

JAERI-M
91-044

ジルコニウム合金分析用標準試料
JAERI-Z21, Z22及びZ23
—製作と表示値決定—

1991年3月

核燃料・炉材料等分析研究委員会

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（〒319-11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, 1991

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 日立高速印刷株式会社

ジルコニウム合金分析用標準試料 JAERI-Z21, Z22 及び Z23
- 製作と表示値決定 -

日本原子力研究所
核燃料・炉材料等分析研究委員会

(1991 年 2 月 14 日受理)

1987 年 4 月 , 原研の核燃料・炉材料等分析研究委員会のもとに設置された材料分析専門部会は、ジルコニウム合金分析用標準試料 (JAERI-Z21~Z23) の表示値付けの作業を開始し、八回の審議を経て 1990 年 3 月にこの作業を完了した。この報告は、試料の製作過程と審議経過をまとめたものである。

Preparation and Certification of Certified Reference Materials
JAERI-Z21, Z22 and Z23 for Analysis of Zirconium and its Alloys

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

(Received February 14, 1991)

The Sub-Committee on Chemical Analysis of Nuclear Materials was organized in April 1987, under the Committee on Analytical Chemistry of Nuclear Fuels and Reactor Materials, JAERI, for renewal of certified reference materials of zirconium base alloys and zirconium metal.

Collaborative analysis was carried out among ten participating laboratories for the certification of the JAERI CRMs Z21 to Z23. As a results of the collaborative works, the certified values for sixteen elements (Sn, Fe, Ni, Cr, Hf, Al, Si, Co, Cu, Ti, Mn, Pb, U, Cd, B and W) in the CRMs were given.

In this report, preparation of raw materials, homogeneity test, chemical analysis for certification by collaborative works during April 1987 to March 1990 are discribed.

Keywords: Committee Activity, Collaborative Analysis, Zirconium and Zirconium Alloys, JAERI CRM Z21 to Z23, Certification of Alloying and Impurity Elements

(Ed.) Kyoichiro TAKASHIMA; Analytical Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Tokai Research Establishment.

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	東京理化大学
	橋谷 博	島根大学
	合志 陽一	東京大学
	安藤 厚	資源探査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 圓造	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 熱	日本原子力研究所
前委員長	岩本 多實	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
専門委員	橋谷 博 大河内春乃 大西 紘一 野村 紘一 中村 靖 平手 直之 澤村 慎一 原田 誠 谷口 政行 田村 修三	島根大学理学部 金属材料技術研究所 動力炉・核燃料開発事業団 三菱金属株式会社 日本鉱業株式会社 株式会社東芝 日本ニュクリア・フェュエル株式会社 住友金属工業株式会社 株式会社コベルコ科研 日本原子力研究所
幹事	星野 昭 高島教一郎	日本原子力研究所 日本原子力研究所
前委員	束原 巍 山本 寿美 秋山 孝夫 仲山 剛 石井 淑升 岡下 宏	古河電気工業株式会社 古河電気工業株式会社 動力炉・核燃料開発事業団 住金テクノ・リサーチ株式会社 日本ニュクリア・フェュエル株式会社 日本原子力研究所

共同分析参加分析所

分析所名	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
三菱金属株式会社中央研究所	三 菱	c
日本鉱業株式会社研究開発本部	日 鉱	d
古河電気工業株式会社横浜研究所	古 河	e
金属材料技術研究所	金材技研	f
日本ニュクリア・フェュエル株式会社	J N F	g
住金テクノリサーチ株式会社	住 金	h
株式会社コベルコ科研	コベルコ	i
株式会社東芝総合技術研究所	東 芝	j

A list of laboratories participated in collaborative analysis

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

材料分析専門部会審議参加者

(順不同・敬称略)

菅沼 隆	動力炉・核燃料開発事業団
諸岡 錬平	(株)コベルコ科研
竹谷 実	三菱金属(株)
川上 紀	三菱金属(株)
水谷 千尋	日本ニュクリア・フュエル(株)
岩崎 寿朗	日本ニュクリア・フュエル(株)
岡 圭男	住友金属工業(株)
岡田 章	(株) 東芝
安達 武雄	日本原子力研究所
樋田 行雄	日本原子力研究所
武石 秀世	日本原子力研究所
磯 修一	日本原子力研究所

目 次

はじめに	1
1. 製作の経緯と現状	2
2. JAERI-Z21～Z23素材の製作	3
2.1 JAERI-Z21	3
2.2 JAERI-Z22	3
2.3 JAERI-Z23	4
2.4 粒の大きさの分布	4
3. 均質性試験	4
3.1 素材の均質性	5
3.2 チップ試料の均質性	5
4. 共同分析	6
4.1 合金成分	7
4.1.1 スズ	7
4.1.2 鉄	7
4.1.3 ニッケル	8
4.1.4 クロム	8
4.2 不純物元素	8
4.2.1 ハフニウム	8
4.2.2 チタン, マンガン	9
4.2.3 アルミニウム, コバルト, 銅, ケイ素	10
4.2.4 ウラン, ホウ素, カドミウム	11
4.2.5 鉛, タングステン	12
4.2.6 その他の元素(マグネシウム, モリブデン, トリウム)	13
4.2.7 ガス成分	13
5. 表示値の決定	14
6. むすび	17
参考文献	18
付録1 専門部会提出資料一覧	67
付録2 共同分析担当者一覧	71
付録3 JAERI 及び NBS ジルコニウム関係標準試料一覧	73
付録4 ジルコニウム合金中のタングステン定量の共同実験	77

Contents

Introduction	1
1. Present status	2
2. Preparation of raw materials	3
2.1 Preparation of JAERI-Z21	3
2.2 Preparation of JAERI-Z22	3
2.3 Preparation of JAERI-Z23	4
2.4 Distribution of chip weights	4
3. Homogeneity test	4
3.1 Homogeneity of raw materials	5
3.2 Homogeneity of chip samples	5
4. Collaborative analysis for the certification	6
4.1 Alloying elements	7
4.1.1 Tin	7
4.1.2 Iron	7
4.1.3 Nickel	8
4.1.4 Chromium	8
4.2 Impurity elements	8
4.2.1 Hafnium	8
4.2.2 Titanium and manganese	9
4.2.3 Aluminum, cobalt, copper and silicon	10
4.2.4 Uranium, boron and cadmium	11
4.2.5 Lead and tungsten	12
4.2.6 Other elements (Magnesium, molybdenum and thorium)	13
4.2.7 Gas constituents	13
5. Certification	14
6. Conclusion	17
Reference	18
Appendix 1 A list of data sheets presented at the subcommittee	67
Appendix 2 A list of chemical analysis	71
Appendix 3 Chemical composition of JAERI CRMs and NBS SRMs related to zirconium and zirconium base alloys	73
Appendix 4 Cooperative chemical analysis of tungsten in zirconium and zirconium base alloys by thiocyanate extraction photometry and ICP-AES without chemical separation	77

List of Tables

Table 1	Instruments and analytical conditions XRF used in homogeneity test	20
Table 2	Results of homogeneity test of raw materials by XRF method	21
Table 3	Results of homogeneity test of JAERI-Z21 to Z23 by XRF method	22
Table 4	Results of homogeneity test of JAERI-Z21 to Z23 by ICP-AES	24
Table 5	Certified values for various elements in reference sample	26
Table 6	Analytical results of various elements in JAERI-Z8 and NBS SRM 360b	27
Table 7	Results of cooperative analysis for tin in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	28
Table 8	Summary of analytical results for tin in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	29
Table 9	Results of cooperative analysis for iron in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	30
Table 10	Summary of analytical results for iron in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	31
Table 11	Results of cooperative analysis for nickel in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	32
Table 12	Summary of analytical results for nickel in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	33
Table 13	Results of cooperative analysis for chromium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	34
Table 14	Summary of analytical results for chromium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	35
Table 15	Results of cooperative analysis for hafnium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	36
Table 16	Analytical results for hafnium in JAERI-Z21 to Z23 and NBS SRM 360b by IDMS at JAERI	37
Table 17	Summary of analytical results for hafnium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	37
Table 18	Results of cooperative analysis for titanium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	38

Table 19	Summary of analytical results for titanium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	39
Table 20	Results of cooperative analysis for manganese in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	40
Table 21	Summary of analytical results for manganese in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	41
Table 22	Results of cooperative analysis for aluminum in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	42
Table 23	Summary of analytical results for aluminum in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	43
Table 24	Results of cooperative analysis for cobalt in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	44
Table 25	Summary of analytical results for cobalt in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	45
Table 26	Results of cooperative analysis for copper in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	46
Table 27	Summary of analytical results for copper in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	47
Table 28	Results of cooperative analysis for silicon in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	48
Table 29	Summary of analytical results for silicon in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	48
Table 30	Results of cooperative analysis for uranium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	49
Table 31	Summary of analytical results for uranium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	50
Table 32	Results of cooperative analysis for boron in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	51
Table 33	Analytical results for boron in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b by IDMS at JAERI	51
Table 34	Summary of analytical results for boron in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	52
Table 35	Results of cooperative analysis for cadmium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	53
Table 36	Summary of analytical results for cadmium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	54
Table 37	Results of cooperative analysis for lead in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	55

Table 38	Summary of analytical results for lead in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	56
Table 39	Results of cooperative analysis for tungsten in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	57
Table 40	Summary of analytical results for tungsten in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	58
Table 41	Results of analyses for magnesium, molybdenum and thorium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b	59
Table 42	Analytical results of oxygen, hydrogen and nitrogen in JAERI-Z21 to Z23	60
Table 43	Summary of certified values and uncertainty for various elements in JAERI-Z21, Z22 and Z23	61

List of Figures

Fig. 1	Particle weight distribution of JAERI-Z21 to Z23	62
Fig. 2	Photograph of particle shape of various CRMs and SRM	63
Fig. 3	Certificate of analysis (English version)	64

はじめに

1987年4月、日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析研究委員会（岩本多実委員長）は、材料分析専門部会（多田格三部会長）を設置して、ジルコニウム合金標準試料JAERI-Z21～Z23の組成表示値決定の作業を開始した。

これらの標準試料は、誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）の普及に伴い、昨今急速に需要の高まったチップ状試料である。JAERI-Z21は、検量用標準溶液のマトリックス・マッチングに使用するジルコニウムであり、Z22及びZ23は、それぞれジルカロイ-2及びジルカロイ-4である。ディスク状の標準試料JAERI-Z11～Z14と共に、軽水型発電用原子炉の燃料被覆管のジルコニウム合金の生産管理分析にはもちろん、新しい分析方法の開発にも役立つであろう。

各元素の表示値は、主として日本工業規格分析法（JIS法）を用いる共同分析結果から決定された。JIS法には、第二次ジルカロイ分析専門部会（1978年4月～1985年3月）で審議開発された新しい分析方法が採用されているが、ICP-AESを用いていないものもある。これらでは、ICP-AESを用いた結果も報告されており、更に黒鉛炉またはメタル炉を用いるフレームレス原子吸光法、誘導結合高周波プラズマ質量分析法（ICP-MS）などの高感度の分析方法による結果も報告されている。これらもJIS法による結果と同様に取り扱われた。

なお、酸素、水素、窒素及び炭素のいわゆるガス成分については、JAERI-Z20の表示値（参考値を含む）決定に用いられた不活性ガス融解一ガスクロマトグラフ法及びJAERI-Z17,18の表示値決定に用いられた高周波加熱－電量法による日本原子力研究所における分析値を参考のために付記した。

終わりに、この委員会の審議及び共同分析にご協力頂いた各委員並びに関係者各位に、また、本専門部会の運営に格別のご理解を頂いた日本原子力研究所の方々に謝意を表する。特に、標準試料素材の調達にご尽力頂いた元分析センター室長小森卓二、チップ試料の作成にご協力頂いた燃料・材料工学部福田保昌の両氏に深甚の謝意を表する。

1990年3月

日本原子力研究所
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

1. 製作の経緯と現状

最近、ジルコニウム合金の日常分析法の一つとして、誘導結合高周波プラズマ発光分光分析(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry : ICP-AES)が広く使用されるようになってきた。この分析法では固体の標準試料系列を必要としないが、基体となる高純度物質が極めて重要となる。ことに ICP-AES では、試料は一般に溶液にするので、分解し易いチップ状の標準試料が求められている。

ジルカロイ分析用標準試料については、当委員会はこれまでに発光分光分析及び蛍光X線分析(X-Ray Fluorescence : XRF)の機器校正用のディスク状(Z1～Z3, Z11～Z14, ジルカロイ-2)及び板状(Z15, Z16 ジルコニウム), 化学分析用のチップ状(Z8, Z9, ジルカロイ-2^{1)～3)})の試料を製作し頒布してきた。これらの標準試料は国内ばかりでなく海外でも広く利用してきた。一方、米国商務省標準局 National Bureau of Standards (NBS)*では1979年10月にそれまでの SRM**1210, 1211 (ジルコニウム), 1212a (ジルカロイ-2), 1213～1215 (ジルカロイ-2) を更新して、SRM1234～1236 (ジルコニウム), SRM1237～1239 (ジルカロイ-4)⁴⁾ のブロック状の標準試料を発行した。これらは以前の SRM で合金元素を、新しい SRM でハフニウムを定量することを目的としている⁴⁾。このほかにチップ状標準試料 SRM360, 360a (ジルカロイ-2), 360b (ジルカロイ-4) が次々に発行されたが、現在では1987年に発行された 360bだけが入手可能である。ヨーロッパでは歐州共同体(EC)の Community Bureau of Reference (BCR)が、ジルカロイ関係の標準試料 CRM***098 (Sn, Fe, Cr, Hf 定量用, Zircaloy-4 チップ状), CRM 019,020 (微量ホウ素定量用, ジルコニウム調製中), CRM056 (窒素及び酸素定量用), CRM275 (窒素, 酸素及び炭素定量用, Zircaloy-4, 直径 13 高さ 1 mm, 10 個入り/瓶) 及び CRM276 (窒素, 酸素及び炭素定量用, Zircaloy-4, 直径 4.5, 高さ 2 mm, 約 100 個入り/瓶) を発行している⁵⁾。

しかしながら、NBS SRM1234～1239にはハフニウムの表示値が付いているものの、その不確かさは数パーセントに及び、他の元素は参考値のみで、使用目的を必ずしも満足させるものではない(付録資料:ジルコニウム及びジルコニウム合金標準試料化学組成表参照)。

BCR CRMについても同様である。

このような現状を踏まえて、当専門部会では新たにマトリックス・マッチシング用ジルコニウム標準試料(JAERI-Z21), 化学分析用のジルカロイ-2 標準試料(JAERI-Z22), 新しくジルカロイ-4 標準試料(JAERI-Z23)を作製することにした。

表示値付けに用いた分析方法は、1) 分析精度や正確さが確立されている JIS 法を主として、2) 分析精度や正確さが確立された JIS に準ずる方法、3) 新たに開発された方法の三つである。

* NBSは1988年に National Institute of Standards and Technology (NIST) に改組された。

** Standard Reference Material : NIST の標準試料, Certified Reference Material : 認証標準試料

2. JAERI-Z21～Z23素材の製作

2.1 JAERI-Z21

この標準試料はジルコニウム金属であり、主としてICP-AESにおけるマトリックス・マッチングに用いることを目的として製作したものである。従って、不純物元素の含有量については出来るだけ多くの情報を得ておく必要がある。この試料の素材は原子炉級ジルコニウム・スポンジを真空アーケ炉で溶解し、成形・圧延・鍛造して2本の丸棒（直径70mm×1200mm）としたものである。更に、これらを圧延・表面処理して厚板とした後、所定の大きさ（200×150×4.8mm，10枚，合計9.5kg）に切断した。ここまで工程は日本鉱業株式会社中央研究所（埼玉県戸田市新曽南3丁目17-35）が行った（1985.3.4納入）。これらの厚板を束ねてシェーパーで切削、チップ状に（株）宮盛製作所（茨城県日立市河原子町4丁目18-14）で加工した（1985.11.30納入）。この加工には油脂類、潤滑剤等は使用していない。チップ加工直後の切り粉は2～4個が連接した状態なので、これをステンレススピーカー（1L入り）に取出してタンクステンカーバイド製エリスの乳鉢（三菱金属製）の乳棒で叩いて一粒一粒にばらした。チップ表面に油分が付着している恐れがあるので念のため、ガラスピーカー（1L入り）に移してアセトンで洗浄、次に蒸留水を入れて超音波洗浄器（2L入り、出力100W）で水が濁らなくなるまで3～4回洗浄した。洗浄したチップ試料は、ステンレス製のバットに移して防塵棚の中で自然乾燥した後、ポリエチレン製瓶（5L入り）に移し入れ、卓上形ボールミル架台に乗せてゆっくり攪拌・混合した。これを酸洗浄したガラス製バイエル瓶（50mL入り）に50gずつ分取した。この標準試料は、1瓶50g入りで150本製作した。

2.2 JAERI-Z22

この標準試料はジルカロイ-2であり、在庫切れ寸前のZ8,Z9を更新するための試料として製作したものである。この素材は、原研大洗研究所（茨城県東茨城郡大洗町成田町）の材料試験用原子炉（Japan Materials Testing Reactor：JMTR）のシュラウド管改裝のために、1985年5月米国Western Zirconium社から購入した材料の一つで、約21kg（900×300×12mm）を担当課から譲り受け、これを熱間圧延後、表面処理し、所定の大きさ（200×150×5.4mm，10枚，合計10.8kg）に切断したものである。圧延、切断、チップ加工、洗浄、瓶詰めの手順及び加工場所、納入時期などはZ21と同様である。また、この試料はハフニウムの含有率が35ppmで、これは市販品としては微量である。この標準試料は、1瓶50g入りで170本製作した。

なお、窒素、酸素、水素定量用標準試料JAERI-Z20（6×6×50mm、約11g棒状）は、Z22と同じ圧延板から製作したものである。

2.3 JAERI-Z 23

この標準試料はジルカロイ-4であり、Z8, Z9(ジルカロイ-2)に代る新しい種類の試料として製作したものである。この素材は、国産の原子炉級ジルコニウム・スポンジにスズ、鉄、クロムを添加したものである。ここではニッケルを添加しないかわりに、鉄の添加量を0.22%まで増加した。アーク溶解、成形、鍛造した一本の丸棒(直径150×700mm)を熱間圧延、表面処理した後、所定の大きさ(200×150×5mm, 15枚、合計14.8kg)に切断した。その後、チップ加工、洗浄、瓶詰めなどはZ21と同様の手順で行った。この標準試料は、1瓶50g入りで230本製作した。

2.4 粒の大きさの分布

チップ1粒の大きさは、以前製作したZ8, Z9やNBS 360aの粒形などを参考にして決めた。加工時の汚染や洗浄、瓶詰め作業時の汚染などを考慮して約20mg/粒を目標に切削、加工した。試料はかり取り量を1gとすると粒数は約50個となる。粒の大きさの分布は次のようにして調べた。即ち、各試料とも瓶詰め工程の中から“詰め始め”，“中頃”，“詰め終わり”的3本を選び出し、1瓶中の100粒を、電子天秤(島津製AEL-200、電子プリンターED-50付き)で重量測定した。各試料の粒の大きさの分布をFig.1に示す。この図からZ21とZ23は目標どおりの重量であることが分かった。Z22は板厚がやや大きかったため、平均重量は25mgとなった。また、チップ試料の形状をZ8, 360bと共にFig.2に示した。

3. 均質性試験

均質性(Homogeneity)と安定性(Stability)は、標準試料が具備すべき重要な条件の一つである。ISO^{*} Guide 30⁶⁾では均質性について、一つ以上の指定された特性について構造、組成が一様である状態、即ち、異なる供給単位体(瓶、包装物など)または一つの供給単位体から指定された大きさのサンプルを抜き取って試験を行い特性値を決めたとき、その値が指定された不確かさの限界内にあれば、その標準物質はその指定された特性について均質(均一)であるとしている。

均質性の試験は、製作過程の素材とチップ状に加工し瓶詰めした試料について行った。素材はZ21, Z22, Z23の圧延板材から試料片を採取して、Z11～Z14を基準とするXRF分析法で合金成分を定量して調べた。用いた分析装置は、島津製の波長分散・波長走査型蛍光X線分析装置(VF-320A形)である。操作条件をTable 1にまとめて示す。また、瓶詰めした試料の均質性はICP-AESにより、合金成分及びいくつかの不純物成分を定量して調べた。均質性の基準は素材の段階では、定量値のばらつきの10%を、瓶詰め試料では含有量の多い元素については瓶間のばらつきが1%程度、微量不純物では5%程度を目安とした。

* ISO: The International Organization for Standardization - 國際標準化機構

2.3 JAERI-Z 23

この標準試料はジルカロイ-4であり、Z8, Z9(ジルカロイ-2)に代る新しい種類の試料として製作したものである。この素材は、国産の原子炉級ジルコニウム・スポンジにスズ、鉄、クロムを添加したものである。ここではニッケルを添加しないかわりに、鉄の添加量を0.22%まで増加した。アーク溶解、成形、鍛造した一本の丸棒(直径150×700mm)を熱間圧延、表面処理した後、所定の大きさ(200×150×5mm, 15枚、合計14.8kg)に切断した。その後、チップ加工、洗浄、瓶詰めなどはZ21と同様の手順で行った。この標準試料は、1瓶50g入りで230本製作した。

2.4 粒の大きさの分布

チップ1粒の大きさは、以前製作したZ8, Z9やNBS 360aの粒形などを参考にして決めた。加工時の汚染や洗浄、瓶詰め作業時の汚染などを考慮して約20mg/粒を目標に切削、加工した。試料はかり取り量を1gとすると粒数は約50個となる。粒の大きさの分布は次のようにして調べた。即ち、各試料とも瓶詰め工程の中から“詰め始め”，“中頃”，“詰め終わり”的3本を選び出し、1瓶中の100粒を、電子天秤(島津製AEL-200、電子プリンターED-50付き)で重量測定した。各試料の粒の大きさの分布をFig.1に示す。この図からZ21とZ23は目標どおりの重量であることが分かった。Z22は板厚がやや大きかったため、平均重量は25mgとなった。また、チップ試料の形状をZ8, 360bと共にFig.2に示した。

