

JAERI-M
90-026

酸素、窒素定量用ジルコニウム合金
標準試料 JAERI-Z20 の作製

1990年2月

(編) 星野 昭

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

JAERI-M reports are issued irregularly.

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

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

酸素、窒素定量用ジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z 20 の作製

日本原子力研究所
核燃料・炉材料等分析研究委員会

(編) 星 野 昭

(1990年1月31日受理)

日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析研究委員会は、1963年以来ウラン及びその酸化物、ジルコニウム及びジルコニウム合金ならびに耐熱合金など、多くの分析用標準試料を製作してきた。本報告では、一連のジルコニウム及びジルコニウム合金分析用の標準試料のうち、酸素、窒素定量用ジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z 20 の製作、試料表面処理の検討及び保証値の決定に関して述べられている。

Preparation of Certified Reference Material for Determination
of Oxygen and Nitrogen in Zirconium Alloys, JAERI-Z20

(Ed.) Akira HOSHINO

The Committee on Analytical Chemistry of Nuclear
Fuels and Reactor Materials
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 31, 1990)

The Committee on Analytical Chemistry Nuclear Fuels and Reactor Materials, JAERI, has issued many Certified Reference Materials, such as uranium and its oxide, zirconium and its alloys, and high temperature alloys, since 1963.

Preparation, analysis and certification of a Certified Reference Materials, JAERI-Z20, is described in this paper. This material, Zircaloy-2, is in the form of bar (6×6×50 mm). It is intended for calibrating inert gas fusion equipments used in the determination of oxygen and nitrogen in zirconium alloys.

In the analytical work for certification, determinations of oxygen were performed by inert gas fusion, and those of nitrogen were by titration method and thymol photometric method. Certified values of oxygen and nitrogen are 0.128 and 0.0036 wt% for JAERI-Z20, respectively. The value of hydrogen, 5.3 ± 1 ppm, is not certified, but is given for information only.

Keywords: Certified Reference Material, Zirconium Alloys, Oxygen,
Nitrogen, Hydrogen, Inert Gas Fusion

Edited by Akira HOSHINO: Analytical Chemistry Laboratory, Department of
Chemistry, Tokai Research Establishment

は し が き

日本原子力研究所（原研）の酸素・窒素定量用ジルカロイ-2標準試料 JAERI-Z 10 の表示値（水素は参考値）は、1971年当時の炉材料分析専門部会の共同分析の結果に基づいて決定された。JAERI-Z 10 は、核燃料・炉材料等分析研究委員会の承認を得て同年に頒布が開始されたが、1980年代になると在庫切れ寸前の状態となり、これに代わる標準試料を作製する必要が生じてきた。

材料試験用原子炉の改装のために原研が輸入していたジルカロイ-2の一部を利用することによって標準試料の素材は準備ができたが、このときには炉材料分析専門部会も、その後に発足した第2次ジルカロイ分析専門部会も解散しており、共同分析による表示値の決定を行う場がなくなっていた。この素材について JAERI-Z 10 を基準にした不活性ガス融解-熱伝導度法による酸素及び水素の定量が原研で独自に行われ、その結果を仮表示値とした JAERI-Z 20 が作製されたが、窒素の表示値が未決定であるため、頒布は見合わされていた。

その後1981年に、新金属協会のジルコニウム分析 JIS 原案作成委員会で、ジルコニウム及びジルコニウム合金中の酸素及び水素定量方法を改定することになり、方法を評価するための共同分析の共通試料に JAERI-Z 20 が使われることになった。この共同分析結果は、原研の仮表示値とよく一致したが、水素定量の精度は、JAERI-Z 10 の場合と大差なかった。

窒素の表示値決定のための共同分析は、1987年に設立された材料分析専門部会で、ジルコニウム及びジルコニウム合金の標準試料 JAERI-Z 21, Z 22 及び Z 23 の作製のための共同分析と並行して行われた。このとき用いられた方法は、不活性ガス融解-熱伝導度法及び改良チモール吸光度法を含む湿式法であってこれらは JIS 分析法の改定案としてまとめられる予定である。

その結果窒素の表示値が決定され、酸素・窒素定量用のジルカロイ-2標準試料 JAERI-Z 20 が完成し、1989年に頒布が開始されるに至った。今後数年間は国内外の需要に応ずることができるとであろう。

終わりに、標準試料作製のうえで格別のご理解を示された日本原子力研究所の方々に、またご協力いただいた新金属協会のジルコニウム JIS 原案作成委員会の方々に敬意と謝意とを表す次第である。

核燃料・炉材料等分析研究委員会
材 料 分 析 専 門 部 会
部会長 多 田 格 三

核燃料・炉材料等分析研究委員会（順不同・敬称略）

1990年1月現在

委員長	佐藤 一男	日本原子力研究所	
委員	中井 敏夫	明星大学	
	多田 格三	元株式会社東芝	
	本島 健次	株式会社化研	
	水池 敦	東京理科大学	
	橋谷 博	島根大学	
	合志 陽一	東京大学	
	安藤 厚	資源探査用観測開発システム研究開発機構	
	西村 耕一	横沢金属工業株式会社	
	大河内 春乃	金属材料技術研究所	
	立川 円造	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
大串 勲		日本原子力研究所	
前委員長	岩本 多実	日本原子力研究所	

材料分析専門部会（順不同・敬称略）

1990年1月現在

部会長	多田 格三	元株式会社東芝	
委員	橋谷 博	島根大学	
	大河内 春乃	金属材料技術研究所	
	野村 紘一	三菱金属株式会社	
	大西 紘一	動力炉・核燃料開発事業団	
	沢村 慎一	日本ニュークリア・フュエル株式会社	
	谷口 政行	株式会社コベルコ科研	
	中村 靖	日本鋳業株式会社	
	原田 誠	住友金属工業株式会社	
	平手 直之	株式会社東芝	
	田村 修三	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
	前委員	束原 巖	古河電気工業株式会社
秋山 孝夫		動力炉・核燃料開発事業団	
仲山 剛		住友金属工業株式会社	
石井 淑升		日本ニュークリア・フュエル株式会社	

目 次

1. はじめに	1
2. 素 材	1
3. 試料調製法の検討	2
3.1 酸 素	2
3.2 窒 素	2
3.3 水 素	3
4. 酸素、窒素、水素の定量	3
4.1 酸 素	4
4.2 窒 素	4
4.3 水 素	5
5. 表示値の決定	5
5.1 酸 素	5
5.2 窒 素	6
5.3 水 素	6
6. JAERI-Z 20 の使用法	6
引用文献	7
審議・共同分析参加者名簿	26

Contents

1. Preface	1
2. Raw material of JAERI-Z20	1
3. Pre-treatment of sample	2
3.1 Sample for determining oxygen	2
3.2 Sample for determining nitrogen	2
3.3 Sample for determining hydrogen	3
4. Analyses for oxygen, nitrogen and hydrogen	3
4.1 Analysis for oxygen	4
4.2 Analysis for nitrogen	4
4.3 Analysis for hydrogen	5
5. Certifications	5
5.1 Certification of oxygen	5
5.2 Certification of nitrogen	6
5.3 Certification of hydrogen	6
6. Use of JAERI-Z20	6
Reference	7
Participants in cooperative analyses	26

共同分析所の記号及び略称

記号	略称	分析所
a	金材研	金属材料技術研究所
b	原研	日本原子力研究所東海研究所
c	動燃	動力炉・核燃料開発事業団東海事業所
d	古河	古河電気工業株式会社中央研究所
e	日鉱	日本鉱業株式会社研究開発本部
f	住金	住金テクノリサーチ株式会社
g	JNF	日本ニュークリア・フュエル株式会社
h	コベル	株式会社コベルコ科研
i	三菱	三菱金属株式会社中央研究所
j	東芝	株式会社東芝総合研究所
k	島根大	島根大学理学部

A list of laboratories participated in collaboratories analysis

Laboratory	Code
National Research Institute for Metals	a
Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute	b
Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuels Development Corporation	c
Central Research Laboratories, The Furukawa Electric Co., Ltd.	d
Nippon Mining Co., Ltd., Research and Development Group	e
Sumikin Techno-Research, Ltd. Inc.	f
Japan Nuclear Fuel Co., Ltd.	g
Kebelco Research Institute, Inc.	h
Central Research Institute, Mitsubishi Metal Corporation	i
Research and Development Center, Toshiba Co.	j
Shimane University	k

