

JAERI - M  
93-013

高純度黒鉛の分析  
— 標準試料の製作と分析方法の開発 —

1993年3月

核燃料・炉材料等分析研究委員会

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

JAERI-M reports are issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1993

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 (株)原子力資料サービス

高純度黒鉛の分析  
—標準試料の製作と分析方法の開発—

日本原子力研究所  
核燃料・炉材料等分析研究委員会

(1993年1月11日受理)

日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析研究委員会は1989年4月に黒鉛分析専門部会を設置した。この専門部会では高純度黒鉛中の不純物元素の定量方法を開発すると共に、黒鉛分析用標準試料2種類を製作し、12元素について表示値及び参考値を決めた。この報告は、試料の調製方法、均質性試験、粒度分布、定量方法及び7回にわたって開催された専門部会に於ける審議経過を取りまとめたものである。

Chemical Analysis of High Purity Graphite  
- Preparation of Certified Reference Materials  
and Development of Analytical Methods -

The Committee on Chemical Analysis of  
Nuclear Fuels and Reactor Materials

Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 11, 1993)

The Sub-Committee on Chemical Analysis of Graphite was organized in April 1989, under the Committee on Chemical Analysis of Nuclear Fuels and Reactor Materials, JAERI. The Sub-Committee carried out collaborative analyses among eleven participating laboratories for the certification of the Certified Reference Materials (CRMs), JAERI-G5 and G6, after developing and evaluating analytical methods during the period of September 1989 to March 1992.

The certified values were given for ash, boron and silicon in the CRM based on the collaborative analysis. The values for ten elements (Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Ni, Sr, Ti, V) were not certified, but given for information.

Preparation, homogeneity testing and chemical analyses for certification of reference materials were described in this paper.

Keywords: Committee Activity, Collaborative Analysis, Graphite Powder, Certified Reference Material JAERI-G5 and G6, Chemical Analysis, Certification of Ash and Impurities

---

(Ed.) Kyoichiro TAKASHIMA, Shuzo TAMURA and Kazuo WATANABE;  
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）

1992年3月1日現在

委員長	立川圓造	日本原子力研究所
委員	多田格三	フジ化学研究所
	本島健次	城北R & D株式会社
	水池敦	東京理科大学工学部
	橋谷博	島根大学理学部
	合志陽一	東京大学工学部
	安藤厚	(財)資源探査用観測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
	星野昭	(財)環境科学技術研究所
幹事	安達武雄	日本原子力研究所
	高島教一郎	日本原子力研究所

## 黒鉛分析専門部会（順不同・敬称略）

1992年3月1日現在

部会長	星野 昭	(財)環境科学技術研究所
専門委員	大河内 春 乃	金属材料技術研究所
	相 沢 淳 一	日立化成工業(株) 桜川工場
	大 島 浩 明	川崎炉材(株) 技術研究所
	永 山 宏	日立マテリアルエンジニアリング(株)
	野 竹 毅	日本カーボン(株) 物理部
	野 村 紘 一	三菱マテリアル(株) 精錬事業本部
	針間矢 宣 一	川鉄テクノリサーチ(株)
	前 田 義 弘	イビデン(株) 無機事業部
	吉 田 博 幸	東芝セラミックス(株) 中央研究所
	吉 本 修	東洋炭素(株) 品質管理部
	今 井 久	(財)原子力施設デコミッションング研究協会
	荒 井 長 利	日本原子力研究所 高温材料強度研究室
	田 村 修 三	日本原子力研究所 分析センター
	渡 部 和 男	日本原子力研究所 分析センター
	高 島 教一郎	日本原子力研究所 分析センター
審議参加	長 沢 健	川崎炉材(株)
	恒 次 邦 男	川崎炉材(株)
	吉 田 国 彦	イビデン(株)
	有 賀 昌 三	東芝セラミックス(株)
	川 上 紀	三菱マテリアル(株)
	竹 谷 実	三菱マテリアル(株)
	関 根 時 男	日立化成工業(株)
	樋 田 行 雄	日本原子力研究所
	磯 修 一	日本原子力研究所
	鈴 木 敏 夫	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
金属材料技術研究所	金材技研	a
川鉄テクノリサーチ株式会社	川鉄テクノ	b
東芝セラミックス株式会社	東芝セラ	c
川崎炉材株式会社	炉材	d
日立化成工業株式会社	日立化成	e
三菱マテリアル株式会社	三菱	f
日立マテリアルエンジニアリング株式会社	日立エンジ	g
イビデン株式会社	イビデン	h
東洋炭素株式会社	東洋炭素	i
日本カーボン株式会社	カーボン	j
日本原子力研究所	原研	k

## A list of participating laboratories in collaborative analysis

Laboratory name	Code
National Research Institute for Metals	a
KAWASAKI STEEL Techno-Research Corp.	b
TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.	c
Kawasaki Refractories Co., Ltd.	d
Hitachi Chemical Co., Ltd.	e
MITSUBISHI MATERIALS CORP.	f
Hitachi Material Engineering Co., Ltd.	g
IBIDEN CO., LTD.	h
TOYO CARBON CO., LTD.	i
NIPPON CARBON CO., LTD.	j
Japan Atomic Energy Research Institute	k

## 目 次

はじめに .....	1
1. 経緯と現状 .....	2
2. 黒鉛分析の問題点 .....	4
3. 黒鉛粉末の調製 .....	5
3.1 黒鉛素材の選定 .....	5
3.2 粉末の製作 .....	5
3.3 粒形と粒度分布 .....	6
3.4 均質性の試験 .....	6
4. 高純度黒鉛の分析法 .....	8
4.1 灰 分 .....	10
4.2 ホウ 素 .....	16
4.3 ケイ 素 .....	26
4.4 硫 黄 .....	34
4.5 アルカリ金属元素 .....	36
4.6 その他の元素 .....	42
5. 石炭灰試料の分析 .....	67
6. 表示値の決定 .....	68
7. おわりに .....	70
参考文献 .....	71
付録1 専門部会提出資料一覧 .....	107
付録2 保証書 .....	110



## Contents

Introduction .....	1
1. Present Status .....	2
2. Problems of Graphite Analysis .....	4
3. Preparation of Graphite Powder .....	5
3.1 Selection of Raw Materials .....	5
3.2 Pulverization .....	5
3.3 Particle Form and Size Distribution .....	6
3.4 Homogeneity Testings .....	6
4. Analytical Methods .....	8
4.1 Ash .....	10
4.2 Boron .....	16
4.3 Silicon .....	26
4.4 Sulfur .....	34
4.5 Alkali Metal Elements .....	36
4.6 Other Elements .....	42
5. Analysis of Coal Fly Ash .....	67
6. Certification .....	68
7. Conclusion .....	70
References .....	71
Appendix 1 A List of Data Sheets Presented at the Sub-Committee ...	107
Appendix 2 Certificate of Analysis (English Version) .....	110

## List of Table

- Table 1 Physical properties of graphite for JAERI-G5 and G6
- Table 2 Results for homogeneity test of JAERI-G5 and G6 by atomic emission spectrometry
- Table 3 Results for homogeneity test of ash content in JAERI-G5 and G6
- Table 4 Ashing condition for common sample G3
- Table 5 Results of collaborative analysis for ash in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 6 Summary of analytical results for ash in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 7 Results of collaborative analysis for boron in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 8 Summary of analytical results for boron in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 9 Results of collaborative analysis for silicon in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 10 Summary of analytical results for silicon in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 11 Results of collaborative analysis for aluminum in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 12 Summary of analytical results for aluminum in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 13 Results of collaborative analysis for calcium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 14 Summary of analytical results for calcium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 15 Results of collaborative analysis for chromium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 16 Summary of analytical results for chromium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 17 Results of collaborative analysis for iron in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 18 Summary of analytical results for iron in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 19 Results of collaborative analysis for magnesium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 20 Summary of analytical results for magnesium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 21 Results of collaborative analysis for molybdenum in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 22 Summary of analytical results for molybdenum in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 23 Results of collaborative analysis for nickel in JAERI-G5, G6 and common sample G3

- Table 24 Summary of analytical results for nickel in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 25 Results of collaborative analysis for strontium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 26 Summary of analytical results for strontium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 27 Results of collaborative analysis for titanium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 28 Summary of analytical results for titanium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 29 Results of collaborative analysis for vanadium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 30 Summary of analytical results for vanadium in JAERI-G5, G6 and common sample G3
- Table 31 Analytical results for impurities in common sample G3 by three decomposition procedures at National Research Institute for Metals
- Table 32 Analytical results for impurities in common sample G3 by wet oxidation and acid decomposition at MITSUBISHI MATERIALS CORP.
- Table 33 Analytical results for impurities in common sample G3 by three decomposition procedures at KAWASAKI STEEL Techno-Research Corp.
- Table 34 Analytical results for impurities in common sample G3 by acid extraction and acid decomposition procedures at JAERI
- Table 35 Results of collaborative analysis for various elements in common sample G3
- Table 36 Results of collaborative analysis for various elements in coal fly ash (NIST SRM 1633a)
- Table 37 Summary of analytical results for coal fly ash (NIST SRM 1633a)
- Table 38 Comparison between calculated total oxide content and certified value for ash in JAERI-G5
- Table 39 Comparison between calculated total oxide content and certified value for ash in JAERI-G6
- Table 40 Comparison between calculated total oxide content and measured value for ash in common sample G3
- Table 41 Analytical results for various elements in JAERI-G5, G6 and common sample G3 using a microwave digestion procedure

List of Figures

- Fig. 1 Materials and processes used in the manufacture of nuclear graphite
- Fig. 2 Schematic diagram of analytical procedure for impurities in graphite
- Fig. 3 Preparation process of JAERI-G5 and G6
- Fig. 4 Photograph of particle shape of JAERI-G5 and G6 by microscope ( $\times 400$ )
- Fig. 5 Photograph of particle shape of JAERI-G5 and G6 by electron microscope ( $\times 5000$ )
- Fig. 6 Particle size distribution of JAERI-G5, G6 and raw material powder
- Fig. 7 Particle size distribution of JAERI-G5 and G6 by laser diffraction method
- Fig. 8 Effects of ashing temperature on ash contents (ppm) in common sample G3
- Fig. 9 Effects of ashing temperature on lithium, potassium and sodium contents in JAERI-G6 and common sample G3 at TOSHIBA CERAMICS CO.
- Fig. 10 Effect of HCl concentration on the relative emission intensity of analytical lines. Each emission intensity was normalized to that at 0.2M HCl
- Fig. 11 Certificate of analysis (Japanese edition)

## は じ め に

日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析研究委員会は、1989年4月に黒鉛分析専門部会を設置して、黒鉛の分析方法を開発、検討するとともに粉末試料2種類の標準試料を製作することにした。