3. 均質性試験

均質性(Homogeneity)と安定性(Stability)は、標準試料が具備すべき重要な条件の一つである。ISO^{*} Guide 30⁶⁾では均質性について、一つ以上の指定された特性について構造、組成が一様である状態、即ち、異なる供給単位体(瓶、包装物など)または一つの供給単位体から指定された大きさのサンプルを抜き取って試験を行い特性値を決めたとき、その値が指定された不確かさの限界内にあれば、その標準物質はその指定された特性について均質(均一)であるとしている。

均質性の試験は、製作過程の素材とチップ状に加工し瓶詰めした試料について行った。素材はZ21, Z22, Z23の圧延板材から試料片を採取して、Z11～Z14を基準とするXRF分析法で合金成分を定量して調べた。用いた分析装置は、島津製の波長分散・波長走査型蛍光X線分析装置(VF-320A形)である。操作条件をTable 1にまとめて示す。また、瓶詰めした試料の均質性はICP-AESにより、合金成分及びいくつかの不純物成分を定量して調べた。均質性の基準は素材の段階では、定量値のばらつきの10%を、瓶詰め試料では含有量の多い元素については瓶間のばらつきが1%程度、微量不純物では5%程度を目安とした。

* ISO: The International Organization for Standardization - 國際標準化機構

3.1 素材の均質性

Z21 及び Z23 の均質性は丸棒を熱間圧延した後、成形した工程で採取した試料片の合金成分を試験した。なお、Z21（ジルコニウム）は製造ロットの異なる 2 本の棒から板を作製したので、鍛造の先端（Top），中間（Middle），後部（Bottom）の 3箇所から合計 6 個の試料片（40 × 40 mm）を採取した。この試料片の四隅を切り落として 8 角形とした後、測定面を旋盤で三つ山に仕上げた。Z22 は輸入材で厚板（20 mm）であったがこれを圧延して 5 mm とした後、2 箇所から試料片を採取した。位置関係は随意である。Z23 は先に述べたように、一本の丸棒から作製したので鍛造方向に従って先端、中間、後部の 3 箇所から試料片を採取し、測定面は旋盤で三つ山に仕上げた。XRF 法で得られた合金成分の定量結果を Table 2 に示す。この結果を見ると Z23 のスズを除いて、Z21, Z22, Z23 のいずれも合金成分については予想どおりの均質性を持つことが分かった。Z23 のスズ含有率は先端部で 1.35%，中間部で 1.46%，後部で 1.46% となり、不均一であると見なされたが、鉄、クロムについては均質であったのでチップ加工してみることにした。

念のため、チップ加工した残材についても、スズ、鉄、ニッケル、クロムの含有率と均質性を XRF 法で調べてみた。残材から 20 × 20 mm の試料片を作成、その表面を旋盤で三つ山に仕上げた。試料片の数は Z21 が 8 枚、Z22 が 9 枚、Z23 が 13 枚で、その番号は任意に付けたもので鍛造方向あるいは切出し方向とは一致していない（進栄工機、日立市大森町 2-12-16 で加工）。試験の方法は JAERI-Z11～Z15 を基準とする XRF 分析法で、通常より試料片が小さいので、直径 16mm の銅マスクを使用し、X 線管の窓と試料片との間に直径 20mm の銅製の絞りを置いた。Z21 中のスズ含有率は 0.1% 以下なので、Z15 中のスズ含有率をゼロとして検量線を作成し、これを用いて定量した。また、Z23 の鉄含有率は Z11（0.209%）のそれより多く外挿値としたが、NBS SRM 1239 中の鉄（0.236%：原研の化学分析値）を参考にして定量した。Z21 及び Z23 中のニッケルは微量のため、本法では定量しなかった。この試験によって得られた結果を Table 3 に示す。

この表から、Z21 の試料片間のばらつきはスズ、鉄で RSD%（Relative Standard Deviation, %）が 2、クロムで 6 となり均質性に問題はないものと判断された。Z22 はスズ、鉄、ニッケル、クロム共 RSD% が 0.3～2 で均質性は十分確保されている。Z23 はスズの定量値が 1.33～1.52% まで変動しており、RSD% が 5.0% と大きくなっている。2.3 節で述べたように、Z23 は一本の丸棒から鍛造、圧延、加工されたものなので、丸棒での不均質さがそのまま残っていることが確認された。⁷⁾ その他、鉄では RSD% が 1.1、クロムでは RSD% が 3.0 でほぼ満足できる均質性と判断された。

3.2 チップ試料の均質性

チップ試料の均質性は、各試料瓶間の ICP-AES による定量値のばらつきから評価することにした。瓶詰した Z21～Z23 試料の中からそれぞれ 10 本づつ試料瓶を任意に抜取り、ICP-AES でいくつかの元素を定量した。それぞれの試料瓶（50g 入り）から、チップ試料 0.5 g

(Z21, Z23では粒数23~24個, Z22では粒数20個)をはかり取り、ポリエチレンビーカーに移し入れ、(1+6)フッ化水素酸5mlと(1+1)塩酸4mlで分解した。これに蒸留水を加えて100mlに定容して被検溶液とした。この溶液をICP発光分光分析装置(島津製GEW-170P ポリクロメータに誘導結合高周波プラズマ光源とを組合せたもの)のプラズマ中に噴霧してスズ(Sn I 235.48nm), 鉄(Fe II 259.94nm), クロム(Cr II 267.74nm), ハフニウム(Hf II 264.14nm), マンガン(Mn II 257.61nm), チタン(Ti II 334.94nm), 銅(Cu I 324.75nm)それぞれの発光線強度を測定し、予め作成した検量線を用いて各元素を定量した。検量線はジルカロイ分析用標準試料JAERI-Z11~Z16を切削し、分析試料と同様に処理して調製した溶液を用いて作成した。

このようにして得られた各元素の定量値及び各試料瓶間のばらつきをTable 4に示す。この表を見ると、Z23素材板中のスズ含有率1.35~1.46%であったものが、Z23チップ試料では1.57~1.60%, RSD%が0.70となっており、均質であると考えてよいであろう。その他の合金成分元素ではZ21中のスズ定量値がRSD%で6.0を示したことを除けばほとんどRSDが1%あるいはそれ以下であり、試料はかり取り量を0.5g以上とすれば均質性は十分確保されている。この他いくつかの不純物元素は、含有量が少なく、分析法自身のばらつきも大きいので十分な判定はできなかった。

なお、Table 4に示した各元素の定量値は後に示す表示値より若干高いが均質性には問題はない。

4. 共 同 分 析

分析対象元素として、第2次ジルカロイ分析専門部会でJAERI-Z11~Z14の表示値付けのための共同分析を行った15元素を取りあげた。しかし、共同分析を実施する内、ICP-MSなどによるマグネシウム、トリウム、鉛の分析値に関する報告があったので、これらも記録しておくことにした。

表示値付けの共同分析に先立って、各所に分析試料としてZ21~Z23を1瓶50g入り各1本、参照試料としてJAERI-Z8, NBS SRM 360 bを10~15gずつ配布した。また、ハフニウム定量用としてハフニウム標準物質(JAERI-Z19, 純度97.8%, 1瓶2g入り)⁸⁾1本、マトリックス・マッチング用ジルコニウム標準物質(JAERI-Z15相当品, Hf含有率2ppm)をそれぞれ配布した。

この共同分析に使用した分析方法は、以前開発されJAERI 4050報告書にまとめられた方法¹⁾を始めとして、(1)方法の正確さが検証されているJIS法、(2)これに準ずる方法、例えば合金成分のICP-AESなど⁹⁾、(3)新たに開発され確立された方法、例えばICP-MSなどである。また、原子炉材料で重要なハフニウム、ウラン、ホウ素の分析にはIDMSが適用された。

参照試料(コントロール試料)として、JAERI-Z8及びNBS SRM 360 bを用いて分析結果のかたよりを検討することにした。Z8は第1次ジルカロイ分析専門部会の終結に当り、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1971年に作製された

(Z21, Z23では粒数23~24個, Z22では粒数20個)をはかり取り、ポリエチレンビーカーに移し入れ、(1+6)フッ化水素酸5mlと(1+1)塩酸4mlで分解した。これに蒸留水を加えて100mlに定容して被検溶液とした。この溶液をICP発光分光分析装置(島津製GEW-170Pポリクロメータに誘導結合高周波プラズマ光源とを組合せたもの)のプラズマ中に噴霧してスズ(Sn I 235.48nm), 鉄(Fe II 259.94nm), クロム(Cr II 267.74nm), ハフニウム(Hf II 264.14nm), マンガン(Mn II 257.61nm), チタン(Ti II 334.94nm), 銅(Cu I 324.75nm)それぞれの発光線強度を測定し、予め作成した検量線を用いて各元素を定量した。検量線はジルカロイ分析用標準試料JAERI-Z11~Z16を切削し、分析試料と同様に処理して調製した溶液を用いて作成した。

このようにして得られた各元素の定量値及び各試料瓶間のばらつきをTable 4に示す。この表を見ると、Z23素材板中のスズ含有率1.35~1.46%であったものが、Z23チップ試料では1.57~1.60%, RSD%が0.70となっており、均質であると考えてよいであろう。その他の合金成分元素ではZ21中のスズ定量値がRSD%で6.0を示したことを除けばほとんどRSDが1%あるいはそれ以下であり、試料はかり取り量を0.5g以上とすれば均質性は十分確保されている。この他いくつかの不純物元素は、含有量が少なく、分析法自身のばらつきも大きいので十分な判定はできなかった。

なお、Table 4に示した各元素の定量値は後に示す表示値より若干高いが均質性には問題はない。

4. 共 同 分 析

分析対象元素として、第2次ジルカロイ分析専門部会でJAERI-Z11~Z14の表示値付けのための共同分析を行った15元素を取りあげた。しかし、共同分析を実施する内、ICP-MSなどによるマグネシウム、トリウム、鉛の分析値に関する報告があったので、これらも記録しておくことにした。

表示値付けの共同分析に先立って、各所に分析試料としてZ21~Z23を1瓶50g入り各1本、参照試料としてJAERI-Z8, NBS SRM 360 bを10~15gずつ配布した。また、ハフニウム定量用としてハフニウム標準物質(JAERI-Z19, 純度97.8%, 1瓶2g入り)⁸⁾1本、マトリックス・マッチング用ジルコニウム標準物質(JAERI-Z15相当品, Hf含有率2ppm)をそれぞれ配布した。

この共同分析に使用した分析方法は、以前開発されJAERI 4050報告書にまとめられた方法¹⁾を始めとして、(1)方法の正確さが検証されているJIS法、(2)これに準ずる方法、例えば合金成分のICP-AESなど、(3)新たに開発され確立された方法、例えばICP-MSなどである。また、原子炉材料で重要なハフニウム、ウラン、ホウ素の分析にはIDMSが適用された。⁹⁾

参照試料(コントロール試料)として、JAERI-Z8及びNBS SRM 360 bを用いて分析結果のかたよりを検討することにした。Z8は第1次ジルカロイ分析専門部会の終結に当り、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1971年に作製された

ものである。これらの組成を Table 5 (資料No.3)に、共同分析による定量結果のまとめを Table 6 に示す。

4.1 合金成分

合金成分 4 元素の共同分析については、第 2 ~ 4 回専門部会で審議された。

4.1.1 スズ

JIS H 1659-1989 には、(1)ヨウ素酸カリウム滴定法と(2)8-キノリノール抽出吸光光度法のほかに新しく(3)非分離 ICP-AES が規定されている。10分析所から Z21 は 11, Z22, Z23 は 12, 参照試料 SRM 360b, Z8 は 12 の定量結果がそれぞれ報告された (Table 7 参照)。そのまとめを Table 8 に示す。含有量の少ない Z21 で用いられた方法は JIS 法(1)が 2, (2)が 1, (3)が 7, GF-AAS が 1 であった。i 分析所の GF-AAS では、試料 1 g をフッ化水素酸 2ml, 硝酸 1ml で分解し、全量を 100 ml とし、更に 20 倍に希釈し、偏光ゼーマンフレームレス原子吸光光度計 180-70 型 (日立製) を用いる黒鉛炉 (パイロ化黒鉛キュベット) 法を使用している (資料No.27)。また、同分析所で行った Plasma Quad 誘導結合高周波プラズマ質量分析計 (ICP-MS, V G Isotopes 社製) による Z21 中のスズの定量結果は 274, 266, 274 ppm (質量数: 120, BEC: < 1 ppm) で GF-AAS の結果とよく一致していた。スズの含有量が 1.4~1.5% 程度の Z22~Z8 に対して用いた方法は JIS 法(1)が 2, (2)が 1, (3)が 9 であった。

参照試料 SRM 360b の表示値 $1.55 \pm 0.03\%$ に対して、共同分析値は $1.54 \pm 0.017\%$ で、Z8 の表示値 1.46% に対して共同分析値は $1.46 \pm 0.015\%$ であった。ここに得られた結果は参照試料の表示値とよく一致しており、精度及び正確さ (真度: Trueness) 共に満足すべきものと思われる。

4.1.2 鉄

JIS H 1654-1989 には、(1)オルトフェナントロリン吸光光度法と(2)チオシアニ酸吸光光度法のほかに新しく(3)非分離 ICP-AES が規定されている。各試料について 10 分析所から 13 の定量結果がそれぞれ報告された (Table 9 参照)。そのまとめを Table 10 に示す。用いられた方法は JIS 法(1)が 4, (3)が 8, イオン交換分離・ICP-AES が 1 であった。Z21~Z23, 360b, Z8 の鉄含有率は 0.1~0.2% であり、通常の分析方法で問題はない。Z21 はジルコニウムであるが鉄の含有率は 0.1% と異常に高かった。例えば、NBS SRM 1234 (ジルコニウム) 中の鉄の含有率は 0.029% である。a 分析所では、イオン交換分離・ICP-AES を提案し、微量の鉄、ニッケル、クロムを定量している。試料を 0.5g ばかり取り、フッ化水素酸と硝酸で分解し、陽イオン交換で、鉄、ニッケル、クロムを分離後、ICP-AES で Fe II 259.9, Ni II 231.6, Cr II 205.5 nm の発光線強度を測定している (資料No.12)。また、同様の方法を用いて j 分析所では、前記 3 元素と共に不純物元素 (Cu, Co, Cd) を定量している (資料No.21)。

参照試料 SRM 360b の表示値 $0.21 \pm 0.01\%$ に対して、共同分析値は $0.211 \pm 0.0050\%$ であり、Z8 の表示値 0.149% に対して、共同分析値は $0.149 \pm 0.0033\%$ であった (資料No.15)。ここに得

られた結果は参考試料の表示値とよく一致しており、精度及び正確さ(真度: Trueness)共に満足すべきものと思われる。

4.1.3 ニッケル

JIS H 1655-1989には、(1)ジメチルグリオキシム抽出吸光光度法、(2)ジメチルグリオキシム吸光光度法のほかに新しく(3)非分離 ICP-AES が規定されている。Z21, Z23 にはニッケルは添加されていない。10分析所から各試料とも13の定量結果が報告された(Table 11参照)。そのまとめをTable 12に示す。用いられた方法は JIS 法(1)が5、(3)が7、イオン交換分離・ICP-AES が1であった。1分析所では、4.1.1項で述べたのと同じ GF-AAS で Z21 及び Z23 中の微量のニッケルを定量している。

参考試料 SRM 360 b の表示値 $0.0025 \pm 0.0010\%$ に対して、共同分析値は $0.0027 \pm 0.0005\%$ で、Z8 の表示値 0.054% に対して、共同分析値は $0.0539 \pm 0.0010\%$ であった(資料No.15)。ここに得られた結果は参考試料の表示値とよく一致しており、精度及び正確さ(真度: Trueness)共に満足すべきものと思われる。

4.1.4 クロム

JIS H 1656-1989には、(1)ジフェニルカルバジド吸光光度法のほかに新しく(2)非分離 ICP-AES が規定されている。10分析所から13の定量結果が報告された(Table 13 参照)。そのまとめをTable 14に示す。用いられた方法は各試料とも JIS 法(1)が4、(2)が8、イオン交換分離・ICP-AES が1であった。

参考試料 SRM 360 b の表示値 $0.10 \pm 0.01\%$ に対して、共同分析値は $0.105 \pm 0.0028\%$ で、Z8 の表示値 0.095% に対して、共同分析値は $0.0945 \pm 0.0025\%$ であった(資料No.15)。ここに得られた結果は参考試料の表示値とよく一致しており、精度及び正確さ(真度: Trueness)共に満足すべきものと思われる。

4.2 不純物元素

ハフニウム、チタン、マンガンについては第3回専門部会で、アルミニウム、コバルト、銅、ケイ素については第4回専門部会で、ウラン、ホウ素、カドミウム、タングステン、鉛については第5回専門部会で、不純物元素全体については第6回専門部会で審議された。

4.2.1 ハフニウム

ハフニウム: JIS H 1667-1986には(1)非分離 ICP-AESのみが規定されている。10分析所から11の定量結果が報告された(資料No.22)。用いられた方法は JIS 法であった。a分析所から Z11~Z16 に用いたのと同様の硫酸分解-陰イオン交換分離-同位体希釈質量分析法¹⁰⁾(Isotope dilution surface ionization mass spectrometry: IDMS)による定量結果が報告された(資料No.30)。JIS 法及び IDMS によって得られた結果をそれぞれ

Table 15, 16 に、そのまとめを Table 17 に示す。Z21 の共同分析値は、 82.2 ± 4.0 , IDMS では 82.30 ± 0.25 , Z22 の共同分析値は 34.9 ± 3.1 , IDMS では 35.42 ± 0.48 , Z23 の共同分析値は 71.3 ± 3.3 , IDMS では 72.86 ± 0.21 ppm であった。ここで、Z23 の共同分析値 71.3 ± 3.3 ($n = 10$) は、極端に低い 1 分析所の値を棄却すると 72.1 ± 2.1 ppm ($n = 9$) となる。

参照試料 SRM 360b の表示値 0.008 ± 0.001 % に対して、JIS 法による共同分析値は 78.4 ± 3.3 ppm, IDMS では 79.32 ± 0.68 ppm, Z8 (表示値なし) に対して JIS 法による共同分析値は 77.0 ± 3.2 ppm で、Z21～Z23 を含めて両法による定量結果は極めてよく一致していた。以前に行った共同実験¹¹⁾においても、非分離 ICP-AES によるハフニウム定量値は IDMS による定量値とよく一致していたことから、この JIS 法による定量値は高い正確さを持つことが再度証明された。

4.2.2 チタン、マンガン

チタン：JIS H 1662-1986 には、(1)イオン交換分離ジアンチピリルメタン (DAM) 吸光光度法、(2)チオシアノ酸・トリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) 抽出吸光光度法が規定されている。9 分析所から定量結果が報告された（資料 No. 22, 39）。各所で得られた結果を Table 18 に、そのまとめを Table 19 に示す。用いられた方法は JIS (2) が 1, イオン交換分離・ICP が 3, 非分離 ICP-MS が 1, 非分離 ICP-AES が 4 であった。Z21～Z23 はいずれも 10 ppm 以下で、非分離 ICP-AES では定量下限に近い。1 分析所から ICP-MS による定量結果が報告された（資料 No. 27）。非分離で測定しているため、同位体存在比の最も高い質量数 48 が $^{96}\text{Zr}^{+2}$ ($m/Z = 48$) と重なるので質量数 49 を用いている。定量値の信頼性については JAERI-Z9, Z11, Z12, Z14 及び NBS SRM 360b を定量して検証している¹²⁾。

参照試料 SRM 360b の表示値 0.0010 ± 0.0005 % に対して、共同分析値は 9.4 ± 2.7 ppm で、Z8 の参考値 < 0.002 % に対して、共同分析値は 4 ± 1.6 ppm であった。1 分析所の ICP-MS による定量値は、360b が 10 ppm, Z8 が 2 ppm であった（資料 No. 27）。

マンガン：JIS H 1652-1985 には、(1)イオン交換分離・原子吸光法、(2)過マンガン酸吸光光度法が規定されている。10 分析所から定量結果が報告された（資料 No. 22, 39）。各所で得られた結果を Table 20 に、そのまとめを Table 21 に示す。用いられた方法は JIS 法(1) が 3, 陽イオン交換分離・ICP-AES が 2, 非分離 ICP-AES が 5 であった。JIS 法(1), 陽イオン交換分離・ICP-AES で得られた平均値 ($n = 5$) と非分離 ICP-AES で得られた平均値 ($n = 5$) を比較すると、Z21 は JIS 法などで 10.9, 非分離 ICP-AES で 10.6, Z22 で 5.7, 5.3, Z23 で 16.7, 16.9 ppm となり、含有率 6 ppm の Z22 を除いてほとんど差異は認められなかった。

参照試料 NBS SRM 360b の表示値 0.0010 ± 0.0005 % に対して共同分析値は 8.4 ± 0.89 ppm であった。また、Z8 (表示値なし) の共同分析値は 13.9 ± 1.34 ppm ($n = 27$) であった。これらから Mn の含有率が 10 ppm 以上であれば、非分離 ICP-AES で化学分析法に匹敵する定量値が得られることが分かった。

