

J A E R I - M  
85-194

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法による  
ジルカロイ中の合金成分定量の共同実験

1985年11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、このほかに財團法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡  
東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領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 日青工業株式会社

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法によるジルカロイ中の合金成分定量の共同実験

日本原子力研究所 核燃料・炉材料等分析委員会

( 1985 年 10 月 28 日受理 )

第 2 次ジルカロイ分析専門部会は、ジルカロイ中の合金成分定量の共同実験を 9 分析所で行い、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 ( ICP 分析法 ) の実用性を評価した。

本報告書では、共同実験で使用した装置及び操作条件、分析方法、分析結果及びその評価などについて述べる。

ICP 分析法により、6 種類の共通試料に対して得られたすず、鉄、ニッケル、クロムの分析結果は、表示値あるいは蛍光 X 線分析法による分析値とよく一致していた。

ICP 分析法により、ジルカロイ成分元素 ( 0.5 ~ 1.90 % Sn, 0.093 ~ 0.130 % Fe, 0.095 ~ 0.110 % Ni, 0.01 ~ 0.150 % Cr ) を 2 ~ 7 % の相対標準偏差で分析でき、日常分析法として極めて有力な手法であることが分かった。

Cooperative analysis of alloying elements in zirconium alloys using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

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

(Received October 28, 1985)

The Second Sub-Committee on Zircaloy Analysis, under Committee on Analytical Chemistry of Nuclear Fuels and Reactor Materials, JAERI, carried out a cooperative analysis with the nine laboratories on the determination of tin, iron, nickel and chromium in zirconium alloys to evaluate the practical applicability of inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometry.

This report describes the sample decomposition procedures, determination conditions and procedures, and analytical results. The results obtained for alloying elements in samples for cooperative analysis (JAERI CRMs Z11 to Z14 and others) were compared with certified values or those obtained by X-ray fluorescence method, and were in good agreement with those values.

ICP atomic emission spectrometry were shown to be an effective field method for determining alloying elements (C.V.% 2 to 7 for 0.5 to 1.90% Sn, C.V.% 2 to 3 for 0.093 to 0.130% Fe, C.V.% 3 to 6 for 0.095 to 0.110% Ni and C.V.% 2 to 7 for 0.01 to 0.150% Cr) in zirconium alloys.

Keywords; Cooperative Analysis, Determination, Tin, Iron, Nickel, Chromium, Zirconium Alloys, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

---

Edited by Kyoichiro TAKASHIMA, Analytical Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute.

核燃料・炉材料等分析委員会（順不同・敬称略）

（1985年3月現在）

委員長 多田 格三 元㈱東芝総合研究所

委 員	中井 敏夫	明星大学
	西村 耕一	横沢金属工業㈱
	小田 仲彬	元日本曹達㈱
	本島 健次	元日本原子力研究所
	水池 敦	名古屋大学工学部
	吉森 孝良	東京理科大学工学部
	橋谷 博	島根大学理学部
	須藤恵美子	新日本製鉄㈱・基礎研究所
	西谷 隆夫	動力炉・核燃料開発事業団
	上野 鑿	日本原子力研究所
	小森 卓二	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

第2次ジルカロイ分析専門部会（順不同・敬称略）

（1985年3月現在）

部会長 多田 格三

専門委員 吉森 孝良	東京理科大学工学部
束原 巍	古河電気工業㈱ 中央研究所
大河内春乃	金属材料技術研究所
野村 紘一	三菱金属㈱ 中央研究所
平手 直之	㈱ 東芝 総合研究所
坂口 訓幸	日本核燃料開発㈱
河口 広司	名古屋大学工学部
谷口 政行	㈱神戸製鋼所 中央研究所
仲山 剛	住友金属工業㈱ 中央研究所
橋谷 博	島根大学理学部
林 正太郎	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㈱
中村 靖	日本鉱業㈱ 中央研究所
小森 卓二	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

## 共同実験参加分析所

( 1985 年 3 月現在 )

分　析　所	略　称	記　号
日本原子力研究所東海研究所	原 研	a
動力炉・核燃料開発事業団東海事業所	動 燃	b
三菱金属㈱ 中央研究所	三 菱	c
日本鉱業㈱ 中央研究所	日 鉱	d
古河電気工業㈱ 中央研究所	古 河	e
金属材料技術研究所	金材技研	f
㈱ 東芝 総合研究所	東 芝	g
㈱神戸製鋼所 中央研究所	神 鋼	h
住友金属工業㈱ 中央研究所	住 金	i

## 共同実験関係者氏名(専門委員, 幹事を除く)

動 燃	菅沼 隆
三 菱	竹谷 実
日 鉱	能登 善徳
古 河	鈴木 好久
金材技研	山田 圭, 小林 剛, 郡 宗幸
東 芝	岡田 章
神 鋼	森田 茂
住 金	岡 圭男
原 研	加藤 金治

## List of laboratories participated in cooperative analysis

Laboratories	Symbol
Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute.	a
Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuels Development Corporation.	b
Central Research Institute, Mitsubishi Metal Corporation.	c
Technical Research Center, Nippon Mining Co., Ltd.	d
Central Research Laboratories, The Furukawa Electric Co., Ltd.	e
National Research Institute for Metals.	f
Research and Development Center, Toshiba Corporation.	g
Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd.	h
Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd.	i

## 目 次

はじめに .....	1
1. 共同実験の目的 .....	2
2. 共同実験開始までの経緯 .....	3
3. 分析装置及び操作条件 .....	4
3.1 分析装置 .....	4
3.2 操作条件 .....	5
4. 共通試料の調製 .....	5
5. 分析方法 .....	6
5.1 試料溶液の調製 .....	7
5.1.1 ふっ化水素酸-塩酸分解法 .....	7
5.1.2 硫酸-硫酸アンモニウム分解法 .....	7
5.1.3 ふっ化水素酸分解-硫酸白煙処理法 .....	7
5.2 検量線の作成 .....	8
5.2.1 ふっ化水素酸-塩酸分解法 .....	8
5.2.2 硫酸-硫酸アンモニウム分解法 .....	9
5.2.3 ふっ化水素酸分解-硫酸白煙処理法 .....	9
5.3 発光強度の測定法 .....	9
5.4 すず, 鉄, ニッケル, クロム含有率の計算 .....	9
6. 分析結果及び考察 .....	10
6.1 感度, 検出限界及びBEC値 .....	10
6.2 分析線 .....	10
6.2.1 すず .....	10
6.2.2 鉄 .....	11
6.2.3 ニッケル .....	11
6.2.4 クロム .....	11
6.3 分析結果及びその評価 .....	11
7. 結論 .....	13
参考文献 .....	14

## CONTENTS

Introduction .....	1
1.Purpose of cooperative analysis .....	2
2.Historical aspect and present status .....	3
3.Instruments and analytical conditions .....	4
3.1 Analytical instruments .....	4
3.2 Operating conditions .....	5
4.Preparation of samples for cooperative analysis .....	5
5.Analytical method .....	6
5.1 Preparation of sample solution .....	7
5.1.1 HF-HCl sample decomposition procedure .....	7
5.1.2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sample decomposition procedure ...	7
5.1.3 HF sample decomposition-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fuming procedure ...	7
5.2 Preparation of calibration curve .....	8
5.2.1 HF-HCl sample decomposition procedure .....	8
5.2.2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sample decomposition procedure ...	9
5.2.3 HF sample decomposition-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fuming procedure ...	9
5.3 Measurement of analytical line intensity .....	9
5.4 Calculation of alloying element contents .....	9
6.Analytical results and discussion .....	10
6.1 Sensitivity, limit of detection and BEC values .....	10
6.2 Analytical lines of each element .....	10
6.2.1 Tin .....	10
6.2.2 Iron .....	11
6.2.3 Nickel .....	11
6.2.4 Chromium .....	11
6.3 Analytical results and evaluation .....	11
7.Conclusion .....	13
References .....	14

## 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年に第2次ジルカロイ分析専門部会を設置して、更新ジルカロイ標準試料JAERI-Z11～Z16の値付けに着手し、1983年6月、主成分4元素（すず、鉄、ニッケル、クロム）及び微量元素13元素の表示値を決定した。

各元素の表示値決定に当っては、“真値を追求”する視点から、第1次ジルカロイ分析専門部会で開発した各種の定量方法を根本的に見直すとともに、最近、国際的に採り入れられている表示値決定に用いられる分析方法を階級付けする新しい概念を導入した。これについては別報（JAERI-M 85-038）に詳述されている。主成分4元素の表示値は、化学分析法による共同分析で得られた結果から決められた。

標準試料の役割の一つは、新しい分析法の開発の際にその評価に利用できることである。その意味からは、この報告にまとめられた誘導結合プラズマ発光分光分析法によるジルカロイ中のすず、鉄、ニッケル、クロム定量の共同実験は、前記のJAERI-Z11～Z14を有効に利用した一つの実例と言えよう。

この共同実験は1984年度に行われたものであるが、短期間にも拘らず優れた成果を収めることができたのは、参加者各位の御努力に負うところが大きい。深甚な謝意を表する。また、常々、本専門部会の運営に格別の御理解を示された日本原子力研究所の方々に敬意を表する。

1985年9月5日

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

## 1. 共同実験の目的

軽水型原子炉の燃料被覆材としてジルコニウム合金が使用されている。ジルコニウムは熱中性子に対する吸収断面積が 185 ミリバーンとステンレス鋼 (SUS : 3 バーン) と比べてはるかに小さく、熱伝導性も SUS と同程度であるため被覆材として用いられる訳である。しかし、ジルコニウムはアルミニウムや窒素など不純物が混入すると耐食性が低下するので、これを防止するためすずを添加して不純物に対する過敏性を緩和させている。又、ジルコニウムは高温延性が良いので、すずを添加しても機械加工性はほとんど低下しない。更に、これに鉄、ニッケル、クロムを添加して、高温水蒸気に対する耐食性を高めた合金がジルカロイ-2 である。又、ジルコニウムは水素との親和性が強く、水素を吸収して水素化物 ( $ZrH_2$ ) を生成し、延性を悪くするのを抑制するため、ニッケルを加えない代りに鉄をやや多く添加したジルカロイ-4 などが開発され、加圧水型原子炉の燃料被覆材として使用されている。

これらジルコニウム合金組成は、原子炉の安全性に直接関連するので、合金元素はそれぞれの規格によって厳しく規制されている。そのため、被覆管を製造する際には、これらの規格値に工程管理する正確な日常分析法が必要となっている。

わが国では、ジルコニウム合金管の製品規格は JIS H4751-1981 に規定されていて、その化学組成は Table 1 に示すようになっている。この JIS の試験方法の項には、すず H1659、鉄 H1654、ニッケル H1655、クロム H1656 の化学分析法及び H1669 の蛍光 X 線分析法によることと定めている。これらの方法は既に第 1 次ジルカロイ分析専門部会で検討されたものであり<sup>1)</sup>、更に、第 2 次の同専門部会で根本的に見直し、再検討された上で、JAERI-Z11～Z14 の表示値決定のための共同分析に用いられた。その内容は別報<sup>2)</sup>に詳しく述べられている。これに伴って前述の JIS は 1983 年から 84 年にかけて逐次改訂された。

一方、蛍光 X 線分析法に不可欠なディスク状標準試料は、第 1 次同専門部会で、1969 年に JAERI-Z1～Z3 を製作・頒布したものの数年で在庫切れとなった。そこで、第 2 次同専門部会で、1978 年から 1983 年にかけて更新標準試料 JAERI-Z11～Z18 を製作し、現在原研から頒布している<sup>3)</sup>。

ジルカロイ中の合金成分を工程管理するための日常分析法としては前記の標準試料を基準とする蛍光 X 線分析法が多く用いられており、現在のところ特別の問題は生じていない。しかし、同法では、分析試料は少くとも直径 30 mm ぐらいの平面を持つ板状かブロック状とする必要がある。ところがアーク溶解法で溶製されたインゴットや合金管製品（直径 12 mm、肉厚 0.8 mm、長さ 4000 mm）では上記の試験片を作るのは困難な仕事となる。それで、合金成分の管理分析には化学分析法（JIS 法）が用いられる場合も少くない。

最近、各分野で使用されるようになった高周波誘導結合プラズマ（Inductively coupled plasma : ICP）発光分光分析法（以下 ICP 分析法と略記する）は、プラズマ光源の安定性が高いこと、検出感度が高いこと、検量範囲が広いことなどの特長をもっている。1983 年、当専門部会でもこの特長に注目し、ジルコニウム及びジルコニウム合金中のハフニウム定量の共同実