周知のとおり黒鉛材は多種多様であり、この特性を一義的に規定することは困難である。当専門部会で分析対象として取上げた黒鉛材料は、日本工業規格（JIS R 7221）で定めているいわゆる高純度黒鉛である。これは高温工学試験研究炉（HTTR）内で中性子の反射材や減速材として、あるいは半導体製造や化学分析装置の一部として使用されるなど、その利用は広範囲にわたっている。一方、分析方法から黒鉛材を見た時、上記規格の中でも灰分及びホウ素について規定しているに過ぎない。幸い今般、当専門部会は炭素協会の協力を得て灰分、ホウ素を始め高純度黒鉛材に含まれる10数元素を分析対象とする共同分析を実施することが出来た。ここに3年間の審議を経て、現状における分析方法のまとめ及び標準試料が完成した意義は大きい。これらを基にして、より進んだ定量方法が開発されることを願っている。

終わりに、この委員会の審議及び共同分析に協力戴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段の理解を戴いた日本原子力研究所の方々に、さらに、黒鉛粉末の粒度測定を快く引き受けて戴いた島津製作所筑波分析センターの松居正巳氏、電子顕微鏡の写真を撮影して戴いた当研究所の天津 仁氏に謝意を表する。

1992年3月27日

日本原子力研究所  
核燃料・炉材料等分析研究委員会  
黒鉛分析専門部会  
部会長 星 野 昭

## 1. 経緯と現状

金属精錬あるいは化学分析などに使用される高純度黒鉛素材には、灰分含有量とホウ素含有量について既に工業規格が設けられている<sup>1)</sup>。また、日本原子力研究所の大洗研究所に建設されている高温工学試験研究炉 (High Temperature Engineering Test Reactor : HTTR) の炉心及び炉心支持構造材に使用する黒鉛及び炭素材の検査基準が1991年に策定された<sup>2)</sup>。この検査基準の中で黒鉛材中の灰分、不純物が検査項目として挙げられている。判定基準の目安として、炉心構造材に対して、灰分は100ppm以下、ホウ素当量は 1 ppm以下、放射化性不純物としてケイ素、鉄、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、カルシウム、リチウムについてそれぞれ目安値が設けられている。更に、同所的那珂研究所に設置されている臨界プラズマ試験装置の大電流化 (JT-60U) に伴って、ダイバータ板及び第一壁に使用する炭素繊維強化黒鉛材 (C/Cコンポジット材)、等方性黒鉛材の選定基準が設定された<sup>3)</sup>。その許容値は両者に対してアルミニウム、ホウ素、カルシウム、カリウム、マグネシウム、ニッケル、チタン、バナジウムが < 1 ppm、鉄が < 2 ppm、ケイ素が < 3 ppm、灰分が < 10ppmとなっている。

1975年頃、当分析センターは、高温ガス炉の開発に伴って、黒鉛中の不純物分析用の標準試料の製作を試みた。今回同様、2種類の黒鉛粉末 (G 1 : 灰分 10ppm以下, G 2 : 灰分 0.08%を含む) を調製したが、粉末試料作製工程で粉砕機から著しい鉄の汚染があり完成に至らなかった。ただし、精製した高純度粉末 G 1 は発光分光分析用の希釈剤として、あるいは黒鉛分析法のブランク値の評価などにしばしば用いられている。その後、実験室規模ではあるが、独自の方法で加工汚染の殆どない粉末試料を約10kg (G 3 : 灰分 0.07%, G 4 : 灰分 0.15%を含む) 製作する事が出来、原子吸光法、灰分分析から均質性も十分あることが確かめられた。しかしながら、これらの黒鉛粉末に関しては湿式化学分析法、発光分光分析法、放射化分析法<sup>4)</sup>、スパークイオン源質量分析法などによる多くの分析値を集積しながら、共同分析を実施する分析委員会を組織することが困難な状況にあり、信頼できる表示値を付けるに至らなかった。

現在、入手可能な黒鉛分析用の標準試料としては、米国のSpex社から発行されているGスタンダードがあるが、これは半定量用で信頼性に欠ける。しかし、橋谷らの開発した湿式酸化法によりGスタンダード中の 0.1及び0.01%の2試料を分析した結果は、カルシウム、銅を除けばSpex社の値と概ね一致していた<sup>5)</sup>。また、以前に発行された標準試料としては、Duigouの編集した欧州共同体 (BCR) の原子力関係の燃料・材料カタログ<sup>6)</sup>には、フランスのC. E. A\*が1973年に発行した7種類、19元素に表示値を付けた標準試料 (AREBRES A to G) が集録されている。これは恐らくDCアーク発光分光分析用で、高純度黒鉛に各元素を添加・混合して調製したものと思われる。これらは当所が製作した実際の製造工程を経た黒鉛材とは本質的に異なるものである。

---

\* Laboratoire Central d'Analyse et de Control, Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble, France.

一方、公定分析法の日本工業規格(J I S)では、高純度黒鉛についてホウ素及び灰分の規格<sup>7)</sup>が制定されているだけで、他の成分については全く触れられていない。米国に於いては、ASTM(American Society for Testing Materials)で灰分<sup>8)</sup>及び水分<sup>9)</sup>、ホウ素をはじめアルミニウム、カルシウム、鉄、ケイ素、マグネシウム、チタン、バナジウム<sup>10)</sup>及び硫黄<sup>11)</sup>の化学分析法が規定されている。

高純度黒鉛に対する需要の増加に伴い、品質管理に関する関心も高まり、HTTR建設では素材の選定に当たり微量元素の存在量が問われるなど、化学分析に寄せる要請が強くなって来た。分析方法についても、橋谷ら<sup>5)</sup>の提案した湿式酸化法により今まで試料の灰化(乾式酸化)によって多くの元素が揮散する問題を解決する試みも行なわれた。同時に灰化により揮散する元素とその割合、加熱温度との関係なども明らかになりつつある。定量方法もかつての吸光光度法、滴定法に加えて、誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)、フレイムレス原子吸光法などが普及し、最近ではICPイオン源質量分析法(ICP-MS)なども一部で利用されるようになった。

## 2. 黒鉛分析の問題点

黒鉛の製造方法の概要をFig. 1に示す<sup>12)</sup>。原料には通常、骨材として石炭または石油コークスを、また結合材としてコールタールピッチを使用する。微粉末化したコークスに一定量のコールタールピッチを数百度に加熱しながら練り合わせる。その後、特定の大きさに加圧成型して約1300℃で仮焼する。出来上がった炭素質のブロックを大型の電気炉に詰めて大電流を流し、約3000℃まで抵抗加熱し黒鉛化する。この時、黒鉛化物が高温で酸化されないように、また熱の損失を防ぐために周囲をコークスで覆っておく。その後、徐々に温度を下げて炉内の黒鉛を取り出し、目的の形状に機械加工する。原料コークスの粒度、結合材の割合、リターン材の混合、焼成・黒鉛化温度等は使用目的により、製造各社それぞれの工夫をこらしているようである。

ここに標準試料の候補材料(JAERI-G 5, G 6)として用いられた素材は、石炭コークスから製造された国産の黒鉛であり、共通試料として用いられたG3は石油コークスを原料として製造されたフランス製(Le Carbone社の7477)の黒鉛である。

黒鉛分析には多くの問題点が含まれていることがこの製造工程から分かる。(1)“黒鉛”と呼ばれても物理的特性一つを取ってもその中身は多種多様であること、(2)“不純物”元素は不均質に存在すると推察できること。(3)使用する原料によって不純物組成が異なること、などが挙げられる。さらに黒鉛は化学的に安定で酸素気流中で酸化、燃焼させる以外容易に分解することが出来ない。黒鉛中の不純物元素は、 $Al_4C_3$ 、 $CaC_2$ 、 $B_4C$ 、 $Co_3C$ 、 $Fe_3C$ 、 $Li_2C_2$ 、 $Mo_2C(MoC)$ 、 $SiC$ 、 $UC$ などの炭化物あるいは層間化合物として存在していると考えられている<sup>12)</sup>。しかし、化学精製処理を施した後、これらの元素がどの様に変化するのかわからずである。

分析方法についても多くの方法が提案され実用化されており、整理してみるとFig. 2に示すようになる。

当黒鉛分析専門部会で取上げる黒鉛は、JISで規定する高純度黒鉛で、生産工程で一般に入手できるものに限る。

サンプリングに関する問題は重要で、Johnsonらの報告<sup>13)</sup>では一つのログに対して上、中、下部それぞれの円周の内、外部から分析試料を採取している。また、橋谷ら<sup>14)</sup>は大型黒鉛材ではできるだけ多くの場所から分析試料を採取し、一箇所に限るならば、一般元素に対しては内部から、ホウ素は外部から試料を切り出すように推奨している。実試料を取扱う場合には参考になるが今後の課題としたい。



### 3. 黒鉛粉末の調製

当初の計画では、10mm角のブロック状黒鉛標準試料を想定し、製作、頒布、使用方法などを検討することにしていた。この形状の利点は調製過程での汚染を最小限にできること、頒布・保存中の汚染や変質が避けられるなどである。しかしながら、均質性の保証が困難である、各分析所で粉末化する際の汚染量を把握できないなどの問題点が指摘された。そこで、粉末状の標準試料にすることにした。以下に素材の選定、粉末化の過程、粒度分布・形状、均質性について述べる<sup>15)</sup>。

#### 3.1 黒鉛素材の選定

黒鉛粉末を調製するための母材は、通常の生産ラインで製造されていること、灰分が200~300 ppm であること、主要不純物元素を一定の割合で含んでいること、などを目安に選定した。また、粉末試料の調製は、比較的原研に近距離であること、以前粉末を調製した経験のあることなどを考慮して、日立化成工業(株)桜川工場(茨城県日立市鮎川町3-3-1)に依頼した。

まず、等方性、高密度黒鉛で、原子力関係や半導体製造関係に広く使用されている日立化成製の黒鉛ブロック(名柄:PD-11, 100×100×100mm)を候補材として選び、不純物試験を行なった。ブロックの四隅及び中心部から、ボール盤を用いて約5gの粉末試料を採取し、後述する密閉容器中酸抽出法<sup>16)</sup>で不純物元素を、灰化残分秤量法で灰分を定量した。その結果、アルミニウム:4, 鉄:13, カルシウム:33, チタン:15, ストロンチウム:0.2, バナジウム:3, ニッケル:0.3, モリブデン:0.7ppm, 灰分が0.02%であった。これらの結果から、この母材は今回の使用目的である分析用標準試料として適したものであると判断し、微粉末化、高純度化することにした。使用した母材の特性値(代表値及び測定値)をTable 1に示す。

#### 3.2 粉末の製作

黒鉛ブロック(約100kg)表面の不健全部分20~30mmを切除して、400×400×200mm, 60kgの形状に仕上げた。このブロックをターニング・マシンの加工台に固定し、刃渡り約60mmの超硬バイトを毎分30回程度で回転させながら、ブロックの中心部から切削した。加工台をゆっくり横方向に移動し、切削しながら粉末を作製した。この時、周囲から塵埃などによる汚染がないように透明ビニールシートの覆いを付けた。

このようにして得られた切削粉末約60kgをエタノールでよく洗ったステンレス製ふるい(150メッシュ, 大きさ約60cm角)でふるい分けた。ふるいを通過した微粉末は約18kgで収率は30%程度であった。得られた微粉末をV字型ブレンダー(仕込容量約20ℓ)に入れて約60分間回転させてよく混合した。混合工程の終了した微粉末は汚染の生じないようにポリエチレン製の袋に入れて保存した。これを粉末試料G6(灰分:200~300ppm)の候補試料とした。

