

JAERI-M

85-038

ジルカロイ標準試料JAERI-Z11～Z16の
成分表示値の決定

1985年3月

核燃料・炉材料等分析委員会

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-41 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

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

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

ジルカロイ標準試料JAERI-Z 11～Z 16の成分表示値の決定

日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会

(1985年2月5日受理)

1978年から1982年までのあいだ、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、ジルカロイ標準試料（JAERI-Z 11～Z 18）の成分表示値を求めるため、分析方法の開発、改良、評価を行った後共同分析を行った。

本報告は、JAERI-Z 11～Z 16のスズ、鉄、クロム、ニッケル、ホウ素、カドミウム、ウラン、銅、コバルト、マンガン、鉛、アルミニウム、チタン、ケイ素、モリブデン、ハフニウムの表示値決定に関するところをまとめたものである。なお、Z 11～Z 18の製作及びZ 17、Z 18の表示値決定については既に報告している（JAERI-M 83-241 及び M 83-035）。

Collaborative analysis for certification of
zirconium and zirconium base alloy reference
materials JAERI-Z11 to Z16

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

(Received February 5, 1985)

The second Sub-Committee on Zircaloy Analysis was organized in April 1978, under the Committee on Analytical Chemistry on Nuclear Fuels and Reactor Materials, JAERI, for the renewal of zirconium and zirconium base alloy certified reference materials (CRMs). The Sub-Committee carried out collaborative analysis among 13 participating laboratories for the certification of the CRMs, JAERI-Z11 to Z18, after development, improvement and evaluation of analytical methods during the period of May 1978 to June 1982.

As the result of the collaborative analysis, the certified value was given for 18 elements (Sn, Fe, Ni, Cr, B, Cd, U, Cu, Co, Mn, Pb, Al, Ti, Si, Mo, W, Hf, C) in the CRMs.

The first part of this report includes general discussion, the second part principles of certification, the third part development and verification of analytical methods, and the fourth part evaluation of analytical results on 17 elements. Preparation of Z11 to Z18, and certification for carbon in JAERI-Z17 and Z18 were reported separately in JAERI-M 83-241 and M 83-035, respectively.

Keywords: Committee Activity, Zirconium, Zircaloy, Collaborative Analysis, Certification of CRMs, Certified Reference Materials

(1983. 3)

核燃料・炉材料等分析委員会

(順不同・敬称略)

委 員 長	多 田 格 三	(元東芝セラミックス株式会社)
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	(株式会社日立製作所エネルギー研究所)
	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	(新日本製鐵株式会社)
	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 藏	(東京大学名誉教授)
前 幹 事	橋 谷 博	(島根大学理学部教授)

(1983. 3)

第2次ジルカロイ分析専門部会

(順不同・敬称略)

部 会 長	多 田 格 三	(元東芝セラミックス株式会社)
専 門 委 員	吉 森 孝 良	(東京理科大学工学部教授)
	束 原 巍	(古河電気工業株式会社中央研究所)
	大 河 内 春 乃	(金属材料技術研究所)
	岩 崎 守 彦	(株式会社三菱金属中央研究所)
	平 手 直 之	(東京芝浦電気株式会社総合研究所)
	坂 口 訓 幸	(日本核燃料開発株式会社)
	宇 佐 美 勝 久	(株式会社日立製作所日立研究所)
	谷 口 政 行	(株式会社神戸製鋼所中央研究所)
	仲 山 刚	(住友金属株式会社中央技術研究所)
	須 藤 恵 美 子	(新日本製鐵株式会社基礎研究所)
	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・フェュエル株式会社)
	中 村 靖	(日本鉱業株式会社中央研究所)
	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	(株式会社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	(東京芝浦電気株式会社総合研究所)
	川 田 俊 行	(日本核燃料開発株式会社)

共同分析参加分析所

(1983. 3)

分 析 所	略 称	記 号
金属材料技術研究所	金 材 技 研	a
(株)神戸製鋼所中央研究所	神 鋼	b
住友金属(株)中央技術研究所	住 金	c
東京芝浦電気(株)総合研究所	東 芝	d
東京理科大学工学部	東 理 大	e
動力炉・核燃料開発事業団	動 燃	f
日本核燃料開発(株)	N F D	g
日本鉱業(株)中央研究所	日 鉱	h
日本ニュクリア・フェュエル(株)	J N F	i
日本原子力研究所	原 研	j
(株)日立製作所日立研究所	日 立	k
古河電気工業(株)中央研究所	古 河	l
(株)三菱金属中央研究所	三 菱	m

Collaborating laboratories

Laboratory	Symbol
National Research Institute for Metals	a
Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd.	b
Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd.	c
Research and Development Center, Tokyo Shibaure Electric Co.	d
Faculty of Engineering, Science University of Tokyo	e
Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation	f
Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd.	g
Technical Research Center, Nippon Mining Co., Ltd.	h
Japan Nuclear Fuel Co., Ltd.	i
Japan Atomic Energy Research Institute	j
Hitachi Research Lab., Hitachi, Ltd.	k
Central Research Lab., The Furukawa Electric Co., Ltd.	l
Mitsubishi Metal Research Institute	m

目 次

はじめに	1
I 総 論	2
1. 歴史的背景	2
2. 経過概要	2
3. 成 果	3
II 表示値決定のフィロソフィとその方式	9
1. 従来からの表示値決定方式	9
2. 最近の国際的な考え方	10
3. 今回の表示値決定方式	14
III 分析方法の改良、開発及び実証	17
1. ス ズ	17
2. 鉄	19
3. ニッケル	20
4. クロム	20
5. ハフニウム	21
6. ホウ素	22
7. カドミウム	25
8. ウラン	26
9. 銅、コバルト、マンガン、鉛	27
10. アルミニウム	28
11. チタニウム	29
12. ケイ素	29
13. モリブデン、タングステン	30
IV 分析結果及びその評価	32
1. スズ、鉄、ニッケル、クロム	33
2. ハフニウム	55
3. その他の元素	68
参考文献	85
付 錄	88
1. 方法・技術評価のための分析結果	
2. NBS SRM 1234 ~ 1239 の分析結果 (ハフニウムを除く)	
専門部会提出資料一覧	106

Contents

Preface	1
Part I General	2
1. Historical background	2
2. Outline of the collaborative work	2
3. Results	3
Part II Principles of certification	9
1. Former mode of certification	9
2. International new concepts on certification	10
3. Present mode of certification	14
Part III Development and verification of analytical method	17
1. Tin	17
2. Iron	19
3. Nickel	20
4. Chromium	20
5. Hafnium	21
6. Boron	22
7. Cadmium	25
8. Uranium	26
9. Copper, Cobalt, Manganese and Lead	27
10. Aluminum	28
11. Titanium	29
12. Silicon	29
13. Molybdenum and Tungsten	30
Part IV Evaluation of analytical result	32
1. Tin, Iron, Nickel and Chromium	33
2. Hafnium	55
3. Other elements	68
References	85
Appendix	88
1. Analytical results for evaluation of methods and techniques	88
2. Analytical results of NBS SRMs 1234 to 1239 except for hafnium	99

TABLES

- Table 1 Distribution coefficient of metal ions for ion exchange resin used
- Table 2 Position number of sample used for collaborative analysis
- Table 3 Comparison of tin values in JAERI-Z8 and Z9 with that obtained in 1969 by collaborative work
- Table 4 Comparison of the first result of collaborative analysis for tin in JAERI-Z11 to Z14 with other values
- Table 5 Final analytical result for tin in JAERI-Z11 to Z14
- Table 6 Summary of final analytical result for tin in JAERI-Z11 to Z14
- Table 7 Harmony of the certified value for tin in JAERI-Z11 to Z14 with that of old CRMs and NBS SRMs
- Table 8 Result of collaborative analysis for iron in JAERI-Z11 to Z14
- Table 9 Summary of analytical result for iron in JAERI-Z11 to Z14
- Table 10 Harmony of the certified value for iron in JAERI-Z11 to Z14 with that of old CRMs and NBS SRMs
- Table 11 Result of collaborative analysis for nickel in JAERI-Z11 to Z14
- Table 12 Summary of analytical result for nickel in JAERI-Z11 to Z14
- Table 13 Harmony of the certified value for nickel in JAERI-Z11 to Z14 with that of old CRMs and NBS SRMs
- Table 14 Result of collaborative analysis for chromium in JAERI-Z11 to Z14
- Table 15 Summary of analytical result for chromium in JAERI-Z11 to Z14
- Table 16 Harmony of the certified value for chromium in JAERI-Z11 to Z14 with that of old CRMs and NBS SRMs
- Table 17 Discrepancy of analytical values for hafnium in NBS SRMs between by definitive method and support methods at NBS
- Table 18 Analytical result for hafnium in JAERI-Z11 to Z16 by ID-MS at JAERI
- Table 19 Analytical result for hafnium in NBS 1234 to 1239 by ID-MS at JAERI
- Table 20 Analytical results for hafnium in CRM JAERI-Z1 to Z3, NBS 360 and NBS 1215 by ID-MS at JAERI
- Table 21 Chemical purity of natural hafnium and zirconium metal regents used for calibration of spike solution concentrations
- Table 22 Analytical result for hafnium in JAERI-Z11 to Z16 and NBS

- 1234 to 1239 by ID-MS at JAERI
- Table 23 Comparison of analytical result for hafnium in exchanged CRMs between NBS and JAERI in 1979
- Table 24 Analytical result for hafnium in old CRMs, JAERI-Z1 to Z3
- Table 25 Analytical result for boron in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 26 Analytical result for uranium in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 27 Analytical result for copper in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 28 Analytical result for cobalt in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 29 Analytical result for manganese in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 30 Analytical result for lead in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 31 Analytical result for aluminum in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 32 Analytical result for titanium in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 33 Analytical result for silicon in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 34 Analytical result for molybdenum in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14
- Table 35 Analytical result for tungsten in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14

FIGURES

- Fig. 1 Progress of the collaborative work for certification of JAERI-Z11 to Z18
- Fig. 2 Certificate of JAERI-Z11 to Z16
- Fig. 3 Demonstrating the accuracy of a reference method
- Fig. 4 The measurement pyramid representing the hierarchy of measurement methods needed to transfer accuracy from the experimental realization of the base measurement units to methods used in the field
- Fig. 5 Schematic illustrating the relationship among the different technical components of an idealized accuracy-base chemical measurement system
- Fig. 6 Preparation of disc and chip sample

は じ め に

日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析委員会では、1978年以来新しいジルカロイ標準試料 JAERI Z 11～Z 16の製作に着手し、1982年6月に添加成分4元素(Sn, Fe, Cr, Ni)及び不純物13元素(Hf, B, Cd, U, Cu, Co, Mn, Pb, Al, Ti, Si, Mo, W)の表示値の決定を終了した。

この報告は、その間の審議経過を述べたものであるが、従来の委員会報告(例えば、JAERI 4050 ジルコニウム及びジルコニウム合金の分析)と異なるところは、分析方法の操作手順の詳しい記述がないこと、表示値決定方式についての考え方(フィロソフィ)の詳しい解説があることである。

前者については、本専門部会の成果に基づいて日本工業規格(JIS)のジルコニウム及びジルコニウム合金の分析方法が制定され、改正されつつあること、その他の新しい方法についても学会誌への発表が行われていることから、重複を避けるためである。

後者については、標準試料製作の関係者の重大関心事であり、明確にして置くことが今後の委員会活動に必要と思われたからである。

国際標準化機構(ISO)の標準物質委員会(REMCO)からISO Guide 35として Certification of Reference Materials - General and Statistical Principlesが近く発行される予定であるが、そのドラフトによると、Definitive Method(以下D法と略す)による場合と、Interlaboratory Testingによる場合とが述べられている。今回の表示値決定には両法とも用いられているが、D法という耳新しい言葉は本邦にはこれまでなかった概念をもっており、その理解には前述の解説が役立つであろう。共同分析の参加者の技術水準の低下が進んでいる現状では、核燃料・炉材料関係でも、D法の比重が増すであろうが、その開発が困難な仕事であることは、D法の発生源である臨床分析関係で、これが確立されていない成分がかなりあることからも想像できるであろう。しかし、米国商務省標準局(NBS)とともに、正確な表示値をもつ標準試料を指向している原研にとっては、そのための体制づくりが必要であろう。

この報告の取りまとめは、慣例に従って橋谷博委員を煩わしたが、同委員が1982年4月から島根大学理学部教授として転出され、連絡の不備などのために原稿の完成が意外に遅れた。これは部会長の判断の甘さによるもので、ここに深くお詫びを申し上げる次第である。

終わりに、共同実験に御協力頂いた委員及び関係者各位に謝意を表するとともに本専門部会の運営に格別の御理解を頂いた辻村重男元部長、夏目晴夫前部長、小森卓二分析センター室長に敬意を表する。また、島根大学教授としての多忙な職務にもかかわらず本報告の取りまとめに御協力頂いた橋谷博委員に謝意を表する。

1985年3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. 総論

1. 歴史的背景

日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析委員会（以下当委員会という）は、1965年にジルカロイ分析専門部会を設置し、軽水炉の燃料被覆管に用いられるジルコニウム合金の分析方法を参加事業所が共同して検討した。このときの成果である合金添加・不純物28元素の73にのぼる定量方法と作製した3種9標準試料（JAERI-Z1～Z3, Z4～Z7, Z8, Z9, 以下JAERIを省略する）については、「ジルコニウム及びジルコニウム合金の分析」と題して1969年によりまとめている¹⁾。

その後、不活性ガス融解法による新しい酸素定量装置や窒素のチモール吸光光度法が開発されるに及んでジルコニウム合金管の機械的性質を大きく左右する酸素、窒素の定量方法の共同検討を望む声が高くなり、1970年炉材料分析専門部会を発足させ、水素と合わせて3元素について共同実験を行った。当委員会は1963年発足以来分析方法の確立と標準試料の製作（表示値決定）のための共同実験とを並行して進めており、これら“ガス生成元素”についても初めて専用標準試料を作製した（Z10）。この共同実験の成果は、1971年に「ジルカロイ中の酸素、窒素、水素の分析」としてとりまとめた²⁾。

これらの分析方法は、ジルコニウム及びジルコニウム合金分析方法JISにも採用され、我が国の軽水炉燃料被覆管の品質管理に、標準試料とともに大いに貢献したことは言うまでもない。前記の標準試料は頒布を始めて間もなく在庫がなくなり、再製作が望まれた。しかし、常にその時点における“真値”を研究的に追求する方式の共同実験を再度実施することは容易でなく、その機会をうかがううちに、10年の歳月が流れた。

1970年代のなかば過ぎ、燃料被覆管の素材がすべて海外から輸入されるようになったことから、再度共同実験を行う気運が高まった。きっかけは、核的最重要元素であるハフニウムの日米間の分析値のくい違いで、これは対照として用いる標準試料の違いに基づくものであった。ハフニウムの正確な値を求めるることは容易でなく、当時海外にも信頼できる標準資料は皆無であった。一方、前記の原研標準試料JAERI-Z1～Z3のハフニウム表示値も絶対正確と確信のもてるものではなかった。また、他の元素の定量方法についても10年間の進歩は大きく、新しい標準試料を作り“現時点における最も正確な表示値”を付ける必要に迫られた。更に、従来ジルコニウム合金管中の実在量の低さからあまり問題にもされず検討もむづかしかった炭素が、“純国産ジルカロイ”が消えて海外素管（炭素含有率が高い）に代わったことから、にわかにクローズアップされてきた。

2. 経過概要

原研は1974年に新しいジルカロイ-2標準試料の製作に着手したが、別報“ジルコニウム及

びジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z 11～Z 18 の製作³⁾に述べたようないろいろの事情のために、Z 11～Z 14 の素材の製作を完了したのは 1978 年であった。当委員会はただちに第 2 次ジルカロイ分析専門部会を発足させ、表示値決定の作業を始めた。

素材の製作、均一性試験、頒布ディスクの選定の作業は原研で行われたが、その詳細は前記の別報告に譲る。

審議は、旧標準試料 (Z 1～Z 3) のスズ、鉄、クロム、ニッケルの表示値を新標準試料 (Z 11～Z 14) に移しかえるための蛍光 X 線法共同実験から始まった。

ハフニウムについても同様の移しかえ作業が原研で行われ、1979 年これら 5 元素の仮表示値や参考値を決定した。この間、主成分 4 元素の絶対定量法があらためて吟味検討され、これらについても 1979 年共同実験結果から表示値を決定した。ハフニウムについては、絶対法により共同実験を行うことは不可能であったので、製作した Z 11～Z 16 及び NBS (米国商務省標準局) の SRMs 6 試料を含めて原研で検討し、1981 年分析を終了した。他の不純物元素については、1979 年から分析方法の吟味検討を始め、1981 年から逐次共同分析を行った。炭素については、その性格上専用標準試料 (Z 17, Z 18) を作製し、分析法を吟味検討のうえ共同分析を行った。1982 年 8 月、なおいくつかの不純物元素については満足できる結果が得られていなかったが、その元素の重要度や分析に要求される精度や正確さを勘案し、『現時点における最良のもの』として、すべての表示値を決定した。その経過を Fig. 1 に示す。

3. 成 果

新標準試料 Z 11～Z 18 は原研から広く一般にも頒布されている。Z 11～Z 16 の 1983 年 7 月付保証書を Fig. 2 に示す。機器分析法の標準としてではなく、分析値の確認あるいは分析技能の維持管理に、活用されることであろう。第 2 次ジルカロイ分析専門部会は標準試料（信頼できる分析値）の供給を第一の目的としたが、共同実験は、次のような副産物を残した。

3.1 分析方法の開発、確立、評価

核的に重要なホウ素、カドミウム、ウランの定量方法を開発し、(財)新金属協会の委員会での JIS 原案作成 (1982 年制定) に貢献したのをはじめ、多くの定量法を開発した。また、分析法は日進月歩であり、現行 JIS のほとんどに改良点や不備を発見した (逐次改正中)。新しい分析法や機器の吟味・評価も行われ、個々の分析者 (所) では得られない貴重な結果を得た。

3.2 海外との交流

1978 年秋、世界最大の標準試料供給者 NBS から 4 氏が来訪し、彼我の同種標準試料 (JAERI-Z 11～Z 16, NBS 1234～1239 を含む) を交換した。以後、これらについての分析結果のみならず、情報・意見の交換を行ったが、これにより我が国の分析技術水準の高さに確信をもつことができた。

3.3 "正確さ" 実現・供給のための新しい概念の導入と試行

当委員会では、従来から共同実験による表示値の決定は単なるコンセンサス（精度どまり）に終わらず、"真値"を追求することを旨としてきた。これは1970年代初めから欧米で提唱されている"accuracy base"の思想と一致するものであり、今回の表示値決定には、この実現のために米国で生れた新しい概念を導入してみた。それは、分析方法に正確さの階級づけをして区分し、表示値の決定にはできるだけ最高のものを用い、標準試料を通じて正確さを広く伝達しようというものである。しかし、分析値は分析方法のみで決まるものではなく、分析者の質や習熟度の寄与が大きい。すべての元素についてこのような方法と分析者を得ることは困難であったが、少なくとも考え方は我が国の分析体系に広く導入されて然るべきものと評価された。

1973年、IUPAC（国際純正応用化学連合）及びISO（国際標準化機構）は、標準試料（Standard Sample）を国際的にはReference Material（RM）と呼ぶよう勧告したが、この背景には前述の国際的な"accuracy base"の考え方がある。標準試料は、人為的な取り決め（Standard = フランス語の norme）以前の問題として正確さにつき科学的内容のあるもの（フランス語の étalon）でなければならない、という思想である。我が国にはこのような概念もなく、したがって区別もされないままに"標準物質"という言葉が普及してしまっている。そこで、現時点ではあえて従来どおりに"標準試料"と呼ぶことにしたが、JAERI-Z11～Z18の内容はまさに étalonであり、当委員会の審議に基づき原研が保証する"Certified Reference Material (CRM)"である。欧米にはJAERI-Zシリーズほどの内容のあるジルコニウム合金標準試料は現存しないし、将来計画もない。我が国にとどまらず全世界での活用が期待される。

Meeting	1st 1978 May 19	2nd	3rd	4th 1979 March 2	5th	6th	7th	8th 1980 Feb. 22	9th	10th
Date										
Sn, Fe, Ni										
Cr										
Hf										
B										
U, Cd										
C										
Provisional certificate										
Meeting	11th	12th	13th 1981	14th	15th	16th	17th	18th	19th 1982	20th
Date	Sept. 5	Dec. 1	Feb. 5	April 13	June 22	Aug. 24	Oct. 30	Dec. 14	March 1	June 14
B										
U, Cd										
C										
Mn, Pb										
Cu, Co										
Al, Si										
Ti										
Mo, W										
Hf										

Discussion was made at the meeting : —— on the method ■ on the result

Fig. 1 Progress of the collaborative work for certification of JAERI-Z11 to Z18

JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE

Certificate of Analysis

Certified Reference Materials
JAERI-Z11, Z12, Z13, Z14, Z15, Z16
 Zirconium and Zircaloy

Certified Value

	Z11	Z12	Z13	Z14	Z15	Z16
	%					
Sn	1.83	0.92	1.48	0.47		
Fe	0.209	0.129	0.136	0.093		
Cr	0.041	0.013	0.098	0.150		
Ni	0.021	0.094	0.058	<0.001		
	ppm					
Hf	71	128	72	220	2	37
B	1.1	3.7	<0.2	<0.2		
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
U	0.8	1.1	<0.5	<0.5		
Cu	40	98	8	11		
Co	6	20	<3	49		
Mn	5	28	4	7		
Pb	12	11	5	3		
Al	15	86	53	130		
Si	57	95	21	124		
Ti	28	93	4	3		
Mo	10	46	<2	<2		
W	13	32	7	43		

Additional information

1. Analytical values for Hf(Average $\pm 3\sigma$) were : Z11=71.1 \pm 0.5(n=5), Z12=128.4 \pm 0.8(n=5), Z13=72.2 \pm 0.8(n=4), Z14=220.3 \pm 1.5(n=4), Z15=2.0 \pm 0.2(n=3), Z16=37.0 \pm 0.5(n=5).
2. Analytical values for B by ID-MS were : Z13=0.04, Z14=0.17.
3. Analytical values for U(Average) were : Z13=0.34, Z14=0.24.

July 1983

 Analytical Chemistry Laboratory,
 Japan Atomic Energy Research Institute
 Tokai-mura, Ibaraki-ken, Japan

Fig. 2 Certificate of JAERI-Z11 to Z16

Sample

JAERI-Z11, Z12, Z13 and Z14(Zircaloy) are available in disc form, 32mm in diameter and 20mm in thickness and useful primarily for X-ray fluorescence and emission spectrographic methods of analysis. JAERI-Z15 and Z16 (zirconium) are available in plate form, 30 × 30mm and 2mm in thickness and useful for determination of Hf.

Certification

1. JAERI-Z11 to Z14 were supplied in June 1979 with provisional certificate for Sn, Fe, Cr and Ni based on the result of the collaborative analysis by comparative method (X-ray fluorescence) using the old reference materials, JAERI-Z1 to Z3. The certified values for these elements were decided in June 1980, based on the result of the collaborative analysis with absolute chemical methods.
2. The certified value for Hf was decided in July 1983, based on the result of isotope dilution-mass spectrometry in JAERI. In the collaborative analysis of NBS SRMs 1234 to 1239, the result of this method was agreed well with that of isotope dilution-spark source mass spectrometry (NBS) and isotope dilution neutron activation analysis (JAERI), and was found to be best estimate for Hf.
3. The certified values for other impurity elements were decided in July 1983, based on the result of collaborative analysis with absolute chemical methods.

Methods used

- Sn : ① Coulometric titration (controlled current), ② Iodate titration after reduction with Al, ③ 8-Quinolinol extraction-photometry.
- Fe : ① 1,10-Phenanthroline photometry, ② Thiocyanate photometry.
- Ni : ① Dimethylglyoxime extraction-photometry, ② Dimethylglyoxime bromine photometry.
- Cr : ① Diphenylcarbazide photometry, ② Diphenylcarbazide photometry after separation of iron by ion exchange.
- Hf : Isotope Dilution-Mass Spectrometry, supported by Isotope Dilution-Spark Source Mass Spectrometry (NBS) and Isotope Dilution-Neutron Activation Analysis.
- B : ① Curcumine photometry, ② Isotope Dilution Mass Spectrometry.
- Cd, Co, Cu, Mn, Pb : ① Atomic absorption spectrophotometry after separation by ion exchange. ② Atomic absorption spectrophotometry after separation by DDTc extraction.

Fig. 2 (Continued)

- U : Arsenazo III photometry after separation by ion exchange.
- Al : After ion exchange separation ; ① 8-Quinolinol extraction-photometry
 ② ICP emission spectroscopy. ③ Atomic absorption spectrophotometry.
- Si : Photometry as molybdenum blue.
- Ti : ① Diantipirylmethane photometry, ② Sulfosalicylic acid photometry.
 ③ Thiocyanate photometry, ④ ICP emission spectroscopy.
- Mo : ① Thiocyanate extraction-photometry. ② 8-Quinolinol extraction-photometry.
 ③ Dithiol extraction-photometry. ④ ICP emission spectroscopy.
- W : ① Thiocyanate extraction-photometry. ② Dithiol extraction-photometry.

Collaborating Laboratories

- National Research Institute for Metals
- Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd.
- Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd.
- Research and Development Center, Tokyo Shibaura Electric Co.
- Faculty of Engineering, Science University of Tokyo
- Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
- Nippon Nuclear Fuel Development Co. Ltd.
- Technical Research Center, Nippon Mining Co. Ltd.
- Japan Nuclear Fuel Co. Ltd.
- Japan Atomic Energy Research Institute
- Hitachi Research Lab., Hitachi, Ltd.
- Central Research Lab., The Furukawa Electric Co. Ltd.
- Mitsubishi Metal Research Institute

These reference materials have been certified under a program of the Committee on Analytical Chemistry of Nuclear Fuels and Reactor Materials, Japan Atomic Energy Research Institute.