験を行った。この方法は前処理が極めて簡単であり、しかも高い精度、正確さを持つ分析結果を与える、実用的な日常分析法であることが分かった<sup>4)</sup>。

更に、このICP分析法を用いて、ジルコニウム合金中のハフニウム以外の元素を直接法で分析した例は、既にいくつか報告されている<sup>5)~7)</sup>。White ら<sup>5)</sup>は合金元素の外にマンガンや銅を、合金成分については精度1~3%で、銅は7%，マンガンは8.2%で、それぞれ分析している。又、野村ら<sup>6)</sup>は合金成分を含む14元素を、中村ら<sup>7)</sup>は18元素（合金成分の精度2~5%）をそれぞれ分析している。

これらの報告を見ると、合金成分に関してはかなり高い精度で分析でき、微量成分に対しては使用する分析装置によって、各元素の検出限界や定量下限が異なることが分かった。そこで、当専門部会は合金成分であるすず、鉄、ニッケル、クロムの4元素を対象として、ICP分析法がどの程度実用性のあるものか、共同実験を行って確かめることにした。

## 2. 共同実験開始までの経緯

1983年度に行われたジルコニウム及びジルコニウム合金中のハフニウムを定量する共同実験では、分析装置、試料分解法など、各分析所で異なる方法が使用されたにも拘らず、高い精度、正確さを持つ分析結果が得られた。そこで改めて合金成分についてもICP分析法により共同実験を行い、その実用性を評価しておくことが望ましいとの意見があり、1984年7月末、部会長、原研及び関係者を含めて実施方法等について協議した。その結果、専門部会を開催して、各分析所の実状と共同実験に対する意見を聞くことになった。

第26回第2次ジルカロイ分析専門部会（1984年9月3日）に於いて各分析所から報告された現況は以下のとおりである。

(1) 自社の製造工程管理や製品検査用として、独自の基準を設けて、合金成分を含む18元素（Sn, Fe, Ni, Cr, Hf, Cu, Co, Mn, Pb, Al, Ti, Mo, W, Mg, V, Nb, Ta, Ca）をICP分析法（直接法）で定量している。マトリックス用の高純度ジルコニウムは自社製のものを使用し、トレース用の標準物質は高純度金属を分解して用いている。試料の分解法はハフニウムの場合と同様である（日鉱）。

(2) 自社製品の検査用として試験方法を開発し、合金成分を含む13元素（Sn, Fe, Ni, Cr, Hf, Cu, Co, Mn, Pb, Al, Ti, Mo, W）をICP分析法（直接法）で定量している。高純度ジルコニウムは、科学技術社のR-2（高純度酸化ジルコニウム、現在在庫切れ）をイオン交換法で精製して用い、標準物質は金属又は酸化物を溶解して用いている。試料の分解方法はハフニウムの場合と同様である（三菱）。

(3) JAERI-Z11~Z14のアルミニウム表示値を決める共同分析の際、陽イオン交換分離した後、定量方法としてICP分析法を適用したことがある<sup>8)</sup>。このときは分散の小さい分析装置を用いたが、最近は性能の良い装置を使用できるようになったので直接法も試みてみたい（東芝）。

(4) JAERI-Z12のアルミニウムの共同分析値のバラツキが、他の試料と比べて大きいので、試料の均一性を調べるため、ICP分析法（直接法）の検討を行っている<sup>9)</sup>。ジルコニウムの妨害

験を行った。この方法は前処理が極めて簡単であり、しかも高い精度、正確さを持つ分析結果を与える、実用的な日常分析法であることが分かった<sup>4)</sup>。

更に、このICP分析法を用いて、ジルコニウム合金中のハフニウム以外の元素を直接法で分析した例は、既にいくつか報告されている<sup>5)~7)</sup>。White ら<sup>5)</sup>は合金元素の外にマンガンや銅を、合金成分については精度1~3%で、銅は7%，マンガンは8.2%で、それぞれ分析している。又、野村ら<sup>6)</sup>は合金成分を含む14元素を、中村ら<sup>7)</sup>は18元素（合金成分の精度2~5%）をそれぞれ分析している。

これらの報告を見ると、合金成分に関してはかなり高い精度で分析でき、微量成分に対しては使用する分析装置によって、各元素の検出限界や定量下限が異なることが分かった。そこで、当専門部会は合金成分であるすず、鉄、ニッケル、クロムの4元素を対象として、ICP分析法がどの程度実用性のあるものか、共同実験を行って確かめることにした。

## 2. 共同実験開始までの経緯

1983年度に行われたジルコニウム及びジルコニウム合金中のハフニウムを定量する共同実験では、分析装置、試料分解法など、各分析所で異なる方法が使用されたにも拘らず、高い精度、正確さを持つ分析結果が得られた。そこで改めて合金成分についてもICP分析法により共同実験を行い、その実用性を評価しておくことが望ましいとの意見があり、1984年7月末、部会長、原研及び関係者を含めて実施方法等について協議した。その結果、専門部会を開催して、各分析所の実状と共同実験に対する意見を聞くことになった。

第26回第2次ジルカロイ分析専門部会（1984年9月3日）に於いて各分析所から報告された現況は以下のとおりである。

(1) 自社の製造工程管理や製品検査用として、独自の基準を設けて、合金成分を含む18元素（Sn, Fe, Ni, Cr, Hf, Cu, Co, Mn, Pb, Al, Ti, Mo, W, Mg, V, Nb, Ta, Ca）をICP分析法（直接法）で定量している。マトリックス用の高純度ジルコニウムは自社製のものを使用し、トレース用の標準物質は高純度金属を分解して用いている。試料の分解法はハフニウムの場合と同様である（日鉱）。

(2) 自社製品の検査用として試験方法を開発し、合金成分を含む13元素（Sn, Fe, Ni, Cr, Hf, Cu, Co, Mn, Pb, Al, Ti, Mo, W）をICP分析法（直接法）で定量している。高純度ジルコニウムは、科学技術社のR-2（高純度酸化ジルコニウム、現在在庫切れ）をイオン交換法で精製して用い、標準物質は金属又は酸化物を溶解して用いている。試料の分解方法はハフニウムの場合と同様である（三菱）。

(3) JAERI-Z11~Z14のアルミニウム表示値を決める共同分析の際、陽イオン交換分離した後、定量方法としてICP分析法を適用したことがある<sup>8)</sup>。このときは分散の小さい分析装置を用いたが、最近は性能の良い装置を使用できるようになったので直接法も試みてみたい（東芝）。

(4) JAERI-Z12のアルミニウムの共同分析値のバラツキが、他の試料と比べて大きいので、試料の均一性を調べるため、ICP分析法（直接法）の検討を行っている<sup>9)</sup>。ジルコニウムの妨害

が大きく、現状では満足すべき結果を得ていない。他の元素についても検討中である（原研）。

(5) 神鋼、住金の3分析所で、分離法も含めた共同実験を実施する体制を整えている。ハフニウムの定量の場合には直流プラズマ（DCP）を光源に使用したが、今回はICP分析装置を使う予定である（動燃）。

(6) イオン交換分離を含め検討中である。直接法で定量可能な元素と不可能な元素の仕分けを行ったところ、Al, Si, V, Cd, Pbが定量できなかった。試料分解法はハフニウムの場合と同様である（神鋼）。

(7) 原研の陽イオン交換分離法でジルコニウムを分離した後、ICP分析法で定量する方法を検討している。又、JAERI CRM を使って7元素（Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Ti, Al）の検量線を作成したことがある（住金）。

(8) 試料がないので検討は行っていないが、共同実験を行うならばいくつかの元素について分析を実施してみたい（金材技研）。

(9) 最近はチップ状の試料を取扱う場合が多いので、ハフニウムをICP分析法で定量するならば合金成分だけでも同時定量できれば好都合であり、その際には化学分析と同程度の精度が得られれば十分使用価値はある（古河）。

ハフニウム定量の共同実験で好結果が得られたので、他の元素に適用する方向で各分析所の認識は一致した。そこで、当面次のような内容で共同実験を実施することになった。

- (1) 対象元素 合金成分4元素（Sn, Fe, Ni, Cr）とする。
- (2) 試料分解法 各分析所独自の方法とする。
- (3) 定量方法 試料分解後、直接プラズマ炎中に導入して、各元素の発光強度を測定、予め作成しておいた検量線を用いて定量する。
- (4) 検量線 原研から配布するマトリックス用ジルコニウムに各所手持ちの標準液を段階的に加えて検量線を作成する。
- (5) 共通試料 ジルカロイ-2相当品、所間精度ばかりでなく正確さの評価もできる試料を含める。形状はチップとする。
- (6) 参加分析所 当専門部会の9分析所が共同実験に参加することになった。

### 3. 分析装置及び操作条件

#### 3.1 分析装置

共同実験には、概ね市販のICP分析装置が使用された。

- (1) プラズマ発生装置：周波数27.12MHz、最大出力2～3kWの高周波発生装置が用いられた。
- (2) ネプライザー：試料溶液を霧化させるネプライザーには同軸型とクロスフロー型があり、それぞれ特長を持ち、本実験では両者が使用された。
- (3) トーチ：石英製の3層構造をもつFassel型が用いられ、試料の分解法によっては内側ガス

が大きく、現状では満足すべき結果を得ていない。他の元素についても検討中である（原研）。

(5) 神鋼、住金の3分析所で、分離法も含めた共同実験を実施する体制を整えている。ハフニウムの定量の場合には直流プラズマ（DCP）を光源に使用したが、今回はICP分析装置を使う予定である（動燃）。

(6) イオン交換分離を含め検討中である。直接法で定量可能な元素と不可能な元素の仕分けを行ったところ、Al、Si、V、Cd、Pbが定量できなかった。試料分解法はハフニウムの場合と同様である（神鋼）。

(7) 原研の陽イオン交換分離法でジルコニウムを分離した後、ICP分析法で定量する方法を検討している。又、JAERI CRM を使って7元素（Fe、Cr、Ni、Mn、Co、Ti、Al）の検量線を作成したことがある（住金）。

(8) 試料がないので検討は行っていないが、共同実験を行うならばいくつかの元素について分析を実施してみたい（金材技研）。

(9) 最近はチップ状の試料を取扱う場合が多いので、ハフニウムをICP分析法で定量するならば合金成分だけでも同時定量できれば好都合であり、その際には化学分析と同程度の精度が得られれば十分使用価値はある（古河）。

ハフニウム定量の共同実験で好結果が得られたので、他の元素に適用する方向で各分析所の認識は一致した。そこで、当面次のような内容で共同実験を実施することになった。

- (1) 対象元素 合金成分4元素（Sn、Fe、Ni、Cr）とする。
- (2) 試料分解法 各分析所独自の方法とする。
- (3) 定量方法 試料分解後、直接プラズマ炎中に導入して、各元素の発光強度を測定、予め作成しておいた検量線を用いて定量する。
- (4) 検量線 原研から配布するマトリックス用ジルコニウムに各所手持ちの標準液を段階的に加えて検量線を作成する。
- (5) 共通試料 ジルカロイ-2相当品、所間精度ばかりでなく正確さの評価もできる試料を含める。形状はチップとする。
- (6) 参加分析所 当専門部会の9分析所が共同実験に参加することになった。

### 3. 分析装置及び操作条件

#### 3.1 分析装置

共同実験には、概ね市販のICP分析装置が使用された。

- (1) プラズマ発生装置：周波数27.12MHz、最大出力2～3kWの高周波発生装置が用いられた。
- (2) ネプライザー：試料溶液を霧化させるネプライザーには同軸型とクロスフロー型があり、それぞれ特長を持ち、本実験では両者が使用された。
- (3) トーチ：石英製の3層構造をもつFassel型が用いられ、試料の分解法によっては内側ガス

(Carrier gas) 出口のやや広い高塩濃度用トーチも用いられた。

(4) 分光器：高分散・高分解能のエシェル分光器、凹面又は平面回折格子分光器が用いられ、このうち 5 分析所で多元素同時測光形が使用された。

(5) 測光方式：光電測光方式（積分法）が主として用いられ、これと 2 次微分法やバックグラウンド補正法と組合せたところもある。

### 3.2 操作条件

(1) アルゴンガス流量：外側ガスは 10~16 l/min, 中間ガスは 0.5~1.5 l/min, 内側ガスは 0.45~1.2 l/min, としている。