List of Tables

Table 1	Result of analysis for raw material of JAERI-Z20	8
Table 2	Experiments (I) on sample preparation for determining oxygen in zirconium alloy	8
Table 3	Experiments (II) on sample preparation for determining oxygen in zirconium alloy	9
Table 4	Experiments (I) on sample preparation for determining nitrogen in zirconium alloy	10
Table 5	Experiments (II) on sample preparation for determining nitrogen in zirconium alloy	11
Table 6	Some experiments on sample preparation for determining hydrogen in zirconium alloy	12
Table 7	Analytical values for oxygen in JAERI-Z20	13
Table 8	Conditions for determining oxygen in JAERI-Z20 adopted by each laboratory	14
Table 9	Cooperative analytical values for oxygen in JAERI-Z20 by inert gas fusion	15
Table 10	Conditions for determining nitrogen in JAERI-Z20 adopted by each laboratory	16
Table 11	Cooperative analytical values for nitrogen in JAERI-Z20 by titration method and thymol photometric method	17
Table 12	Cooperative analytical values for nitrogen in JAERI-Z20 by inert gas fusion	18
Table 13	Analytical values for nitrogen in zirconium and Zircaloy CRM's by inert gas fusion equipment calibrated by JSS CRM	19
Table 14	Analytical values for hydrogen in JAERI-Z20	20
Table 15	Conditions for determining hydrogen in JAERI-Z20 adopted by each laboratory	21
Table 16	Cooperative analytical values for hydrogen in JAERI-Z20 by inert gas fusion	22

List of Figures

Fig. 1	Raw material and shape of JAERI-Z20	23
Fig. 2	Sampling position and analytical values of oxygen, nitrogen and hydrogen	24
Fig. 3	Certificate	25

1. はじめに

原子炉材料として使用されるジルコニウム合金の分析では、熱中性子吸収断面積の大きい微量不純物元素、炉材料としての適性を備えた材料に改善するために添加される合金元素などの定量とともに、その微量の存在が機械的性質、腐食性等に大きく影響する酸素、窒素及び水素の定量が重要となる。これらの元素の中で特に酸素は硬さに大きく影響し、窒素は耐食性を劣化させる要因となり、また水素は水素脆化として問題となる。しかも、酸素、窒素及び水素のジルコニウムに対する化学親和力は大きいため、その製造過程等で雰囲気から取り込まれる可能性は極めて高い。

酸素、窒素及び水素は、不活性ガス融解-熱伝導度法等の、いわゆる機器分析法で定量されることが多い。このような方法では、検量線の作成、最適なガス抽出条件の決定、或いは分析誤差の評価等で標準試料を欠かすことが出来ない。

原研では、酸素、窒素、水素定量用ジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z10¹⁾を製作して頒布してきたが、これが在庫切れになったのを機に新たに JAERI-Z20 を作製するとともに試料の前処理について検討した。

2. 素 材

日本原子力研究所（原研）の大洗研究所にある材料試験用原子炉のシュラウド管を改装するため、1985年5月に米国 Western Zirconium 社から大量のジルカロイ-2を輸入した。ジルコニウム合金分析用標準試料を作製するため、その一部（約20Kg）を熱間圧延して厚さ6mmの板状に整形し、JAERI-Z22用として200×150mmの板10枚、またJAERI-Z20用として140×500mmの板2枚及び130×400mmの1枚に切断をした。

さらに、JAERI-Z20用の板はガス分析に適した形状にするため、幅6mm長さ50mmに切断し、最終的に50×6×6mmの棒状試料514本を得た。それぞれの試料の相対的な位置関係を明らかにするために、Fig. 1に示すような「きまり」で試料1本毎に刻印をつけた。例えば、刻印の「AE15」は、「素材板A」の横方向「E」縦方向「15」の位置から切り出したことを意味する。すでに在庫切れになったが、1971年に作製した酸素・窒素定量用の標準試料JAERI-Z10は、10mm×12φの円柱状であったため、分析試料を切り出す上で扱いにくかった。この点を考慮してJAERI-Z20は棒状とした。参考のために、ガス成分以外の組成をTable 1に示す。

1. はじめに

原子炉材料として使用されるジルコニウム合金の分析では、熱中性子吸収断面積の大きい微量不純物元素、炉材料としての適性を備えた材料に改善するために添加される合金元素などの定量とともに、その微量の存在が機械的性質、腐食性等に大きく影響する酸素、窒素及び水素の定量が重要となる。これらの元素の中で特に酸素は硬さに大きく影響し、窒素は耐食性を劣化させる要因となり、また水素は水素脆化として問題となる。しかも、酸素、窒素及び水素のジルコニウムに対する化学親和力は大きいため、その製造過程等で雰囲気から取り込まれる可能性は極めて高い。

酸素、窒素及び水素は、不活性ガス融解-熱伝導度法等の、いわゆる機器分析法で定量されることが多い。このような方法では、検量線の作成、最適なガス抽出条件の決定、或いは分析誤差の評価等で標準試料を欠かすことが出来ない。

原研では、酸素、窒素、水素定量用ジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z10¹⁾を製作して頒布してきたが、これが在庫切れになったのを機に新たに JAERI-Z20 を作製するとともに試料の前処理について検討した。

2. 素 材

日本原子力研究所(原研)の大洗研究所にある材料試験用原子炉のシュラウド管を改装するため、1985年5月に米国 Western Zirconium 社から大量のジルカロイ-2を輸入した。ジルコニウム合金分析用標準試料を作製するため、その一部(約20Kg)を熱間圧延して厚さ6mmの板状に整形し、JAERI-Z22用として200×150mmの板10枚、またJAERI-Z20用として140×500mmの板2枚及び130×400mmの1枚に切断をした。

さらに、JAERI-Z20用の板はガス分析に適した形状にするため、幅6mm長さ50mmに切断し、最終的に50×6×6mmの棒状試料514本を得た。それぞれの試料の相対的な位置関係を明らかにするために、Fig. 1に示すような「きまり」で試料1本毎に刻印をつけた。例えば、刻印の「AE15」は、「素材板A」の横方向「E」縦方向「15」の位置から切り出したことを意味する。すでに在庫切れになったが、1971年に作製した酸素・窒素定量用の標準試料JAERI-Z10は、10mm×12φの円柱状であったため、分析試料を切り出す上で扱いにくかった。この点を考慮してJAERI-Z20は棒状とした。参考のために、ガス成分以外の組成をTable 1に示す。

3. 試料調製法の検討

ジルコニウム及びジルコニウム合金は、酸素、窒素などとの化学親和力が大きい。このため、施盤、ボール盤などの工作用機械や鋸、金やすり等の工具を用いて分析試料を採取する際に切削又は切断時の摩擦熱によって試料の温度が上がり、空気中の酸素、窒素が取り込まれる危険がある。試料表面を清浄にして汚染による分析誤差を防ぐため、試料表面処理が必要となる。

3.1 酸素

原子炉用ジルコニウムには、数百 ppm の酸素が存在する。また、ジルコニウム合金（例えばジルコイ-2）では、その機械的性質を改善するために 750～1500 ppm 程度の酸素が添加されている。ジルコニウムと酸素との親和力は窒素と比較しておよそ 2 倍大きく、分析試料採取時に酸素が取り込まれる可能性は高いが、酸素含有率がもともと高いので分析結果に対する表面汚染酸素の影響は比較的少ないと考えられる。

一般に酸素は、不活性ガス融解-赤外線吸収法、熱伝導度法等のいわゆる乾式法によって定量される。これらの方法では、分析試料が塊状に切り出され、金やすり研磨、化学研磨あるいは電解研磨によって分析試料の表面処理が行われる。

表面処理を検討するために、金のこぎりで JAERI-Z10 及び Z20 から切り出した塊状試料について、原研ではこれら上記 3 法による研磨を、さらに金材研では金やすり研磨と化学研磨のほかに炭化けい素湿式ベルト研磨を比較した。これらの検討結果を Table 2 及び 3 に示す。いずれの方法でも得られる定量値間に差がないことが分かった。

研磨法のうち、電解研磨及び炭化けい素湿式ベルト研磨は専用の特殊な器具、機械等を必要とするため一般的でなく、特別な目的がない限り金やすり研磨又は化学研磨による表面処理で問題はない。表面の凸凹が大きく、金やすり研磨が困難な試料に対しては、化学研磨法を適用するのがよい。

3.2 窒素

分析試料採取時に、空気中の窒素が窒化物として取り込まれる可能性は、酸素と比較して低いが、ジルコニウム或いはジルコニウム合金中の窒素含有率はもともと低いため、窒素が微量でも取り込まれると定量結果に対する影響は大きい。

窒素は、不活性ガス融解-熱伝導度法などの乾式法以外に蒸留中和滴定法、蒸留-吸光光度法などの湿式化学分析法でも定量されるため、塊状試料のほかに溶解に適しているチップ状試料も採取される。塊状試料と比較してチップ状試料は、単位質量当たりの表面積が大であるため、表面汚染は大きな分析誤差となる。

日鉦では、水蒸気蒸留-中和滴定法により、施盤とシャーカッターを用いてジルコニウム合金

の管材からチップ状試料を採取する際に取り込まれる窒素とその除去について検討した。その実験結果を Table 4 に示す。シャーカッターで採取した試料と比較して、施盤の場合には窒素が高値を示した。また、施盤の場合でも回転数を上げて採取すると高値を示し、切削の過程で窒素が取り込まれている結果を得た。