Fig. 2 (Continued)

II. 表示値決定のフィロソフィとその方式

当委員会では1963年以来、ウラン中の不純物定量用標準試料(U1, U2)⁴⁾、ジルコニウム及びジルコニウム合金中の添加・不純物定量用標準試料(Z1～Z9¹⁾, Z10²⁾、炭化ウラン分析用標準試料⁵⁾、耐熱合金中の添加・不純物定量用標準試料(R1～R9)⁶⁾の表示値を参加事業所による共同分析結果から決めてきた。

これらの共同分析で終始一貫して堅持してきた原則は“真値”の追求であり、その時点における最高の表示値を付けるべく最大の努力を払ってきた。

1. 従来からの表示値決定方式

上記の共同分析では回を重ねるごとに新しい考え方を導入し、またその試料・元素について最善の方式を取ってきたが、一般的な方式は以下のようなものである。これは、分析方法には潜在的に系統誤差があるとの前提に立ち、また分析値は分析方法以上に分析者の質や習熟度に左右されるという経験則に基づく。

1.1 分析方法の開発・改良、提案

新しい対象試料・元素については分析方法を開発しなければならないが、既にJISなど公定法があるような場合でも、対象に適合するような改良が必要である。表示値決定に用いる方法は、自ら検量できる絶対法でなければならず、共同分析に用いられるものには、各種の分離法と組合せた重量法、滴定法、吸光光度法、原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP発光法)などと、いわゆるガス分析法とがある。

この場合、原理の異なる複数の方法が歓迎されるが、これには分析方法に潜在する系統誤差要因を発見しようという意図がある。

分析方法は、対象元素の含有率にふさわしいものを選ぶ必要があり、そのために方法を改良しなければならないことがある。特に標準系列標準試料には組成が規格外のものがあるので、含有率とともに共存元素の影響に十分注意を払わなければならない。

1.2 共通試料の分析

提案された分析方法は、対象試料と組成の類似した共通試料の分析を通して、系統誤差のないことが実証されなければならない。複数の分析所が用いることが望ましいが、提案所だけしか用いない場合も、共通試料分析値が他法による分析値と一致しておれば、共同分析における提案所による使用は認められる。

この共通試料分析は、方法の実証・確立とともに方法に習熟するという目的があり、後者は共同分析では特に重要である。

1.3 共同分析

共通試料分析の結果から、分析方法が実証され、十分習熟して分析技術が最高になった頃をみはからって共同分析を実施する。試料サイズ、試料の洗浄、分析値の数（普通は2）、分析値のケタ数、その他の分析条件は、実験要領として、時に応じて決められる。

1.4 結果の評価

共同分析結果は、一覧表、ヒストグラムなどの形でまとめられ、『真値』を求めてさまざまな角度から検討されるが、この場合統計処理よりも、分析値の背景（ひょう量値、滴定量、吸光度、空試験値等）を吟味する『Chemical judgement』が重視される。

上記の吟味で、母集団からかけ離れた分析値（outlier）の取扱いは重要で、『軽々に統計処理によって棄却してはならない』、という鉄則がある。母集団の値が正しく、かけ離れた値の誤差原因が明らかな場合には再分析が求められる。

これらの吟味、検討後の全分析値の平均値と標準偏差が求められ、平均値を表示値とするのが普通である。

分析値のばらつきが大きい場合は、丸められたり、参考値とすることがある。

2. 最近の国際的な考え方

1973年、『Standard Reference Materials and Meaningful Measurement』と題する標準試料については初めての国際会議⁷⁾が開かれ、それ以来NBSでは、有意義な測定分析につきキャンペーンを始めた^{8～14)}。複雑で巨大な臨床、環境分野に進出するに当たり、これらの分野には今まで手がけてきた分野にはない問題があることに気付いたからである。それは、標準試料作製の困難性のような表面的なものよりも、化学の基礎概念や基礎分析技術の欠如といった潜在的なことが大きな理由であった。これを契機に測定についての論議がにわかに活発になった。欧州でも同じような動きがあり、IUPAC（国際純正応用化学連合）、ISO（国際標準化機構）、IAEA（国際原子力機関）等を通じて国際交流が深まった。用語や標準試料保証書のガイドも出始めた（ISO Guide 30, 31）。

細部にわたって完全な合意が得られてはいないが、米国、欧州に共通する測定分析についての基本的な考え方、『accuracy base』であり、JIS（日本工業規格）を中心とするわが国の測定体系の考え方『precision alone』とはかなりの隔りがあるように思われる。

当委員会ではI章の3.3で述べたように、終始一貫してその時点における最良の表示値を得るため、『真値』を追究してきた。このことは上記の『accuracy base』にほかならず、最近の海外での考え方と基本的には一致している。したがってその多くは理解するのに困難でなかったが、全く新しい概念のなかには、共同実験に導入し、試行錯誤の実践を経て初めて納得できるようなものもあった。「言葉よりもさきに概念がある」。言語体系、歴史、生活様式、慣習等の異なるところで、概念を伝えるためにつくられた用語には、直輸入すると誤った理解をし、誤用しかねないものもある。原語、意訳語、現時点での理解をまじえて、当委員会及び周辺での考え方^{15)～19)}を記録しておく。

2.1 標準物質と標準分析法（エタロンとノルム）

NBS では 1906 年以来の "Standard Sample" を 1965 年に "Standard Reference Material (SRM)" に改めた。IUPAC と ISO は 1973 年誤訳を避けるためという理由で、国際的には "Reference Material (RM)" 並びに "Certified Reference Material (CRM)" と呼ぶよう勧告した。我が国の対応語は "標準物質" であるが、問題は "Standard" のほうである。Material にしたのは Sample と呼べないような物性標準が増えたので一般化したにすぎない（化学や生物の分野では Sample でもよい）。Standard はフランス語の norme に相当するが、これは "人為的に取り決めた規格" のような意味で、本来の "標準物質" に相当するものは étalon である。それは度量衡の原器のように米国でもフランスでもソ連でも容認できる科学的内容をもつ普遍的な標準といえる。したがって、NBS の "Standard Sample" がいかに科学的内容があろうとも、フランスでは米国内の取り決め標準（国家標準）の意味しかない。"SRM" は NBS の étalon の固有名詞である。JIS や ASTM のような規格分析処方はノルム (Standard) だから標準でよいが、"標準物質" では前記のように誤解されてしまう。名称だけ CRM にしても残念ながら我が国には国際的なもの (accuracy base) はほとんどない。CRM は測定分析のモノサシであるから、オカミの認定（ノルム）より前に科学的内容（エタロン）がなければならない。概念さえ分かっておればよいという人もいるが、概念の普及には言葉が必要である。明治生まれのある先生は基準と規準（モトイと、ノリ）の違いを力説されたが、基準は濫用されすぎてエタロンほどの権威がなくなってしまい、"標準物質" は他を寄せつけないほどに普及してしまっている。

2.2 精度どまりの分析と正確な分析

分析値間のばらつきさえ小さければ正しい値が得られたと満足する。ましてそれが分析者（所）間の一致であれば "真値" と信じて疑わない。これが precision alone (精度どまり) の考え方である。閉鎖された測定体系内なら "真値" からの偏り (bias) に留意しなくてもよいかもしれないが、異なる測定体系間で compatibility (一致性。ハーモニー) を得るには、それぞれが偏りのない測定分析を行うはかないのである。これが海外の accuracy base の考え方である。

最近 JIS の分析化学用語 (JIS K 0201-1981) では計測用語 (JIS Z 8103-1978) に同調して精度という言葉に正確さを含めた。簡単な物性値の測定ならこれでよいであろうが、サンプリングから定量までプロセスのある化学分析（物質の化学的特性を知ること）では、精度と正確さは区別して認識しなければならない。正確な測定とは、精度よく系統誤差のないもの、と定義されている (Fig. 3)。正確な測定分析をするには、まず精度が得られなければならない。ところが化学的手法では、精度は分析者の質や習熟度に依存するところが大きい。機器化はこのような個人差を小さくし、誤差管理を容易にするが、comparative method (比較法) では CRM がなければ検量もできない。だれもが間違いなく測定できるような物性の測定なら、はかり方の規格と RM さえ供給すればよいが、化学標準は正確さが保証された表示値 (certified value) が付いた CRM でなければ役に立たない。表示値を決める (certification) 分析は absolute method (自ら検量できるという意味) である化学的手法によるほかないが、これらは前述のように分析者の質や習熟度に左右されるのでなかなか難しい。

精度を得ることをヒマラヤ登山のベースキャンプにたとえれば、正確さの達成や実証は頂上ア

タックほどの難しさがある。機器の発達で一般の分析ではだれもが容易に精度が得られるようになった今日，“真値”への挑戦や正確さの供給こそ専門家に与えられた仕事ではなかろうか。

2.3 “真値”の追求と正確さの保証・伝達

2.3.1 consensus value(談合値？)

方法を一つに絞り、複数分析所(者)間で得た分析結果から“異常値”(outlier)を除いて決めたような表示値は標記のように呼んで軽視されている。規格分析処方の許容差を求める共同実験の“標準値”と同じものである。なぜこれが精度どまりなのか。IAEAの国際会議では²⁰⁾、①分析方法には常に系統誤差要因が潜伏している、②方法に問題がなくとも習熟不足なら悪い結果も得られる、③新しい方法を開発する意欲をくじく、の理由で、CRMの表示値を決める分析から規格分析処方(JIS, ASTMなど)の概念を追放するよう勧告している。①の危険を避けるには複数の方法を用いるほうが好ましい。Outlier(かけ離れた値)が母集団より“真値”に近いこともよくあるので、安易に捨てられない。“真値”の追求すなわち偏りの発見には統計処理よりも分析者自身のtechnical judgementのほうが有力である^{11)～13)}。これらはみな常識に反するようだが、真理である。

2.3.2 米国の測定体系と certification の方式

正確さの供給をNBSに一任している米国ではdefinitive method, reference method, field methodと方法に階級づけをし(hierarchy), SIにつながる正確さを1次, 2次のCRMを通して広く伝達する考え方がある^{11)～13)}(Fig. 4, Fig. 5)。意訳すれば基準法, 実用基準法, 日常一般法となるが、本報告ではD法, R法, F法と呼ぶ。D法は系統誤差が無視でき、かつ高精度でなければならないが、それを実現するには高度のスキルや手間暇、装置、計器を要するので、一般での実施は不経済というより不可能に近い。R法は正確さ(精度+偏り)が1次CRMやD法で実証されたものと定義されている^{10)～13)}。さて、certificationの理想の方式はD法どうしの一致であるが(万一の偶発誤差を避けるため)，現実には難しく、D法と支援法(R法)との一致でもよい。R法どうしの共同分析は、旧試料をコントロールに用いる更新試料の場合に限定している。

米国の測定体系で注目すべきことが二つある。一つは、1次, 2次, ワーキングとCRMに階級づけ(hierarchy)をし、必要に応じた正確度(inaccuracy)を与えてることで、“正確さは金なり”という認識も必要である。また、標準試料候補物質のcertificationに当たっては、“まず正確さのゴールを決めよ”と呼ばれているが、このような方式をとる限り必要な考え方である。もう一つ注目すべきことは、quality assurance(技能保障・管理)を重視することで、分析は方法だけではできないことを示している。方法以上に分析者の質や習熟度の寄与が大きいことは共同分析では容易に気付くことであり、NBSでもこれを強調しているにもかかわらず、キャンペーンでは方法だけの議論に終始している。Fig. 3の測定体系のquality assuranceはこれらを集約しているのではなかろうか。しかし、accuracyの供給源であるD法による分析といえどもかえって高精度が要求されるからこそ、一般以上に分析者の質と習熟が必要なのである。

2.4 マトリックス効果

迅速機器分析法の最大の問題はマトリックス効果 (Matrix effect) であり, CRM の物理的性状がどれだけ試料に似ているかで正確さあるいは compatibility (一致性) が決まる。

NBS の Taylor は RM を, ① Matrix RM, ② Simulated RM, ③ Synthetic RM, ④ Surrogate RM に分類している。①は理想であり, 金属・合金等工業品は極めて近いものができるが, すべての分析試料について試料の特性を RM に再現・再生することは困難である。そこで, 例えば蒸留水にスパイクして水中こん跡元素の②の RM がつくられる。大気汚染測定用では, 使用者自身に正確な温度制御系とガスフロー系の機器を与えて SO₂ と NO₂ との信頼できる混合ガスをつくらせる(③の RM)。最も問題があるのは④の RM で(代用標準), 例えば血清中のこん跡元素のように実試料とはほとんど無関係のものもあり, これらは用途とマトリックス効果を考え, 使用限界を知る必要がある。研究や環境モニタリングでこん跡元素定量用 RM の需要が高く, NBS ではこれに応じきれない。そこでベンチマークのこん跡元素定量用 RM をつくり始めたが, これらはマトリックス効果を除いて用いることが前提で, それは化学タレントだけが可能であり, 現場で用いるものではない。ベンチマーク RM は, NBS のような 1 次標準ラボができるだけ応用範囲の広い 1 次 CRM をつくり, 2 次 CRM 製作者がこれを基に適用範囲を拡大するという考えでつくられたものである。2 次 RM の製作に R 法や分析者の質(タレント性)が重要であることは言うまでもなく, これらは accuracy 伝達上 1 次 CRM 供給者と現場とを結ぶ鍵である。

この話は非常に教訓的であり, 今回の certification の分析においても, “疑わしきマトリックス効果は除け”として生かされた。スズのオキシン抽出光度定量におけるモリブデンの妨害に見られるように, ①の RM といえども機器分析の検量線作成用には規格外のものがつくられるので, 主成分にだけ注意していくは思ぬ落し穴にはまることになる。certification の分析においては, 分離は原則であり, 非分離定量は例外と考えなければなるまい。

2.5 CRM 作製の将来

機器分析法の発達普及で CRM の需要が増大する一方で certification に必要な古典的化学分析手法や基本的な化学的素養が軽視され, 世界的に衰退の傾向にあることは皮肉である。NBS との交流のなかから, accuracy の供給を NBS に依存している米国の民間分析レベルは我が国にくらべて低く, NBS のみが際立って高いのではないかと思われた。それ故の “traceable to NBS” であり, キャンペーンがあったのではなかろうか。なぜ NBS は共同分析をしないのか, という質問に対する答は, “It makes us headache” であった。その NBS では, 古典的化学分析手法を保持する策として, 魅力的な機器のない small university から人を探っているという。

我が国では現時点では関連事業所の格段の協力により共同分析が実施できるが, 安閑としておれない。メーカーといえども, CRM さえあれば日常は機器分析主体であり, 古典的な化学分析手法は用いる機会がほとんどない。その結果, ベテランは高価な装置に張りつけられ, 容量分析は新人という分析所も出てくる。こうした状況でどうして CRM の供給に不可欠な化学的素養や基礎分析技術が保持できるであろうか。NBS ではかなり以前から certification の分析を海外にも協力要請しているが, 相手は “running lab.” ではなく, レベルが高いためつすがめつする余裕のある “scientific lab.” である。

我が国では国家的な標準化はノルム（JIS等の公定法）にかぎられ、より有力なエタロン（CRM）の作製は民間の活動にゆだねられてきたが、上記のように化学タレントの保持がむずかしくなってきたので、それも限界にきているように思われる。また、国際的にも通用するD法の開発あるいはこれによるcertificationは、論文数第一主義の研究業績評価や、誰にでもできる分析法でないと価値がないとする風潮があるかぎり望めないことのように思われる。

3. 今回の表示値決定方式

①分析方法の開発・確立、②共通試料分析による評価、③候補試料の分析、④結果の評価、という一連の方式は従来と変わることろがないが、分析方法にⅡ章の2で述べたD法、R法の階級差別をして結果を評価したことが今回の特徴であろう。しかし、開発・確立された分析方法で原理的にD法とみられるものは、スズの電量法、ホウ素及びハフニウムのID-MS法しかなく、その他はR法として従来どおりの共同分析を行った。

D法は本来偏りのないことが実証されているものであり、したがってD法による二つ以上の独立分析値が一致すれば“真値”とすることに異論を挿む余地はない。しかし、複数の分析所で実施することは、Ⅱ章の2で述べたような理由から困難であった。また、1分析所のD法の値に偏りのないことを実証することも、信頼できる同種の標準試料がない限り、非常にむずかしかった。

そこで、1分析所のD法の値と複数のR法の値とを等価に比較評価したが（スズ、ホウ素）、後にNBSでもD法とSupport method（R法）との一致でD法の値に系統誤差のないことを確認し、より高精度のD法の値を表示値にしていることがわかった。NBSのSRM作製が独立採算制になっていることを考えれば理解できることであり、この理想は国際協力でもないかぎり実現困難であることを物語っている。

D法以外の方法による一般の共同分析における今回の特徴は、ヒエラルキーの概念の導入により一層R法に徹することができたことであろう。すなわち、迅速、簡便といった特徴はF法に譲り、“matrix effect”を除く原則が尊重された。その結果、フッ化水素酸-ホウ酸系イオン交換法やDDTC抽出法などの分離法が多用され、分離後同一溶液から原子吸光法や誘導結合プラズマ発光分光分析法で多元素が同時定量された。このような定量法が日常分析に多用され始めたことを考えれば、将来標準試料の表示値を決める分析においても化学分離の重要性は益々大きくなるものと思われる。この場合望まれることはできるだけ多くの元素をマトリックスから分離することであり、化学的手法の新しい役割²¹⁾と言える。その意味で、今回原研が開発したフッ化水素酸-ホウ酸系のイオン交換法は実用性のみならず分析化学的にも特筆すべき進歩であった。

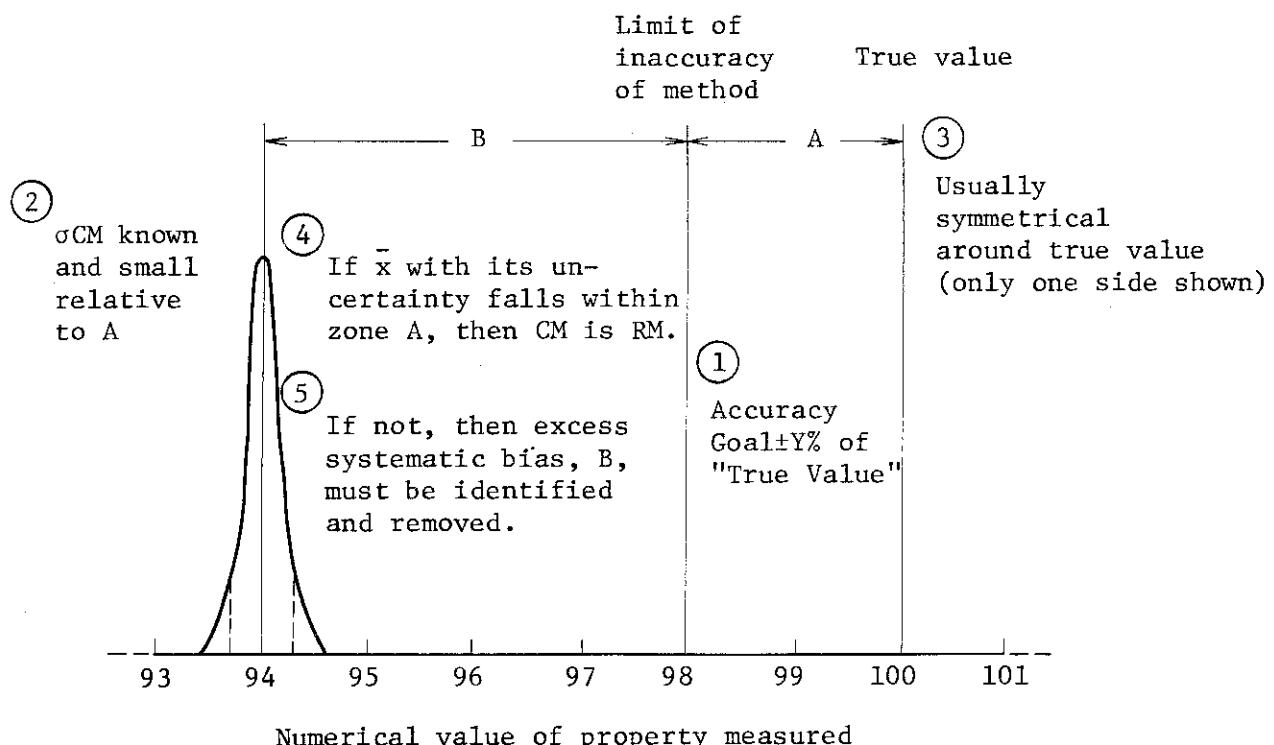
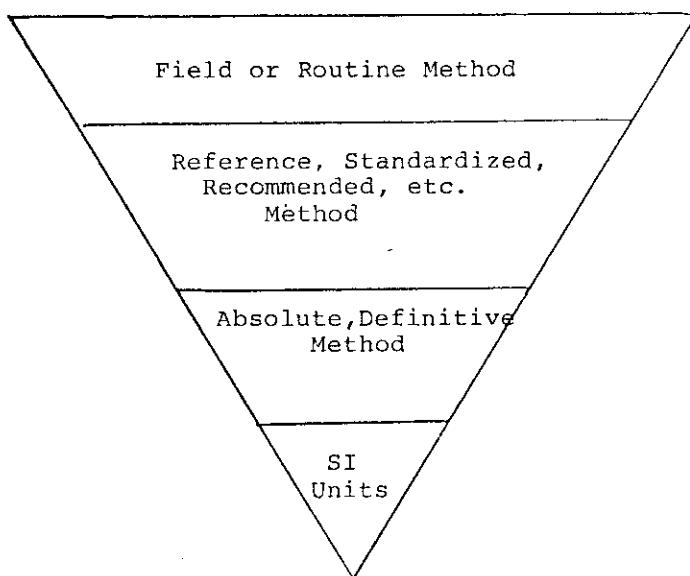


Fig. 3 Demonstrating the accuracy of a reference method¹¹⁾
(See text for meaning of circled number.
CM=Candidate Material)



Accuracy decreases and use increases in
going from bottom to top

Fig. 4 The measurement "pyramid" representing the hierarchy
of measurement methods needed to transfer accuracy
from the experimental realization of the base measure-
ment units to methods used in the field¹²⁾

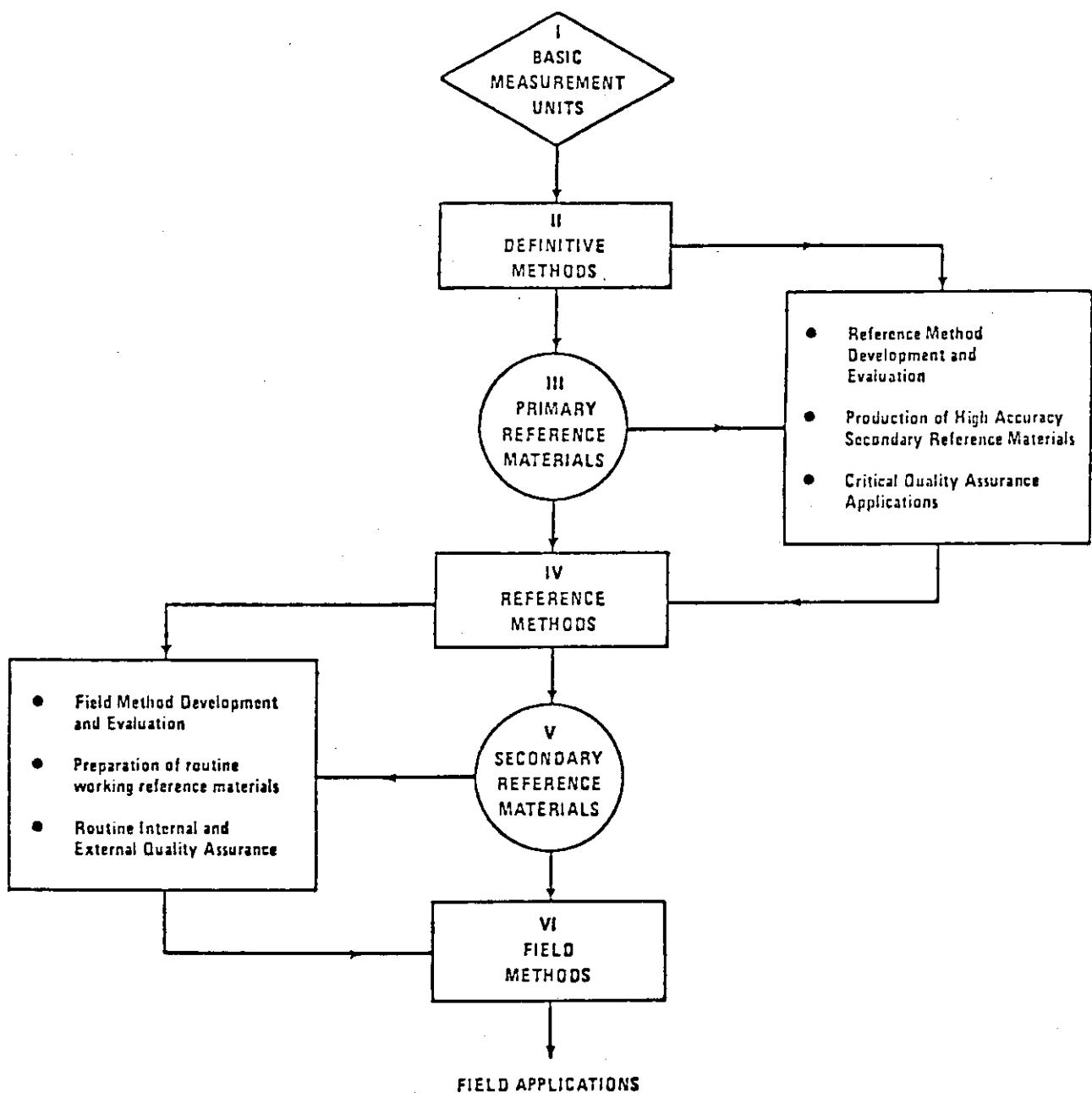


Fig. 5 Schematic illustrating the relationship among the different technical components of an idealized accuracy-base chemical measurement system¹¹⁾

III. 分析方法の改良、開発及び実証

第1次ジルカロイ分析専門部会で、標準試料Z1～Z3の表示値決定のために分析方法の検討が行われたのは1965～1969年のことであった。そのときに用いられた方法は、今日では古典的に過ぎると思われるものもあり、また改正を要する部分を含むと指摘されたものもある。したがって、表示値も改正すべきものもあり、現に削除されたものもある。

第2次ジルカロイ分析専門部会の発足に当たって、表示値の決め方についての議論があり、“真値の追求”のための手段として、①分析方法の提案、②共通試料の共同実験を通しての分析方法の実証とそれに対する習熟、③分析技術が最高に達した頃を見計らっての共同分析、④結果の評価吟味の段階を踏むことが承認された。

分析方法の実証は正確さに重点を置くべきで、表示値決定のための“参照分析法”は日常的な“管理分析法”的に所内精度どまり、“検定分析法”的に所間精度どまりであってはならないという思想は既にあった⁶⁾。その後1章の2で述べたヒエラルキーの概念が導入されて真値を追求する理念は一層深まり、このような見地から以前の方法やその後発表されたものを含めて新しい方法の開発、従来法の改良、更にはそれらの正確さの実証が行われた。

以下、各元素ごとに概要を述べる。

1. スズ

Z1～Z3の表示値決定に用いられた方法は、ヨウ素酸カリウム滴定法(JIS H1659第1法)、還元雰囲気分解滴定法(JIS H1659備考法)、オキシン抽出光度法¹⁾(JIS H1659第2法)であった。今回の共同分析では、改良を行ったヨウ素酸カリウム滴定法とオキシン抽出光度法が用いられた。これら2法はⅡ章の2のR法に当たるものであるがD法と考えられる精密電量法²²⁾が東理大で開発されている。この方法によって得られた結果から、Z1～Z3の表示値には負誤差があったことが示唆されており、今回の改良滴定法やオキシン抽出光度法の結果には大きな誤差がないことを立証するのに役立った。

1.1 ヨウ素酸カリウム滴定法

Z11～Z14の共同分析では、後述するように標準スズ溶液を用いて標定したヨウ素酸カリウム標準溶液を用いたところ、仮表示値よりもやや高い結果が得られたので、その原因を探求し、次の改良を行った。

1) ヨウ素酸カリウム標準溶液のスズ相当量

前回の共同分析でも、ヨウ素酸カリウム標準溶液1ml当たりのスズ相当量は、化学量論に従って算出した場合と、スズを基準にして標定した場合とでは、わずかな差があることは認められていた。注意して滴定すれば無視できる程度であるので、スズを基準にする標定方法を用いてもよいとされていたが、一方では、ジルカロイの標準試料を用いて確認することが望ましいともされ

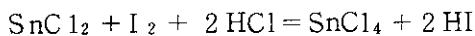
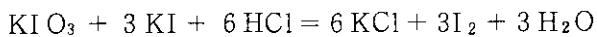
ていた。しかし、成書^{23)～26)}によれば、滴定時の標準溶液中の溶存酸素によるスズ(II)の再酸化が問題になるので、今回はスズを基準にして標定することになった。それに伴って標準溶液の濃度が以前の0.02Nから1mg Sn/mlに変更された。

ASTM²⁷⁾では試料とほぼ等量のジルコニウムとスズとを共存させた合成溶液を用いるか、NBSのSRM360を用いて標準溶液の標定を行っている。これは、滴定の諸条件を一致させて、誤差を補償するためであろう。

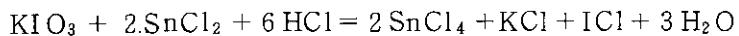
Z 11～Z 14の9分析所による共同分析では、スズを基準にした場合と理論値による場合とでは、0.2～2.2%の分析値の差があり、問題になった。これに関連して原研で次の検討が行われた(資料No.103)。

- ① スズ標準溶液調製時のスズの損失については、還流冷却器なしで加熱しても損失は認められなかった。白金皿で行うと、スズ1gは20分間で分解できる。
- ② ヨウ素酸カリウム標準溶液の安定性については、調製後1か月間は濃度変化は認められなかった。
- ③ 還元時の温度が高過ぎると、還元不十分となるが、高過ぎるとキャップが飛ぶことがある。
- ④ 三角フラスコ300mlを用いると、再酸化防止のためのドライアイスの添加は不要である。三角フラスコ500mlを用いるときは必要である。
- ⑤ 滴定量の塩酸濃度は2～4Nが最適である。これより低いと低値が、高いと高値が得られる。

なお、この滴定の反応は次式のとおりである。



塩酸濃度が高いと次式の反応が起こる。



2) 空試験

Z 11～Z 14の共同分析での8分析所の空試験値は、0.10～0.24mlで、原研の0.02mlに比べてかなり大きく、所間差がかなりあった。原研ではヨウ化カリウムを含まないヨウ素酸カリウム標準溶液を用い、滴定時にヨウ化カリウムを加えていた。これに対し他の分析所はヨウ化カリウムを含む標準溶液(JIS)を用いたので、試料の滴定時には十分量のヨウ化カリウムが共存するが、空試験時にはヨウ化カリウムはほとんど共存していないかったわけである。これに関連して神鍋で次の検討が行われた(資料No.106)。

- ① ジルコニウム1gの共存の有無は滴定値に影響しない。
- ② ヨウ化カリウム0.1gの添加の有無は空試験の滴定値に影響する。
- ③ ヨウ化カリウム無添加の場合には空試験値が高いが、これは終点時のヨウ化カリウム濃度がゼロに近く、ヨウ素一でんぶん反応の鋭敏度が不足するためと考えられる。

したがって、共同分析では、空試験の補正が過大であったために、実際よりも高いスズ相当量を得ていたことになる。

スズ溶液の滴定ではヨウ化カリウムの添加の影響はないが、これは無添加の場合でも標準溶液に含まれるヨウ化カリウムのために終点時にはその濃度がかなり高くなり、十分な鋭敏度を示す