4.2.3 アルミニウム、コバルト、銅、ケイ素

アルミニウム：JIS H 1661-1986 には、(1)陽イオン交換分離 8-キノリノール抽出吸光光度法、(2)イオン交換分離 ICP-AES とが規定されている。7分析所から8の定量結果が報告された（資料No.26, 39）。用いられた方法は JIS 法(2)が 6, 同分離・ICP-MS が 1, 非分離 ICP-AES が 1 であった。各所で得られた結果を Table 22 に、そのまとめを Table 23 に示す。i 分析所はイオン交換分離後、ICP-MS で定量した（資料No.27）。a 分析所では JIS 法のほかに真空紫外領域の分析線（A1 II 167.0 nm）を用いて鉄含有量を補正する非分離 ICP-AES¹³⁾ でも定量した（資料No.28）。f 分析所では、陽イオン交換分離後フレーム原子吸光法で定量し、やや低めの結果を得たが同分離後 ICP-AES で定量する方法に変えた。

参照試料 NBS SRM 360b の表示値 $0.004 \pm 0.002\%$ に対して、共同分析値が $63 \pm 3.7\text{ ppm}$ でやや高かった。この原因はまだ明確になっていない。また、Z8 の参考値 0.006% に対して共同分析値は 66 ppm であった。

コバルト：JIS H 1658-1986 には、(1)イオン交換分離原子吸光法、(2)抽出分離原子吸光法が規定されている。10分析所から定量結果が報告された（資料No.26, 39）。用いられた方法は JIS 法(1)が 4, (2)が 1, イオン交換分離・ICP-AES が 2, 同 ICP-MS が 2, 非分離 ICP-AES が 1 であった。5試料ともコバルトの含有率は 1 ppm 程度で、各所の定量値は以下表示や1けた、小数点以下1けたとまちまちであった。各所で得られた結果を Table 24 に、そのまとめを Table 25 に示す。この中で j 分析所の行ったイオン交換分離・ICP-AES は AAS と比較してやや感度が高いようであった。また、i 分析所から非分離 ICP-MS による結果が報告された（資料No.27）。しかし、その後 $^{59}\text{Co}^+$ の信号に $^{118}\text{Sn}^{+2}$ による信号が含まれていたことが分かり、ジエチルジチオカルバミン酸錯体としてコバルトを抽出後、これを ICP-MS で測定したところ、前報告値より $0.6 \sim 0.9\text{ ppm}$ 低い結果を得た、この方法の BEC (Background Equivalent Concentration) は 0.05 ppm である（資料No.38）。また、d 分析所では陽イオン交換分離・ICP-MS で $^{59}\text{Co}^+$ を測定し、Z21, Z22, Z23 について、それぞれ 0.26 , 0.51 , 0.70 ppm の定量値を得ている。なお、イオン交換分離操作中コバルトの回収率は 98% している（資料No.59）。

参照試料 SRM 360b のコバルト含有率は 0.001% 以下（参考値）であり、また、Z8 については表示値、参考値いずれも示されていない。

銅：JIS H 1657-1985 には、(1)イオン交換分離原子吸光法、(2)抽出分離原子吸光法、(3)ジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法が規定されている。10分析所から定量結果が報告された。各所で得られた結果を Table 26 に、そのまとめを Table 27 に示す。用いられた方法は JIS 法(1)が 4, (2)が 1, イオン交換分離・ICP-AES が 1, 同・ICP-MS が 1, 非分離 ICP-MS が 1, 非分離 ICP-AES が 2 であった。b, j, c 分析所はそれぞれ非分離 ICP-AES 及びイオン交換分離・ICP, 同・AAS で定量したが、c 分析所の Z22 が 4 から 10 ppm に改められたのを除けばほとんど差異はなかった。

d 分析所は陽イオン交換分離・ICP-MSで $^{63}\text{Cu}^+$ を測定した結果を報告した（資料No.59）。Z22, Z23の平均値は 8 ppm であったが、Z21のそれは 2 ppm 程度であり、非分離 ICP-AES やイオン交換 - AAS では感度が不足するため定量値に大きなばらつき（所間）が見られた。

参照試料 SRM 360b の表示値 $0.002 \pm 0.001\%$ に対して共同分析値は $10.2 \pm 1.2\text{ ppm}$, Z8 の参考値 0.0015% に対して共同分析値は $14.9 \pm 1.7\text{ ppm}$ であった。

ケイ素：JIS H 1660-1985 には、(1)モリブデン青吸光光度法が規定されている。6分析所から定量結果が報告された。各所で得られた結果を Table 28 に、そのまとめを Table 29 に示す。用いられた方法はいずれも JIS 法(1)である（資料No.26, 39, 47）。標準試料の表示値を決めるための共同分析には、この他に原理が異なり、かつ信頼できる定量方法の開発が望まれる。

参照試料 SRM 360b の参考値 0.006% に対して共同分析値は $72 \pm 2.4\text{ ppm}$ とやや高かった。また Z8 の参考値は 0.002% に対して共同分析値は $22 \pm 2.2\text{ ppm}$ であった。

4.2.4 ウラン, ホウ素, カドミウム

ウラン：JIS H 1672-1982 には、(1)イオン交換分離アルセナゾⅢ吸光光度法が規定されている。8分析所から定量結果が報告された。各所で得られた結果を Table 30 に、そのまとめを Table 31 に示す。用いられた方法は JIS 法が 5, その他 a 分析所の抽出分離・IDMS 法（資料No.60）が 1, i 分析所の非分離 ICP-MS（資料No.27）が 1, d 分析所のイオン交換分離・ICP-MS（資料No.59）が 1 であった。JIS 法では 0.1 ppm 以上が適用範囲となっているが、実際には 0.3 ppm 辺りが定量下限であり、Z21 の定量結果にはこの定量下限以下を示すもののが多かった。ICP-MS による定量結果は IDMS による結果とよく一致しており、微量ウランの定量に対して、ICP-MS は有効な手段であることが明らかになった。最近、S.K.Luo¹⁴⁾ は ICP-MS による同位体希釈法で NBS SRM 360a 中のウラン（表示値 0.15 ppm ）を定量した結果 $0.15 \pm 0.03\text{ ppm}$ を得たと報告している。

参照試料 SRM 360b の参考値 0.0002% 以下に対して、共同分析値は $1.2 \pm 0.14\text{ ppm}$ で、Z8 は 0.5 ppm 以下であった。SRM 360b は 1.2, Z22 は 1.1 ppm と国産材に比べて輸入材ではウラン含有率が 1 けた近く高い傾向が見られた。

ホウ素：JIS H 1670-1982 には、(1)蒸留分離クルクミン吸光光度法（ロソシアニン法）が規定されている。6分析所から定量結果が報告された（資料No.34）。各所で得られた結果をそれぞれ Table 32, 33 に、そのまとめを Table 34 に示す。用いられた方法は JIS 法(1)で、そのほか a 分析所ではメタノール蒸留分離・IDMS 法で定量した（資料No.35）。この方法では ^{10}B スパイクを試料分解前後に添加して、低温分解法で分解時のホウ素の逸失を防ぐよう配慮され、JIS 法(1)で得られた結果は Z21～Z23 試料とも 0.2 ppm 以下であった。

参照試料 SRM 360b の表示値 0.0005% 以下に対して、2分析所で 0.3 ppm , 0.2 ppm 以下

であった。また、Z8の共同分析値は0.2, 0.1 ppm以下、IDMSによる定量値は0.05 ppmであった。

カドミウム：JIS H 1671-1982には、(1)イオン交換分離原子吸光法、(2)抽出分離原子吸光法が規定されている。10分析所から定量結果が報告された。各所で得られた結果をTable 35に、そのまとめをTable 36に示す。用いられた方法は各所毎で異なり、JIS法(2)が2、イオン交換分離・黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)が2、同一ICP-MS、同一ICP-AES、DDTC抽出分離・GF-AAS(ゼーマン炉)、非分離ICP-AESが各1、非分離GF-AASが2であった。^a分析所は試料を2 gばかり取って分解し、陽イオン交換した後、溶離液を10mlに定容してGF-AASで定量した。定量下限は0.004 ppmであるが、Z8の0.008 ppmのほかは信号は得られなかった。¹⁶⁾この方法は安達によって詳細に検討されたものである。^f分析所でも同様の方法で定量し、Z23が0.002、Z8が0.008 ppmの結果を得ている(資料No.61)。ⁱ分析所ではDDTC抽出・GF-AASで定量し、Z8は0.01 ppmで、Z21～Z23, 360bは0.01 ppm以下であった(資料No.38)。^j分析所は陽イオン交換・ICP-AESによる各試料の定量結果を0.2～0.5 ppmとした(資料No.21)が、カラムに汚染があったとして、再測定し各試料とも0.1 ppm以下とした。また、ICP-MSを用いても存在比の最も大きい¹¹⁴CdはZrO⁻, Sn⁺と重なりBECが高くなる、他の質量数のCdを選ぶ必要があると指摘された。同じく^d分析所では、陽イオン交換分離・ICP-MSで¹¹¹Cdを測定して、各試料とも0.05 ppm以下としている。¹⁷⁾イオン交換分離によるカドミウムの回収率は75, 90%であった(資料No.59)。前回専門部会資料によれば、共通試料B中の11～15 ngに相当するカドミウムの信号は試薬、水によるものとしている。

一方、工業技術院化学技術研究所で行った抽出分離・メタル炉(MF)-AASによる定量値(Z21:0.1₂, NBS SRM 360b:0.4₀ ug/g)¹⁸⁾が話題となつた(資料No.37)。この値は当専門部会で得られた共同分析値と比較して1けた以上高く、ICP-MSでもこの値が確認されており、R.M.Barnesらの分析値に近い。これらについて、原研で更に検討したところでは、Z21～Z23, NBS SRM 360bは1ng/g, Z8は7ng/gの結果を得ており、更に各種の実用材、スポンジ、市販級の箔も定量したが10ng Cd/gを越える試料は見当らなかつた。このように極微量になると試薬によるブランク値の影響が大きいことが分かった。¹⁹⁾

4.2.5 鉛、タングステン

鉛：JIS H 1673-1985には、(1)イオン交換分離原子吸光法、(2)抽出分離原子吸光法が規定されている。当初鉛は分析対象元素として挙げられていなかつた。しかし、実存量が10 ppm程度である事から7分析所で定量された。各所で得られた結果をTable 37に、そのまとめをTable 38に示す。用いられた方法はイオン交換分離・ICP-AESが2、(2)が1、非分離GF-AASが3、イオン交換分離・ICP-MSが1である。^f分析所の定量値(イオン交換-ICP)は他と比べてほぼ2倍高かったので同分離GF-AASに代えて測定した(資料No.61)。

また、^d分析所ではイオン交換分離・ICP-MSを用いて同位体比の最も大きい²⁰⁸Pbを測定している(資料No.59)。Z21～Z23, SRM 360bの鉛はいずれも2～3 ppm, Z8は5 ppm程度

であった。

参照試料 SRM 360b の参考値 0.0005% 以下に対して、共同分析値は $3.2 \pm 0.24 \text{ ppm}$, Z8 は $5.3 \pm 0.028 \text{ ppm}$ であった。

タンクステン： JIS H 1666-1971 には、(1)チオシアン酸吸光光度法が規定されている。5 分析所から 5 個の定量結果が報告された。各所で得られた結果を Table 39 に、そのまとめを Table 40 に示す。使用した方法は JIS (1) が 2, 非分離 ICP-AES が 2, 非分離 ICP-MS が 1 である。

参照試料 SRM 360b の表示値は 0.005% 以下で、Z8 には参考値も示されていない。

なお、タンクステンについては、第 7 及び 8 回の専門部会でチオシアン酸抽出吸光光度法、非分離 ICP-AES の 2 法が提案され、共同実験が行われた。詳しくは本報告書の付録 4 を参照されたい。

4.2.6 その他の元素（マグネシウム、モリブデン、トリウム）

マグネシウム： i 分析所から非分離 ICP-MS による定量結果が報告された（資料 No.50）。その方法は試料 1 g をフッ化水素酸 2m1 で分解し、100m1 にした後、5m1 を分取し、さらに 100m1 に希釈、これをトーチ中に噴霧し、 ^{24}Mg を測定する。Z21～Z23, Z8, NBS 360b のマグネシウム含有率はいずれも 1 ppm 以下である。

モリブデン： i 分析所から非分離 ICP-MS による定量結果が報告された（資料 No.50）。方法はマグネシウムと同様である。Z21～Z23, Z8, NBS 360b の定量結果はいずれも 1 ppm 以下である。

トリウム： i 分析所から非分離 ICP-MS と d 分析所からイオン交換分離・ICP-MS（ウランと同様の操作）による定量結果が報告された（資料 No.50, 59）。いずれも測定には ^{232}Th を使用している。それによると Z21, Z22, Z23, Z8, NBS 360b についてそれぞれ < 0.1, 0.3, < 0.1, 0.9, 0.1 ppm の定量値を得ており、両者の結果はよく一致している。ジルコニウム合金中のトリウムの実存量が報告されたのは初めてであり、ことに Z8 には 1 ppm 近い量が存在することは特筆される。

これらの元素については、定量結果を表示値あるいは参考値として保証書に記載しないことにするが、有用な情報と考えられるので、定量値を Table 41 に記しておく。

4.2.7 ガス成分

J AERI-Z21～Z23 中の酸素、水素、窒素、炭素のガス成分四元素について表示値は付けてない。しかし、成分組成の情報として貴重であると考え、JIS 法により原研で得られた結果を Table 42 に示す。分析用の試料片はチップ加工する過程で採取した。酸素の定量はインパ

ルス加熱-不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法で、水素の定量はインパルス加熱-不活性ガス融解-クロマトグラフ法及び IDMS²¹⁾で、炭素の定量は高周波誘導加熱-燃焼-電量法で、窒素の定量はインパルス加熱-ガスクロマトグラフ法でそれぞれ定量した。Z22の窒素含有率²²⁾はZ20と同様である。²³⁾

5. 表示値の決定

合金成分元素及び不純物元素の表示値は、共同分析結果を基にして原案が作成され、原研の核燃料・炉材料等分析委員会で審議された上、承認されたものである。保証書の写しを Fig.3 に、各元素の表示値、不確かさの範囲及び参考値の一覧表を Table 43 に示す。

各分析所から得られた各元素に対する分析値の中で、異常値と思われるものはその原因が推定出来る場合は再分析を行い、その後、各分析所の平均値を用いて Dixon 及び Grubbs の方法 (JIS Z 8402) を用いて危険率 5% で棄却検定した。

各元素の定量方法は通常複数の方法が用いられている。これらの方法間に差異のないことを分散分析法で確かめた。但し、この方法は全ての元素に適用できないため、合金成分元素に限った。

ISO Guide 35²⁴⁾によれば、表示値（標準値または保証値）の不確かさ (Uncertainty) の範囲は (1) 95% 信頼区間、(2) 2 または 3 シグマ限界、(3) 有効数字のけた数、(4) 標準偏差と測定回数、の方式が示されている。ここでは、(1) の方式に従って示した。但し、この範囲の中には方法自身のばらつきや試料によるばらつきも含まれている。

スズ： JAERI-Z21 は JIS 法及び AAS を含む 4 方法を用いた 11 個の分析値の内、a 分析所の結果を除く 10 個の平均値を小数点以下 2 けたの数値に丸めて $0.03 \pm 0.005\%$ を、Z22 は JIS の 3 方法による 12 個の平均値を丸めて $1.43 \pm 0.02\%$ を、Z23 は j 分析所の結果 (JIS-3) を除く 11 個の平均値を丸めて $1.52 \pm 0.01\%$ をそれぞれ表示値とした。Z22 の表示値は、JAERI-Z1 ~ Z3, Z11 ~ Z14, NBS SRM 1213 ~ 1215 など既存の標準試料の表示値と整合性が保たれていることを確認した。Z23 の表示値 1.52% は素材板の分析値 1.45% との間に差異が見られた。なお、Z22 及び Z23 については、JIS 法の化学分析法と ICP-AES それぞれの平均値間に差異がないことを確かめた。

鉄： JAERI-Z21 及び Z22 は JIS 法の 2 方法とイオン交換分離・ICP-AES の 3 法による 13 個の分析値の内、d 分析所の結果を除く 12 個の平均値を小数点以下 3 けたの数値に丸めて $0.102 \pm 0.002\%$ 及び $0.144 \pm 0.002\%$ をそれぞれ表示値とした。Z23 は JIS の 2 方法とイオン交換分離・ICP-AES の 3 法による 13 個の平均値を丸めて、 $0.226 \pm 0.004\%$ を表示値とした。3 試料とも、ここに得られた表示値は、JAERI-Z1 ~ Z3, Z11 ~ Z14, NBS SRM 1213 ~ 1215 など既存の標準試料の表示値と整合性が保たれていることを確認した。

ルス加熱－不活性ガス融解－ガスクロマトグラフ法で、水素の定量はインパルス加熱－不活性ガス融解²¹⁾－クロマトグラフ法及び IDMS²²⁾で、炭素の定量は高周波誘導加熱－燃焼－電量法で、窒素の定量はインパルス加熱－ガスクロマトグラフ法でそれぞれ定量した。Z22の窒素含有率はZ20と同様である。²³⁾

5. 表示値の決定

合金成分元素及び不純物元素の表示値は、共同分析結果を基にして原案が作成され、原研の核燃料・炉材料等分析委員会で審議された上、承認されたものである。保証書の写しを Fig.3 に、各元素の表示値、不確かさの範囲及び参考値の一覧表を Table 43 に示す。

各分析所から得られた各元素に対する分析値の中で、異常値と思われるものはその原因が推定出来る場合は再分析を行い、その後、各分析所の平均値を用いて Dixon 及び Grubbs の方法 (JIS Z 8402) を用いて危険率 5% で棄却検定した。

各元素の定量方法は通常複数の方法が用いられている。これらの方法間に差異のないことを分散分析法で確かめた。但し、この方法は全ての元素に適用できないため、合金成分元素に限った。

ISO Guide 35²⁴⁾によれば、表示値（標準値または保証値）の不確かさ (Uncertainty) の範囲は (1) 95% 信頼区間、(2) 2 または 3 シグマ限界、(3) 有効数字のけた数、(4) 標準偏差と測定回数、の方式が示されている。ここでは、(1)の方式に従って示した。但し、この範囲の中には方法自身のばらつきや試料によるばらつきも含まれている。

スズ： JAERI-Z21はJIS法及びAASを含む4方法を用いた11個の分析値の内、a分析所の結果を除く10個の平均値を小数点以下2けたの数値に丸めて $0.03 \pm 0.005\%$ を、Z22はJISの3方法による12個の平均値を丸めて $1.43 \pm 0.02\%$ を、Z23はj分析所の結果 (JIS-3) を除く11個の平均値を丸めて $1.52 \pm 0.01\%$ をそれぞれ表示値とした。Z22の表示値は、JAERI-Z1～Z3, Z11～Z14, NBS SRM 1213～1215など既存の標準試料の表示値と整合性が保たれていることを確認した。Z23の表示値 1.52% は素材板の分析値 1.45% との間に差異が見られた。なお、Z22及びZ23については、JIS法の化学分析法と ICP-AES それぞれの平均値間に差異がないことを確かめた。

鉄： JAERI-Z21 及び Z22 は JIS 法の 2 方法とイオン交換分離・ICP-AES の 3 法による 13 個の分析値の内、d 分析所の結果を除く 12 個の平均値を小数点以下 3 けたの数値に丸めて $0.102 \pm 0.002\%$ 及び $0.144 \pm 0.002\%$ をそれぞれ表示値とした。Z23 は JIS の 2 方法とイオン交換分離・ICP-AES の 3 方法による 13 個の平均値を丸めて、 $0.226 \pm 0.004\%$ を表示値とした。3 試料とも、ここに得られた表示値は、JAERI-Z1～Z3, Z11～Z14, NBS SRM 1213～1215 など既存の標準試料の表示値と整合性が保たれていることを確認した。

ニッケル： JAERI-Z21はJISの2方法とイオン交換分離・ICP-AESの3方法による9個の分析値の内、c及びh分析所の結果を除く7個の平均値0.0005%となるが、ばらつきが大きいので参考値とした。Z22はJISの2方法とイオン交換分離・ICP-AESの3方法による13個の分析値の内、j分析所の結果を除く12個の平均値を小数点以下3けたの数値に丸めて、 $0.050 \pm 0.002\%$ を表示値とした。Z23はJISの2方法とイオン交換分離・ICP-AESの3方法による9個の分析値の内、h分析所の結果を除く8個の平均値0.0010%となるが、ばらつきが大きいので参考値とした。Z22の表示値は、JAERI-Z1～Z3, Z11～Z14, NBS SRM 1213～1215など既存の標準試料の表示値と整合性が保たれていることを確認した。なお、Z22について化学分析法(JIS-1)とICP-AES(JIS-3)それぞれの平均値間に差異がないことを確認した。

クロム： JAERI-Z21はJISの2方法とイオン交換分離・ICP-AESの3方法による13個の平均値を小数点以下3けたの数値に丸めて $0.013 \pm 0.001\%$ を表示値とした。Z22及びZ23はJISの2方法とイオン交換分離・ICP-AESの3方法による13個の分析値の内、j分析所の結果を除く12個の平均値を丸めて $0.096 \pm 0.002\%$ 及び $0.112 \pm 0.002\%$ をそれぞれ表示値とした。3試料ともここに得られた表示値は、JAERI-Z1～Z3, Z11～Z14, NBS SRM 1213～1215など既存の標準試料の表示値と整合性が保たれていることを確認した。

ハフニウム： JAERI-Z21はJISの方法による10個の平均値を有効数字2けたの数値に丸めて 82 ± 3 ppmとなるが、IDMSによる分析値 82 ± 0.8 ppm(3σ)を表示値とした。Z22はJISの方法による10個の分析値の内、a分析所の結果を除く9個の平均値を丸めて 34 ± 2 ppmとなるが、IDMSによる分析値 35 ± 1.4 ppm(3σ)を表示値とした。Z23はJISの方法による10個の分析値の内、e分析所の結果を除く9個の平均値を丸めて 72 ± 2 ppmとなるが、IDMSによる分析値 73 ± 0.6 ppm(3σ)を表示値とした。IDMSは基準分析法(Difinitive method)と考えられること、IDMSによる分析値とJIS法による共同分析値間に差異がないこと、IDMSによる分析値はNBSの同位体希釈スパークイオン源質量分析法(ID-SSMS)による分析値と比較、検討され正確さが実証されていることなどから、これによる値を表示値とした。