これらの試料を硝酸50、ふっ化水素酸5、水50の混合液に室温で約10秒間浸した後、水、エタノール及びアセトンで順次洗浄し、送風乾燥してから窒素を定量すると、試料採取法に関係なくほぼ同じ値が得られた。また、施盤で採取してそのまま定量した場合の値と比較して、採取後表面処理をすると定量値は低くなった。これらの結果は、「厳しい」条件で分析試料を採取すると窒素が取り込まれるが、一度取り込まれた窒素は表面処理により除去されることを示している。

一方原研では、金のこぎりで JAERI-Z20 から塊状の分析試料を採取した後、金やすり或いは炭化けい素のヘッドの付いた手持ち型回転研磨機で表面処理し、不活性ガス融解-熱伝導度法で窒素を定量した。Table 5 に示すように、定量値に差異は認められなかった。

以上の結果から、金のこぎりで試料を切り出し、金やすりで「穏やか」に表面を研磨すれば窒素の取り込みはなく、仮に窒素が取り込まれても表面処理をすることにより除去できることが分かった。

3.3 水 素

ジルコニウムに対する水素の化学親和力は酸素より小さいが、窒素よりは大きい。また金属中の拡散係数は酸素、窒素と比較しておよそ4桁高いため、温度勾配があると水素は金属中で容易に移動する。ジルコニウム及びジルコニウム合金は、水によって酸化されて水素を発生し、その一部を吸収するが、さらに高温の領域では、吸収した水素を放出する性質がある。従って、試料採取及び表面処理時には、水素吸収と放出の双方を念頭に置かねばならない。

原研では、JAERI-Z10及びZ20から金のこぎりで切り出した塊状試料について金やすり研磨、化学研磨及び電解研磨を比較した。金やすりで研磨する場合には、試料面とやすり面との摩擦によって局部的、瞬間的に温度上昇が起こる可能性がある。これに対して化学研磨及び電解研磨の場合には、液中で研磨が行われるので温度が上がる恐れはないが、研磨の過程で、水素が発生する。このように、これらの研磨法は試料に対してそれぞれ異なった影響をすると考えられるが、結果として、検討した研磨の条件下では、Table 6 に示すように、研磨法による差異は認められなかった。

4. 酸素、窒素、水素の定量

酸素、窒素などの保証値を決めるために、原研、材料分析専門部会及び新金属協会ジルコニウム分析 JIS 原案作成委員会で JAERI-20 の分析が行われた。分析試料を採取した素材の位置における酸素、窒素及び水素の定量値を Fig. 2 に示す。このほか、原研では参考のために水素及び酸素をそれぞれ同位体希釈質量分析法、塩素化法で定量したので、その結果もあわせて記載した。

の管材からチップ状試料を採取する際に取り込まれる窒素とその除去について検討した。その実験結果を Table 4 に示す。シャーカッターで採取した試料と比較して、施盤の場合には窒素が高値を示した。また、施盤の場合でも回転数を上げて採取すると高値を示し、切削の過程で窒素が取り込まれている結果を得た。

これらの試料を硝酸50，ふっ化水素酸5，水50の混合液に室温で約10秒間浸した後，水，エタノール及びアセトンで順次洗浄し，送風乾燥してから窒素を定量すると，試料採取法に関係なくほぼ同じ値が得られた。また，施盤で採取してそのまま定量した場合の値と比較して，採取後表面処理をすると定量値は低くなった。これらの結果は，「厳しい」条件で分析試料を採取すると窒素が取り込まれるが，一度取り込まれた窒素は表面処理により除去されることを示している。

一方原研では，金のこぎりで JAERI-Z20 から塊状の分析試料を採取した後，金やすり或いは炭化けい素のヘッドの付いた手持ち型回転研磨機で表面処理し，不活性ガス融解-熱伝導法で窒素を定量した。Table 5 に示すように，定量値に差異は認められなかった。

以上の結果から，金のこぎりで試料を切り出し，金やすりで「穏やか」に表面を研磨すれば窒素の取り込みはなく，仮に窒素が取り込まれても表面処理をすることにより除去できることが分かった。

3.3 水 素

ジルコニウムに対する水素の化学親和力は酸素より小さいが，窒素よりは大きい。また金属中の拡散係数は酸素，窒素と比較しておよそ4桁高いため，温度勾配があると水素は金属中で容易に移動する。ジルコニウム及びジルコニウム合金は，水によって酸化されて水素を発生し，その一部を吸収するが，さらに高温の領域では，吸収した水素を放出する性質がある。従って，試料採取及び表面処理時には，水素吸収と放出の双方を念頭に置かねばならない。

原研では，JAERI-Z10及びZ20から金のこぎりで切り出した塊状試料について金やすり研磨，化学研磨及び電解研磨を比較した。金やすりで研磨する場合には，試料面とやすり面との摩擦によって局部的，瞬間的に温度上昇が起こる可能性がある。これに対して化学研磨及び電解研磨の場合には，液中で研磨が行われるので温度が上がる恐れはないが，研磨の過程で，水素が発生する。このように，これらの研磨法は試料に対してそれぞれ異なった影響をすると考えられるが，結果として，検討した研磨の条件下では，Table 6 に示すように，研磨法による差異は認められなかった。

4. 酸素、窒素、水素の定量

酸素，窒素などの保証値を決めるために，原研，材料分析専門部会及び新金属協会ジルコニウム分析 JIS 原案作成委員会で JAERI-20 の分析が行われた。分析試料を採取した素材の位置における酸素，窒素及び水素の定量値を Fig. 2 に示す。このほか，原研では参考のために水素及び酸素をそれぞれ同位体希釈質量分析法，塩素化法で定量したので，その結果もあわせて記載した。

4.1 酸 素

均一性の検討を兼ねて、原研で不活性ガス融解-熱伝導度法による酸素の定量を行った。金のこぎりでJAERI-Z20から約0.3gの分析用試料を切り出し、表面を金やすり研磨した後、ヘリウム雰囲気中インパルス加熱により酸素を抽出した。なお、浴金属として試料の10倍質量の白金を、また、標準試料としてJAERI-Z10を用いた。定量結果をTable 7に示す。

平均値0.128wt%、標準偏差0.003wt%及び相対標準偏差2.3%という結果をJAERI-Z10の共同分析結果の平均値0.126wt%、標準偏差0.008wt%及び相対標準偏差6.5%と比較すると、JAERI-Z20にはZ10とほぼ同等の均一性があることが分かった。

一方、新金属協会のジルコニウム分析JIS原案作成委員会では、酸素定量法を改訂するためにJAERI-Z20を用いて共同分析を行った²⁾。その際に用いられた方法、定量条件等をTable 8に、また、共同分析結果をTable 9に示す。共同分析結果は、 0.132 ± 0.004 wt%であり、原研の結果 0.128 ± 0.003 wt%と差異が生じた。原研の分析では、標準試料としてJAERI-Z10が使用されたのに対して共同分析ではLECO、JSS、TASなどの標準試料が用いられたので、この差異の原因として標準試料の違いが考えられた。共同分析では、コントロール試料としてのJAERI-Z10の分析も同時に実施されたので、その定量値を基にして共同分析結果を補正すると、 0.127 ± 0.002 wt%となり、原研の結果とよく一致することが分かった。

ジルコニウム中の酸素の定量法の一つに、塩素化法がある。これは、ジルコニウムの塩素化残分が酸化ジルコニウム(ZrO_2)であるとしてその質量から酸素を求める方法である。熱伝導度法などが普及する以前にはよく用いられていたが、操作が煩雑のうえ分析時間が長いため、現在はほとんど使用されていない。しかし、この方法には、標準試料と比較して酸素を定量する熱伝導度法と異なり、質量から酸素を求めることが出来る特長がある。原研で、参考のためにこの方法をJAERI-Z10に適用した。塩素化法は、もともとジルコニウムを対象として開発された方法であるため、この方法をジルコニウム合金に適用すると塩素化残分中に合金成分の一部が残留して分析誤差となる。このため、塩素化残分を溶解し、残留している合金成分をイオン交換樹脂分離した後、EDTA滴定法でジルコニウムを定量する方法を採った。定量結果は、 0.144 ± 0.004 wt% ($n=6$)であり、JAERI-Z10の表示値(0.126wt%)と比較してやや高値であった。

4.2 窒 素

原研の材料分析専門部会で、水蒸気蒸留-中和滴定法、チモール光度法などの湿式化学分析法及びJAERI-Z10を標準試料とした不活性ガス融解-熱伝導度法(乾式法)によって窒素共同分析が行われた。各分析所で用いた分析法、定量条件等をTable 10に、また、分析結果をTable 11及び12に示す。湿式法及び乾式法の分析結果は、それぞれ 36.3 ± 2.6 及び 42.7 ± 3.1 ppmであり、乾式法が高値を示した。コベルでは、この原因を究明するために、日本鉄鋼協会標準試料JSS 368-6を標準試料として不活性ガス融解-熱伝導度法によりJAERI-Z20、NBS 360bなどの標準試料の窒素を定量し、それぞれの表示値からの偏差を調べた。実験結果をTable 13に示す。JAERI-Z10の偏差は-10.1 ppmと最も大きく、これ以外はNBS 358を除くと-1.0~+5 ppmの