と考えられる。

結局、標準溶液の標定はスズを基準として行い、空試験にはヨウ化カリウムを添加することになった。

ASTM²⁸⁾では、ヨウ化カリウムを含む標準溶液を用いているが、空試験にはヨウ化カリウムを添加している。これは上記のことを考慮しているためであろう。

1.2 オキシン抽出光度法¹⁾

分析方法自体には本質的な問題はなかった。抽出時のpH調節などにスキルを必要とすることが分かった。

1.3 精密電量法²²⁾

窒素雰囲気内で試料を塩酸で分解し、加熱したアンチモンのカラムを通して還元されたスズを電解によって発生させたヨウ素で滴定し、それに要した電気量を測定する方法である。この方法はファイブ・ナインのスズの純分定量に用いられ、同じ研究室の2分析者が独立に、99.996 ± 0.025% (n = 9) 及び 99.991 ± 0.016% (n = 6) という結果を得ている（平均値 ± 標準偏差）。

また、Z1～Z3について

	分析値	表示値
Z 1	2.148 ± 0.003%	2.13%
Z 2	1.540 ± 0.005%	1.54%
Z 3	0.875 ± 0.005%	0.875%

を得ている。更に、今回の共同分析では、共通試料A（滴定法の平均値1.41%，オキシン法の平均値1.47%）についても1.491 ± 0.004%を得ており、Z1及びAの低値は、スズ(II)が雰囲気によって酸化されたためであろうと指摘している。このことの究明が、今回の改良のきっかけになったことを思えば、D法の存在価値が分かるであろう。

この方法を実施するには、装置の構成に用いられる各種の計測器の精度が水準以上であり、そのバランスがとれていること、その取扱いについて十分に熟練していることが必要である。他の分析所が吉森研究室と同じ機器類を用意し、同じ処方に従って分析しても、精密定量に豊富な経験をもつ同研究室と同一水準の分析値を得ることは困難であろう。D法を実施できる体制を保つことはそれほど難事業であることを銘記すべきである。

（追記） 1982年に改正されたJIS H1659では、スズを基準として標定したヨウ素酸カリウム標準溶液を用い、空試験を十分量のヨウ化カリウムの存在下で行うように改良したヨウ素酸カリウム滴定法と、以前のままのオキシン抽出光度法が採用された。

2. 鉄

Z1～Z3の表示値決定には、1,10-フェナントロリン光度法（JIS H 1654第1法）とチオシアニン酸光度法（JIS H 1654第2法）が用いられたが、今回も同様である。NFDから同一試料溶液を分取して鉄、ニッケル、クロムを定量する方法が提案された（資料No.44）。

(追記) 1984年に改正されたJIS H 1654では、同一試料溶液から鉄、ニッケル、クロムを定量するために2種類の分解法による1, 10-フェナントロリン光度法とチオシアノ酸光度法とが採用された。

3. ニッケル

Z1～Z3の表示値決定には、ほとんどの分析所でジメチルグリオキシム光度法(JIS H 1655)が用いられ、原研でジメチルグリオキシム抽出光度法¹⁾が用いられた。今回は両法が相半ばして用いられている。

酸化剤の存在する塩基性溶液中では、ニッケルとジメチルグリオキシムとは黄褐色及び赤色の水溶性錯体を生成する。この反応の行程や錯体の組成についてはまだ正確には分かっていないが、黄褐色錯体は1:2で電荷をもたず、赤色錯体は1:4で一つの負電荷をもつ(ニッケルは3価)といわれる²⁹⁾。黄褐色錯体は、アンモニア性溶液から臭素などを酸化剤として用いた場合に形成され、445 nmと530 nmとに吸収極大を示す。この錯体は不安定で、464 nmに吸収極大をもつ赤色錯体に変化する。両錯体の生成の割合は、酸化剤、アンモニア、その他の試薬の添加順序によっても異なる。したがって、操作条件を厳しく守らないと再現性のある結果は得られない。経時変化を最小にするために、両錯体の等吸収点(408及び454 nm)で吸光度を測定するのが普通である。なお、ジルコニウムの分析で540 nmで吸光度を測定するのは、鉄による吸収を避けるためである。一方、ニッケルジメチルグリオキシム錯体のアンモニア性溶液をクロロホルムと振り混ぜると、安定な黄色錯体が抽出される。吸収極大は326 nmにあり、可視部にはない。したがって、以前は分離にしか使われなかったが、分光光度計の普及に伴ない、370 nm付近の吸収を測定することによって定量が行われるようになった。

水相呈色法は抽出法より高感度である点に特徴があるとされているが²⁹⁾、最終液量を100 mlにする必要があり、感度の悪い長波長側で吸光度を測定するので、ニッケル1 μg当たりの吸光度抽出光度法の1/6に過ぎない。

(追記) 1984年に改正されたJIS H 1655では、ジメチルグリオキシム抽出光度法が採用され、前述の水相呈色法はジメチルオキシム臭素光度法としてジルコニウム合金専用に残された。試料分析法が鉄の場合と同じく変更された。

4. クロム

Z1～Z3の表示値決定には、ジフェニルカルバジド光度法(JIS H 1656)が専ら用いられた。その後この方法では、二酸化ウランの分析で鉄の影響が問題となつた⁴⁾。鉄がクロムの10倍以上共存すると、吸光度が10～20%低くなるが、鉄1 mg以上では吸光度はほぼ一定になるので、検量線作成のとき鉄を共存させるとよいとされた。

試薬の品質によって感度が異なることも知られていたが、第2次専門部会の初期に、外国試薬は国産試薬よりも純度が高いこと、これを用いると感度も高く、鉄の妨害も少ないことが報告された³¹⁾。更に相次いで、不純物はフェニルセミカルバジドであり、国産の3銘柄には36～37%

含まれていること³²⁾、その精製法、試薬溶液調製法、呈色条件など³³⁾が報告された。

ジルコニウムでは、鉄が数百 ppm以上含まれていて、妨害のおそれは十分考えられるので、これが軽減されることには関心をもたざるを得ない。共同分析開始前に、特別注文した2社の試供品を用いて6分析所が検討を行った。いずれも、感度は従来の国産品よりも約20%高く、モル吸光係数もAllen³⁴⁾の 4.2×10^4 とほぼ同じで、外国品に劣らなかった。しかし、鉄の影響については微細な点で各所の結果は異なり、明確な結論は得られず、供試品と従来品との間に大差はなかった。これについては、その後原研から次のような報告があった（資料No.117）。①鉄単独でも紫外部に大きな吸収を生じ、600nm付近まで尾を引いており（黄色）、鉄の共存でクロム錯体の本来の色調（ピンク）に赤味がかかる。したがって、鉄の共存は正誤差を与えるはずである。②一方、鉄の共存はクロムの呈色を抑制するので、鉄が多いほど検量線は原点から外れ、勾配も低くなる。③フッ化水素酸一ホウ酸の共存は鉄の影響を緩和するが、十分ではない。

結局、「疑わしい共存元素効果は分離によって除く」という原則に従って、鉄を分離することが考えられた。しかし、Z11～Z14の共同分析で分離を行ったのは、三菱、原研だけで、他の分析所は、二酸化ウラン⁴⁾のときと同様に、試料とほぼ等量の鉄を加えて検量線を作成する方法を用いたが、両者の結果はよく一致した。なお、鉄の分離には、8M塩酸-1Mフッ化水素酸溶液からの陰イオン交換法（鉄がスズとともに吸着し、クロムはニッケル、ジルコニウムとともに流出する）が用いられた。

その後、フェニルセミカルバジドを含まないジフェルニカルバジドが、「クロム定量用」として市販された（価格は従来品の3倍）が、これを用いても、クロムの約5倍以上の鉄が共存するとその妨害は無視できないことが分かった。ジルコニウム中の不純物クロムを定量する場合には、やはり注意を要する。

（追記）1984年に改正されたJIS H1655では、鉄の分離を行わずに検量線作成用溶液に鉄を共存させるジフェニルカルバジド光度法が採用された。試料分解法も鉄の場合と同じとなり、分取後硫酸を加えることになった。なお、ジフェニルカルバジド溶液の調製は使用の都度行うことになった。

5. ハフニウム

Z1～Z3の表示値決定に用いられた方法は、酸化物直流アーク励起分光分析法（JIS H1667）であった。保証書には、同位体希釈質量分析法による分析値が注記されているが、両者の一致はよいとはいえない。前述の発光分光法では、検量線作成の際にハフニウムとジルコニウムのスペクトル線強度比をHf/Zrに対してプロットしているので、得られる分析値は試料中のハフニウムの含有率ではない。分析方法としては、含有率が得られない不都合である。

同位体希釈質量分析法¹⁾は現在ではD法とされているが、当時はそのような概念もなかったし、共同分析による結果が重視された。Z11～Z16の表示値決定に用いられたID-MS³⁵⁾は、以前の方法を改良したもので、D法として扱われた。その詳細は別に発表される予定であるから、ここには概略を述べる。¹⁷⁷Hfの濃縮同位体の一定量をスパイクとして加えた硫酸溶液（7+193）を陰イオン交換カラムに通してハフニウムを流出させ、溶出液を蒸発濃縮する。この一部を表面

電離形質量分析計のレニウムフィラメントに10倍量のグリセリンと共に付けて空気中で通電加熱してタール状にする。排気後一定の昇温速度で加熱してイオン化し、 $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ の同位体比を測定し、ハフニウム量を算出する。

Z 11～Z 16 の表示値決定に D 法として用いられたこの方法は NBS で用いられた同位体希釈スパーク源質量分析法³⁶⁾よりも分離操作とイオン化とに時間がかかるが、精度は格段に優れている。

蛍光 X 線分析法では、ハフニウムの一次線とジルコニウムの二次線が近接しているので、測定が困難である。これを克服するために分光結晶としてゲルマニウム(111面)を用いる方法が東芝から提案された¹⁾が、共同実験は行われなかった。その後、金材技研から金陰極 X 線管とイットリウムフィルターを用いる方法³⁷⁾が発表され、一般にはフィルターなしでこの方法を F 法として用いる分析所が多くなった。更に、Z 11～Z 16 の均一度試験には、原研で開発された低電圧大電流で管球を作動し、計数時間を長くして 3 チャンネル分を加算する方法³⁸⁾が用いられた。

Z 11～Z 14 の均一度試験と Z 1～Z 3 からの移しかえとには、 ^{181}Hf 直接測定法³⁹⁾(中性子照射後 ^{181}Hf と ^{95}Zr との γ 線のピーカ面積比を測定する)が、Z 15～Z 16 のそれには以前からの ^{179m}Hf 直接測定法⁴⁰⁾(中性子照射後 ^{179m}Hf の γ 線のピーカ面積を測定する)が用いられた。 ^{181}Hf のピーカは ^{95}Zr と ^{95}Nb とのコンプトンバックグラウンド上に存在するために定量下限が劣るので、これらを除去する方法としてチオシアノ酸塩-シクロヘキサン抽出クロマトグラフィによって分離することが行われた⁴¹⁾。この方法ではハフニウムの回収率の変動があるので、LINAC で放射化した ^{175}Hf をトレーサーに用いて回収率の補正を行う方法⁴²⁾が提案された。更に、正確さをよくするために同位体希釈放射化分析法⁴³⁾が開発され、Z 11～Z 16 の表示値決定の支援法として用いられた。これは試料に ^{174}Hf の濃縮同位体の一定量をスパイクとして加え、分解、蒸発乾固後中性子照射を行い、冷却後抽出クロマトグラフィで分離し、 ^{180}Hf の γ 線ピーカを測定するものである。

なお、発光分光分析法、蛍光 X 線分析法などの F 法では、標準試料を用いて検量線を作成する必要がある。JNF で用いられた TWCA の標準試料 X-867～X869 と原研の Z 1～Z 3 との間にハフニウム含有率の差があり、これが日米間の問題になったことは前述のとおりである。

6. ホウ素

Z 1～Z 3 の表示値決定の共同実験に用いられた方法は、Hayes らの第 2 法⁴⁴⁾(今回の直接沈殿済過法) とメチレンブルー抽出光度法¹⁾であった。ホウ素の表示値は、Z 1 が 0.3 ppm, Z 2 が 3.1 ppm, Z 3 が 1.1 ppm であったが、後に Z 3 の表示値は次の理由で削除された。

メチレンブルー法で Z 3 を分析すると吸光度が過大になったが、タンタルの共存による妨害のためであることがわかった。この妨害の除去法は見出だせなかつたので Z 3 の表示値はクルクミン法の結果から決められた。しかし、その後クルクミン法にもタンタルの妨害があり、その 40 μg はホウ素 0.1 μg に相当する吸光度を与えるという報告もあり¹⁾、Z 2, Z 3 の表示値にも疑問がもたらされた。後に原研で行われたメチレンブルー抽出光度法によるタンタルの定量結果は、Z 2 が約 50 ppm, Z 3 が約 500 ppm であった。これらから、Z 3 中のホウ素はゼロではないにしても、ホウ

素 1.1 ppm のほとんどはタンタルによる呈色に基づくものと考えられている。なお、メチレンブルー法のタンタルによる妨害は過酸化水素の添加で除去できるという PUK-CEZUS 社(仏)の情報が橋谷委員によって紹介されたが、追試は行われなかった。

今回の共同実験の初期には、次の(a)～(f)の方法が話題になり、共通試料の分析では a)～ d) 法が用いられたが、最終的には(a)法が採用され、原研の ID-MS 法とともに、 Z11～Z14 の表示値に用いられた。

(a) 蒸留分離クルクミン法

Hayes らの第 1 法⁴⁵⁾の試料分解操作などに変更を加えたもので、動燃、神鋼、住金から共同提案された(資料 No.134)。水、硫酸量が増え、硫酸アンモニウム量が減り、加熱温度、加熱時間が規定された。しかし、多量の水の存在は分解速度を遅くし、蒸留回収率を低くする。還流冷却器を付けなくてもホウ素の損失なしに分解できるが、加熱時間を長くすることは避けるべきである(30 分間以下)。留出液を蒸発乾固した後塩酸-酢酸溶液に溶かしているが、このほうが塩類が溶けやすく、呈色への影響もない。また、最終メタノール量は 50 ml にしているが、プロトン受容体からクルクミンへの戻りは完全である(資料 No.161, No.266)。

(b) 直接沈殿汎過クルクミン法

Hayes らの第 2 法とほとんど同じで、日鉱で日常分析に用いられている(資料 No.63)。分解時の水の添加量は 2 ～ 3 ml で、空冷還流冷却器を使用している。

(c) 直接界面捕集クルクミン法

Elwell らの迅速法⁴⁶⁾⁴⁷⁾で、10 年前の追試¹⁾で好結果が得られなかつたのは、呈色後に加える水とエーテルとの量が不足であった。Elwell らの詳細⁴⁷⁾によれば、水は 150 ml, エーテルは 40 ml(2 回目は 20 ml) となっている。日鉱での追試によると、1 回目のエーテル層は半分残すとよいという。

(d) 抽出分離クルクミン法

アルミニウム中のホウ素定量方法⁴⁸⁾をジルコニア用に変更したもので、古河から提案された(資料 No.127)。塩酸溶液から 2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール・クロロホルムに抽出した後、有機相の一部を(a)と同様に処理する⁴⁹⁾。空試験値が大きい点が不利である。

(e) 2, 4-ジニトロ-1, 8-ナフタレンジオール光度法⁵⁰⁾

岡山大学の桐栄教授らが開発した方法で、実質感度がクルクミン法の 4 ～ 5 倍あり、空試験値も小さいので期待されたが、岡大の共同分析参加も試薬の提供もなかつたので、検討は行われなかつた。

(f) ロソシアニン抽出光度法⁵¹⁾

ロソシアニンを有機溶媒(メチルエチルケトン-クロロホルム)に抽出してその吸光度を測定する方法が鉄鋼中のホウ素の定量に利用されていることが原研から紹介されたが、共同実験は行われなかつた。

共同実験で得られた知見を次に記す。

6.1 クルクミンを用いる光度法

クルクミン法には、ルブロクルクミンの呈色に基づくものとロソシアニン⁴⁵⁾の呈色に基づくものとがある。前者はショウ酸の存在下で生成させるが、厳しい条件を守らないと、精度のよい結果が得られないし、感度が後者の約半分である。古くから一般に用いられているのはルブロクルクミン法であるが、ロソシアニン法は1960年に英國の原子力機関で開発され、操作が簡単で、精度もよい。

反応機構（資料No.229） クルクミンは水に溶けないので酢酸溶液として用いるが、そのままでホウ素と反応しない。ほとんど水のない強酸溶液中でプロトンを受容したクルクミンのみが二元錯体（ロソシアニン）を生成する。プロトン供与溶媒として酢酸-硫酸混液が用いられるが、プロトンを受容すると、クルクミンは黄色（吸収極大430 nm付近）から深紅色（吸収極大555 nm付近）に変化する。水の存在はプロトン受容を著しく妨げるので、0.25 ml以下でなければならない。操作中の雰囲気（湿気）にも注意を要する。また、プロトン受容体は不安定なので生成後速やかにホウ素と反応させねばならず、温度などにも注意を要する。更に、プロトン受容体の吸収はロソシアニンのそれと全く同じなので、反応後は元のクルクミンに戻す必要がある。これらの問題を克服するために、次のような手段が講ぜられている。

分離法では、留出液または抽出液を蒸発乾固して有機物とともに水を除く。反応後多量のメタノールを加えて過剰のプロトン受容体をクルクミンに戻し、ロソシアニンとともに溶かす。

直接法では、試料液の定容に硫酸-酢酸混液を用い、分取液（共存するジルコニウム量を100 mg以下にしないと、反応前にその塩類が析出する）に水が入らないようにしている。反応後水を加えて過剰のプロトン受容体をクルクミンに戻し、エーテルに溶かして除く。沈殿済過法では、水に不溶のクルクミンとロソシアニンとをこし分け、エーテルを注いでクルクミンのみを溶かしロソシアニンはメタノールに溶かす。界面捕集法では、水及びエーテルと振り混せてクルクミンを溶かし、ロソシアニンの沈殿を両層の界面に集める。両層とも約1 mlずつを残して除いた後エタノールに溶かす。いずれも最終液量を小さくできる（10～15 ml）利点があるが、共存元素に対する検討が必要である。例えば、ジルカロイの場合には、スズのクルクミン錯体が共沈するので、Hayes第2法では先ずこれ塩酸に溶かした後エーテルでクルクミンを溶かしている。タンタルの妨害などを考慮すると、分離法を用いるのが安全とされた。

いずれにせよ、ロソシアニン法では、反応前の水の除去と反応後の過剰クルクミンの妨害除去とが重要であり、これらに留意して操作することが望ましい。これらのことは、Boltz⁵²⁾がまとめているが、わが国では成書に見られず、もちろん10年前には認識されていなかった。

（追記） 1982年に制定されたJIS H 1670では、本文に蒸留分離クルクミン光度法が採用され、解説の参考法として沈殿済過クルクミン光度法（備考に界面捕集法について触れられている）と抽出分離クルクミン光度法が記載されている。

6.2 同位体希釈質量分析法（ID-MS）

この方法によるZ12の分析結果は蒸留クルクミン光度法による共同分析結果より、当初約10%高い値を示した（資料No.259）⁵³⁾。これは試料分解時にスパイクが水分と共に一部揮散するためによるとして、試料分解法を変えた分析結果が再三報告され、その結果上記のくい違いはなく

なった（資料No. 259, No. 278, No. 330）⁵⁵⁾。表示値決定に当たっては ID-MS による結果を参考として、クルクミン光度法による値が採用された。

この方法の概略は次のとおりである。試料に既知量の ^{10}B スパイク（ホウ酸溶液を炭酸ナトリウムで中和した溶液）を添加後、硫酸で加熱分解し、ホウ酸メチルとして蒸留分離し、グリセリンを加えた水酸化ナトリウム溶液に捕集する。乾固蒸発後、表面電離形質量分析計で Na_2BO_2^+ イオン電流を測定し、 $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 同位体比の変化から試料中のホウ素量を求める。試料の分解法の①（資料No. 259）は、試料に ^{10}B スパイクを加え、硫酸と 140 °C で 2 ~ 3 時間、280 °C で 15 分間加熱している。その②（試料No. 278）はスパイク溶液添加後グリセリンを加え、①と同様に加熱し、試料分解後に過酸化水素で有機物を分解している。試料の分解温度が 60 °C でグリセリンを添加したときのホウ素の損失は 0.5 % となる。その③（資料No. 330）はスパイク添加後水酸化ナトリウムとグリセリンを加え、蒸発乾固して水を除き、硫酸と 60 °C で数時間～1夜間加熱分解後、過酸化水素で有機物を分解している。③による分析結果はテフロン容器を用いる密閉分解法（60 °C および 140 °C）による結果と一致した（資料No. 130）。試料溶解時のホウ素の損失については諸説があるが^{55, 56)}、この ID-MS の場合にもこれが分析値のばらつきの主要因であった。なお、この方法による、一般の共同分析に用いられた試料分解法の評価はなされていない。

（追記）その後原研で次の検討が行われた。

低温加熱分解による硫酸溶液を 5 A 沖紙で汎過し、灰化後炭酸ナトリウムと融解してみたが、ホウ素は検出されなかった。この方法でホウ素 40 ppm を添加したハステロイ XR 中の硫酸不溶性ホウ素を検出した経験があるので、ジルカロイ中には硫酸不溶性のホウ素は存在せず、ホウ素は全部溶液化されたと考えられる。また、グリセリンを添加して 60 °C で加熱分解した場合のホウ素の損失は 0.5 % 程度であった。更に、ホウ化ジルコニウム（純度 99 %, 325 メッシュ）約 30 mg を硫酸と 90 °C 以下で約 1 日間加熱分解したところ 98 %（2 回の平均値）の回収率で溶液化できた。

7. カドミウム

10 年前の第 1 次ジルカロイ分析専門部会では、ジチゾン抽出ポーラログラフ法、直接ポーラログラフ法、ジチゾン抽出原子吸光法が提案されているが¹⁾、共同実験は行われていないし、もちろん Z 1 ~ Z 3 には表示値もない。海外にもカドミウムの表示値を付けた標準試料はない。これは、不純物としても検出されたことがないということに基づく。

しかし、カドミウムは中性子吸収断面積が大きく、被覆管材の不純物としては厳しい規格（0.5 ppm 以下）が設けられており⁵⁷⁾、その分析方法は確立されていることが望ましい。動燃、神鋼、住金から共同提案された DDTG 抽出分離原子吸光法（資料No. 12），同じくフレームレス原子吸光法（資料No. 147），イオン交換分離原子吸光法（資料No. 151），同じくフレームレス原子吸光法、直接フレームレス原子吸光法（資料No. 140）などが提案された。しかし、Z 11 ~ Z 14 では検出されなかった。

（追記） 1982 年に制定された JIS H 1671 では、イオン交換分離原子吸光法と、抽出分離原子吸光法が採用された。フレームレス原子吸光法は、高感度ではあるが、時期尚早その他の理由で見送られた。

8. ウラン

Z1～Z3の表示値決定に用いられたのは、チオシアノ酸塩TBP抽出分離・アルセナゾⅢ光度法、同・亜鉛還元法、イオン交換分離アルセナゾⅢ光度法である¹⁾。

海外では一般に固体蛍光法が用いられているが、この方法は使用する融剤や操作条件への依存性が大きく、環境、生体などの日常分析を行っている特定の分析所以外では、再現性のある結果を期待することはできない。そこで科学技術庁の環境試料分析法では、 α スペクトロメトリーとともにアルセナゾⅢ吸光光度法を採用している⁵⁸⁾。これには、ウラン(V)またはウラン(VI)を対象にするもの、強酸性またはpH領域で呈色させるものなどいろいろの提案がある。10年前の方法もそうであった¹⁾。しかし、操作の容易なのは5M過塩素酸溶液中でウラン(VI)を呈色させる方法⁵⁹⁾で、科学技術庁もこれを採用している。

ジルコニウム合金管の規格ではウランは3.5 ppm以下であるが、実材料のウラン含有率は普通は1 ppm以下である。上記の抽出分離法は操作も複雑で、この程度のウランを対象にするには確実性に欠けると判断された。イオン交換分離法もフッ化水素酸-塩酸系の陰イオン交換を用いており、鉄との分離に難があった¹⁾。

今回原研から提案された方法(資料No.164)は、フッ化水素酸-ホウ酸系の陽イオン交換とフッ化水素酸-塩酸系の陰イオン交換とを連続して行うものであるが、操作は簡単である。この方法の分離機構は次のとおりである。

ウラン(VI)は1Mフッ化水素酸-0.4Mホウ酸溶液中では、低次のフッ化物錯陽イオンを形成するのに対し、ジルコニウムはフッ化物錯陰イオンを形成するから、小形陽イオン交換カラムに流すと前者は吸着し、後者は流出する。次に1Mフッ化水素酸を流すとウラン(VI)はフッ化物錯陰イオンとなって溶離するが、10～30 μgのジルコニウムが混入するので、そのまま小形陰イオン交換カラムに流して、両者を吸着させた後、1Mフッ化水素酸-8M塩酸でジルコニウムを溶出させる。これに0.1M塩酸を流してウラン(VI)を溶離する(Table 1参照)。

ジルコニウムはウランと同様にアルセナゾⅢと反応し、前者の1 μgは後者の3.5 μgに相当する吸光度を与えるので、完全に分離する必要がある。

なお、ウランは、核拡散防止条約に基づき、昭和52年12月2日以降“国際規制物質”となつた(核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律第61条の3号及び第61条の12号)。このため、“核燃料物質使用許可”を取得していない事業所では、事前に科学技術庁原子力安全局保障措置課から“国際規制物質使用許可”を取得しなければ、いかに微量のウランでも取扱うことができなくなった(昭和52年12月以前に取得したものについては不要である)。

アルセナゾⅢ光度法をウランの定量に用いるには、検量線の作成に金属ウランまたは組成の明確なウラン化合物の少量が必要である。この共同実験でも、上記の調査や3分析所の手続き、許可取得のために1年近くの遅れを來した。

(追記) 1982年に制定されたJIS H 1672では、イオン交換分離アルセナゾⅢ光度法として上記の方法が採用されている。

9. 銅、コバルト、マンガン、鉛

今回の共同実験では、動燃、神鋼、住金から共同提案されたDDTC抽出分離原子吸光法（資料No.12）と部会長から示唆された（資料No.16）イオン交換分離原子吸光法が、同一溶液からこれら4元素の定量に用いられたので、ここにまとめて述べる。これらの方法は、共通試料について正確さの実証が行われた後、Z11～Z14の表示値決定に用いられた。

9.1 銅

Z1～Z3の表示値決定には、DDTC抽出光度法（JIS H 1667）が用いられた。今回の共同分析では10分析所で二つの分離原子吸光法が、2分析所でDDTC抽出光度法が用いられた。

抽出分離原子吸光法は、DDTCとの金属錯体をTOA-MIBKで抽出し、有機層をアセチレン-空気フレーム中に噴霧して原子吸光度を測定する方法である。TOAを加えているのは、マンガンを完全に抽出するためで、他の3元素の場合には加えなくてもよい。

イオン交換分離原子吸光法は、1Mフッ化水素酸溶液中でジルコニウムがフッ化物錯陰イオンを形成して陽イオン交換カラムに吸着されないのでに対し、前記4金属イオンが吸着されることを利用したものである。これらの溶離には4M塩酸を用いるが、小形カラムなので少量でよい（Table 1参照）。溶出液は硝酸-過塩素酸と蒸発乾固した後希硝酸溶液としてアセチレン-空気フレーム中に噴霧して原子吸光度を測定する。

9.2 コバルト

Z1～Z3の表示値決定には、1-ニトロソ-2-ナフトール抽出分離ニトロソR塩光度法（JIS H 1658）、1-ニトロソ-2-ナフトール抽出光度法¹⁾、DDTC抽出光度法¹⁾が用いられた。今回の共同分析では、銅と同じく二つの分離原子吸光法が用いられた。

9.3 マンガン

Z1～Z3には表示値がない。いずれも過ヨウ素酸酸化光度法（JIS H 1652）の定量下限（5 ppm）以下であった。原研から提案されたクペロン抽出分離オキシン抽出吸光光度法¹⁾によると、いずれも10ppm程度であることが報告されたが、共同実験は行われなかった。

その後東芝からフッ化水素酸系陽イオン交換分離過ヨウ素酸酸化光度法⁶²⁾が発表されているが、今回のイオン交換分離原子吸光法の源である。

今回の共同実験では、銅と同じく二つの分離原子吸光法が用いられた。DDTC抽出分離法については古河からマンガンの抽出が不完全であるとの意見が出された（資料No.239）。

9.4 鉛

規格値がないので、第1次ジルカロイ分析専門部会では表示値決定は行われていない。原研からポーラログラフ法が提案され、Z1、Z2が8ppmと報告されているが、共同実験は行われなかった¹⁾。

今回の共同実験では、銅と同じく二つの分離原子吸光法が用いられた。

(追記) 1984年に改正されたJIS H1654, 1657, 1658と、新しく制定されたJIS H1673にはイオン交換分離原子吸光法と抽出分離原子吸光法とが採用された。