(2) 試料溶液の吸上げ量：1.5~3.0 ml/min で、内側ガス流量が決ると吸上げ量も決ってしまう。2.5 ml/min が多いようである。

(3) 測光位置：誘導コイル上から、10~15 mm の高さで測光し、測定元素によって位置を変えたところもある。

(4) 分析線：すずでは 5 本、鉄では 2 本、ニッケルでは 4 本、クロムでは 2 本のスペクトル線がそれぞれ用いられた。

(5) 内標準：イットリウムが 3 分析所で用いられた。

各分析所で用いた装置及び操作条件をまとめて Table 2 に示す。

## 4. 共通試料の調製

共同実験では共通試料 N から S の 6 種類が用いられ、これらはいずれもジルカロイ-2 相当品である。合金成分の範囲は、すずが 0.4~1.9%, 鉄が 0.09~0.21%, ニッケルが 0.02~0.1%, クロムが 0.01~0.150% である。共通試料 N から Q の 4 種類は JAERI-Z11~Z14 で、表示値の決定に用いられた残りのターニングを 5 × 5 mm ぐらいの小片に切断して作製したものである。これらをよく混合した後、各所に約 3 g ずつを配布した。又共通試料 R 及び S は、Western Zirconium 社（米国）の実用材料で、細かいチップ状に加工してよく混合した後、各所に約 3 g ずつ配布した。共通試料 R 及び S は、ICP 分析法によるハフニウム定量の共同実験で共通試料 K 及び M として、蛍光 X 線分析法によるハフニウム定量の共同実験で共通試料 H 及び I としてそれぞれ用いたものである。

前者は、いずれも JAERI CRMs であるから表示値は与えられているが、その試料形状から素性が分からないように配慮した。後者は全くの未知試料で、素材購入時に製造元から添付されたミルシートがあり、その組成がジルカロイ-2 であることを確認するだけで、分析値は参考にする程度にとどめた。

そこで、共同実験に参加した各分析所に依頼して、既に蛍光 X 線分析用の共通試料として配布した H 及び I 中のすず、鉄、ニッケル、クロムを分析することにした。各分析所の分析結果を Table 3 及び 4 に示す。この平均値を真の値として正確さの評価を行うことにした。

(Carrier gas) 出口のやや広い高塩濃度用トーチも用いられた。

(4) 分光器：高分散・高分解能のエシェル分光器、凹面又は平面回折格子分光器が用いられ、このうち 5 分析所で多元素同時測光形が使用された。

(5) 測光方式：光電測光方式（積分法）が主として用いられ、これと 2 次微分法やバックグラウンド補正法と組合せたところもある。

### 3.2 操作条件

(1) アルゴンガス流量：外側ガスは 10~16 ℥ / min, 中間ガスは 0.5 ~ 1.5 ℥ / min, 内側ガスは 0.45 ~ 1.2 ℥ / min, としている。

(2) 試料溶液の吸上げ量：1.5 ~ 3.0 mL / min で、内側ガス流量が決ると吸上げ量も決ってしまう。2.5 mL / min が多いようである。

(3) 測光位置：誘導コイル上から、10~15 mm の高さで測光し、測定元素によって位置を変えたところもある。

(4) 分析線：すずでは 5 本、鉄では 2 本、ニッケルでは 4 本、クロムでは 2 本のスペクトル線がそれぞれ用いられた。

(5) 内標準：イットリウムが 3 分析所で用いられた。

各分析所で用いた装置及び操作条件をまとめて Table 2 に示す。

## 4. 共通試料の調製

共同実験では共通試料 N から S の 6 種類が用いられ、これらはいずれもジルカロイ - 2 相当品である。合金成分の範囲は、すずが 0.4 ~ 1.9 %, 鉄が 0.09 ~ 0.21 %, ニッケルが 0.02 ~ 0.1 %, クロムが 0.01 ~ 0.150 % である。共通試料 N から Q の 4 種類は JAERI - Z11 ~ Z14 で、表示値の決定に用いられた残りのターニングを 5 × 5 mm ぐらいの小片に切断して作製したものである。これらをよく混合した後、各所に約 3 g ずつを配布した。又共通試料 R 及び S は、Western Zirconium 社（米国）の実用材料で、細かいチップ状に加工してよく混合した後、各所に約 3 g ずつ配布した。共通試料 R 及び S は、ICP 分析法によるハフニウム定量の共同実験で共通試料 K 及び M として、蛍光 X 線分析法によるハフニウム定量の共同実験で共通試料 H 及び I としてそれぞれ用いたものである。

前者は、いずれも JAERI CRMs であるから表示値は与えられているが、その試料形状から素性が分からないように配慮した。後者は全くの未知試料で、素材購入時に製造元から添付されたミルシートがあり、その組成がジルカロイ - 2 であることを確認するだけで、分析値は参考にする程度にとどめた。

そこで、共同実験に参加した各分析所に依頼して、既に蛍光 X 線分析用の共通試料として配布した H 及び I 中のすず、鉄、ニッケル、クロムを分析することにした。各分析所の分析結果を Table 3 及び 4 に示す。この平均値を真の値として正確さの評価を行うことにした。

共通試料 R 及び S の均一性は、Western Zirconium 社の市販品で生産ロットが大きいので殆んど問題にならないと考えられる。これを確かめるため、各分析所に共通試料として配布した残りのディスク試料 8 個を原研の蛍光 X 線分析装置を使って測定した。

標準試料は JAERI-Z11～Z14 を用いた。得られた結果は次のとおりである。

	す ず	鉄	ニッケル	クロム	(%)
平均値	1.55	0.168	0.060	0.099	
$\sigma$	0.0035	0.0019	0.00035	0.00075	
C.V.%	0.23	1.2	0.59	0.77	

n = 8

各元素の分析値は、Table 3 に示す蛍光 X 線分析値（7 分析所の平均値）と比較して、すずを除く 3 元素がやや高値を与えるが、各元素の均一性は予想どおり良好なものと言える。又、共通試料 S についても、同様の規模で生産されていることから均一性は確保されているものと考えられる。

## 5. 分析方法

共同実験に用いられた分析方法は、参加 9 分析所それぞれ独自のもので、大別すると 3 種の試料分解法と 4 種の分析装置を用いる発光強度測定法を組合せたものである（下表参照）。

分析 装置 測定 方式	セイコー 電子工業 SPS-1100	日本ジャーレ ルアッシュ ICAP-575	島津製作所 ICPV-1000 (GEW-170P)	京都光研 UOP-1
試 料 解 分 方 式	逐次測定	逐次測定	多元素 同時測定	逐次測定
[I] 5.1.1	日鉱 東芝		金材技研* (原研)	古河
[II] 5.1.2		三菱		
[III] 5.1.3			神鋼* 住金* (動燃)	

\* イットリウムを内標準として使用

(1) ふっ化水素酸を当量以下とし、塩酸を共存させて試料を分解する方法は、日鉱からハフニウム定量用として提案された<sup>10)</sup>。この方法は試料分解後、過剰のふっ化水素酸を残さないのが特

共通試料 R 及び S の均一性は、Western Zirconium 社の市販品で生産ロットが大きいので殆んど問題にならないと考えられる。これを確かめるため、各分析所に共通試料として配布した残りのディスク試料 8 個を原研の蛍光 X 線分析装置を使って測定した。

標準試料は JAERI-Z11～Z14 を用いた。得られた結果は次のとおりである。

	す ず	鉄	ニッケル	クロム	(%)
平均値	1.55	0.168	0.060	0.099	
$\sigma$	0.0035	0.0019	0.00035	0.00075	
C.V.%	0.23	1.2	0.59	0.77	

n = 8

各元素の分析値は、Table 3 に示す蛍光 X 線分析値（7 分析所の平均値）と比較して、すずを除く 3 元素がやや高値を与えるが、各元素の均一性は予想どおり良好なものと言える。又、共通試料 S についても、同様の規模で生産されていることから均一性は確保されているものと考えられる。

## 5. 分析方法

共同実験に用いられた分析方法は、参加 9 分析所それぞれ独自のもので、大別すると 3 種の試料分解法と 4 種の分析装置を用いる発光強度測定法を組合せたものである（下表参照）。

試 料 解 分 方 式	分析 装 置 測 定 方 式	セイコー 電子工業 SPS-1100	日本ジャーレ ルアッシュ ICAP-575	島津製作所 ICPV-1000 (GEW-170P)	京都光研 UOP-1
	逐次測定	逐次測定	逐次測定	多元素 同時測定	逐次測定
[I] 5.1.1	日鉱 東芝			金材技研* (原研)	古河
[II] 5.1.2			三菱		
[III] 5.1.3				神鋼* 住金* (動燃)	

\* イットリウムを内標準として使用

(1) ふっ化水素酸を当量以下とし、塩酸を共存させて試料を分解する方法は、日鉱からハフニウム定量用として提案された<sup>10)</sup>。この方法は試料分解後、過剰のふっ化水素酸を残さないのが特

徴であり、このため市販のガラス製ネブライザーや石英製のトーチ管などが使用できる。a, d, e, f, g の 5 分析所がこの分解法を用いた（分解法 I とする）。

(2) 硫酸-硫酸アンモニウムで試料を分解する方法は、JIS 法にも採用されている<sup>11)</sup>。しかし、この分解法では硫酸濃度が高く、粘度が大きくなるので、クロスフロー型ネブライザー及び高塩濃度用トーチを用いる必要がある。c 分析所がこの分解法を用いた（分解法 II とする）。

(3) ふっ化水素酸で試料を分解した後、硫酸を加えて白煙処理し、過剰のふっ化水素酸を除去する方法は、一般的に行われている。但し、残存する硫酸量によって、試料溶液の吸上げ量が異なり、分析線強度に影響を及ぼすことがある。b, h, i の 3 分析所がこの分解法を用いた（分解法 III とする）。

これらの分解方法と各分析所が用いた酸の種類及び使用量、試料はかり取り量、溶液濃度を Fig. 1 に示す。

## 5.1 試料溶液の調製

### 5.1.1 ふっ化水素酸-塩酸分解法

- (1) 試料 0.5 g をはかり取り、ポリエチレンビーカー（200 ml）に移し入れ、ふっ化水素酸（1 + 6）5 ml, 塩酸 4 ml を加え、時計皿で覆い、試料溶液がわずかに温まる程度に加熱しながら分解する。
- (2) 分解残分は硝酸 2 滴を加えて溶解する。
- (3) 放冷後、ポリエチレンメスフラスコ（100 ml）に移し入れ、水で標線まで薄めて、試料溶液とする。

### 5.1.2 硫酸-硫酸アンモニウム分解法

- (1) 試料 0.5 g をはかり取り、石英ビーカー（100 ml）に移し入れ、硫酸 5 ml と硫酸アンモニウム 4 g を加え、時計皿で覆い、加熱して分解する注<sup>1)</sup>。
- (2) 放冷後、硝酸 1 ml を加え、白煙が発生するまで加熱する。
- (3) 冷却後、100 ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて、試料溶液とする。

### 5.1.3 ふっ化水素酸分解-硫酸白煙処理法

- (1) 試料 0.5 g をはかり取り、白金皿（50 ml）に移し入れ、水 10 ml, 硝酸（1 + 1）1 ml を加えた後、ふっ化水素酸（1 + 1）2 ml を滴加して分解する。
- (2) 硫酸（1 + 1）6 ml を加え、加熱して硫酸白煙を数分間発生させる。放冷後、皿の内壁を水で洗い再び硫酸白煙を発生させる。
- (3) 放冷後、50 ml メスフラスコに移し入れ、5.2.3(2)のイットリウム溶液 5 ml を正しく加え、水で標線まで薄めて試料溶液とする注<sup>2)</sup>。

注 1) 遊離した硫黄がある場合には、これを沪別する。

注 2) イットリウムは内標準として加える。したがって、検量方法として強度法を用いる場合には、添加する必要はない。

## 5.2 検量線の作成

すず, 鉄, ニッケル, クロムのスペクトル線強度は, ジルコニウムの共存量によって変化する。このため, 検量線作成用の標準溶液には, 試料と同量のジルコニウムを共存させて, 干渉の影響の度合を同じにする。いわゆるマトリックスマッチングをしておく必要がある。検量線は, 分析元素含量既知の高純度ジルコニウムを 5.1 のいずれかと同じ方法で分解し, これに合金成分それぞれの標準物質を分解して調製した標準溶液を段階的に加え, 3.1 及び 3.2 に示した分析装置と操作条件で, 分析線の発光強度と元素濃度との関係線を作成する。

