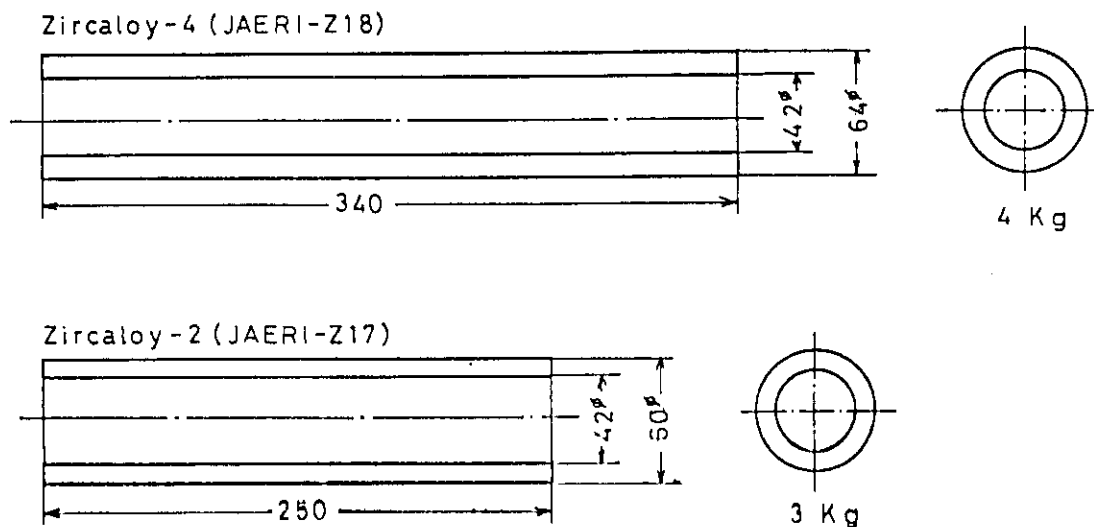


Fig. 5 Raw materials of JAERI-Z17 and -Z18

Table 3 Information for the other constituents in JAERI-Z17 and -Z18, analyzed in JAERI

| Element | JAERI-Z17 | JAERI-Z18 | Method |
|---------|-----------|-----------|--------|
| Sn      | 1.45 %    | 1.38 %    | (1)    |
| Fe      | 0.151     | 0.217     | (1)    |
| Ni      | 0.053     | 0.017     | (1)    |
| Cr      | 0.096     | 0.097     | (1)    |
| Hf      | 94 ppm    | 83 ppm    | (1)    |
| O       | 1170 ppm  | 1202 ppm  | (2)    |
| H       | 7.7       | 7.3       | (3)    |

(1) X-ray fluorescence method using a series of CRM, JAERI-Z1 to Z3

(2) Inert gas fusion method using a CRM, JAERI-Z10

(3) Hot extraction method using a CRM, JAERI-Z10

## 1.2 洗浄・調製

旋盤で切削したチップは数個ずつ鎖状に連っているものが多かったので、これらを鉄製のビーカーに入れ、鉄製乳棒で搗き混ぜ、あわせて均一化をはかるようにした。ついで蒸留水で数回洗浄し、真空乾燥後目開きが1 mm のステンレス製ふるいを用いてチップの表面に付着している細かい切削屑を除いた。

このようにして得たチップ試料を25g ずつガラス製バイエル瓶に入れ、炭素の汚染がないようにアルミニウム箔をパッキングに用いてふたをした。

比較のため、NBS 360a 標準試料と共にJAERI-Z 17, Z 18 をFig. 7 に示す。

## 2. 共同分析による炭素表示値の決定

この共同分析はI章で述べた問題点や検討結果を基に“真値”を追求するため、日常一般分析とはかなり異なる方式を採った。即ち、実験要領で規定したのは、装置校正用の標準、試料洗浄法および分析回数だけで、試料採取量、試料洗浄後の乾燥、燃焼条件などは各分析所に任せられた。特に検量法は、装置を共通の純物質標準試料で校正し、それによって得られる“最高の値”を報告することにした。

### 2.1 試料および前処理

#### 2.1.1 試料

JAERI-Z 17, Z 18(ジルコロイ-2 および4) と並行して各分析所が保有しているNBS 360a を分析した。

#### 2.1.2 洗浄・乾燥

共同分析に先立ち、試料の洗浄について次のような討議があった。

JAERI-Z 17, Z 18 は形状が比較的大きいので洗浄の有無の差が小さいと考えられ、炭素含有率も100 ppm以上ある。また、炭素定量の所間精度は数パーセントとみられるので洗浄や乾燥に関する未解決の問題はあっても分析結果に与える影響は大きくないと考えられた。

欧州共同体の研究レポート<sup>5)</sup>ではジルコニウム合金試料(2×2×10 mm)の洗浄法として硝酸-水-40%フッ化水素酸(10:10:1)の混酸で50秒間洗浄し、水で3回、アルコールで3回洗浄し、熱風乾燥後2時間以内に分析することをすすめている。これとくらべるとJAERI-Z 17, Z 18 は細かいので、この方法で洗浄すると反応が激し過ぎることがわかった。そこで後述のように共同分析では東理大が推奨する塩酸-硝酸の混酸を用いることにした。

試料の洗浄の必要性については事前の検討で一致した結論を得ることはできず、次の洗浄した場合と洗浄しない場合の両方の分析値を報告することにした。

洗浄操作は「超音波洗浄器を用いて常温で塩酸-硝酸(1:4)で5分間、ついで水で3回、アルコールで3回洗浄後乾燥する」ことにした。実際には洗浄容器、液量、液温、乾燥方法な