なお、H1654には過マンガン酸光度法が、H1657にはDDTC抽出光度法が残された。また、9.3に記したマンガンのDDTC抽出分離不完全は、DDTC量を増やすことで解決された。

10. アルミニウム

Z1～Z3の表示値決定に用いられた方法は、陰イオン交換分離アルミニン光度法（JIS H1661）とクペロン抽出分離オキシン光度法¹⁾とであった。

前者は、マトリックスであるジルコニウムを吸着分離するために大形カラムを必要とし、フッ化水素酸を含む多量の流出液を蒸発濃縮し、更に水銀陰極電解で鉄、ニッケルなどを除去しなければならぬ不便があった。後者も、ジルコニウムなどをクペロソークロロホルムで、更にクロムを2-メチルオキシン-クロロホルムで抽出除去するので、それほど便利でもない。

その後東芝から、硫酸系の陽イオン交換分離を行う方法が発表された⁶³⁾。この方法は、試料をフッ化水素酸-硫酸で分解後白煙処理し、1N硫酸溶液として小形陽イオン交換カラムに流し、1N硫酸で洗ってジルコニウムを流出させ、1.5N塩酸で鉄、ニッケルなどを溶離した後1.4Nフッ化水素酸でアルミニウムを溶離するものである。なお、定量は硫酸白煙処理後オキシン抽出光度法で行っている。

今回の共同実験では、日鉱で陰イオン交換原子吸光法が、東芝で陽イオン交換（硫酸系）-ICP発光法（資料No.327）が用いられたほかは、ホウフッ化水素酸系陽イオン交換分離後にフレームレス原子吸光法（資料No.299）、ICP発光法（資料No.304）、オキシン抽出光度法⁶⁴⁾が用いられた。

フッ化水素酸-ホウ酸系陽イオン交換分離法は、新しく原研で開発されたもので、オキシン抽出光度法との組合せとして提案された（資料No.214）。この分離法は、0.2MHF-0.65MH₃BO₃溶液中でアルミニウムがフッ化物陽イオン錯体を形成するのに対してジルコニウムがフッ化物陰イオン錯体を形成することに基づく。小形陽イオン交換カラムに吸着させてジルコニウムから分離したアルミニウムは0.1Mフッ化水素酸で溶離できる。しかし、一部のジルコニウムがカラム中に残ってアルミニウムに随伴するため、陰イオン交換カラムでこれを除く必要があった（資料No.248）。なお、原研提案のオキシン抽出光度法は、フルオロホウ酸を含む溶出液を蒸発濃縮することなく2%オキシン溶液を加え、pH9.6～10.6でクロロホルムに抽出して光度定量するものであった。

この方法をそのまま用いたのは2分析所のみで、4分析所がフレームレス原子吸光法を、3分析所がICP発光法を用いた。これは陽イオン交換分離のみでよいという便利さのためであるが、定量前にフッ化水素酸を除く必要があり、蒸発乾固、過塩素酸-硫酸白煙処理などの異った操作が行われている。

また、東芝は以前の方法を、硫酸-フッ化水素酸で分解後ホウ酸と水を加え、陽イオン交換を行ってジルコニウムを除き、直ちにフッ化水素酸でアルミニウムを溶離した後、過塩素酸-硫酸と白煙処理し、ICP発光法で定量するように変更している。

いずれにしても、微量アルミニウムの定量では、空試験値を低く、一定にすることが肝要であるが、アルミニウムは地球上で最多量に存在する金属元素であり、しかも広く分布しているので、試薬、雰囲気からの汚染には特に注意しなければならない。この意味からは、できるだけ操作が簡単で、試薬も少ないものが望ましい。

これらを考慮すると、原研提案法も汚染防止まで盛り込んだ protocol 1 ではなく、各分析所の機器定量法も細部の条件については吟味不十分である。しかし、各分析所の事情もあり、これ以上の検討は行われなかった。

(追記) 改正される JIS H1661 では、フッ化水素酸一ホウ酸系陽イオン交換法によるイオン交換分離オキシン抽出光度法と、イオン交換分離 ICP 発光法とが採用される予定である。される予定である。

11. チタン

Z1～Z3 の表示値決定に用いられた方法は、スルホサリチル酸光度法 (JIS H1662) とチオシアン酸塩・TOPO 抽出光度法¹⁾ とであった。

前者は、濃硫酸溶液中で呈色させなければならない不便があるが、今回の共同実験でも 3 分析所で用いられた。後者は、感度が高い点が優れているが、今回は 2 分析所のみで用いられた。

この他に、耐熱合金に利用されたジアンチピリルメタン (DAM) 光度法が話題になったが、ジルコニウムの妨害があるので、分離の必要があるとされた。原研では、フッ化水素酸一ホウ酸系陽イオン交換による分離と組み合わせて、アルミニウムとの逐次定量を行う方法を提案した(資料 No. 214)。

0.2 M フッ化水素酸 - 0.65 M ホウ酸溶液から小形陽イオン交換カラムにチタンなどを吸着させてジルコニウムと分離し、0.5 M フッ化水素酸 - 0.4 M ホウ酸でチタンを溶離した後 0.1M フッ化水素酸 - 0.1 M 塩酸でアルミニウムを溶離する。チタンは、過塩素酸一硫酸処理後 DAM 光度法で定量する。

この方法は 5 分析所で用いられ、1 分析所は分離を同法で行った後 ICP 発光法を用いた。

(追記) 改正される JIS H1662 では、イオン交換分離 DAM 光度法と、チオシアン酸塩・TOPO 抽出光度法が採用される予定である。

12. ケイ素

Z1～Z3 の表示値決定に用いられたモリブデン青光度法 (JIS H 1660) では、ケイ素量の多い場合には 650 nm での吸光度を測定する便法が行われていたが、820 nm の場合の定量値と差のあることが JNF から報告された(資料 No. 196)。このことは神鋼(資料 No. 250), 東芝(資料 No. 281), 原研(資料 No. 309), 住金(資料 No. 329) でも確認された。しかし、ジルコニウムが共存すると、共存しない場合に比べて 820 nm では -5 %, 650 nm では +20 % の差があることが分かった(資料 No. 309)。

820 nm で吸光度を測定すれば、実用的にはジルコニウムの影響は問題にはならないが、分析

化学的には対策を講ずることが望ましい。

東芝では、フッ化物イオンのマスキングに塩化アルミニウムを用いると、上記の差がそれぞれ -0.6% , $+2\%$ と小さくなることを報告したが、ケイ素含有率の低い塩化アルミニウムの入手はかなり難しい。ジルコニウムとの分離も難しいので、試料と同量のジルコニウムを共存させて検量線を作成するか、850 nm以上の波長で吸光度を測定することも考えられた(資料No.250, No.329)。その後原研で詳しい検討が行われ、ジルコニウム共存(0.2~2 mg)の影響は一定であることが報告された(資料No.309)。

(追記) 改正されたJIS H1660では、ジルコニウム5 mgを共存させて検量線を作成することに変更された。

13. モリブデン、タンクステン

13.1 モリブデン

Z1~Z3の表示値決定には、オキシン抽出光度法、チオシアノ酸抽出光度法、ジチオール抽出光度法などが用いられた。¹⁾

今回の共同実験でも、共通試料には前二者が用いられたが、Z11~Z14には後者も用いられた。

13.2 タングステン

Z1~Z3の表示値決定には、チオシアノ酸抽出光度法(JIS H1666)とジチオール抽出光度法¹⁾が用いられた。

今回は動燃、神鋼、住金から共同提案されたチオシアノ酸抽出光度法(資料No.14, No.285)が代わって用いられた。JIS法との主な違いは還元剤として三塩化チタンを用いることである。Z11~Z14の共同分析では、ジチオール抽出光度法も用いられた。

Table 1 Distribution coefficient of metal ions for ion exchange resin used (K_d)

Metal	Cation exchange						Anion exchange			
	1M HF- 0.4M H ₃ BO	0.2M HF- 0.25M H ₃ BO ₃	1M HF- 0.4M H ₃ BO ₃	1M HF 0.5M H ₃ BO ₃	4M HCl	1M HCl	1M HF	6M HCl	0.1M HCl	1M HF- 8M HCl
Zr (IV)	4	10	6	3		$\sim 10^3$	<6	<1	<1	
Sn (IV)	2	7	5	3		$\sim 10^3$	$\sim 10^4$	~ 100		
Ti (IV)	4	77	9	3		$\sim 10^3$	<1	<1		
Al (III)	42	580	130	6		30	<1	<1		
U (VI)	159	2.1×10^3	497	8		~ 500	10^3	~ 10	~ 500	
Fe (III)	750	$>3 \times 10^3$	1.1×10^3	5		~ 10				
Cr (III)	1.4×10^3	$>5 \times 10^3$	$>5 \times 10^3$	11						
Ni (II)	$>5 \times 10^3$	$>5 \times 10^3$	2.0×10^3		70	3				
Cd (II)	$>5 \times 10^3$	$>5 \times 10^3$	2.4×10^3		7					
Co (II)	$>5 \times 10^3$	$>5 \times 10^3$	3.2×10^3							
Mn (II)	$>5 \times 10^3$	$>5 \times 10^3$	2.1×10^3							
Cu (II)	$>5 \times 10^3$	$>5 \times 10^3$	1.8×10^3							

 K_d = Metal ion in lg resin/ml. solution

IV. 分析結果及びその評価

ハフニウム以外の 16 元素の表示値は参加 13 分析所間の共同分析結果から決定したが、これらはいわゆる "consensus value" ではなく、現時点における最良の分析値といえる。

共同分析は、Ⅱ章の 1 で述べた方式に従い、共通試料の分析を通して、方法に系統誤差のないことを確かめるとともに練習を行い、習熟度が十分高まった時機をみはからって実施した。方法の由来あるいは系統誤差要因の有無の追求に関しては、Ⅲ章で各元素ごとに記述した。

共同分析で習熟度を重視したのは、分析値は方法以上に分析者の質や習熟度に左右される、という当委員会の永年の経験から得た認識に基づくが、今回は更に次のような事情が背景にあった。

新たに標準試料の表示値を決めるには、重量・容量・吸光光度法のような絶対法（自ら検量できるという意味）によらなければならないが、第 1 次ジルカロイ分析専門部会で機器分析用標準試料 Z1～Z3 が作製されて以来、日常分析の主体は蛍光 X 線法になり（主成分 4 元素）、絶対法が用いられるることは稀になった。1960 年代には JIS（主として絶対法）制定のための共同実験があったが、それも 1971 年以降は皆無であった。標準試料の作製は、機器分析を隆盛にする反面このような化学的手法に伴う化学的素養や基礎分析技術を衰退させることは早くから予測されていた。第 1 次ジルカロイ分析専門部会は 1971 年その終結に当たり、最高に達したジルカロイ分析技術を将来に伝え残す "技術の伝説" として、Z8, Z9 を作製し、主として主成分元素につき表示値を決める共同分析を行った。

このような状況を経て第 2 次ジルカロイ分析専門部会が発足した当時、分析技術レベルの低下は予想以上に大きかった。同一分析者でも 10 年近い空白を埋めて回復することは容易でなかったが（特にスズの滴定法），この間多くの分析所では未経験の分析者に替わっており、したがって安易に共同分析に踏み切ることはできなかった。

このような習熟度を数値化して見極めることは、むずかしいが比較的操作の簡単な方法では全ての分析値のばらつきの度合を指標にすることことができた。例えば、1,10-フェナントロリン光度法による鉄の定量では、変動係数は明らかに習熟度との相関性を示している。即ち、1964 年に制定された JIS 法で 1968 年に当委員会が初めて共同分析を行ったとき Z1 の変動係数は 2.9 % もあったが、翌年の Z2 及び Z3 の分析では 1.7 及び 1.8 %、また 1971 年の Z8 及び Z9 では 1.3 及び 1.5 % と、これ以上を望むことが難しいレベルまで確実に向上した。このように分析値の精度は方法以上に習熟度に左右されるものであり、正確な分析値を得るには、まず練習に努めてばらつきを小さくしなければならないことが分かった。

第 2 次ジルカロイ分析専門部会では、まず主成分 4 元素定量法の練習を行い、不純物元素については、主成分元素の表示値決定後に逐次着手することにした。

Z11～Z14 は、Z1～Z3 の更新試料であり、今までに経験したことのない問題が生じた。すなわち、更新試料である以上、その表示値は当然旧試料のそれと比較される。全く独立に分析した新旧試料間に整合性があればよいが、少しでもくい違いがあれば、どちらが正しいのか結着をつけねばならなくなる。新旧試料間を結ぶものは蛍光 X 線法である。この方法は、主成分 4 元素

に限っては絶対法と同等以上の精度を持つので、もし旧試料を標準にしてZ11～Z14の主成分4元素を定量すれば、その値はZ1～Z3当時の絶対法の技術をほぼ正確に伝えているものと考えられる。第2次専門部会では、まず蛍光X線法によるZ11～Z14の共同分析（Z1～Z3を標準に）を、『分析値のトランスファ（移しかえ）』と称して実施し、この結果から主成分4元素の『仮表示値』を付けて新試料の頒布を始めた。この蛍光X線法共同実験については別にとりまとめる。このように、表示値を決める共同分析を行ったときには既に主成分4元素の『仮表示値』が存在しており、結果は直ちにこれと比較吟味された。他の不純物元素については、明らかに旧試料分析当時の分析方法に問題があり、また蛍光X線法にも多くの問題があったので、このような比較吟味はなされなかった。

以下、分析実施順に、結果とその評価を記す。

1. スズ、鉄、ニッケル、クロム

1.1 概況

1979年6月第5回専門部会で、クロムを除く主成分3元素については全所の態勢が整い、分析技術は満足すべきレベルに達したと判断して共同分析に踏み切った。第6回部会（9月）から分析結果の評価を始め、5回の部会討議を経て翌年5月第10回専門部会でようやく表示値案を取りまとめることができた。このように共同分析から表示値決定までが長引いたのは、旧試料との若干のくい違いを吟味し、『真値』の追求を行ったためである。

クロムについては、2社のジフェニルカルバジド試供品及び鉄の妨害についての検討評価に手間取ったが、1980年初めに共同分析を実施し、第9、第10回専門部会で結果の評価を行って表示値案を取りまとめた。

1.1.1 試料

練習用共通試料には各所手持ちのZ8、Z9が、それぞれA、B試料として用いられた。

Z11～Z14分析試料は、主成分4元素用として、ターニング試料20gずつが原研から各所に配布され、各所はこれを更にこまかく切断、混合して用いた。ターニング試料は、頒布区域内のディスク切削時に生じたもので、各所に無償頒布したディスクにできるだけ隣接する部分が当てられた（Fig. 6, Table 2参照）。頒布ディスクの選定の詳細は他³⁾に譲るが、主成分4元素とハフニウムの含量とが均一な部分として、Z11は61個（No.30～No.90）、Z12は61個（No.70～No.130）、Z13は50個（No.1～No.50）、Z14は61個（No.89～No.150）が選ばれた。

1.1.2 『仮表示値』

当委員会では作製されたZ11～Z14をいち早く利用するため1979年3月『仮表示値』を決定し、同年6月には英文の保証書も作成された。

スズ、鉄、ニッケル、クロムの分析値はZ1～Z3を標準にして蛍光X線法の共同実験で得たものであり、これらは旧試料（Z1～Z3）分析当時の分析技術を反映するもので、今回の共同分析結果もこれと比較して論議することができた。ハフニウムについては2.2を参照されたい。

1.2 スズ

1.2.1 Z1～Z3の表示値とのくい違い

滴定法と光度法によるZ11～Z14の共同分析結果が得られると直ちに“仮表示値”と比較された。同時に分析したZ8, Z9の分析値がその表示値と非常によく一致しているにもかかわらず(Table 3), Table 4に示すように若干高目の値が得られた(最大1%程度)。1.1.2で述べたように仮表示値はZ1～Z3の共同分析結果を反映するもので、1967年当時の分析技術を考えればこれだけでは問題にならなかったが、東理大の精密電量法による分析値よりもやや高目であったことから、真値を求めるため以後8か月にわたってくい違いの原因が追求された。

くい違いは微小であり、検討の結果も大きな変化はなかったが、その過程で滴定方法の問題点を発見するなど多くの成果や教訓を得るとともに、合理的に表示値を決めることができた。

1.2.2 くい違いの原因追求

まず、考えられる分析値の誤差要因が指摘され、これに基づき分析値の背景を調査するとともに、原研を中心に実験による検討も行われた。これらには、全分析値にまたがる系統的なものと特定分析所個別のもの(全試料に共通するかけ離れた値)とがあった。以下、これらを列挙する。

1) 標準スズ溶液調製時のスズの損失

この問題についてはⅢ章の1に記した。

2) 滴定法におけるスズの還元

スズの還元に1分析所は鉛を用いたが、その他の分析所はアルミニウムを用いているので問題はない。鉛を用いた分析所の値は後にアルミニウムを用いた値に訂正された。

3) 試料量の不適正

Z11～Z14は機器分析の検量線作成用試料であり、そのため含有率がまちまちであるので、精度よく定量するには含有率に適応した試料の採取が必要である。材料規格範囲内のスズを対象とするJIS法に従って一定量の試料を取ったため、含有率の低いZ12とZ14では有効数字3ヶタしか得られない分析値がいくつかあった。しかし、これは4試料に共通する系統的誤差要因ではない。

4) 滴定法の空試験値

この問題についてはⅢ章の1に記した。

5) 他元素の妨害

Z11～Z14には、一般には存在しないような元素が添加されている。このため、予期せぬ妨害に基づく系統誤差が得られているのではないかと考えられた。調査の結果、オキシン法によるZ12の分析値に問題があることが分かった。モリブデンはこの方法における唯一の妨害元素であり、JISにはその除去操作も示されているが、一般にジルコニウム及びジルカロイには実在しないので、全所がこの操作を省略していた。原研で検討した結果、Z12には46ppmのモリブデンが存在し、除去操作を行わないときは0.5%の正誤差を与えることが分かった。この誤差はモリブデン量に正比例するので、再分析は行わず、全分析値を補正した。

なお、この際旧試料のZ2(1.54%スズ)に90ppmのモリブデンが含まれており、これを除かないときは0.7%の高値を得るはずであることが分かった。当時も今回同様除去操作を行っておらず、その分析結果¹⁾もこれを裏付けている。

規格外標準試料の分析は全く油断できない。

6) 初歩的ミス

5 分析所の値は全試料を通してかけ離れていたがその原因是計算の誤り、スズ還元法の違い 1, 古い試薬を用いたもの 1, 方法に対する習熟不足 1 であった。

7) 分析試料の均一性

共同分析に用いた試料は分析所ごとに採取場所が異なるので、試料の不均一による分析値のばらつきも考えられる。蛍光X線法による均一度試験結果³⁾によれば、Z12の0.92～0.94%が最大の差で、これ以外に問題になるような試料はない。全分析値を試料位置と対比して点検したが、相関性はなかった。

8) Z1～Z3 の問題点

『仮表示値』は、Z1～Z3を標準にして蛍光X線法で得たものなので、この値には当時の分析値の正否が含まれているはずである。

Z1の分析は1967年に行われ、翌年Z2, Z3の分析が行われた。旧JIS滴定法(1964年度制定)の負誤差要因(約5%)が取り除かれて修正案ができたばかりであったが、Z1の分析値は当時からなお若干低目ではないかと思われるふしが幾つかあった^{21) 22)}。表示値2.13%は共同分析結果から決められたが、蛍光X線法によるNBS SRMsとの整合性からも『真値』は2.14～2.15%ではないかと考えられていた。

この差は、蛍光X線法によるZ11～Z14への値の移しかえにおいて特に含有率の高いほうで影響を及ぼす。例えばZ1を2.15%とするとZ11は1.82%が1.83%となるが、Z3の表示値0.87%を、東理大の精密電量法による分析値0.88%²²⁾に変えて、Z14の値が小数点以下3桁目で2高くなるのが最大の変化で、問題にならない。Ⅲ章の1に記したように、1971年に改正されたJIS法には過大の空試験値による負誤差要因があったのでZ1～Z3の滴定法による分析値が低目であることはうなづけることである。

1.2.3 表示値の決定

スズの表示値決定が難航した理由は、結果論ではあるが、方法の吟味不十分と練習不足であり、それは処方(protocol)を作成しなかったことによる。処方を作成すれば、本番になって方法の問題が出てくることはなかったであろう。目標(ゴール)を最初に設定しなかったことも理由の一つであろうが、蛍光X線法の精度が表示値決定に用いた方法の精度と同程度である以上、これもむずかしい。

1.2.2に記したような初歩的ミスによる分析値の変更が続出したので一時は全体の再分析も考えられたが、予見を与えた上で再分析は『真値』の追求にはならないので、5分析所の再分析・再計算値を容認した上で、1980年初め表示値の決定の仕方について次のような方針を立てた。

表示値は、共同分析結果(滴定法と光度法)と東理大の精密電量法による分析結果(Tables 5, 6)を基に、蛍光X線法共同実験による旧試料(Z1～Z3)やNBS SRMsとの整合性の検討結果をも吟味して決定する。

この時点ではD法という言葉は知られていないかったが、『表示値決定に用いる方法はempiricalな要素の度合で質的グレードをつけて評価しなければならない』として、東理大の精密電量

法の値は別格に取扱って共同分析値と同等に評価した。

上記の方針に従い次のとおり表示値を決定した。

1) 共同分析平均値と精密電量法の結果から、Z11を1.83%，Z12を0.92%，Z14を0.47%とした。

Z13は、共同分析値が1.49%，精密電量法の値が1.47%と差があった。Z11，Z12，Z14の値で作成した蛍光X線法（共同実験）の検量線からZ13の値を求めたところ1.48%が最も妥当であるという結果を得た。

2) 更に、Z1～Z3及びNBS 1213～1215との整合性が蛍光X線法による共同実験で調べられた。Table 7に示すように、旧試料のZ1とZ3の表示値は今回の分析値よりやや低目で、Z2の表示値はやや高い。前者は当時の滴定法の負誤差要因を、後者はオキシン法の正誤差要因（モリブデン共存による）を反映しているものと考えられ、納得できる。NBS 3試料は1960年代に作製されたものであるが、その表示値は今回の分析値と全くよく一致しており、NBSのキャンペーンの通り、異なる測定体系間でも、それぞれが正確な分析を行えばcompatibilityは得られるこことを実証するものであった。

1.3 鉄

共同分析結果は、1分析所が検量線を作成し直して（1年前に作成したもの用いていた）再計算した以外には変更はなかった。Table 8に全分析値を、Table 9にそのまとめを示す。同時に分析したZ8, Z9の結果は、平均値も、相対標準偏差も1969年当時のものと全く一致していた。これに対し、Z11～Z14の平均値は、Z1～Z3を標準にした蛍光X線法分析値（仮表示値）よりいずれもやや高く、Z1～Z3当時の分析と蛍光X線分析及び今回の分析との間に何らかの系統的な差があると考えられるが、差は微小であり（1%以下），共同分析結果の平均値を表示値とすることになった。

蛍光X線法共同実験で、この表示値を用いて検量線を作成したが、直線性は満足すべきものであった。

また、蛍光X線法共同実験により旧試料（Z1～Z3）ならびにNBS SRMsとの整合性を調べた。その結果をTable 10に示す。Z1～Z3とは全くよく一致しており、また前記の仮表示値との比較のような系統的なくい違いはみられなかった。旧試料の分析に用いた分析方法と今回の方法とは全く同じもので、何らの問題点も指摘されていないので、分析値の移しかえ上の問題と思われる（Z1～Z3試料で検量）。NBSのディスク状3試料（SRM 1213～1215）の表示値の保証は有効数字3桁目が±5なので厳密には比較できないが、よく一致している。ただし、1215の0.25%と0.249%とは有意の差であるが、これだけがくい違っているので、NBSのこの表示値そのものに問題があると思われる。NBS 1234～1239の参考値はこれを作製した米国のメーカー分析値でNBSの保証はないが、メーカーの分析技術レベルを知ることができる。あまりよい一致が得られなかつたので、後口2分析所がNBSから送られたチップ状“composite sample”で分析してみたところ蛍光X線法分析値（JAERI-Z11～Z14の表示値基準）と非常によく一致する結果を得た。

このような他試料との比較からも、共同分析結果から決定したZ11～Z14表示値は必要にして

十分な“真値”といえる。

1.4 ニッケル

ニッケルの共同分析はスズ、鉄とともに行われたが、ニッケルの分析結果には特に問題はなかった。

Table 11に全分析値を示す。ジメチルグリオキシムを用いる水相呈色光度法（5分析所）と抽出光度法（7分析所）の2法が用いられたが、両者間に有意差はなかった。ニッケルが添加されていないZ14の分析値はばらついたが、10ppm以下と判定された。

分析結果をまとめた結果をTable 12に示す。同時に分析したZ8, Z9の分析値は、表示値を決めた1969年の分析値と非常によく一致している。また、Z11～Z14分析値は、仮表示値（蛍光X線法分析値即ちZ1～Z3分析値）ともよく一致している。

Z11～Z13の分析値を基準に、蛍光X線法共同実験で旧試料（Z1～Z3）並びにNBS SRMsとの整合性を調べた結果をTable 13に示す。NBS 1215以外は非常によく一致しており、NBS 1215もその保証範囲（最後の桁が±5）を越えるくらい違いではない。NBSのSRM 1234～9のニッケル含有率は低く、蛍光X線法による比較はできなかつたが、別に2分析所が分析したところ、ほぼ参考値と一致する結果を得た。

これら他試料との比較からも共同分析結果は妥当であり、全平均値を表示値とした。

1.5 クロム

1.5.1 分析態勢の整備

ジルコニウム及びジルコニウム合金中のクロム定量方法（JIS）にはジフェニルカルバジド光度法が用いられている。この方法は最も一般的な光度法であるがⅢ章の4で述べたような事情があり、スズ、鉄、ニッケルと同時に行う予定だった共同分析を遅らせ、高純度試薬の供給を待つことになった。

1979年春、東京化成から試供品が提供され、7分析所が試用してみた結果はⅢ章の4に記したものとおりだったので純品を用い、実試料（Z8, Z9）の分析を通して全所で検討してみることにし、メーカーの試薬供給態勢の整備を待った。

1979年秋、和光純薬からも試作品の提供があり、5分析所が前記と同様の検討を行つたが、東京化成試供品と全く同じ結果しか得られず、鉄の妨害軽減については結論が得られなかつた。この点に期待をかけて純品の供給を待つのであったが、結局はたとえ純品を用いるにせよZ11～14の分析では何らかの鉄対策を講じる必要のあることがわかつた。

1980年初め、純試薬が“クロム定量用”として従来品とは別に、約3倍の価格で頒布され始めた。第8回専門部会（2月）では分析方法の詳細がかためられ、全所が和光純薬の試供品を用いることになった。

1.5.2 共同分析

1.5.1の検討結果から方法を二つに絞り、各方法の詳細な処方を盛り込んだ実験要領を作成し、これに基づき1980年初め共同分析を実施した。このように処方まで取決めたのは現行JISに不

備のあることと、先に行ったスズ共同分析結果の評価が難航したことによる。

2方法による全分析結果をTable 14に、これを取りまとめた結果をTable 15に示す。この結果は次のように評価された。①2方法間に差は認められない、②6試料(Z11～Z14, Z8, Z9)に共通する偏りのある分析所はない、③全分析所のばらつきは小さく(変動係数1～3%)、系統誤差とみられるようなどび離れた値もない、④Z8, Z9の各平均値は各表示値と全く一致しているが、Z11～Z14の各平均値はいずれもZ1～Z3からの移しかえ値(蛍光X線法共同分析による仮表示値)よりは若干低い、⑤補償法(10分析所)では最高400 μg まで鉄を共存させて検量線を作成したが(Z12),鉄の影響の有無については結果が二分される、⑥検量線の勾配が若干低い4分析所も、分析値は他と変わらない。

このように好結果を得たのは、前記のように処方を統一したことにもよるが、鉄の影響の検討を通して各所とも練習量が十分となつたことにもよると考えられる。

Z11～Z14分析結果の各平均値が蛍光X線法で検討され、検量線の直線性は満足すべきものであったので、これを表示値とすることになった。

旧試料(Z1～Z3)ならびにNBS SRMs(1213～1215)との整合性を調べた結果は(Z11～Z15を標準にした蛍光X線法による分析), Table 16に示すように、ほぼ満足すべきものであった。

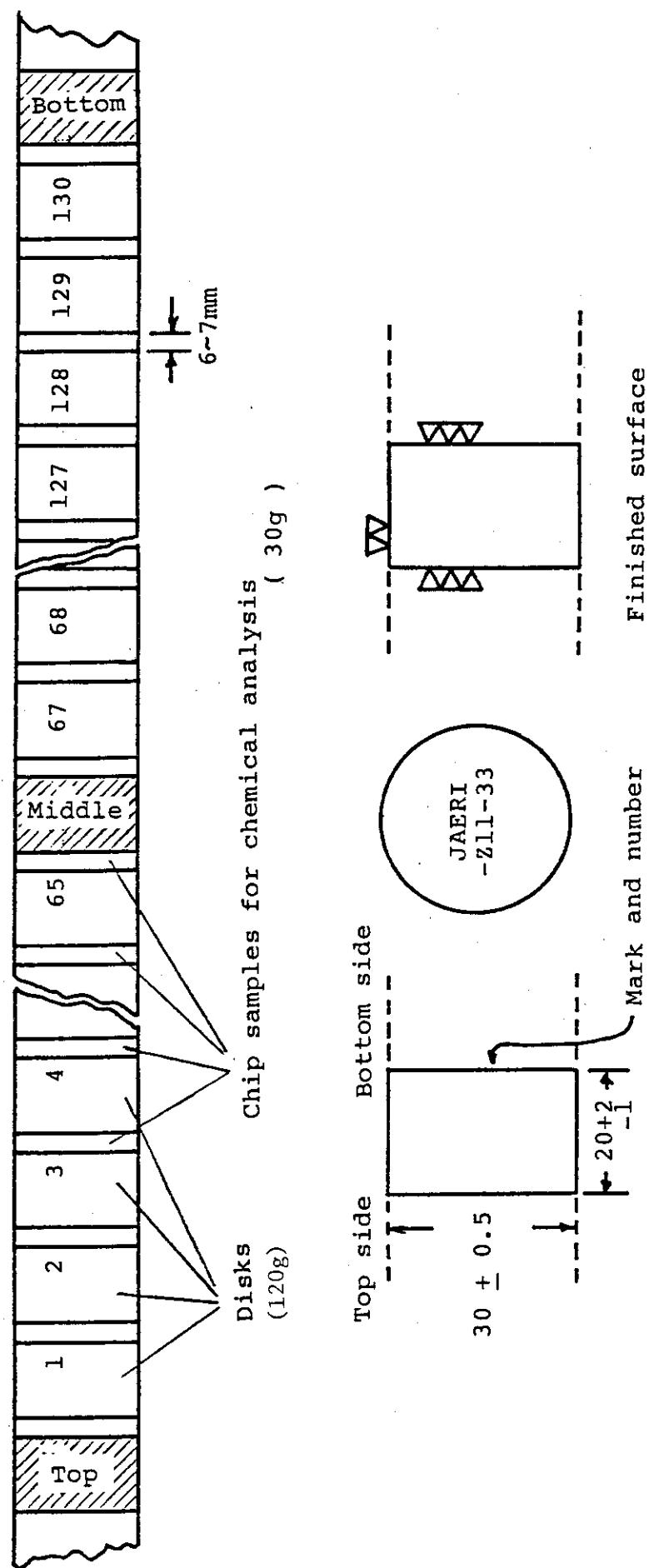


Fig. 6 Preparation of disc and chip samples

Table 2 Position number of sample used
for collaborative analysis

Lab.	Z11	Z12	Z13	Z14
a	60	78	22	143
b	68	80	19	93
c	74	118	36	119
d	32	100	13	130
e	48	110	29	95
f	40	86	32	140
g	83	83	4	103
h	37	114	26	126
i	80	127	15	146
j	53	72	48	98
k	44	104	39	115
l	86	93	42	135
m	73	122	9	110

Table 3 Comparison of tin values in JAERI-Z8 and Z9* with that obtained
in 1969 by collaborative work

	In 1969				In 1979			
	Z8		Z9		Z8		Z9	
	Titrimetry	Photometry	Titrimetry	Photometry	Titrimetry	Photometry	Titrimetry	Photometry
Collaborative work	\bar{x} , %	1.45 ₈	1.46 ₆	1.46 ₂	1.46 ₄	1.46 ₈	1.46 ₄	1.46 ₄
	σ , %	0.01 ₄	0.01 ₆	0.00 ₆	0.01 ₂	0.00 ₅	0.00 ₅	0.02 ₀
	C.V.%	1.0	1.1	0.4	0.8	0.3	0.3	1.4
	R, %	0.05	0.07	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06
N		14	14	8	4	8	8	4
n		28	28	16	8	16	8	8
Precise coulometry*, %	—	—	—	1.45 ₄	1.45 ₃ , 1.45 ₅ ,	1.46 ₃	1.45 ₅ ,	1.46 ₀

JAERI-Z8 and Z9 are chip samples and called "canned technique" for chemical analysis.