範囲内にあり、しかも定量値は表示値に近いことが分った。しかし、JAERI-Z10の表示値を基準にして他の標準試料の定量値を補正すると偏差は+1.8~15.1ppmと大きくなる。このことは、JAERI-Z10の表示値が窒素の実存量より高いことを示唆している。JSS 368-6を基準にして定量したJAERI-Z10の値(53.6ppm)を表示値(0.0064wt%)の代わりにして乾式法の共同分析結果を補正すると36.8ppmとなり、湿式法の値とよく一致することが分った。

ジルコニウムは、加熱状態で塩素ガスによって塩化物となり揮散する。その際、ジルコニウム中の固溶窒素や窒化物窒素は、窒素ガスとして放出される。原研では、参考のためこの方法をJAERI-Z20に適用してみた。定量結果は、 41.5 ± 1.0 ppm ($n=6$)であり、やや高値を示した。

4.3 水 素

均一性の検討を兼ねて、原研で不活性ガス融解-熱伝導度法により標準試料としてJAERI-Z10を用いてJAERI-Z20の水素を定量した。金のこぎりで約0.3gの分析試料を切り出し、金やすりで面を研磨後、アルゴン雰囲気中でインパルス加熱により水素を抽出した。なお、抽出には融剤としてすず0.5gを、また、水素の標準試料としてJAERI-Z10を用いた。定量結果をTable14に示す。平均値5.3ppmに対して標準偏差1.1ppm、相対標準偏差21%という結果をJAERI-Z10の共同分析結果(平均値8.2ppm、標準偏差1.1ppm、相対標準偏差13%)と比較すると、JAERI-Z20にはZ10とほぼ同等の均一性があることが分った。

一方、新金属協会のジルコニウム分析JIS原案作成委員会で、水素定量法を改訂するためJAERI-Z20による共同分析を行った³⁾。その際の方法、定量条件等をTable15に示す。共同分析では、水素の標準として水素ガスが用いられ、その結果はTable16に示すように 5.4 ± 1.2 ppmであった。この値は、JAERI-Z10を標準とした原研の値とよく一致した。酸素の場合と同様に、共同分析ではJAERI-Z10の水素も同時に定量したので、その値を基にして共同分析結果を補正すると 6.1 ± 1.4 ppmとなり、原研の値よりやや高くなるがバラツキの範囲内で一致する。

原研では、同位体希釈質量分析法によってJAERI-Z20、BCR No 318(水素保証値: 12.2 ± 0.8 ppm)及びJAERI-Z20と同じ素材から作ったチップ状試料のJAERI-Z22の水素定量を試みた。結果はそれぞれ 9.1 ± 0.6 、 17.8 ± 1.1 及び 6.7 ± 0.6 ppmといずれも高値を示した。

5. 表示値の決定

酸素及び窒素の表示値ならびに水素の参考値は、共同分析結果又は原研の分析結果を基にして決定され、日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析研究委員会で審議、承認された値である。保証書の写しをFig. 3に示す。

5.1 酸 素

当初、JAERI-Z10の酸素を基準にして、原研で分析した結果である0.128wt% (標準偏差

範囲内にあり、しかも定量値は表示値に近いことが分った。しかし、JAERI-Z10の表示値を基準にして他の標準試料の定量値を補正すると偏差は+1.8~15.1ppmと大きくなる。このことは、JAERI-Z10の表示値が窒素の実存量より高いことを示唆している。JSS 368-6を基準にして定量したJAERI-Z10の値(53.6ppm)を表示値(0.0064wt%)の代わりにして乾式法の共同分析結果を補正すると36.8ppmとなり、湿式法の値とよく一致することが分った。

ジルコニウムは、加熱状態で塩素ガスによって塩化物となり揮散する。その際、ジルコニウム中の固溶窒素や窒化物窒素は、窒素ガスとして放出される。原研では、参考のためこの方法をJAERI-Z20に適用してみた。定量結果は、 41.5 ± 1.0 ppm ($n=6$)であり、やや高値を示した。

4.3 水 素

均一性の検討を兼ねて、原研で不活性ガス融解-熱伝導度法により標準試料としてJAERI-Z10を用いてJAERI-Z20の水素を定量した。金のこぎりで約0.3gの分析試料を切り出し、金やすりで面を研磨後、アルゴン雰囲気中でインパルス加熱により水素を抽出した。なお、抽出には融剤としてすず0.5gを、また、水素の標準試料としてJAERI-Z10を用いた。定量結果をTable14に示す。平均値5.3ppmに対して標準偏差1.1ppm、相対標準偏差21%という結果をJAERI-Z10の共同分析結果(平均値8.2ppm、標準偏差1.1ppm、相対標準偏差13%)と比較すると、JAERI-Z20にはZ10とほぼ同等の均一性があることが分った。

一方、新金属協会のジルコニウム分析JIS原案作成委員会で、水素定量法を改訂するためJAERI-Z20による共同分析を行った³⁾。その際の方法、定量条件等をTable15に示す。共同分析では、水素の標準として水素ガスが用いられ、その結果はTable16に示すように 5.4 ± 1.2 ppmであった。この値は、JAERI-Z10を標準とした原研の値とよく一致した。酸素の場合と同様に、共同分析ではJAERI-Z10の水素も同時に定量したので、その値を基にして共同分析結果を補正すると 6.1 ± 1.4 ppmとなり、原研の値よりやや高くなるがバラツキの範囲内で一致する。

原研では、同位体希釈質量分析法によってJAERI-Z20、BCR No 318(水素保証値： 12.2 ± 0.8 ppm)及びJAERI-Z20と同じ素材から作ったチップ状試料のJAERI-Z22の水素定量を試みた。結果はそれぞれ 9.1 ± 0.6 、 17.8 ± 1.1 及び 6.7 ± 0.6 ppmといずれも高値を示した。

5. 表示値の決定

酸素及び窒素の表示値ならびに水素の参考値は、共同分析結果又は原研の分析結果を基にして決定され、日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析研究委員会で審議、承認された値である。保証書の写しをFig. 3に示す。

5.1 酸 素

当初、JAERI-Z10の酸素を基準にして、原研で分析した結果である0.128wt% (標準偏差

0.003wt%)を仮表示値とした。仮表示値とした理由は、1分析所の分析結果を基にして決めたことによる。その後JAERI-Z20の酸素について、新金属協会のジルコニウムJIS原案作成委員会で9分析所による共同分析が行われ、その分析結果から原研の値の妥当性が確かめられたので、仮表示値を表示値にした。

5.2 窒素

核燃料・炉材料等分析研究委員会 材料分析専門部会で行った10分析所による湿式法の共同分析結果を基にして表示値を0.0036wt% (標準偏差0.0003wt%)とした。

5.3 水素

当初、JAERI-Z10の水素を基準にして、原研で分析した結果である 5.3 ± 1.1 ppmを仮参考値とした。仮参考値とした理由は、1分析所の分析結果を基にして決めたことによる。また、保証値でなく参考値としたのは、相対標準偏差が大きかったためである。その後JAERI-Z20の水素について、新金属協会のジルコニウムJIS原案作成委員会で9分析所による共同分析が行われた。その結果から原研の値の妥当性が確かめられたので、仮参考値を参考値にした。

6. JAERI-Z20の使用法

不活性ガス融解法等で酸素、水素、窒素を定量する場合には、次のように試料を処理する。

- 1) 試料から分析に必要な質量の塊を金のこぎりで切り出す。1つの塊の質量が0.1~0.3gが適当である。
- 2) 中目又は細目の金やすりで、塊の新しい面がでるまでゆっくり研磨する。この時、摩擦熱で試料の温度が上がり、空気中の酸素、窒素等が取り込まれないよう注意する。
- 3) 超音波洗浄器を用いて、アセトンで約1分間洗浄して送風乾燥してアセトンを除き、はかりびんなどに入れてデシケータ中に保存する。試料はピンセット等で取り扱い、直接手で触れないようにする。
- 4) 化学研磨が必要な場合には、硝酸(1+1)100mlにふっ化水素酸5mlを加えた約20℃の溶液に約50秒間浸し、次に超音波洗浄器を用いて水、エタノール、アセトンで約1分間ずつ順次洗浄し、送風乾燥する。

0.003wt%)を仮表示値とした。仮表示値とした理由は、1分析所の分析結果を基にして決めたことによる。その後JAERI-Z20の酸素について、新金属協会のジルコニウムJIS原案作成委員会で9分析所による共同分析が行われ、その分析結果から原研の値の妥当性が確かめられたので、仮表示値を表示値にした。