ふるいを通過しなかった粉末(約40kg)は更に奈良式粉碎機にかけて微粉末化し、150メッシュのふるいでふるい分けた。得られた微粉末は約25kgで、これを高純度化処理済みの黒鉛ケース(内径160, 深さ390, 肉厚8mm, ネジ蓋付き)3個にそれぞれ6kgずつ入れて、高純度化処理炉に入れ、フッ素及び塩素系のガスを通じながら、約10時間高温処理した。室温まで冷却後、処理炉から黒鉛ケースを取り出し、V字型ブレンダーでよく混合した。混合工程の終了した微粉末は汚染の生じないようにポリエチレン製の袋に入れて保存した。これを粉末試料G5(灰分:10ppm以下)の候補試料とした。

得られたG5及びG6それぞれの候補試料は希塩酸で洗浄済みのポリエチレン製びん(100ml入り, 中蓋付き)に50gずつ250本, 5ℓびん1本に2.5kgを詰めて保存した。粉末調製の流れ図をFig. 3に示す。

なお、G5中にはホウ素が0.8, ケイ素が0.6ppm含まれていたため、G5を作製した残りの粉末を、さらに精製処理した超高純度黒鉛粉末約6kgも併せて調製した。クルクミン吸光光度法によると、この粉末中のホウ素含有量は0.1ppmである。

### 3.3 粒形と粒度分布

得られた黒鉛粉末の粒形は、光学顕微鏡及び日本電子(株)製のJEM-100C型電子顕微鏡で写真撮影して観察した。後者では銅メッシュにコロジオン膜を張り、それにカーボン蒸着して補強し、これに試料粉末を載せて透過写真を撮影した。その一例をそれぞれFig. 4, 5に示す。光学顕微鏡の写真(400倍)からは黒鉛の微粒子が凝集し球状になった様子が、電子顕微鏡の写真(5000倍)からは微粒子一個一個が角張った鱗状であること、大きさは1~100 $\mu$ mと広く分布していることが分かった。

粉末の粒度分布はJISふるい(ステンレス製)を用いる方法とレーザー回折法で調べた。前者では試料粉末G5, G6ともびん詰めした中から2本を選び出し、全量をふるいに取り、100(144), 150(100), 200(76), 250(64), 325メッシュ(44 $\mu$ m)の通過量を化学はかりで測定した。この方法で得られたG5, G6の粒度分布をFig. 6に示す。後者ではレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所, SALD-1000)を使用した。粉末試料の分散媒には普通蒸留水とイソペンタノールを用いるが、今回の試料粉末にはイソペンタノールのみを用いた。G5, G6について得られた結果の一例をFig. 7に示す。以上の結果を見るとG5はG6よりも粒径の小さい成分が多いことが分かる。

### 3.4 均質性の試験

試料の均質性(Homogeneity)と長期安定性(Stability)は、標準試料が具備すべき重要な要件である。ISO Guide 30<sup>17)</sup>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、組成が一樣である状態、即ち、異なる供給単位体(びん, 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であるとしている。

びん詰めされたG 5及びG 6の中からそれぞれ任意に10本を選び出し、灰分、各不純物元素を定量して、均質性を評価した。ただし、G 5は高純度であるため微量存在するホウ素量のばらつきから均質性を評価した。定量方法はフッ化ナトリウム2%を担体とするDCアーク励起発光分光法である。得られた結果をTable 2に示す。このばらつきの中には方法自身の変動5~10%が含まれるので、G 6試料では十分均質であると判断した。また、灰分は、白金皿(容量 100ml)に試料10gをはかり取り、マッフル炉(800±20℃, 空气中)で灰化し、その残量をはかり求めた(Table 3参照)。

長期安定性については、10数年前に原研で調製した粉末試料G 3を、今回共通試料として使用した共同実験の結果と当時の分析結果を比較したところ殆ど差異のないことから、G 5及びG 6についても十分確保できるものと考えられる。

## 4. 高純度黒鉛の分析法

第三回黒鉛分析専門部会（1990. 7. 23）における提案に基づき、各分析所から提出された分析法を記す（資料No.48）。なお、編集にあたっては、下記の要領に従った。

記載内容は当初共通試料G 3のみを対象とし、この処方を見て他分析所で追試できることを目標にしたが、G 5、G 6試料に適用した場合の問題点などがあり、最終的に“高純度黒鉛”を対象とすることにした。

記載の順序は、1.灰分、2.ホウ素、3.ケイ素、4.硫黄、5.アルカリ金属元素、6.その他の元素－多元素同時定量法－とした。各項目の番号付けは、例えば灰分測定では“4.1灰分”，ホウ素では“4.2ホウ素”とした。次の番号は各分析所が提案した方法（複数の場合も含む）で“4.1.1方法：灰化残分秤量法”とするところであるが、見出しの番号が繁雑になるので頭の4.を省略して“1.1方法：灰化”とした。各所が定量値を出すときに使用した方法（Table 4～29に示す）はこの番号と対応している。3項目の番号は1には要旨として操作概要を、2には適用範囲を、3には分析装置及び試薬、器具を、4には定量操作を(1)、(2)、(3)、の順に記載することにした。(1)には主として試料はかり取り量を、(2)以降には具体的な定量操作手順を、最終項には定量値の計算式を記載したが、前出の方法に計算式があり、重複する場合は省略した。操作手順の中で説明を要する点については“注”を設けて欄外に説明と注意などを示すことにした。

ICP-AESを用いて定量する場合には、元素名と使用した分析線の波長（nm）などを表にして示すと共に分析装置の項で同時測定か逐次測定かを明示した。プラズマ発光及び測定条件などは使用する装置ごとに独自の設定があるので記載しなかった。最後に、この定量方法を確立するのに参考にした資料、文献などを示した。

2.ホウ素では各所から10法が提出された。いずれも水酸化カルシウム（1分析所で炭酸カルシウム）添加灰化する操作は共通で、2.1～2.6では抽出分離を含むクルクミン吸光光度法、2.7～2.10ではICP-AESが用いられた。6.その他の元素－多元素同時定量法－については、各所から21の方法が提出された。その中味を分類すると、6.1～6.7には密閉容器中酸溶解を含めた灰化－酸溶解－ICP・AESが7法、6.8～6.12には酸化ランタン添加灰化を含めた灰化－アルカリ融解－酸溶解－ICP・AESが5法、6.13～6.15には密閉容器中酸抽出－ICP・AESが3法、6.16、6.17には湿式酸化－ICP・AESが2法、6.18～6.20には灰化－酸溶解－AASが3法、灰化－酸溶解－ICP・MSが1法である。相互比較がやり易いように上記の順に従って番号付けした。

まとめられた方法の記述には多少疎密があるが、定量実施分析所名及び担当者名を末尾に記載したので詳しくは担当箇所にお問い合わせできる。東洋炭素(株)はICP・MSによる分析方法を提案したが、化学分析は住化分析センター(株)に依頼しているので、ここの名前を記載した。

審議経過は、灰分及び各元素の定量方法の後にまとめて記載することにした。

なお、2分析所（f、h）から米国Spex社製の“G Standard Mix”を標準とする発光分光分析法及びスパークイオン源質量分析法（SSMS）による定量結果が報告された（資料No.14）。これらの方法は日常分析法あるいは原理の異なる分析法として有用なものと考えられるが、分析機器の

校正が独自に行なわれていないので方法として記載しなかった。今後の検討課題の一つとしておきたい。

## 4.1 灰分 (Ash)

## 1.1 方法：灰化残分秤量法

- 1.1.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。  
 1.1.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分10ppm以上の試料に適用できる。  
 1.1.3 分析装置及び器具

装置：シリコニット高熱工業(株)電気炉 BN-2040型

メトラー社製 化学はかり A-54型 (感量 0.01mg)

使用水は蒸留水をMilli-Q water purification system を通したものを使用した。

## 1.1.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は表 1に従って、0.1mgまで正確に読み取る (注1)~3)。

灰分含有率(ppm)	はかり取り量(g)
50 未満	25
50 ~ 200	10
200 以上	5

注1) G3:5g, G5:25g, G6:10g とした。

注2) 試料はあらかじめ105℃で2時間乾燥しておく。

注3) 灰の質量がはかりの感量の2倍になるように試料をはかり取る。

- (2) はかり取った試料を清浄な白金皿に移し入れ、石英時計皿で覆ったのち、内部を125 mm φ石英管で囲んだ注4)電気炉内(800 ± 20℃)で強熱灰化する。灰化後、デシケーター内に1時間、はかり箱内に10分間置いた後、質量を量る。再び電気炉内に移し、1時間ごとに質量を量る。これを質量が変わらなくなるまで繰り返す。白金皿中の灰を捨て、なお残っているかも知れない灰を除去するため合成洗剤を含ませた布で数回内壁をこする。次に、水洗後、灰化温度で20~30分間焼き、白金皿の質量をはかる。

## (3) 計 算

試料の灰分は次の式により計算する。

$$a (\%) = \frac{m_1 - m_2}{S} \times 100$$

ここに、 a : 灰分

S : 試料の質量 (g)

m<sub>1</sub> : 白金皿と灰化後の試料の質量 (g)

m<sub>2</sub> : 白金皿の質量 (g)

注4) 電気炉内の耐火レンガ等からの落下物などによる汚染を防ぐために挿入する。

## 参考文献

- 1) JIS-R7223. 1979 高純度黒鉛素材の化学分析方法

(川鉄テクノリサーチ 針間矢 宣一, 小原 隆志)

1.2 方法：灰化残分秤量法

1.2.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。

1.2.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分10ppm以上の試料に適用できる。

1.2.3 装置及び器具

(1) 装置：電気炉 日本理化学器械NMF-201 及び自社製石英ガラス炉心管  
天びん メトラーAE101 (感度 0.01mg)

1.2.4 定量操作

(1) 試料は 110°Cの電気乾燥器中で2時間乾燥したものをを用いる。試料はかり取り量は5～20gとする。

(2) 灰化方法はJIS R7223 に従う。

(3) 計算はJIS R7223 に従う。

(東芝セラミックス 有賀 昌三)

1.3 方法：灰化残分秤量法

1.3.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。

1.3.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分10ppm以上の試料に適用できる。

1.3.3 装置及び器具

装置：西村工業(株) 電気炉 A-1型(管状炉)  
ザルトリウス社製 直示天びん R200D型(感度0.01mg)

1.3.4 定量操作

(1) 清浄な白金ポートをあらかじめ 800°Cで恒量化しておく。

(2) 試料はかり取り量は5gとし、0.01mgまで正確に読み取る。

(3) 恒量化した白金ポータに試料をはかり取り、800°Cに上昇させた電気炉内に挿入し、強熱灰化する。

(4) 電気炉の炉心管は石英製とし、試料灰化中は一方より清浄な酸素ガスを20ml/分の流量で流す。

(5) 4時間灰化後注1)、シリカゲル入りデシケーター中に入れ、30分間天びん横で放置し素早く質量を量る。再び電気炉内に移し1時間ごとに質量を量る、これを質量が変わらなくなるまで繰り返す。