* By Science University of Tokyo.

Table 4 Comparison of the first result of collaborative analysis for tin in JAERI-Z11 to Z14 with other values

Method	Z11	Z12	Z13	Z14	Z8	Z9	% Sn
Titrimetry and photometry (13 labs, n=26)	1.84 ₆	0.928	1.49 ₁	0.478	1.45 ₇	1.45 ₄	
Coulometry (1 lab. n=2)	1.830	0.924	1.472	0.474	1.452	1.459	
X-ray fluorescence method* (provisional value in 1979)	1.82	0.92	1.48	0.47			
Titrimetry and photometry (certified value in 1971)					1.45 ₈ (1.46)	1.46 ₆ (1.47)	

* Transfer of the certified value of old CRMs JAERI-Z1 to Z3

Table 5 Final analytical result for tin in JAERI-Z11 to Z14

	Titrimetry						8-Quinolinol extrn.-photometry				% Sn		
	a	b	c	d	e	h	j	k	l	f	i	j	m
Z11	1.84	1.85	1.85	1.85	1.85	1.83	1.82	1.83	1.84	1.86	1.83	1.84	1.830
	1.84	1.85	1.86	1.85	1.85	1.82	1.82	1.83	1.84	1.85	1.84	1.84	1.831
Z12	0.939	0.923	0.937	0.916	0.902	0.933	0.917	0.920	0.910	0.939	0.930	0.943	0.937
	0.939	0.922	0.932	0.920	0.900	0.920	0.907	0.918	0.904	0.931	0.948	0.940	0.941
Z13	1.47	1.50	1.49	1.50	1.50	1.47	1.48	1.49	1.49	1.50	1.50	1.49	1.50
	1.46	1.50	1.51	1.49	1.48	1.48	1.49	1.49	1.49	1.50	1.49	1.51	1.471
Z14	0.459	0.481	0.479	0.455	0.461	0.476	0.482	0.484	0.479	0.494	0.474	0.475	0.475
	0.447	0.487	0.471	0.454	0.454	0.460	0.471	0.475	0.478	0.474	0.479	0.478	0.474
Z8	1.47	—	1.46	1.46	1.46	1.44	1.46	1.46	1.47	1.48	1.46	1.46	1.454
	1.47	—	1.47	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.47	1.48	1.46	1.45	1.449
Z9	1.47	1.47	—	1.47	1.47	1.46	1.47	1.46	1.46	1.49	1.47	1.46	1.463
	1.47	1.48	—	1.46	1.47	1.46	1.47	1.47	1.47	1.49	1.43	1.45	1.455

Table 6 Summary of final analytical result for tin in JAERI-Z11 to Z14

Collaborative work	Z11			Z12			Z13			Z14		
	Titr.	Photo.										
\bar{x} , %	1.839	1.843	0.920	0.939	1.488	1.492	0.471	0.473				
σ , %	0.013	0.011	0.012	0.006	0.012	0.008	0.012	0.008	0.012	0.008		
C.V.%	0.7	1.7	1.3	0.6	0.8	0.5	2.5	1.7				
R, %	0.045	0.030	0.035	0.017	0.044	0.021	0.031	0.011				
N	9	4	9	4	9	4	9	4	9	4		
n	18	8	18	8	18	8	18	8	18	8		
Precise coulometry, %	1.830		0.924		1.473		0.475					
	1.831		0.925		1.471		0.473					

Table 7 Harmony of the certified value for tin in JAERI-Z11 to Z14
with that of old CRMs and NBS SRMs

	Old CRM	NBS SRM	% Sn	
	Certified (1967-1969)	Determined*	Certified by NBS	Determined*
Z1	2.13	2.13 ₉	1213	1.76
Z2	1.54	1.53 ₂	1214	1.60
Z3	0.87	0.87 ₆	1215	0.95
				0.94 ₆

* Collaborative experiment by X-ray fluorescence method (5 labs.)
using JAERI-Z11 to Z14 (Z11: 1.83%, Z12: 0.92%, Z13: 1.48%,
Z14: 0.47%) as a reference.

Table 8 Result of collaborative analysis for iron in JAERI-Z11 to Z14

	Laboratory											% Fe
	a	b	c	d	f	g	h	i	j	k	l	m
Z11	0.206	0.207	0.210	0.204	0.206	0.204	0.203	0.210	0.206	0.215	0.216	0.209
	0.208	0.211	0.206	0.206	0.209	0.206	0.208	0.212	0.205	0.215	0.217	0.210
Z12	0.127	0.131	0.123	0.135	0.129	0.135	0.123	0.130	0.132	0.132	0.133	0.130
	0.129	0.131	0.123	0.133	0.129	0.133	0.126	0.132	0.131	0.131	0.134	0.125
Z13	0.133	0.134	0.133	0.136	0.138	0.136	0.134	0.137	0.137	0.142	0.138	0.136
	0.133	0.135	0.135	0.133	0.135	0.133	0.136	0.138	0.136	0.141	0.142	0.140
Z14	0.094	0.091	0.094	0.093	0.093	0.093	0.093	0.091	0.093	0.094	0.091	0.094
	0.093	0.092	0.095	0.093	0.092	0.093	0.094	0.092	0.093	0.096	0.096	0.094
Z8	0.148	—	0.149	0.150	0.150	0.148	0.146	0.152	0.149	0.149	0.150	0.152
	0.149	—	0.147	0.150	0.148	0.149	0.150	0.145	0.148	0.148	0.154	0.152
Z9	0.146	0.147	—	0.149	0.148	0.149	0.150	0.149	0.148	0.149	0.147	0.150
	0.147	0.147	—	0.148	0.149	0.147	0.148	0.149	0.147	0.148	0.151	0.147

Method used: ① 1, 10-Phenanthroline photometry; a, b, c, d, f, g, i, j, k, l, m.
 ② Thiocyanate photometry; h.

Table 9 Summary of analytical result for iron in JAERI-Z11 to Z14

	Z11	Z12	Z13	Z14	Z8	Z9
\bar{x} , %	0.209	0.129	0.136	0.093	0.149	0.148
σ , %	0.004	0.003	0.003	0.001	0.002	0.001
Collaborative analysis	C.V.%	1.9	2.3	2.2	1.1	1.3
	R, %	0.013	0.012	0.009	0.005	0.009
	N	12	12	12	12	11
	n	24	24	24	24	22
Provisional value*	0.211	0.131	0.137	0.095		
Analytical value in 1969	\bar{x} , %				0.149	0.148
	σ , %				0.002	0.001
	R, %				0.009	0.005

* Transfer of the certified value of CRMs JAERI-Z1 (0.073%), Z2 (0.151%) and Z3 (0.209%) as a reference by collaborative experiment using X-ray fluorescence method using.

Table 10 Harmony of the certified value for iron in JAERI-Z11 to Z14 with that of old CRMs and NBS SRMs

	Old CRM	Determined by X.F.*	NBS value	Certified value	Determined by X.F.*	Determined by photometric method (N=2)	% Fe
Z1	0.073	0.072 ₉	1213	0.06 ₈	0.068		
Z2	0.151	0.150 ₄	1214	0.067	0.066		
Z3	0.209	0.210 ₉	1215	0.25 ₉	0.249		
			1234	(0.0240)	0.0307**	0.0291	
			1235	(0.0850)	0.0793**	0.0770	
			1236	(0.1700)	0.168	0.166	
			1237	(0.1650)	0.167	0.168	
			1238	(0.2500)	0.278**	0.292	
			1239	(0.2300)	0.233**	0.236	

* Collaborative experiment by X-ray fluorescence method (N=5) using JAERI-Z11 to Z14 as a reference.

** Extrapolation.

Figure in parenthesis is information only (not certified).

Table 11 Result of collaborative analysis for nickel in JAERI-Z11 to Z14

	Laboratory											
	a	b	c	d	f	g	h	i	j	k	l	m
Z11	0.0190 0.0213	0.0206 0.0206	0.0212 0.0200	0.0210 0.0209	0.0202 0.0198	0.0198 0.0213	0.0205 0.0200	0.0202 0.0210	0.0210 0.0214	0.0198 0.0200	0.0206 0.0213	0.0197 0.0206
Z12	0.0928 0.0920	0.0919 0.0923	0.0940 0.0920	0.0951 0.0954	0.0955 0.0939	0.0928 0.0920	0.0936 0.0933	0.0912 0.0975	0.0933 0.0944	0.0923 0.0922	0.0987 0.0979	0.0942 0.0949
Z13	0.0561 0.0552	0.0589 0.0584	0.0576 0.0592	0.0578 0.0589	0.0596 0.0593	0.0561 0.0552	0.0588 0.0579	0.0556 0.0605	0.0588 0.0587	0.0575 0.0579	0.0576 0.0597	0.0581 0.0590
Z14	— 0.0006	0.0012 0.0012	— 0.0005	0.0004 —	— 0.0005	0.0003 —	0.0010 0.0024	0.0006 0.0006	— —	0.0007 0.0008	0.0023 0.0016	
Z8	0.0546 0.0555	— 0.0540	0.0536 0.0537	0.0536 0.0543	0.0546 0.0555	0.0549 0.0541	0.0557 0.0552	0.0544 0.0543	0.0535 0.0542	0.0526 0.0532	0.0541 0.0545	
Z9	0.0593 0.0560	0.0582 0.0580	— 0.0578	0.0575 0.0581	0.0578 0.0560	0.0593 0.0560	0.0583 0.0577	0.0585 0.0570	0.0572 0.0567	0.0537 0.0577	0.0544 0.0557	0.0580 0.0582

Method used:
 (1) Dimethylglyoxime extraction-photometry; b, f, h, i, j, l, m.
 (2) Dimethylglyoxime bromine photometry; a, c, d, g, k.

Table 12 Summary of analytical result for nickel in JAERI-Z11 to Z14

	Z11	Z12	Z13	Z14	Z8	Z9
\bar{x} , %	0.0207	0.0937	0.0580	<0.001	0.0541	0.0573
σ , %	0.0007	0.0023	0.0014	—	0.0008	0.0013
Collaborative analysis	C.V.%	3.4	2.5	2.4	—	1.5
	R, %	0.0029	0.0093	0.0049	—	0.0029
N		12	12	12	8	11
n		24	24	24	16	22
Provisional value*		0.021	0.093	0.058		
Analytical value in 1969	\bar{x} , %				0.0536	0.0574
	σ , %				0.0018	0.0013
	R, %				0.0038	0.0049

* Transfer of the certified value of CRMs Z1 (0.021%), Z2 (0.058%) and Z3 (0.115%) as a reference by collaborative experiment using X-ray fluorescence method.

Table 13 Harmony of the certified value for nickel in JAERI-Z11 to Z14 with that of old CRMs and NBS SRMs

	JAERI CRM			NBS SRM			% Ni
	Certified value	Determined by X.F.*	SRM	Certified value	Determined by X.F.*	Photometric method (N=2)	
Z1	0.209	0.210 ₉	1213	0.01 ₈	0.019		
Z2	0.058	0.058 ₆	1214	0.05 ₁	0.050		
Z3	0.115	0.115 ₂	1215	0.09 ₇	0.092		
			1234	(0.0020)	0.0020		
			1235	(0.0065)	0.0059		
			1235	(0.0140)	0.0135		
			1237	(0.0040)	0.0020		
			1238	(0.0100)	0.0124		
			1239	(0.0045)	0.0059		

* Collaborative experiment by X-ray fluorescence method (N=5) using JAERI-Z11 to Z14 as a reference. Figure in parenthesis is "information only" (not certified).

Table 14 Result of collaborative analysis for chromium in JAERI-Z11 to Z14

	Laboratory											% Cr	
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
Z11	0.0412 0.0409	0.0408 0.0406	0.0400 0.0401	0.0402 0.0400	0.0409 0.0406	0.0404 0.0409	0.0408 0.0408	0.0397 0.0393	0.0399 0.0400	0.0409 0.0409	0.0418 0.0418	0.0403 0.0401	
Z12	0.0136 0.0139	0.0133 0.0130	0.0139 0.0140	0.0132 0.0127	0.0129 0.0129	0.0138 0.0134	0.0130 0.0132	0.0130 0.0129	0.0127 0.0126	0.0133 0.0134	0.0135 0.0139	0.0137 0.0139	
Z13	0.0973 0.0961	0.100 0.0991	0.0982 0.0994	0.0999 0.0987	0.0980 0.0972	0.0950 0.0985	0.0988 0.0988	0.0971 0.0967	0.0947 0.0952	0.104 0.104	0.0995 0.101	0.0966 0.0974	
Z14	0.150 0.150	0.150 0.154	0.153 0.154	0.147 0.147	0.149 0.149	0.145 0.148	0.151 0.153	0.148 0.147	0.153 0.151	0.156 0.156	0.151 0.152	0.147 0.148	
Z8	0.0947 0.0945	0.0951 0.0948	0.0952 0.0952	0.0954 0.0960	0.0950 0.0956	0.0927 0.0964	0.0943 0.0948	0.0971 0.0960	0.0944 0.0941	0.0941 0.0951	0.0963 0.0958	0.0945 0.0941	
Z9	0.0976 0.0950	0.0978 0.0984	0.0983 0.0984	0.0983 0.0974	0.0977 0.0974	0.0961 0.0997	0.0975 0.0960	0.0988 0.0978	0.0963 0.0974	0.0989 0.0979	0.0977 0.0967	0.0958 0.0967	

By diphenylcarbazide photometry. Laboratories j and m removed iron by ion exchange, while others compensated interference of iron by preparing calibration curve in the presence of the same amount of iron as in the sample.

Table 15 Summary of analytical result for chromium in JAERI-Z11 to Z14

		Z11	Z12	Z13	Z14	Z8	Z9
	\bar{x} , %	0.0405	0.0133	0.0984	0.150	0.0957	0.0975
	σ , %	0.0006	0.0004	0.0024	0.003	0.0009	0.0011
Collaborative analysis	C.V.%	1.5	3.0	2.5	2.0	1.0	1.2
	R, %	0.0025	0.0014	0.0057	0.009	0.0030	0.0039
	N	12	12	12	12	12	12
	n	24	24	24	24	24	24
Provisional value*, %	0.041	0.013	0.098	0.150			
Analytical value in 1969 , %					0.0947	0.0970	

* Transfer of the certified value of CRMs Z1 (0.150%), Z2 (0.110%) and Z3 (0.055%) as a reference by collaborative experiment using X-ray fluorescence method using.

Table 16 Harmony of the certified value for chromium in JAERI-Z11 to Z14
with that of old CRMs and NBS SRMs

	Old CRM	NBS SRM	% Cr		
	Certified value	Determined by X.F.*	Certified value	Determined by X.F.*	Determined by Photometry (N=2)
Z1	0.150	0.147 ₁	1213	0.05 ₂	0.051
Z2	0.110	0.109 ₂	1214	0.10 ₈	0.103
Z3	0.055	0.056 ₇	1215	0.19 ₆	0.18 ₄
			1234	(0.0055)	0.0086
			1235	(0.0060)	0.0080
			1236	(0.0250)	0.0264
			1237	(0.1510)	0.162**
			1238	(0.0580)	0.0573
			1239	(0.1055)	0.1073
					0.1075

* Collaborative experiment of X-ray fluorescence method (N=5) using JAERI-Z11 to Z14 as a reference. Figure in parenthesis is information only (not certified).

** Extrapolation.

2. ハフニウム

2.1 概況

燃料被覆管として用いられるジルコニウム合金材では、中性子経済上ハフニウムは 100 ppm 以下に規制されている。同様に核的に厳しく規制されているものにホウ素、カドミウム（いずれも 0.5 ppm 以下）、ウラン（3.5 ppm 以下）があるが、実在の可能性から見れば不純物として最も注目しなければならないのはハフニウムである。ジルコニウムと化学的性質が似ているハフニウムは天然ジルコニウム中に数%含まれており、分離もむずかしい。

旧試料 (Z1～Z3) 作製後ジルコニウム合金管の分析で、ハフニウムについて日米間にくらい違いがあり、これが JAERI - Z11～Z14 作製の直接的な動機となった。また、後で分かったことであるが、従来多くのジルコニウム合金 SRMs を作りながらハフニウム定量用のものがなかった NBS が、同じ頃同じ理由で、ハフニウム用 SRMs 1234～1239 の作製を始めていた。

ジルコニウム中のハフニウムの定量は、放射化分析法の最も得意とするものであるが、この方法は一般性がない。第1次ジルカロイ分析専門部会では発光分光分析法が検討され、この方法による共同分析で Z1～Z3 のハフニウム表示値が決められた¹⁾。しかし、原研の同位体希釈質量分析法 (ID-MS) による分析値とはくい違っていた。当時は方法に階級づけをする考えではなく複数分析値が尊重されたので、ID-MS 値は参考値として保証書に注記するにとどめられたが、当時から原理的にも ID-MS 値のほうが正しいものと見られていた。発光分光分析法は 1971 年 JIS になったがその後蛍光 X 線分析法が普及したため、ほとんど用いられなくなった。しかし、蛍光 X 線法は JIS にはなっていない。

蛍光 X 線法による日常分析では標準として Z1～Z3 が用いられていたが（上記の表示値），燃料被覆管の分析で、ハフニウム値につき日米間にくらい違いがあり、このことは当委員会にも報告された。これは標準の違いによるものであり、米国の TWCA 社の X-867～869 標準試料によれば合格 ($Hf < 100 \text{ ppm}$) のものも Z1～Z3 を用いると不合格という結果になった。

このような事情を背景に始まった第2次ジルカロイ分析専門部会の第一の目標は、Z11～Z16 を通じてハフニウムの定量に "accuracy" を供給することであった。しかし、国際的にも通用する標準を供給するには、Z1～Z3 のときのような "consensus value" でなく "真値" の追求が必要であり、容易に着手できなかった。

2.2 仮表示値の決定

2.1 のような理由で表示値決定は早急には望めなかつたが、更新試料 Z11～Z14 に主成分元素の仮表示値（蛍光 X 線法による旧試料表示値の移し換え）を付けて頒布するに当たり、取引き上重要な元素なのでハフニウムにも同様の移しかえで参考値を付けておくことになった。移しかえには原研が均一度試験を行ったときの放射化分析法のデータが用いられた（0.1 g ずつ 15～19 個所）。

ところがこの作業中、この方法が Hf/Zr 比を求めるものであったことから、Z1～Z3 の表示値（発光分光法）は Hf/Zr 比で、参考値 (ID-MS) は $Hf/\text{試料(含有率)}$ で表示されていること、ID-MS 値を基準にするなら、 Hf/Zr 比に換算してから検量線を作成しなければなら

ないこと、表示値を基準にするなら検量後試料ベースに換算しなければならないことが分かった。また、検量線は最小二乗法で直線にするか作図の曲線にするか二通りの選択があった。表示値を基準にするのか参考値 (ID-MS 値) を基準にするかも問題になった。蛍光X線法と放射化分析法で調べた検量線の乗り具合は、いずれも ID-MS 値 (参考値) を用い、作図で検量曲線を作成するのが最良という結果を示したが、吟味するうち、含有率から Hf/Zr 比への換算 (この逆も) は、最大の酸素 (約 1000 ppm) をはじめ不純物含有率が未確定である以上不可能であることが分かった。このようなことから、結局、Z1～Z3 の発光分光法による表示値 (Hf/Zr 比) で検量線を作図し、移しかえ値は次のように Hf/Zr 比であることを明記しておくことになった (1980 年 6 月付の表示値)。

$$\text{Hf/Zr } (\times 10^{-6}); \text{ Z11 : 72, Z12 : 128, Z13 : 76, Z14 : 219$$

2.3 NBS からの協力要請

1979 年 10 月、NBS から分析担当者の Alvarez 氏ら 4 名が来日し、新しい SRM's 1234～1239 (ジルコニウムとジルカロイ-4) 分析への協力を要請した。これは前述の日米間の取引き上のハフニウム値のくい違いに端を発し、米国の民間からの要請に応えて製作されたもので日米双方が同じ頃、同じ問題の解決に乗り出していたことを初めて知った。また、後に分かったことであるがこの SRMs は NBS が新たに作製したものではなく、前述のように Z1～Z3 との間にくい違いを生じた TWCA 社の前述の X867～869 そのものであった。NBS では同位体希釈スペクトライオン源質量分析法 (ID-SSMS) 及び中性子放射化分析法 (NAA) を用いてハフニウムの定量を行ったが、両者の分析値間には約 5 % の差があり、表示値を決めかねての協力要請であった。双方 6 種ずつの試料を交換し、これらにつきあらゆる分析情報を交換して分析値の一致性を図ることになった。

2.4 分析の実施

ID-MS による分析に用いられた Z11～Z14 の試料は、製作についての報告³⁾ で記した均一部分 (頒布区域) から任意に取った 7 個のディスクに隣接するターニングで、この 1g ずつが約 40 片に切断され、混合された。

Z15, 16 は均一とみなされたので、板状試料を任意に 5 枚取り、チップ状に切削され、混合された。

NBS 1234～1239 は頒布 SRM の素材 (30～40 mm 角、厚さ 20 mm、重量 120～200 g) であり、フレーク状に切削し、混合した。

2.4.1 同位体希釈質量分析法 (ID-MS) による分析

この方法は、専門部会も NBS も最も期待をかけていたものであるが、原研では慎重に準備を進め、ハフニウム同位体比測定法の検討に 2 年かかり、実試料分析開始は NBS の要請から 10 か月経った 1980 年夏であった。また、その分析も綿密を極めたので分析者 2 名が 10 か月を要した。NBS は原研の分析結果を待っていたが、産業界の要望に抗しきれず、1980 年秋、不本意ながらもくい違いのある前記の分析結果から表示値を決めて頒布を始めた。NBS は、その後に出た原研の

分析結果を高く評価している。

2.4.2 中性子放射化分析法による分析

原研ではZ11～Z16調製後、ハフニウムについては中性子放射化分析法でいち早く分析情報を得ていたが、均一性試験結果以外は同位体希釈質量分析法の結果が出るまで報告をひかえていた。初めは^{179m}Hf ($T_{1/2} = 1.86\text{ s}$)を測定する方法⁴⁰⁾、¹⁸¹Hf ($T_{1/2} = 42.45\text{ d}$)を測定する方法³⁹⁾が用いられていたが、"真値"を追求するため、専門部会ではID-MSのような同位体希釈法を用いるよう要請した。こうして¹⁷⁴Hf濃縮ハフニウムをスパイクし、¹⁷⁵Hf/¹⁸¹Hf比を測定する同位体希釈中性子放射化分析法(ID-NAA)が開発された⁴³⁾。

ID-NAAによる分析はID-MSと同じ原研内で行われたものであるが、後者の分析にさきだつ別の分析者によるものであり、その値は独立分析値として取り扱われた。しかし、天然ハフニウム中のジルコニウム含量は原研のID-MSにより求め、スパイクのハフニウム同位体組成はオークリッジ国立研究所のデータを用いていること、核データにempiricalな要素が多いことから、表示値の決定ではID-MSをD法とし、ID-NAAをsupport method(支援法)として評価した。

ID-MSとID-NAAの組み合わせはNBSのID-SSMSとNAAの組み合わせに対応するもので、原研のほうが原理的にも高度であるが、ID-NAA値はID-MS値とよく一致しており、支援法としての役割を十分果たした。

2.5 分析結果

2.5.1 NBSにおけるD法と支援法とのくい違い

2.3で述べたように、1979年秋NBSではID-SSMS値(D法)とNAA値(支援法)とのくい違いが大きく、表示値を決めかねていた。私信による分析結果はTable 17に示すとおりである。旧試料(NBS 1210～1215)についてもD法と同時にNAAでも分析し、古いデータとも比較している。D法は系統誤差のないことが実証されている方法であるが、支援法とのくい違いにこだわるのはD法として確信がもてなかつたとも、慎重を期しているとも受取れる。

2.5.2 原研のID-MS値

Z11～Z16の分析結果をTable 18に、NBS 1234～1239の分析結果をTable 19に示す。また、Z1～Z3ならびにNBS 360、1215を分析した結果をTable 20に示す。異なった化学純度の複数のハフニウム金属試薬を用いたスパイク較正值(平均値)は0.1%以内で一致しているので、これらの分析結果の正確さの信頼率($1.96\sigma/\sqrt{n}$)は±0.2%以内と見積られ、それ以上のバラツキは不均一などに基づくものと考えられる。前回の場合¹⁾に比べ正確さ、精度の点でより高い結果が得られている。なお、スパイク溶液の較正に用いた高純度ジルコニウム及びハフニウムの化学純度をTable 21に示す。

2.5.3 原研のID-NAA値

JAERI-Z11～Z16, NBS 1234～1239及びZ1～Z3の分析結果をまとめてTable 22に示す。なお、表示値付けとは関係ないが、参考までに通常の中性子放射化分析(F法)による分析結果もTable 22に並記しておく。

2.5.4 原研-NBS間の整合性

1979年10月交換した各6試料の全分析結果をまとめてTable 23に示す。

NBS 1234～1239の原研分析値はD法と支援法とが非常によく一致しており、またこれらはNBSのD法とよく一致しており、今更ながらD法の意義を認識させるものであった。しかし、NBSは精度を犠牲にして迅速なSSMSを用いたため、NBS値の 1σ は原研のID-MS値の 3σ に相当するほどであった。これよりさき、NBSは原研の結果を待ち切れず、1980年に表示値を決定したが、それはID-SSMS値(D法)とNAA値(支援法)を平均し、実用上問題があるほど大きな不確かさの限界を付けたものであった。

一方、Z11～Z16の彼我の分析値にはかなりのくい違いがあった。NBSの分析値は最初ID-SSMS値とNAA値と誤り伝えられたが、その後、日常分析でNBS 1234～1239を標準にして発光分光分析法(F法)で求めたものであることがわかった。交換試料について原研が2分析者で10か月もかけたのにくらべて理解できない対応であった〔2.5.5(2)参照〕。

2.5.5 Z11～Z16の表示値の決定

2.5.4に記したような事情で、表示値の決定には以下のような論議があり(1982年8月)，記録にとどめておくことになった。

- (1) 原研(ID-MS)-NBS(ID-SSMS)間のD法同士の分析値の対応がないことは非常に残念である。D法による2分析所の分析値がない限り"provisional certificate"にすべきではなかろうか。
- (2) D法による分析はスキルを要し, laboriousかつtime-consumingであるから、複数のD法分析値を求めるることは、技術的にも経済的にも非常にむずかしい。NBSでも多くの場合D法による分析値と支援法(R法)による値との一致をもって表示値を決定しており、これなら原研内のID-MS, ID-NAA各分析値の一致で満たされている。D法による分析は性格上簡単に行えるものではなく(いったん態勢を解くと再現困難), いわば伝家の宝刀であり、NBSのprice accounting systemを考えると、交換試料にID-SSMSの値を期待することは無理であったのかも知れない。
- (3) NBSがNBS 1234～1239の現表示値を原研のID-MS値に改訂するとすれば同じ分析者の同時に行った分析値を原研標準試料では"provisional certificate"とすることも一つの見識であろう。しかし、"参考値"や"仮表示値"とした場合の一般の受取り方や使われ方(NBS SRMsにくらべて信頼性が劣ると受取られる), 他の不純物元素の表示値とのバランスを考えると、やはり表示値とすべきであろう。
- (4) NBS 1234～1239を、Z11～Z16の分析にさきだち原研-NBS間で行った共同実験の共通試料と考え、この共同分析を通して方法の系統誤差や分析者のpersonal biasのないことが

実証されたと解釈すればよい。

結論として end use から ID-MS 値の整数を表示値とし、全平均値とばらつき（ 3σ ）を注記しておくことにした。

2.5.6 旧標準試料の表示値

原研のID-MSとID-NAAとの組合せは、日米間勧起の発端となったZ1～Z3の表示値にも判定を下した。

Z1～Z3の分析結果を元の分析値、表示値とともにTable 24に示す。既に在庫がないので、表示値の改訂は行わず、利用者への報告にとどめておくことにした。

なお、TWCA社のX867～869の値はそれぞれ35, 140, 62 ppmであり、これをNBSがSRM 1238～1239として現在保証している値は、それぞれ 31 ± 3 ppm, 178 ± 6 ppm, 77 ± 4 ppmである。

Table 17 Discrepancy of analytical values for hafnium in NBS SRM's between "definitive method" and "support methods" at NBS*

NBS	Support method		Definitive method	
	NAA(1)	ES	NAA(2)	ID-SSMS
1210	91	88	88	93
1211	144	133	121	126
1213	89±1	86	72	75
1214	192±3	175	180	186
1215	471±7	413	473	487
1234			43±1	47.8±0.2
1235			93±3	97±2
1236			193±2	201±1
1237			30±1	32±1
1238			175±2	181±2
1239			75±1	79±4

* Private communication from NBS to JAERI

ES: Emission spectrography.