共同実験で用いた高純度ジルコニウムは, 各分析所共通のもので, JAERI-Z16 を製作した際に生じた残材を集めて, アルゴンプラズマ炉で再溶解して棒状に溶製(真空冶金工業 K.K., 千葉県山武郡山武町)した後, これをチップ状に加工したものである。ただし, これには微量の鉄(約 0.01%)が含まれていることが分かったので, 各分析所で JIS 法(H1654-1984)により鉄を分析することにした。各分析所から報告された鉄の分析結果は下表のとおりである。

(%)			
分析所	分析値	分析所	分析値
a	0.0090	f	0.011
b	0.0085	g	0.0088
c	0.0093	h	0.011
d	0.0080	i	0.0135
e	0.0070		

そのほかのすず, ニッケル, クロムの含量は無視できる程度だったので分析は行わなかった。標準溶液調製用の標準物質は, 各分析所手持ちの金属を分解して用いたが, 一部で原子吸光用の標準液を用いたところもあった。

内標準法は ICP 分析法でよく用いられている。これは試料導入量の変化, 高周波電力やプラズマ炎の不安定性などによる発光強度の変動がある場合, その変動を補償するのに極めて有効な手段である。内標準元素としてはイットリウムやコバルトが一般によく用いられている。本共同実験でも多元素同時測定形の分析装置を使用した 3 分析所でイットリウムを内標準とする方法が採り入れられた。

### 5.2.1 ふっ化水素酸-塩酸分解法

(1) 標準溶液: すず(99.9%以上) 0.5 g に塩酸 50 ml を加えて加熱分解し, 冷却後 500 ml のメスフラスコに移し入れ, 塩酸 200 ml を加えた後, 水で標線まで薄める(1 mg/ml)。鉄, ニッケル, クロム(いずれも 99.9%以上) 0.5 g をはかり取って, それぞれポリエチレンビーカーに移し入れ, 塩酸(1+1) 90 ml を加えて加熱分解し, 冷却後, 500 ml のメスフラスコに移し入れ, 水で標線まで薄める(1 mg/ml)。

(2) 鉄, ニッケル, クロム混合標準溶液: (1)の標準溶液を使用時にそれぞれ 25, 15, 20 ml を 200 ml のメスフラスコに取り, 水で標線まで薄める(Fe: 125 µg/ml, Ni: 75 µg/

$\text{m}\ell$ , Cr :  $100 \mu\text{g} / \text{m}\ell$  )。

(3) 試料と同量の高純度ジルコニウムを6個はかり取り、それぞれをポリエチレンビーカーに移し入れ、5.1.1の手順に準じて分解する。

(4) 放冷後、ポリエチレンメスフラスコ(100m $\ell$ )に移し入れず標準溶液を0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5m $\ell$ 及び混合標準溶液を0, 2, 4, 6, 8, 10m $\ell$ 加え、水で標線まで薄める。

### 5.2.2 硫酸-硫酸アンモニウム分解法

(1) 標準溶液：5.2.1(1)及び(2)に準ずる方法で調製する。

(2) 試料と同量の高純度ジルコニウムを数個はかり取り、石英製ビーカー(100m $\ell$ )に移し入れ、5.1.2の手順に準じて分解する。

(3) 放冷後、(1)の標準溶液を各元素とも段階的に加え、硝酸1m $\ell$ を加えて白煙が発生するまで加熱する。

(4) 放冷後、100m $\ell$ のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。

### 5.2.3 ふっ化水素酸分解-硫酸白煙処理法

(1) 標準溶液：5.2.1(1)及び(2)に準ずる方法で調製する。

(2) イットリウム溶液：酸化イットリウム(99.9%以上)0.635gを塗酸10m $\ell$ で加熱分解し、水で正しく500m $\ell$ に薄める(1mgY/m $\ell$ )。

(3) 試料と同量の高純度ジルコニウムを5個はかり取り、それを5個の白金皿(50m $\ell$ )に移し入れ、5.1.3(1)～(3)の手順によって分解・処理する。

(4) 放冷後、50m $\ell$ のメスフラスコに移し入れ、(1)の溶液をすず0.0～2.0%，鉄0.0～0.24%，クロム0.0～0.20%，ニッケル0.0～0.10%になるように加えた後、(2)の溶液を5m $\ell$ 加え、水で標線まで薄める。

## 5.3 発光強度の測定法

この共同実験に用いられたICP分析装置は、5に示すとおり、逐次測定(波長走査形)、多元素同時測定(波長固定形)があり、その操作手順も各装置によりまちまちである。したがって詳しい操作は、装置製造者の取扱説明書によることとし、ここでは省略する。

### 5.4 すず、鉄、ニッケル、クロム含有率の計算

5.3の発光強度又は強度比から検量線を用いて、各元素の検出量を求める。試料中の合金成分それぞれの含有率(%)は次式によって算出する<sup>注1)</sup>。

$$\text{Sn, Fe, Ni, Cr (\%)} = (A + B) / W \times 100$$

ここで、Aは試料溶液中の各元素検出量(g)

Bは検量線作成用高純度ジルコニウム中に含まれる各元素量(g)<sup>注2)</sup>

Wは試料はかり取り量( g )

注1) 装置によっては、この計算は試料はかり取り量をキーインすると自動的に行われ、含有率がプリントアウトされる。

注2) 検量線作成の際に、高純度ジルコニウム中の各元素量を加えて濃度をプロット又はコンピュータに入力した場合は加算する必要はない。

## 6. 分析結果及び考察

### 6.1 感度、検出限界及びBEC値

この共同実験で各分析所から報告された感度、検出限界及びBEC (Background equivalent concentration) 値をTable 5に示す。感度及び検出限界はIUPACの定義<sup>12,13)</sup>に従った。今回の共同実験では、分析対象元素の含量がパーセントレベルなので検出限界及びBEC値はハフニウム定量の場合ほど問題にならない。

感度は各社の分析装置によって発光強度の表示方法が異なるので相互に比較できない。ただし、同一装置では感度の経時変動を見ることによって、装置が正常に作動しているか否かを判定する際の目安となる。

### 6.2 分析線

ジルコニウム共存のまま成分元素を測定する場合には、スペクトル干渉のないそれぞれの分析線を選択することが重要な課題となる。以下に各分析所で使用した分析線について述べる。

#### 6.2.1 すず

Sn II 189.99 nmを4分析所で、Sn I 235.48 nmを2分析所（1分析所は2次線）で、Sn I 224.60 nm, Sn I 283.99 nm, Sn I 286.33 nmを1分析所でそれぞれ用いた。このように1元素について5本の分析線が使用されているのは、189.99 nmを除いて、決定的なスペクトル線がないことを示している。Sn II 189.99 nmはイオン線であり、Kellyの真空紫外域の波長表<sup>16)</sup>, BoumansのLine Coincidence 波長表<sup>17)</sup>を見てもジルコニウムの近接線はなく、分析線として最適と思われる。しかし、この線は真空紫外域にあり、どの分析装置でも使用できる訳ではない。1分析所で、分析装置内をアルゴンガスで置換し、酸素による吸収を減らして測定したところがあった。この線は紫外域なので Winge の波長表<sup>15)</sup>には記載されていないが、Boumans の波長表<sup>18)</sup>では感度の最も大きい線として記載されている。Winge, Boumans の波長表によれば、224.60, 235.48, 286.33 nm はいずれもジルコニウムの近接線は見当らない。しかし 283.99 nm の線は、Zr II 283.93 nm のかなり強い近接線のあることがMIT波長表<sup>14)</sup>, Boumans の波長表に示されており、装置の使用条件によってはその影響が生ずる。この分析線を用いた a

Wは試料はかり取り量( g )

注1) 装置によっては、この計算は試料はかり取り量をキーインすると自動的に行われ、含有率がプリントアウトされる。

注2) 検量線作成の際に、高純度ジルコニウム中の各元素量を加えて濃度をプロット又はコンピュータに入力した場合は加算する必要はない。

## 6. 分析結果及び考察

### 6.1 感度、検出限界及びBEC値

この共同実験で各分析所から報告された感度、検出限界及びBEC (Background equivalent concentration) 値をTable 5に示す。感度及び検出限界は IUPAC の定義<sup>12,13)</sup>に従った。今回の共同実験では、分析対象元素の含量がパーセントレベルなので検出限界及びBEC値はハフニウム定量の場合ほど問題にならない。

感度は各社の分析装置によって発光強度の表示方法が異なるので相互に比較できない。ただし、同一装置では感度の経時変動を見ることによって、装置が正常に作動しているか否かを判定する際の目安となる。

### 6.2 分析線

ジルコニウム共存のまま成分元素を測定する場合には、スペクトル干渉のないそれぞれの分析線を選択することが重要な課題となる。以下に各分析所で使用した分析線について述べる。

#### 6.2.1 すず

Sn II 189.99 nm を4分析所で、Sn I 235.48 nm を2分析所（1分析所は2次線）で、Sn I 224.60 nm, Sn I 283.99 nm, Sn I 286.33 nm を1分析所でそれぞれ用いた。このように1元素について5本の分析線が使用されているのは、189.99 nm を除いて、決定的なスペクトル線がないことを示している。Sn II 189.99 nm はイオン線であり、Kelly の真空紫外域の波長表<sup>16)</sup>, Boumans の Line Coincidence 波長表<sup>17)</sup>を見てもジルコニウムの近接線はなく、分析線として最適と思われる。しかし、この線は真空紫外域にあり、どの分析装置でも使用できる訳ではない。1分析所で、分析装置内をアルゴンガスで置換し、酸素による吸収を減らして測定したところがあった。この線は紫外域なので Winge の波長表<sup>15)</sup>には記載されていないが、Boumans の波長表<sup>18)</sup>では感度の最も大きい線として記載されている。Winge, Boumans の波長表によれば、224.60, 235.48, 286.33 nm はいずれもジルコニウムの近接線は見当らない。しかし 283.99 nm の線は、Zr II 283.93 nm のかなり強い近接線のあることがMIT波長表<sup>14)</sup>, Boumans の波長表に示されており、装置の使用条件によってはその影響が生ずる。この分析線を用いた a

分析所の予備実験でも、すず含量の高い試料では低値を、含量の低い試料では高値を与えていた。

#### 6.2.2 鉄

Fe II 238.20 nm を 2 分析所で、Fe II 259.94 nm を 7 分析所（1 分析所では 2 次線）でそれぞれ用いた。これら 2 本の分析線は、ジルコニウムによる近接線もなく、Winge らの波長表では前者は S/B 比が最も大きい、後者は 3 番目の線として記載されている。又 Boumans の波長表では、後者は最も感度の高い線であり、前者は 2 番目に感度の高い線として記載されている。両者のいずれを分析線として用いても問題はない。

#### 6.2.3 ニッケル

Ni II 231.60 nm を 5 分析所で、Ni II 221.64 nm を 2 分析所（1 分析所は 2 次線）で、Ni I 232.00 nm, Ni I 305.08 nm を 1 分析所でそれぞれ用いた。Winge, Boumans の波長表では、Ni I 305.08 nm を除く 3 本の線は、S/B 比又は感度が最も高い線として記載されており、ジルコニウムの近接線も認められない。Ni I 305.08 nm には MIT 波長表によると Zr I 305.03 の近接線がある。しかし、これは弱い線なので今回の実験には影響はないと考えられる。

#### 6.2.4 クロム

Cr II 267.72 nm を 6 分析所で、Cr II 205.55 nm を 3 分析所（1 分析所で 2 次線）でそれぞれ用いた。これらの線はいずれも Winge, Boumans の波長表で感度の高い線として記載されており、ジルコニウムの近接線は認められない。

### 6.3 分析結果及びその評価

5 に述べた分析方法による共通試料（N～S）のすず、鉄、ニッケル、クロムの分析値を Table 6～9 に示す。総平均値の計算には、各分析所から報告された独立 3 回の分析値を用いた。又、各元素ごとに表示値とその標準偏差、総平均値とその標準偏差、変動係数、所内及び所間精度を計算した結果を Table 10～13 に示す。更に、各分析値を試料分解法に層別して、ヒストグラムに表した図を Fig. 2～5 に示す。