(6) 計算方法 (略)

注1)：灰化時間は灰分量により変化し、灰分量が少ないほど灰化に時間を要する。

G3の場合約4時間である。

(三菱マテリアル 竹谷 実)

1.4 方法：灰化残分秤量法

1.4.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。

1.4.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分10ppm以上の試料に適用できる。

1.4.3 装置及び器具：東洋科学産業(株) 電気炉 EFS-PID型

## メトラー社製 直示天びんH-20型 (感量0.01mg)

## 1.4.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は10gとし、0.0001gまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿を灰化温度で20~30分間焼き、デシケーター中で冷却後、質量を量る。  
この白金皿に110℃で2時間乾燥した試料をはかり取り、電気炉内(800±20℃)で強熱灰化する。灰化後、デシケーター中で冷却し質量を量る。再び電気炉で1時間灰化し、質量を量る。これを質量が変わらなくなるまで繰り返す。
- (3) 計算 (略)

(イビデン 前田 義弘)

## 1.5 方法：灰化残分秤量法

- 1.5.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。
- 1.5.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分10ppm以上の試料に適用できる。
- 1.5.3 装置及び器具：英国カーボライト社製 マッフル型電気炉 EPS-2形 2.6KW  
島津製作所製 直示天びん LIBROR L-200SM (読み取り限度0.01mg)  
白金皿(100番) 40g

## 1.5.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は20gとし、0.01mgまで正確に読み取る。
- (2) 空の白金皿を800℃で1時間焼き、デシケーター中で室温まで冷却、質量を量る。
- (3) 黒鉛粉末を白金皿にはかり取り、110℃の電気乾燥器中で2時間乾燥し、冷却後質量を量る。
- (4) 800±20℃の電気炉(自然対流)に入れて強熱灰化する注1)。灰化後デシケーター中で室温まで冷却し質量を量る。再び電気炉に入れて1時間灰化し、質量を量る。これを質量が変わらなくなるまで繰り返す。
- (5) 計算 (略)

注1)：灰化中にゴミ等が入らないよう、白金皿を白金板で覆い、電気炉内底には厚さ5mmの石英板を敷いた。

(原研 磯 修一, 高島 教一郎)

## 1.6 方法：灰化残分秤量法

- 1.6.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。
- 1.6.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分10ppm以上の試料に適用できる。
- 1.6.3 装置及び器具

装置：山田電気(株) 電気炉 NF-215型

メトラー社製 電子天びん AE50型 (感度0.1mg)

使用水はヤマト科学製純水製造装置 WA73型で精製した蒸留水を用いた。

## 1.6.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は5gとし、0.1mgまで正確に読み取る。



- (2) 清浄な白金ルツボをあらかじめ灰化温度で30分間空焼きした後、白金ルツボの質量を量る。次に、105℃で2時間乾燥した試料を白金ルツボにはかり取り、内部を石英板で囲い注1)、電気炉内(800±20℃)で強熱灰化する。灰化後、デシケーター中に1時間、はかり箱内に10分間置いた後、質量を量る。再び電気炉内に移し、1時間ごとに質量を量る。これを質量が変わらなくなるまで繰り返す。

(3) 計算(略)

注1) 電気炉内の耐火レンガ等からの落下物などによる汚染を防ぐために挿入する。

(金材技研 山口 仁志)

### 1.7 方法：灰化残分秤量法

1.7.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。

1.7.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分5ppm以上の試料に適用できる。

#### 1.7.3 分析装置及び器具

非開閉式横型管状炉 田中化学機器製

温度調節器 ISUZU TDD-102-31H

石英チューブ 50~60mmφ, 全長700mm

白金皿 容量50ml

電子上皿天びん ザルトリウス R-200D (秤量250g, 感量0.01mg)

#### 1.7.4 定量操作

- (1) 清浄な白金皿を800℃で1時間焼き、デシケーター中で室温まで冷却し、質量を量る。
- (2) 黒鉛試料20gを白金皿にはかり取り、800±20℃に調節された燃焼管(石英製)に入れ、酸素ガス(流量3~4 L/分)を流しながら燃焼させ灰化する。
- (3) 灰化後デシケーター中で室温まで冷却し質量を量る。再び電気炉に入れ1時間灰化し質量を量る。これを質量が変わらなくなるまで繰り返す。
- (4) 計算方法(略)

(住化分析センター 菅 徳次郎)

### 1.8 方法：灰化残分秤量法

1.8.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。

1.8.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分10ppm以上の試料に適用できる。

#### 1.8.3 分析装置及び器具

(1) ㈱デンケン社製 マッフル炉(HR7GS)

(2) カールツァイス(株)製 ザルトリウス直示はかり(感度0.01mg)

(3) 白金皿 75ml (30g)

#### 1.8.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は20gとし、0.01mgまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿を800℃で1時間空焼きし、デシケーター内で室温まで冷却、質量を量る。この白金皿に110℃で3時間乾燥した試料をはかり取る。

(3) 800 ±20°Cの電気炉（雰囲気：酸素流量100 ml/分）に入れて注1), 8時間灰化し質量を量る。再び電気炉で1時間灰化し質量を量る。これを質量が変わらなくなるまで繰り返す。

(4) 計算（略）

注1) 灰化中にゴミ等が入らないよう白金皿を石英管で囲んだ。

（日立マテリアルエンジニアリング

永山 宏, 小林 孝裕）

#### 1.9 方法：灰化残分秤量法

1.9.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。

1.9.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分10ppm以上の試料に適用できる。

1.9.3 装置及び器具

装置：電気炉 50mmφ石英ガラス製管状炉 800±2 °C

島津製直示天びん AEL-200(0.1mg)

1.9.4 定量操作

(1) 試料はかり取り量は5～35gとし、0.1mgまで正確に読み取る。

(2) 清浄な白金ボートを800°Cで60分間空焼きした後、白金ボートの質量を量る。

(3) 105～110 °Cで2時間乾燥した試料を白金ボートにはかり取り、800 °C±2 °Cに調節された石英ガラス製燃焼管に入れ浄化した空気（流量 200ml/分）を流しながら燃焼させ灰化する。灰化後デシケーター中で1時間冷却し質量を量る。再び電気炉中で1時間灰化し、質量を量る。この操作を質量が変わらなくなるまで繰り返す。

(4) 計算（略）

（川崎炉材 大嶋 浩明）

#### 1.10 方法：灰化残分秤量法

1.10.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分の質量を量る。

1.10.2 適用範囲：本法は黒鉛中の灰分10ppm以上の試料に適用できる。

1.10.3 分析装置及び器具

（株）いすゞ社製 電気マッフル炉（NMR-23K）

（株）島津製作所製 デジタル電子はかり AEL-40SM（感度 0.01mg）

白金ルツボ 90ml 注1)

1.10.4 定量操作

(1) 試料はかり取り量は10gとし、0.01mgまで正確に読み取る。

(2) 清浄な白金ルツボを800°Cで1時間空焼きし、デシケーター中で室温まで冷却、質量を量る。この白金ルツボに110°Cで3時間乾燥した試料をはかり取る。

(3) 800 ±20°Cの電気炉（雰囲気：空气中自然対流）に入れて、灰化し質量を量る。再び電気炉で1時間灰化し質量を量る。これを質量が変わらなくなるまで繰り返す。

(4) 計算（略）

注1) G 3 試料は磁製ボード (70ml) を使用

(日立化成 関根 時男)

#### <灰分 審議経過>

黒鉛中の灰分については既にJIS<sup>7)</sup>, ASTM<sup>8)</sup>などにその定量方法が詳細に規定されている。しかし、その内容は異なっており、得られる結果も異なることが分かった。最も大きな要因は加熱温度で前者は800 ±20°C, 後者は500°Cを1時間で、750°Cを2時間で昇温し、この温度を保ち試料を灰化した後、更に950°Cで1時間加熱する。また、灰分の組成によっても得られる結果が異なって来る。特に影響の大きい元素は硫黄である。

硫黄の含有率が90ppmのG 3 試料を用いて灰分量と加熱温度との関係を調べた実験によると700°C, 800ppm, 800°C, 720ppm, 950°C, 680ppmの結果を得ている(資料 No.36)。この原因は主として硫黄の揮散によるものと考えられる。一方、k 分析所で行った実験ではG 3 試料をASTM法で灰化した場合、800°C灰化で得られた結果と同様の700ppmが得られた。G 3 試料を対象とする共同実験結果 (Fig. 8 参照) は加熱条件を規定しないで行ったのでばらつきが大きくなっている。

(資料No.35, Table 4 参照)。

g, k 分析所から示差熱重量分析の結果が報告され、600°C付近から酸化が始まること、加熱温度と減量速度の関係を調べ900°C以上では減量速度は変わらないこと(資料No.19, 36)などを示した。Rodden<sup>18)</sup>によると、空気中での黒鉛の酸化速度は精製、未精製黒鉛でも異なることを示している。

G 5 及び G 6 中の灰分測定のための共同分析ではJIS 法に準拠して、加熱温度は800 ±20°Cとすること、試料は予め105 ~110°C, 2時間乾燥器中で乾燥することを決めた。ただし、試料はかり取り量は各分析所の電気炉及び容器の大きさが異なるので特別な規定はしなかった。また、G 3 試料では天然黒鉛中の灰分測定のためのJIS<sup>19)</sup>を使用した分析所もある。

この共同分析には10分析所が参加し、各所で得られた結果をTable 5 に、そのまとめをTable 6 に示す。

この共同分析では水分量についても各所で測定した。測定方法は、ASTM<sup>9)</sup>にも記載がありこれを参考にして次のように取りきめた。試料10g 以上を容器(Ag)にはかり取り、過塩素酸マグネシウムまたはシリカゲルを入れたデシケーター中で24時間保存した後秤量(Bg), その後110°Cの電気乾燥器中で2時間乾燥・冷却後秤量する。更にこの操作を恒量になるまで繰り返す(Cg)。水分量は次の式により算出する。

$$\text{水分量(\%)} = (B-C)/(B-A) \times 100$$

G 3 試料は15年前に原研で調製されたものであるが、保存状態が良好であったためか水分量はG 5 や G 6 と殆ど変わらなかった。

## 4.2 ホウ素 (Boron)

### 2.1 方法：水酸化カルシウム添加灰化-メタノール蒸留-クルクミン吸光光度法<sup>20)</sup>

2.1.1 要旨：試料に水酸化カルシウム添加灰化後，残渣を酢酸溶液で溶解し硫酸を加えた後，ホウ素をメタノール蒸留分離し，クルクミン溶液，硫酸-酢酸で呈色させ定量する。