NAA: Neutron activation analysis.

ID-SSMS: Isotope dilution spark source mass spectrometry.

Table 18 Analytical result for hafnium in
JAERI-Z11 to Z16 by ID-MS* at JAERI

	Hf found, ppm	
	Av. in a run (C.V.%) ^{a)}	Av. of av. ± std. dev.
Z11	(1) ^{b)} 71.20 (0.37)	71.09 ± 0.15
	(2) 71.17 (0.08)	
	(3) 71.23 (0.06)	
	(4) 71.00 (0.28)	
	(5) 70.87 (0.09)	
Z12	(1) 128.60 (0.47)	128.43 ± 0.27
	(2) 128.77 (0.16)	
	(3) 128.10 (0.26)	
	(4) 128.23 (0.25)	
	(5) 128.43 (0.43)	
Z13	(1) 72.27 (0.52)	72.25 ± 0.27
	(2) 71.90 (0.14)	
	(3) 72.57 (0.08)	
	(4) 72.27 (0.21)	
Z14	(1) 220.27 (0.26)	220.35 ± 0.50
	(2) 220.00 (0.25)	
	(3) 220.03 (0.40)	
	(4) 221.07 (0.14)	
Z15	(1) 1.89 ₃ (2.60)	1.96 ± 0.062
	(2) 2.01 ₃ (2.34)	
	(3) 1.98 ₀ (3.31)	
Z16	(1) 37.07 (0.31)	36.94 ± 0.15
	(2) 36.90 (0.27)	
	(3) 37.13 (0.82)	
	(4) 36.80 (0.27)	
	(5) 36.83 (0.78)	

* Surface ionization mass spectrometry.

a) Three isotope ratios ($^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$) were used for calculation in a run.

b) Separate run number. Each run contains 8 peak-sets.

Table 19 Analytical result for hafnium in
NBS 1234 to 1239 by ID-MS* at JAERI

NBS	Hf found, ppm		
	Av. in a run (C.V.%) ^{a)}	Av. of av. ± std. dev.	
1234	(1) ^{b)} 48.20 (0.55)	48.09 ± 0.10	
	(2) 48.13 (0.32)		
	(3) 48.13 (0.24)		
	(4) 48.07 (0.24)		
	(5) 47.93 (0.48)		
1235	(1) 96.80 (0.45)	96.79 ± 0.24	
	(2) 96.47 (0.43)		
	(3) 96.93 (0.42)		
	(4) 96.67 (0.12)		
	(5) 97.10 (0.27)		
1236	(1) 205.23 (0.23)	204.89 ± 0.43	
	(2) 204.47 (0.23)		
	(3) 204.57 (0.22)		
	(4) 205.30 (0.19)		
1237	(1) 32.13 (0.48)	32.63 ± 0.44	
	(2) 32.53 (1.08)		
	(3) 32.67 (0.47)		
	(4) 33.20 (1.09)		
1238	(1) 184.67 (0.16)	184.83 ± 0.24	
	(2) 184.57 (0.14)		
	(3) 185.00 (0.22)		
	(4) 185.07 (0.30)		
1239	(1) 79.03 (0.07)	79.09 ± 0.09	
	(2) 79.23 (0.39)		
	(3) 79.07 (0.89)		
	(4) 79.00 (0.00)		
	(5) 79.13 (0.14)		

* Surface ionization mass spectrometry.

a) Three isotope ratios ($^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$) were used for calculation in a run.

b) Separate run number. Each run contains 8 peak-sets.

Table 20 Analytical results for hafnium in
old CRM JAERI-Z1 to Z3, NBS 360
and NBS 1215 by ID-MS* at JAERI

		ppm Hf
	Av. in a run(CV%) ^{a)}	Av. of av. ± std. dev.
JAERI-Z1	(1) ^{b)} 65.03 (0.23)	65.25 ± 0.22 ^{c)}
	(2) 65.47 (1.07)	
JAERI-Z2	(1) 229.07 (0.33)	229.43 ± 0.24
	(2) 229.57 (0.30)	
	(3) 229.50 (0.31)	
	(4) 229.50 (0.11)	
	(5) 229.33 (0.42)	
JAERI-Z3	(1) 145.97 (0.34)	146.20 ± 0.22
	(2) 146.40 (0.20)	
	(3) 146.23 (0.17)	
NBS 360	(1) 33.73 (1.97)	33.55 ± 0.18 ^{c)}
	(2) 33.37 (1.54)	
NBS 1215	(1) 442.37 (0.58)	441.64 ± 0.74 ^{c)}
	(2) 440.90 (1.49)	

* Surface ionization mass spectrometry.

* a) Three isotope ratios ($^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$) were used for calculation in a run.

b) Separate run number. Each run contains 8 peak-sets.

c) Range.

Table 21 Chemical purity of natural hafnium and zirconium metal reagents used for calibration of spike solution concentrations

Description	Content of Hf or Zr Av. ± std. dev. (No. of run)	Total of other impurities, Wt.%	Estimated chemical purity factor
Hafnium metal reagent			
1. Block, domestic	1.029 Wt.% Zr ±0.003 (3)	≤0.119 ^{b)}	0.9885
2. Rod, 6.25 mmφ produced in USA	2.882 Wt.% Zr ±0.002 (3)	≤0.016 ^{c)}	0.9710
3. Sheet, 5 mm thickness produced in England	3.037 Wt.% Zr ±0.006 (3)	≤0.039 ^{d)}	0.9692
4. Wire, 1 mmφ produced in USA	3.071 Wt.% Zr ±0.007 (2)	<0.1 ^{e)}	0.9683
Zirconium metal reagent			
JAERI-Z 15	1.96 μg Hf g ⁻¹ ±0.06 (3)	≤0.108 ^{f)}	0.999

- a) Determined by ID-MS in this work.
- b) Values analyzed at JAERI; O:0.05%, H:0.0006%, C:0.002%, metals:less than 0.1%.
- c) Values reported by manufacturer (ppm); C:10, O:30, H:2, N:5, Al:13, Mg:0.3, Cl:2, K:8, Ti:3, Fe:20, Cu:6, Si:30, Nb:14, Mo:2, Ta:10, W:0.7, Cr:0.75, Ni:0.65
- d) Values reported by manufacturer (ppm); Al: 30, Cu: 20, Fe:135, Mo: 5, Nb: 50, Ta: 100, Ti: 20, W: 30, U: 0.5.
- e) Result obtained by direct detection with SSMS at NBS³⁶⁾.
- f) Values reported by manufacturer (ppm); O:1000, N:20, Fe:45, Al:25, Cr:10, Si:30, Ti:10.

Table 22 Analytical result for hafnium in JAERI-Z11 to Z16 and NBS 1234 to 1239 by ID-NAA* at JAERI

	Hf found	Av.	Other result by NAA Av. \pm std. dev.	ppm Hf
JAERI-Z11	70.6, 67.5, 70.5	69.5	63 \pm 1.4 (n=7) ^{a)}	
JAERI-Z12	125, 133, 127	128	129 \pm 2.1 (n=7) ^{a)}	
JAERI-Z13	71.1, 71.8, 71.4	71.4	73 \pm 1.2 (n=6) ^{a)}	
JAERI-Z14	213, 219, 221	218	211 \pm 1.7 (n=7) ^{a)}	
JAERI-Z15	1.74, 1.73, 1.72	1.73	1.76 \pm 0.064 (n=10) ^{b)} 1.8 \pm 0.11 (n=12) ^{c)}	
JAERI-Z16	38.4, 36.7, 35.8	37.0	36.9 \pm 1.6 (n=5) ^{b)} 41 \pm 1.9 (n=12) ^{c)}	
NBS 1234	47.5, 48.0, 48.0	47.8		
NBS 1235	94.2, 93.9, 95.6	94.6		
NBS 1236	205, 200, 201	202		
NBS 1237	29.7, 32.4, 31.1	31.1		
NBS 1238	177, 181, 184	181		
NBS 1239	73.8, 77.1, 77.0	76.0		
JAERI-Z1	65.6, 60.8, 56.8	61.1	64.2, 64.1, 65.5	64.6 ^{b)}
JAERI-Z2	217, 234, 212	221	216, 225, 228	223 ^{b)}
JAERI-Z3	131, 143, 133	136	142, 145, 146	144 ^{b)}

* Isotope dilution-neutron activation analysis.

a) ^{181}Hf measurement after separation.b) ^{181}Hf direct measurement.c) $^{179\text{m}}\text{Hf}$ direct measurement.

Table 23 Comparison of analytical results for hafnium in exchanged CRMs between NBS and JAERI in 1979

	ppm Hf					
	At NBS		Certified		At JAERI	
	ID-SSMS ¹⁾	NAA	In 1980		ID-MS	ID-NAA
NBS 1234	47.8±0.2	43±1	46±3	48.09±0.10	47.8±0.2	
1235	97±2	93±3	95±5	96.79±0.24	94.6±0.7	
1236	201±1	193±2	198±6	204.89±0.34	202±2.2	
1237	32±1	30±1	31±3	32.63±0.44	31.1±1.1	
1238	181±2	175±2	178±6	184.83±0.24	181±2.9	
1239	79±1	75±1	77±4	79.09±0.09	76.0±1.5	
JAERI -Z11	(71, 68) ²⁾			71.09±0.15	69.5±1.8	71
-Z12	(123, 119)			128.43±0.27	128±4.2	128
-Z13	(70, 67)			72.25±0.27	71.4±0.4	72
-Z14	(230, 222)			220.35±0.50	218±4.2	220
-Z15	(12, 8)			1.96±0.062	1.73±0.01	2
-Z16	(47, 43)			36.94±0.15	37.0±1.3	37

1) ID-SSMS: Isotope dilution spark source mass spectrometry.

2) Value in parenthesis was obtained by emission spectrography using NBS 1234 to 1239 as a reference.

Table 24 Analytical result for hafnium in old CRMs
JAERI-Z1 to Z3

	Work in 1968		Certified		Present work		ppm Hf
	ES ¹⁾	ID-MS ²⁾	in 1969	ID-MS ²⁾	ID-NAA ³⁾		
Z1	71	65	71		65.3	64.6	
Z2	244	226		244	229.4	223	
Z3	144	140		144	146.2	144	

- 1) Collaborative analysis by emission spectrography
(Hf/Zr ratio).
- 2) Surface ionization spectrometry.
- 3) Isotope dilution-neutron activation analysis at JAERI.

3. その他の元素

ハフニウム以外の不純物元素は、参加分析所による共同分析結果から表示値を決定した。共同分析は、共通試料分析による方法の吟味と練習の終了した元素から実施した。以下、実施順に記す。

なお、共同分析に用いた試料は分析所ごとに位置が異なり、最初は各所に配布した蛍光X線分析用ディスクに隣接する位置の切削屑を当てたが（主成分元素用の反対側）、これが無くなつてからは位置を限定せず頒布区域内（主成分4元素とハフニウムについての均一性試験結果から決めた）の切削屑を追加配布した。

3.1 ホウ素

Ⅲ章の6で述べたようにホウ素については蒸留（7分析所）、抽出（3分析所）、沈殿（1分析所）、界面捕集（1分析所）で分離後、または直接クルクミン光度法で定量する方法が検討あるいは練習されたが、最終的には、ホウ素定量に自信をもつ7分析所に限定し、方法も最も確実性の高い蒸留分離法に限って共同分析を行い、この結果に原研のID-MSの結果を考慮して表示値を決定した。

こん跡ホウ素定量で最も重要なことは汚染を防ぐことであり、これについては共通試料7種（C, A, B, E, F 及び Z1, Z2）で十分練習を積んだうえで共同分析を行った。そのなかの一つにブランク値の低減化の努力があった。クルクミン試薬（植物性が好ましい）のほか蒸留に用いるメタノール、硫酸や霧囲気からの汚染に格段の注意を払った。その結果、ブランクを10年前の共同実験時なみに低くすることができたが（吸光度で、試薬ブランクが0.1、汚染によるものが0.02）、10年の間の分析技術の低下の事実は否めなかった。

分析値を比較できるほどホウ素を含む共通試料はC以外になく、この蒸留分離法を用いた7分析所の分析結果は最終的には1.7～2.0 ppmの範囲で一致した（5分析所が1.8 ppm）。

Z11～Z14の最終的な分析結果はTable 25に示すとおりであるが、ここに至るまでには次のような経緯があった。

第17回専門部会で最初に結果がまとめられたとき end useからみれば4試料ともよく一致した結果を得たと評価されたが、表示値決定ということでは特にZ12の分析値に論議が集中した。共同分析値は3.0～4.0 ppmの範囲で所間のばらつきがあり（平均3.6 ppm）、この原研のID-MS値（ 4.1 ± 0.3 ppm, n=9）とのくい違いにつき、各所の試料位置まで含めて種々の角度から論議された。共同分析に用いたJIS原案（改訂中）に系統誤差がないことは、NBS SRM 1234～1239の原研分析値とJNFの分析値とが非常によく一致していることからも肯定できる。一方、ID-MSは感度や精度が高いはずであるが、Z12のばらつきが他の3試料のばらつきよりも大きいことから、Z12試料に偏析のあることも考えられる。結論は得られず、それぞれの立場から更に検討してみることになった。

第18回専門部会では分析所b, cからZ12の再分析結果が報告された。いずれも前回の試料量が不適当であることが指摘されたものである（ホウ素含有率がJIS法の適用範囲を越えているため変更を要した）。また分析所fは第19回専門部会で再分析の結果、Z11の1.0 ppmが1.2 ppm

に、Z12の3.2 ppmが3.6 ppmになったと報告した。この違いの原因は明らかでなかったが、状況から再分析値が採用された。

一方ID-MSによる原研は、第18回専門部会でZ12の均一度試験を行ったところ 3.84 ± 0.13 ppm（7個所各3回の繰り返し分析値）になったことを報告した（資料No.278）。また分光法（Point-to-plane法、資料No.247）による均一試験の結果も報告され頒布内試料は5.4%以内で均一であること（全製作試料範囲で8.1%）が分った。ID-MSによる前回の4.1 ppmが低値となったことは試料分解時のスパイク溶液中のホウ素の揮散と考えられると説明され、さらにこの問題は第20回専門部会において詳しく報告された（資料No.330）。

ID-MSは原理的にはD法とみなされるが、目的元素の化学種（存在状態）が試料とスパイクとで異なる場合については事前の予備検討が必要であるという当然の教訓であった。

表示値決定についての最終的な論議は次のとおりである。

R法による共同分析値との差から、原理的にD法と期待されたID-MS値に当初、系統誤差が発見された。最終的には両者で一致した結果を得たので、end use（F法の精度）も考慮し、R法共同分析値から表示値を決めるのが妥当であろうとされた。ID-MSの精密さ（fineness, わしさ）はR法より格段に良いので、R法では定量下限以下であったZ13, Z14については、ID-MS値を注記しておく（Table 25）。

3.2 カドミウム

フッ化水素酸溶液からの陽イオン交換又はDDTC抽出で分離を行った後、原子吸光法で定量する方法はいずれも定量下限が0.1 ppmである。これに対して共通試料A, B, C, E, F, Z11～Z14中のカドミウム定量結果はすべて定量下限以下であった（8分析所）。しかし、フレームレス原子吸光法によるとなにかのシグナルが得られるが、これは当初から汚染と考えられた。これにつき原研で検討したところ、空試験の11～15 ng Cdはほとんどが用いた試薬や水のなかのカドミウムであり、Z9（B試料）に存在するものではなかった。なお、この空試験のカドミウムは、ニッケル基板水銀薄膜電極を用いる陽極ストリッピング・ボルタンメトリーでも10 ng程度であることが確認され、また鉛はその1000倍程度存在することが分かった。その後、原研は共通試料Cから20 ppb程度のカドミウムを発見したが、この試料は不純物を添加した特殊なジルコニウム合金であり、一般的のジルコニウムやジルコニウム合金にはppbレベルのカドミウムも含まれていないことは確実である。

3.3 ウラン

原研提案のフッ化水素酸-ホウ酸系陽イオン交換分離アルセナゾ^Ⅲ光度法を用い10分析所が10種の共通試料の分析を通して練習を行った。

Z11～Z14の共同分析は、10分析所が行った。1分析所のZ11及びZ12分析値（1.5及び1.2 ppm）は他よりかなり高く、同時に報告した検量線の勾配が異常に低かったので、再検討した。原因是光度計の波長不良であり、再検討した分析値が採用された。Table 26に全分析値を示すように、1 ppmレベルでの変動係数は約10%であった。Z13, Z14のウラン含有率は定量下限（0.5 ppm）以下で、変動係数も20%, 40%と大きかったが、平均値（0.34 ppmと0.24 ppm）

には若干差があるので、保証書ではこのことを注記した。

3.4 銅, コバルト, マンガン, 鉛

Ⅲ章の9に記した方法を用い、共通試料A,B(Z8,Z9),C,E,F,G及びNBS 360aを通して練習を行った。その結果、第16回専門部会(56.8.24)で検討され、第19回専門部会(57.3.1)まで分析値の吟味が続けられた。以下、各元素ごとに表示値決定までの経緯を記す。

3.4.1 銅

Z14の1分析所の値を除けば分析値はよく一致していると判断された。この分析所は再分析を行い、他とよく一致する結果を得た。原因は不明確であるが、採用された。また、第19回専門部会に1分析所から結果の報告があり、これを加えて取りまとめられた。分析結果をTable 27に示す。

3.4.2 コバルト

Z14の分析結果が41~56 ppmの範囲でばらついていたことが問題になった(41~44 ppmが3分析所、47~52 ppmが7分析所、56 ppmが1分析所)。方法間の偏りや分析者のくせなども他の試料の分析結果に認められないので、試料位置と分析値との関係も調べられた。しかし、試料の偏析とは考えられなかった。これらの吟味の間に、2分析所が再分析を行い、その分析値が採用された(56→52 ppmと42→48 ppm)。

最終的に取りまとめた分析結果をTable 28に示す。Z14分析値のばらつきの大きいこと(41~54 ppm、変動係数7.8%)からその平均値を表示値とすることに疑問が持たれたが、最大値、最小値とも棄却できなかった。コバルトの原子吸光法には若干問題があるという意見があったが、これが含有率の高いZ14の分析結果に顕著に表われたものと考えられる。また、各所の報告では定量下限がまちまちであったが、Z13の表示値は討議の結果3 ppm以下とすることになった。

3.4.3 マンガン

分析値が問題となるほどのマンガンを含む試料はZ12のみであり、これもよく一致しており特記すべきことはなかった。Z11, Z13, Z14は、全体の分析結果(Table 29)から、それぞれ5, 4, 7 ppmと判定して表示値を決定した。

なお、この共同分析の際4分析所が用いた抽出分離原子吸光法は後に分離条件に問題のあることが明らかにされたが、問題を提起して定量不能と報告した1以外の分析所では適当な条件で分析を行ったものと考えられる。

3.4.4 鉛

当初は存在すら考えられず分析計画になかったが、共通試料でカドミウムの定量を行っている際に、一般に含まれていることが分かり(Z8, Z9が5 ppm, NBS 360aが7 ppm), Z11~Z14についても共同分析を行った。

全分析結果をTable 30に示す。Z11とZ12の表示値は平均値から決定した。また、Z13とZ

14は全体の結果から、それぞれ4 ppmと3 ppmと決定した。

3.5 アルミニウム、チタン、ケイ素

これらの元素については、Ⅲ章の11～12に記した方法の習熟を兼ねた吟味を第14回専門部会(56.4.13)以来続けていたが、第18回専門部会(56.12.14)でこれを打切り、Z11～Z14の分析に踏切った。以下、各元素ごとにZ11～Z14の表示値決定までの経緯を記す。

3.5.1 アルミニウム

Ⅲ章の10にも記したように、アルミニウム定量については共通試料による各所の練習が不十分のまま共同分析に踏切ったので、結果としてZ11～Z14の分析値はかなりのばらつきがあった。この間の事情は次のとおりである。

第14回専門部会に共通試料分析結果を報告したのはf分析所だけで、JISの陰イオン交換法で分離後原子吸光法で定量を行った。第15回専門部会(56.6.22)ではk分析所が同様に分離後フレームレス原子吸光法で定量した結果を報告し、回収率87%と説明している。また、m分析所は陽イオン交換法で分離後原子吸光法で定量したが、低値の原因をフッ化水素酸濃度が高いためと説明している。この時点で原研は、フッ化水素酸一ホウ酸系陽イオン交換分離法を開発していたが、アルミニウムの定量にどんな方法を用いるかにためらい、提案を控えていた。第16回専門部会(56.8.24)になってようやくJISに代わる分析方法が原研から提案されたが、分離に主眼をおいたもので、定量法(同所はオキシン抽出光度法)については各所の自由な選択にまかされた。このため、各所は分離には原研法を用いたが、定量法についてはそれぞれの分析体制に合ったものを用いた。第18回専門部会までに共通試料分析結果を報告したのは6分析所(d,f,h,j,l,m)であり、定量法及び各所の分析技術の評価は不十分であったが、これ以上の向上は望めないと判断で、未報告分析所が参加する場合には同時に実行した共通試料の分析結果も報告するということで、Z11～Z14の共同分析に踏み切った。

第19回専門部会(57.3.1)には7分析所から分析結果が報告されたが、a,f分析所は共通試料分析結果の報告がなく、Z11～Z14の分析値も他とかけ離れていた。また、h分析所は陰イオン交換分離(JIS)のあとフレームレス原子吸光法で定量した結果を、さきに共通試料分析の際報告していたので、これも加えられた。その他の分析所はすべて原研提案の陽イオン交換法を用いたが、定量法は、抽出光度法(j,k), 原子吸光法(a), フレームレス原子吸光法(f,l)ICP発光分光法(b,m)とまちまちであった。このときになって改めて定量法が比較論議された。原子吸光法は感度不十分なのでICP発光分光法やフレームレス原子吸光法が用いられた。後者の場合、溶離液を乾固後希塩酸で100 mlとしたり(e), 過塩素酸、硫酸で白煙処理後一定量とした(f)後、10 μlを分取して定量している。一般論として、アルミニウムの定量ではブランクを低く一定にコントロールすることが難しく、そのためには試薬、雰囲気からの汚染を極力防ぐ努力が必要であるが、これを盛り込んだ処方(procedure又はprotocol)がなかったこと、フレームレス原子吸光法の分取量や再現性、各所の分析値が最適条件で得られたかどうか、などが話題になった。

このように用いられた方法は十分吟味されたものでなく、また練習も十分とは言えないが、各所の分析態勢が漸やく盛り上ってきたので、期限を延長して再検討することになった。

第20回専門部会(57.6.14)にはd分析所がICP発光分光法の結果を報告した。また、a分析所はフレームレス原子吸光法で定量した再分析結果を報告し、f分析所はZ14の再分析値を報告し、さきに報告したZ11～Z13分析値を取り下げた。

これらの追加や変更を加えてまとめた分析結果をTable 31に示す。

結果は満足できるものではないが、方法が異なるために汚染度等についての比較論議もできず、統計的に棄却できる数値もないため、これも“state of the art”ということで、それぞれ平均値を表示値とした。Z11は、疑わしき値と以下表示の最大値を除く値(12～18ppm)から表示値を決めた。

3.5.2 チタン

共通試料分析に参加したのは7分析所であったが、Z11～Z14の分析には9分析所が結果を報告した(m分析所は2方法の結果)。その際m、1分析所は共通試料の分析結果も報告したが、この報告のないa分析所は習熟度不足で、分析値は他とかけ離れていた。その後a分析所は定量法を原子吸光法からDAM光度法に変更して再分析し、その結果が採用された。また、h分析所も後に口頭で報告した分析結果が採用された。

これらの分析結果をTable 32に示す。用いられた4方法間に有意差は認められず、Z11、Z12の表示値はそれぞれの平均から決められた。Z13、Z14は含有率が低くこの結果から表示値を決めるとはむずかしかったが、結局Z13は平均値を採り、Z14は判定で決めた。

定量方法の吟味、練習が不十分で、特に低含有率の表示値は満足できるものではなかったが、各所の分析態勢から“state of the art”とせざるを得なかった。

3.5.3 ケイ素

第14回～第18回専門部会に共通試料分析結果を報告したのは9分析所であったが、Z11～Z14の分析にはこれに2分析所(a, m)が加わり11分析所の分析結果を得た。その際、この2分析所は共通試料分析結果も報告している。その後、2分析所(a, c)が、検量線の作成にジルコニウムを共存させて得た再分析結果を報告した。c分析所の再分析値は最初のものより4試料とも若干低くなつたが、a分析所の再分析結果には4試料間に共通する傾向はみられなかつた。これらの再分析結果を加えてまとめたZ11～Z14の分析結果をTable 33に示す。表示値の決定では、含有率の低いZ13(21ppm)のばらつき(変動係数14%)以外は特に問題なく、各平均値を表示値とした。

3.6 モリブデン、タングステン

両元素ともジルコニウム合金に実在する元素ではないので各所とも熱が入らず、第14回～第18回専門部会で共通試料分析結果を報告したのは、モリブデンが5分析所、タングステンが4分析所しかなかつた。ところが第19回専門部会においてZ11～Z14の分析結果を報告した分析所は、モリブデンが10、タングステンが7あった。

モリブデンの分析結果をTable 34に示す。Z11、Z12のばらつきは大きいが重要元素でないので、平均値をそのまま表示値とした。

タンクステン分析結果は a 分析所の低値を除けばかなりよく一致していた。その後 a 分析所の再分析結果が採用された。その結果を Table 35 に示す。それぞれ平均値を表示値とした。

Table 25 Analytical result for boron in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	Distillation-curcumine photometry						C.V.%	ID-MS j	Certified value	Additional information
	a	b	c	f	i	k				
Z11	1.1	1.1	1.0	1.2	1.2	1.1	1.2	1.13 (n=13)	6.6	1.06±0.05 (n=3)
Z12	3.6	3.6	3.3	3.7	3.8	4.1	4.0	3.73 (n=14)	6.3	3.70±0.05 (n=4)
	3.7	3.6	3.4	3.6	4.0	4.0	3.8	3.73 (n=14)	6.3	3.70±0.05 (n=4)
Z13	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.2	0.04±0.02 (n=3)
Z14	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.1			
								0.17±0.04 (n=3)	<0.2	0.17

Table 26 Analytical result for uranium in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	Arsenazo III photometry after ion exchange										\bar{x}	C.V.%	Certified value	Additional information	ppm U	
	a	c	d	f	g	h	i	j	l	m						
Z11	0.9 0.9	0.9 0.8	0.8 0.8	0.9 0.9	0.7 0.8	0.9 1.0	0.9 0.8	0.8 0.7	0.8 0.8	0.8 0.9	0.84 (n=20)	8.9	0.8			
Z12	1.1 1.1	1.0 0.9	0.9 1.1	1.2 1.2	1.3 1.1	1.3 1.2	0.9 1.0	0.9 1.0	1.1 1.1	1.1 1.1	1.08 (n=20)	11	1.1			
Z13	0.3 0.4	<0.5 <0.5	0.2 0.3	0.3 0.5	<0.3 <0.3	0.4 0.4	0.3 0.4	<0.3 <0.3	0.3 0.4	0.3 0.4	0.3 (n=15)	20	<0.5	0.34 0.34	0.34 0.34	0.34
Z14	0.2 0.3	<0.5 <0.5	0.1 0.2	<0.3 <0.3	0.3 0.4	0.3 <0.3	0.3 0.3	<0.3 <0.3	0.2 0.2	<0.3 <0.3	0.24 (n=12)	38	<0.5	0.24 0.24	0.24 0.24	0.24

Table 27 Analytical result for copper in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	AAS after separation by ion exchange										AAS after separation by DDTc extraction				DDTC extrn.- Photometry			Certified value	ppm Cu
	d	j	k	l	m	b	c	f	h*	1	a	i	39	39	40.0	6.8			
													39	39	40	40			
Z11	41 38	40 41	39 39	36 37	35 37	42 43	41 39	45 46	44 41	39 39	39 39	39 39	39 39	39 39	40.0 40	6.8 40	40	40	
Z12	92 96	96 97	98 98	100 101	92 92	102 106	101 99	93 94	105 104	99 88	99 100	99 99	97 99	98.3 98.3	4.0 4.0	98	98	98	
Z13	7 9	8 7	8 7	7 7	7 7	8 10	8 8	8 9	9 9	8 7	8 8	8 7	8 7	8.0 8.0	11 11	8	8	8	
Z14	10 10	11 11	13 13	11 11	10 10	11 11	11 13	12 11	11 11	11 11	11 11	11 12	11 12	11.2 11.2	8.0 8.0	11	11	11	

* Flameless atomic absorption spectrophotometry.