ICP 分析法によるジルカロイ中の合金成分定量法の実用性を評価する基準は、1) JIS H 4751 に示されている規格値及び許容変動値（Permissible variations\*）を満足し得るか、2) Z11～Z14 の合金成分表示値と ICP 分析法による総平均値と比較して正確さはどれ程か、繰返し精度は化学分析法と比較してどの程度か、3) 試料分解法、分析装置の性能によって分析値に差異が生じないか、である。

第 1 の点について、4 つの成分元素の規格値は Table 1 に示したとおりで、許容変動値はすず 0.050 %、鉄 0.020 %、ニッケル及びクロム 0.010 % と規定されている。共同実験結果をまとめた Table 10～13 を見ると、この ICP 分析法は、JIS に定める成分規格を満すか否かを判定す

\* 許容変動値とは、注文者側が管の受け入れ分析試験を行った場合、規格値の上限又は下限を超えて許容される値をいう。

る分析法として十分使用できることが分かった。

第2の点について、すずのICP分析法の精度は化学分析法の精度と比べて4~6倍大きくなっている。また、正確さは表示値に対する偏りとして表すと、0.00~-0.02%となり、S試料の+0.02%を除いていずれも低値となっている。b分析所の結果は、いずれの試料も全体の平均値より低値を与えていた。この原因はまだ明らかになっていないので、仮にこの結果を除いて総平均値、標準偏差を計算すると次のようになる。

共通試料	% Sn				
	N	O	P	Q	R
表示値	1.83	0.92	1.48	0.47	(1.54)
総平均値	1.82	0.91	1.48	0.47	1.52
標準偏差	0.03 <sub>3</sub>	0.01 <sub>6</sub>	0.02 <sub>3</sub>	0.01 <sub>4</sub>	0.03 <sub>3</sub>

n = 8

ICP分析法の精度は化学分析法と比べると1~3倍程度で、ほぼ満足できる結果といえる。ただし、Fig. 2のヒストグラムを見ると、試料P, R及びSは正規分布からややはずれた形となっている。

鉄のICP分析法の精度は、S試料を除いて化学分析法の精度と大きな差異は見られない。また、正確さは試料Rを除いて0.001~0.003%負側に偏っているが、分析値のバラツキを考慮すれば、この差は無視できる。

ニッケルのICP分析法の精度は、化学分析法の精度と比べてやや悪い。また、正確さは、0.001~0.003%でいずれの試料も負側に偏っている。しかし、鉄と同様に分析値のバラツキを考慮すればこの差異は無視できる。

クロムのICP分析法の精度は、化学分析法の精度と比べて1~2倍程度である。また、正確さは、0~0.002%で負側に偏っている。しかし、分析値のバラツキを考慮すればこの差異は無視できる。

第3の点について、試料分解法による分析値の差異を調べた。その結果は、各元素とも高値及び低値の差は極めて小さく、すずの場合で0.02%，鉄、ニッケル、クロムの場合で最大0.006%程度（例えば試料Nの鉄で、Ⅱが0.210%，Ⅲが0.204%）である。Whiteら<sup>5)</sup>はすずについて硝酸-ふっ化水素分解法では著しく低値を与えたと述べている。例えばNBS SRM 360 aでは、10分析所の平均値が1.42%に対して得られた分析値は1.33%であった。今回の共同実験で用いられた3つの試料分解法ではこのように著しい差異は生じなかった。また、使用された分析装置による分析値の差異も殆ど認められなかった。

## 7. 結 論

試料分解法、分析装置及び検量線作成に用いた標準試薬などは、各分析所によって多種多様であったが、ICP分析法はジルカロイ中の規格値付近の合金成分を定量するのに有効な日常分析法であることが分かった。

また、この共同実験を通して ICP 分析法は現行の JIS 法（化学分析法）と比較して、精度がやや劣るもの、操作の容易さ、迅速性などの点で優れていることが明らかになった。更に、ハフニウムなども同一溶液で定量することが可能であり、多元素同時測定形の分析装置を用いれば 5 元素の同時分析が実現し、一層迅速性が増すことになる。しかし、これらのことを行うためには、高純度ジルコニアを得ることが必須条件であり、特に金属の形であることが正確さ、迅速性の上からも望まれるところである。ここで注意すべきことは鉄の含量で、通常はジルコニア中に 0.02 ~ 0.07 % ぐらい含まれており、この量を正確に分析しておく必要がある。更に、今回の共同実験では、標準溶液の調製に用いる高純度標準物質は各分析所手持ちの試薬を用いたが、これらも十分吟味したものを用いれば、精度及び正確さも更に改善されよう。

## 参考文献

- 1) 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の分析”，JAERI-4050（1969）（日本原子力研究所）。
- 2) 同上：“ジルカロイ標準試料 JAERI-Z 11～Z 16 の成分表示値の決定”，JAERI-M 85-038（1985）（日本原子力研究所）。
- 3) 同上：“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：“高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法によるジルコニウム及びジルコニウム合金中のハフニウム定量の共同実験”，JAERI-M 85-028（1985）（日本原子力研究所）。
- 5) G. F. White, C. J. Pickford : "Analysis of Zirconium Alloys using Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry", AERE-M 3235 (1982).
- 6) 野村紘一, 岩崎守彦, 竹谷実, 俣野陽一：分析化学会第31年会 講演要旨集 P. 446 (1982年, 札幌)。
- 7) 中村靖：私信（日本鉱業K. K., 分析基準書, 1984）。
- 8) 平手直之, 多田格三：ジルカロイ中のアルミニウムの定量－陽イオン交換分離法の改良－新金属協会JIS原案作成委員会資料No.13（1984）。
- 9) 高島教一郎, 加藤金治, 福島弘之：分析化学会第33年会 講演要旨集 P. 487 (1984年, 名古屋)。
- 10) 中村靖, 能登善徳：分析化学, 31, 415 (1982)。
- 11) JIS H 1670 (1982)など。
- 12) IUPAC : Pure & Appl. Chem., 45, 99 (1976)。
- 13) 河口広司：ぶんせき, No.1, 36 (1982)。
- 14) G. H. Harrison : "M. I. T. Wavelength Tables", MIT Press, Cambridge, (1969)。
- 15) R. K. Winge, V. J. Peterson and V. A. Fassel : Applied Spectroscopy, 33, 206 (1979)。
- 16) R. L. Kelly : "A Table of Emission Lines in the Vacuum Ultra Violet for All Elements", UCRL 5612 (1959)。
- 17) P. W. J. M. Boumans, "Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", Pergamon Press Ltd., (1980)。
- 18) P. W. J. M. Boumans : Spectrochimica Acta, 36B, 169 (1981)。

Table 1 Specification for zirconium alloy tubes (JIS H 4751-1981)

Chemical composition							
Symbol	Sn	Fe	Cr	Ni	Fe+Cr+Ni	Fe+Cr	Zr
ZrTN 802 D	1.20~1.70	0.07~0.20	0.05~0.15	0.03~0.08	0.18~0.38	---	Balance
ZrTN 804 D	1.20~1.70	0.18~0.24	0.07~0.13	---	---	0.28~0.37	Balance
Impurities							
Symbol	Al	Impurities B	Cd	C	Co	Cu	Hf
ZrTN 802 D	<0.0075	<0.00005	<0.00005	<0.027	<0.0020	<0.0050	<0.010
ZrTN 804 D	<0.0075	<0.00005	<0.00005	<0.027	<0.0020	<0.0050	<0.010
Impurities							
Symbol	H	Mn	Ni	N	Si	Ti	W
ZrTN 802 D	<0.0025	<0.0050	--	<0.0080	<0.0120	<0.0050	<0.00035
ZrTN 804 D	<0.0025	<0.0050	<0.0070	<0.0080	<0.0120	<0.0050	<0.00035

Table 2 ICP INSTRUMENTS AND OPERATING CONDITIONS (I)

Lab.	a	b	c	d	e
1. ICP INSTRUMENTS					
SPECTROMETER	SHIMADZU GEW-170	SHIMADZU GEW-170	NIPPON JARRELL	SEIKO SPS-1100	KYOTO KOKEN UOP-1
DISPERSIVE ELEMENT	PLANE GRATING	PLANE GRATING	HOROGRAPHIC GRATING	HOROGRAPHIC GRATING	ECHELLE
GROOVES (LINES/MM)	2160	1200	1800	3600	79
FLAME WAVELENGTH (NM)	300	300	MULTI	MULTI	75°58'
ORDER	1ST	1ST	1ST	1ST	93TH
RECIPROCAL LINEAR					
DISPERSION (NM/MM)	0.25	0.48	0.39 (2ND)	0.22	0.031 (200NM)
OPTICAL SYSTEM (MOUNTING)	OFF PLANE EBERT	OFF PLANE EBERT	CZERNY-TURNER	CZERNY-TURNER	MODIFIED CZERNY-TURNER
SLIT WIDTH (ENT. EXI. UN)	50, 100	30, 50-100	10, 10	50, 50	100, 100 (1MM, 1MM)
FOCAL LENGTH (MM)					800
2. MEASURING SYSTEM					
PHOTOMULTIPLIER	1700	1700	750	1000	DIGITAL INTEGRATION
PHOTOELECTRIC		PHOTOELECTRIC	MILLER INTEGRATION		SECOND DERIVATIVE
HTV R-306	HTV R-306	HTV R-427	HTV R-306		WAVELLENGTH MODULATION
SHIMADZU ICPS-2H	SHIMADZU ICPS-2H	ICAP-575	PLASMA THERM		HTV R-919
3. RF GENERATOR	27.12	27.12	27.12	27.12	KYOTO KOKEN UOP-1
RF FREQUENCY (MHz)					27.12
INCIDENT POWER (MAX. POWER kW)	1.3 (3.0)	1.2 (2.5)	1.4 (2.5)	1.3 (2.5)	1.5 (2.0)
4. PLASMA TORCH					
NEBULIZER	GLASS CONCENTRIC	GLASS CONCENTRIC	CROSS FLOW	GLASS CONCENTRIC	CROSS FLOW
OUTER GAS (L/MIN.)	12	10.5	14	16	12
INTERMEDIATE GAS	1.0	1.5	0.5	0.8	0.7
INNER GAS	1.2	1.0	0.45	0.45	0.55
SOLUTION UPTAKE (ML/MIN)	3.0	2.5	1.5	2.4	2.8
OBSERVATION HEIGHT (MM)	15	14.5	12	14	12 (Fe:10)
ANALYTICAL LINE (NM)	SN 235.48	SN 283.99	SN 235.48 X2	SN 286.33	SN 224.60
FE 259.94	FE 259.94	FE 238.20 X2	FE 259.94	FE 238.20	
NI 231.60	NI 305.08	NI 221.64 X2	NI 232.00	NI 221.64	
CR 267.72	CR 267.72	CR 205.55 X2	CR 205.55	CR 267.72	
INTERNAL STANDARD	*	*	*	*	*

Table 2 ICP INSTRUMENT'S AND OPERATING CONDITIONS (II)

Lnb.	f	g	h	i
1. ICP INSTRUMENTS SPECTROMETER	SHIMADZU ICPV-1000 *	SEIKO-SPS 1100 *	SHIMADZU ICPV-1000 *	SHIMADZU ICPV-1000 *
DISPERSIVE ELEMENT	CONCAVE GRATING	HOROGRAPHIC GRATING	CONCAVE GRATING	CONCAVE GRATING
GROOVES (LINES/MM)	2160	3600	1920	2160
BLAZE WAVELENGTH (NM)	---	---	270	---
ORDER	1ST	1ST	1ST	1ST
RECIPROCAL LINEAR	0.46	0.22	0.52	0.467
DISPERSION (NM/MM)				
OPTICAL SYSTEM (MOUNTING)	PASCHEN-RUNGE	CZERNY-TURNER	PASCHEN-RUNGE	PASCHEN-RUNGE
SLIT WIDTH (ENT., EXT. UM)	30, 50	20, 40	30, 50	20, 30
FOCAL LENGTH (MM)	1000	1000	1000	1000
2. MEASURING SYSTEM	MILLER INTEGRATION	DIGITAL INTEGRATION	MILLER INTEGRATION	PHOTOELECTRIC
PHOTOMULTIPLIER	HTV R-300	HTV R-306	HTV R-300	HTV R-300, R-306
3. RF GENERATOR	SHIMADZU ICPS-2H	PLASMA THERM	SHIMADZU ICPS-2H	ICPV-1000
RF FREQUENCY (MHz)	27.12	27.12	27.12	27.12
INCIDENT POWER (MAX. POWER kW)	1.2 (2.0)	1.3 (2.5)	1.3 (2.5)	1.2 (2.0)
4. PLASMA TORCH				
NEBU. LIZER	GLASS CONCENTRIC	GLASS CONCENTRIC	GLASS CONCENTRIC	GLASS CONCENTRIC
OUTER GAS (L/MIN.)	14	16	14	13
INTERMEDIATE GAS	1.5	1.1	1.5	1.2
INNER GAS	1.0	0.45	1.2	0.95
SOLUTION UPTAKE (ML/MIN)	2.5	2.4	2.8	2.7
OBSERVATION HEIGHT (MM)	15	10.0	15	15
ANALYTICAL LINE (NM)	SN 189.99 FE 259.94 NI 231.60 CR 267.72	SN 189.99 FE 259.94 NI 231.60 CR 205.55	SN 189.99 FE 259.94 NI 231.60 CR 267.72	SN 189.99 FE 259.94 NI 231.60 CR 267.72
INTERNAL STANDARD	YTRIUM	*	YTRIUM 371.03 NM	YTRIUM