適用範囲：本法は黒鉛中のホウ素0.1ppm以上の試料に適用できる。

#### 2.1.3 分析装置及び試薬

電気マッフル炉：英国カーボライト社製 ESP 2 型

シリカ製蒸留器：容量 300ml

分光光度計：日立200-20型 1 cmセル

水酸化カルシウム懸濁液：粒状金属カルシウム 3 g を水 100 ml に溶解しポリエチレン製瓶に保存した。

硫酸：石英製蒸発皿で硫酸 100 ml にフッ化水素酸 5 ml を加え，強い白煙がでるまで加熱して精製した。

メタノール：メタノールに水酸化ナトリウム少量を加え蒸留し，精製した。

クルクミン溶液：『植物性』クルクミン（ドータイト製）0.313g を酢酸 250ml に溶解した。

酢酸-硫酸溶液(1+1)：酢酸と硫酸を混ぜ合わせた。

エタノール：99.5v/v%

#### 2.1.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量はホウ素0.2～5  $\mu$  g 含む 2 g 以下とする。
- (2) 試料を石英製蒸発皿(100ml)にはかり取り，水酸化カルシウム懸濁液 2 ml を加えよく混合，乾燥させたのち，白金板で覆い，電気炉に入れ 900°C で加熱灰化する。灰化残分を酢酸(1+9)2ml で溶かし，蒸留フラスコに移したのち，水 1 ml で蒸発皿を洗いフラスコに移し，さらにこの洗浄操作をもう一度行う。硫酸(1+1)1ml をフラスコに加え，蒸留装置を組立，メタノール50ml を加えたのち約85°C の水浴中で1時間蒸留する。流出液は0.5M水酸化ナトリウム溶液10ml を入れた白金皿に受ける。留出液を熱板上（約150 °C）で蒸発乾固する。灰化残分または乾固残分にクルクミン溶液 3 ml，酢酸-硫酸溶液 3 ml を加えよく混合したのち30分間放置する。この内容物をエタノールを用いてメスフラスコ(100ml)に移し入れ，エタノールで標線まで薄める。溶液の一部をとって遠心分離し，その上澄液をエタノールを対照に，555nmにおける吸光度を測定する。
- (3) 空試験は試料と同様な操作を行う。
- (4) 検量線は水酸化カルシウム懸濁液 2 ml を入れた石英製蒸発皿に 0～5  $\mu$  g のホウ素を取り，熱板上で蒸発乾固後試料の場合と同様に操作してホウ素量と吸光度との関係を求める。

(原研 樋田 行雄)

### 2.2 方法：水酸化カルシウム添加灰化-クルクミン吸光光度法<sup>21)</sup>

2.2.1 要旨：試料に水酸化カルシウムを添加電気炉中で灰化後，残渣を酢酸溶液で溶解後グ

リセリン溶液を加え蒸発乾固する。乾固残分にクルクミン溶液、硫酸-酢酸で呈色させホウ素を定量する。

2.2.2 適用範囲：本法は黒鉛中のホウ素0.1ppm以上の試料に適用できる。なお、バナジウム50ppm以上を含む試料は2.1による。

### 2.2.3 分析装置及び試薬

電気マッフル炉：英国カーボライト社製 ESP 2 型

分光光度計：日立200-20型 1 cmセル

水酸化カルシウム懸濁液：粒状金属カルシウム 3 g を水100 ml に溶解しポリエチレン製瓶に保存した。

硫酸：石英製蒸発皿で硫酸100 ml にフッ化水素酸 5 ml を加え、強い白煙がでるまで加熱して精製した。

酢酸：酢酸10mlを水90mlと混合した。

グリセリン溶液：グリセリン5gを水100mlと混合した。

クルクミン溶液：『植物性』クルクミン（ドータイト製）0.313gを酢酸 250mlに溶解した。

酢酸-硫酸溶液(1+1)：酢酸と硫酸を混ぜ合わせた。

エタノール：99.5v/v%

### 2.2.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量はホウ素0.2～5  $\mu$  g 含む 2 g 以下とする。
- (2) 試料を石英製蒸発皿(100ml)にはかり取り、水酸化カルシウム懸濁液 2 ml を加えよく混合、乾燥させた後、白金板で覆い、電気炉に入れ 900℃で加熱灰化する。灰化残分を酢酸(1+9) 2 ml で溶解後、グリセリン溶液0.7 ml を加えて加熱板上で(約150℃)蒸発乾固する。乾固残分にクルクミン溶液 3 ml, 酢酸-硫酸溶液 3 ml を加えよく混合した後30分間放置する。この内容物をエタノールを用いてメスフラスコ(100ml)に移し入れ、エタノールで標線まで薄める。溶液の一部を遠心分離し、その上澄液をエタノールを対照に、555nmにおける吸光度を測定する。
- (3) 空試験は試料と同様な操作を行う。
- (4) 検量線は水酸化カルシウム懸濁液 2 ml を入れた石英製蒸発皿に 0～5  $\mu$  g のホウ素をとり、熱板上で蒸発乾固後、試料の場合と同様(灰化操作は除く)に操作してホウ素量と吸光度との関係を求める。

(原研 樋田 行雄, 渡部 和男)

## 2.3 方法：炭酸カルシウム添加灰化-クルクミン吸光光度法<sup>2,2)</sup>

2.3.1 要旨：試料を炭酸カルシウムと共に電気炉中で灰化し、カルシウムに捕捉されたホウ素を、硫酸白煙処理をして脱水後、クルクミン酢酸溶液を加えたホウ素-クルクミン錯体の吸光度を測定し、ホウ素を定量する。

2.3.2 適用範囲：本法は黒鉛中のホウ素0.01ppm以上の試料に適用できる。

## 2.3.3 分析装置及び試薬

装置：電気炉 日本理化学器械NMF-201 及び自社製石英ガラス炉心管

分光光度計：日立 642形自記分光光度計

試薬：炭酸カルシウム = MERCK Suprapur

硫酸 = 特級硫酸50mlに対しフッ化水素酸10mlを加え混合後、加熱し硫酸白煙処理を行う。  
この操作を2回繰り返す、放冷後、ポリエチレン瓶に移し硫酸(1+1)とする。

エタノール = 試薬特級

0.1%クルクミン酢酸溶液 = 東京化成製クルクミン(植物性) 0.2gを酢酸200 mlに溶解する。

酢酸 = 試薬特級

酸化カルシウム = フルウチ化学製 99.99%

## 2.3.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は、ホウ素量が50~1000ngになるようにする。
  - (2) 試料を白金ルツボ注1)に正確に秤量し、炭酸カルシウム40mgと少量の水を加え、白金棒で十分に混合する。110℃の電気乾燥器またはホットプレート上で乾固し、880℃酸素気流中で灰化する(灰化時の操作はJIS R7223に従う)。  
硫酸(1+1) 2mlを加え、250℃のホットプレート上で硫酸白煙処理をし脱水する。この処理は5分以内で終了しないとホウ素の揮散をまねく。  
ルツボを水冷しながら0.1%クルクミン酢酸溶液2mlを加え、ルツボ外周の水を抜き取った後、十分に混合する。1時間放置した後(湿度の低い場所)、75%エタノール溶液で25mlメスフラスコに移す。フラスコごと遠心分離した後、552nmの吸光度を測定する。
  - (3) 空試験は試料と並行して操作する。
  - (4) 計算は炭酸カルシウムの代わりに、カルシウム量が同じになるように酸化カルシウムを加え、灰化操作のみを除いた試料と同様な操作を行い、検量線を作成しホウ素量を求める。
- 注1) 白金ルツボの洗浄等はJIS R7223に従うものとする。

(東芝セラミックス 有賀 昌三)

## 2.4 方法：溶媒抽出分離-クルクミン吸光光度法

2.4.1 要旨：試料を電気炉中で灰化したのち、残さを塩酸で分離し、ホウ素を2-エチル1,3-ヒドロキシヘキサン・クロロホルムで抽出したのち、硫酸-酢酸-クルクミンで呈色させ定量する。

2.4.2 適用範囲：本法は0.1~4.0µgBに適用可能である。

## 2.4.3 分析装置及び試薬

分析装置：日立製作所製 100型吸光光度計

試薬：炭酸カルシウム(無水) MERCK社製 Suprapur

クルクミン 和光純薬製

その他の試薬類はすべて特級品(なるべく低Bのもの)を使用した。

## 2.4.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は表1に従って、0.1mgまで正確に読み取る注1), 2)。

表 1	
ホウ素含有率(ppm)	はかり取り量(g)
0.2 未満	10
0.2 ~ 1	2
1 ~ 2	1
2以上	0.5

注1) G3:0.7g, G5:2g, G6:1gとした。

注2) 試料はあらかじめ105°Cで2時間乾燥しておく。

- (2) はかり取った試料を清浄な白金皿注3)に移し入れ、水酸化カルシウム懸濁液(3%)を1ml加えて混合・乾燥したのち、透明石英皿で覆い、内部を125mmφ石英管で囲んだ電気炉内(880±20°C)で強熱灰化する。放冷後、塩酸(1+1)10mlを添加して内容物を溶解し、分液漏斗(125ml)に水で洗い移す。次に2-エチル-1,3-ヒドロキシヘキサン・クロロホルム溶液(4%)を15ml添加し15分間振とうしてホウ素を有機相に抽出する。静置して2相に分離後、有機相を別の分液漏斗に移し入れる。残した水相にクロロホルムを10ml加えて1分間振とうして有機相を洗浄する。この有機相をさきの有機相に合わせ、水10mlを加えて1分間振とうする。次に、有機相を石英ビーカーに移し入れ、ホットプレート(50°C)上に置き、ブローアで温風を当てながらクロロホルムを揮散させる。ビーカーの内容物にクルクミン酢酸溶液(0.2%)3mlと混酸(酢酸:硫酸=1:1)3mlを添加し、よく攪拌した後40分間放置してクルクミン-B錯体を完全に呈色させる。エタノール(70%)を用いて100mlメスフラスコに移し入れ、同じくエタノール(70%)で標線まで薄める。その一部を測定セルに取り、エタノール(70%)を対照液にして550nmの吸光度を測定する。
- (3) 空試験は試料と並行して操作・処理する。
- (4) 計算: 作成した検量線からホウ素量を求め、試料中のホウ素含有量を次の式によって計算する。

$$\text{ホウ素 (wt. ppm)} = \frac{A}{W}$$

ここに A: 試料溶液中のホウ素量(μg)

W: 試料の質量(g)

- (5) 検量線はホウ素標準溶液(2μg/ml)を分液漏斗にそれぞれ、0, 0.5, 1, 1.5, 2mlずつ分取し、塩酸(1+1)10mlと水10mlを添加し攪拌後、抽出操作以後を試料溶液と同様に行い、作成する。

注3) 清浄な白金皿とは、水酸化カルシウム懸濁液(3%)1mlを白金皿に一様にのぼし、乾燥したのち、電気炉内(1200°C)で強熱して付着ホウ素を酸化カルシウムに捕捉させる。内容物を塩酸(1+1)10mlで溶解し、あとは水洗する。この操作を3~4回繰り返した白金皿を言う。

## 参考文献

1) JIS-R7223-1979 高純度黒鉛素材の化学分析方法

2) 針間矢 宣一, 内山 弘一: 鉄と鋼, 68 (1982) S1041

(川鉄テクノリサーチ

針間矢 宣一, 小原 隆志)