チタン： JAERI-Z21及びZ22はJISの2方法、非分離ICP-AES及びICP-MSによる9個の分析値の内、いずれもj分析所の結果を除く8個の平均値を有効数字1けたの数値に丸めて 9 ± 2 ppm及び 3 ± 1 ppmを表示値とした。Z23はJISの2方法、ICP-AES及びICP-MSによる8個の分析値の内、c及びj分析所の結果を除く6個の平均値を丸めて、 6 ± 1 ppmを表示値とした。

マンガン： JAERI-Z21はJISの方法、イオン交換分離・ICP-AES及び非分離ICP-AESの3方法による10個の分析値の内、d分析所の結果を除く9個の平均値を有効数字2けたの数値に丸めて 11 ± 2 ppmを表示値とした。Z22及びZ23はJISの方法、イオン交換分離・ICP-AES及び非分離ICP-AESの3方法による10個の平均値を丸めて、 6 ± 2 ppm及び 17 ± 2 ppm

をそれぞれ表示値とした。

アルミニウム： JAERI-Z21はJISの方法、非分離ICP-AES及びICP-MSの3方法による8個の平均値を有効数字2けたの数値に丸めて $22\pm 1\text{ppm}$ を表示値とした。Z22及びZ23はJISの方法、非分離ICP-AES、ICP-MSの3方法による8個の分析値の内、g分析所の結果を除く7個の平均値を丸めて、 $40\pm 2\text{ppm}$ 及び $42\pm 2\text{ppm}$ をそれぞれ表示値とした。

コバルト： JAERI-Z21, Z22, Z23はJISの方法、イオン交換分離・ICP-AES、同-ICP-MS及び非分離ICP-AESの4方法による10個の分析値から、最大値が 2ppm であること、JISの方法の定量下限が 2ppm 程度であること、ICP-MSによる定量値が 1ppm 以下であることなどを総合的に判断して、3試料とも 2ppm 以下を表示値とした。

銅： JAERI-Z21はJISの方法、イオン交換分離・ICP-AES及び同-ICP-MSの3方法による9個の平均値を有効数字1けたの数値に丸めて $2\pm 1\text{ppm}$ を、Z22は上記の3方法による10個の平均値を丸めて $8\pm 1\text{ppm}$ を、Z23は上記の3方法による10個の分析値の内、c分析所の結果を除く9個の平均値を丸めて、 $8\pm 1\text{ppm}$ をそれぞれ表示値とした。

ケイ素： JAERI-Z21はJISの方法による6個の平均値を丸めて $18\pm 1\text{ppm}$ を、Z22及びZ23はJISの方法による6個の分析値の内、いずれもa分析所の結果を除く5個の平均値を有効数字2けたの数値に丸めて、 $90\pm 2\text{ppm}$ 及び $23\pm 5\text{ppm}$ をそれぞれ表示値とした。

ウラン： JAERI-Z21及びZ23はJISの方法、イオン交換分離・ICP-MS及び非分離ICP-MSの3方法による7個の分析値からJISの方法では定量下限が 0.3ppm であること、ICP-MSの分析値が 0.1ppm 以下であること、IDMSによる分析値 0.03ppm 及び 0.15ppm であることも考慮して、これらを総合的に判断し、 0.1ppm 以下及び 0.2ppm 以下をそれぞれ表示値とした。Z22は上記の3方法による7個の平均値を有効数字2けたの数値に丸めて、 $1.1\pm 0.2\text{ppm}$ を表示値とした。なお、IDMSによる分析値を保証書に付記することにした。

ホウ素： JAERI-Z21, Z22, Z23はJISの方法による5個の分析値がいずれも 0.2ppm 以下であること、IDMSによる分析値が 0.2ppm 近くであることを総合的に判断して、3試料とも 0.2ppm 以下を表示値とした。なお、IDMSによる分析値を保証書に付記することにした。

カドミウム： JAERI-Z21, Z22, Z23はJISの方法、イオン交換分離・ICP-AES、同一GF-AAS、同-ICP-MS、非分離GF-AASの4方法による10個の分析値の最大が 0.05ppm 、最少が 0.002ppm 以下であることを総合的に判断して、いずれの試料も 0.1ppm 以下を表示値とした。

鉛： JAERI-Z21, Z22, Z23 は JIS の方法、イオン交換または抽出分離・ICP-AES、同一 ICP-MS、同一 GF-AAS、非分離 GF-AAS の 5 方法による 10 個の平均値を有効数字 1 けたの数値に丸めて、 $2 \pm 0.2 \text{ ppm}$, $2 \pm 0.5 \text{ ppm}$, $3 \pm 1 \text{ ppm}$ をそれぞれ表示値とした。

タンゲステン： JAERI-Z21, Z22, Z23 はチオシアノ酸吸光光度法（旧 JIS 法）、非分離 ICP-AES, ICP-MS の 3 方法による 5 個の分析値の最大が 9 ppm, ICP-MS による分析値の最大が 2 ppm であることなどを総合的に判断して、いずれの試料も 10 ppm 以下を表示値とした。

6. む　　す　　び

関係機関各氏のご協力により 3 年間の成果として、ジルカロイ分析用標準試料 JAERI-Z21～Z23 及び酸素、窒素定量用標準試料 JAERI-Z20 が完成した。これで第 2 次ジルカロイ分析専門部会で作製した JAERI-Z11～Z18 を含めて、JAERI-Z1～Z3, Z8～Z10 のすべてを更新したことになる。表示値付けの共同分析も新しい方法を駆使して行い、現状における “Best estimate” が得られたと考えられる。ICP-AES の普及に伴って必要となるマトリックス・マッチング用のジルコニウム標準試料 JAERI-Z21 及びハフニウム標準物質 JAERI-Z19 は、今回初めて試作されたものである。これらの標準試料が、日常の核燃料被覆管の生産管理分析や新しい分析方法の研究に活用されることを期待したい。

なお、この専門部会では、タンゲステンの定量方法についても共同実験が行われた。主として方法の審議であったので、付録として、チオシアノ酸抽出吸光光度法によるジルカロイ中のタンゲステンの定量方法（動燃・住金・コベルコから提案）、ICP-AES によるジルカロイ中のタンゲステンの定量方法（原研から提案）及び共同実験結果とそのまとめを記載した。更に、今回作成した JAERI-Z20～Z23 試料の位置付けを明確にする意味で、原研並びに NIST において、独立に作製されたジルコニウム関係標準試料の化学組成の一覧表を付録として加えた。

鉛： JAERI-Z21, Z22, Z23 は JIS の方法、イオン交換または抽出分離・ICP-AES、同一 ICP-MS、同一 GF-AAS、非分離 GF-AAS の 5 方法による 10 個の平均値を有効数字 1 けたの数値に丸めて、 2 ± 0.2 ppm, 2 ± 0.5 ppm, 3 ± 1 ppm をそれぞれ表示値とした。

タンゲステン： JAERI-Z21, Z22, Z23 はチオシアノ酸吸光光度法（旧 JIS 法）、非分離 ICP-AES, ICP-MS の 3 方法による 5 個の分析値の最大が 9 ppm, ICP-MS による分析値の最大が 2 ppm であることなどを総合的に判断して、いずれの試料も 10 ppm 以下を表示値とした。

6. む　　す　　び

関係機関各氏のご協力により 3 年間の成果として、ジルカロイ分析用標準試料 JAERI-Z21～Z23 及び酸素、窒素定量用標準試料 JAERI-Z20 が完成した。これで第 2 次ジルカロイ分析専門部会で作製した JAERI-Z11～Z18 を含めて、JAERI-Z1～Z3, Z8～Z10 のすべてを更新したことになる。表示値付けの共同分析も新しい方法を駆使して行い、現状における “Best estimate” が得られたと考えられる。ICP-AES の普及に伴って必要となるマトリックス・マッチング用のジルコニウム標準試料 JAERI-Z21 及びハフニウム標準物質 JAERI-Z19 は、今回初めて試作されたものである。これらの標準試料が、日常の核燃料被覆管の生産管理分析や新しい分析方法の研究に活用されることを期待したい。

なお、この専門部会では、タンゲステンの定量方法についても共同実験が行われた。主として方法の審議であったので、付録として、チオシアノ酸抽出吸光光度法によるジルカロイ中のタンゲステンの定量方法（動燃・住金・コベルコから提案）、ICP-AES によるジルカロイ中のタンゲステンの定量方法（原研から提案）及び共同実験結果とそのまとめを記載した。更に、今回作成した JAERI-Z20～Z23 試料の位置付けを明確にする意味で、原研並びに NIST において、独立に作製されたジルコニウム関係標準試料の化学組成の一覧表を付録として加えた。

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-Z11～Z16 の成分表示値の決定”，JAERI-M 85-038 (1985).
- 3) 同上：“ジルコニウム及びジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z11～Z18 の製作”，JAERI-M 83-241 (1984).
- 4) Robert Alvarez: Fresenius Z. Anal. Chem., (1986) 324: 376-383.
- 5) BCR Certified Reference Materials Catalogue (1988).
- 6) ISO Guide 30 (1981), "Terms and definitions used in connection with reference materials".
- 7) 高島教一郎, 田村修三, 星野 昭: 第50回分析化学討論会講演要旨集 P. 181 (1989).
- 8) 高島教一郎, 田村修三, 渡部和男, 大内 操, 磯 修一, 伊藤光雄, 武石秀世, 樋田行雄, 田村公子, 加藤金治, 星野 昭: “ハフニウム標準物質 JAERI-Z19 の製作”, JAERI-M 88-116 (1988).
- 9) 核燃料・炉材料等分析委員会：“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” JAERI-M 85-194 (1985).
- 10) Shuzo Tamura and Kimiko Tamura: "Progress Report Department of Chemistry", JAERI-M 85-213 (1985) P. 71.
- 11) 核燃料・炉材料等分析委員会：“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).
- 12) 河村恒夫, 今北 肇, 三木昭男, 諸岡練平: 分析化学会第37年会講演要旨集, P. 1077 (1989).
- 13) 高島教一郎, 加藤金治: 分析化学, 39, 533 (1990).
- 14) Shen Kay Luo and Fu Chung Chang: Spectrochim. Acta, 45B, 527 (1990).
- 15) Shuzo Tamura, Yukio Toida and Kimiko Tamura: "Progress Report Department of Chemistry", JAERI-M 89-058 (1989) P. 17.
- 16) Takeo Adachi: Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 802 (1982).
- 17) 札川紀子, 日置昭治, 久保田正明, 川瀬 晃: 分析化学会第37年会講演要旨集, P. 265 (1988).
- 18) 札川紀子, 日置昭治, 久保田正明, 川瀬 晃: 同上, P. 266 (1988).
- 19) Lu Shang Jing and Ramon M. Barnes: Applied Spectroscopy, 38, 284 (1984).
- 20) 高島教一郎, 樋田行雄, 田村修三, 加藤金治, 星野 昭: 分析化学会第38年会講演要旨集,

P. 579 (1989).

- 21) K. Watanabe, M. Ouchi and K. Gunji : Fresenius Z. Anal. Chem., (1986)
323 : 225-227.
- 22) 核燃料・炉材料等分析委員会：“ジルコニウム合金中の炭素の定量”，JAERI-M 83-035 (1983).
- 23) 同上：“酸素，窒素定量用ジルカロイ-2 標準試料 JAERI-Z20 の作製，JAERI-M 90-026 (1990).
- 24) ISO Guide 35 (1989), "Certification of reference materials-General and statistical principles". 2nd edition.

Table 1 Instruments and operating conditions (XRF) used
in homogeneity tests

X-ray fluorescence spectrometer: Shimadzu Vf-320 wavelength scanning type
X-ray tube: Machlett, OEG-76H type (max. 3kW) target material: Rhodium
Tube voltage and tube current: 40kV, 50mA
Analyzing crystal: Lithium fluoride (200)
Atmosphere: Vacuum
Detector: Scintillation counter
Sample holder, Mask: Titanium I.D. 28 mm
Analytical lines: Sn K_α(2θ=14.03), Fe K_α(2θ=57.51)
Ni K_α(2θ=48.63), Cr K_α(2θ=69.31)
Integration period: 40 sec. for Sn, Fe, Ni
80 sec. for Cr

Table 2 Homogeneity test of raw materials for JAERI-Z21 to Z23
by XRF spectrometry using JAERI-Z11 to Z14 as a reference

		<u>(% Sn, Fe, Ni, Cr)</u>		
Elements		<u>Raw material for JAERI-Z21 (zirconium)</u>		
		<u>Top</u>	<u>Middle</u>	<u>Bottom</u>
Iron	Rod A	0.106	0.106	0.107
	Rod B	0.107	0.106	0.108
Chromium	Rod A	0.017	0.017	0.017
	Rod B	0.017	0.016	0.016

Elements		<u>Raw material for JAERI-Z22 (zircaloy-2)</u>	
		<u>Piece A</u>	<u>Piece B</u>
Tin		1.43	1.42
Iron		0.152	0.148
Nickel		0.052	0.050
Chromium		0.103	0.102

Elements		<u>Raw material for JAERI-Z23 (zircaloy-4)</u>		
		<u>Top</u>	<u>Middle</u>	<u>Bottom</u>
Tin		1.35	1.46	1.46
Iron		0.225	0.228	0.231
Chromium		0.117	0.115	0.118

Table 3 Homogeneity test of the chip sample of JAERI-Z21 to Z23

JAERI-Z21				
Piece No.	Tin	Iron	Nickel	Chromium
1)	0.026%	0.1004%	—	0.0128%
2)	0.026	0.1012	—	0.0150
3)	0.027	0.1045	—	0.0148
4)	0.026	0.1055	—	0.0150
5)	0.026	0.1032	—	0.0159
6)	0.026	0.1001	—	0.0146
7)	0.027	0.1048	—	0.0163
8)	0.027	0.1035	—	0.0135
Av.	0.026%	0.1029%	—	0.0149%
Std.dev.	0.0005	0.00208		0.00094
RSD%	1.9	2.0		6.3
n	8	8		8

JAERI-Z22				
Piece No.	Tin	Iron	Nickel	Chromium
1)	1.426%	0.1426%	0.0483%	0.0997%
2)	1.422	0.1406	0.0489	0.0984
3)	1.433	0.1428	0.0488	0.0987
4)	1.417	0.1433	0.0494	0.0950
5)	1.430	0.1472	0.0496	0.0964
6)	1.424	0.1458	0.0490	0.0978
7)	1.421	0.1453	0.0492	0.1018
8)	1.424	0.1456	0.0487	0.0967
9)	1.425	0.1451	0.0498	—
Av.	1.424%	0.1442%	0.0491%	0.0981%
Std. dev.	0.0047	0.0021	0.0005	0.0021
RSD%	0.33	1.5	1.0	2.1
n	9	9	9	8

Table 3 Homogeneity test of the chip sample of JAERI-Z21 to Z23 (Continued)

JAERI-Z23				
Piece No.	Tin	Iron	Nickel	Chromium
1)	—	0.2246	—	0.1179
2)	1.503	0.2238	—	0.1125
3)	1.346	0.2245	—	0.1155
4)	1.489	0.2217	—	0.1133
5)	1.430	0.2253	—	0.1172
6)	1.338	0.2201	—	0.1141
7)	1.512	0.2252	—	0.1103
8)	1.425	0.2250	—	0.1188
9)	1.517	0.2294	—	0.1173
10)	1.492	0.2219	—	0.1086
11)	1.508	0.2266	—	0.1121
12)	1.326	0.2267	—	0.1159
13)	1.485	0.2222	—	0.1086
Av.	1.448	0.2247	—	0.1140
Std.dev.	0.0730	0.0025	—	0.0034
RSD%	5.0	1.1	—	3.0
n	12	13	—	13

Table 4 Homogeneity test of JAERI-Z21 to Z23

Sample No.	JAERI-Z21				JAERI-Z23			
	Sn	Fe	Cr	HF	Mn	Sn	Fe	Cr
1	0.053	0.104	0.018	93	13	1.59	0.240	0.118
2	0.051	0.104	0.017	90	12	1.57	0.236	0.116
3	0.056	0.104	0.017	89	12	1.57	0.234	0.113
4	0.049	0.104	0.017	93	13	1.58	0.237	0.115
5	0.055	0.104	0.018	91	13	1.58	0.236	0.115
6	0.046	0.104	0.017	92	12	1.60	0.239	0.115
7	0.048	0.104	0.017	92	12	1.57	0.237	0.114
8	0.053	0.104	0.017	90	12	1.59	0.238	0.115
9	0.054	0.104	0.018	93	13	1.57	0.236	0.114
10	0.056	0.104	0.017	92	13	1.59	0.237	0.115
Av.	0.052	0.104	0.018	92	13	1.58	0.237	0.115
Std.dev.	0.0031	0.0002	0.0002	1.4	0.38	0.011	0.0017	0.0013
SRD%	6.0	0.2	1.1	1.5	2.9	0.7	0.7	1.1
n	10	10	10	10	10	10	10	10

By ICP-AES using Z11~Z15 as a reference. Sample taken 0.50g.

Table 4 Homogeneity test of JAERI-Z21 to Z23 (Continued)

Sample No.	JAERI-Z22							
	Sn	Fe	Ni	Cr	Hf	Mn	Ti	Cu
					%	ppm		
1	1.46	0.149	0.052	0.102	40	6	4	13
2	1.45	0.149	0.052	0.102	42	6	3	15
3	1.44	0.148	0.052	0.101	40	6	3	14
4	1.46	0.150	0.053	0.102	43	6	3	17
5	1.46	0.150	0.053	0.102	44	6	4	17
6	1.42	0.148	0.052	0.100	42	5	3	16
7	1.45	0.150	0.054	0.102	47	6	3	19
8	1.42	0.148	0.052	0.100	45	6	3	14
9	1.44	0.149	0.052	0.101	44	6	3	16
10	1.45	0.149	0.052	0.102	44	6	4	16
Av.	1.44	0.149	0.052	0.101	43	6	3	16
Std.dev.	0.015	0.0008	0.0007	0.0008	2.2	0.32	0.48	1.8
SRD%	1.0	0.54	1.3	0.79	5.1	5.3	16	11
n	10	10	10	10	10	10	10	10

By ICP-AES using Z11 to Z16 as a reference. Sample taken 0.5g

Table 5 Certified values for various elements in reference samples

Element	Certified values (% by weight)	
	NBS SRM 360b	JAERI-Z8
Tin	1.55 ± 0.03	1.46
Iron	0.21 ± 0.01	0.149
Nickel	0.0025 ± 0.0010	0.054
Chromium	0.10 ± 0.01	0.095
Hafnium	0.008 ± 0.001	—
Aluminum	0.004 ± 0.002	(0.006)
Copper	0.002 ± 0.001	(0.0015)
Manganese	0.0010 ± 0.0005	—
Titanium	0.002 ± 0.001	(<0.002)
Silicon	(0.006)	(0.002)
Boron	<0.0005	—
Cadmium	<0.0001	—
Uranium	(<0.0002)	—
Cobalt	<0.001	—
Tungsten	<0.005	—

Figures in parenthesis are not certified values but are given as additional information.

Table 6 Analytical values for various elements in JAERI-Z8
and NBS SRM 360b by cooperative works

Elements	Analytical values(% or ppm by weight)	
	NBS SRM 360b	JAERI-Z8
Tin	1.54 %	1.46 %
Iron	0.211	0.149
Nickel	0.0027	0.054
Chromium	0.105	0.094
Hafnium	80 ppm	63 ppm
Aluminum	63	66
Copper	10	15
Cobalt	—	1.8
Manganese	8	14
Titanium	10	4
Silicon	72	22
Boron	0.31	0.03
Cadmium	—	—
Uranium	1.1	—

Table 7 Results of cooperative analysis for tin in JAERI-Z21 to Z23,
Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods (% Sn)									
	JIS-1					JIS-2				
c	e	j	f	a	b	c	d	g	h	i
JAERI	0.033	—	0.032	0.022	0.050	0.023	0.028	0.032	0.028	0.027*
-Z21	0.034	—	0.035	0.020	0.056	0.027	0.028	0.024	0.032	0.026*
	0.032	—	0.035	0.022	0.073	0.026	0.029	0.024	0.031	0.027*
JAERI	1.432	1.444	1.427	1.446	1.422	1.425	1.457	1.420	1.410	1.401
-Z22	1.428	1.441	1.433	1.430	1.425	1.433	1.463	1.427	1.423	1.406
	1.419	1.453	1.439	1.439	1.437	1.427	1.445	1.433	1.410	1.385
JAERI	1.510	1.529	1.515	1.529	1.531	1.522	1.531	1.507	1.514	1.501
-Z23	1.513	1.532	1.514	1.532	1.516	1.505	1.550	1.516	1.528	1.532
	1.519	1.531	1.519	1.531	1.519	1.518	1.516	1.525	1.523	1.512
Reference Sample										
JAERI	1.456	1.462	1.454	1.476	1.496	1.458	1.444	1.442	1.459	1.444
-Z8	1.459	1.459	1.458	1.469	1.480	1.458	1.440	1.442	1.459	1.445
	1.459	1.459	1.458	1.469	1.480	1.458	1.440	1.442	1.459	1.445
NBS SRM	1.547	1.550	1.528	1.550	1.559	1.517	1.528	1.517	1.529	1.540
360b	1.562	1.547	1.525	1.531	1.565	1.523	1.547	1.531	1.535	1.538
	1.558	1.551	1.524	1.521	1.553	1.518	1.513	1.513	1.542	1.545

Method used ; JIS-1: iodate titration after reduction with aluminum, JIS-2:8-Quinolinol extraction photometry, JIS-3:ICP-AES, *:GF-AAS.