Table 3 Analytical results obtained by X-ray fluorescence  
method in sample R for cooperative analysis

( % )

Lab.	Sn	Fe	Ni	Cr
f	1.547	0.156	0.059	0.093
	1.547	0.161	0.058	0.094
	1.555	0.160	0.058	0.094
	av.1.55	av.0.159	av.0.058	av.0.094
b	1.55	0.155	0.057	0.089
	1.55	0.158	0.057	0.086
	av.1.55	av.0.156	av.0.057	av.0.088
c	1.54	0.160	0.058	0.093
	1.55	0.159	0.057	0.089
	1.54	0.162	0.059	0.090
	av.1.54	av.0.160	av.0.058	av.0.091
h	1.55	0.161	0.058	0.094
	1.55	0.165	0.058	0.094
	av.1.55	av.0.163	av.0.058	av.0.094
j	1.55	0.163	0.059	0.093
	1.55	0.163	0.059	0.094
	1.55	0.163	0.058	0.093
	av.1.55	av.0.163	av.0.059	av.0.093
a	1.52	0.161	0.059	0.095
	1.53	0.162	0.060	0.097
	1.53	0.162	0.059	0.096
	av.1.53	av.0.162	av.0.059	av.0.096
i	av.1.54	av.0.164	av.0.058	av.0.094
x	1.547	0.1610	0.0581	0.0929
$\bar{x}$	0.0073	0.00260	0.00064	0.00240
CV %	0.47	1.6	1.1	2.6

Lab.j : JNF

Table 4 Analytical results obtained by X-ray fluorescence  
method in sample S for cooperative analysis

Lab.	Sn	Fe	Ni	Cr	( % )
f	1.42	0.142	0.049	0.096	
	1.40	0.144	0.050	0.097	
	1.43	0.144	0.050	0.097	
	av.1.42	av.0.143	av.0.050	av.0.097	
b	1.43	0.146	0.049	0.111	
	1.43	0.144	0.049	0.111	
	av.1.43	av.0.145	av.0.049	av.0.111	
c	1.42	0.144	0.047	0.096	
	1.43	0.145	0.047	0.097	
	1.42	0.146	0.047	0.098	
	av.1.42	av.0.145	av.0.047	av.0.097	
h	1.43	0.146	0.050	0.096	
	1.42	0.148	0.052	0.096	
	av.1.42	av.0.147	av.0.051	av.0.096	
j	1.42	0.147	0.050	0.100	
	1.43	0.147	0.049	0.100	
	1.44	0.146	0.049	0.099	
	av.1.43	av.0.147	0.049	av.0.100	
a	1.41	0.145	0.049	0.095	
	1.41	0.146	0.050	0.096	
	1.42	0.144	0.050	0.097	
	av.1.41	av.0.145	av.0.050	av.0.096	
i	av.1.42	av.0.146	av.0.050	av.0.093	
X	1.421	0.1454	0.0494	0.0986	
s	0.0064	0.00130	0.00118	0.00542	
CV %	0.45	0.89	2.4	5.5	

Lab.j : JNF

Table 5 Comparison of sensitivity, limit of detection and BEC values

Sn			Fe		
Lab.	Sensitivity (ppm)	Limit of detection (ppm)	BEC (%)	Sensitivity (ppm)	Limit of detection (ppm)
a	0.0087	85	1.38	0.138	3
b	0.0044	160	0.78	0.0390	3.0
c	500	14	0.215	6,193	1.1
d	145x10 <sup>3</sup>	4.46	1.60	877x10 <sup>3</sup>	0.47
e	0.58	180	—	5.6	—
f	0.426	73	0.060	0.165	21
g	27x10 <sup>3</sup>	340	1.0	2,100x10 <sup>3</sup>	37
h	0.00369	15	0.157	0.0294	1
i	0.337	3.67	0.099	0.303	3.87
Ni			Cr		
a	0.0752	9	0.074	0.1771	6
b	0.0304	9.8	0.092	0.0356	3.3
c	11,719	1.1	0.0103	2,484	2.9
d	147x10 <sup>3</sup>	1.84	0.55	82x10 <sup>3</sup>	1.17
e	9.6	—	—	7.2	—
f	0.210	10	0.017	0.180	8
g	530x10 <sup>3</sup>	28	0.54	440x10 <sup>3</sup>	86
h	0.0977	5	0.024	0.0223	4
i	0.660	0.684	0.0090	4.017	0.397
					0.0084

Table 6 Analytical result for tin in sample N to S for cooperative analysis

Lab.	N (JAERI-Z11)			O (JAERI-Z12)			P (JAERI-Z13)			% Sn
	N	O	P	N	O	P	N	O	P	
a	1.90	1.88	1.88	1.880	0.92	0.94	0.94	0.933	1.50	1.50
b	1.75	1.73	1.74	1.740	0.76	0.78	0.80	0.780	1.41	1.43
c	1.81	1.81	1.86	1.827	0.91	0.92	0.94	0.923	1.46	1.47
d	1.77	1.80	1.78	1.783	0.93	0.92	0.91	0.920	1.44	1.48
e	1.77	1.80	1.80	1.790	0.90	0.89	0.92	0.903	1.45	1.47
f	1.80	1.81	1.81	1.807	0.90	0.91	0.91	0.907	1.47	1.49
g	1.82	1.82	1.82	1.820	0.92	0.91	0.92	0.917	1.48	1.49
h	1.83	1.83	1.82	1.827	0.91	0.92	0.91	0.913	1.48	1.48
i	1.78	1.80	1.81	1.797	0.88	0.89	0.91	0.893	1.43	1.45
Average Certified value	1.81 1.83			0.90 0.92					1.47 1.48	
Lab.	Q (JAERI-Z14)			R (Western Zirconium Co.)			S (Western Zirconium Co.)			% Sn
	Q	R	S	Q	R	S	Q	R	S	
a	0.48	0.49	0.49	0.487	1.57	1.57	1.57	1.570	1.45	1.45
b	0.38	0.36	0.39	0.377	1.47	1.46	1.47	1.467	1.35	1.40
c	0.46	0.45	0.47	0.460	1.51	1.51	1.54	1.520	1.44	1.43
d	0.46	0.47	0.45	0.460	1.51	1.55	1.52	1.527	1.35	1.40
e	0.46	0.45	0.45	0.453	1.47	1.49	—	1.480	1.35	1.40
f	0.45	0.49	0.46	0.467	1.49	1.49	1.51	1.497	1.43	1.44
g	0.47	0.48	0.47	0.473	1.53	1.53	1.52	1.527	1.43	1.44
h	0.47	0.47	0.47	0.470	1.52	1.52	1.52	1.520	1.42	1.43
i	0.44	0.45	0.46	0.450	1.49	1.47	1.51	1.490	1.39	1.41
Average Certified value	0.46 0.47			1.51 (1.54)					1.41 (1.42)	

Table 7 Analytical result for iron in sample N to S for cooperative analysis

Lab.	N (JAERI-Z11)			O (JEARI-Z12)			P (JAERI-Z13)			% Fe
a	0.204	0.203	0.204	0.204	0.121	0.124	0.122	0.131	0.132	0.132
b	0.202	0.204	0.201	0.202	0.118	0.118	0.118	0.128	0.131	0.132
c	0.212	0.211	0.208	0.210	0.128	0.127	0.127	0.138	0.138	0.130
d	0.204	0.209	0.208	0.207	0.123	0.126	0.125	0.131	0.136	0.137
e	0.208	0.202	0.212	0.207	0.128	0.123	0.125	0.135	0.136	0.134
f	0.207	0.212	0.207	0.209	0.126	0.129	0.127	0.135	0.136	0.135
g	0.210	0.211	0.209	0.210	0.128	0.128	0.129	0.138	0.136	0.137
h	0.207	0.207	0.207	0.207	0.127	0.127	0.127	0.136	0.136	0.136
i	0.202	0.201	0.205	0.203	0.123	0.122	0.123	0.130	0.131	0.131
Average Certified value	0.207 0.209		0.125 0.129		0.134 0.136		0.134 0.136		0.134 0.136	

Lab.	Q (JAERI-Z14)			R (Western Zirconium Co.)			S (Western Zirconium Co.)			% Fe
a	0.090	0.090	0.090	0.090	0.152	0.151	0.150	0.151	0.142	0.141
b	0.088	0.086	0.090	0.088	0.149	0.151	0.152	0.151	0.140	0.146
c	0.095	0.094	0.094	0.094	0.158	0.156	0.156	0.157	0.149	0.145
d	0.091	0.095	0.094	0.093	0.153	0.160	0.157	0.157	0.141	0.147
e	0.094	0.092	0.090	0.092	0.157	0.159	0.154	0.157	0.145	0.143
f	0.092	0.094	0.093	0.093	0.154	0.156	0.156	0.155	0.145	0.148
g	0.094	0.092	0.094	0.093	0.157	0.159	0.159	0.158	0.147	0.148
h	0.093	0.093	0.092	0.093	0.154	0.153	0.154	0.154	0.145	0.146
i	0.088	0.089	0.091	0.089	0.149	0.148	0.152	0.150	0.138	0.141
Average Certified value	0.092 0.093		0.154 (0.161)		0.154 (0.145)		0.154 (0.145)		0.154 (0.145)	

Table 8 Analytical result for nickel in sample N to S for cooperative analysis

Lab.	N (JAERI-Z11)		O (JAERI-Z12)		P (JAERI-Z13)		% Ni
a	0.021	0.020	0.019	0.020	0.094	0.096	0.095
b	0.019	0.021	0.016	0.019	0.092	0.091	0.091
c	0.020	0.019	0.020	0.020	0.095	0.093	0.094
d	0.019	0.019	0.020	0.019	0.091	0.092	0.093
e	0.022	0.020	0.021	0.021	0.096	0.095	0.097
f	0.021	0.019	0.019	0.020	0.096	0.097	0.096
g	0.020	0.021	0.021	0.021	0.093	0.092	0.093
h	0.020	0.020	0.020	0.020	0.093	0.093	0.093
i	0.019	0.019	0.020	0.019	0.086	0.088	0.087
Average Certified value	0.020 0.021		0.093 0.094		0.058 0.054		0.058 0.058

Lab.	Q (JAERI-Z14)		R (Western Zirconium Co.)		S (Western Zirconium Co.)		% Ni
a	—	—	—	—	0.056	0.056	0.056
b	—	—	—	—	0.054	0.055	0.053
c	—	—	—	—	0.056	0.055	0.056
d	—	—	—	—	0.054	0.056	0.054
e	—	—	—	—	0.059	0.057	0.058
f	—	—	—	—	0.055	0.056	0.055
g	—	—	—	—	0.056	0.056	0.056
h	—	—	—	—	0.055	0.055	0.055
i	—	—	—	—	0.051	0.052	0.052
Average Certified value	—		0.055 (0.058)		0.048 (0.049)		0.048 (0.049)