## 2.5 方法: 水酸化カルシウム添加灰化-クルクミン吸光光度法

2.5.1 要旨: 試料を水酸化カルシウムと共に酸素雰囲気中で灰化後, 残渣を塩酸で分解後, ホウ素を抽出溶媒で抽出したのち, クルクミン発色試薬で発色させ吸光光度法で定量する。

2.5.2 適用範囲: 本法は0.1~4.0 $\mu$ gBに適用できる。

## 2.5.3 分析装置及び試薬

非開閉式横型環状炉: 田中化学機器製 100V, 1.5KW

温度調節器: ISUZU TDD-102-31H

石英チューブ: 50~60mm $\phi$ , 全長700mm

白金皿: 容量50ml

分光光度計: UV160 (島津製作所)

試薬: 水酸化カルシウム (MERCK Suprapur)

抽出溶媒 (10% 2エチル1,3ヘキサンジオール-クロロホルム溶液)

クルクミン発色試薬 (2% クルクミン-酢酸溶液, クルクミン: 和光純薬)

## 2.5.4 定量操作

- (1) 試薬にCa(OH)<sub>2</sub> 0.2gを加え少量の水で練り合わせ水分を蒸発させたのち, 880 $\pm$ 20 $^{\circ}$ Cに調節された燃焼管 (石英製) に入れ, 酸素ガス (流量3~4 l/分) を流しながら燃焼させ灰化する。
- (2) 灰化物に塩酸(1+3)10mlを加え溶解する
- (3) 少量の純水で分液ろう斗に洗い込み, 液量を20mlとする。
- (4) 抽出溶媒20mlで抽出後その1mlを分取し, クルクミン発色試薬を添加, 30分間放置, エチルアルコールで全量50mlとする。
- (5) 測定波長 550nm, 吸収セル10mmで吸光度を測定し, 同様に操作した空試験値を補正し, 検量線法にて定量する。

## 参考文献

1) JIS R7223 1979 高純度黒鉛素材の化学分析方法

(住化分析センター 菅 徳次郎)

## 2.6 方法: 水酸化カルシウム添加灰化-メタノール蒸留分離-クルクミン吸光光度法

2.6.1 要旨: 試料に水酸化カルシウムを添加して灰化する。灰分を塩酸で溶解して蒸留フラスコに移し入れ, 硫酸-リン酸の混酸を加えて硫酸白煙後, ホウ素をメタノールで蒸留分離する。分離したホウ素はクルクミン溶液, 硫酸-酢酸で呈色させ, メタノールで溶解し



て吸光光度法で定量する。

2.6.2 適用範囲：本法は黒鉛中のホウ素0.1ppm以上の試料に適用できる。

2.6.3 分析装置及び試薬

電気炉：管状炉，石英管（21mmφ），石英ボード（10ml）

石英製蒸留装置

分光光度計：平間理化製6B型 1cmセル

水酸化カルシウム懸濁液：炭酸カルシウム4.05gを白金ルツボにはかり取り，1000℃で加熱し，酸化カルシウムとした後，水を加えて100mlとしポリエチレン製瓶に保存する。

硫酸：白金皿（100ml）に硫酸50ml，フッ化水素酸5mlを加え，強い白煙がでるまで加熱して精製する。

メタノール：ホウ素定量用（和光純薬工業製）及び特級クルクミン溶液：クルクミン（ホウ素定量用 和光純薬工業製）150mgを酢酸100mlに溶解する。

硫酸-リン酸混合溶液(1+1)：硫酸(1+1)1容とリン酸(1+1)3容を混合した。

酢酸-塩酸溶液：酢酸2容と塩酸1容を混合する。

酢酸-硫酸溶液：酢酸1容と硫酸1容を徐々に混合する。

2.6.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は石英製ボートの容量により0.6~0.8gとする。
- (2) 試料を石英製ボートにはかり取り，水酸化カルシウム懸濁液（3W/V%）2mlを加えてよく混合した後，乾燥し，電気炉に入れる。酸素（0.5ℓ/分）を流し，徐々に加熱し試料を灰化しながら最後に800℃として試料を完全に灰化する。残分を塩酸4mlで溶解し，蒸留フラスコに移し，石英ボートを少量の水で洗浄する。硫酸-リン酸混酸溶液20mlを加え，硫酸白煙を上げる。蒸留装置を組立，メタノール40mlを加えてよく混合し蒸留する。留出液は水酸化ナトリウム（0.8W/V%）5mlを入れた白金皿（100ml）に受ける。留出液が25mlになるまで蒸留する。留出液は水浴上で乾固する。残分に酢酸-塩酸溶液1mlを加えて振り混ぜる，クルクミン溶液5ml，酢酸-硫酸溶液4mlを加えて振り混ぜ，20分間放置する。メタノール（特級）30mlを加えて呈色錯体を溶解し，メスフラスコ（50ml）に移し入れ，メタノールで標線まで希釈し，10分間放置する。メタノールを対照液として，波長550nmにおける吸光度を測定する。
- (3) 空試験は上記の方法に従って試料と同様に操作して求める。
- (4) 検量線は石英製ボートに水酸化カルシウム懸濁液2ml，ホウ素0~2μgを加え，上記の方法に従って試料と同様に操作して作成する。

なお，ホウ素のメタノール蒸留分離はJIS G1227-1980に，また，クルクミンによる呈色操作はJIS H1670-1982に準じた。

（金材技研 山田 圭）

## 2.7 方法：水酸化カルシウム添加灰化-ICP・AES

2.7.1 要旨：試料に水酸化カルシウムを添加した後、電気炉中で強熱灰化し、灰分を塩酸で溶解しICP・AESでホウ素を定量する。

2.7.2 適用範囲

2.7.3 分析装置及び試薬

分析装置：(1) 天びん並びに電気炉は1.3灰分測定に同じ。

(2) 日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP-575型（逐次測定）

試薬：水酸化カルシウム 試薬特級

2.7.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は2gとし、0.0001gまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金ボートに試料をはかり取り、水酸化カルシウム懸濁液（3%）を2ml加えてよく混合した後、ホットプレート上で低温で乾燥する。乾燥した試料は清浄な薬包紙等に移す。白金ボートに付着した過剰の水酸化カルシウムを純水で洗浄後、乾燥する。試料を白金ボートに移し1.3の灰分測定と同様に強熱灰化する。但し、この場合灰化温度は880℃とする。放冷後塩酸(1+1) 5mlで灰分を溶解する。この溶液を50ml定容とし、ホウ素をICP・AESで測定する。この場合使用するメスフラスコはポリエチレン製とし、スプレーチャンバーは石英製を用いる。
- (3) 測定波長は249.773nm（二次線）を用いる。
- (4) 空試験は試料と同様に処理する。
- (5) 検量線は水酸化カルシウムでマトリックスマッチングした溶液に標準溶液を順次添加して使用する。

参考文献 JIS R7223-1979

（三菱マテリアル 竹谷 実）

## 2.8 方法：水酸化カルシウム添加灰化-ICP・AES

2.8.1 要旨：ホウ素の揮発を防止するため、試料に水酸化カルシウムを加えて電気炉中で灰化後、塩酸で分解しICP-AESでホウ素を定量する。

2.8.2 適用範囲：本法は黒鉛中のホウ素0.2ppm以上の試料に適用できる。

2.8.3 分析装置及び試薬

分析装置：(株)島津製作所 ICPS-1000Ⅱ（逐次測定）

試薬：水酸化カルシウム（関東化学製 特級試薬）

2.8.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は10gとし、0.0001gまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿にあらかじめ110℃で2時間乾燥した試料をはかり取り、水酸化カルシウム懸濁液（3%）を5ml加え、混合、乾燥したのち電気炉800℃で強熱灰化する。放冷後、塩酸(1+1) 5mlを加えて溶解し、50mlに定容する。
- (3) 空試験は試料と並行して操作、処理する。

- (4) 計算：作成した検量線から溶液中のホウ素量を求め、試料中のホウ素含有率を次式によって求める。

$$\text{ホウ素 (\%)} = \frac{A \times 10^{-6} \times 50 \text{ml}}{m} \times 100$$

A：試料溶液中のホウ素量 ( $\mu\text{g}$ )

m：試料の質量 (g)

(イビテン 前田 義弘)

## 2.9. 方法：水酸化カルシウム添加灰化－ICP・AES

- 2.9.1 要旨：試料に水酸化カルシウムを加えて電気炉中で灰化、灰化物を塩酸で溶解、ICP・AESでホウ素を定量する。
- 2.9.2 適用範囲：本法は黒鉛中のホウ素0.4～2ppmの試料に適用できる。
- 2.9.3 分析装置及び試薬

装置：電気炉 本山商会(株)製 SUPER U

ICP発光分光分析装置 島津製作所製 ICPV 1012型 (同時測定)

試薬：水酸化カルシウム懸濁液 (24mgCa/ml) 炭酸カルシウム (レアメタリック社, 純度99.99%) 3.0gを清浄な白金皿(蓋付き)に取り, 880°Cの電気炉中で30分間加熱する。放冷後プラスチック製薬瓶に移し入れ水50mlを加えて振り混ぜて調製する。

塩酸は MERCK社 Suprapur 30v/v%

### 2.9.4 定量操作

- (1) 清浄な白金皿 (70ml) に試料1.7～2.0gをはかり取り, 水酸化カルシウム懸濁液 1 mlを加えテフロン棒でよく混合, 熱板上で蒸発乾固する。
- (2) 白金皿に蓋をして 800±2°Cの電気炉に入れ, 3.5時間加熱し完全に灰化する。
- (3) 灰化残分に塩酸(1+1)10mlを徐々に加え, 加熱溶解する。プラスチック容器25mlに移し入れ定容とする。
- (4) この試料溶液をICP・AESでホウ素208.89nmの発光強度を測定, 検量線からホウ素量を算出する。
- (5) 空試験は試料を用いないで(4)以後の操作を行う。
- (6) 検量線は水酸化カルシウム懸濁液 1 mlを入れた白金皿にホウ素を0, 0.4, 1.2, 2.0, 4.0  $\mu\text{g}$ 添加, 熱板上で蒸発乾固, 試料と同様に操作し, ホウ素量と発光強度の関係を求める。

(川崎炉材 大嶋 浩明)

## 2.10 方法：水酸化カルシウム添加灰化－ICP・AES

- 2.10.1 要旨：強熱時のホウ素の揮散を防ぐため、試料に水酸化カルシウムを添加して電気炉中で灰化後、灰分を塩酸で溶解し、ICP発光分光分析装置を用いてホウ素を定量する。
- 2.10.2 適用範囲：
- 2.10.3 分析装置及び試薬

分析装置：(株)日立製作所製 I C P 発光分光分析装置 P-5200型 (逐次測定)

試薬：水酸化カルシウム (MERCK社製 特級試薬)

#### 2.10.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は10gとし、0.01mgまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿を800°Cで1時間空焼きし、デシケーター内で室温まで冷却、質量を量る。  
この白金皿に110°Cで3時間乾燥した試料をはかり取る。
- (3) 水酸化カルシウム懸濁液(3%)を10ml加え、混合後十分に乾燥し880°Cで灰化する。  
(8時間程度を要する。)
- (4) 放冷後、灰分を塩酸(1+1)10mlで溶解し、50mlに定容する。
- (5) 試料溶液を I C P 発光分光分析装置で 249.773nmの波長を用いて定量する。
- (6) 空試験は上記の方法に従って試料と同様に行う。
- (7) 検量線は試料に用いた同量の試薬を用い、ホウ素標準溶液を添加した溶液を使用する。
- (8) 計算(略)