5.2 窒 素

核燃料・炉材料等分析研究委員会 材料分析専門部会で行った10分析所による湿式法の共同分析結果を基にして表示値を0.0036wt% (標準偏差0.0003wt%)とした。

5.3 水 素

当初、JAERI-Z10の水素を基準にして、原研で分析した結果である 5.3 ± 1.1 ppmを仮参考値とした。仮参考値とした理由は、1分析所の分析結果を基にして決めたことによる。また、保証値でなく参考値としたのは、相対標準偏差が大きかったためである。その後JAERI-Z20の水素について、新金属協会のジルコニウムJIS原案作成委員会で9分析所による共同分析が行われた。その結果から原研の値の妥当性が確かめられたので、仮参考値を参考値にした。

6. J A E R I - Z 20の使用法

不活性ガス融解法等で酸素、水素、窒素を定量する場合には、次のように試料を処理する。

- 1) 試料から分析に必要な質量の塊を金のこぎりで切り出す。1つの塊の質量が0.1~0.3gが適当である。
- 2) 中目又は細目の金やすりで、塊の新しい面がでるまでゆっくり研磨する。この時、摩擦熱で試料の温度が上がり、空気中の酸素、窒素等が取り込まれないよう注意する。
- 3) 超音波洗浄器を用いて、アセトンで約1分間洗浄して送風乾燥してアセトンを除き、はかりびんなどに入れてデシケータ中に保存する。試料はピンセット等で取り扱い、直接手で触れないようにする。
- 4) 化学研磨が必要な場合には、硝酸(1+1)100mlにふっ化水素酸5mlを加えた約20℃の溶液に約50秒間浸し、次に超音波洗浄器を用いて水、エタノール、アセトンで約1分間ずつ順次洗浄し、送風乾燥する。

引用文献

- 1) 核燃料・炉材料等分析委員会 橋谷 博, 星野 昭編: ジルカロイド中の酸素, 窒素, 水素の分析, JAERI-M 4663 (1971)
- 2) ジルコニウム及びジルコニウム合金中の酸素定量方法, JIS H 1665⁻¹⁹⁸⁸
- 3) ジルコニウム及びジルコニウム合金中の水素定量方法, JIS H 1664⁻¹⁹⁸⁸

Table 1 Result of analysis for raw material of JAERI-Z20

(表1 JAERI-Z20 素材の分析結果)

元 素	定量値 (wt%)	元 素	定量値 (ppm)
Sn	1.43	Hf	35
Fe	0.143	Al	39
Ni	0.050	Si	89
Cr	0.096	Co	(<2)
		Cu	8
		Ti	(3)
		Mn	5
		U	1.1
		B	(<2)
		Cd	(<0.1)
		Pb	(2)

酸素, 窒素, 水素の値は除いた

Table 2 Experiments (I) on sample preparation for determining oxygen in zirconium alloy

(表2 酸素定量における試料調製法の検討)

研 磨 方 法	(原研)		
	金やすり研磨 ¹⁾	化学研磨 ²⁾	電解研磨 ³⁾
試 料	JAERI-Z 10		
酸素定量値(wt%)	0.127	0.126	0.127
	0.127	0.127	0.129
平 均 値(wt%)	0.127	0.126	0.128
試 料	JAERI-Z 20		
酸素定量値(wt%)	0.127	0.128	0.129
	0.129	0.131	0.128
平 均 値(wt%)	0.128	0.130	0.128

- 1) 酸素, 窒素, 水素定量用ジルカロイ-2標準試料 (JAERI-Z 10及びZ 20) から金のこぎりで分析用試料 (0.3 g) を切り出し, 金やすりで新しい面ができるまで研磨後アセトンで超音波洗浄して風乾。
- 2) 分析用試料を硝酸 (1+1) 100 ml とふっ化水素酸 5 ml の混酸に 20 °C で 60 秒間浸した後, 超音波洗浄器を用いて蒸留水, エチルアルコールで順次洗浄し, 風乾。
- 3) 分析用試料を過塩素酸 20 ml とエチルアルコール 80 ml の液中で電流密度 2 A/cm², 20 秒間電解後, 超音波洗浄器を用いて蒸留水, エチルアルコールで順次洗浄し, 風乾。

Table 3 Experiments (II) on sample preparation for determining oxygen in zirconium alloy

(表3 酸素定量における試料調製法の検討)

研 磨 方 法	(金材研)		
	金やすり研磨 ¹⁾	炭化けい素研磨 ²⁾	化学研磨 ³⁾
酸素定量値(wt%)	0.133	0.135	0.127
	0.125	0.124	0.130
	0.131	0.132	0.136
	0.125	0.135	0.131
	0.126	0.125	0.126
	0.127	0.126	0.129
	0.134	0.132	0.126
	0.132	0.135	0.132
	0.134	0.133	0.134
	0.127	0.136	0.130
平均値(wt%)	0.129	0.131	0.130
標準偏差(wt%)	0.004	0.005	0.003
相対標準偏差(%)	2.9	3.5	2.5

- 1) 酸素, 窒素, 水素定量用ジルカロイ-2標準試料(JAERI-Z10)から金のこぎりで分析用試料(0.1g)を切り出し, 細目の金やすりで新しい面が出るまで研磨後, 超音波洗浄器を用いてエチルアルコール, アセトンで順次洗浄し, 風乾。
- 2) 分析用試料を400, 600番の炭化けい素湿式ベルト(3M社製)で順次研磨後, 超音波洗浄器を用いてエチルアルコール, アセトンで順次洗浄し, 送風乾燥。
- 3) 分析用試料を硝酸(1+1)100mlとふっ化水素酸5mlとの混酸に20℃で50秒間浸した後, 超音波洗浄器を用いて蒸留水, エチルアルコールで順次洗浄し, 風乾。

Table 4 Experiments (I) on sample preparation for determining nitrogen in zirconium alloy

(表4 窒素定量における試料調製法の検討-I)

(日鋳)

試料番号	洗浄 ¹⁾ の有無	定量値(ppm)		
		試料採取方法		
		旋盤 (200 ~ 250 rpm)	旋盤 (36 rpm)	シャ -
16	無	43	37	27
	有	33	31	34
40	無	47	36	25
	有	31	31	31
65	無	44	36	26
	有	32	31	34

試料：日鋳所有の管材

定量方法：水蒸気蒸留-中和滴定法

- 1) 硝酸 50, ふっ化水素酸 5, 水 50 の混合液に 20℃ で 10 秒間浸し, ついで水, エチルアルコール, アセトンで順次洗浄後, 送風乾燥。

Table 5 Experiments (II) on sample preparation for determining nitrogen in zirconium alloy

(表5 窒素定量における試料調製法の検討 - II)

(原研)

切断条件	研磨条件	定量値 (ppm)	平均値 (ppm)
穏やか ¹⁾	金やすり ³⁾	37.7, 40.1	38.9
	ミリタ ⁴⁾	40.6, 39.8	40.2
激しく ²⁾	金やすり ³⁾	39.5, 36.8, 37.7	38.0
	ミリタ ⁴⁾	36.7, 38.3, 40.1	38.4

試料: JAERI-Z20

定量方法: 不活性ガス融解-熱伝導度法

- 1) 金のこぎり。力を抜いて、移動幅約 200 mm, 1 分間に約 40 往復。
1 分間で切断。
- 2) 金のこぎり。力を入れて、移動幅約 200 mm, 1 分間に約 120 往復。
5 秒間で切断。
- 3) 金やすり。力を抜いて、移動幅約 200 mm, 1 分間に約 12 往復。
1 つの面を 3 ~ 4 回研磨。
- 4) 手持ち型回転研磨器 (ミニタ株式会社製 MT02)。回転数 15,000 rpm で 1 つの面を 2 ~ 3 秒間研磨。

Table 6 Some experiments on sample preparation for determining hydrogen in zirconium alloy

(表6 水素定量における試料調製法の検討)

(原研)

研 磨 方 法	金やすり研磨 ¹⁾	化学研磨 ²⁾	電解研磨 ³⁾
試 料	JAERI-Z10		
水素定量値 (ppm)	8.4	8.3	8.8
	8.9	8.5	8.7
平 均 値 (ppm)	8.6	8.4	8.8
試 料	JAERI-Z20		
水素定量値 (ppm)	7.0	7.2	7.4
	7.0	7.7	7.5
平 均 値 (ppm)	7.0	7.4	7.4

- 1) 酸素, 窒素, 水素定量用ジルカロー2標準試料 (JAERI-Z10 及び Z20) から金のこぎりで分析用試料 (0.3g) を切り出し, 金やすりで新しい面が出るまで研磨後アセトンで超音波洗浄し, 送風乾燥。
- 2) 分析用試料を硝酸 (1+1) 100 ml とふっ化水素酸 5 ml の混酸に 20 °C で 60 秒間浸した後, 超音波洗浄器を用いて蒸留水, エチルアルコールで順次洗浄し, 送風乾燥。
- 3) 分析用試料を過塩素酸 20 ml とエチルアルコール 80 ml の液中で電流密度 2 A/cm², 20 秒間電解後, 超音波洗浄器を用いて蒸留水, エチルアルコールで順次洗浄し, 送風乾燥。