Table 8 Summary of analytical results for tin in JAERI-Z21 to Z23,
Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample (% Sn)	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	0.02 ₈	1.43 ₀	1.52 ₂	1.45 ₇	1.53 ₈
Std.dev.	0.005	0.0177	0.0135	0.0149	0.0167
RSD%	18	1.2	0.89	1.0	1.1
R	0.02	0.078	0.059	0.062	0.056
Xmax.	0.04	1.463	1.560	1.496	1.569
Xmin.	0.02	1.385	1.501	1.434	1.513
Number of lab.	10	12	12	12	12
Number of data	30	36	36	36	36
Certified values				1.46	1.55
Uncertainty				—	±0.03

Table 9 Results of cooperative analysis for iron in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods										ICP-1 (% Fe)		
	JIS-1					JIS-3							
	a	c	e	j	b	c	d	f	g	h	i	j	j
JAERI -Z21	0.098	0.107	0.100	0.101	0.100	0.101	0.091	0.102	0.104	0.100	0.102	0.106	
	0.099	0.104	0.102	0.101	0.101	0.101	0.092	0.103	0.104	0.102	0.101	0.106	
	0.099	0.104	0.103	0.101	0.103	0.101	0.091	0.103	0.106	0.101	0.099	0.101	
JAERI -Z22	0.140	0.144	0.143	0.144	0.144	0.146	0.133	0.146	0.145	0.141	0.142	0.146	
	0.140	0.143	0.145	0.143	0.144	0.146	0.134	0.146	0.148	0.142	0.143	0.148	
	0.140	0.145	0.145	0.144	0.144	0.147	0.134	0.145	0.150	0.142	0.143	0.144	
JAERI -Z23	0.220	0.227	0.224	0.222	0.226	0.233	0.216	0.227	0.226	0.218	0.225	0.236	
	0.219	0.226	0.228	0.223	0.228	0.234	0.219	0.226	0.234	0.219	0.225	0.232	
	0.220	0.228	0.228	0.224	0.226	0.233	0.219	0.227	0.236	0.216	0.225	0.233	
Reference Sample ^e													
JAERI -Z8	0.152	0.150	0.147	0.147	0.152	0.153	0.139	0.151	0.151	0.147	0.151	0.153	
	0.151	0.151	0.149	0.150	0.150	0.153	0.143	0.151	0.152	0.148	0.150	0.152	
NBS SRM 360b	0.151	0.149	0.149	0.148	0.148	0.153	0.139	0.151	0.153	0.149	0.147	0.149	
	0.205	0.215	0.212	0.208	0.206	0.220	0.202	0.216	0.213	0.206	0.209	0.219	
	0.206	0.215	0.215	0.211	0.209	0.218	0.208	0.214	0.215	0.204	0.210	0.216	
	0.205	0.216	0.212	0.210	0.212	0.217	0.204	0.211	0.220	0.204	0.210	0.214	

Method used; JIS-1:1, 10-Phenanthroline photometry, JIS-3:ICP-AES, ICP-1:ICP-AES after separation by ion exchange.

Table 10 Summary of analytical results for iron in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	(% Fe)				
	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	0.100 ₉	0.143 ₁	0.225 ₇	0.149 ₁	0.211 ₃
Std.dev.	0.0036	0.0036	0.0056	0.0033	0.0050
RSD%	3.6	2.5	2.5	2.2	2.4
R	0.0161	0.0169	0.0205	0.0146	0.0185
Xmax.	0.1067	0.1501	0.2363	0.1532	0.2201
Xmin.	0.0906	0.1332	0.2158	0.1386	0.2016
Number of lab.	12	12	12	12	12
Number of data	36	36	36	36	36
Certified values				0.149	0.21
Uncertainty				—	±0.01

Table II Results of cooperative analysis for nickel in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	JIS-1						Methods						(% Ni)	
	a	c	e	f	j	b	c	d	g	h	i	j	ICP-1	
JAERI	.0004	.0002	—	.0005	.0004	—	.0006	.0004	—	.0013	.0005*	—	.0005	
-Z21	.0004	.0002	—	.0005	.0005	—	.0005	.0004	—	.0013	.0005*	—	.0004	
	.0004	.0002	—	.0004	.0006	—	.0005	.0004	—	.0014	.0004*	—	.0004	
JAERI	.0497	.0515	.0507	.0495	.0490	.0492	.0513	.0483	.0498	.0473	.0483	.0512	.0415	
-Z22	.0496	.0489	.0505	.0484	.0495	.0490	.0512	.0495	.0491	.0477	.0487	.0513	.0434	
	.0497	.0505	.0508	.0496	.0486	.0486	.0510	.0490	.0495	.0476	.0493	.0509	.0425	
JAERI	.0011	.0007	—	.0010	.0011	—	.0011	.0009	.0013	.0021	.0012*	—	.0013	
-Z23	.0010	.0006	—	.0009	.0011	—	.0012	.0008	.0014	.0023	.0011*	—	.0010	
	.0010	.0007	—	.0010	.0011	—	.0010	.0009	.0011	.0018	.0012*	—	.0009	
Reference Sample														
JAERI	.0537	.0545	.0552	.0536	.0536	.0533	.0556	.0522	.0535	.0532	.0538	.0571	.0508	
-Z8	.0538	.0535	.0548	.0542	.0530	.0534	.0546	.0537	.0539	.0521	.0536	.0548	.0493	
	.0540	.0551	.0548	.0546	.0519	.0527	.0551	.0541	.0539	.0533	.0535	.0534	.0457	
NBS SRM	.0026	.0025	—	—	.0029	.0021	.0030	.0022	.0031	.0039	.0025	—	.0029	
360b	.0026	.0029	—	—	.0027	.0021	.0030	.0022	.0033	.0036	.0024	—	.0026	
	.0026	.0025	—	—	.0028	.0020	.0029	.0022	.0026	.0037	.0024	—	.0026	

Method used; JIS-1:Dimethylglyoxime extraction photometry, JIS-3:ICP-AES, ICP-1:ICP-AES
after separation by ion exchange. *: GF-AAS

Table 12 Summary of analytical results for nickel in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	0.0005	0.0496	0.0011	0.0539	0.0027
Std.dev.	0.0003	0.0011	0.0004	0.0010	0.0005
RSD%	—	5.5	—	1.9	—
R	0.0012	0.0042	0.0017	0.0052	0.0019
Xmax.	0.0014	0.0515	0.0023	0.0571	0.0039
Xmin.	0.0002	0.0473	0.0006	0.0519	0.0020
Number of lab.	8	12	9	12	9
Number of data	24	36	27	36	27
Certified values				0.054	0.0025
Uncertainty				—	±0.0010

Table 13 Results of cooperative analysis for chromium in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods										(% Cr)		
	JIS-1					JIS-2							
	a	c	e	j	b	c	d	f	g	h	i	j	j
JAERI	.0136	.0136	.0144	.0143	.0125	.0132	.0108	.0144	.0148	.0145	.0123	.0146	.0130
-Z21	.0137	.0124	.0146	.0146	.0125	.0132	.0108	.0134	.0144	.0131	.0124	.0143	.0124
	.0134	.0131	.0145	.0143	.0124	.0134	.0106	.0139	.0143	.0138	.0121	.0144	.0136
JAERI	.0955	.0962	.0963	.0928	.0944	.0995	.0940	.0974	.0973	.0942	.0950	.1011	.0790
-Z22	.0944	.0968	.0973	.0954	.0946	.0993	.0926	.0957	.0971	.0945	.0956	.1026	.084
	.0947	.0951	.0986	.0966	.0941	.0997	.0917	.0960	.0982	.0946	.0963	.0973	.0852
JAERI	.1091	.1102	.1126	.1033	.1093	.1161	.1094	.1126	.1167	.1127	.1125	.1200	.1007
-Z23	.1091	.1109	.1106	.1062	.1102	.1165	.1093	.1117	.1142	.1132	.1118	.1047	.0988
	.1091	.1131	.1147	.1093	.1094	.1158	.1074	.1122	.1154	.1107	.1126	.1212	.0989
Reference Sample													
JAERI	.0940	.0952	.0938	.0905	.0918	.0967	.0921	.0951	.0978	.0941	.0925	.1021	.0881
-Z8	.0956	.0944	.0953	.0907	.0923	.0957	.0899	.0941	.0969	.0945	.0937	.0983	.0904
	.0944	.0954	.0953	.0939	.0917	.0966	.0900	.0948	.0966	.0938	.0938	.0968	.0833
NBS SRM	.1036	.1058	.1060	.1018	.1028	.1074	.1017	.1034	.1084	.1052	.1047	.1125	.0982
360b	.1038	.1066	.1059	.1016	.1033	.1047	.1014	.1051	.1066	.1041	.1043	.1123	.0987
	.1043	.1026	.1062	.1039	.1018	.1028	.1003	.1035	.1074	.1038	.1044	.1101	.0902

Method used ; JIS-1: Diphenylcarbazide photometry, JIS-2: ICP-AES, ICP-1: ICP-AES after separation by ion exchange.

Table 14 Summary of analytical results for chromium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	0.013 ₄	0.096 ₂	0.111 ₈	0.094 ₅	0.104 ₈
Std.dev.	0.0011	0.0023	0.0038	0.0025	0.0028
RSD%	8.2	2.4	3.4	2.6	2.7
R	0.0042	0.0109	0.0179	0.0122	0.0122
Xmax.	0.0148	0.1026	0.1212	0.1021	0.1125
Xmin.	0.0106	0.0917	0.1033	0.0899	0.1003
Number of lab.	12	12	12	12	12
Number of data	36	36	36	36	36
Certified values				0.095	0.10
Uncertainty				—	±0.01

Table 15 Results of cooperative analysis for hafnium in
JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods										(ppm Hf)	
	JIS-1											
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j		
JAERI -Z21	96	81	83	86	81	80	82	80	83	80		
	92	81	84	84	79	81	80	77	84	82		
	80	81	83	86	81	80	83	75	82	78		
JAERI -Z22	34	33	35	37	35	37	36	32	32	33		
	42	34	35	35	39	35	33	31	34	34		
	44	34	36	37	32	34	37	29	36	31		
JAERI -Z23	75	71	73	74	66	69	74	74	74	74		
	69	71	73	71	60	71	72	72	70	74		
	67	70	73	75	66	70	75	71	73	72		
Reference Sample												
JAERI -Z8	78	61	62	64	—	94	—	61	61	62		
	72	61	62	62	—	61	—	58	63	63		
	76	59	63	64	—	59	—	59	64	62		
NBS SRM 360b	81	77	81	84	79	79	81	82	80	78		
	81	78	82	80	78	77	82	82	81	79		
	82	76	80	81	80	77	81	80	80	79		

Method used ; JIS-1 : ICP-AES.

Table 16 Analytical results for hafnium in JAERI-Z21 to Z23 and
NBS SRM 360b by IDMS at JAERI*

	JAERI CRMs			(ppm Hf)
	JAERI CRMs			NBS SRM
	Z21	Z22	Z23	360b
1)*	82.1 ± 0.10	35.2 ± 0.26	73.1 ± 0.10	79.6 ± 0.10
2)*	82.6 ± 0.15	35.6 ± 0.17	72.6 ± 0.20	80.3 ± 0.10
3)*	82.5 ± 0.35	36.1 ± 0.17	73.0 ± 0.10	78.5 ± 0.26
4)*	82.3 ± 0.42	34.8 ± 0.06	72.9 ± 0.06	79.0 ± 0.21
5)*	82.0 ± 0.53	35.4 ± 0.17	72.7 ± 0.17	79.2 ± 0.45
mean	82.30 ± 0.25	35.42 ± 0.48	72.86 ± 0.21	79.32 ± 0.68

* Surface ionization mass spectrometry. Independent analytical run. Each run contains 8 to 10 peak sets of $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ isotope ratios. Each result is the average value obtained by using these three isotope ratios altered.

Table 17 Summary of analytical results for hafnium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	82.2	34.9	71.3	72.1	63.4
Std.dev.	4.0	3.1	3.3	2.1	5.0
RSD%	4.9	8.9	4.6	2.9	7.9
R	21	15	15	8	20
Xmax.	96	44	75	75	78
Xmin.	75	29	60	67	58
Number of lab.	10	10	10	9	8
Number of data	30	30	30	27	24
Certified values				—	0.008%
Uncertainty				—	±0.001

Table 18 Results of cooperative analysis for titanium in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods								(ppm Ti)
	JIS-1 a	b	JIS-ICP f h		c	d	g	j	ICP-MS i
JAERI -Z21	12	9	9	9	7	8	9	14	9
	7	9	7	8	9	7	8	16	8
	11	9	9	9	7	8	10	14	8
JAERI -Z22	<5	2	4	2	<1	2	2	5	4
	<5	3	3	2	<1	3	3	6	2
	<5	2	3	2	<1	2	3	4	2
JAERI -Z23	<5	6	5	6	4	6	6	10	6
	<5	7	7	6	4	6	5	11	6
	<5	7	7	6	4	7	7	9	6
Reference Sample									
JAERI -Z8	8	3	3	3	<1	3	3	5	2
	7	3	4	3	<1	4	4	6	2
	7	3	4	3	<1	4	3	4	2
NBS SRM 360b	9	10	7	9	8	9	11	13	10
	11	10	7	9	8	9	10	14	10
	13	10	8	9	8	9	10	12	10

Method used ; JIS-1:Diantipirylmethane photometry, JIS-ICP:ICP-AES
after separation by ion exchange, ICP-AES, ICP-MS.

Table 19 Summary of analytical results for titanium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	8.8	3.0	6.4	3.9	9.7
Std.dev.	3.1	1.1	1.7	1.6	1.7
RSD%	35	37	26	41	18
R	13	4	7	6	7
Xmax.	16	6	11	8	14
Xmin.	3	2	4	2	7
Number of lab.	8	7	8	8	9
Number of data	24	21	24	24	27
Certified values				(<0.002%)	0.002%
Uncertainty				-	±0.001

Table 20 Results of cooperative analysis for manganese in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods										(ppm Mn)	
	JIS-1			ICP-1		ICP-AES						
	a	e	f	b	h	c	d	g	i	j		
JAERI	11	10	12	11	11	11	11	10	10	10		
-Z21	11	11	10	12	11	12	13	12	9	8		
	11	11	10	11	11	11	14	11	9	8		
JAERI	5	6	6	6	6	7	4	5	4	5		
-Z22	5	6	6	6	6	7	5	6	4	4		
	5	6	5	5	6	7	7	6	4	4		
JAERI	17	18	17	16	17	19	15	17	16	16		
-Z23	15	17	17	17	17	18	19	18	15	15		
	16	16	16	17	17	17	22	17	15	15		
Reference Sample												
JAERI	14	—	14	14	14	16	13	14	12	13		
-Z8	14	—	14	14	14	15	16	15	12	12		
	14	—	14	14	14	15	17	14	12	11		
NBS SRM	9	—	10	8	8	9	7	9	7	8		
360b	8	—	9	9	8	9	8	10	7	9		
	8	—	9	8	8	9	10	9	7	8		

Method used; JIS-1: ASS after separation by ion exchange, ICP-1:ICP-AES
after separation by ion exchange, ICP-AES.

Table 21 Summary of analytical results for manganese in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	(ppm Mn)				
	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	10.8	5.5	16.8	13.9	8.4
Std.dev.	1.3	1.0	1.5	1.3	0.9
RSD%	12	18	8.9	9.4	11
R	6	3	7	6	3
Xmax.	14	7	22	17	10
Xmin.	8	4	15	11	7
Number of lab.	10	10	10	9	9
Number of data	30	30	30	27	27
Certified values				—	0.0010%
Uncertainty				—	±0.0005

Table 22 Results of cooperative analysis for aluminum in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods								(ppm Al)
	JIS-2						ICP-MS	ICP-AES	
	a	b	c	f	g	h	i	a	
JAERI	23	19	24	21	18	22	24	20	
-Z21	22	20	23	22	23	21	23	21	
	23	23	22	23	21	23	22	21	
JAERI	58	40	38	38	34	42	43	39	
-Z22	40	42	40	38	30	41	40	39	
	40	42	40	39	38	39	41	40	
JAERI	41	41	41	42	35	40	42	41	
-Z23	42	40	40	42	31	43	45	42	
	40	44	41	42	39	40	42	41	
Reference Sample									
JAERI	67	64	69	64	59	68	64	71	
-Z8	68	64	65	64	55	68	69	71	
	67	65	65	65	64	67	67	70	
NBS SRM	63	65	67	63	55	61	65	65	
360b	63	67	64	64	51	63	63	65	
	63	67	62	64	60	63	67	65	

Method used; JIS-2: ICP-AES after separation by ion exchange, ICP-MS: ICP-MS after separation by ion exchange, ICP-AES.

Table 23 Summary of analytical results for aluminum in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	(ppm Al)				
	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	21.8	39.2	40.7	65.8	63.3
Std.dev.	1.5	2.9	2.8	3.6	3.7
RSD%	6.9	7.4	6.9	5.5	5.8
R	6	13	14	16	16
Xmax.	24	43	45	71	67
Xmin.	18	30	31	55	51
Number of lab.	8	7	8	8	8
Number of data	24	21	24	24	24
Certified values				(0.006%)	0.004%
Uncertainty				-	±0.002

Table 24 Results of cooperative analysis for cobalt in
JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods										(ppm Co)	
	JIS-1				JIS-2		Chemical separation					
	a	b	c	f	e	h	j	d	i	g		
JAERI	<2	<2	<1	1.1	0.6	<1	0.5	0.26	0.26	<1		
-Z21	<2	<2	<1	1.2	0.6	<1	0.4	0.25	0.24	<1		
	<2	<2	<1	1.2	0.6	<1	0.4	—	0.30	<1		
JAERI	<2	<2	1	1.3	0.3	2	0.8	0.48	0.68	<1		
-Z22	<2	<2	<1	1.4	0.2	2	1.0	0.54	0.58	<1		
	<2	<2	1	1.4	0.2	2	1.0	—	0.59	<1		
JAERI	<2	<2	<1	1.5	0.8	2	1.1	0.70	0.71	1		
-Z23	<2	<2	<1	1.5	0.7	2	0.8	0.69	0.69	2		
	<2	<2	<1	1.6	0.5	1	1.1	—	0.73	<1		
Reference Sample												
JAERI	2	<2	2	1.9	1	3	1.8	1.5	1.4	1		
-Z8	2	<2	1	2.0	2	2	1.8	1.5	1.3	2		
	2	<2	2	2.0	2	3	1.9	—	1.5	1		
NBS SRM	<2	<2	<1	1.4	1	1	0.9	0.63	0.69	<1		
360b	<2	<2	<1	1.4	1	1	0.9	—	0.62	<1		
	<2	<2	<1	1.5	1	1	0.8	—	0.73	<1		

Method used; JIS-1: AAS after separation by ion exchange, JIS-2: AAS after separation by solvent extraction, ICP-AES-1, ICP-MS: ICP-AES, ICP-MS after separation by ion exchange, ICP-AES.

Table 25 Summary of analytical results for cobalt in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	(ppm Co)				
	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	<2	<2	<2	1.8 ₂	<2
Std.dev.	—	—	—	0.53	—
RSD%	—	—	—	29	—
R	—	—	—	1.7	—
Xmax.	—	—	—	3	—
Xmin.	—	—	—	1.3	—
Number of lab.	9	9	9	9	9
Number of data	27	27	27	27	27
Certified values				—	<0.001%
Uncertainty				—	—

Table 26 Results of cooperative analysis for copper in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods										(ppm Cu)
	a	c	g	h	e	b	f	j	d	i	
JAERI	2	3	<1	2	2	3	2	3	2.6	1	
-Z21	2	4	<1	2	2	3	2	2	2.7	1	
	2	4	(<1)	2	2	4	2	3	—	1	
JAERI	8	9	6	8	8	9	9	8	8.2	7	
-Z22	7	10	6	8	8	9	8	9	7.6	7	
	6	10	8	8	8	9	8	8	—	8	
JAERI	7	11	6	8	8	8	8	9	7.6	6	
-Z23	7	11	6	7	8	9	7	8	7.9	6	
	9	11	8	8	8	9	7	9	—	7	
Reference Sample											
JAERI	11	16	14	13	15	16	16	17	16	14	
-Z8	11	16	15	13	15	17	16	16	15	15	
	11	16	16	14	16	15	16	16	—	15	
NBS SRM	9	10	9	10	9	11	11	12	10	7	
360b	9	10	9	10	9	11	10	12	—	8	
	10	11	11	10	11	11	12	11	—	9	

Method used; JIS-1:AAS after separation by ion exchange, JIS-2:AAS after separation by solvent extraction, ICP-AES and ICP-MS: After separation by ion exchange.

Table 27 Summary of analytical results for copper in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	2.4	8.0	8.0	14.9	10.2
Std.dev.	0.9	1.1	1.4	1.7	1.2
RSD%	38	14	18	11	12
R	3	4	5	6	5
Xmax.	4	10	11	17	12
Xmin.	1	6	6	11	7
Number of lab.	8	9	9	9	9
Number of data	24	27	27	27	27
Certified values				0.0015%	0.002%
Uncertainty				--	±0.001

Table 28 Results of cooperative analysis for silicon in
JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Method						(ppm Si)	
	JIS-1							
	a	b	c	f	h	i		
JAERI	17	18	18	19	19	18		
-Z21	17	18	18	18	19	18		
	17	17	18	18	19	18		
JAERI	83	88	90	91	90	91		
-Z22	84	90	91	88	89	91		
	83	87	92	87	90	90		
JAERI	41	24	19	22	24	27		
-Z23	41	25	15	21	23	28		
	39	23	18	20	24	26		
Reference Sample								
JAERI	25	21	18	20	21	24		
-Z8	25	23	19	20	21	24		
	25	22	19	20	21	23		
NBS SRM	72	71	69	70	72	75		
360b	71	74	69	70	73	77		
	69	70	70	70	73	75		

Method used; JIS-1: Molybdenum blue photometry.