Table 28 Analytical result for cobalt in zirconium alloy reference materials
JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	AAS after separation by ion exchange												AAS after separation by DDTC extraction				Photo-metry*				ppm Co			
	d	j	k	l	m	b	c	f	h**	1	a	\bar{x}	C.V.%	Certified value										
						5	5	5	5	5	5													
Z11	5	5	5	5	6	5	5	6	6	7	5	5	5.6	14	6									
Z12	20	20	20	21	21	20	22	20	21	20	20	20	20.2	4.2	20									
Z13	<1	<5	<1	0.8	0.9	<1	<1	<1	<1	<3	0.9	0.8			<3									
Z14	52	49	41	51	49	52	53	48	43	54	50	48.7	7.8	49										
	52	47	41	52	48	52	52	48	44	53	50													

* Nitroso R salt photometry after separation by extraction using 1-nitroso-2-naphthol
** Flameless atomic absorption spectrophotometry.

Table 29 Analytical result for manganese in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	ppm Mn									
	AAS after separation by ion exchange					AAS after separation by DDTc extraction				
	d	j	k	l	m	b	c	a	f	h
Z1.1	4	6	5	5	4	5	4	5	<5	4
	4	6	5	5	5	5	4	6	<5	4
Z1.2	27	28	26	29	27	27	27	29	27	27
	28	28	26	29	28	28	28	29	27	28
Z1.3	4	4	5	4	5	4	4	4	<5	4
	5	4	5	4	5	5	4	5	<5	3
Z1.4	6	9	8	6	6	7	7	10	<5	7
	6	10	8	6	6	7	7	11	<5	7

* As permanganate.

** As permanganate after separation by ion exchange.

Table 30 Analytical result for lead in zirconium alloy reference materials
JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	AAS after separation by ion exchange								AAS after separation by DDTG extraction				\bar{x}	C.V.%	Certified value	ppm Pb
	d	j	k	l	m	a	b	c	f	h	1					
Z11	11	14	11	10	10	12	13	11	12	10	14	11.9	13	12	ppm Pb	
	12	14	11	11	11	12	14	12	12	9	15					
Z12	10	11	10	11	10	12	11	11	11	10	13	10.9	8.3	11	ppm Pb	
	11	11	10	11	11	11	10	11	11	9	13					
Z13	4	5	5	4	4	5	5	5	5	3	5	<3	4	5	ppm Pb	
	5	5	5	4	4	5	5	4	4	<3	4					
Z14	2	5	4	3	3	4	4	4	3	3	4	<3	4	3	ppm Pb	
	3	4	4	3	3	5	3	4	3	<3	4					

Table 31 Analytical result for aluminium in zirconium alloy reference materials
JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	After separation by ion exchange*										ppm Al	
	Oxine extraction-photometry					Flameless AAS			ICP emission spectroscopy			
	j	k	a	f	h	1	b	d	m			
Z11	17 16	17 16	13		<20 <20	12 (8)	(6) 12	19 17	16 16	15.3	26	
Z12	97 97	79 76	93 95		72 72	84 83	84 87	88 86	93 94	86.3	9.7	
Z13	57 56	56 58	56 57		42 45	56 54	48 47	52 51	56 58	53.1	9.4	
Z14	139 136	128 126	134 134		119 120	134 132	128 125	123 126	132 134	130.2	4.6	
											130	

* Labs. a, b, f, k and 1: Cation exchange in HF-H₃BO₃.
 Lab. d: Cation exchange in H₂SO₄.
 Lab. h: Anion exchange in HF.

Table 32 Analytical result for titanium in zirconium alloy reference materials
JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	After separation by ion exchange										Thiocyanate extraction-photometry				C.V.%	ppm Ti
	DAM photometry					ICP					acid photometry		\bar{x}			
	a	j	k	l	m	b	f	1	c	h						
Z11	27	24	28	31	26	27	31	29	27	27	29	27.9	7.7	28		
	27	24	27	30	27	27	33	29	27	28	29					
Z12	95	93	89	92	90	94	97	96	93	96	93	93.2	3.1	93		
	-	92	90	93	89	94	98	95	89	98	92					
Z13	3	3	5	5	2	2	6	8	3	5	7	4.2	40	4		
	3	3	4	5	3	3	4	6	2	6	6					
Z14	2	1	4	4	1	2	4	5	6	7	6					
	2	<1	3	2	1	1	4	4	3	8	6					
															3	

Table 33 Analytical result for silicon in zirconium alloy reference materials JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	Photometry as molybdenum blue										\bar{x}	C.V.%	Certified value	
	a	b	c	d	f	g	h	i	j	k	m			
Z11	54	56	57	57	59	60	64	56	51	55	57	57.1	6.0	57
	55	58	57	58	57	59	66	56	50	57	57			
Z12	91	93	98	89	98	95	104	94	93	101	95			95
	94	92	99	90	95	95	105	95	90	100	94			
Z13	20	22	24	20	19	21	26	18	14	22	21			21
	22	21	21	22	19	22	26	19	15	23	21			
Z14	125	119	126	114	124	128	126	126	121	129	121			124
	125	119	122	121	119	126	128	125	127	130	120			

Table 34 Analytical result for molybdenum in zirconium alloy reference materials
JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	ppm Mo													
	Thiocyanate extraction-photometry						Oxine extraction-photometry							
	a	b	c	f	h	i	j	k	m	Dithiol extraction photometry	ICP	\bar{x}	C.V.%	Certified value
Z11	10	11	11	12	11	8	8	9	11	8	10	9.8	16	10
	10	11	11	12	10	7	8	8	9	9	10			
Z12	44	53	47	50	49	49	39	42	47	44	46	46.4	9.3	46
	44	52	49	50	52	44	39	40	47	46				
Z13	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<2	<2	<2	<2	<2
	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<2	<2	<2	<2	<2
Z14	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<2	3	<2	<2	<2	<2
	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<2	2	<2	<2	<2	<2

Table 35 Analytical result for tungsten in zirconium alloy
reference materials JAERI-Z11 to Z14

JAERI-	Thiocyanate extraction-photometry						Dithio extraction- photometry			C.V.%	Certified value
	a			b	c	f	1	m	\bar{x}		
	a	b	c	f	1	m	\bar{x}	C.V.%	\bar{x}		
Z11	13 14	13 12	12 12	14 16	15 16	12 12	12 12	13.4 12	12 12	13 13	13
Z12	32 34	34 31	33 32	36 35	30 29	28 28	28 28	31.8 31.8	8.5 8.5	32 32	32
Z13	11 11	5 4	3 3	11 10	6 5	7 7	7 7	6.9 6.9	7 7	7 7	7
Z14	42 41	43 42	44 43	50 48	41 42	40 39	40 39	42.9 42.9	7.4 7.4	43 43	43

参考文献

- 1) 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). (日本原子力研究所).
- 2) 同 上：“ジルカロイ中の酸素、水素の分析”，JAERI-M 4663 (1971) (日本原子力研究所).
- 3) 核燃料・炉材料等分析委員会：“ジルコニウム及びジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z 11～Z 18の製作”，JAERI-M 83-241 (1984) (日本原子力研究所).
- 4) 同 上：“二酸化ウランの分析”，JAERI 4053 (1971) (日本原子力研究所).
- 5) 同 上：“炭化ウランの分析”，JAERI 1242 (1976) (日本原子力研究所).
- 6) 同 上：“原子炉用ニッケル基・鉄基耐熱合金の分析”，JAERI 1249 (1977) (日本原子力研究所).
- 7) R.W. Seward (Ed.): "Proc. Symp. on Standard Reference Materials and Meaningful Measurement", NBS Spec. Publ. 408 (1975).
- 7a) J.P. Cali, et al. : NBS Monograph 148 (1975).
- 8) H.T. Yolken : NBS Spec. Publ. 409 (1974).
- 9) J.P. Cali, C.L. Stanley : Ann. Rev. Mat. Sci., 5, 329 (1975).
- 10) G.A. Uriano, J.P. Cali : ACS symposium series No.63 (1977).
- 11) G.A. Uriano, C.C. Gravatt : CRC Critical Reviews in Anal. Chem., Oct. 1977, p361.
- 12) J.P. Cali : "Euroanalysis III, Review on analytical chemistry", D.C. Carroll et al. ed. (Applied Science Publishers, London) (1979).
- 13) J.O. Westwood : CRC Critical Reviews in Clinical Lab. Sci., April 1981, p283.
- 14) R. Alvarez, S.D. Rasberry, G.A. Uriano : Anal. Chem., 54, 1228 A (1982).
- 15) 橋谷博：環境と測定技術, 10, №9, 13 (1983).
- 16) 間宮真佐人：ぶんせき, 1983, 878.
- 17) 橋谷博：同 上, 1984, 121.
- 18) 岡本研作：同 上, 1984, 321.
- 19) 橋谷博：同 上, 1984, 763
- 20) S. Deron, J.D. Navratil : IAEA report, AG-256 (1980).
- 21) 橋谷博：金属臨時増刊号, 84/5, 80 (1984) (アグネ)
- 22) T. Yoshimori, I. Matsubara, T. Tanaka, K. Yoshida, K. Tanaka, T. Tanabe : Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 734 (1971).
- 23) W.F. Hillebrand, G.E.F. Lundell, H.A. Bright, J.I. Hoffman : "Applied Inorganic Analysis", 2nd ed., p291 (1953) (Wiley).
- 24) F.P. Treadwell, W.T. Hall : "Analytical Chemistry", 9 th ed.,

p.632.

- 25) I.M. Kolthoff, R. Belcher : "Volumetric Analysis", Vol. III, p322 (1957) (Interscience).
- 26) J.W. Meller, Thompson : "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", 2nd ed., p.318 (Charles Griffin & Co., London).
- 27) ASTM E146.
- 28) ASTM E50.
- 29) "無機応用比色分析", 4巻, 43 (1973) (共立出版社).
- 30) "同 上", 2 98 (1974) (共立出版社).
- 31) 大西寛, 小島秀子: 分析化学, 27, 726 (1978).
- 32) 島田潜, 窪山和男, 小野菊繁, 河田克朗: 日本分析化学会第 28 年会講演要旨集, p 530 (1979)。
- 33) 町田弥, 中山憲子, 内海喻: 同上, 473 (1979).
- 34) T.L. Allen : Anal. Chem., 30, 447 (1958).
- 35) 田村修三, 田村公子, 加藤金治: 分析化学会第 30 年会講演要旨集, p 419 (1981).
- 36) L.J. Powell, P.J. Paulsen : Anal. Chem., 56, 376 (1984).
- 37) 大野勝美, 俣野宣久: 分析化学, 18 213 (1969).
- 38) T. Nakajima, K. Takashima, I. Iwamoto : 9th ICAS/XXII CSI Conference on atomic spectroscopy, Tokyo. Abstract p215 (1981).
- 39) 米沢仲四郎: 日本分析化学会第 29 年会講演要旨集, p 620 (1980).
- 40) 米沢仲四郎, 高島教一郎: JAERI M 8268 (1979).
- 41) 米沢仲四郎, 田村則, 大西寛: 分析化学, 23 764 (1974).
- 42) 米沢仲四郎: 分析化学, 33 336 (1984).
- 43) C. Yonezawa, T. Komori : Anal. Chem., 55, 2059 (1983).
- 44) M.R. Hayes, J. Metcalfe : Analyst, 88, 471 (1963).
- 45) M.R. Hayes, J. Metcalfe : Analyst, 87, 956 (1962).
- 46) W.T. Elwell, D.F. Wood : Analyst, 88, 475 (1963).
- 47) W.T. Elwell, D.F. Wood : "Analysis of the new metals", p140 (1966) (Pergamon Press, Oxford).
- 48) 軽金属協会分析委員会編: "アルミニウム中の微量元素の分析方法", p 60 (1978) (軽金属協会).
- 49) J.W. Mair, H.G. Day : Anal. Chem., 44, 2015 (1972).
- 50) K. Kuwada, S. Motomizu, K. Toei : Anal. Chem., 50, 1788 (1978).
- 51) 後藤秀弘, 柿田八千代, 高田九二雄: 分析化学, 18 52 (1969).
- 52) D.F. Boltz, H.K.L. Gupta : "Colorimetric determination of nonmetals", 2nd ed. Chapter 1 (1979).
- 53) 田村修三, 橋田行雄: 日本分析化学会第 30 年会講演要旨集, p 420 (1981).
- 54) 田村修三, 橋田行雄: 日本分析化学会第 31 年会講演要旨集, p 523 (1982).

- 55) M.W. Lerner : "The Analysis of Elemental Boron", p22 (1970)
U.S. AEC.
- 56) I.M. Korenman, L.V. Sidorenko : Zh. Anal. Khimi., 22, 388 (1967).
- 57) JIS H4751-1981, "ジルコニウム合金管".
- 58) 放射能測定法基準化委員会：ウラン分析法（1978）（日本分析センター）。
- 59) 本島健次, 山本忠史：分析化学, 18 208 (1969).
- 60) 安達武雄, 吉田秀世, 井沢君江, 木原壯林, 橋谷博：分析化学, 33 11 (1984).
- 61) T. Adachi : Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 802 (1982).
- 62) 多田格三, 奈良英幸：日本分析化学会第21年会講演要旨集, B-50 (1972).
- 63) 多田格三, 坂口訓幸：日本分析化学会第24年会講演要旨集, p 301 (1975).
- 64) 安達武雄, 吉田秀世, 井沢君江, 橋谷博：分析化学, 33 455 (1984).

Appendix 1

Final analytical results for impurity elements in zirconium alloy samples used for evaluation of methods and techniques are shown in following tables.

- 1-1 Uranium
- 1-2 Boron
- 1-3 Copper
- 1-4 Cobalt
- 1-5 Manganese
- 1-6 Lead
- 1-7 Aluminum
- 1-8 Titanium
- 1-9 Silicon
- 1-10 Molybdenum and tungsten

Sample A: Zircaloy 2 (JAERI-Z8), B: Zircaloy 2 (JAERI-Z9), C: Mother alloy in preparation process of JAERI-Z1 to Z3 (EB-15), D: Mother alloy in preparation process of JAERI-Z1 to Z3, E: Foreign-made Zircaloy 2, F: Foreign-made Zircaloy 4, G: Zirconium (EB-8).

1-1 Uranium

Method	Lab.	Sample						ppm U			
		A	B	C	D	E	F	NBS 360	NBS 360a	JAERI- Z2 (1.3)*	JAERI- Z3 (3.9)*
	c			3.9	7.1	1.2	1.0		<0.3		
	d	<0.3	<0.3	4.0	7.2	1.2	1.0		<0.3	13.6	4.0
	f	0.6	<0.3	4.0	7.2	1.3	1.0				
	g	<0.3	<0.3	4.0	7.2	1.2	1.0		<0.3		
Arsenazo III photometry after cation exchange in HF-H ₃ BO ₃ (JIS H 1672-1982)	h			3.8	7.0				<0.3		
	i			3.5		1.2	1.0				
	j	<0.3	<0.3	3.8	6.8	1.3	1.0	0.7	<0.3		
	l				7.3	1.3	1.0		0.3		
	m						1.2				

* Certified value

1-2 Boron

JAERI - M 85 - 038

Method	Lab.	Sample				ppm B
		C	A	B	JAERI-	
		Z1	Z2			
Curcumine photometry after distillation (JIS H 1670-1982)	a	1.8	<0.1	<0.1		
	b	1.8			0.2	0.8
	c	1.7			0.2	0.8
	f	2.0			0.3	1.2
	i	1.8				
Curcumine photometry after separation by extraction	k	1.8				
	l	1.8	<0.1	0.2		
	i	2.2				
	k	1.8	<0.2	<0.2		
Precipitation-photometry	l	2.1	<0.2	<0.2		
	h	1.4				
Extraction-photometry	h	1.4				

1-3 Copper

Method	Lab.	Sample						NBS 360a (140)*	ppm Cu
		A	B	C	E	F	G		
AAS after cation exchange in HF (JIS H 1657-1985)	d	16	10	80				10	134
	j	16	11	91				139	
	k	17	10	77				10	
	m	17	12	88	8	9		130	
AAS after DDTc extraction (JIS H 1657-1985)	b	17	11						
	c	18	12	92					
	f	17	13	83					
	h	19	21	91					
DDTC extraction-photometry ₁)	l				85			10	
	a		11	89				8	

* Certified value

1-4 Cobalt

JAERI - M 85 -- 038

Method	Lab.	Sample					ppm Co NBS 360a
		A	B	C	E	F	
AAS after cation exchange in HF (JIS H 1658-1985)	d	204					54
	j	<5	<5	179			5
	k	<5	<4	181			
AAS after DDTc extraction (JIS H 1658-1985)	m			180	5	5	5
	b	1	<1				
	c	2	<1	175			1
Direct flameless AAS	f	<5	<5	240			45
	h			182			46
	l			191			0.9
1-Nitroso-2-naphthol extraction photometry	m	2	0.4				49
	a			189			

1-5 Manganese

Method	Lab.	Sample					ppm Mn NBS (3)*
		A	B	C	E	F	
AAS after cation exchange in HF (JIS H 1652-1985)	j	15	24	<3			3
	k	13	21	<3			
	m	12	22	1	7	6	3
AAS after DDTC extraction (JIS H 1652-1985)	b	13	21				
	c	14	22	1			2
	a			20			
Direct permanganate photometry	f	14	22	<5			<5
	h	9	19				
Permanganate photometry after cation exchange in HF	g	12	19		4	4	

* Certified value

1-6 Lead

Method	Lab.	ppm Pb			
		A	B	C	NBS 360a
AAS after cation exchange in HF (JIS H 1673-1985)	j	6	6	<4	8
	k	5	5	<3	
	m	6	5	1	
AAS after DDTG extraction (JIS H 1673-1985)	b	5	6		
	c	6	5	1	8
	f	6	5	<3	
	1		0.5	6	

1-7 Aluminum

JAERI - M - 85 - 038

Method	Lab.	Sample				NBS 360a
		A	B	C	E	
8-Quinolinol extn.-photometry after cation exchange in HF-H ₃ BO ₃ *	j k	59 71	68 69	182 171		<10
AAS after cation exchange in HF-H ₃ BO ₃	m		74	1.86	58	52
Flameless AAS after cation exchange in HF-H ₃ BO ₃	l				53	50
ICP emission spectrography after cation exchange in H ₂ SO ₄	d	68	76	1.88	58	52
AAS after anion exchange in HF	f	69	67	169	55	54
ICP emission spectrography after cation exchange in HF-H ₃ BO ₃ *	c	56	66	172		

* JIS H 1661 revised in 1985.

1-8 Titanium

JAERI - M 85 - 038

Method	Lab.	Sample			NBS 360a
		A	B	C	
DAM photometry after cation exchange in HF-H ₃ BO ₃ (JIS H 1662-1985)	j	5	15	70	
	k	6	18	79	28
	m	13	72		
ICP emission spectrography after cation exchange in HF-H ₃ BO ₃	m	13	74		
	c	3	16		26
	f	9	19	81	
Sulfosalicylic acid photometry (JIS H 1662-1964)	h	6			
	l		76	26	
Thiocyanate extraction photometry (JIS H 1662-1985)	b	6	16	81	

1-9 Silicon

Method	Lab.	Sample						NBS 360a (51)*
		A	B	C	E	F	G	
Direct molybdenum blue photometry (JIS H 1660-1984)	b	22		84		56	54	
	c	24	24	512	82	86		54
	d	24	24	379	84	93	55	53
	f	22	22	401	81	83		51
	g	22	20		81	86		50
	h			27				
	i				85			53
	j				385	79	76	47
	k	22	20	399				52

* Certified value

1-10 Molybdenum and Tungsten

JAERI - M 85 - 038

Element	Method	Lab.	Sample				JAERI-Z3
			A	B	C	D	
Mo	Thiocyanate extraction photometry	b			62	164	32
		c	<1	4			34
		f	<1	5	52		33
		h			55		33
W	8-Quinolinol extraction photometry	i			54	28	
		b			83	56	
		c					54 48
	Thiocyanate extraction photometry	f	<10	<10	90	60	

Appendix 2

Comparison of analytical results for NBS SRMs 1234 to 1239 between uncertified values (Sn, Fe, Cr, Ni, B, Cd, U, Cu, Co, Mn, Pb, Al, Si, Ti, Mo, W, P, O, H, N, C, Nb, Ta, V) and those obtained by collaborative analysis is shown in following tables.

- 2-1 Tin, Iron, Chromium and Nickel
- 2-2 Boron, Cadmium and Uranium
- 2-3 Copper, Cobalt, Manganese and Lead
- 2-4 Aluminium, Silicon, Titanium and Phosphorus
- 2-5 Oxygen, Hydrogen, Nitrogen and Carbon
- 2-6 Niobium, Tantalum and Vanadium

2-1 Tin, Iron, Chromium and Nickel

JAERI - M 85 - 038

Element	NBS 1234						NBS 1235						NBS 1236					
	NBS UCV*	Lab		NBS UCV	Lab		NBS UCV	Lab		NBS UCV	Lab		NBS UCV	Lab		NBS UCV	Lab	
		i	j		i	j		i	j		i	j		i	j		i	j
Sn	15	12	6	25	42	30	60	80	72									
Fe	240	290	292	850	770	769	1700	1660	1650									
Cr	55	85	86	60	80	81	250	260	260									
Ni	20	20	20	65	57	60	140	139	130									
NBS 1237																		
Element	NBS UCV	Lab		NBS UCV	Lab		NBS UCV	Lab		NBS UCV	Lab		NBS UCV	Lab		NBS UCV	Lab	
		i	j		i	j		i	j		i	j		i	j		i	j
	1.90(%)	1.93(%)	1.93(%)	1.26(%)	1.24(%)	1.22(%)	1.61(%)	1.59(%)	1.60(%)									
Fe	1650	1640	1650	2500	2930	2900	2300	2370	2360									
Cr	1510	1490	1550	580	570	557	1055	1100	1050									
Ni	40	20	19	100	127	120	45	59	59									

* UCV: Uncertified value (Information only)

2-2 Boron, Cadmium and Uranium

JAERI - M 85 - 038

Element	NBS 1234						NBS 1235						NBS 1236							
	NBS			Lab			NBS			Lab			NBS			Lab				
	UCV	i	j	b	c	UCV	i	j	b	c	UCV	i	j	b	c	UCV	i	j	b	c
B	<0.2	<0.2	0.12*	0.1	0.2	2	7.3	7.2*	7.2	7.4	7	18	17.1*	18.8	17.6					
Cd	-	-	<0.1	-	-	-	-	<0.1	-	-	-	-	<0.1	-	-					
U	-	1.0	0.7	-	-	-	0.8	1.0	-	-	-	1.2	1.9	-	-					
NBS 1237																				
Element	NBS						NBS						NBS							
	UCV	i	j	b	c	UCV	i	j	b	c	UCV	i	j	b	c	UCV	i	j	b	c
	0.4	0.6	0.57*	0.5	0.6	2	6.1	5.30*	5.6	5.4	0.25	0.3	0.27*	0.2	0.3					
Cd	-	-	<0.1	-	-	-	<0.1	-	-	-	-	<0.1	-	-	-					
U	-	0.7	0.6	-	-	-	1.0	0.8	-	-	-	0.8	0.9	-	-					

* ID-MS

2-3 Copper, Cobalt, Manganese and Lead

JAERI - M 85 - 038

Element	NBS 1234				NBS 1235				NBS 1236				
	NBS UCV	Lab <u>i</u>	Lab <u>j</u>		NBS UCV	Lab <u>i</u>		NBS UCV	Lab <u>i</u>		NBS UCV	Lab <u>j</u>	
			24	28		80	76		84	17		50	—
Cu	<10	—	24	28	—	—	—	—	—	—	—	—	37
Co	5	—	—	4	20	—	—	—	—	—	—	—	45
Mn	10	—	—	20	25	—	—	—	24	—	—	—	45
Pb	5	—	—	9	15	—	—	—	24	—	—	—	42
<hr/>													
Element	NBS 1237				NBS 1238				NBS 1239				
	NBS UCV	Lab <u>i</u>	j	d	NBS UCV	Lab <u>i</u>		NBS UCV	Lab <u>i</u>		NBS UCV	Lab <u>j</u>	
						77	79		81	—		30	32
Cu	<10	6	6	4	60	—	—	—	—	—	—	35	35
Co	10	—	4	6	40	—	—	36	42	15	—	14	17
Mn	10	—	7	6	60	—	—	59	58	50	—	52	52
Pb	15	—	12	10	80	—	—	94	86	30	—	40	40

2-4 Aluminum, Silicon, Titanium and phosphorus

Element	NBS 1234				NBS 1235				NBS 1236			
	NBS		Lab		NBS		Lab		NBS		Lab	
	UCV	i	j	UCV	i	j	UCV	i	j	UCV	i	j
Al	25	—	34	105	—	127	350	—	322			
Si	40	44	40	95	93	85	205	225	211			
Ti	20	—	15	90	—	85	185	—	164			
P	7	7	—	44	45	—	19	21	—			

Element	NBS 1237				NBS 1238				NBS 1239			
	NBS		Lab		NBS		Lab		NBS		Lab	
	UCV	i	j	d	UCV	i	j	d	UCV	i	j	d
Al	15	20	17	105	—	131	114	d	50	—	71	61
Si	35	31	26	37	170	189	174	175	95	93	78	90
Ti	30	—	15	—	100	—	98	—	40	—	51	—
P	62	68	—	—	20	19	—	—	26	26	—	—