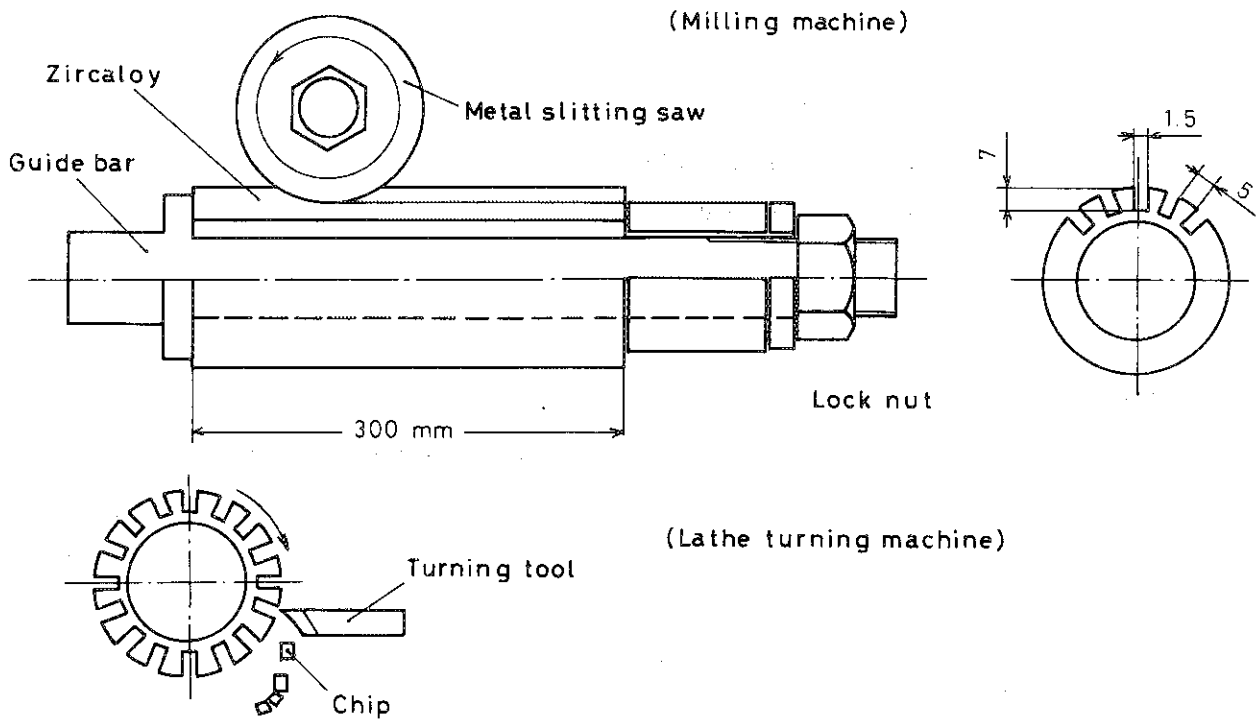


Fig. 6 The devices for preparation of chip sample of JAERI-Z17 and -Z18

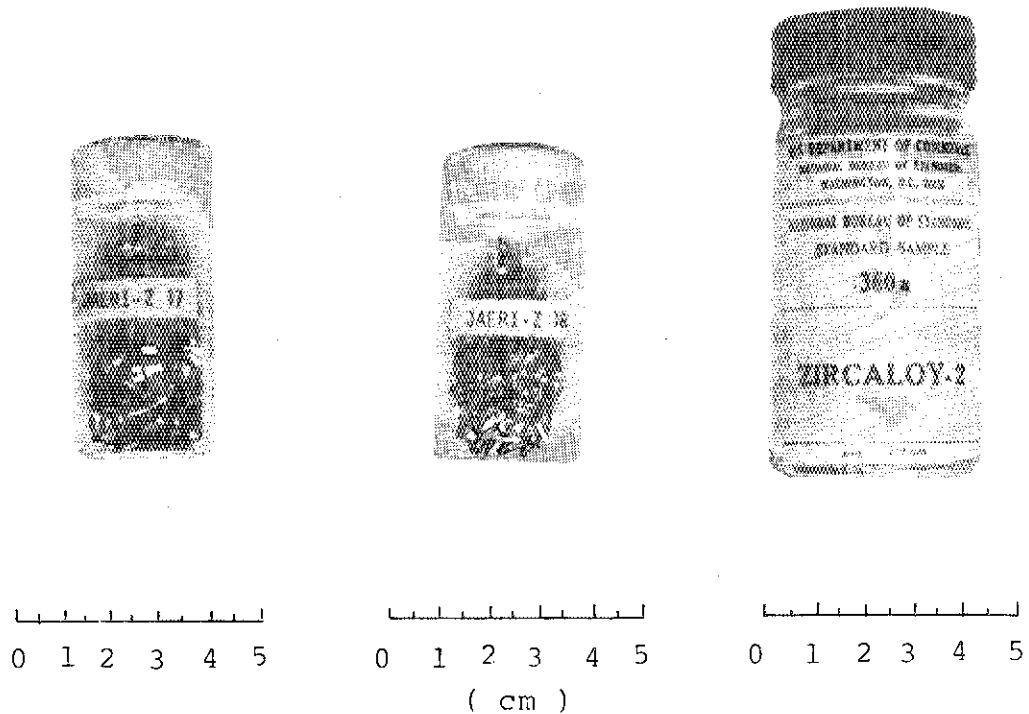


Fig.7 The packed Zircaloy CRMs, JAERI-Z17 and -Z18, in comparison with NBS 360a



ども問題になるが、これらまで規定することはできなかった。

## 2.2 装置の校正

測定系に基づく所間差をなくすため共通の純物質標準試料で校正することにした。

このため原研は下記のLECO標準試料3種を3個ずつ各分析所に配布した。

- i) LECO 501-202, lot 0652 33  $\mu\text{g C}$
- ii) LECO 501-203, lot 0627 95  $\mu\text{g C}$
- iii) LECO 501-204, lot 0610 157  $\mu\text{g C}$

## 2.3 分析条件

全く取り決めずに共同分析を実施したがTable 4は各分析所が用いた装置および最良の分析条件である。測定法は赤外線吸収法と電量法が各4分析所で用いられている。当委員会が1977年に行った共同実験(Ni-Fe基耐熱合金)<sup>8)</sup>では参加15分析所がすべて電量法を用いており、これは赤外線吸収法がその後普及したことを示している。

加熱法は3分析所以外いずれも高周波誘導加熱法であり、抵抗加熱法の多い上記耐熱合金の分析とは対照的である。

助燃剤は鉄、銅、スズが主流であるが、タングステンを用いたところもある。また、その添加法は各分析所にそれぞれ特長があり、工夫の跡がうかがえる。

## 2.4 共同分析結果

JAERI-Z 17, Z 18 およびNBS 360aの共同分析結果をTable 5~7に示す。また、所内・所間分析値の比較、ヒストグラムおよび散布図をFig. 8~10, Fig. 11, Fig. 12, 13に示す。

以下、共同分析を通して得られたいくつかの知見について述べる。

### 2.4.1 検量線の比較

LECO標準試料の分析結果から最小二乗法で求めた各分析所の検量線( $Y = AX + B$ )をTable 8に示す。勾配Aはa, g分析所以外はほぼ1であるが、1に近ければ炭素量を直読できる利点があるが、正確に炭素を定量するうえでの必要条件ではない。第2項Bはブランク値を示すもので、この数値はほぼ炭素の $\mu\text{g}$ 量に等しい。C分析所のブランク値は低いが、これはブランク値を電気的に消去する方法をとっているためである。特に低炭素助燃剤を使用しないかぎり、一般にブランク値は20  $\mu\text{g C}$ 程度と見なすことができる。

不偏分散の平方根Cは検量線のばらつきを示しており、その数値はほぼ炭素の $\mu\text{g}$ 量に相当する。d, g分析所を除けば $\pm 3 \mu\text{g}$ 以内に入っている。

これらの結果を総合的に見ると各分析所の装置はほぼ同じ状態に良く調整されていると判断できる。

Table 4 Conditions for determining carbon in zircaloy adopted by each laboratory

| Lab. | Fluxes                                                 | Drying by 1)                                                                                     | Blank ( $\mu\text{g}$ ) | Time      | Sample (g) | Determination method                      |
|------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|------------|-------------------------------------------|
| a    | Fe 0.5g, Cu 0.5g<br>Fe-sample Cu(B) 2)                 | Vac. electric oven(80°C, 30 min)<br>after drying in vac. desiccator<br>(30 min, using aspirator) | 15~20                   | 90 min    | 0.1~0.2    | Resist. heating-<br>Nonaq. titration      |
| b    | Cu 0.5g, Sn(chip)0.5g<br>cover on sample               | Blower after washing with acetone                                                                | 15~18                   | 6 min     | 0.5        | Resist. heating-<br>Coulometry            |
| c    | Cu 1.5g<br>cover on sample                             | Vac. electric oven (80°C, 30 min)                                                                |                         | 40 sec    | 1.0        | Rf. heating-<br>IR spectrometry           |
| d    | Fe 1.0g, Sn 1.0g                                       | Blower (hot)<br>cover on sample                                                                  | 3                       | 50 sec    | 0.5        | Rf. heating-<br>Thermal conduct-<br>metry |
| e    | Fe(chip)1g, Cu<br>(chip)1.0g<br>cover on sample        | Vac. desiccator                                                                                  | 12~14                   | 30~40 sec | 0.5        | Rf. heating-<br>IR spectrometry           |
| f    | Fe(chip)1.0g, Cu<br>(chip)1.0g<br>cover on sample      | Electric oven(110°C, 20 min)                                                                     | 15~16                   | 30~40 sec | 0.5        | Rf. heating-<br>IR spectrometry           |
| g    | W(chip)1.8~2.2g<br>cover on sample                     | Electric oven(100°C, 60 min)                                                                     | 10~12                   | 45 sec    | 1.0        | Rf. heating-<br>IR spectrometry           |
| h    | Sn(sandy)1.0g, Sn<br>(granular)1.0g<br>cover on sample | Hot plate(100°C, 30 min)                                                                         | 35                      | 2~3 min   | 0.5        | Rf. heating-<br>Coulometry                |
| i    | Fe 2.5g, Cu 0.6g<br>cover on sample                    | Electric oven(90°C, 90 min)                                                                      | 15~16                   | 8 min     | 0.3        | Rf. heating-<br>Coulometry                |
| j    | Sn 1.0g, Fe(sponge)<br>1.0g<br>Fe-sample-Sn(B) 2)      | Electric oven(110°C, 30 min)                                                                     | 41~43                   | 1 2 min   | 0.5        | Resist. heating-<br>Coulometry            |

1) Sample is dried by the method if it is washed with  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  and alcohol  
2) (B): Bottom

#### 2.4.2 試料前処理の影響

2.1.2で規定した方法で試料を洗浄した場合としない場合で分析結果に差があるかどうかを、各分析所の所内平均値について検定した結果をTable 9 に示す。d 分析所のJAERI-Z 17 及び、a, b, J 分析所のZ 18 を除くと有意水準5%で両分析値の間に差がなかった。

洗浄の有無の差を相対的にみるとJAERI-Z 17, Z 18 よりNBS 360a が小さく、また、Z 17 は洗浄すると低値を示す傾向がみられた。

一方、分析所ごとに洗浄効果をみると、b 分析所は3試料とも洗浄したほうに高値を出しているが、J 分析所は逆の結果を出している。ヘアドライヤー (b 分析所)、乾燥器による110℃、30分間乾燥 (J 分析所) の違いはあるが、乾燥器を用いた他の分析所が必ずしもJ 分析所と同じ結果を出していない。

試料洗浄の必要性に関しては金材技研がアルコール洗浄後真空乾燥しないと炭素として約10 ppm 程度のアルコールが試料に残留すると報告しているように (I, 3.2 参照)、詳細に見れば問題もあるが、JAERI-Z 17, Z 18, NBS 360a については総じて洗浄の有無によって分析結果に差が生じないといえる。しかし、極端に微細な試料や炭素含有率の低い (<10 ppm) ジルコニウム合金試料については共同実験を行っておらず、また洗浄の必要性は試料形状とも関連することは確かなので、分析方法を規格化する際には試料の切削方法、形状をさらに検討したうえで規定する必要があると考えられる。

#### 2.4.3 JAERI-Z 17, Z 18, NBS 360a 分析結果の相関性

同一条件で分析したJAERI-Z 17, Z 18, NBS 360a の3試料の分析結果の相関性を調べた。Fig. 12とFig. 13に示す散布図は、1組の分析結果、例えばNBS 360a - JAERI-Z 17 ではそれぞれの全平均値を原点にとり、各分析所の平均値と全平均値との偏差をプロットしたものである。NBS 360aとJAERI-Z 17, NBS 360aとJAERI-Z 18, JAERI-Z 17とJAERI-Z 18 の3組について計算した相関係数はそれぞれ0.557, 0.331, 0.898 であり、有意水準1%で検定した結果はJAERI-Z 17とJAERI-Z 18 の組についてのみ相関性がある。すなわちJAERI-Z 17 に高値を出した分析所はZ 18 でも高値を得ているが、NBS 360a との間にはこのような関係は認められないことになる。

分析所の間には燃焼条件、特に助燃剤の種類および添加法に違いがある。したがって特定の条件で3試料を燃焼させると、JAERI-Z 17 とZ 18 は同じような“燃え方”をするのに、NBS 360a は燃焼状態が多少異なり、それに伴い炭素の抽出状態に若干の差異が生じているのかも知れない。この燃焼状態の差は恐らく試料の形状の違いによるものであろう (NBS 360a はZ 17, Z 18 と比較して小粒)。

#### 2.5 酸分解法による分析結果

一般の日常分析と異なり、標準試料の表示値を決める分析では可能なかぎり“真値”からのかたよりを小さくしなければならないが、それを実証することは容易でない。しかし、同じ共同分析の結果でも、一つの方法を用いた一致よりも原理の異なる複数の方法による一致のほうがはるかに信頼度は高いが、炭素の分析で原理の異なる方法を求めることはむずかしい。炭素の分析