Table 29 Summary of analytical results for silicon in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample		(ppm Si)
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b	
X	18.0	88.6	22.5	21.7	71.7	
Std.dev.	0.7	2.8	3.5	2.2	2.4	
RSD%	3.9	3.2	15	10	3.3	
R	2	9	13	7	8	
Xmax.	19	92	28	25	77	
Xmin.	17	83	15	18	69	
Number of lab.	6	6	5	6	6	
Number of data	18	18	15	18	18	
Certified values				(0.002%)	(0.006%)	
Uncertainty				--	--	

Table 30 Results of cooperative analysis for uranium in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods					(ppm U)		
	b	c	g	h	j	d	i	IDMS a
JAERI -Z21	<0.5	<0.3	<0.3	<1.0	<0.1	0.01	<0.1	0.00 ₄
	<0.5	<0.3	<0.3	<1.0	<0.1	0.01	<0.1	0.03 ₀
	<0.5	<0.3	<0.3	<1.0	—	—	<0.1	0.01 ₁
JAERI -Z22	1.4	1.0	1.1	1.2	1.2	1.2	1.0	0.97
	1.2	1.0	1.1	1.0	1.1	1.2	1.0	1.18
	1.3	1.1	1.2	1.0	—	—	1.1	1.18
JAERI -Z23	<0.5	<0.3	<0.3	<1.0	0.2	0.12	0.1	0.14 ₂
	<0.5	<0.3	<0.3	<1.0	0.2	0.13	0.1	0.15 ₄
	<0.5	<0.3	<0.3	<1.0	—	—	0.1	0.14 ₂
Reference Sample JAERI -Z8	<0.5	<0.3	—	—	0.2	0.27	0.2	0.26 ₅
	<0.5	<0.3	—	—	—	0.26	0.2	0.27 ₈
	<0.5	<0.3	—	—	—	—	0.3	0.27 ₁
NBS SRM 360b	1.3	1.2	1.1	1.2	0.8	1.2	0.9	1.17
	1.2	0.9	1.2	1.0	0.8	—	1.0	1.19
	1.3	1.4	1.1	1.2	—	—	1.0	1.18

Method used; JIS-1: Arsenazo III photometry after separation by ion exchange, ICPMS-1: ICP-MS after separation by ion exchange, ICPMS-2: ICP-MS without chemical separation, IDMS: IDMS after separation by TPAN/MIBK extraction.

Table 31 Summary of analytical results for uranium in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	(ppm U)				
	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	<1	1.1 ₁	<1	<1	1.1 ₃
Std.dev.	—	0.124	—	—	0.150
RSD%	—	11	—	—	13
R	—	0.4	—	—	0.6
Xmax.	—	1.4	—	—	1.4
Xmin.	—	1.0	—	—	0.8
Number of lab.	5	5	5	3	5
Number of data	15	15	15	9	15
Certified values, %				—	(<0.0002)
Uncertainty				—	—

Table 32 Results of cooperative analysis for boron in
JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	IDMS a	Methods					(ppm B)
		b	c	JIS f	h	i	
JAERI -Z21	0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
	0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
	0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
JAERI -Z22	0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
	0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
	0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
JAERI -Z23	0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
	0.1	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
	0.3	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
Reference Sample							
JAERI -Z8	<0.05	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
	<0.05	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
	<0.05	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	
NBS SRM 360b	0.4	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	0.1	
	0.3	<0.2	<0.2	0.3	<0.2	<0.1	
	0.3	<0.2	<0.2	0.3	<0.2	0.1	

Method used; JIS:Curcumine photometry, IDMS: IDMS after separation
by methanol distillation.

Table 33 Analytical results for boron in JAERI-Z21 to Z23, Z8
and NBS SRM 360b by IDMS at JAERI

JAERI CRM					NBS SRM
Z21	Z22	Z23	Z8	360b	
0.22	0.17	0.15	0.03	0.35	
0.15	0.16	0.12	0.04	0.27	
0.26	0.20	0.25	0.03	0.30	
0.21±0.008	0.18±0.04	0.17±0.09	0.03±0.03	0.31±0.06	

Table 34 Summary of analytical results for boron in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	(ppm B)				
	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Std.dev.	—	—	—	—	—
RSD%	—	—	—	—	—
R	—	—	—	—	—
Xmax.	—	—	—	—	—
Xmin.	—	—	—	—	—
Number of lab.	5	5	5	4	5
Number of data	15	15	15	12	15
Certified Values				—	<0.0005%
Uncertainty				—	—

Table 35 Results of cooperative analysis for cadmium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample		Methods										(ppm Cd)	
		ICP-AES			JIS-2			Chemical separation by ion exchange			GF-AAS		
		g	e	h	a	f	i	d	j	b	c		
JAERI -Z21	<0.3	0.04	<0.2	<0.004	<0.002	<0.01	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	<0.02	<0.2	<0.004	<0.002	<0.01	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	<0.02	<0.2	<0.004	<0.002	<0.01	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
JAERI -Z22	<0.3	0.02	<0.2	<0.004	<0.002	<0.01	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	0.02	<0.2	<0.004	<0.002	<0.01	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	0.05	<0.2	<0.004	<0.002	<0.01	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
JAERI -Z23	<0.3	0.02	<0.2	<0.004	0.002	<0.01	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	0.03	<0.2	<0.004	0.002	<0.01	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	0.05	<0.2	<0.004	-	<0.01	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
Reference Sample													
JAERI -Z8	<0.3	0.02	-	0.008	0.008	0.01	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	0.04	-	0.007	0.008	<0.01	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	0.05	-	0.009	-	0.01	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
NBS SRM 360b	<0.3	0.02	<0.2	<0.004	<0.002	<0.01	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	0.05	<0.2	<0.004	<0.002	<0.01	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		
	<0.3	0.02	<0.2	<0.004	<0.002	<0.01	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02		

Method used; JIS-2:AAS after separation by solvent extraction, GF-AAS.

Table 36 Summary of analytical results for cadmium in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Std.dev.	—	—	—	—	—
RSD%	—	—	—	—	—
R	—	—	—	—	—
Xmax.	—	—	—	—	—
Xmin.	—	—	—	—	—
Number of lab.	9	9	8	7	9
Number of data	27	27	24	21	27
Certified values				—	<0.0001%
Uncertainty				—	—

Table 37 Results of cooperative analysis for lead in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods							(ppm Pb)	
	JIS-1		JIS-2		GF-AAS				
	f	h	GF-AAS	d	ICP-MS	ICP-AES	b	c	i
JAERI	2.0	2.0	2.0	2.3	2.5	1.5	1.7	2.0	
-Z21	1.8	1.8	2.1	2.1	2.0	1.8	1.6	2.0	
			2.1	—	2.2	2.4	1.8	1.9	
JAERI	2.0	2.0	1.9	2.2	2.1	2.1	2.6	2.5	
-Z22	2.1	2.1	2.0	2.2	2.5	2.6	2.5	2.5	
			2.1	—	2.0	2.5	2.5	2.4	
JAERI	2.8	2.8	3.1	3.3	2.4	3.2	3.5	3.7	
-Z23	2.8	2.7	3.1	3.4	2.2	3.7	3.5	3.6	
			3.3	—	3.0	3.4	3.7	3.7	
Reference Sample									
JAERI	—	—	4.8	5.2	4.9	5.1	5.7	5.1	
-Z8	—	—	5.1	5.1	5.0	5.5	5.6	5.2	
	—	—	—	—	5.5	5.7	5.4	5.2	
NBS SRM	3.2	3.2	3.0	2.9	3.2	2.9	3.4	3.4	
360b	2.8	2.9	3.0	—	3.0	3.0	3.1	3.4	
			—	—	3.6	3.5	3.2	3.3	

Method used; JIS-1: AAS after separation by ion exchange, JIS-2:

AAS after separation by solvent extraction, GF-AAS.

Table 38 Summary of analytical results for lead in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	1.95	2.27	3.19	5.33	3.19
Std.dev.	0.255	0.253	0.464	0.276	0.240
RSD%	13	11	14	5.2	7.5
R	0.9	0.7	1.5	0.8	0.8
Xmax.	2.4	2.6	3.7	5.7	3.6
Xmin.	1.5	1.9	2.2	4.9	2.8
Number of lab.	6	6	6	4	5
Number of data	18	18	18	12	15
Certified values				—	(<0.0005%)
Uncertainty				—	—

Table 39 Results of cooperative analysis for tungsten in
JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

Analytical Sample	Methods					(ppm W)
	(JIS)		ICP-AES		ICP-MS	
	a	f	c	g	i	
JAERI	<10	—	<5	<5	<0.3	
-Z21	<10	—	<5	<5	<0.3	
	<10	—	<5	<5	<0.3	
JAERI	<10	5	<5	<5	0.4	
-Z22	<10	6	<5	<5	0.4	
	<10	6	<5	<5	0.3	
JAERI	<10	7	<5	<5	1.4	
-Z23	<10	9	<5	<5	1.9	
	<10	7	<5	<5	1.4	
Reference Sample						
JAERI	—	17	<5	<5	2.7	
-Z8	—	17	<5	<5	2.8	
	—	17	<5	<5	2.9	
NBS SRM	—	—	<5	<5	0.9	
360b	—	—	<5	<5	0.8	
	—	—	<5	<5	0.8	

Method used; (JIS): Thiocyanate photometry, ICP-AES, ICP-MS.

Table 40 Summary of analytical results for tungsten in JAERI-Z21
to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

	JAERI CRM			Reference sample	
	Z21	Z22	Z23	Z8	360b
X	<10	<10	<10	<10	<10
Std.dev.	--	--	--	--	--
RSD%	--	--	--	--	--
R	--	--	--	--	--
Xmax.	--	--	--	--	--
Xmin.	--	--	--	--	--
Number of lab.	4	4	4	4	4
Number of data	12	12	12	12	12
Certified				--	<0.005%
Uncertainty				--	--

Table 41 Results of analyses for magnesium, molybdenum and thorium in JAERI-Z21 to Z23, Z8 and NBS SRM 360b

(ppm)

Analytical Sample	Magnesium		Molybdenum		Thorium	
	i ICP-MS**	i ICP-MS**	i ICP-MS**	d JIS	i ICP-MS*	i ICP-MS**
JAERI-Z21	<1		<3		<0.01	<0.1
	<1		<3		<0.01	<0.1
	<1		<3		—	<0.1
JAERI-Z22	<1		<3		0.21	0.2
	<1		<3		0.20	0.2
	<1		<3		—	0.2
JAERI-Z23	<1		<3		<0.01	<0.1
	<1		<3		<0.01	<0.1
	<1		<3		—	<0.1
JAERI-Z8	<1		<3		0.96	0.9
	<1		<3		0.97	0.9
	<1		<3		—	0.9
NBS 360b	<1		<3		0.09	<0.1
	<1		<3		—	<0.1
	<1		<3		—	<0.1

* Separated sample solution by JIS procedure.

** Without chemical separation.

Table 42 Analytical results of oxygen, hydrogen, carbon and nitrogen in JAERI-Z21 to Z23

	Oxygen *1	Hydrogen *2	Carbon *4	Nitrogen *5	($\mu\text{g/g}$)
Z21	1020	4.1,	3.7 \pm 0.2	68	18
	1000	3.9		68	20
	<u>1000</u>	<u>—</u>		<u>66</u>	<u>—</u>
	av.1000	4.0		68	19
Z22	1260	4.2	6.7 \pm 0.6	114	44
	1310	3.9		112	43
	<u>1230</u>	<u>4.9</u>		<u>115</u>	<u>44</u>
	av.1260	4.3		114	44
Z23	1490	7.0	7.9 \pm 0.3	62	36
	1540	7.2		59	35
	<u>1550</u>	<u>5.8</u>		<u>61</u>	<u>—</u>
	av.1540	6.6		60	36

*1: Impulse heating helium carrier-gas chromatography, *2: Impulse heating argon carrier-gas chromatography, *3: IDMS²¹), *4: Rf heating-coulometry,
 *5: Impulse heating-gas chromatography.

Table 43 Summary of certified values and uncertainty for various elements in JAERI-Z21, Z22 and Z23

Elements	Certified values and their uncertainty		
	JAERI-Z21	JAERI-Z22	JAERI-Z23
Tin	0.03 ± 0.005%	1.43 ± 0.02%	1.52 ± 0.01%
Iron	0.102 ± 0.002	0.144 ± 0.002	0.226 ± 0.004
Nickel	(0.0005)	0.050 ± 0.002	(0.0010)
Chromium	0.013 ± 0.001	0.096 ± 0.002	0.112 ± 0.002
Hafnium	82 ± 0.8ppm	35 ± 1.4ppm	73 ± 0.6ppm
Uranium	<0.1	1.1 ± 0.2	<0.2
Boron	<0.2	<0.2	<0.2
Cadmium	<0.1	<0.1	<0.1
Titanium	9 ± 2	3 ± 1	6 ± 1
Manganese	11 ± 2	6 ± 2	17 ± 2
Aluminum	22 ± 1	40 ± 2	42 ± 2
Cobalt	<2	<2	<2
Copper	2 ± 1	8 ± 1	8 ± 1
Silicon	18 ± 1	90 ± 2	23 ± 5
Lead	2 ± 0.2	2 ± 0.5	3 ± 1
Tungsten	<10	<10	<10

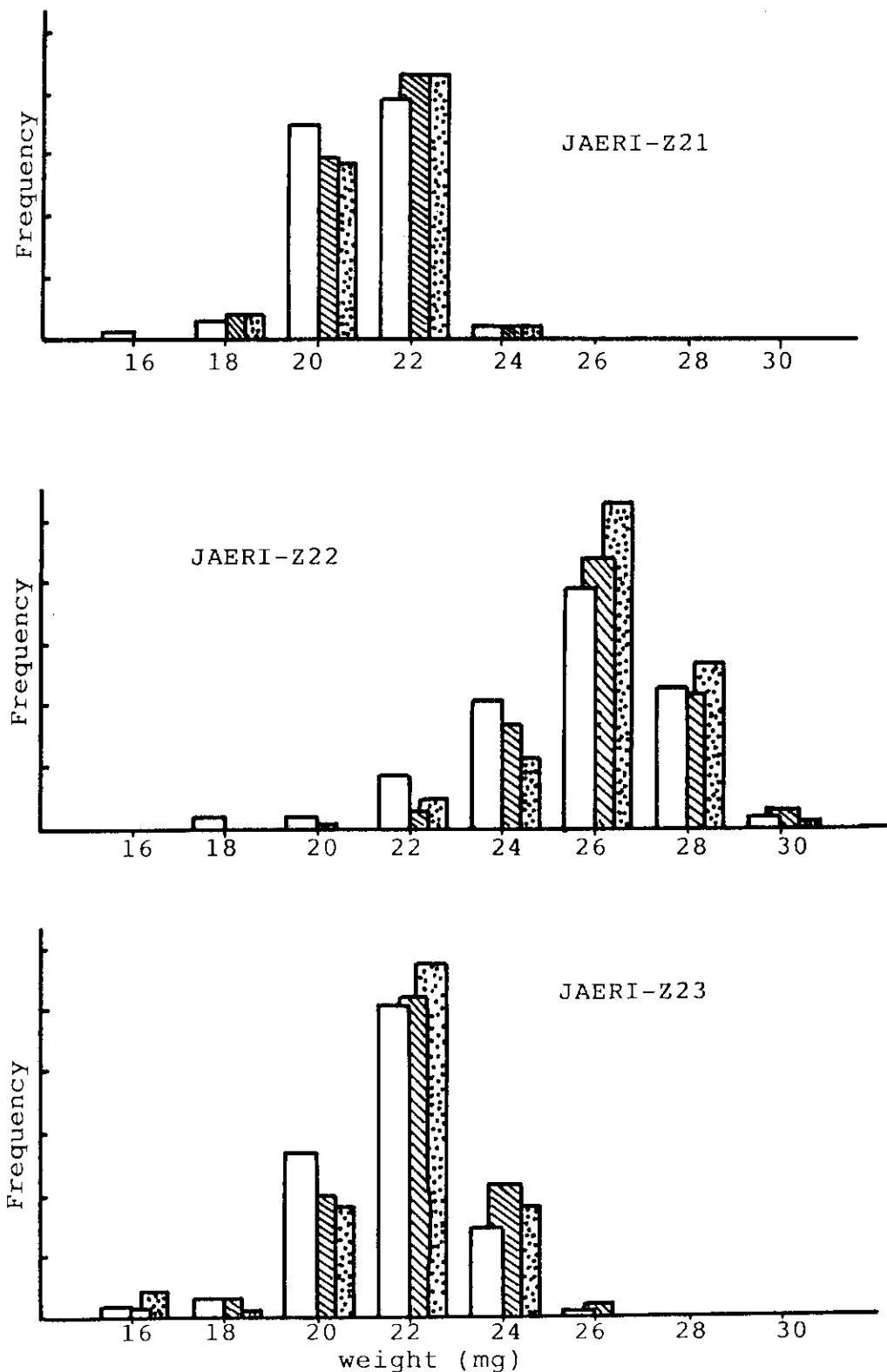


Fig. 1 Particle size distribution of JAERI-Z21 to Z23
 Sequence of chip filling : early, middle,
 ending.

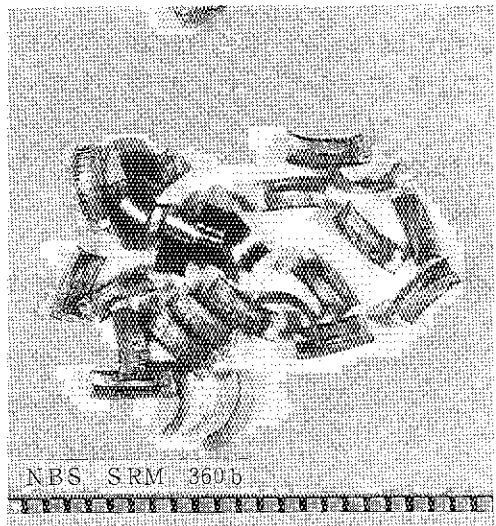
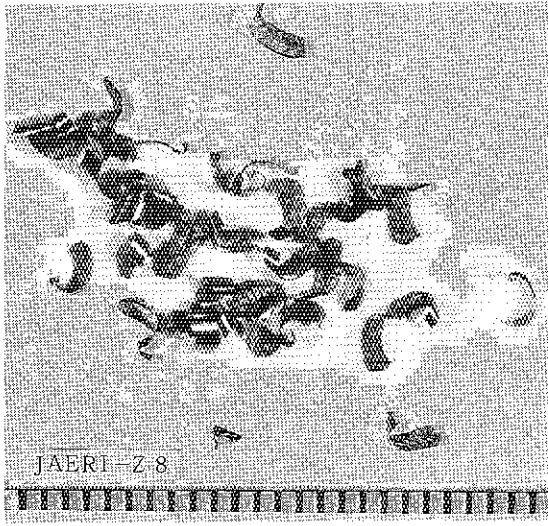
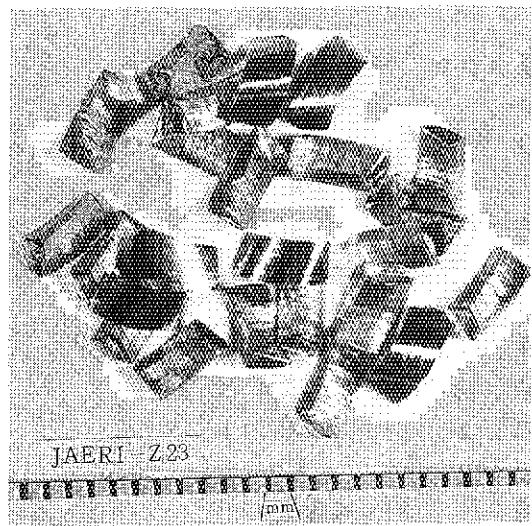
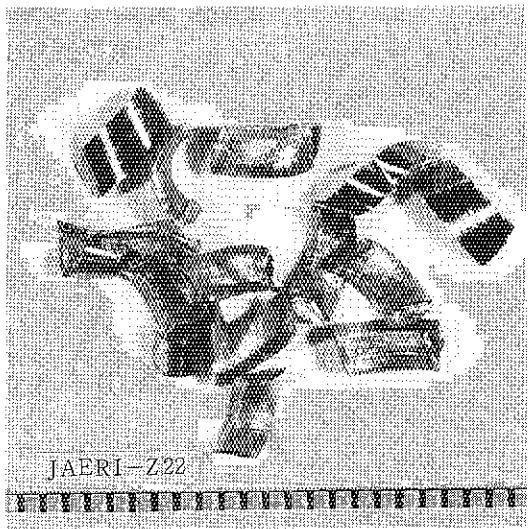
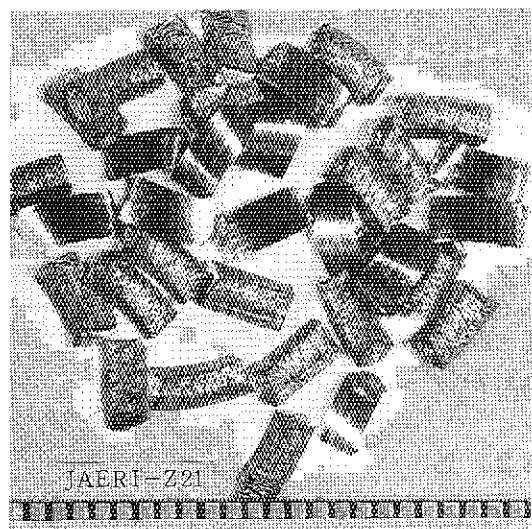


Fig. 2 Photograph of particle shape of various CRMs and SRM

JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE
CERTIFICATE OF ANALYSIS

CERTIFIED REFERENCE MATERIALS
JAERI-Z21, Z22, Z23
Zirconium and zirconium alloys

CERTIFIED VALUE

	JAERI-Z21 (Zirconium)	JAERI-Z22 (Zircaloy-2)	JAERI-Z23 (Zircaloy-4)
--	--------------------------	---------------------------	---------------------------

S n	0. 0 3 %	1. 4 3 %	1. 5 2 %
F e	0. 1 0 2	0. 1 4 4	0. 2 2 6
N i	(0. 0 0 0 5)	0. 0 5 0	(0. 0 0 1 0)
C r	0. 0 1 3	0. 0 9 6	0. 1 1 2
H f	8 2 p p m	3 5 p p m	7 3 p p m
A l	2 2	4 0	4 2
S i	1 8	9 0	2 3
C o	< 2	< 2	< 2
C u	2	8	8
T i	9	3	6
M n	1 1	6	1 7
U	< 0. 1	1. 1	< 0. 2
B	< 0. 2	< 0. 2	< 0. 2
C d	< 0. 1	< 0. 1	< 0. 1
P b	2	2	3
W	< 1 0	< 1 0	< 1 0

Additional information

1. Analytical values for boron by IDMS after chemical separation were as follows. Z21:0.21±0.08, Z22:0.18±0.04, Z23=0.17±0.09ppm (\bar{x}, σ , N=4, each).
2. Analytical values for uranium by IDMS after solvent extraction (TPAN/MIBK) were as follows. Z21:0.01_s±0.01_s, Z22:1.11±0.12, Z23:0.15±0.01ppm (\bar{x}, σ , N=4, each).
3. Figure in parenthesis is not certified, but is given information only.