(日立マテリアルエンジニアリング)

永山 宏, 小林 孝裕)

#### <ホウ素 審議経過>

黒鉛中のホウ素については既にJIS<sup>7)</sup>, ASTM<sup>10)</sup>などにその定量方法が詳細に規定されている。前者では水酸化カルシウムを添加した後、乾燥、灰化、メタノール蒸留分離、クルクミン吸光度法で定量するのであるが、後者ではメタノール蒸留分離操作は含まれていない。また、前者には酸化ランタンを捕集剤とする担体蒸留法<sup>23)</sup>, 粉末固結法の発光分光分析法<sup>24)</sup>も規定されている。JIS法を制定した当時、クルクミン吸光度法は炭素協会では詳細に検討されその結果が報告にまとめられている<sup>25)</sup>。また、Feldmanらの発光分光法も合せて検討された<sup>26)</sup>。

8分析所から定量方法が提案されたが、JIS改良法が3(c, i, k), 溶媒抽出法が1(b), 水酸化カルシウム添加後、灰化-酸分解-ICP・AESが4(d, f, g, h)であった。k分析所から高純度黒鉛ではメタノール蒸留分離操作を省略して直接発色しても定量値には影響はないとの報告<sup>21)</sup>があった(資料No.39, 51)。c分析所から水酸化カルシウムの代りに炭酸カルシウムを加えて灰化し、クルクミン吸光度法で定量する報告<sup>22)</sup>もなされた(資料No.40, 46)。各所で得られた結果をTable 7に、そのまとめをTable 8に示す。

G 3 試料に水酸化カルシウムを添加しないでプラズマ灰化あるいはマッフル炉灰化のいずれの方法で灰化しても1ppm以下の値が得られ、化学分析法の2.1ppmと比較して低値である。これは灰化時あるいは試料溶液の加熱濃縮時にホウ素が揮散するものと考えられる(資料No.23)。

白金皿あるいは白金ポートを用い、水酸化カルシウム添加乾燥後、灰化、酸分解-ICP・AESは、操作は比較的単純であり、誤差の入り込む余地が少ない方法である。吸光度法と同様空白値を低く押さえることが重要である。マッフル形の電気炉では、炉材から汚染が生じるとの報告もあった。石英管を使用した管状形電気炉で、酸素を少量流しながら灰化する方法は、迅速に灰化できかつ周囲からの汚染も避けられる。分析線B I 249.77nmが最も強い線であるが、カルシウ

ムが共存するのでバックグラウンドが高くなり、BEC(Background equivalent concentration)が大きくなる欠点がある。ホウ素の捕集剤の種類とその使用量、灰化法、分析線などを適正に選択することにより、さらに微量ホウ素を安定に定量することが可能である。

### 4.3 ケイ素 (Silicon)

#### 3.1 方法：灰化-フッ化水素酸溶解-モリブデン青吸光光度法

3.1.1 要旨：試料を電気炉中で灰化後、フッ化水素酸、塩酸、塩化ナトリウムを加え、ケイ酸をケイフッ酸ナトリウムに変える。過剰のフッ素イオンを塩化アルミニウムでマスクングし、モリブデン酸アンモニウム、酒石酸、還元試薬を加えてモリブデン青を呈色させ、ケイ素を定量する。

3.1.2 適用範囲：本法はケイ素 $10\mu\text{g}$ 以上を含む試料に適用できる。

#### 3.1.3 分析装置及び試薬

分光光度計：日立200-20型，1 cmセル

塩化ナトリウム (5W/V%)

フッ化水素酸 (1+9)

塩化アルミニウム溶液：塩化アルミニウム (六水和物) 450gを水1000mlに溶かした。

モリブデン酸アンモニウム溶液：モリブデン酸アンモニウム (四水和物) 100gを水1000 mlに溶かした。

酒石酸 (10W/V%)

還元試薬：1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸0.3gを亜硫酸ナトリウム溶液(7W/V%) 20mlに溶解し、亜硫酸水素ナトリウム (10W/V%) 180 mlを加えて調製する。この溶液は約5日間は安定である。

標準ケイ素溶液 ( $500\mu\text{gSi/ml}$ )：二酸化ケイ素(99.5%以上) 1.070gを炭酸ナトリウム5gと混合し、加熱融解する。放冷後水に溶かして1000mlにうすめ、ポリエチレン製瓶に保存する。

その他の試薬はすべて特級を使用した。

#### 3.1.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量はケイ素 $10\mu\text{g} \sim 100\mu\text{g}$ を含むように採取する。
- (2) 試料を白金皿 (100 ml) にはかり取り、電気マッフル炉 (900 °C) で強熱灰化する。放冷後、残分にフッ化水素酸溶液 1 ml, 塩酸(1+1) 1 ml, 塩化ナトリウム溶液 1 mlを加え加熱、乾固近くまで濃縮する。

フッ化水素酸溶液 1 ml, 水約30mlを加えたのち、塩化アルミニウム溶液 4 mlを加えて混合し、メスフラスコ (100ml) に移し、水で約70mlとする。

モリブデン酸アンモニウム溶液 1 mlを加え約10分間放置する。酒石酸溶液 4 ml, 還元試薬 1 mlを加え水で100 mlとする。約1時間放置後、水を対照に820nmにおける吸光度を測定する。

- (3) 空試験は試料灰化操作を除く、試料と同様な操作を行う。
- (4) 検量線は数個のポリエチレンビーカーに0～100 $\mu\text{g}$ のケイ素をとり、フッ化水素酸溶液 1 ml, 塩酸(1+1) 1 ml, 塩化ナトリウム溶液 1 mlを加え、以下本操作に従ってケイ素量と吸光度の関係を求める。

(原研 樋田 行雄)

## 3.2 方法：湿式分解-フッ化物分離-モリブデン青吸光光度法

3.2.1 要旨：試料(1.0g)をテフロン製遠心分離管(100 ml)に入れ、過塩素酸及びメタ過ヨウ素酸を加え、黒鉛を加熱分解する。冷却後、フッ化水素酸を加え、次に硫酸を加えて発生した熱によって生成した二酸化ケイ素を分解する。冷却後、フッ化ケイ素を分離し、ホウ酸溶液に吸収させ、モリブデン青吸光光度法によりケイ素を定量する。

3.2.2 適用範囲：試料1 gにおける定量下限(ブランクの3 $\sigma$ ) 0.05ppm

## 3.2.3 分析装置及び試薬

分析装置：吸光光度計 平間 6 B型

試薬：メタ過ヨウ素酸ナトリウムはMERCK社製を用いた。

硫酸及び過塩素酸はフッ化水素酸を用いて精製した。

その他は小宗化学社製 特級試薬を用いた。

標準溶液：和光純薬製原子吸光分析用ケイ素標準液(1000  $\mu\text{g/ml}$ )を適宜希釈して用いた。

使用水はヤマト科学製純水製造装置 WA73型で精製した蒸留水を用いた。

## 3.2.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は1 gとし、0.1mgまで正確に読み取る。
- (2) 105  $^{\circ}\text{C}$ で2時間乾燥した試料をテフロン製遠心分離管(100 ml)にはかり取り、過塩素酸20ml及びメタ過ヨウ素酸ナトリウム0.5gを加え、過塩素酸を入れたコニカルビーカー(300ml)に入れ加熱分解する。冷却後、水を加え試料溶液を約10mlとしフッ化水素酸(1 v/v%) 0.5 mlを加え、次に硫酸20mlを加え発生する熱によって生成した二酸化ケイ素を分解し、水冷して室温まで下げる。
- (3) 次にテフロン栓をして窒素ガス(1000ml/min) 20分間流しフッ化ケイ素を分離する。吸接管にはホウ酸(0.05%) 10mlを入れケイ素を吸収させる。
- (4) 吸収液を25mlのポリエチレン製メスフラスコに入れ、塩酸(1+1) 0.5 ml及びモリブデン酸アンモニウム(10%) 1.5 mlを加え5分間放置する。次にシュウ酸(10%) 2 ml及びアスコルビン酸(3%) 2 mlを加え発色させ、定容とする。
- (5) 吸光光度法(波長 810nm)により定量を行う。
- (6) 検量線はテフロン製遠心分離管に標準溶液を添加し液量を約10mlとし、フッ化水素酸を加え、次に硫酸を加え冷却した後、(3)以降の操作により作成する。
- (7) 空試験は試料と同様に処理する。
- (8) 計算：作成した検量線から溶液中のケイ素量を求め、試料中のケイ素含有率を次の式から算出する。

$$\text{ケイ素}(\%) = \frac{A \times 10^{-6} \times 25\text{ml}}{S} \times 100$$

ここに、 A : 試料溶液中のケイ素量 ( $\mu\text{g/ml}$ )

S : 試料質量 (g)

(金材技研 山口 仁志)

## 3.3 方法：灰化-融解-モリブデン青吸光光度法

3.3.1 要旨：試料を電気炉中で灰化後、炭酸ナトリウムで融解して、モリブデン青吸光光度法でケイ素を定量する。

3.3.2 適用範囲：本法は0.2~50 $\mu$ gのケイ素を含む試料に適用できる。

## 3.3.3 分析装置及び試薬

非開閉式横型環状炉：田中化学機器製 100V, 1.5kW

温度調節器：ISUZU TDD-102-31H

石英チューブ：50~60mm $\phi$ ，全長700mm

白金皿：定量50ml

分光光度計：UV-160（島津製作所）

## 試薬

モリブデン酸アンモニウム溶液（10W/V%）

シュウ酸溶液（10W/V%）

1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸溶液：1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸0.5gを亜硫酸ナトリウム溶液（4 W/V%）50mlに溶かし、亜硫酸ナトリウム溶液（20g/120ml）120mlを加えて水で200 mlとする。濁りがあればろ過して褐色瓶に入れて保存する。1週間以内に使用する。

ケイ素標準液（市販品 1000 $\mu$ gSi/ml）

## 3.3.4 定量操作

- (1) 清浄な白金皿（50ml容量）に分析試料20gをはかり取り、800 $\pm$ 20 $^{\circ}$ Cに調節された燃焼管（石英製）に入れ、酸素ガス（流量3~4 l/分）を流しながら燃焼させ灰化する。
- (2) 灰化物に炭酸ナトリウム（無水）1gを加えガスバーナーで融解する。  
塩酸(1+1) 7mlを加え、加熱して白金皿の内容物を融解したのち、ポリエチレン製の50mlメスフラスコに洗い込み純水で50mlとする。
- (3) 分析試料溶液20mlを分取し、P-ニトロフェノール溶液（0.1w/v%）を数滴加えて、4%水酸化ナトリウム溶液で中和する。
- (4) 塩酸(1+1) 1mlとモリブデン酸アンモニウム溶液（10W/V%）2mlを加えて振り混ぜて5分間放置した後、シュウ酸溶液1.5mlを加えて振り混ぜ、1分間放置する。
- (5) 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸溶液2mlを加えて振り混ぜ、10分間放置する。
- (6) この溶液について波長815nmの吸光度を測定する。また、同操作による空試験値を補正し、検量線法で定量する。