Table 7 Analytical values for oxygen in JAERI-Z20
 (表7 JAERI-Z20の酸素定量結果)
 (原研)

試料番号	試料採取料(g)	酸素定量値(wt%)
AC 3	0.281	0.127
AK 9	0.345	0.126
AG 16	0.342	0.131
BF 2	0.256	0.131
BE 10	0.303	0.126
BG 15	0.284	0.132
CE 1	0.289	0.127
CJ 4	0.309	0.124
CQ 7	0.293	0.129
平均値(wt%)		0.128
標準偏差(wt%)		0.003
相對標準偏差(%)		2.3

Table 8 Conditions for determining oxygen in JAERI-Z20 adopted
by each laboratory

(表8 酸素共同分析で用いられた装置, 定量条件)

(新金属協会ジルコニウム合金分析 JIS 原案作成委員会)

分析所	方法	装置	金属浴	ガス抽出	試料洗浄	標準試料
a	IMP-INERT(N)-IR	LECO RO-316	Ni (バスケット) 1:10	2100°C, 30sec	ヤスリ, アセトン, 超音波	LECO 646 (0.0454%) 645 (0.015%)
b	IMP-INERT(He)-GASCHRO	国際O-N装置	Pt (リボン) 1:10, Sn 0.5g	2600°C, 30sec	カナノコ, ヤスリ, アセトン, 超音波	LECO 646 (0.0297%) 645 (0.0159%)
c	IMP-INERT(He)-GASCHRO	LECO TC-36	Pt (ワイヤー, 3φ) 1:10	1100 A, 30sec	カナノコ, ヤスリ, アセトン, 超音波	JSS GS-4a (198.3ppm)
d	IMP-INERT(He)-GASCHRO	堀場EMGA-1300	Pt (0.1×20×25) 1:10	(HI) 20sec	*1	JSS GS-5a (136 ppm)
e	IMP-INERT(He)-GASCHRO	LECO TC-36	Ni (バスケット) 1:5	2800°C, 3 min	ヤスリ	TAS 102 (0.210%)
f	IMP-INERT(N)-IR	LECO TC-136	Ni 1:10 (0.1g:1g)	1000 A, 40sec	ヤスリ, アセトン	JSS GS-4a
g	IMP-INERT(Ar)-IR	LECO 17SP	Ni (箔, 1g) 1:10	750 A, 30sec	マイクロン, トリクロルエチレン, アセトン, 超音波	JAERI Z10
h	IMP-INERT(He)-GASCHRO	LECO TC-36	Pt 1:10	1100 A, 30sec	カナノコ, ヤスリ, アセトン, 超音波, ド ライヤー	JSS GS-4a (198 ppm)
i	IMP-INERT(N)-IR	LECO TC-136	Pt 1:8-10		*2	LECO 645, 644, NBS 1238

*1: 水冷カッター, 金ヤスリ, 油圧カッター, 四塩化炭素, アセトン, 超音波, ハンディドライヤー

*2: 水冷切断機 (低速), 砥石研磨, ポケットカッター, アセトン, 超音波

Table 9 Cooperative analytical values for oxygen in JAERI-Z20
by inert gas fusion

(表9 JAERI-Z20の酸素共同分析結果(ppm))

(新金属協会ジルコニウム合金分析JIS原案作成委員会)

分析所	定量値	平均値	Z10の定量値	補正係数*	補正した値
a	1354, 1359, 1310	1341	1351	0.93	1247
b	1277, 1310, 1280	1289	1290	0.98	1263
c	1263, 1291, 1270	1275	1250	1.01	1288
d	1380, 1348, 1354	1361	1330	0.95	1293
e	1321, 1322, 1318	1320	1326	0.95	1254
f	1293, 1302, 1314	1303	1303	0.97	1264
g	1280, 1278, 1305	1288	1245	1.01	1301
h	1317, 1319, 1289	1308	1318	0.96	1256
i	1377, 1398, 1401	1392	1366	0.92	1281
平均値 (wt%)	0.132		0.131		0.127
標準偏差 (wt%)	0.004		0.004		0.002
相対標準偏差(%)	3.0		3.1		1.6

* 補正係数: JAERI-Z10の酸素表示値(0.126 wt%) / JAERI-Z10の酸素定量値

Table 10 Conditions for determining nitrogen in JAERI-Z20 adopted by each laboratory

(表10 窒素共同分析で用いられた方法, 装置及び定量条件)

(1) 湿式法

分析所	定量方法	試料(g)	表面処理	溶 解 法	標 准 液	1 μg当り	空試験値
a	水蒸気蒸留-中和滴定	2	カッター, ヤスリ, 酸 (20s), 水, エタ	HCL (1+1) 70 mL + HF 2 mL	スルファミン酸 0.0001 mg/L	0.010 mL	30.0 μg
b	直接チモール光度	0.6	ヤスリ, 酸, 水, アセトン, 超	HCL 3 mL + H ₂ SO ₄ (1+1) 3 mL + HBF ₄	NH ₄ CL 6 mg/L	0.00822 abs	10 μg
c	水蒸気蒸留-中和滴定	5	ヤスリ, アセトン, 超	HCL (1+1) 50 mL, HF 10 mL	スルファミン酸 693.2 mg/L	0.01 mL	23 μg
e	水蒸気蒸留-中和滴定	5	ノコ, 酸, 水, エタノール, アセトン	HCL (1+1) 50 mL, HF 5 mL	NaOH 1/100N	0.006 mL	14.6 μg
f	水蒸気蒸留-中和滴定	5	ヤスリ, クリップ, アセトン, 超, 温	HCL (1+1) 50 mL, HF 5 mL	スルファミン酸 100 mg/L	0.01 mL	0.20 mL
g	水蒸気蒸留-ネスラー光度	2	トリクロエチ, アセトン, 超, 冷風	HCL (1+1) 25 mL + HF (1+2) 20 mL	NH ₄ CL 10 mg/L	0.00143 abs	0.004 abs
h	水蒸気蒸留-中和滴定	5	ノコ, ヤスリ, アセトン, 超, 温	HCL (1+1) 100 mL + HF 10 mL	スルファミン酸 693.2 mg/L	0.01 mL	43 μg
j	水蒸気蒸留-ネスラー光度	3	ノコ, 酸 (5分), 水, アセトン, 温	HCL (1+1) 50 mL + HF 8 mL	NH ₄ CL 20 mg/L	0.0017 abs	8.6 μg
k	直接チモール光度	0.6	ノコ, ヤスリ, エタノール, アセトン	HCL 13 mL + H ₂ SO ₄ (1+1) 3 mL + HBF ₄	NH ₄ CL 4 mg/L	0.00809 abs	0.045 abs
K'		0.6	酸洗浄			0.00108 abs	0.039 abs

酸洗: HNO₃ (50) - HF (5) - H₂O (50), 室温
超: 超音波洗浄, 温: 温風乾燥 (ヘアードライヤー)

(2) 乾式法

分析所	定量方法	標準試料	試料量	表面処理	浴 金 属	空試験値	抽出温度	抽出時間
a	インバルス-ガスクロ	Z10	0.15	水冷カッター, ヤスリ, 酸洗 (30 sec), 水洗, アセトン	白金 1.5 g / 試料 (10倍)	0 μg	2500 °C	30 sec
b	インバルス-ガスクロ	Z10	0.1	ノコ, ヤスリ, アセトン, 超音波, 温風	白金 1 g / 試料 (10倍)	2.8	2200 °C	30
c	インバルス-ガスクロ	Z10	0.3	ノコ, ヤスリ, アセトン, 超音波	白金 3 g / 試料 (10倍)	0.8	1100 A	30
f	インバルス-ガスクロ	Z10	0.1	ヤスリ, クッパー, ヤスリ, アセトン, 超音波, 温風	白金 1.5 g / 試料 (15倍)	0.6	1000 A	30
g	インバルス-ガスクロ	Z10	0.1	ノコ, トリクロエチ, アセトン, 超, 冷風	白金 1 g / 試料 (10倍)	0	1100 A	40
h	インバルス-ガスクロ	Z10	0.1	ノコ, ヤスリ, アセトン, 超音波, 温風	白金 1 g / 試料 (10倍)	0.6	950 A	30
i	インバルス-ガスクロ	Z10	0.09	ノコ, ヤスリ, 酸洗 (1 min), 水洗, アセトン, 超音波	白金 0.9 g / 試料 (9倍)	0.6	1025 A	20

酸洗: HNO₃ (50) - HF (5) - H₂O (50), 室温

Table 11 Cooperative analytical values for nitrogen in JAERI-Z20
by titration method and thymol photometric method