2-5 Oxygen, Hydrogen, Nitrogen and Carbon

Element	NBS 1234				NBS 1235				NBS 1236			
	NBS		Lab		NBS		Lab		NBS		Lab	
	UCV	i	j	UCV	i	j	UCV	i	j	UCV	i	j
O	850	870	(830)		1470		1470	(1370)		1720	1860	(1620)
H	11	23	—		14	21	—	—		10	12	—
N	14	(32)28	(43)		32	(48)20	(47)			69	(77)68	(96)
C	80	70			170	178				280	297	
<hr/>												
Element	NBS 1237				NBS 1238				NBS 1239			
	NBS		Lab		NBS		Lab		NBS		Lab	
	UCV	i	j	UCV	i	j	UCV	i	j	UCV	i	j
O	960	910	(840)		1940		1990	(1790)		1380	1370	(1200)
H	14	15	—		24	20	—	—		12	12	—
N	19	(33)25	(43)		72	(84)70	(47)			42	(44)40	(88)
C	100	92	—		310	304	—	—		170	185	

2-6 Niobium, Tantalum and Vanadium

JAERI - M 85 - 038

Element	NBS 1234		NBS 1235		NBS 1236	
	NBS UCV	Lab. j	NBS UCV	Lab. j	NBS UCV	Lab. j
Nb	55	53	200	267	600	662
Ta	85	—	280	—	700	—
V	5	—	10	—	20	—

Element	NBS 1237		NBS 1238		NBS 1239	
	NBS UCV	Lab. j	NBS UCV	Lab. j	NBS UCV	Lab. j
Nb	85	—	550	—	220	—
Ta	200	—	700	—	400	—
V	10	—	25	—	10	—

第2次ジルカロイ分析専門部会資料一覧

第1回 昭和53年5月19日

- | | | |
|--------|--|--------------|
| No. 1 | ジルコニウム分析技術体系 | (原研) |
| No. 2 | ジルコニウム合金標準試料一覧 | (〃) |
| No. 3 | 専門部会の構成、進め方、スケジュール | (〃) |
| No. 4 | 標準試料の certification | (〃) |
| No. 5 | 蛍光X線分析第1回共同実験要領(Sn, Fe, Ni, Cr) | (幹事) |
| No. 6 | 配布試料の位置(Z11～Z14) | (〃) |
| No. 7 | 各所の蛍光X線分析装置と分析条件 | (〃) |
| No. 8 | 蛍光X線分析第1回共同実験結果(Sn, Fe, Ni, Cr) | (〃) |
| No. 9 | 同上(試料の位置と定量値との関係)(Sn, Fe, Ni, Cr) | (〃) |
| No. 10 | "ジルコニウム合金の分析法の開発について" | (動燃, 住金, 神鋼) |
| No. 11 | アルミニウム定量法(陰イオン交換分離-原子吸光法) | (〃) |
| No. 12 | マンガン, コバルト, 銅, 鉛, カドミウム定量法(DDTC抽出分離-原子吸光法) | (〃) |
| No. 13 | カルシウム定量法(原子吸光法) | (〃) |
| No. 14 | タンクステン定量法(チオシアン酸抽出光度法) | (〃) |
| No. 15 | フッ化水素酸系陽イオン交換分離の分配係数[Talanta, 15, 119 (1968)] | (多田) |
| No. 16 | マンガン定量法(フッ化水素酸系陽イオン交換分離)(分化21年会講演要旨) | (多田, 奈良) |
| No. 17 | アルミニウム定量法(硫酸系陽イオン交換分離-オキシン抽出光度法)
(分化24年会講演要旨) | (多田, 坂口) |
| No. 18 | ジルコニウム合金中のガス成分定量(H, C, O) | (原研) |

第2回 昭和53年7月21日

- | | | |
|--------|--|------|
| No. 19 | 第2回蛍光X線分析共同実験要領(主成分4元素) | (幹事) |
| No. 20 | 第2回蛍光X線分析共同実験結果 | (〃) |
| No. 21 | JAERI-Z1～Z3とNBS 1210～1215との比較(JAERI 4050, p 191) | (原研) |
| No. 22 | 第3回蛍光X線分析共同実験要領(不純物) | (幹事) |
| No. 23 | 第3回蛍光X線分析共同実験結果 | (〃) |
| No. 24 | 第3回蛍光X線分析共同実験の分析条件 | (〃) |
| No. 25 | 蛍光X線分析における表面仕上げについて-予備検討 | (原研) |

- No.26 塩酸系陽イオン交換分離の分配係数 (多田)
 No.27 スズ、鉄の陰イオン交換分離一定量法 (三菱)
 No.28 スズの還元一滴定について (東理大)
 No.29 スズの定量 (JAERI 4050の抜萃) (〃)
 No.30 ジルカロイの分析法 (Al, B, Nb, Ta, Ca, Na, Mg, Si, Pb, Cd, Co, V, Ti, W, Mo, P, Cl) (日鉱)
 No.31 ジルカロイ中のマンガンの定量 (AAS) - 吸光度の経時変化 (〃)
 No.32 水素、酸素、窒素、炭素定量法の一覧表 (幹事)

第3回 昭和53年10月18日

- No.34 第4回蛍光X線分析共同実験要領 (幹事)
 No.35 第4回蛍光X線分析共同実験結果 (〃)
 No.36 第3回蛍光X線分析共同実験測定条件の再調査について (〃)
 No.37 銅(Z12)及びコバルト(Z14)の均一度試験 (原研)
 No.38 JAERI-Z11～Z14の分析結果 (動燃)
 No.39 新ジルカロイ標準試料独立分析法分析計画調査について (幹事)
 No.40 新ジルカロイ標準試料独立分析法分析計画1次案調査結果 (〃)
 No.41 銅-ジエチレントリアミン五酢酸錯体を用いる金属イオンの電量的検出法
 (分析化学別刷) (日立)
 No.42 クーロメトリー検出・イオン交換クロマト法によるジルカロイ中のニッケル、
 マンガンの定量 (〃)
 No.43 ヨウ素酸カリウム標準溶液のファクターについて
 No.44 ジルカロイ中の鉄、クロム及びニッケルの定量 (NFD)
 No.45 電位差滴定によるスズ(II)の間接定量 (第27回分析化学会年会講演要旨集, p202)
 (幹事)
 No.46 ジフェニルカルバジドによるクロム(VI)の光度定量条件及び鉄、バナジウムの影響
 (〃 p 502) (〃)
 No.47 ジルコニウム及びジルコニウム合金中のハフニウムの蛍光X線分析法
 (〃 p 425) (〃)
 No.48 塩素化分離-原子吸光光度法によるジルコニウム合金の分析-ニッケル、コバルト
 および銅の定量 (〃 p 448) (〃)
 No.49 2,4-ジニトロ-1,8-ナフタレンジオールとブリリアントグリーンを用いたホウ
 素の溶媒抽出-吸光光度定量 (〃 p 512) (〃)
 No.50 ジルカロイ中のリン定量 (〃 p 537) (〃)
 No.51 同位体希釈質量分析法による微量硫黄の定量 (〃 p 412) (〃)
 No.52 Elwell-Woodのクルクミン光度法の詳細 (原本の写) (〃)
 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)

(幹事)

No.54 原子燃・材料関係標準試料-1,2(ぶんせき別刷)

(原研)

No.55 核燃料・炉材料の分析—意義ある分析をめざして(原子力誌別刷)

(")

第4回 昭和54年3月2日

No.56 2,4-ジニトロ-1,8-ナフタレンジオールによるホウ素の抽出光度定量法

(岡山大, Anal, Chem, 投稿グラ)

No.57 共通試料A,B,C送り状

(幹事)

No.58 JAERI-Z11~Z14主成分元素仮表示値案

(原研)

No.59 放射化分析法によるハフニウムの均一度試験法とその結果

(")

No.60 不純物元素(Cu,Co)の均一度試験について

(")

No.61 共通試料分析結果(Si,Cu,Ti,Cd,Al,B,Cl,Pb,V,Co)

(日鉱)

No.62 同 上(Fe,Ni,Cr,Si,B,Sn)

(")

No.63 ジルコニウム合金の不純物分析法(17元素)

(")

No.64 ジルコニウム合金分析一覧

(原研)

第5回 昭和54年6月22日

No.65 新ジルカロイ標準試料保証書のHf参考値

(原研)

No.66 蛍光X線法による銅,コバルトの均一度試験について

(")

No.67 発光分光分析法によるHf定量結果

(JNF)

No.68 共通試料A,B,C分析結果(Sn,Fe,Ni,Cr)

(")

No.69 ジルカロイ-2主成分(Sn,Fe,Ni,Cr)のイオン交換分離条件の検討

(東芝)

No.70 共通試料A,B,C分析結果(Si,Mn,Ni,Cr,Fe,Ti,Sn,Pb,B,Cd,Cu,Co)

(動燃)

No.71 東京化成ジフェニルカルバジド試供品の共同検討結果

(原研)

第6回 昭和54年9月28日

No.72 第1回共同分析(Sn,Fe,Ni)実験要領

(幹事)

No.73 同配布試料の位置

(")

No.74 同分析結果

(")

No.75 JAERI-Z11~Z14保証書(仮,1979年6月)

(")

No.76 JAERI-Z14のCoの均一性試験結果(化学分析)

(原研)

No.77 不純物元素均一性試験結果(蛍光X線分析)

(神鋼, 動燃)

No.78 各所の炭素定量装置・条件一覧

(幹事)

第7回 昭和54年12月14日

- No.79 NBSとの交流(メモ) (原研)
 No.80 主としてSnにみるわが国共同分析技術レベルの流れ ("")
 No.81 NBS SRMsの分析(JAERI 4050記載分) ("")
 No.82 Z1～Z3およびZ11～Z14のHf分析結果について ("")
 No.83 IDMSによるNBS SRMs分析結果—Hf, B, Mo, S ("")
 No.84 NBSの新しいSRMs(1234～1239)のHf配合値 ("")
 No.85 NBS SRM'sと原研標準試料の組成一覧(資料No.2の修正版) ("")
 No.86 Sn定量結果のまとめ(精密クロメトリー) (東理大)
 No.87 Sn定量結果の訂正(再計算) (JNF)
 No.88 Snの再分析結果(A1還元) (日立)
 No.89 Sn定量条件の補足調査(滴定法) (原研)
 No.90 Sn定量条件の補足調査(オキシン法) ("")
 No.91 ジルコニウム合金中のすず定量方法(JIS H1659～1971) (原研)
 No.92 ジフェニルカルバジド光度法によるCrの定量(試供品の検討) (日鉱)
 No.93 " (日立)
 No.94 " (動燃)
 No.95 " (神鋼)
 No.96 " (古河)
 No.97 ジフェニルカルバジド法について (原研)
 No.98 ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のクロム定量方法
 (JIS H1656～1971) ("")

第8回 昭和55年2月22日

- No.99 Sn, Fe, Ni, Crの審議の進め方(方針) (原研)
 No.100 Sn, Fe, Ni分析結果の考察 ("")
 No.100a 分析値と試料位置との関係(No.100説明資料) ("")
 No.100b 分析値と10年前の値とのくい違い("") ("")
 No.101 東理大のSn精密クロメトリー(日化欧文誌別刷) ("")
 No.102 Sn共同分析結果の現況一覧 ("")
 No.102a Sn分析値見直し (住金)
 No.102b Fe再分析結果 (東芝)
 No.102c Z12のNi再分析結果 ("")
 No.103 SnのKIO₃滴定における誤差要因の検討 (原研)
 No.104 滴定法によるSn定量結果 (金材技研)
 No.105 Sn再分析結果(オキシン法) (三菱)

No. 106	KIO ₃ の力価について - Zr・KI 添加の影響	(神鍋)
No. 107	ジフェニカルバジド精製結果	(金材技研)
No. 108	Cr のジフェニルカルバジド法における Fe の影響	(古河)
No. 109	ジフェニルカルバジドの比較	(JNF)
No. 110	陰イオン交換分離ジフェニルカルバジド光度法による Cr の定量	(原研)
No. 111	陰イオン交換分離 2-メチルオキシン抽出光度法による Cr の定量	(")
No. 112	蛍光 X 線法による Si, Al の均一性試験	(")
No. 113	提出資料一覧表 (第 1 回～第 7 回, 53. 5. 19～54. 12. 14)	(幹事)

第 9 回 昭和 55 年 3 月 25 日

No. 114	JAERI-Z11～Z14 の Cr 共同分析実験要領	(原研)
No. 115	同分析結果	(")
No. 116	同バック・データ	(")
No. 117	ジフェニルカルバジド光度法における Fe の妨害機構	(")
No. 118	JAERI-Z11～Z14 の Sn, Fe, Ni 共同分析結果のまとめ	(")
No. 119	Z11～Z14 の Sn, Fe, Ni 表示値案	(")
No. 120	NBS SRMs を基準にした Z11～Z14 の Sn, Fe, Ni, Cr の定量結果	(")
No. 121	Sn のオキシン抽出光度法の検討および分析結果	(金材技研)
No. 122	55 年度審議の進め方 (課題)	(原研)
No. 123	JIS 法の現状	(")
No. 123 a	JIS 法の試料分解法	(部会長)

第 10 回 昭和 55 年 5 月 23 日

No. 124	第 5 回 蛍光 X 線共同分析実験要領	(幹事)
No. 125	同 実験結果	(")
No. 126	同 分析条件一覧	(")
No. 127	ジルカロイ中のホウ素の定量法 (抽出分離 - クルクミン光度法)	(古河)
No. 128	ジルカロイ中のチタンのイオン交換分離	(原研)
No. 129	核燃料・原子炉材料分析進歩総説 (ぶんせき別刷)	(橋谷)

第 11 回 昭和 55 年 9 月 5 日

No. 125	第 5 回 蛍光 X 線共同実験結果補遺 - Z11, Z12, Z14 を基準にした Z13 の Sn 定量値	
No. 130	JAERI-Z11～Z14 改訂保証書案	(原研)
No. 131	ホウ素定量方法の現況	(")

- No. 132 カドミウム、ウラン定量方法の現況 (原研)
- No. 133 2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール抽出分離クルクミン光度法
—共存元素の影響と分析結果 (古河)
- No. 134 蒸留分離クルクミン光度法 (3社分析技術研究会)
- No. 135 2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール抽出分離
クルクミン光度法検討結果 (日立)
- No. 136 ジルコニウム合金中の各種元素の分離方法
—HF-H₃BO₃系陽イオン交換 (原研)
- No. 137 イオン交換分離アルセナゾⅢ光度法によるジルコニウム合金中のウランの定量
(")
- No. 138 ジルカロイ中のウランの定量(予報)
—イオン交換分離ICP発光分光法 (東芝)
- No. 139 イオン交換分離原子吸光法によるジルコニウム合金中のカドミウムの定量 (原研)
- No. 140 ジルカロイ中の5元素(Cd, Pb, Mn, Co, Cu)の定量—イオン交換分離原子
吸光法と直接フレームレス原子吸光法 (三菱)
- No. 141 機器分析法活用のために期待される化学分析手法の役割
(分析化学会29年会発表予定) (原研)

第12回 昭和55年12月1日

- No. 142 ホウ素の定量検討結果(界面捕集法) (日鉱)
- No. 143 同上(抽出分離法) (JNF)
- No. 144 同上(抽出分離法, 蒸留法) (古河)
- No. 145 同上(抽出分離法) (日立)
- No. 146 カドミウムの定量検討結果(抽出分離法) (古河)
- No. 147 同上(直接フレームレス法) (日鉱)
- No. 148 同上(同上) (日立)
- No. 149 同上(同上, No. 140の補足) (三菱)
- No. 150 同上(抽出分離法) (住金)
- No. 151 カドミウム定量法(イオン交換法) (原研)
- No. 152 カドミウム定量検討結果(イオン交換法) (")
- No. 153 ウラン定量法共同実験と標準について(9.12郵送) (")
- No. 154 ウラン定量法(イオン交換法)(9.12郵送) (")
- No. 155 ウラン定量法と共通試料について(10.28郵送) (")
- No. 156 同上 (11.11郵送) (")
- No. 157 ウラン定量検討結果(イオン交換法) (")
- No. 158 同上 (JNF)
- No. 159 荧光X線法によるJAERI-Z1, 2, 3中のタンタルの定量結果 (動燃)

No. 160 ホウ素定量検討結果（蒸留法）

（金材技研）

第 13 回 昭和 56 年 2 月 5 日

- No. 161 ジルコニウム合金中のホウ素定量方法（蒸留分離クルクミン光度法の定量条件
検討結果 （動燃・神鋼・住金）
- No. 162 ジルコニウム合金中のカドミウム定量方法（イオン交換分離 AAS）（原研）
- No. 163 同定量におけるブランクについて（〃）
- No. 164 ジルカロイ中のウランの定量方法（イオン交換分離アルセナゾⅢ光度法）（〃）
- No. 165 同分析結果（〃）
- No. 166 同 上（三菱）
- No. 167 同 上（JNF）
- 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 同炭素定量結果（JNF）
- 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 の中の酸素、水素定量結果（〃）
- No. 175 JAERI-Z11～Z14 の不純物表示値決定の進め方について（〃）
- No. 176 原研の不純物分析計画（方法）（〃）
- No. 177 分析化学便覧改訂版、「ジルコニウムとその合金」（〃）

第 14 回 昭和 56 年 4 月 13 日

- No. 178 JIS 原案「ジルコニウム及びジルコニウム合金中のホウ素定量方法」（原研）
- No. 179 JIS 原案「ジルコニウム及びジルコニウム合金中のカドミウム定量方法」（〃）
- No. 180 JIS 原案「ジルコニウム及びジルコニウム合金中のウラン定量方法」（〃）
- No. 181 ホウ素定量法検討結果（試料 C）（日立）
- No. 182 各種ジルカロイ試料分析結果（共通試料 A～G,
NBS 360a : Al, Cu, Si, Ti, Mn, Co, Mo, B, U, Cd）（動燃）
- No. 183 直接フレームレス AAS によるジルカロイ中のカドミウムの定量（〃）
- No. 184 各種不純物元素添加実験と定量結果
(U, Si, Ti, C, Mn, Mo) (各種試料) (日鉱)
- No. 185 ジルカロイ中のウラン定量結果 (E, F, 360a) (古河)
- No. 186 同 上 (C, D, E, F, 360a) (原研)
- No. 187 Cu, Co, Mn, Pb 定量結果 (試料 A, B) (住金)
- No. 188 Cu, Co, Pb, Mn 定量結果 (試料 C, 360a) (DDTC 抽出分離 AAS) (古河)

- No. 189 Cu, Co, Mn, Pb, Cd 定量結果（試料A, B, C 360a）（塩素化分離-ICP
又はAAS）（原研）
- No. 190 NBS SRM's 1234～1239 保証書とMr. Alvarezの手紙（〃）
- No. 191 炭素共同実験報告一覧表（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）（JNF）
- 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 642 EN) (東理大)
- No. 200 塩素化揮散分離法によるジルコニウム合金中の酸素の定量（原研）
- No. 201 提出資料一覧表（第8～第13回, No. 99～No. 177）（幹事）

第15回 昭和56年6月22日

- No. 202 第28回核燃料・炉材料等分析委員会議事録（幹事）
- No. 203 同委員会のジルカロイ分析関連資料5篇（〃）
- No. 204 共通試料分析結果（B, Al, Cu, Co, Cd, Mo, U）（日鉱）
- No. 205 同 上（Si, W, B）（住金）
- No. 206 ウラン定量結果と実験結果（原研）
- No. 207 共通試料分析結果（Al, Cu, Co, Mn, U）（東芝）
- No. 208 ウラン定量結果（JNF）
- No. 209 同 上（神鋼）
- No. 210 同 上（古河）
- No. 211 共通試料分析結果（U, W, Mo, Mn）（動燃）
- No. 212 共通試料分析結果（Al, Mn, Co, Cu）（三菱）
- No. 213 共通試料分析結果（Cu, Co, Mn, Pb）（日立）
- No. 214 Ti, Al の定量方法について（原研）
- No. 215 NBS 1234～1239 の分析結果（JNF）
- No. 216 炭素定量結果（三菱）
- No. 217 同 上（金材技研）
- No. 218 同 上（古河）
- No. 219 同 上（東理大）
- No. 220 NBS 1234～1239のcertification（原研）

No 221	Hf 定量用試料	(")
No 222	IDMSによる Hf 定量結果	(")
No 223	放射化分析法による Hf 定量結果(3法)	(")
No 224	同上 (179m Hf 法)	(")
No 225	Hf 定量結果の比較	(")
No 226	各種標準試料中のこん跡ウラン定量法 -陰・陽イオン交換分離クロロホスホナゾⅢ光度法 (Fresenius Z. Anal. Chem.)	

第15回 昭和 56年 8月 24日

No 227	クルクミン溶液の安定性について	(神鋼)
No 228	共通試料分析結果(B, U, Si) (共試 C, E, F)	(JNF)
No 229	クルクミン光度法について	(橋谷)
No 230	立教大学の Hf 定量結果(Z15, Z16)	(原研)
No 231	J A E R I - Z 11 ~ Z 14 分析結果(Cu, Co, Mn, Pb, Cd)	(動燃)
No 232	同 上 (")	(住金)
No 233	同 上 (Cu, Co, Mn, Pb)	(金材技研)
No 234	同 上 (")	(日立)
No 235	同 上 (") (NBS 1237 ~ 9)	(東芝)
No 236	同 上 (") (共試 A, B, C)	(神鋼)
No 237	同 上 (")	(三菱)
No 238	同 上 (Mn)	(NFD)
No 239	同 上 (Cu, Co, Mn, Pb, Cd) (Ti, 共試 C)	(古河)
No 240	同 上 (Cu, Co, Mn, Pb) (共試 A, B, C)	(原研)
No 241	同 上 (Cu, Co, Mn, Pb, Cd)	(日鉄)
No 242	J A E R I - Z 11 ~ Z 14 共同分析結果(Cu, Co, Mn, Pb, Cd)	
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)
No 245	第6回蛍光X線法共同実験要領(Sn, Fe, Ni, Pr) (JAERI - Z 11 ~ 14 を基準とする NBS 1234 ~ 9)	(幹事)
No 246	第7回蛍光X線法共同実験要領(Hf) (ID - MS 値を基準とする検量線)	(")
No 247	Point-to-plane 法によるホウ素の分光分析について	(中島)
No 248	ジルカロイ中の Ti, Al の定量方法(イオン交換分離光度法) (No. 214 改良法)	(原研)
No 249	ジルカロイ中の Al, Ti の定量結果(No. 214 法)	(三菱)
No 250	ジルカロイ中の Si 定量方法検討結果(吸収曲線)	(神鋼)

No. 251 共通試料分析結果 (Ti, Mo) (共試 A, B, C, D, G) (住金)

第 17 回 昭和 56 年 10 月 30 日

- No. 252 JAERI ~ Z 11 ~ Z 14 分析結果 (B, U) (古河)
 No. 253 同 上 (B, Cd, U) (神鋼)
 No. 254 同 上 (B, Cd) (日立)
 No. 255 同 上 (共試 E, F) (B, F) (住金)
 No. 256 同 上 (B, Cd, U) (動燃)
 No. 257 同 上 (B) (金材技研)
 No. 258 同 上 (B, U, Si) (JNF)
 No. 259 同 上 (A ~ C, E, F, Z 1 ~ 3, NBS 1234 ~ 9) (B) (原研)
 No. 260 同 上 (Cd) ("")
 No. 261 同 上 (C ~ F, NBS 360a, Z 2, Z 3) (東芝)
 No. 262 同 上 (U) (NFD)
 No. 263 同 上 (共試 E) (U) (三菱)
 No. 264 同 上 (共試 E) (U) (原研)
 No. 265 同 上 (Cu, U, W) (日鉄)
 No. 266 蒸留分離クルクミン光度法によるホウ素定量法検討結果
 (No. 161 捕獲) (神鋼, 動燃, 住金)
 No. 267 NBS からの連絡 (Hf について) (原研)
 No. 268 Ti, Al (A, B, C, Z 1, Z 3) ("")
 No. 269 Z 14 中の Co 分析値と試料位置との関係 ("")
 No. 270 炭素定量法検討結果 (NBS 360a) (金材技研)
 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) ("")
 No. 274 第 6 回 蛍光 X 線法共同実験結果 (Sn, Fe, Cr, Ni) (幹事)
 No. 275 第 7 回 蛍光 X 線法共同実験結果 (Hf) ("")

第 18 回 昭和 56 年 12 月 14 日

- No. 276 分析結果 (Z 12 の Co, B と A, B, G その他の Ti, Mo, W) (神鋼)
 No. 277 同 上 (Z 11, Z 12 の B) (住金)
 No. 278 同 上 (Z 12 の B, IDMS による均一度試験) (原研)
 No. 279 同 上 (A, B, C, その他の Ti, Al, Si) (日立)
 No. 280 同 上 (E, F の Al) (古河)
 No. 281 分析結果 (A, B, C, E, F, G その他の Si) (東芝)

No. 282	同 上 (A, B, E, F, その他の Si)	(NFD)
No. 283	同 上 (C, E, F, その他の Si)	(原研)
No. 284	同 上 (C, G の Mo)	(JNF)
No. 285	W定量方法 (チオシアノ酸抽出光度法)	(動燃・神鋼・住金)
No. 286	NBS 1234～1239 分析結果 (Ni, Fe, Cr)	(原研)
No. 287	ジルカロイ中の Hf の定量法 (ICP)	(日鉱)
No. 288	NBS SRM358 (Zr 中の H, N, O) 保証書	(幹事)
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	JAE RI - Z 17, Z 18 共同分析要領 (案)	(幹事)
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	(")
No. 294	炭素定量に関する資料一覧	(幹事)
No. 295	炭素定量に関する審議経過	(")

第 19 回 昭和 57 年 3 月 1 日

No. 296	JAERI - Z 11～Z 14 分析用追加配布試料位置	(幹事)
No. 297	JAERI - Z 11～Z 14 分析結果 (Cd, Co)	(三菱)
No. 298	同 上 (Al, Mo, W, B)	(動燃)
No. 299	Al 定量法 (陽イオン交換分離フレームス AAS)	(")
No. 300	JAERI - Z 11～Z 14 分析結果 (Al, Ti, Mo, W)	(金材技研)
No. 301	同 上 (Al, Ti, Si, Mo, W)	(神鋼)
No. 302	同 上 (W, Al, Ti)	(古河)
No. 303	同 上 (Al, Ti)	(原研)
No. 304	同 上 (Al, Ti)	(三菱)
No. 305	同 上 (Al, Ti, Si, Mo, W)	(日立)
No. 306	同 上 (Ti, Si, Mo, W, U 再分析)	(住金)
No. 307	同 上 (Si, Ti, W 共試)	(動燃)
No. 308	JAERI - Z 11～Z 14 分析結果 (Si) (NBS 1234～9)	(原研)
No. 309	モリブデン青光度法に及ぼす Zr の影響	(")
No. 310	JAERI - Z 11～Z 14 分析結果 (Si)	(三菱)
No. 311	同 上 (Si) (共試 A, E, NBS 360a)	(NFD)
No. 312	同 上 (Si) (NBS 1237～9)	(東芝)
No. 313	同 上 (Mo)	(日鉱)
No. 314	同 上 (Mo)	(原研)
No. 315	同 上 (Mo, W) (共試 C, G)	(三菱)
No. 316	JAERI - Z 11～Z 14 分析結果 (Cu, Mo) (共試 C, G)	(JNF)

No. 317	NBS 1237～1239 の Sn 定量結果	(原研)
No. 318	JAERI-Z 11～Z 14 共同分析結果一覧 (Al)	(幹事)
No. 319	同 上 (Ti)	(")
No. 320	同 上 (Si)	(")
No. 321	同 上 (Mo)	(")
No. 322	同 上 (W)	(")
No. 323	JAERI-Z 17, 18 の炭素共同分析実験要領	(")
No. 324	同実験結果	(")
No. 325	同分析法一覧	(")
No. 326	当専門部会の共同実験成果と JIS	(原研)

第 20 回 昭和 57 年 6 月 14 日

No. 327	ジルカロイ中の Al 定量方法 (陽イオン交換分離 - ICP) および結果	(東芝)
No. 328	JAERI-Z 11～Z 14 分析結果 (Al, Ti, Si, W)	(金材技研)
No. 329	ジルカロイ中の Si 分析検討, 分析結果 (Si)	(住金)
No. 330	硫酸によるジルカロイの低温分解法の検討, 分析結果 (B)	(原研)
No. 331	JAERI-Z 11～Z 14 共同分析結果一覧 (Al)	(幹事)
No. 332	" (Ti)	(")
No. 333	" (Si)	(")
No. 334	" (Mo)	(")
No. 335	" (W)	(")
No. 336	JAERI-Z 11～Z 18 の不純物 (14 元素) 表示値 (案)	(")
No. 337	第 2 次ジルカロイ分析専門部会の成果のとりまとめ (案)	(")
No. 338	化学分析用ジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z 11～Z 14 とりまとめ (案)	(")