において分析値を大きく左右するのは二酸化炭素の測定法ではなく（電量法や赤外線吸収法）、炭素の抽出に関連する方法（抵抗加熱や高周波誘導加熱法）であるが、これと酸素雰囲気中で燃焼させるということでは原理的に同じである。

これら現在用いられている“燃焼法”と全く原理の異なるものに古典的な方法であるが湿式分解法がある。これは試料を酸で分解することによって含有炭素を二酸化炭素もしくはメタンとして捕集・定量する方法である。この方法では試料が溶解してしまうので燃焼法のようにマトリックス金属の酸化物による炭素の包含などの炭素の“不完全抽出”の心配はなくなる。

今回の共同実験では東理大が炭素を二酸化炭素として抽出する三酸化クロム-硫酸分解法を、原研がメタンとして抽出するフッ化水素酸-硝酸分解法を検討した。

酸分解法による結果をTable 10 に示す。JAERI-Z 17 の値に若干のくい違いがあるが、全体に見れば燃焼法の値を支持する結果が得られた。

また、原研の分解法は原理的に結合炭素だけが定量される方法であり、その分析結果が燃焼法とよく一致していることは対象とした3試料中の不純物炭素が結合炭素として存在していることを示唆している。

## 2.6 表示値の決定

試料とマトリックスが同じ金属標準試料が入手でき、その表示値が信頼できれば、まず純物質標準試料で装置を校正する。次に、この金属標準試料を燃焼させて炭素を抽出し、表示値を用いて検量すればその燃焼条件での炭素回収率を検証することもできる。

幸い我々は炭素含有率の表示されたジルコニウム合金標準試料（NBS 360a ; 136 ppm C）を入手できる。一般的には上記のような方法でジルコニウム合金の実試料を分析することができるが、このような方法で金属標準試料の表示値を決める共同分析を行うわけにはいかない。特定の金属標準試料を基準にして炭素表示値を決めれば、できたものは“2次標準試料”であり、もとの表示値にかたよりがあればそれをそのまま移し換えたことにしかならない。

このため共同分析では純物質標準試料（LECO-501 シリーズ）で装置を校正後JAERI-Z 17, Z 18 を用いて“最高の値”が得られるように燃焼条件を検討し、その条件（Table 4）で得られた分析結果を報告することにした。

JAERI-Z 17, Z 18 の炭素表示値はこれら共同分析結果を基に、次のようにして決定した。

- (1) 有機溶媒による洗浄の必要性については検討の段階で結論を得ず表示値決定分析まで持ち越されたが、JAERI-Z 17, Z 18 の共同分析結果では洗浄の有無に関して有意差はなかった。洗浄した場合、その乾燥除去にも問題がありそうなことから次のように洗浄しないほうの値を採用することになった。

|            |                          |             |
|------------|--------------------------|-------------|
| JAERI-Z 17 | $0.010_6 \pm 0.001_2 \%$ | C. V. = 11% |
| JAERI-Z 18 | $0.014_9 \pm 0.001_2 \%$ | C. V. = 8%  |

これらの結果は同時に分析したNBS 360a の結果がその表示値とよく一致していること、2分析所の別法（酸分解法）による分析値と一致していることから“真値”からの

かたよりは許容範囲内にあると考えられた。

なお、NBS が 360a の炭素表示値を決めた共同分析（燃焼—電気伝導度法）<sup>9)</sup> は、 $136.2 \pm 10.7 \text{ ppm}$ , C. V. = 8% (9 分析所) という結果を得ている。

- (2) ジルコニウム合金管の規格値、製品の実在量、分析精度などを勘案して、JAERI - Z 17, Z 18 の炭素含有率表示値は、それぞれ 0.010%, 0.015% とすることになった。

Table 5 Analytical results for carbon in JAERI-Z17 by combustion method

| Lab. | Without washing         |             |     | With washing *          |     |            |
|------|-------------------------|-------------|-----|-------------------------|-----|------------|
|      | ppm                     | ppm         | Av. | ppm                     | ppm | Av.        |
| a    | 124 126 120             | 120         | 123 | 119 101 107             | 107 | 109        |
| b    | 92 93 97                | 97          | 94  | 94 97 102               | 102 | 98         |
| c    | 127 119 120             | 120         | 122 | 113 117 118             | 118 | 116        |
| d    | 83 96 94                | 94          | 91  | 73 75 81                | 81  | 76         |
| e    | 115 110 123             | 123         | 116 | 105 109 110             | 110 | 108        |
| f    | 106 98 106              | 106         | 103 | 99 95 95                | 95  | 96         |
| g    | 108 101 104             | 104         | 104 | 105 103 106             | 106 | 105        |
| h    | 98 95 97                | 97          | 97  | 95 93 97                | 97  | 95         |
| i    | 98 100 98               | 98          | 99  | 87 96 93                | 93  | 92         |
| j    | 104 109 107             | 107         | 107 | 101 105 104             | 104 | 103        |
|      | Number of labs.         | 10          |     | Number of labs.         |     | 10         |
|      | Number of analyses      | 30          |     | Number of analyses      |     | 30         |
|      | Average                 | 105.6       |     | Average                 |     | 99.8       |
|      | Standard deviation      | 11.5        |     | Standard deviation      |     | 11.2       |
|      | Coeff. of variation     | 10.9 (%)    |     | Coeff. of variation     |     | 11.2 (%)   |
|      | 95% confidence interval | 101.3-109.9 |     | 95% confidence interval |     | 95.6-104.0 |

\* Washed with HNO<sub>3</sub>-HCL and EtOH

Table 6 Analytical results for carbon in JAERI-Z18 by combustion method

| Lab. | Without washing |     | With washing* |     |
|------|-----------------|-----|---------------|-----|
|      | ppm             | Av. | ppm           | Av. |
| a    | 184 168 164     | 172 | 143 137 150   | 143 |
| b    | 140 141 143     | 141 | 146 147 151   | 148 |
| c    | 153 154 160     | 156 | 157 161 158   | 159 |
| d    | 126 137 126     | 130 | 122 120 120   | 121 |
| e    | 157 159 152     | 156 | 156 155 152   | 154 |
| f    | 141 144 150     | 145 | 144 151 147   | 147 |
| g    | 147 144 145     | 145 | 144 145 147   | 145 |
| h    | 136 138 139     | 138 | 136 137 139   | 137 |
| i    | 147 142 146     | 145 | 142 139 138   | 140 |
| j    | 159 158 161     | 159 | 156 155 157   | 156 |

|                         |             |                         |             |
|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| Number of labs.         | 10          | Number of labs.         | 10          |
| Number of analyses      | 30          | Number of analyses      | 30          |
| Average                 | 148.7       | Average                 | 145.1       |
| Standard deviation      | 12.4        | Standard deviation      | 10.9        |
| Coeff. of variation     | 8.3 (%)     | Coeff. of variation     | 7.5 (%)     |
| 95% confidence interval | 144.1-153.3 | 95% confidence interval | 141.0-149.1 |

\* Washed with HNO<sub>3</sub>-HCL and EtOH

Table 7 Analytical results for carbon in NBS 360a by combustion method

| Lab.                    | Without washing |             | With washing* |                         | Av. |             |     |     |
|-------------------------|-----------------|-------------|---------------|-------------------------|-----|-------------|-----|-----|
|                         | ppm             |             | ppm           |                         |     |             |     |     |
| a                       | 133             | 134         | 136           | 134                     | 114 | 117         | -   | 116 |
| b                       | 139             | 140         | 146           | 142                     | 139 | 145         | 148 | 148 |
| c                       | 158             | 155         | 157           | 157                     | 161 | 159         | 159 | 160 |
| d                       | 117             | 129         | 118           | 121                     | 122 | 120         | 130 | 124 |
| e                       | 151             | 153         | 150           | 151                     | 147 | 155         | 154 | 152 |
| f                       | 141             | 148         | 140           | 143                     | 143 | 135         | 144 | 141 |
| g                       | 140             | 141         | 141           | 141                     | 137 | 142         | 142 | 140 |
| h                       | 138             | 137         | 136           | 137                     | 137 | 136         | 138 | 137 |
| i                       | 137             | 139         | 139           | 138                     | 135 | 137         | 143 | 138 |
| j                       | 133             | 130         | 135           | 133                     | 130 | 129         | 133 | 131 |
| Number of labs.         |                 | 10          |               | Number of labs.         |     | 10          |     |     |
| Number of analyses      |                 | 30          |               | Number of analyses      |     | 29          |     |     |
| Average                 |                 | 139.7       |               | Average                 |     | 139.0       |     |     |
| Standard deviation      |                 | 9.8         |               | Standard deviation      |     | 12.1        |     |     |
| Coeff. of variation     |                 | 7.0 (%)     |               | Coeff. of variation     |     | 8.7 (%)     |     |     |
| 95% confidence interval |                 | 136.0-143.4 |               | 95% confidence interval |     | 134.4-143.6 |     |     |