(表11 湿式化学分析法によるJAERI-Z20の窒素共同分析結果(ppm))

分析所	定量値	所内平均値
a	35.7, 36.4, 35.5	35.9
b	39.1, 37.7, 38.1	38.3
c	33.4, 34.1, 33.9	33.8
e	34.0, 34.0, 34.0	34.0
f	39.7, 35.5, 34.7	36.6
g	35.1, 38.5, 35.0	36.2
h	38.3, 37.3, 36.0	37.2
j	34.5, 34.5, 34.3	34.4
k	38.8, 42.9, 42.5	41.4
k'	35.8, 35.0, 36.6	35.8
全平均値 (ppm)		36.3
標準偏差 (ppm)		2.6
相對標準偏差(%)		6.9

Table 12 Cooperative analytical values for nitrogen in JAERI-Z20
by inert gas fusion

(表 12 乾式法による JAERI-Z20 の窒素共同分析結果(ppm))

分析所	定量値	所内平均値
a	45.1, 44.6, 44.4	44.7
b	44.4, 42.9, 43.8	43.7
c	37.8, 41.1, 40.0	39.6
f	40.2, 41.0, 41.8	41.0
g	43.9, 43.1, 42.9	43.3
h	47.2, 48.2, 46.4	47.3
i	43.5, 39.4, 35.2	39.4
全平均値 (ppm)		42.7
標準偏差 (ppm)		3.1
相対標準偏差(%)		7.3

Table 13 Analytical values for nitrogen in zirconium and Zircaloy CRM's by inert gas fusion equipment calibrated by JSS CRM

(表13 日本鉄鋼協会標準試料を用いた乾式法によるジルコニウム及び
ジルコニウム合金標準試料の窒素定量結果 (ppm))

(コベル)

標準試料	窒素表示値	定量結果	平均値	表示値からの偏差
JAERI-Z10	64 ¹⁾	56.1, 51.9, 53.6	53.9	-10.1
NBS 357	49 ± 5 ²⁾	53.2, 54.8	54.0	+ 5.0
NBS 358	28 ± 4 ²⁾	37.9, 36.5	37.2	+ 9.2
NBS 360 b	45 ± 7 ³⁾	47.4, 43.0	45.2	+ 0.2
BCR 21	26.6 ± 2.7 ⁴⁾	26.8, 24.5	25.6	- 1.0
BCR 57	12.0 ± 1.7 ⁴⁾	13.3, 10.0	11.7	- 0.3
NBS 357		63.2, 65.1	64.1	+15.1
NBS 358		45.0, 43.3	44.2	+16.2
NBS 360 b		56.3, 51.1	53.7	+ 8.7
BCR 21		31.8, 29.1	30.4	+ 3.8
BCR 57		15.8, 11.9	13.8	+ 1.8

下段は、JAERI-Z10の窒素表示値(0.0064 wt%)を基にして定量値から算出した値
定量方法：不活性ガス融解—熱伝導度法

検量に使用した標準試料：日本鉄鋼協会標準試料 JSS 368-6。標準値 0.0129 wt%，
標準偏差 0.00025 wt%。蒸留中和滴定法(8分析所)，蒸留ビスピラゾン吸光光度
法(1分析所)，蒸留ネスラー吸光光度法(1分析所)で標準値を決定。

JAERI-Z10及びNBS 360bはジルコニウム合金，これら以外はジルコニウム。

- 1) チモール光度法(9分析所)で表示値を決定
- 2) セミマイクロケルダール法(2分析所)
- 3) 5分析所で表示値を決定
- 4) 真空融解法(2分析所)，不活性ガス融解法(5分析所)，マイクロケルダール法
(1分析所)光量子放射化(2分析所)，重陽子放射化法(1分析所)，α粒子放射
化法(1分析所)等で表示値を決定

Table 14 Analytical values for hydrogen in JAERI-Z20

(表14 JAERI-Z20の水素定量結果)

(原研)

試料番号	試料採取料 (g)	水素定量値 (ppm)
AC 3	0.243	7.4
	0.349	7.7
AK 9	0.338	4.7
	0.270	4.8
AG 16	0.335	4.2
	0.283	5.0
BF 2	0.350	3.4
	0.320	5.3
BE 10	0.324	7.1
	0.285	4.9
BG 15	0.328	4.9
	0.312	5.8
CE 1	0.360	3.9
	0.292	5.1
CJ 4	0.352	4.3
	0.300	5.7
CQ 7	0.330	5.2
	0.273	5.1
平均値 (ppm)		5.3
標準偏差 (ppm)		1.1
相對標準偏差 (%)		21

Table 15 Conditions for determining hydrogen in JAERI-Z20 adopted by each laboratory
 (表 15 水素共同分析で用いられた装置, 定量条件)
 (新金屬協会ジルコニウム合金分析 JIS 原案作成委員会)

分析所	方 法	装 置	金 属 浴	ガ ス 抽 出	試 料 洗 淨	標 準
a	IMP-INERT(Ar)-GASCHRO	LECO RH-1E	Sn 1:5	7.5-8 A, 80sec	ヤスリ, アルコール, 超音波	水素ガス
b	IMP-INERT(Ar)-GASCHRO	国際 O-N 装置改	Sn 1:1.5-2	2600C, 30sec	カナノコ, ヤスリ, アセトン, 超音波	水素ガス
c	IMP-INERT(Ar)-GASCHRO	LECO RH-1E	Sn (LECO 761-739), 1g	750 A 90sec	カナノコ, ヤスリ, アセトン, 超音波	水素ガス
d	IMP-INERT(Ar)-GASCHRO	堀場 EMGA-1300	Sn (チップ) 1:1 (0.2g:0.2g)	(LO) 20sec	*3	水素ガス
e	IMP-INERT(Ar)-GASCHRO	LECO RH-1E	Sn 1:7	2500C, 3 min	ヤスリ	水素ガス
f	IMP-INERT(Ar)-GASCHRO	LECO RH-1E	Sn 1:4 (0.25g:1g)	800 A, 120 sec	ヤスリ, アセトン	水素ガス
g	IMP-INERT(Ar)-GASCHRO	LECO RH-1E	Sn 1:4 (Sn 1g)	750 A, 180sec	マイクロソ, トリクロルエチレン, アセトン, 超音波	水素ガス (25 μl)
h	IMP-INERT(Ar)-GASCHRO	インペリス析+ガスクロ	Sn 1:5	650 A, 90sec	カナノコ, ヤスリ, アセトン, 超音波	水素ガス (14-97 μl)
i	IMP-INERT(Ar)-GASCHRO	LECO RH-1E	Sn 1:2.5-5		*4	水素ガス, NBS 1237 (チュウク)

*3: *1と同じ

*4: *2と同じ

Table 16 Cooperative analytical values for hydrogen in JAERI-Z20
by inert gas fusion

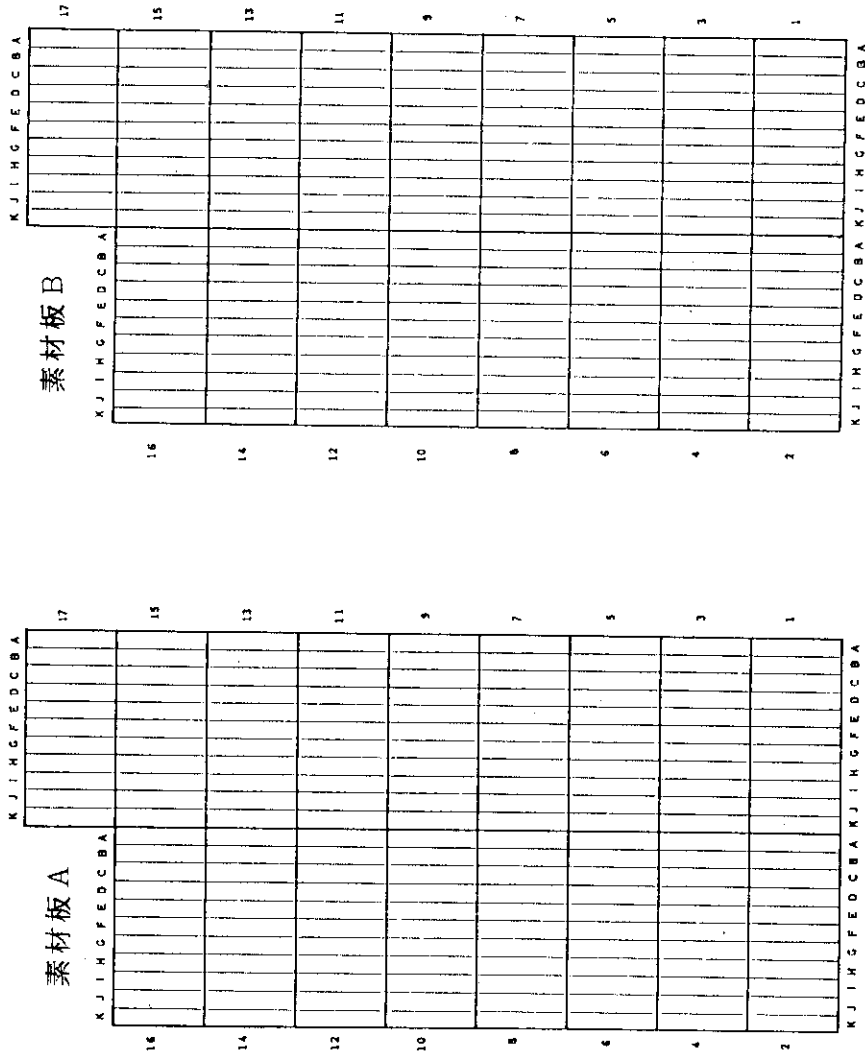
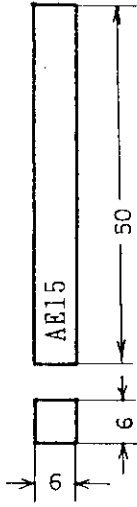
(表 16 JAERI-Z20 の水素共同分析結果 (ppm))