March 1990.

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

Fig. 3 Certificate of analysis (English version)

Sample

The raw materials of JAERI-Z21 (zirconium) and Z23 (zircaloy-4) were prepared by Research & Development Group, Nippon Mining Co., Ltd. and that of Z22 (zircaloy-2) was prepared by Western Zirconium Co. in USA. Chipping, washing and bottling of these reference materials were carried out in JAERI. These certified reference materials were available in chip form, which was packed 50g in a each bottle.

Certification

Certified values for alloying and impurities elements were decided in june 1989, based on the results of the collaborative works with chemical analyses. The certified value for hafnium was decided on result of isotope dilution mass spectrometry after ion exchange separation in JAERI and collaborative work by direct ICP-AES.

Methods used

Sn: Iodate titration after reduction with aluminum. 8-Quinolinol extraction photometry, GF-AAS, ICP-AES.

Fe: 1,10-Phenanthroline Photometry, Thiocyanate photometry, ICP-AES.

Ni: Dimethylglyoxime extraction-photometry, Dimethylglyoxime bromine photometry, ICP-AES.

Cr: Diphenylcarbazide photometry, Diphenylcarbazide photometry after separation of iron by ion exchange. ICP-AES.

Hf: ICP-AES, IDMS after ion exchange separation.

B : Curcumine photometry, IDMS after methyl borate distillation.

Cd: Graphite furnace atomic absorption spectrometry(GF-AAS) or flame AAS after ion exchange separation. AAS after separation of DDTc extraction.

U : Arsenazo III photometry after ion exchange separation. IDMS after TPAN/MIBK extraction.

Al: ICP-AES after ion exchange separation, ICP-AES with iron correction, ICP-MS after separation by ion exchange.

Si: Molybdenum blue photometry.

Co: ICP-AES after ion exchange separation, GF-AAS or AAS after ion exchange separation. ICP-MS after ion exchange separation.

Cu: ICP-AES after ion exchange separation, AAS after ion exchange separation.

Ti: Diantipyrimethane photometry, Thiocyanate photometry, ICP-AES after ion exchange separation, ICP-AES.

Mn: ICP-AES or AAS after ion exchange separation, ICP-AES.

Pb: ICP-AES or AAS after ion exchange separation, GF-AAS.

W : Thiocyanate extraction photometry, ICP-AES, ICP-MS.

Fig. 3 (Continued)

Collaborating Laboratories

National Research Institute for Metals

Research and Development Center, Toshiba Corporation.

Japan Nuclear Fuel Co., Ltd.

Research & Development Group, Nippon Mining Co., Ltd.

Central Research Lab., The Furukawa Electric Co., Ltd.

Central Research Institute, Mitsubishi Metal Corporation.

Tokai works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

SMI TECHNO-RESEARCH, LTD.

Kobelco Research Institute, Inc.

Japan Atomic Energy 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. 3 (Continued)

付録1 専門部会提出資料一覧

第一回(1987. 8. 3.)

- 資料No.1 ハフニウム標準物質の製作 (原研)
 No.2 酸素・水素定量用ジルカロイ標準試料(JAERI-Z20)の表示値について (原研)
 No.3 ジルコニウム及びジルコニウム合金チップ試料の製作 (原研)
 No.4 第一回共同分析実験要領(案) (幹事)
 No.5 昭和61年度標準試料頒布状況 (幹事)

第二回(1987. 12. 14.)

- 資料No.6 分析試料の送り状 (幹事)
 No.7 共同分析実験要領(第一回) (幹事)
 No.8 ジルコニウム合金分析結果(Sn, Fe, Ni, Cr) (幹事)
 No.9 同 ヒストグラム (幹事)
 No.10 ハフニウム分析結果 (幹事)
 No.11 すず、鉄、ニッケル、クロム及びハフニウム分析値の分布図 (幹事)
 No.12 イオン交換分離ICP 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鉄、ニッケル、クロムの定量 (原研)
 No.13 各分析所の定量予定元素と方法一覧 (幹事)
 No.14 ジルコニウム合金中の窒素定量の共同分析要領(案) (幹事)

第三回(1988. 3. 22.)

- 資料No.15 JAERI-Z21～Z23合金成分定量結果 (幹事)
 No.16 コントロール試料を基準に補正した各所の定量結果(第一回) (幹事)
 No.17 Z21～Z23, Z8, 360b合金成分定量値(Sn, Fe, Ni, Cr)のまとめ (幹事)
 No.18 ICP法によるその他の合金成分定量結果 (幹事)
 No.19 Z11～Z14, Z8, 360bの合金成分定量結果(JAERI-M 85-194) (幹事)
 No.20 Z8の合金成分定量結果 (JAERI 4050) (幹事)
 No.21 ICP発光法によるジルカロイ中の合金成分及び不純物の定量結果(Fe, Ni, Cr, Cu, Co, Cd) (東芝)

No.22	不純物分析結果 (Hf, Ti, Mn)	(幹事)
No.23	ジルコニウム合金中の窒素定量の共同分析要領(案)	(幹事)
No.24	昭和62年度標準試料頒布状況	(原研)
No.25	”原子力分野における分析化学上の諸問題”	(原研)

第四回(1988. 6. 27)

資料No.26	不純物分析結果 (Al, Co, Cu, Si)	(幹事)
No.27	ジルコニウム及びジルコニウム合金中の不純物元素の定量	(コベルコ)
No.28	真空紫外-ICP分析法によるZr及びZr合金中のAlの定量	(原研)
No.29	Al, Co, Cu, Si 参考資料 (JAERI-M 85-038)	(幹事)
No.30	IDMSによるハフニウム定量結果	(原研)
No.31	ジルコニウム合金中の窒素定量結果	(島根大)
No.32	窒素共同分析結果 (JAERI-Z20の素材)	(幹事)
No.33	JAERI-Z8～Z10の窒素共同分析結果 (直接チモール光度法)	(幹事)

第五回 (1988. 12. 5.)

資料No.34	不純物元素共同分析結果(B,Cd,U,Pb,W)	(幹事)
No.35	蒸留分離-IDMSによるホウ素の定量結果	(原研)
No.36	JAERI-Z11～Z14中の不純物定量結果(B,U,Pb,W)参考資料	(幹事)
No.37	日本分析化学会第37年会 講演要旨集	(幹事)
No.38	ICP-MS及びGF-AASによるZr及びZry中のCd,Coの定量	(コベルコ)
No.39	不純物元素共同分析結果及び訂正(Hf,Ti,Mn,Al,Co,Cu,Si)	(幹事)
No.40	Co, Cu定量結果の訂正	(三菱)
No.41	JAERI-Z21～Z23共同分析結果のまとめ(案)	(幹事)
No.42	ハフニウム標準物質JAERI-Z19の製作(JAERI-M 88-116)	(幹事)
No.43	乾式法によるZr及びZry標準試料中の窒素の定量	(コベルコ)
No.44	Zr中の窒素定量における試料前処理の影響	(原研)
No.45	窒素共同分析要領	(幹事)
No.46	Zry中のウラン定量結果	(JNE)

第六回 (1989. 3. 13)

- 資料No.47 不純物共同分析結果一覧(Al, Cu, Si, Hf, Ti, Mn) (幹事)
 No.48 JAERI-Z21純分表示値(案) (幹事)
 No.49 JAERI-Z21～Z23の成分表示値(案) (幹事)
 No.50 ICP-MSによるZr及びZry中のMg, Mo, Thの定量 (コベルコ)
 No.51 チモール吸光光度法による窒素の定量法(改良法) (島根大)
 No.52 第二回窒素共同分析結果 (幹事)
 No.53 JAERI-Z10再分析結果 (幹事)
 No.54 酸素、窒素、水素定量用標準試料JAERI-Z20の表示値(案) (幹事)
 No.55 標準試料JAERI-Z20の製作まとめ案 目次 (幹事)
 No.56 Zry中の窒素定量における試料処理の検討 (日鉱)
 No.57 Zry中の窒素定量における試料処理の検討 (原研)
 No.58 昭和63年度標準試料頒布状況 (幹事)

第七回 (1989. 11. 6)

- 資料No.59 イオン交換分離-ICP-MSによるZr及びZry中のPb, Cu, Co, Cd, U, Thの定量 (日鉱)
 No.60 抽出分離-IDMSによるZr及びZry中のウランの定量 (原研)
 No.61 イオン交換分離-GF-AASによるCd, Pbの定量 (金材技研)
 No.62 イオン交換分離-GF-AASによるカドミウムの定量 (原研)
 No.63 ICP-AESによるWの定量(実験要領、方法、報告書) (幹事)
 No.63' No.63実験要領の一部訂正 (幹事)
 No.64 チオシアノ酸抽出吸光光度法によるWの定量(実験要領、方法、報告書) (幹事)
 No.64' 実験要領の一部訂正 (幹事)
 No.65 ICP-AESによるW定量の共同実験結果(各分析所) (幹事)
 No.66 ICP-AESの装置及び実験条件(各分析所) (幹事)
 No.67 ICP-AESによるW定量の共同実験結果のまとめ (幹事)
 No.68 チオシアノ酸抽出吸光光度法によるW定量の共同実験結果(各分析所) (幹事)
 No.69 チオシアノ酸抽出吸光光度法によるW定量の共同実験結果のまとめ (幹事)

第八回 (1990. 2. 27)

- 資料No.70 ジルコニウム及びジルコニウム合金中のタングステン定量方法
(第2次案) (動燃・住金・コベルコ)
- No.71 チオシアン酸抽出吸光光度法による共通試料D及びE中のタングステン
定量結果 (動燃・住金・コベルコ)
- No.72 チオシアン酸抽出吸光光度法によるジルカロイ中のタングステン定量結果 (原研)
- No.73 ICP-AES によるジルカロイ共通試料中のタングステン定量結果(再分析) (三菱)
- No.74 ICP-AES によるジルカロイ共通試料中のタングステン定量結果(再分析) (金材技研)
- No.75 " 酸素、窒素定量用ジルコニウム合金標準試料JAERI-Z20の作製" (JAERI-M 90-026)
(幹事)
- No.76 " ジルコニウム合金分析用標準試料JAERI-Z21～Z23の作製" (案) (JAERI-M 90-XXX)
(幹事)
- No.77 ジルカロイ被覆管中のカドミウムの定量値について (原研)

付録2 共同分析担当者一覧

(1 / 2)

	a 原研	b 動燃	c 三菱	d 日鉄	e 古河
スズ	高島教一郎 加藤金治	田山敏光	志村和俊	小野寺考一	山本寿美
鉄	樋田行雄	田山敏光	志村和俊	小野寺考一	山本寿美
ニッケル	樋田行雄	田山敏光	志村和俊	小野寺考一	山本寿美
クロム	樋田行雄	田山敏光	志村和俊	小野寺考一	山本寿美
ハフニウム	田村修三 田村公子 高島教一郎	関野浩孝	志村和俊	小野寺考一	山本寿美
アルミニウム	樋田行雄 高島教一郎 加藤金治	田口郷士			
ケイ素	樋田行雄	菅原 薫			
銅	樋田行雄	田口郷士 田山敏光		紺矢泰三	山本寿美
コバルト	樋田行雄	田口郷士		紺矢泰三	山本寿美
チタン	樋田行雄	田口郷士	志村和俊	小野寺考一	
マンガン	樋田行雄	田口郷士	志村和俊	小野寺考一	山本寿美
ホウ素	田村修三 樋田行雄 田村公子	八木沼龍治			
カドミウム	樋田行雄 高島教一郎	田山敏光		紺矢泰三	
ウラン	田村修三 樋田行雄 田村公子	菅原 薫	志村和俊	紺矢泰三	
鉛		田山敏光		紺矢泰三	
タンクステン	樋田行雄				
モリブデン					
マグネシウム					
トリウム			紺矢泰三		

(2 / 2)

	f 金材技研	g J N F	h 住金テク	i コベルコ	j 東芝
スズ	中村佳右	岩崎寿朗	林 孝純	田口克徳	平手直之
	山田 圭			森田 茂	岡田 章
鉄	山田 圭	岩崎寿朗	林 孝純	田口克徳	平手直之
				森田 茂	岡田 章
ニッケル	広瀬文雄	岩崎寿朗	林 孝純	田口克徳	平手直之
	山田 圭			森田 茂	岡田 章
クロム	山田 圭	岩崎寿朗	林 孝純	田口克徳	平手直之
				森田 茂	岡田 章
ハフニウム	山田 圭	岩崎寿朗	林 孝純	田口克徳	岡田 章
				森田 茂	
アルミニウム	郡 宗幸		浦部週造	田口克徳 三木昭男	
ケイ素	山口仁志		浦部週造	田口克徳	
	高橋且征				
銅	郡 宗幸	岩崎寿朗	浦部週造	三木昭男	岡田 章
コバルト	郡 宗幸	岩崎寿朗	浦部週造	三木昭男	
	郡 宗幸	岩崎寿朗	浦部週造	三木昭男	
	郡 宗幸		浦部週造	田口克徳	岡田 章
チタン				森田 茂	
マンガン				森田 茂	
ホウ素	山田 圭		浦部週造	森田 茂	
カドミウム	郡 宗幸		浦部週造	三木昭男	岡田 章
				今北 毅	
ウラン			浦部週造	三木昭男	岡田 章
鉛	郡 宗幸		浦部週造	田口克徳	岡田 章
	広瀬文雄			田口克徳	
				三木昭男	
モリブデン					
マグネシウム					
トリウム					

付録3 JAERI 及び NBS ジルコニアウム関係標準試料一覧

Chemical composition of JAERI zirconium base alloys and hafnium CRMs

Reactor grade Zry-2	JAERI CRM														Zry-chip		Hf-chip		Zry-bar		Zr-chip		Zry-chip	
	Spec. (ASTM)	Presence	Zry-disk			Zry-chip			Zry-block		Z11	Z12	Z13	Z14	Z15	Z16	Z17	Z18	Z19	Z20	Z21	Z22	Z23	
			Z1	Z2	Z3	Z8	Z9	Z10	Z11	Z12	Z13	Z14	Z15	Z16	Z17	Z18	Z19	Z20	Z21	Z22	Z23			
Sn	1.20-1.70%	~1.5	2.13	1.54	0.87	1.46	1.47	—	1.83	0.92	1.48	0.47	—	—	—	—	—	0.03 %	1.43 %	1.52 %	Sn			
Fe	0.07-0.20	~0.15	0.073	0.151	0.209	0.149	0.148	—	0.209	0.129	0.136	0.093	—	—	—	—	(11ppm)	—	0.102	0.144	0.226	Fe		
Cr	0.05-0.15	~0.1	0.150	0.110	0.055	0.095	0.097	—	0.041	0.013	0.098	0.150	—	—	—	—	—	—	0.013	0.096	0.112	Cr		
Ni	0.03-0.08	~0.005	0.021	0.058	0.115	0.054	0.057	—	0.021	0.094	0.058	<0.001	—	—	—	—	—	(0.0005)	0.050	(0.0010)	Ni			
Hf	<100ppm	70-100	71 (65) 65*	244 (226) 229*	144* 146*	—	—	(8.2ppm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97.8%	—	82ppm	35* ppm	73ppm	Hf	
H	<25	~8	—	—	—	(0.003)	(0.003)	0.0064	—	—	—	—	—	—	—	—	(6ppm)	(5.3±1.1)	—	—	—	H		
N	<80	~30	—	—	—	—	—	0.126	—	—	—	—	—	—	—	—	(250)	0.0036%	—	—	—	N		
O	900-1500	~1300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.128 %	—	—	—	0		
B	<0.5	~0.3	0.3	3.1	1.1	[<0.1]	[<0.1]	—	1.1	3.7	<0.2	<0.2	—	—	—	—	—	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	B		
Cd	<0.5	—	—	—	—	[<0.01]	[<0.01]	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Cd		
Al	<75	50-70	42	174	92	(0.006)	(0.007)	—	15	86	53	130	—	—	—	—	—	—	—	22	40	42	Al	
C	<500	~40	—	—	—	[~40]	[~40]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.010%	0.015%	(136)	—	—	—	C	
Cu	<50	10-20	51	393	38	(0.0015)	(0.001)	—	40	98	8	11	—	—	—	—	—	—	—	2	8	8	Cu	
Mn	<50	~10	—	—	—	—	—	—	5	28	4	7	—	—	—	—	—	—	—	11	6	17	Mn	
Si	<120	~20	20	165	62	(0.002)	(0.002)	—	57	95	21	124	—	—	—	—	—	—	—	18	90	23	Si	
Ti	<50	10-20	33	187	88	(<0.002)	(0.002)	—	28	93	4	3	—	—	—	—	—	—	—	9	3	6	Ti	
Li	<1(sp.)	~1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	L1		
U	<3.5	~1	—	13	3.9	—	—	—	0.8	1.1	<0.5	0.5	—	—	—	—	<0.1	1.1	<0.2	—	—	U		
Ca	<30	1-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ca		
Co	<20	~1	—	—	—	—	—	—	6	20	<3	49	—	—	—	—	<2	<2	<2	<2	<2	Co		
Mg	<20	~1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Mg		
Mo	<50(sp.)	~1	—	—	—	—	—	—	10	46	<2	<2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Mo		
Pb	<130	~1	—	—	206	83	[1]	[0.4]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	3	Pb		
Ta	200	~5	—	(~30)	(520) ~1070	—	[1]	[1]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ta		
W	<100	~5	—	—	92	32	[5]	[6]	—	13	32	7	43	—	—	—	—	<10	<10	<10	<10	W		
V	—	—	—	—	[<1]	[<1]	[<1]	[<1]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	V		
Cl	—	—	—	—	[2]	[3]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cl		
P	[0.5]	—	[10]	—	[16]	[7]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	P		
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	S		
Cf, Sp.	Sponge From anal.	40Φ×20	38Φ×20	July 1969	Aug. 1971	32Φ×20mm, 115g	30×30mm	Zry-2	Zry-4	Zr:2.13%	Zry-2	Zr	Zry-2	Zry-4	Zry-2	Zry-4	Zry-2	Zr:6×50mm available in containing 50g	Zry-2	Zr	Zry-2	Zry-4		
Zr	experiences on domestic Zr, Zry.	184g	151g	March 1969	Out of stock	Out of stock	Zry-2	Zry-2	11g	March 1987	March 1989	March 1989	Out of stock	Out of stock	Out of stock	Out of stock	Out of stock							

(): Information only. []: Added or reported *: IDMS in JAERI (1985)

Chemical composition of NBS zirconium base alloys SRMs

Reactor grade Zry-2	Spec. presence (ASTM)	NBS SRM					
		Zr-disk		Zry-disk		Zr-disk	
		A 1210	B 1211	2D 1213	2E 1214	2F 1215	C 1212a
Sn	1.20-1.70%	-1.5	-	-	1.76%	1.60%	0.95%
Fe	0.07-0.20	-0.15	0.25%	0.10 ₂ %	0.06 ₈	0.06 ₇	0.25 ₉
Cr	0.05-0.15	-0.1	95	95	0.05 ₂	0.10 ₈	0.19 ₀
Ni	0.03-0.08	-0.005	8ppm	26ppm	0.01 ₈	0.05 ₁	0.09 ₇
Hf	<100ppm	70-100	-	-	-	-	(0.026)
H	<25	-8	-	-	-	-	442*
N	<80	-30	-	-	-	-	0.012
O	900-1500	-1300	-	-	-	-	(859) (1470) (1720)
B	<0.5	-0.3	(<0.25)	-	-	-	(<0.2) (2) (7)
Cd	<0.5	-	-	-	-	-	(0.4) (2) (0.25)
Al	<75	50-70	(60)	(90)	(50)	-	(0.024) (25) (105) (350)
C	<500	-40	-	-	-	-	0.28 (80) (170) (280)
Cu	<50	10-20	10	44	22	55	140 0.015 (<10) (80) (250)
Mn	<50	-10	(5)	(7)	(6)	38	- 0.030 (10) (25) (45) (10) (60) (50)
Si	<120	-20	(30)	(100)	(30)	(120)	(350) (40) (95) (205) (35) (170) (95)
Ti	<50	10-20	26	50	(33)	(50)	0.015 (20) (90) (185) (30) (100) (40)
Li	<1(Sp.)	<1	-	-	-	-	-
U	<3.5	<1	1.6	2.3	20	45	9 0.010 - - - - -
Ca	<30	-	-	-	-	-	-
Co	<20	1-3	-	-	-	-	-
Mg	<20	<1	-	-	-	-	-
Mo	<50(Sp.)	-1	-	-	-	(0.008)	(5) (20) (50) (10) (40) (15) - - -
Pb	<130	-	-	-	-	-	(<0.008) (2) (40) (100) (<10) (120) (45) <5 <0.001
Ta	200	-	-	-	-	-	(5) (15) (25) (80) (30) - - -
W	<100	<5	(4)	(40)	-	0.014	(25) (50) (140) (25) (95) (45) 15 <0.005 (<0.003)
V	-	-	-	-	-	(0.015)	(5) (10) (20) (10) (25) (15) - - -
C1	-	-	-	-	-	-	- - - - -
P	[0.5]	-	-	-	-	-	- - - - -
S	-	-	-	-	-	-	- - - - -
Cf.	Sp. ~Sponge	From anal.	31Φ x 19mm		31Φ	40x40x20mm	Jan. 1967
Zr	experiences	on domestic		x 9.5 mm		Oct. 1980	Appril 1986
Zr, Zry.	Out of stock						S