\* Washed with HNO<sub>3</sub>-HCL and EtOH



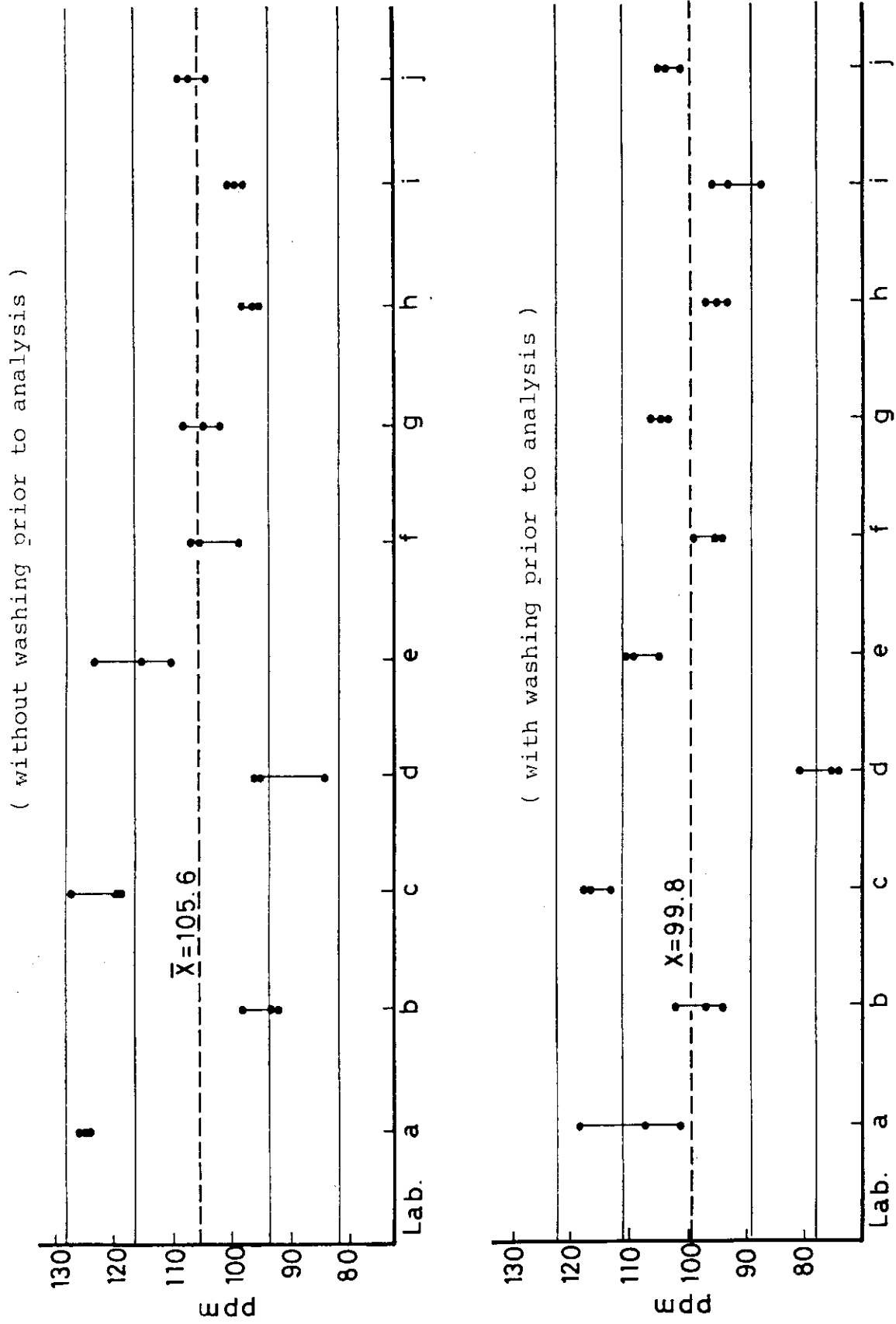


Fig. 8 Interlaboratory comparison of the analytical values for carbon in JAERI-Z17

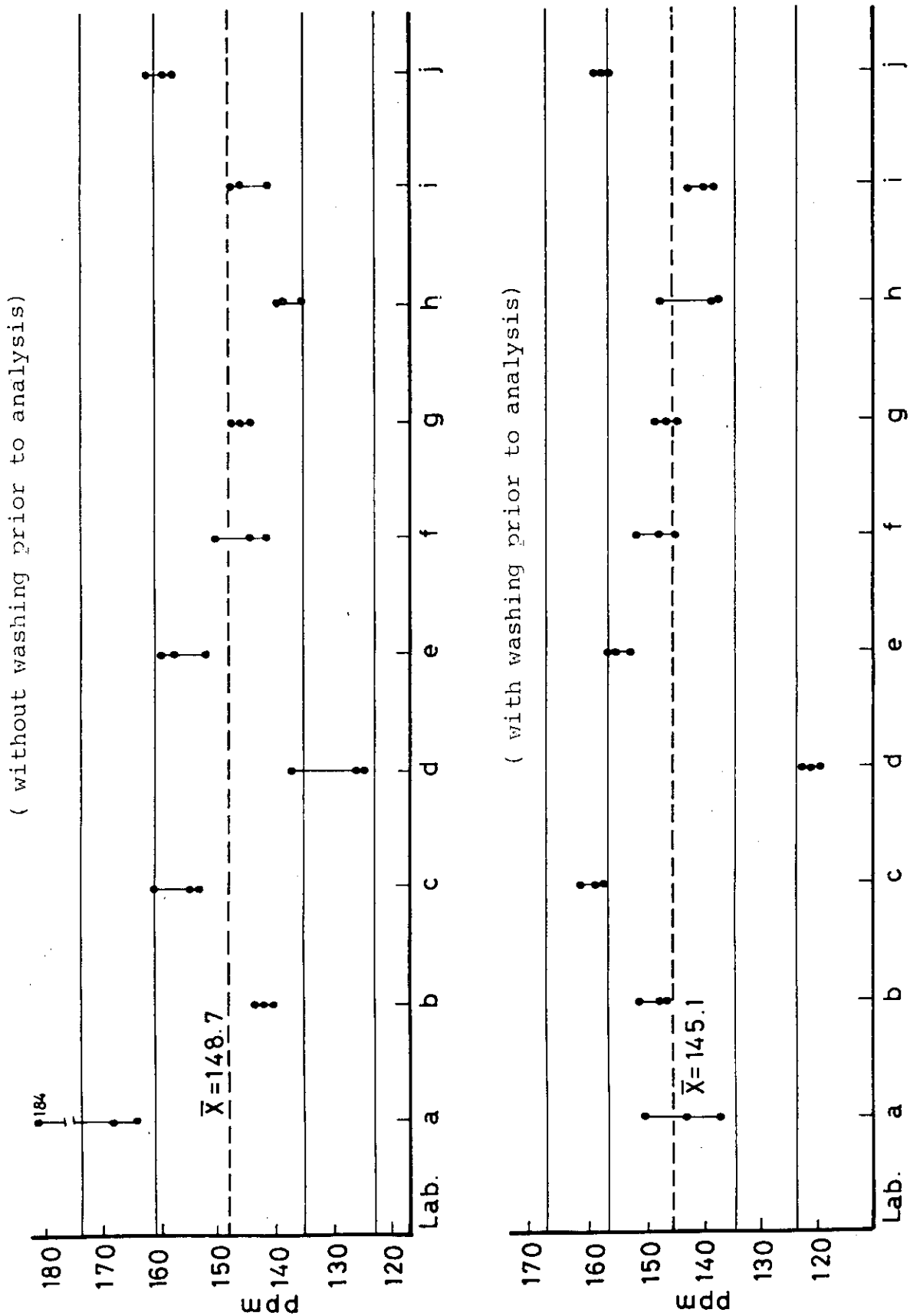


Fig. 9 Interlaboratory comparison of the analytical values for carbon in JAERI-Z18

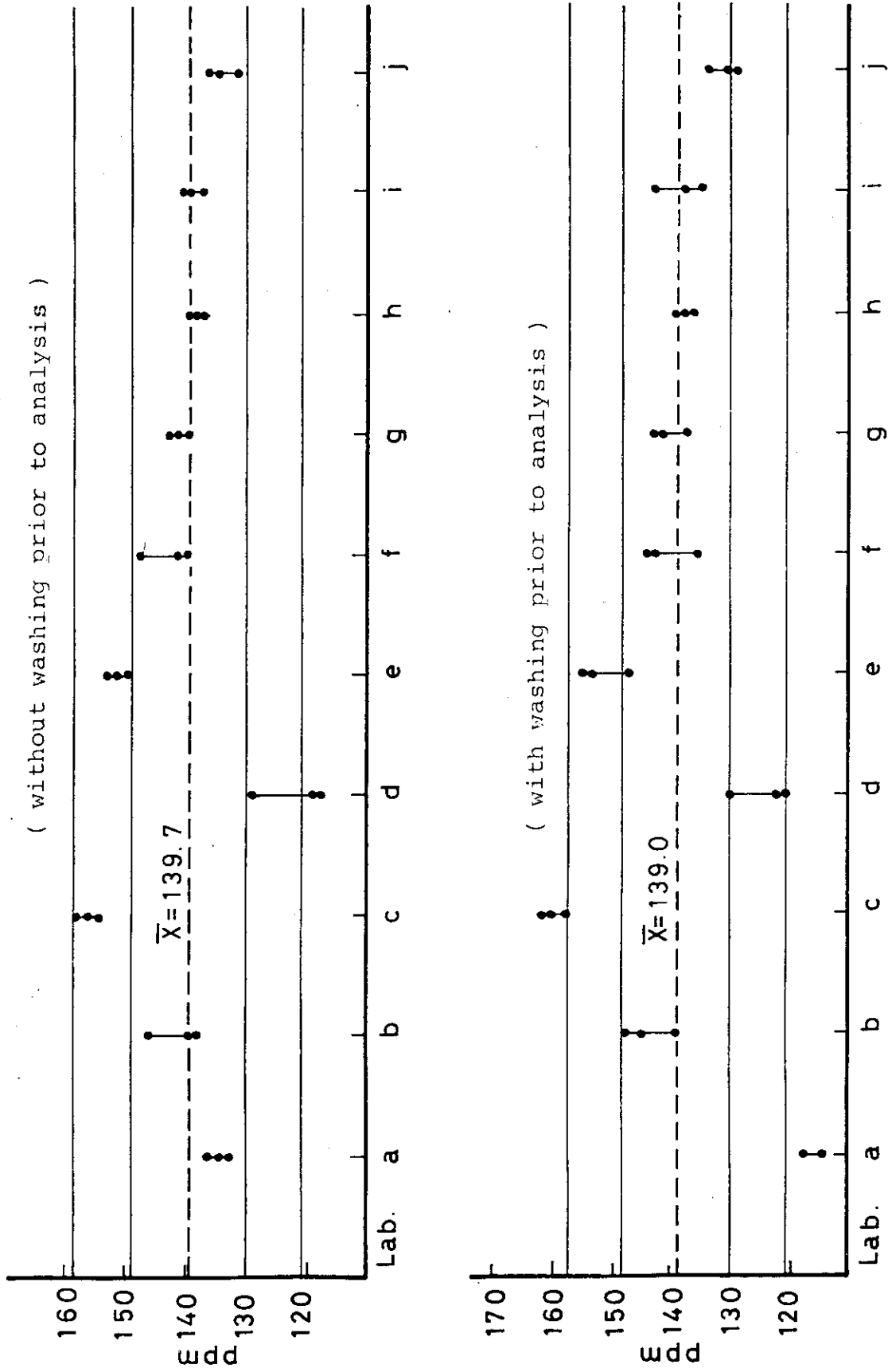


Fig. 10 Interlaboratory comparison of the analytical values for carbon in NBS 360a