Table 9 Analytical result for chromium in sample N to S for cooperative analysis

Lab.	N (JAERI-Z11)			O (JAERI-Z12)			P (JAERI-Z13)			% Cr
a	0.041	0.040	0.038	0.040	0.012	0.013	0.013	0.098	0.098	0.098
b	0.039	0.038	0.042	0.040	0.012	0.011	0.014	0.096	0.098	0.096
c	0.040	0.040	0.040	0.040	0.013	0.013	0.013	0.097	0.096	0.097
d	0.039	0.039	0.037	0.038	0.012	0.012	0.011	0.091	0.097	0.092
e	0.041	0.041	0.043	0.042	0.011	0.012	0.013	0.099	0.097	0.099
f	0.040	0.040	0.038	0.039	0.013	0.012	0.012	0.099	0.101	0.096
g	0.041	0.042	0.041	0.041	0.013	0.013	0.013	0.097	0.097	0.097
h	0.040	0.040	0.040	0.040	0.013	0.013	0.013	0.099	0.101	0.098
i	0.040	0.040	0.040	0.040	0.013	0.013	0.013	0.098	0.097	0.097
Average Certified value	0.040 0.041	0.040 0.041		0.013 0.013	0.013 0.013	0.013 0.013	0.013 0.013	0.095 0.095	0.097 0.098	0.096

Lab.	Q (JAERI-Z14)			R (Western Zirconium Co.)			S (Western Zirconium Co.)			% Cr
a	0.150	0.151	0.150	0.150	0.094	0.094	0.094	0.098	0.098	0.098
b	0.148	0.145	0.148	0.147	0.092	0.092	0.092	0.093	0.090	0.096
c	0.148	0.146	0.149	0.148	0.094	0.091	0.093	0.098	0.096	0.093
d	0.145	0.151	0.142	0.146	0.088	0.093	0.087	0.089	0.094	0.097
e	0.153	0.151	0.154	0.153	0.090	0.094	0.094	0.093	0.098	0.097
f	0.145	0.148	0.146	0.146	0.090	0.090	0.091	0.097	0.099	0.096
g	0.150	0.152	0.150	0.151	0.094	0.096	0.095	0.099	0.099	0.099
h	0.150	0.149	0.149	0.149	0.092	0.092	0.092	0.096	0.096	0.096
i	0.143	0.142	0.143	0.143	0.092	0.091	0.093	0.095	0.095	0.095
Average Certified value	0.148 0.150	0.148 0.150		0.092 (0.093)	0.092 (0.093)	0.092 (0.093)	0.093 (0.093)	0.095 (0.099)	0.097 (0.099)	0.096

Table 10 Summary of analytical results for tin in zirconium  
alloys by ICP-atomic emission spectrometry

Sample for cooperative analysis	N	O	P	Q	R	S
Certified Value(%)	1.83	0.92	1.48	0.47	(1.54)	(1.41)
Standard deviation	0.01 <sub>2</sub>	0.01 <sub>4</sub>	0.01 <sub>2</sub>	0.01 <sub>1</sub>	0.007	0.006
Average(%)	1.81	0.91	1.48	0.46	1.52	1.43
Standard deviation	0.06 <sub>4</sub>	0.05 <sub>1</sub>	0.04 <sub>2</sub>	0.03 <sub>4</sub>	0.04 <sub>0</sub>	0.04 <sub>3</sub>
Coefficient variation(%)	2.2	5.6	2.8	7.3	2.6	3.0
Precision within lab.	0.017	0.013	0.017	0.011	0.015	0.020
Precision between lab.	0.065	0.051	0.040	0.033	0.039	0.040

Number of data in lab. 3

Number of lab. 9

Table 11 Summary of analytical results for iron in zirconium  
alloys by ICP-atomic emission spectrometry

Sample for cooperative analysis	N	O	P	Q	R	S
Certified Value(%)	0.209	0.129	0.136	0.093	(0.161)	(0.145)
Standard deviation	0.004	0.003	0.003	0.001	0.003	0.001
Average(%)	0.207	0.125	0.134	0.092	0.154	0.144
Standard deviation	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004
Coefficient variation(%)	1.7	2.7	2.2	2.6	2.2	2.2
Precision within lab.	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002
Precision between lab.	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003

Number of data in lab. 3

Number of lab. 9

Table 12 Summary of analytical results for nickel in zirconium  
alloys by ICP-atomic emission spectrometry

Sample for cooperative analysis	N	O	P	Q	R	S
Certified Value(%)	0.021	0.094	0.058	0.001	(0.059)	(0.049)
Standard deviation	0.001	0.002	0.001	---	0.001	0.002
Average(%)	0.020	0.093	0.058	---	0.055	0.048
Standard deviation	0.001	0.003	0.002	---	0.002	0.002
Coefficient variation(%)	5.8	3.0	3.4	---	3.7	4.3
Precision within lab.	0.001	0.001	0.001	---	0.001	0.001
Precision between lab.	0.000	0.003	0.002	---	0.002	0.002

Number of data in lab. 3

Number of lab. 9

Table 13 Summary of analytical results for chromium in zirconium  
alloys by ICP-atomic emission spectrometry

Sample for cooperative analysis	N	O	P	Q	R	S
Certified Value(%)	0.041	0.013	0.098	0.150	(0.093)	(0.097)
Standard deviation	0.001	0.000 <sub>4</sub>	0.002	0.003	0.002	0.002
Average(%)	0.040	0.013	0.097	0.148	0.092	0.097
Standard deviation	0.001	0.001	0.003	0.003	0.002	0.002
Coefficient variation(%)	3.3	6.9	2.6	2.2	2.3	2.3
Precision within lab.	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001
Precision between lab.	0.001	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002

Number of data in lab. 3

Number of lab. 9

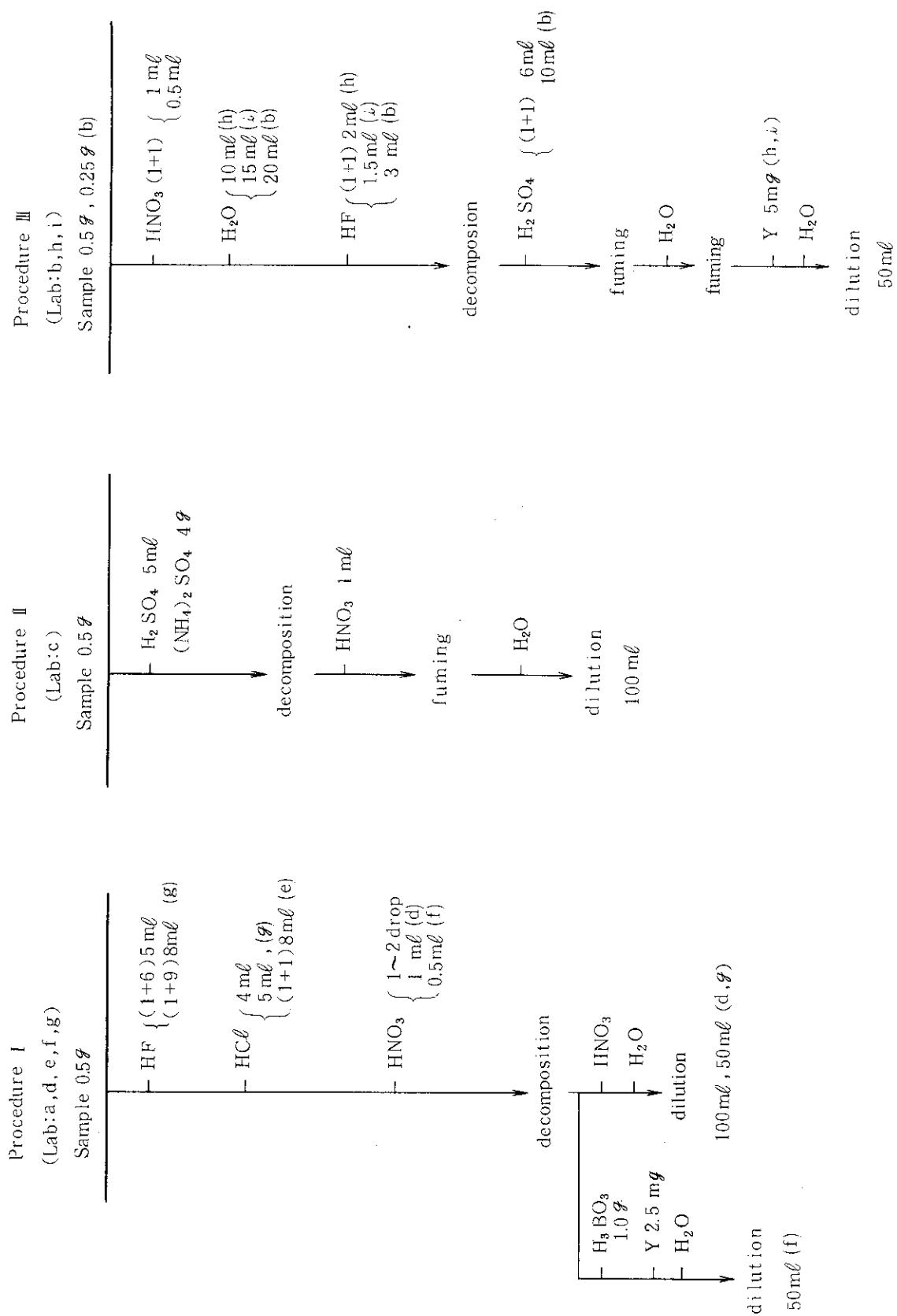


Fig. 1 Sample decomposition procedures

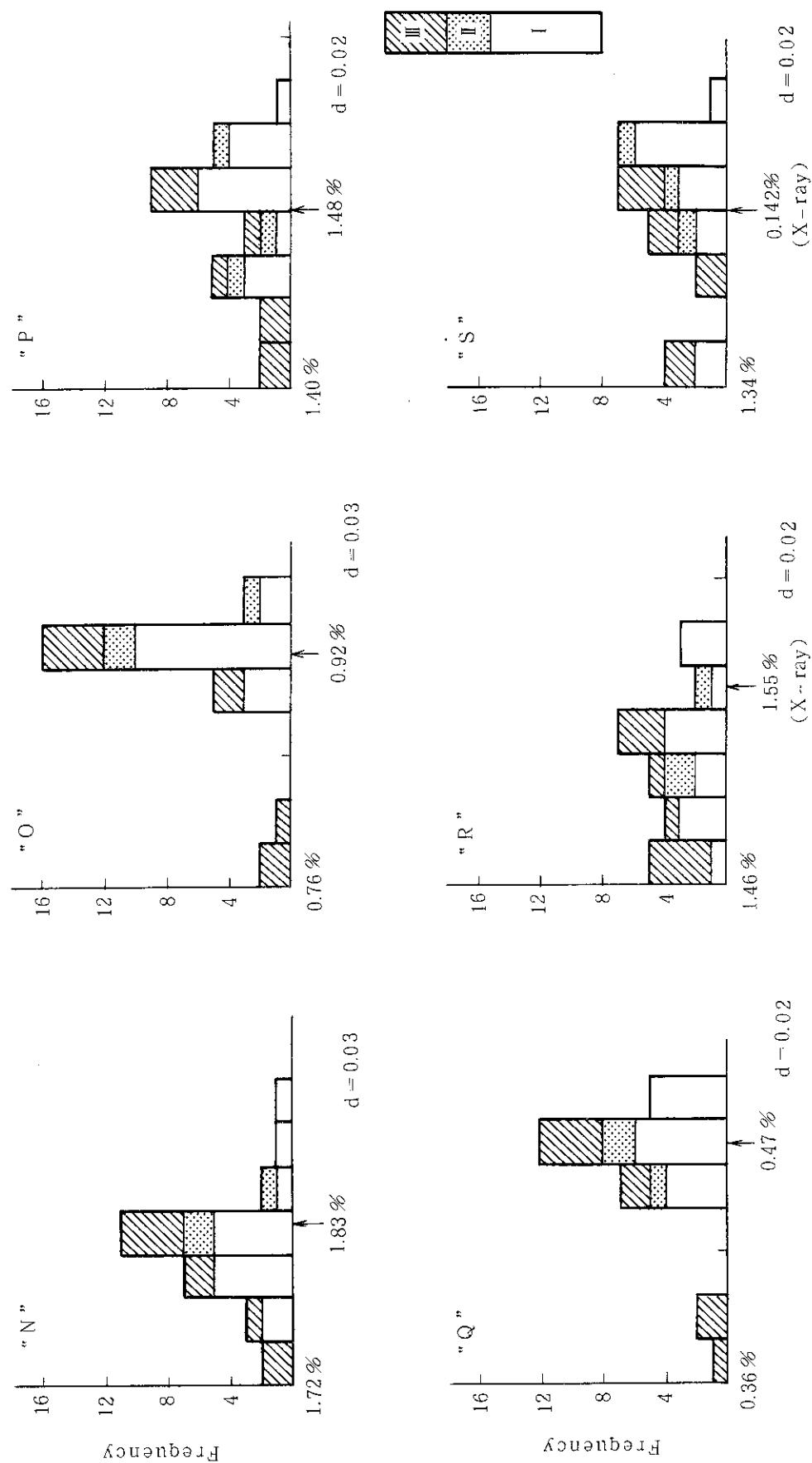


Fig. 2 Histograms of analytical values for tin in sample  
N to S for cooperative analysis.  
Arrow mark shows the certified values and analytical  
values obtained by X-ray fluorescence method.