(): Information only. []: Added or reported *: IDMS in JAERI (1985)

付録4 ジルコニウム合金中のタングステン定量の共同実験

1. はじめに

ジルコニウム及びジルコニウム合金中にタングステンは実在しないと考えられているが、ジルコニウム合金管規格（JIS H 4751-1981）では100ppm以下と規定されている。旧JISに規定されていた定量方法はチオシアン酸吸光光度法であるが、新たにニオブを含む合金にも適用出来る方法の開発、ICP-AESの実用性の検討、などを目的に標記の共同実験を行うことになった。

定量方法として動力炉・核燃料開発事業団、住金テクノ、コベルコ科研の3分析所からチオシアン酸抽出吸光光度法（資料No.64）が、日本原子力研究所からICP-AESによる方法（資料No.63）がそれぞれ提案された。前者の方法は共存するニオブの影響があり、後日、ニオブ対策を講じた第2次案（資料No.70）が提出された。

共同実験に用いられた共通試料は日本原子力研究所から提供されたジルコニウム・スズ合金3、動力炉・核燃料開発事業団から提供されたジルコニウム・ニオブ合金2の合計5試料である。タングステンの定量方法は第7、8回材料分析専門部会で審議された。

2. 共通試料

各分析所に配布された共通試料は次の5種類である。

共通試料Aは第1次ジルカロイ分析専門部会で製作したJAERI-Z2のディスクで、チップ状に加工し、ポリエチレン袋に約7g詰めて配布した。タングステン表示値は94ppm。共通試料Bは第2次ジルカロイ分析専門部会で製作したJAERI-Z11のターニングで、細かく折ってポリエチレン袋に約7g詰めて配布した。タングステン表示値は13ppm。

共通試料Cは同分析専門部会で製作したJAERI-Z14のターニングで、細かく折ってポリエチレン袋に約7g詰めて配布した。タングステン表示値は43ppm。

共通試料Dは動力炉・核燃料開発事業団が製作したジルコニウム・ニオブ(2%)合金NZ-6で、チップ状に加工し、ポリエチレン袋に約5g詰めて配布した。タングステン表示値は35ppm。

共通試料Eは同事業団が製作したジルコニウム・ニオブ(1%)合金NZ-8で、チップ状に加工し、ポリエチレン袋に約5g詰めて配布した。タングステン表示値は106ppm。

3. 定量方法

3.1 チオシアン酸抽出吸光光度法（改良法：資料No. 64, 70）

3.1.1 要 旨

試料を硫酸及びフッ化水素酸で分解し、加熱して白煙を発生させる。塩化チタン(Ⅲ)でタンゲステンを還元した後、チオシアン酸カリウムを加え、生成するチオシアン酸タンゲステン錯体を酢酸-n-ブチルに抽出する。有機相をシュウ酸溶液で洗浄した後、光電光度計を用いて、その吸光度を測定する。

3.1.2 試 薬

試薬は、次による。

- (1) 塩 酸
- (2) 硝 酸
- (3) フッ化水素酸
- (4) 硫 酸 (1 + 1)
- (5) 塩化チタン(Ⅲ)溶液 塩化チタン(Ⅲ)溶液（含量 20wt%以上）20ml に塩酸 40ml を加え、水で 100ml とする。使用の都度調製する。
- (6) フッ化アンモニウム溶液 (400g/l)
- (7) チオシアン酸カリウム溶液 (200g/l)
- (8) シュウ酸溶液 シュウ酸二水和物 20g を塩酸 (1+9) に溶解して 1l とする。
- (9) 酢酸-n-ブチル
- (10) 標準タンゲステン溶液 (10 μ g W/ml) タングステン酸ナトリウム二水和物 0.1794g を水に溶解し、1000ml の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄めて原液 (100 μ g W/ml) とする。この原液を使用の都度、必要量だけ水で正しく10倍に薄めて標準タンゲステン溶液とする。

3.1.3 試料はかり取り量

試料はかり取り量は、0.50g とする。

3.1.4 操 作

3.1.4.1 試料溶液の調製 試料溶液の調製は、次の手順によって行う。

- (1) 試料をはかり取って四フッ化エチレン樹脂ビーカー (100ml) に移し入れ、四フッ化エチレン樹脂時計皿で覆い、硫酸 (1+1) 6ml を加えた後、フッ化水素酸 1ml を少量ずつ加えて分解する。⁽¹⁾ 不溶性残さがあれば、硝酸数滴を加えて分解する。⁽²⁾
- (2) 時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、加熱して白煙を発生させる。放冷した後、少量の水でビーカーの内壁を洗い、再び加熱して濃厚な白煙を発生させる。放冷した後、水約 20ml を加え、加熱して塩類を溶解し、放冷する。

注(1) 必要なら加熱する。

(2) ジルコニウム試料の場合には、硝酸を加えなくても試料は完全に分解する。しかし、ジルコニウム合金試料では、スズなどが不溶性残さとして残るので、硝酸を加えて分解する。

3.1.4.2 錯体の抽出 錯体の抽出は、次の手順によって行う。

- (1) 3.1.4.1(2)で得た溶液をビーカー(100ml)に水を用いて洗い移し、水で液量を約50mlとする。⁽³⁾
- (2) 塩酸15ml及び塩化チタン(Ⅲ)溶液[3.1.2(5)]2mlを加え、約10分間放置した後、冷水中で20°C以下に冷却する。
- (3) 溶液を分液漏斗(200ml)に少量の水を用いて洗い移す。
- (4) チオシアノ酸カリウム溶液10mlを加える。
- (5) 酢酸-n-ブチルを正しく10ml加え、約3分間激しく振り混ぜ、静置する。
- (6) 水相を取り除いた後、シュウ酸溶液[3.1.2(8)]30mlを加え、約30秒間激しく振り混ぜ、静置する。
- (7) (6)の操作をもう一度繰り返した後、水相を取り除く。

注(3) ニオブを含有する合金試料の場合には、フッ化アンモニウム溶液3mlを加える。

3.1.4.3 吸光度の測定 3.1.4.2(7)で得た有機相を分液漏斗の脚に軽く詰めた脱脂綿を通して水分を除き⁽⁴⁾、その一部を光電光度計の吸収セル(10mm、ガラス製)に取り、酢酸-n-ブチルを対照液として波長400nm付近の吸光度を測定する⁽⁵⁾。

注(4) 初めの2~3mlは捨てる。

(5) 吸光度の測定は、抽出後約20分以内に行う。

3.1.5 空 試 験

試料を用いないで、試料と同じ操作を試料と並行して行う。ただし、注(3)に従ってフッ化アンモニウム溶液を用いる場合には、3.1.4.2(1)で加える代わりに3.1.4.1(1)のフッ化水素酸の添加操作のあとで加える。

3.1.6 検量線の作成

標準タングステン溶液[3.1.2(9)]0~8.0ml(タングステンとして0~80μg)を段階的に数個のビーカー(100ml)に取り、硫酸(1+1)6mlを加え、水で液量を約50mlとする。以下、3.1.4.2(2)~3.1.4.3の手順に従って操作し、得た吸光度とタングステン量との関係線を作成し、この関係線を原点を通るように平行移動して検量線とする。

3.1.7 計 算

3.1.4.3で得た吸光度から3.1.5で得た吸光度を差し引いて得られる吸光度と、3.1.6で作成した検量線とからタングステン量を求め、試料中のタングステン含有率を次の式によって算出する。

$$\text{タングステン wt \%} = \frac{A}{m} \times 100$$

ここに, A : 試料溶液中のタングステン検出量 (g)

m : 試料はかり取り量 (g)

3.2 誘導結合高周波プラズマ・発光分光分析法 (資料No. 63)

3.2.1 要 旨

試料をフッ化水素酸と塩酸で分解し, ICP発光分光分析装置を用いて発光強度を測定する。

3.2.2 試 薬

試薬は, 次による。

- (1) 塩 酸
- (2) 塩 酸 (1+1)
- (3) 硝 酸
- (4) フッ化水素酸 (1+1, 1+6) 調製及び保存には, ポリエチレン容器を用いる。
- (5) 硫 酸
- (6) 硫 酸 (1+1)
- (7) ジルコニウム (99%以上) タングステン含有率 0.0001%以下又は既知のもの。
- (8) 硫酸アンモニウム
- (9) イットリウム溶液 (1mgY/ml) 酸化イットリウム 0.635g をはかり取り, 塩酸 10ml を加えて加熱分解する。冷却後, 水で正しく 500ml とする。
- (10) 標準タングステン溶液 (10 μ gW/ml) タングステン酸ナトリウム (2水和物) 0.1794g を正しくはかり取り, 水に溶かして 1000ml の全量フラスコに移し入れ, 水で標線までうすめる。この溶液の 50ml を 500ml の全量フラスコに正しく分取し, 水で標線までうすめる。

3.2.3 試料はかり取り量

試料はかり取り量は, 0.50g とする。

3.2.4 操 作

定量操作は, 次の手順によって行う。

- (1) 試料をはかり取って, ポリエチレンビーカー (100ml) に移し入れ, ポリエチレン時計皿で覆い, フッ化水素酸 (1+6) 5ml と塩酸 4ml を加え, しばらく放置した後, 水浴上で加熱分解する。不溶性残さがあれば, 硝酸数滴を加えて分解する⁽¹⁾。
- (2) 常温まで冷却した後, 時計皿の内面を水洗し, その溶液をビーカーに移し入れた後, 更に 50ml の全量フラスコに水を用いて移し入れ⁽²⁾, 水で標線までうすめる。
- (3) 溶液の一部を ICP発光分光分析装置のプラズマトーチ中に噴霧し, 波長 207.911nm 又

は 224.873 nm の発光強度を測定する⁽³⁾⁽⁴⁾。

- 注(1) 試料の分解は、備考 1 又は備考 2 の方法によつてもよい。但し、検量線の作成においても備考 1 または備考 2 による。
- (2) 2 本以上の波長によるスペクトルの同時測定が可能な装置では、内標準法によることができる。内標準法を用いるときは、イットリウム溶液 5ml を正しく加える。この場合 3.2.2.4 (3) で波長 207.911 nm または 224.875 nm (タングステン) 及び 371.029 nm (イットリウム) の発光強度を測定し、タングステンとイットリウムの発光強度の比を求める。
- (3) 高次のスペクトルの測定が可能な装置では、高次のスペクトル線を用いて測定してもよい。
- (4) 空試験は行わない。

3.2.5 検量線の作成

ジルコニウムを 0.50 g ずつはかり取り数個のポリエチレンビーカー (200 ml) に移し入れ、3.2.4 (1) の手順に従つて分解する。冷却後、標準タングステン溶液 0 ~ 10.0 ml (タングステンとして 0 ~ 100 μg) を段階的に加え、以下 3.2.4 (2) 及び (3) の手順に従つて操作し、試料と並行して測定した発光強度とタングステン量との関係線を作成して検量線とする。

3.2.6 計 算

3.2.5 で作成した検量線からタングステン量を求め、試料中のタングステン含有率を次の式によって算出する。

$$\text{タングステン wt\%} = \frac{A_1 + A_2}{m} \times 100$$

ここに、 A_1 : 検量線から求めたタングステン量 (g)

A_2 : 検量線作成に用いたジルコニウム 0.5 g 中に含まれるタングステン量 (g)

m : 試料はかり取り量 (g)

備考 1. 試料をはかり取つてビーカー (100 ml) に移し入れ、時計皿で覆い、硫酸 5 ml と硫酸アンモニウム 4 g を加え、白煙が発生するまで加熱し分解する。放冷後、不溶性残さがあれば、硝酸数滴を加えて分解する。

2. 試料をはかり取つて白金皿 (75番) に移し入れ、水約 10 ml を加えて、ポリエチレン時計皿で覆い、フッ化水素酸 (1+1) 2 ml を少量ずつ加えて完全に分解する。不溶性残さがあれば、硝酸数滴を加えて分解する。硫酸 (1+1) 6.0 ml を加え、加熱蒸発して濃厚な白煙を約 5 分間発生させ、放冷後、少量の水を用いて白金皿の内壁を洗い、再び加熱して濃厚な白煙を 2 ~ 3 分間発生させる。放冷後、少量の水を加え、加熱して塩類を溶解する⁽⁵⁾。

注(5) 残存する硫酸の量は発光強度に影響を与えるので、白煙の発生状態に注意する。

残存する硫酸量が一定とならないときは、内標準法を用いなければならない。

4. 定量結果

3.1 の方法ではニオブの影響を無視出来ないので、ニオブを含まない試料 A～C を対象にした。後日、改良法が提案され、ニオブを含む試料 D, E についても 4 分析所から結果が報告された。定量結果の一覧を Table A4.1 に、そのまとめを Table A4.2 に示す。a 分析所は A～E 試料とも改良法を用いた。

3.2 の方法による定量結果の一覧を Table A4.3 に、そのまとめを Table A4.4 に示す。

各分析所が使用した装置及び測定条件を Table A4.5 に示す。この方法の問題点は分析線である W II 207.91 nm がジルコニウム共存下で極めて感度 (Sensitivity) が低いことである。このため小さな信号の変動も、定量結果に大きく影響し繰返し精度を悪くしている。

チオシアノ酸抽出吸光光度法及び改良法と ICP-AES とにより得られた結果の平均値に差異があるか否かを検定したところ、共通試料 B 及び C では差異が認められ、同 A, D, E では差異は認められなかった。

Table A4.1 Analytical results of cooperative analysis for tungsten
in common samples

Common Sample	Thiocyanate extraction photometry								(ppm W)
	Lab.	a	b	c	d	f	g	h	
A	110*	97	114	106	101	98	103	104	
	109*	100	107	107	101	—	105	103	
B	15*	13	14	12	13	16	11	10	
	15*	13	12	13	13	—	13	11	
C	40*	45	48	46	45	44	45	45	
	40*	46	45	48	45	—	47	46	
D	27*	32*	—	—	—	—	30*	32*	
	27*	31*	—	—	—	—	29*	33*	
E	93*	98*	—	—	—	—	99*	100*	
	91*	98*	—	—	—	—	101*	99*	

* Modified procedure

Table A4.2 Summary of analytical results for tungsten in common samples
by thiocyanate extraction photometry

	Common samples					(ppm W)
	A	B	C	D	E	
X	104	12.9	45.0	30.1	97.4	
σ	4.65	1.62	2.33	2.30	3.50	
RSD%	4.46	12.6	5.18	7.62	3.60	
Xmax.	114	16	48	33	101	
Xmin.	97	11	40	27	93	
R	17	5	8	6	8	
lab.	8	8	8	4	4	
data	15	15	15	8	8	

Table A4.3 Analytical results of cooperative analysis for tungsten
in common samples

Common Sample	ICP-AES without chemical separation										(ppm W)
	Lab. a	b	c	d	f	g	h	i	j		
A	109	100	105	102	93	104	109	103	110		
	91	99	107	102	96	106	105	100	110		
	91	102	108	101	102	105	106	98	110		
B	15	9	12	14	14	7	8	7	12		
	15	9	14	12	14	7	7	6	13		
	23	9	14	14	14	7	9	9	11		
C	53	41	48	43	50	44	46	39	47		
	49	42	44	43	45	46	44	42	49		
	61	43	40	43	35	42	42	42	50		
D	63	28	27	32	26	34	28	25	34		
	61	25	32	33	26	32	26	26	35		
	61	28	34	33	32	31	25	28	33		
E	105	88	95	97	93	100	96	92	100		
	106	88	102	97	89	103	92	96	100		
	103	94	95	96	102	102	93	89	100		

Table A4.4 Summary of analytical results for tungsten in common samples by ICP-AES

	Common smaples					(ppm W)
	A	B	C	D	E	
X	104	11.3	47.1	28.3	95.9	
1σ	7.2	3.8	7.9	6.1	5.3	
RSD%	6.9	33.6	16.8	21.6	5.53	
Xmax.	120	23	48	33	101	
Xmin.	91	6	40	27	93	
R	29	5	8	6	8	
lab.	8	8	8	4	4	
data	15	15	15	8	8	

Table A4.5 Instrumentation and operating conditions for cooperative analysis

誘導結合高周波プラズマ (ICP) 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タンゲステン定量の共同実験
ICP 分析装置及び操作条件

分析所	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
分析装置										
分光器	島津 GEW-170P	島津 ICP-S-1000II	日本ジャーレルデッショ・ICAP-575	セイコー-SPS-1200	京都光研 UOP-2	セイコー-GPS-1100H	島津 ICPV-1000	島津 ICPV-1000II	セイコー電子工業(株)	セイコー電子工業(株)
分散素子	平面回折格子	平面回折格子	平面回折格子	平面回折格子	エシェル平面型	ホログラフィック	平面回折格子	平面回折格子	SPS 1200 AR	SPS 1200 AR
薄片	2160 本/mm	3600 本/mm	1800 本/mm	79 本/mm	79 本/mm	3600 本/mm	2160 本/mm	200 nm	ホログラフィック	ホログラフィック
ブレーキ波長	300 nm	300 nm	500 nm	118 th	0.032 nm/mm	1 st	1 次	200 nm	平面回折格子	平面回折格子
次数	1 st	1 st	1 st	1 st	0.22 nm/mm	0.19~0.79 nm/mm	0.22 nm/mm	0.467 nm/mm	3600 本/mm	3600 本/mm
逆線分散	0.24 nm/mm	0.22 nm/mm	0.22 nm/mm	0.22 nm/mm			0.22 nm/mm	0.22 nm/mm	0.22 nm/mm	0.22 nm/mm
光学系	軸外しファスチ	軸外しファスチ	軸外しファスチ	軸外しファスチ	ツェルニ・ターナ	ツェルニ・ターナ	ツェン・ルンゲ	ツェン・ルンゲ	ツュルニ・ダーナ	ツュルニ・ダーナ
マーサンチング	エバート	エバート	エバート	エバート	0.75 m	1000 mm	1000 mm	1000 mm	1000 mm	1000 mm
焦点距離	1700 mm	1700 mm	1000 mm	1000 mm						
スリット巾 (μm)	30~50									
測光系	積分形	積分形	積分形	積分形	ツェルニ・ターナ	ツェルニ・ターナ	ツェルニ・ターナ	ツェルニ・ターナ	ツェルニ・ターナ	ツェルニ・ターナ
光電子増倍管	浜松ホトニクス	浜松ホトニクス	浜松ホトニクス	浜松ホトニクス	R-306	R-500/R-427	浜松ホトニクス	浜松ホトニクス	R 306 II	R 306 II
RF発生器										
周波数	27.12 MHz	27.12 MHz	27.12 MHz	27.12 MHz	27.12 MHz	27.12 MHz	27.12 MHz	27.12 MHz	27.12 MHz	27.12 MHz
入力	1.2 kW	1.2 kW	1.4 kW	1.3 kW	< 5 W	1.2 kW	1.0 kW	1.2 kW	1.5 kW	1.5 kW
反射波	< 5 W	< 5 W	< 1 W	< 10 W	5 W	< 5 W	< 5 W	< 5 W	< 5 W	< 5 W
トーチ										
ネブライザー	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
コソセントリック	コソセントリック	コソセントリック	コソセントリック	コソセントリック	コソセントリック	コソセントリック	コソセントリック	コソセントリック	コソセントリック	コソセントリック
アルゴンガス流量										
外側	12.1 ℥/min	15 ℥/min	16 ℥/min	17 ℥/min	16 ℥/min	13 ℥/min	16 ℥/min	13 ℥/min	16 ℥/min	16 ℥/min
中間	1.01 ℥/min	1.2 ℥/min	0.6 ℥/min	0.71 ℥/min	1.1 ℥/min	0.2 ℥/min	1.2 ℥/min	1.2 ℥/min	0.6 ℥/min	0.6 ℥/min
キャリア	0.81 ℥/min	1.0 ℥/min	0.5 ℥/min	0.4 ℥/min	0.38 ℥/min	0.4 ℥/min	0.4 ℥/min	0.95 ℥/min	0.4 ℥/min	0.4 ℥/min
吸上げ量	3.0 mL/min	3.5 mL/min	2.1 mL/min	2.0 mL/min	—	—	—	2.7 mL/min	—	—
観測高さ	1.5 mm	1.5 mm	1.4 mm	1.1 mm	10 mm	12 mm	15 mm	15 mm	1.3 mm	1.3 mm
分析線	W II 207.911 nm	W II 207.911 nm ×	W II 207.911 nm	W II 207.911 nm	W II 207.911 nm	W II 207.911 nm	W II 220.4 nm	W II 207.911 nm	W II 207.911 nm	W II 207.911 nm
内標準線	Y 371.029 nm						Y 371.029 nm	Y 371.029 nm	Y 371.029 nm	Y 371.029 nm