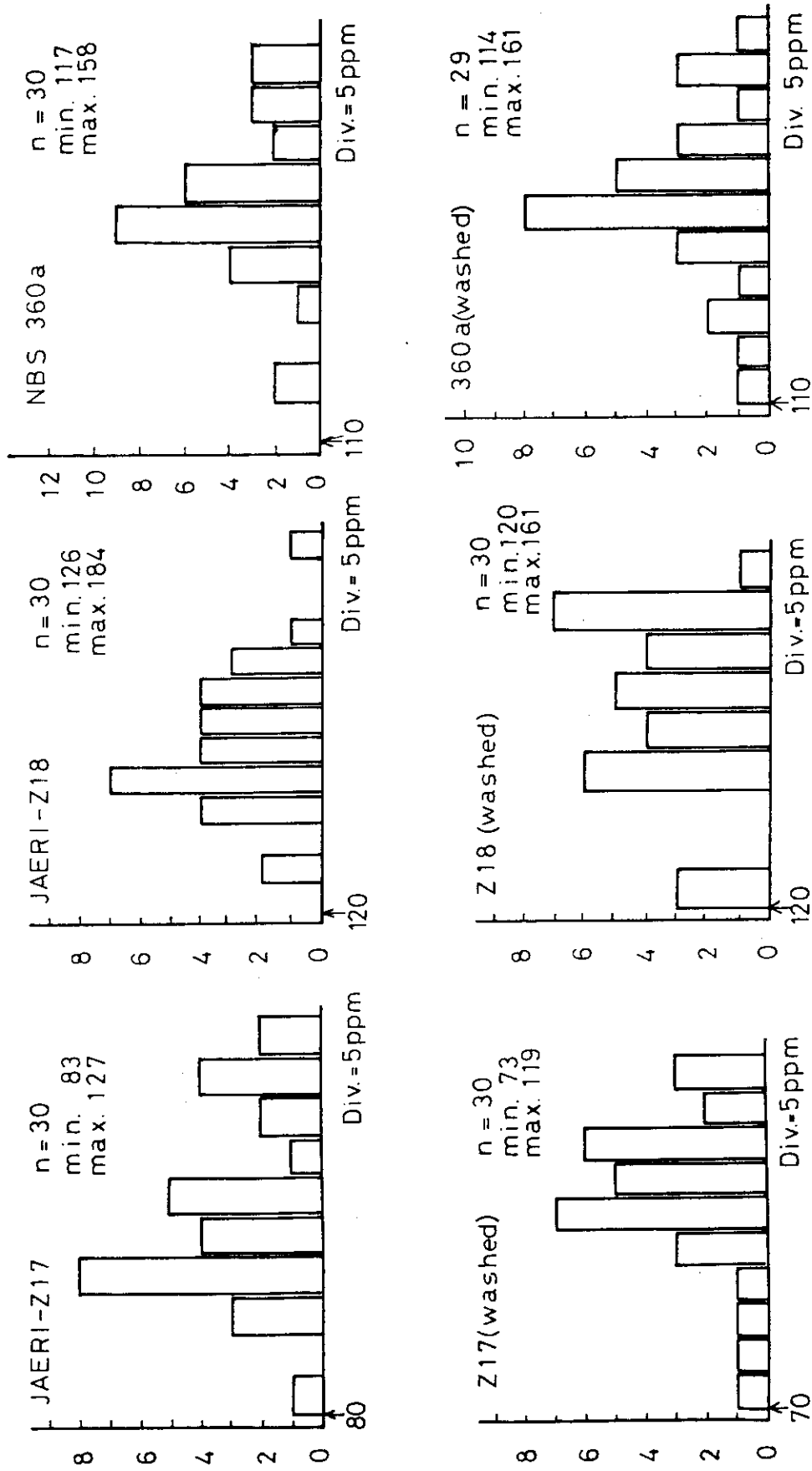


Fig. 11 Histogram of the analytical values of JAERI-Z17, -Z18 and NBS 360a by combustion method ( 10 labs.)

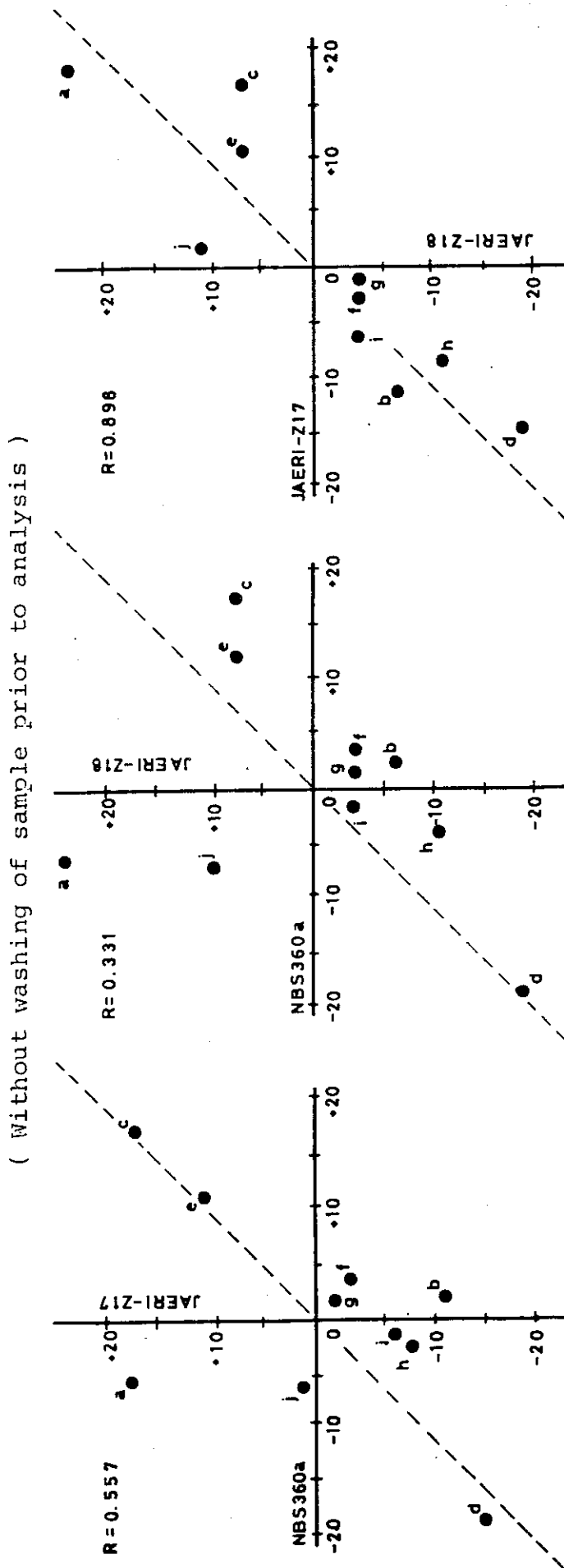


Fig. 12 Scatter diagrams of the analytical values of JAERI-Z17, -Z18 and NBS 360a by combustion method ( 10 labs.)

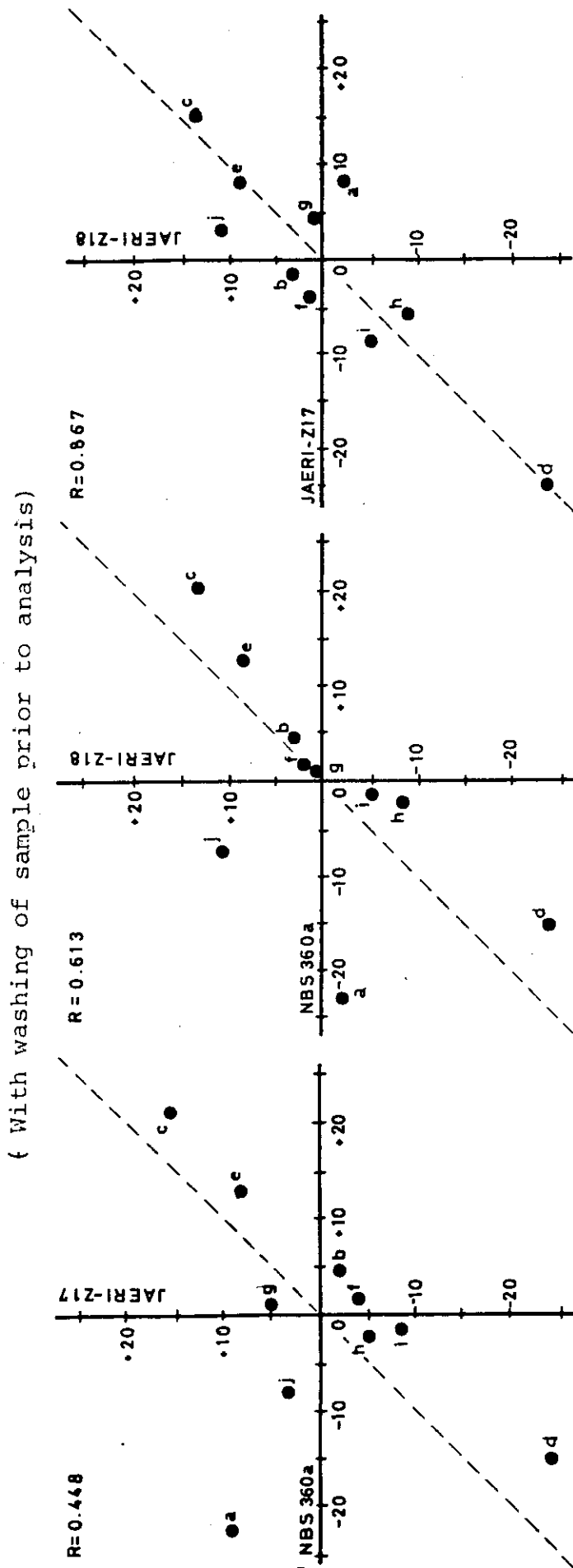


Fig. 13 Scatter diagrams of the analytical values of JAERI-Z17, -Z18 and NBS 360a by combustion method ( 10 labs.)