(新金属協会ジルコニウム合金分析 JIS 原案作成委員会)

分析所	定量値	平均値	Z10の定量値	補正係数 [*]	補正した値
a	4.3, 5.2, 4.1	4.5	7.8	1.05	4.7
b	7.3, 7.0, 7.1	7.1	8.1	1.01	7.2
c	4.1, 4.3, 4.4	4.3	6.3	1.30	5.6
d	7.5, 7.9, 7.5	7.6	7.7	1.06	8.1
e	5.6, 5.2, 5.4	5.4	6.1	1.34	7.2
f	4.8, 4.8, 4.2	4.6	7.2	1.14	5.2
g	5.5, 5.8, 5.1	5.5	8.2	1.00	5.5
h	3.9, 4.1, 4.1	4.0	7.6	1.08	4.3
i	5.5, 5.5, 5.7	5.6	6.1	1.34	7.5
平均値 (ppm)	5.4		7.2		6.1
標準偏差 (ppm)	1.2		0.9		1.4
相対標準偏差 (%)	22		13		23

* 補正係数 : JAERI-Z10の水素参考値 (8.2 ppm) / JAERI-Z10の水素定量値

JAERI-Z20の形状 約12g



素材板 C

140 × 500 × 6 (187 本)

140 × 500 × 6 (187 本)

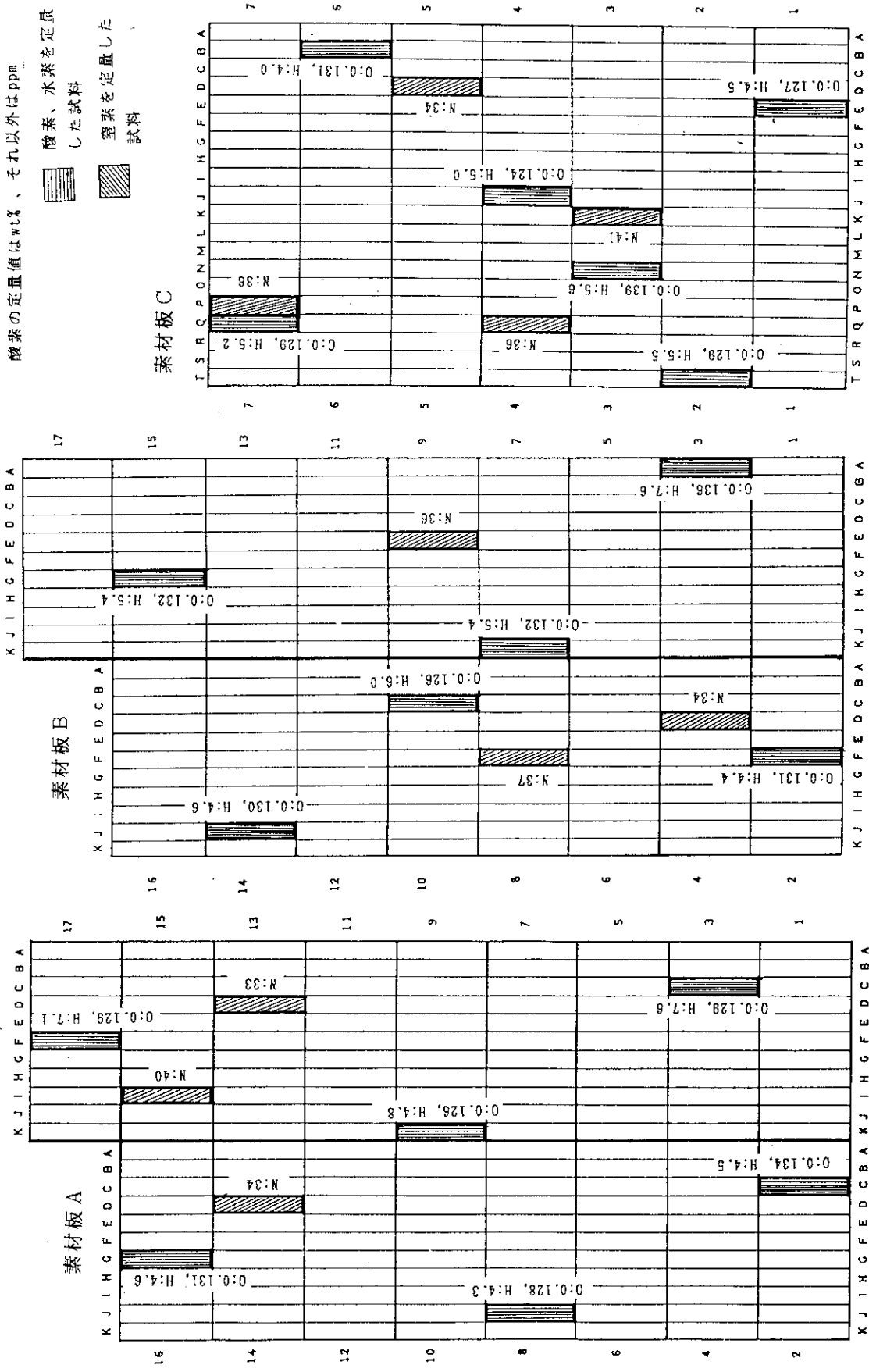
130 × 400 × 6 (140 本)

(図1 素材板及びJAERI-Z20の形状)

Fig. 1 Raw material and shape of JAERI-Z20

0, N, H はそれぞれ酸素、窒素及び水素を表す
 酸素の定量値はwt%, それ以外はppm

■ 酸素、水素を定量
 した試料
 ▨ 窒素を定量した
 試料



(図2 試料採取位置と定量値)

Fig. 2 Sampling position and analytical values of oxygen, nitrogen and hydrogen

日本原子力研究所

酸素・窒素定量用ジルカロイ-2
標準試料JAERI-Z20
保証値

1987年 3月
茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
化学部分析センター

元 素	保証値、wt %
O	0.128
N	0.0036

参 考 値

H	5.3 ± 1.1 ppm
---	---------------

- 注 (1) 各保証値及び参考値は、核燃料・炉材料等分析研究委員会で審議の上決定した。分析及び審議に参加した事業所は、つぎのとおりである（順不同）。
鳥根大学理学部、金属材料技術研究所、三菱金属株式会社中央研究所、日本鉱業株式会社中央研究所、動力炉・核燃料開発事業団、株式会社東芝総合研究所、古河電気工業中央研究所、住金テクノロジー株式会社、株式会社コベルコ科研、日本ニュークリア・フュエル株式会社、日本原子力研究所。
- (2) 詳細は、JAERI-M 参照。

(図3 JAERI-Z20の保証書の写し)

Fig. 3 Certificate

材料分析専門部会 審議共同分析参加者名簿 (順不同・敬称略)

(専門委員は除く)

菅 沼 隆	動力炉・核燃料開発事業団
千 田 重	日本鋳業株式会社
小野寺 孝 一	日本鋳業株式会社
福 田 敬 志	島根大学
郡 宗 幸	金属材料技術研究所
鈴 木 俊 一	金属材料技術研究所
吉 岡 孝 之	金属材料技術研究所
千 田 重	日本鋳業株式会社研究開発本部
小野寺 孝 一	日本鋳業株式会社研究開発本部
諸 岡 鍊 平	株式会社コベルコ科研
山 田 弘 通	株式会社コベルコ科研
津和崎 俊 行	株式会社コベルコ科研
向 田 文 子	株式会社コベルコ科研
山 崎 芳 光	三菱金属株式会社中央研究所
小 園 弘 己	住金テクノリサーチ株式会社
山 下 務	株式会社東芝
松 本 孝 宣	日本ニュークリアフュエル株式会社
小 泉 重 義	日本ニュークリアフュエル株式会社
武 石 秀 世	日本原子力研究所
磯 修 一	日本原子力研究所