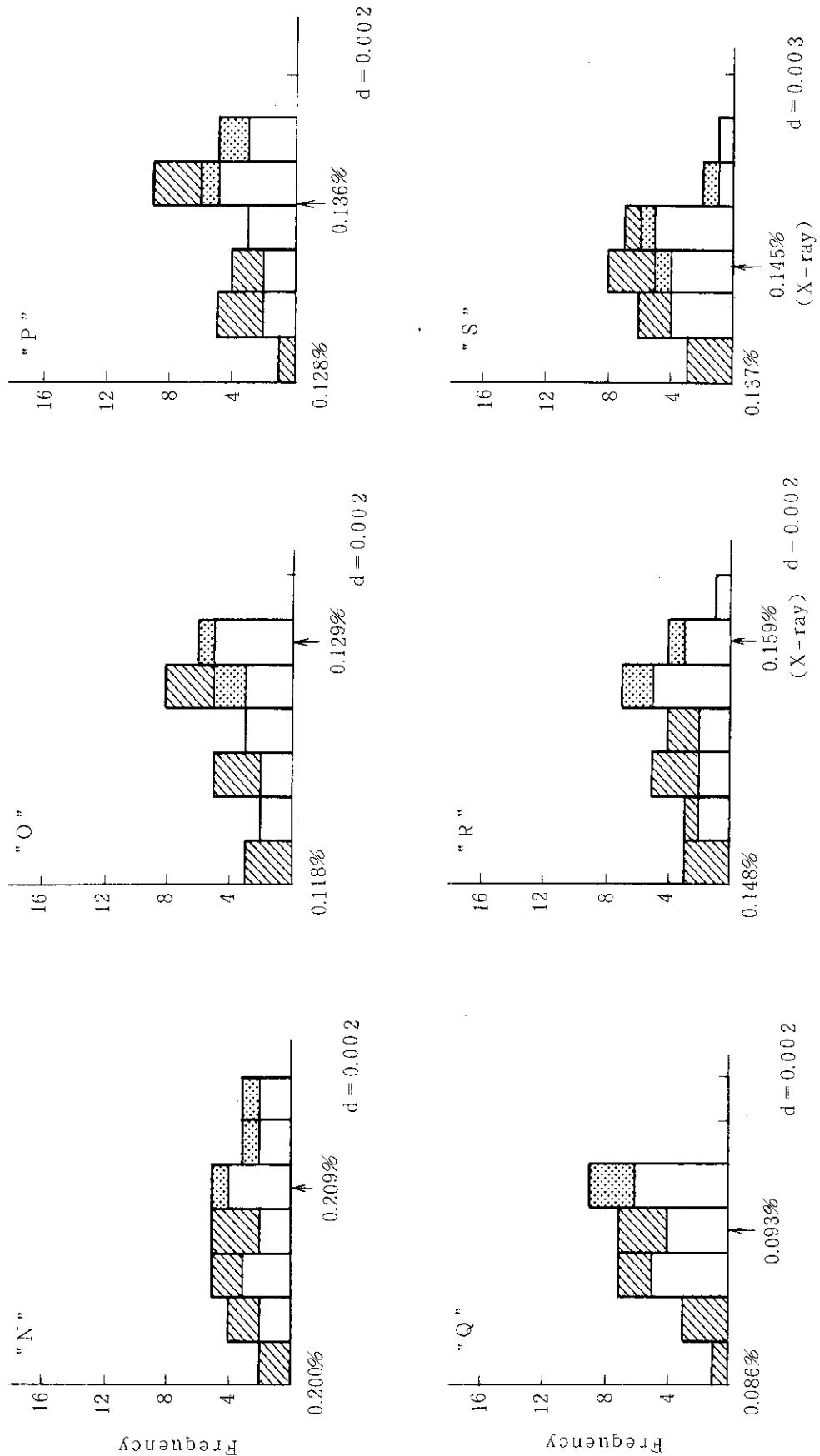


Fig. 3 Histograms of analytical values for iron in sample N to S for cooperative analysis.  
Arrow mark shows the certified values and analytical values obtained by X-ray fluorescence method.

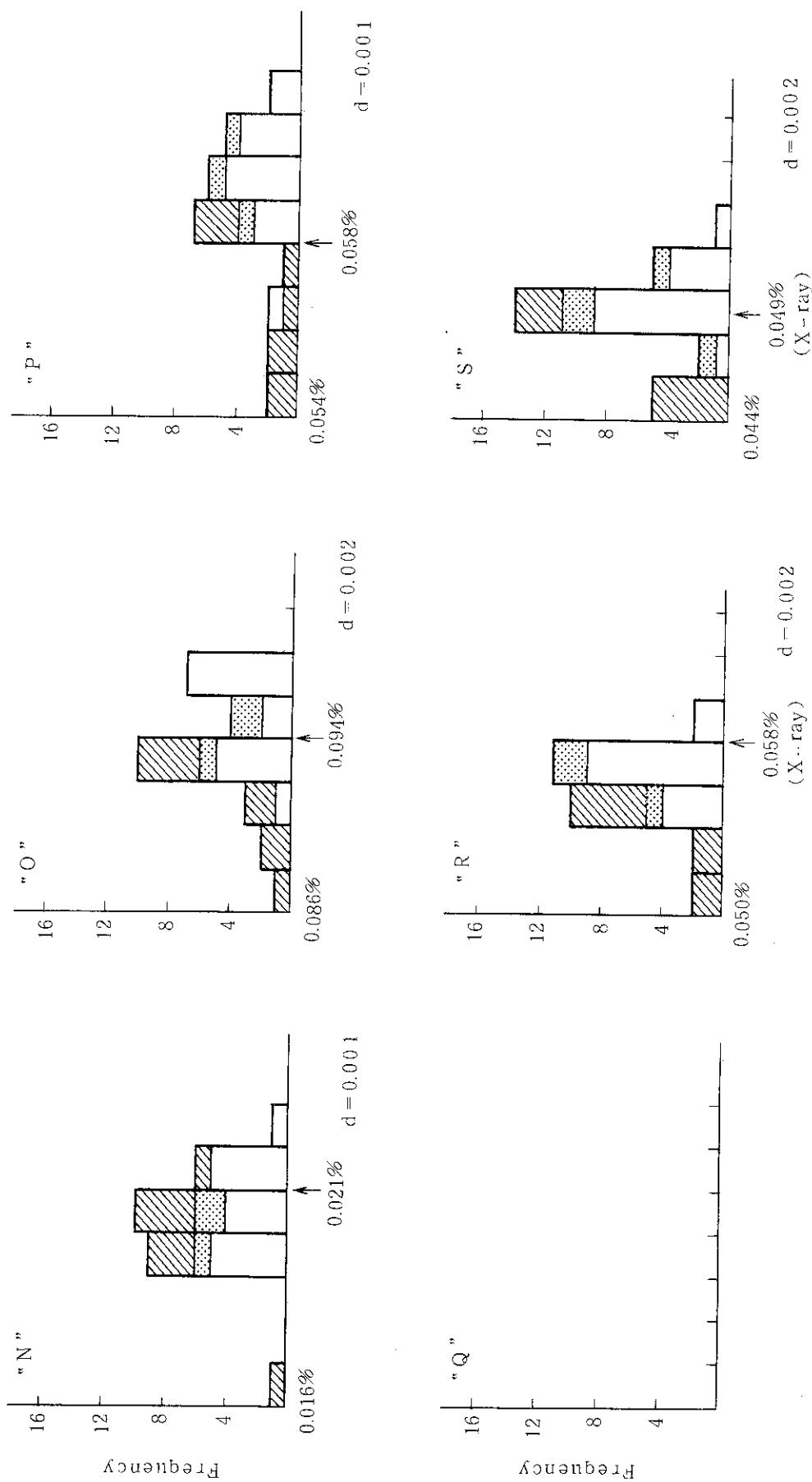


Fig.4 Histograms of analytical values for nickel in sample N to S for cooperative analysis.  
Arrow mark shows the certified values and analytical values obtained by X-ray fluorescence method.

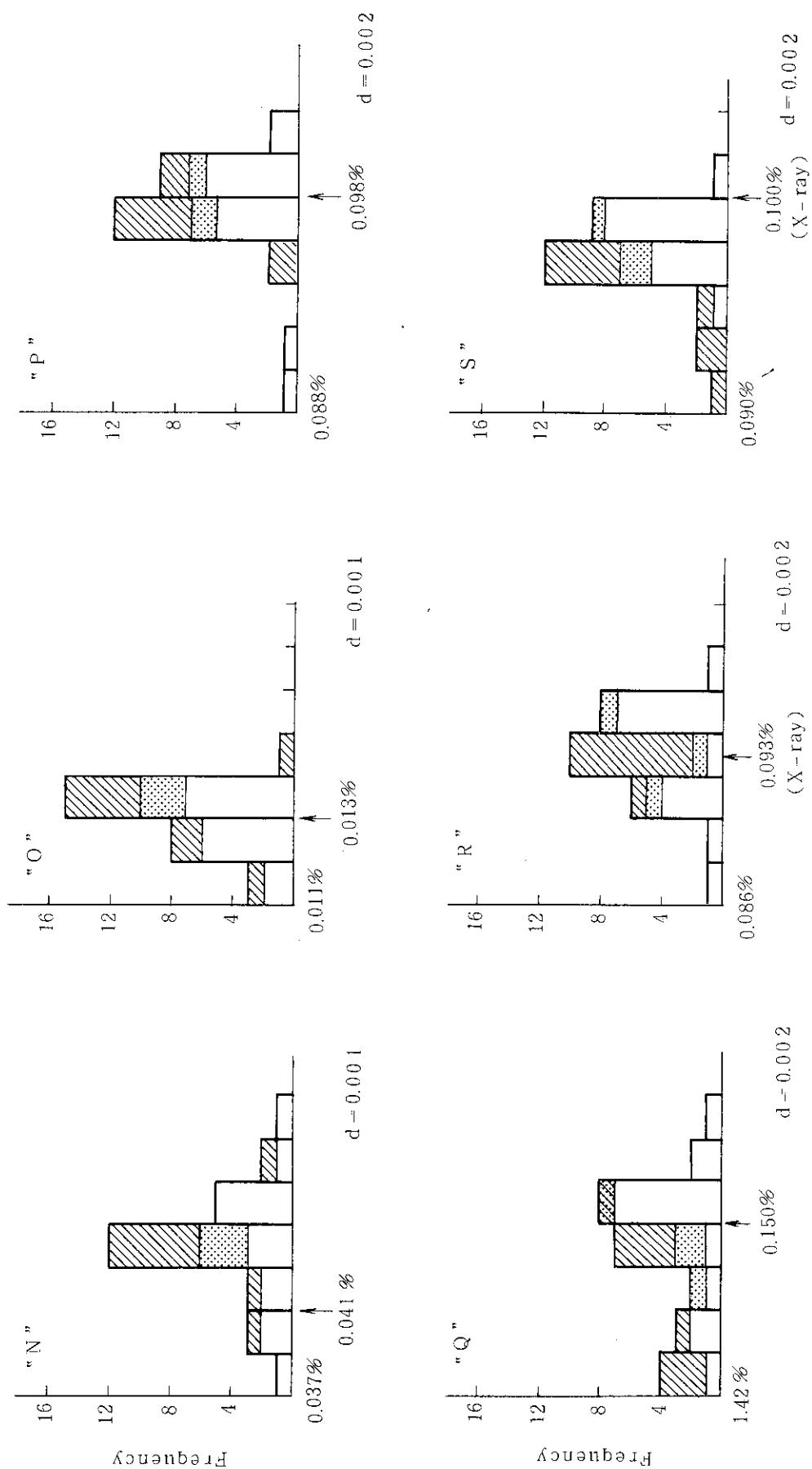


Fig. 5 Histograms of analytical values for chromium in sample N to S for cooperative analysis.  
Arrow mark shows the certified values and analytical values obtained by X-ray fluorescence method.