Table 8 Calibration curves ( $Y=AX+B$ ) in each laboratory

| Lab. | A    | B    | S    |
|------|------|------|------|
| b    | 0.99 | 15.5 | 2.08 |
| c    | 1.06 | 1.0  | 2.01 |
| d    | 1.21 | -3.1 | 7.77 |
| e    | 1.04 | 12.4 | 2.56 |
| f    | 1.08 | 15.2 | 2.15 |
| g    | 0.89 | 8.3  | 3.81 |
| h    | 0.98 | 28.9 | 1.58 |
| i    | 0.99 | 16.3 | 2.69 |
| j    | 0.99 | 1.80 | 0.92 |

With "LECO Standard Sample"

S: Root of variation

Table 9 Comparison of analytical results with and without washing sample prior analysis for carbon

ppm

| Lab. | JAERI-Z17 |       |      | JAERI-Z18 |       |      | NBS 360a |       |      |
|------|-----------|-------|------|-----------|-------|------|----------|-------|------|
|      | Without   | With  | T    | Without   | With  | T    | Without  | With  | T    |
| a    | 123.3     | 109.0 | 2.57 | 172.0     | 143.3 | 4.00 |          |       |      |
| b    | 94.0      | 97.7  | 1.32 | 141.3     | 148.0 | 3.78 | 141.7    | 144.0 | 0.68 |
| c    | 122.0     | 116.0 | 2.04 | 155.7     | 158.7 | 1.20 | 156.7    | 159.7 | 2.71 |
| d    | 91.0      | 76.3  | 3.12 | 129.7     | 120.7 | 2.42 | 121.3    | 124.0 | 0.54 |
| e    | 116.0     | 108.0 | 1.96 | 156.0     | 154.3 | 0.25 | 151.3    | 152.0 | 0.25 |
| f    | 103.3     | 96.3  | 2.35 | 145.0     | 147.3 | 0.70 | 143.0    | 140.7 | 0.61 |
| g    | 104.3     | 104.7 | 0.15 | 145.3     | 145.3 | 0.00 | 140.7    | 140.3 | 0.20 |
| h    | 96.7      | 95.0  | 1.15 | 137.7     | 137.3 | 0.27 | 137.0    | 137.0 | 0.00 |
| i    | 98.7      | 92.0  | 2.44 | 145.0     | 139.7 | 2.74 | 138.3    | 138.3 | 0.00 |
| j    | 106.7     | 103.3 | 1.77 | 159.3     | 156.0 | 3.16 | 132.7    | 130.7 | 1.06 |

T(4,0.05):2.776

Table 10 Analytical results for carbon in JAERI-Z17, -Z18 and NBS 360a by acid decomposition method

| Sample    | with CrO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |     |              |     |             |
|-----------|-------------------------------------------------------|-----|--------------|-----|-------------|
|           | Without washing                                       |     | With washing |     |             |
|           | ppm                                                   | Av. | ppm          | Av. |             |
| JAERI-Z17 | 135                                                   | 129 | 109          | 105 | 109 ( 99.8) |
| JAERI-Z18 | 189                                                   | 154 | 159          | 152 | 148 (145.1) |
| NBS 360a  | 134                                                   | 131 | 118          | 123 | 121 (139.0) |

| Sample    | with HF-HNO <sub>3</sub> |     |              |     |             |
|-----------|--------------------------|-----|--------------|-----|-------------|
|           | Without washing          |     | With washing |     |             |
|           | ppm                      | Av. | ppm          | Av. |             |
| JAERI-Z17 | 93                       | 91  | 94           | 90  | 92 ( 99.8)  |
| JAERI-Z18 | 149                      | 148 | 144          | 142 | 145 (145.1) |
| NBS 360a  | 135                      | 134 | 132          | 132 | 132 (139.0) |

Figures in parentheses are results obtained by collaborative work using combustion method



## Ⅱ 分 析 方 法

今回の共同分析では現行JIS法を用いず燃焼—電量法、—赤外線吸収法、—熱伝導度法による市販装置が使用された。装置の操作に係る事項は使用説明書にあるので省略し、将来のJIS改訂に備えて検討で得られた結論を含めてとりまとめておく。

また、共同分析で支援法として用いられた酸分解法も記録しておく。

### 1. 適用範囲

炭素含有率 0.002% 以上のチップ状<sup>注1)</sup>のジルコニウムおよびジルコニウム合金試料の分析に適用できる。

### 2. 試料の前処理

#### 2.1 洗 浄

原則として試料の洗浄は行わない<sup>注2)</sup>。洗浄が必要な場合<sup>注3)</sup>は超音波洗浄器を用いて常温で塩酸—硝酸(1:4)で5分間、ついで水で3回、アルコールで3回洗浄する。

#### 2.2 乾 燥

乾燥器を用いて110℃、30分間乾燥する。残留アルコールが問題となるような試料<sup>注4)</sup>では真空乾燥器を使用する。

注1) 例えば5×1×0.5mm

2) 試料採取に際して炭素の汚染を極力避けるよう注意する。切削油のような有機物冷却剤を使用せず、冷却が必要な場合は水を使用する。

3) 汚染が生じた場合は汚染炭素の化学形を考え、それが除去できるような洗浄方法を適宜採用する。

4) 炭素含有率が低いとか、試料の粒が少いとか、試料表面に無数の割れ目があるような試料。

### 3. 装置の校正

純物質標準試料<sup>注1)</sup>を用いて装置を校正する。金属標準試料<sup>注2)</sup>を用いて校正する場合はあらかじめ炭素を完全に抽出できる燃焼条件<sup>注3)</sup>を求めておき、その条件で校正する。

注1) 蔗糖などがあり、市販のLECO標準試料(502シリーズ)も利用できる。このほか、鉄鋼協会炭素鋼標準試料を用いてもよい。

2) 例えば鉄鋼協会標準試料などがある。

- 3) 純物質標準試料で校正した装置を用いて金属標準試料を分析し、その分析値が表示値と一致する燃焼条件を求めておく。

#### 4. 炭素抽出法

##### 4.1 燃焼法

高周波誘導加熱あるいは抵抗加熱により試料を燃焼させる。

助燃剤として粒状あるいはチップ状のすず、鉄、銅<sup>注1)</sup>を加熱方式によって適宜組合せて使用する。燃焼が激し過ぎる場合は燃焼するつばあるいはボートに“ふた”をしたり、酸素の供給を一時停止して燃焼を抑制<sup>注2)</sup>する。

また、試料と同じ燃焼条件で試料と同じマトリックスの金属標準試料<sup>注3)</sup>を分析し、その分析値が表示値と一致することで燃焼条件が適切であることを確かめておく。

注1) 鉄、銅は窒素雰囲気中であらかじめ800℃、1時間加熱することで精製できる。

2) 高周波誘導加熱の場合、燃焼を抑制し過ぎると再び酸素を流しても燃焼が維持できなくなることもある。

3) 例えばJAERI-Z 17, Z 18あるいはNBS 360a。

##### 4.1.1 高周波誘導加熱

高周波誘導加熱用るつばに試料0.5~1.0gをはかりとり、助燃剤として鉄1.0g、銅1.0g、を試料の上へ覆うようにふりかける。

##### 4.1.2 抵抗加熱

燃焼用電気炉を1,300℃に設定する。燃焼ボートの底にすず1.0gを敷き、試料0.1~0.5gをはかりとり、鉄1.0gを試料の上へ覆うようにふりかける。

#### 4.2 酸分解法

共同分析で支援法として用いられた方法でフッ化水素酸-硝酸分解法を原研が、三酸化クロム-硫酸分解法を東理大がそれぞれ検討した。

##### 4.2.1 フッ化水素酸-硝酸分解法

###### (1) 概要

ヘリウム気流中で試料をフッ化水素酸-硝酸で加熱分解し、炭素をメタンとして抽出する。分解の際、発生する水素と分離するため液体窒素で冷却したシリカゲルにメタンを一時捕集する。シリカゲルを加熱し、離脱してくるメタンを二酸化マンガンで酸化後、電量法(5.1)で定量する。

###### (2) 装置

概略をFig. 14に示す。

ヘリウム：液体窒素で冷却したモレキュラシーブ5Aで精製する。

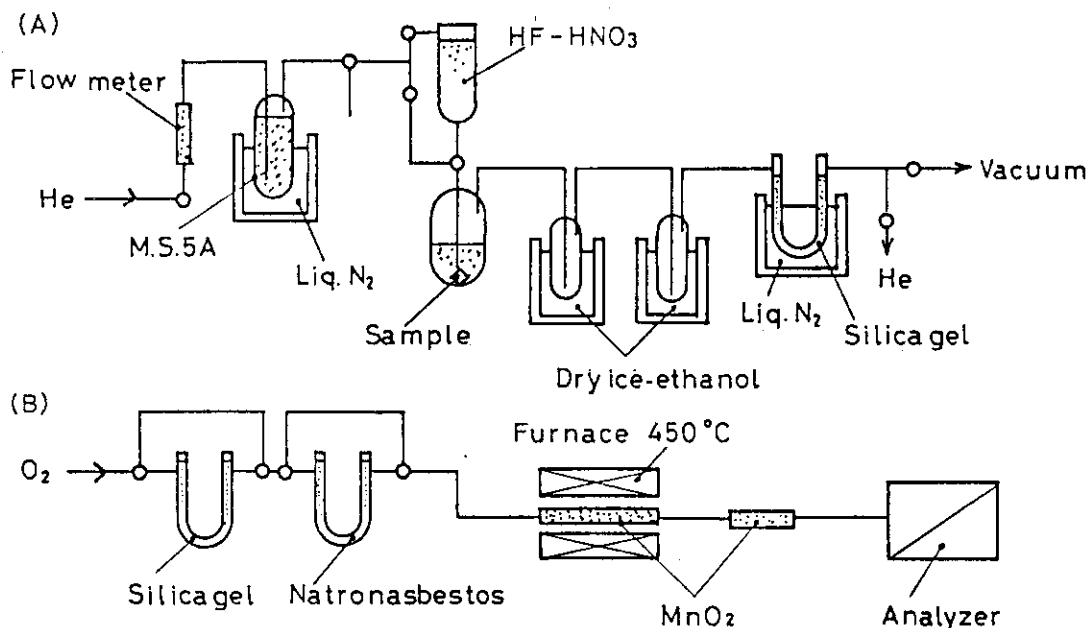


Fig. 14 Schematic diagram of an apparatus for determining carbon by acid decomposition method (JAERI)

酸素：白金アスベスト（ $800^{\circ}\text{C}$ ）とソーダライムで精製する。

二酸化マンガン管： $10\phi \times 50\text{mm}$ 。メタンを二酸化炭素に酸化するため $450^{\circ}\text{C}$ に加熱して使用する。

ドライアイス-エタノールトラップ：試料を分解するとき発生する水蒸気、酸のフュームおよびミストを除去するのに使用する。

メタン捕集管： $10\phi$ のコック付U字管にシリカゲル $50\text{mm}$ （約 $2\text{g}$ ）を充填する。メタンの捕集には液体窒素で冷却する。

分解液： $2\text{M}$ フッ化水素酸と $0.1\text{N}$ 硝酸を $1:1$ で混合する。試料 $1\text{g}$ に対して $60\text{ml}$ を使用する。

標準混合ガス：ヘリウムバランス、メタン $10\%$ 。装置の校正に使用する。

### (3) 操作

- 1) 二酸化マンガン加熱用電気炉を $450^{\circ}\text{C}$ に設定する。Fig. 14の(B)に酸素を $100\text{ml}/\text{min}$ で流し、ナトロンアスベストの手前からガスタイトシリンジを用いて標準混合ガスを注入して装置を校正する。<sup>注1)</sup>
- 2) 分解管に試料<sup>注2)</sup>を $1.0\text{g}$ はかりとり、分解液滴加管に分解液 $60\text{ml}$ を入れ、Fig. 14の(A)にとりつける。メタン捕集管を(A)にとりつけ、ヘリウムを $100\text{ml}/\text{min}$ で $10$ 分間流す。<sup>注3)</sup>液体窒素、ドライアイス-エタノールをそれぞれデュア瓶に入れる。
- 3) 分解液を滴下する<sup>注4)</sup>。試料が分解したら溶液を $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ に加熱し、 $20$ 分間放置する。液体窒素で冷却したままメタン捕集管内を排気<sup>注5)</sup>したのち、(A)からとりはずし、(B)にとりつける。

- 4) 酸素ガスを流したまま5分間放置する。液体窒素をとりはずし、室温になるまで加温する。
- 5) 10分後の炭素定量装置のカウンタ数を読みとり、炭素量を求める。

- 注1) 2.5mlのガスタイトシリンジを用い、標準混合ガス0.5, 1.0, 1.5ml注入する。
- 2) 試料は最大5gとることができる。分解液は適宜増加させる。
  - 3) 系内に混入している空気を除去するのに必要な時間で装置の配管容積で異なる。
  - 4) 細粒試料で反応が激しい場合は適宜滴下速度を調節する。
  - 5) 捕集管内のヘリウムをあらかじめ排気しておかないと、液体窒素を取りはずしたとき急に内圧が高くなる。

#### (4) 備考

- i) 本法では炭化物炭素がメタンとして抽出できるが、遊離炭素を抽出することはできない。
- ii) 分解時の発生ガスを質量分析法で調べた結果、メタン以外の炭化水素ガスは検出できなかった。
- iii) メタンの酸化剤として白金アスベスト、酸化銅、二酸化マンガン、四酸化三コバルトを比較した結果、二酸化マンガンが最も低い温度(400℃)でメタンを酸化できた。分析操作では安全を見込んで450℃に加熱した二酸化マンガンを用いることにした。
- iv) 金属ジルコニウムはフッ化水素酸だけでも溶解できるが、ジルコニウム合金の場合、合金元素が不溶解残分として残る。このためフッ化水素酸-硝酸の混酸を用いることにしたが、硝酸濃度を高くすると試料表面に酸化皮膜が形成され、溶けにくくなる。
- v) 本法では燃焼ボート類や助燃剤を使用しないので空試験値を1~2μg(燃焼法の1/10)にすることができる。
- vi) 試料が溶解できれば採取量に制限はない。普通5g程度採取しても問題はない。

#### 4.2.2 三酸化クロム-硫酸分解法

##### (1) 概要

試料を三酸化クロムと硫酸で加熱分解し、炭素を二酸化炭素として抽出する。1%2アミノエタノールを含むN,Nジメチルホルムアミド溶液に抽出した二酸化炭素を吸収させ、指示薬としてチモールフタレインの0.1%エタノール溶液を用い、0.01~0.03Mトリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド標準溶液で滴定する。

##### (2) 備考

本法は東理大で検討した方法である。投稿中のため、日本分析化学会第31年会(札幌)の講演要旨集662頁から方法の概要を記載した。

## 5. 炭素定量法

## 5.1 電量法

## (1) 装置

国際電気製“クーロマチックC”を使用する。高周波誘導加熱、抵抗加熱のいずれかと組合せることができる。

高周波加熱の場合の装置の概略を Fig. 15 に示す。

## (2) 測定時間

加熱開始後5分間の値を読みとる。<sup>注1)</sup>

注1) 使用説明書に規定されているキャリアガス流速における測定時間であるが燃焼抑制のためキャリアガスの供給を1時停止した場合などは適宜測定時間を長くする必要がある。

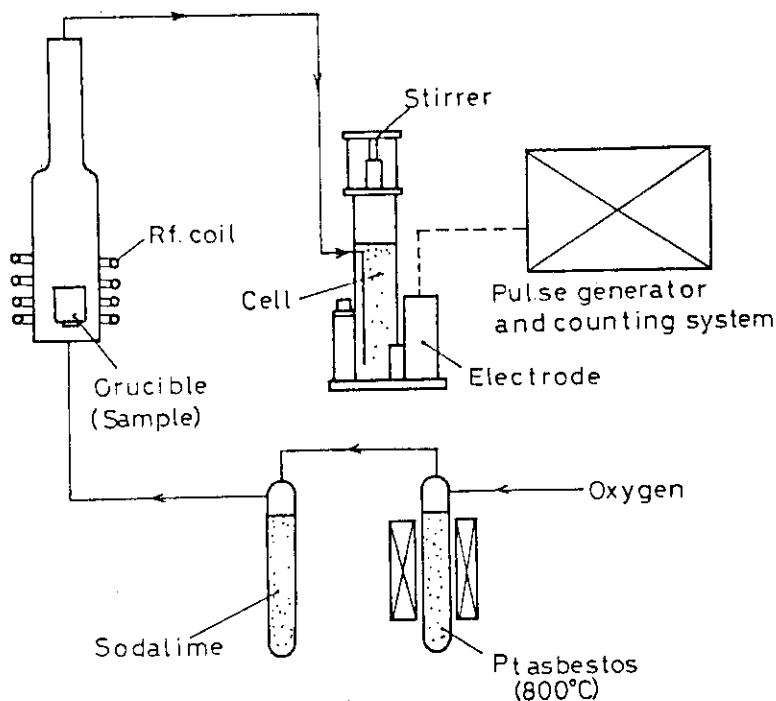


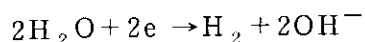
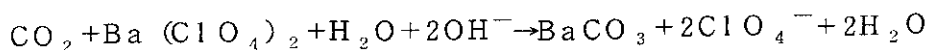
Fig. 15

Schematic diagram of an apparatus for determining carbon by coulometry (Coulomatic C)

## (3) 解説

本装置では次のようにして炭素が定量される。

試料の燃焼によって生成した二酸化炭素をあらかじめpH9に設定してある過塩素酸バリウム溶液に吸収させる。その結果、pHが酸性側に移行する。変化したpHをガラス電極によって電圧変化として検出し、その信号によってもとのpHになるまでパルス電解を行う。



上記の式で炭素1グラム原子は2個の電子を消費する。従って炭素12gが192,974クーロンになり、パルス1個の有する電気量が $8 \times 10^{-3}$ クーロンになるように調整されていれば1パルスが炭素 $0.5 \times 10^{-6}\text{g}$ に相当する。

原理上の炭素検出下限は $0.5 \mu\text{g}$ になるが、定量下限はブランク値の大きさ、変動によって定まり、普通 $10 \mu\text{g}$ 程度と考えることができる。

## 5.2 赤外線吸収法

### (1) 装置

LECO製“IR-12”やその他市販の赤外線吸収法による装置を使用する。高周波誘導加熱、抵抗加熱のいずれかと組合せることができる。

装置の概略をFig. 16に示す。

### (2) 測定時間

加熱開始後50秒の値を読みとる。<sup>注1)</sup>

注1) 使用説明書に規定されているキャリアーガス流速における測定時間であるが、燃焼抑制のためキャリアーガスの供給を1時停止した場合や、燃焼ガスを循環させる方式の装置では適宜測定時間を変える必要がある。

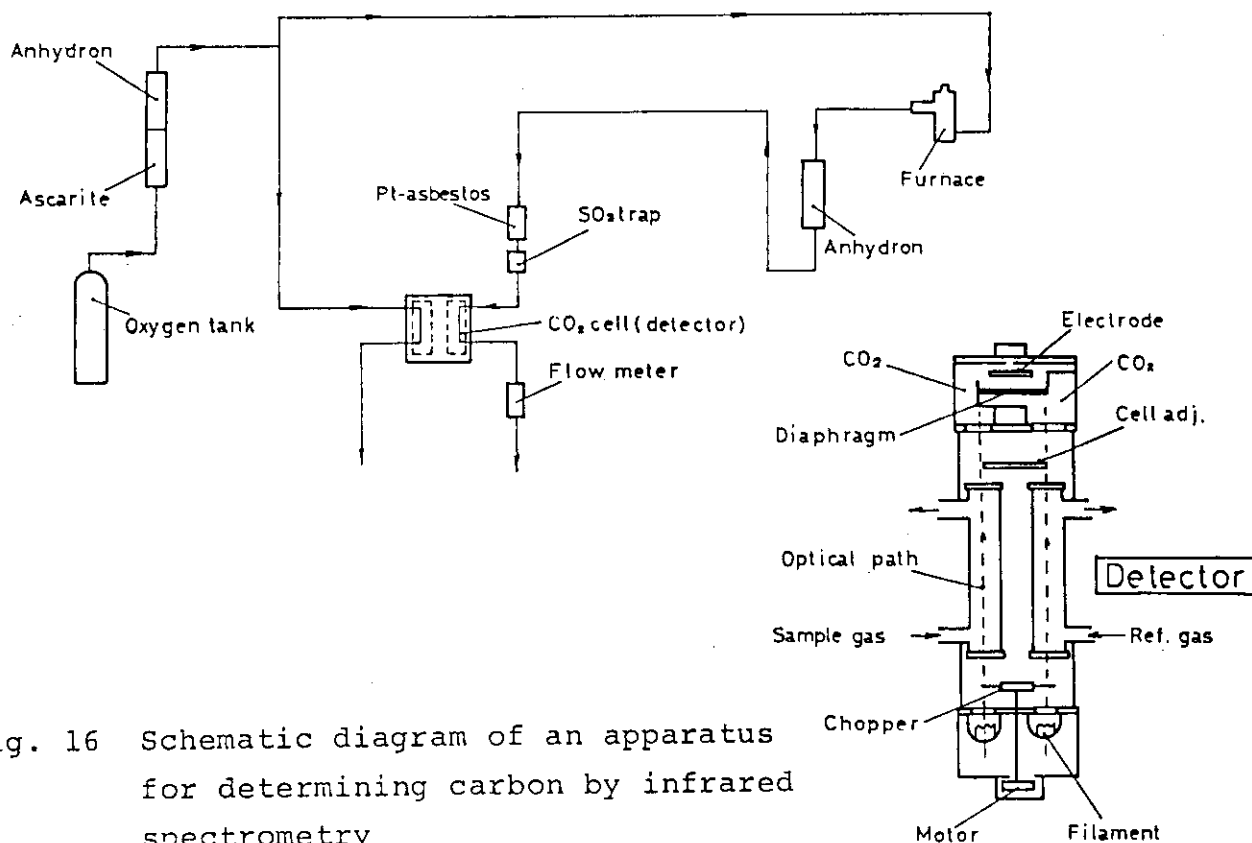


Fig. 16 Schematic diagram of an apparatus for determining carbon by infrared spectrometry

### (3) 解説

本装置では次のようにして炭素が定量される (Fig. 16)。

試料の燃焼によって生成した二酸化炭素はキャリアガスの酸素とともに2つの赤外線吸収セルのうちの「サンプル側」に入る。もう一方のセルには常時レファレンスとして酸素ガスが流れている。

2つの光源から出た光はチョッパーによって断続光となり、それぞれ2つの赤外線吸収セルを通る。光源の反対側には「二酸化炭素セル」がある。これはダイアフラムによってそれぞれ一定圧力の二酸化炭素が充填してある2室に分けられ、一方に「サンプル側」を通った光が、他方には「リファレンス側」を通った光が入る。「二酸化炭素セル」の中にはダイアフラムのほかに電極があり、これらが容量変動型検出器を構成し、2室間の二酸化炭素の圧力変化を電気信号に変えることができる。

「サンプル側」の赤外線吸収セルに二酸化炭素が入ってくると、この二酸化炭素によって固有の波長の光が吸収されるために「二酸化炭素セル」内の二酸化炭素に圧力差を生ずる。従ってこの圧力差を容量変動型検出器で測定すれば炭素量を知ることができる。

この方式の特長は二酸化炭素の赤外線吸収スペクトルと重ならないようなガス、例えば $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$ などの妨害が原理的にないことである。

### 5.3 その他の定量法

熱伝導度法、電気伝導度法による市販装置もあり、前記の2定量法の装置と同様、高周波誘導加熱、抵抗加熱のいずれかと組合せて使用できる。

参考文献

- 1) The determination of carbon in the less common metals and in highly alloyed stainless steels.  
I. R. Green, J. E. Still, R. C. Chirnside *Analyst*, 87, 530 (1962).
- 2) 炉材料分析専門部会資料 No. 28 .
- 3) 燃焼-非水溶媒光度滴定法による金属中微量炭素の定量  
吉森孝良, 谷内俊彦  
*分析化学*, 32, 110 (1983) .
- 4) 二酸化ウランの分析  
日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会 JAERI 4053 (1971) .
- 5) Determination of traces of carbon in zirconium.  
critical evaluation of different combustion method  
W. Leyendecker, G. Serrini  
EUR 6424EN (1979) .
- 6) 電量法による微量の水及び二酸化炭素の定量と微量炭素定量用試料の汚染成分のトレース  
キャラクターゼーションへの応用.  
吉森孝良, 羽山清寿  
*分析化学*, 31, 523 (1982) .
- 7) パルスクーロメトリーによる金属中炭素定量  
吉森孝良  
*分析化学*, 23, 1431 (1974) .
- 8) 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  
JAERI 1249 (1977) .
- 9) NBS 360a Certificate of Analysis (1967) .  
W. Wayne Meinke .



## 付 録

## 第2次ジルカロイ分析専門部会炭素関係資料一覧

## 第2回 専門部会

No. 32 水素, 酸素, 窒素, 炭素定量法の一覧表 (幹 事)

## 第3回 専門部会

No. 53 高周波誘導加熱によるジルカロイ中の炭素抽出条件の  
検討—加熱温度の測定 (第27回分析化学会年会講演  
要旨集, P. 314) (原 研)

## 第6回 専門部会

No. 78 各所の炭素定量装置・条件一覧 (幹 事)

## 第13回 専門部会

No. 168 共通試料E, Fによる炭素定量結果一覧表  
No. 169 同炭素定量結果 (日 立)  
No. 170 同 上 (J N F)  
No. 171 同 上 (古 河)  
No. 172 同 上 (三 菱)  
No. 173 同 上 (原 研)  
No. 174 共通試料E, F中の酸素, 水素定量結果 ( " )

## 第14回 専門部会

No. 191 炭素共同実験結果一覧表 (試料E, F) (56. 4. 13)  
No. 192 同定量結果 (動 燃)  
No. 193 同 上 (神 鋼)  
No. 194 同 上 (動 燃)  
No. 195 同 上 (住 金)  
No. 196 同 上 (O, H, Si 定量値含む) (J N F)  
No. 197 同 上 (金材技研)  
No. 198 炭素定量における試料の形状と洗浄 (原 研)  
No. 199 "Determination of Traces of Carbon in  
Zirconium. Critical Evaluation of  
Different Combustion Methods." (1979)  
(EUR 6424EN写) (東理大)

## 第15回 専門部会

No. 216 炭素定量結果 (三 菱)  
No. 217 同 上 (金技研)  
No. 218 同 上 (古 河)  
No. 219 同 上 (東理大)

## 第16回 専門部会

- No. 243 ジルカロイ試料の洗浄と炭素定量結果 (東理大)  
 No. 244 炭素定量法検討結果 (原 研)

## 第17回 専門部会

- No. 270 炭素定量法検討結果 (NBS 360a) (金材研)  
 No. 271 同 上 (試料粒, 洗浄) (JNF)  
 No. 272 同 上 (各種金属, 粒形) (原 研)  
 No. 273 同 上 (塩素化法による定量) (原 研)

## 第18回 専門部会

- No. 289 ジルカロイ中の炭素の定量 (湿式燃焼-非水溶媒滴定法) (東理大)  
 No. 290 F 試料中の炭素の定量 (塩素化法, 酸分解法) (原 研)  
 No. 291 JAERI-Z17, Z18 共同分析要領 (案)  
 No. 292 LECO 炭素標準試料による検量線 (原 研)  
 No. 293 炭素定量における試料洗浄の効果 (原 研)  
 No. 294 炭素定量に関する資料一覧  
 No. 295 炭素定量に関する審議経過

## 第19回 専門部会

- No. 323 JAERI-Z17, 18 の炭素共同分析実験要領 (原 研)  
 No. 324 同実験結果 (原 研)  
 No. 325 同分析法一覧 (原 研)  
 No. 326 当専門部会の共同実験成果とJIS (原 研)

(第2次ジルカロイ専門部会提出資料のうち炭素関係の資料だけを抜萃した。)