参考文献 1) JIS K 0101 1986, 工業用水試験方法

（住化分析センター 菅 徳次郎）



## 3.4 方法：灰化-融解-ICP・AES

3.4.1 要旨：試料を電気炉中で灰化後、炭酸ナトリウムとホウ酸で残渣を融解後、ICP・AESでケイ素を定量する。

3.4.2 適用範囲：本法は、黒鉛中のケイ素0.1ppm以上の試料に適用できる。

## 3.4.3 分析装置及び試薬

装置：ICP発光分析装置 セイコー電子工業製 SPS-1100 (逐次測定)

灰化炉：日本理化学器械NMF-201 及び自社製石英ガラス炉心管

試薬：炭酸ナトリウム(無水) MERCK社 Suprapur

ホウ酸：試薬特級

塩酸：関東化学原子吸光分析用

## 3.4.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は、ケイ素が $1\mu\text{g}$ 以上になるようにする。
- (2) 試料を白金ルツボに正確に秤量し、 $880^\circ\text{C}$ 酸素気流中で灰化する。炭酸ナトリウム3gとホウ酸1gを残分に加え白金棒で混合し、融解する。ルツボをテフロンビーカーあるいはポリエチレンビーカー(100 ml)に移し、塩酸(1+1) 40mlに溶解する。ルツボを取り出し、100mlポリエチレンあるいはポリプロピレンメスフラスコに移し定容とする。
- (3) 空試験はフラックスを塩酸で溶解する操作以降を並行して操作する。
- (4) ケイ素量はマトリックスをあわせたケイ素の標準溶液を用いて作成した検量線より求める。

(東芝セラミックス 有賀 昌三)

## 3.5 方法：灰化-融解-ICP・AES

3.5.1 要旨：試料を電気炉中で灰化し、灰分を炭酸ナトリウムで融解、定容後ICP・AESでケイ素を定量する。本法はチタンの同時定量が可能である。

## 3.5.2 適用範囲：

## 3.5.3 分析装置及び試薬

分析装置：(株)島津製作所 ICPS-1000 II (逐次測定)

試薬：各元素標準溶液(関東化学製 原子吸光用標準溶液)は、各測定濃度に希釈して使用する。

## 3.5.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は10gとし、0.0001gまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿にあらかじめ $110^\circ\text{C}$ で2時間乾燥した試料をはかり取り、 $800^\circ\text{C}$ の電気炉中で強熱灰化する。この灰分に炭酸ナトリウム1.0gを加えて加熱し、融解する。放冷後、塩酸(1+1)10mlを加えて融成物を溶解し、50mlに定容する。
- (3) 空試験は試料と並行して操作、処理する。
- (4) 計算：作成した検量線から溶液中のケイ素量を求め、試料中のケイ素含有率を次の式によって算出する。

$$\text{ケイ素 (\%)} = \frac{A \times 10^{-6} \times 50 \text{ml}}{m} \times 100$$

A : 試料溶液中のケイ素量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )

m : 試料の質量 (g)

(イビデン 前田 義弘)

## 3.6 方法：灰化-融解-ICP・AES

3.6.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化後炭酸ナトリウムで融解し、温水で浸出した溶液中のケイ素をICP・AESで定量する。

3.6.2 適用範囲：

3.6.3 分析装置及び試薬

分析装置：天びん並びに電気炉は1.3に同じ。

日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP-575 型（逐次測定）

試薬：炭酸ナトリウム（無水）MERCK社 Suprapur

3.6.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は2gとし、0.0001gまで正確に読み取る。
- (2) 試料を白金ボートに移し1.3の灰分測定と同様に強熱灰化する。
- (3) 灰化後の試料の入った白金ボートに炭酸ナトリウム2gをはかり取り、メッセルバーナー上で融解する。冷却後の試料を温水で浸出し、ポリエチレン製メスフラスコで50mlとした後、ケイ素をICP・AESで測定する。
- (4) 測定波長は251.611nm（二次線）を用いる。
- (5) 空試験は(3)以後の操作を試料と同様に行う。
- (6) 検量線は炭酸ナトリウムでマトリックスマッチングした溶液に標準溶液を順次添加した溶液を用いて作成する。

（三菱マテリアル 竹谷 実）

## 3.7 方法：灰化-融解-ICP・AES

3.7.1 要旨：試料を電気炉中で灰化し、灰分を炭酸ナトリウムで融解し、溶解後ICP発光分光分析装置を用いてケイ素を定量する。

3.7.2 適用範囲：

3.7.3 分析装置及び試薬

分析装置：日立製作所製 P-5200型（逐次測定）

試薬：炭酸ナトリウム（無水）和光純薬製 特級試薬

3.7.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は20gとし、0.01mgまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿を800℃で1時間空焼きし、デシケーター中で室温まで冷却、質量をはかる。この白金皿に110℃で3時間乾燥した試料をはかり取る。
- (3) 電気炉880℃で強熱灰化し、放冷後灰分に炭酸ナトリウム1gを混合して加熱融解する。
- (4) 放冷後、塩酸(1+1)10mlで溶解し、50mlに定容する。
- (5) 試料溶液をICP発光分光分析装置に導入し、251.611nmの波長を用いてケイ素を定量する。
- (6) 空試験は上記の方法に従って試料と同様に行う。
- (7) 検量線は試料に用いた同量の試薬を用い、ケイ素標準溶液を添加した溶液を使用する。

（日立マテリアルエンジニアリング 永山 宏、小林 孝裕）

## 3.8 方法：灰化-融解-ICP・AES

3.8.1 要旨：試料を電気炉中で灰化し、灰分を炭酸ナトリウムとホウ酸で融解し、水で抽出し、塩酸で溶解した後、定容とし、ICP発光分析装置を用いてケイ素を定量する。

なお、本法はアルミニウム、鉄、クロムなど10数元素の定量が可能である。

3.8.2 適用範囲：G5, G6など灰分の少ない黒鉛試料に適用できる。

## 3.8.3 分析装置及び試薬

装置：電気炉 50mmφ石英ガラス管状炉

ICP 発光分析装置 島津製作所 ICPV-1012 (同時測定), CTM-100V (逐次測定)

使用分析線は表1による

試薬：炭酸ナトリウム(無水)及びホウ酸はMERCK社製Suprapur

塩酸は精密分析用,

各元素の標準溶液は純度99.99%以上の金属や酸化物より調製した。

水はイオン交換水を蒸留して用いた。

## 3.8.4 定量操作

- (1) 試料(G5;16g, G6;10g)を白金ボートにはかり取り、電気炉中で、浄化した空気(流量:200 ml/分)を流しながら、800 ±2 °Cで灰化する。灰化した内容物に炭酸ナトリウム0.1gとホウ酸0.05gを加えて融解する(G6は倍量)。放冷後水5 mlを加え、加熱抽出し、冷却後、塩酸(1+1) 5 mlを加え溶解する。これを水で希釈し25mlとし、ICP-AESによりケイ素を定量する。
- (2) 空試験は試料と同様に操作する。ただし、融解はしない。
- (3) 検量線は試料に用いた同量の試薬を用い、これにケイ素標準溶液を添加した溶液を用いて作成する。
- (4) 計算は省略する。

表1 ICP-AES 使用波長及び定量下限

元素	波長 (nm)	定量下限 (μg/g)	元素	波長 (nm)	定量下限 (μg/g)	元素	波長 (nm)	定量下限 (μg/g)
Si	251.612	0.15	Al	308.216	0.25	Ca	393.367	0.13
Co	228.616	0.04	Cr	206.149	0.02	Cu	327.396	0.15
Fe	259.940	0.10	Mg	279.553	0.09	Mn	257.610	0.01
Mo	202.030	--	Ni	231.604	0.07	P	178.2	2.0
Sr	407.77	--	Ti	334.904	0.03	V	311.071	0.07
Zn	202.551	0.02	Zr	339.198	0.06	Y	371.029	0.02

Mo, Sr の測定にはCMT-100Vを使用

(川崎炉材 大嶋 浩明)

## &lt;ケイ素 審議経過&gt;

ケイ素は黒鉛中の不純物として多く存在する元素の一つである。精製した黒鉛であっても時としてホウ素と共にケイ素が除去されず微量残存することがある。これはケイ素が炭素と同族であること、高融点化合物の炭化ケイ素を生成し高温下でも揮散しないことによると考えられる。ASTM<sup>10)</sup>には定量方法として灰化後、炭酸ナトリウム融解、モリブデン青光度法が規定されている。Barnesら<sup>27)</sup>は精製した硝酸マグネシウム(試料1~5gに対して5%溶液, 2ml)を添加して、灰化時にバナジウムの揮散を防ぎ、ジチオカルバメイト分離後、銅、鉄、バナジウム、チタンとともにケイ素をICP-AESで定量している。分析線には251.61nmを使用し、定量下限は0.10 $\mu$ g/gである。測定方法は不明であるが、Johnsonら<sup>8)</sup>によると900~1000°Cで灰化中にケイ素は20%損失するという。共同分析に用いられた方法は、1)灰化融解-ICP-AESが5、2)灰化モリブデン青吸光光度法が2、3)湿式酸化フッ化物分離モリブデン青吸光光度法が1であった。3)は黒鉛中の極微量のケイ素を定量するためにa分析所で開発された(資料No.57)。

各所で得られた結果をTable 9に、そのまとめをTable 10に示す。

## 4.4 硫黄 (Sulfur)

### 4.1 方法：エシュカ法－ICP・AES

4.1.1 要旨：試料をエシュカ合剤と共に加熱し、試料中の全硫黄を硫酸塩として固定し、塩酸で溶解、定容後、ICP・AESで定量する。

4.1.2 適用範囲：本法は黒鉛中の硫黄5ppm以上に適用できる。

#### 4.1.3 分析装置及び試薬

分析装置：(株)島津製作所 ICPS-1000 II

試薬：エシュカ合剤 酸化マグネシウム（関東化学製）2分（質量）と無水炭酸ナトリウム（関東化学製）1分（質量）を混合したもの

硫黄標準溶液（関東化学製、化学分析用標準液）は、各濃度に希釈して使用する。

#### 4.1.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は2gとし、0.0001gまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿の底を0.5gのエシュカ合剤で均一に覆い、これに試料とエシュカ合剤4gを混合したものを入れ、1gのエシュカ合剤でその上を覆う。これを電気炉内 800°C注1)で強熱灰化し、放冷後水30mlと固形物が溶解するだけの量の塩酸を加え溶解し、100mlに定容する。
- (3) 空試験は試料と並行して操作、処理する。
- (4) 計算 作成した検量線注2)から溶液中の硫黄量を求め、試料中の硫黄含有率を次の式によって算出する。

$$\text{硫黄 (\%)} = \frac{A \times 10^{-6} \times 100\text{ml}}{m} \times 100$$

A：試料溶液中の硫黄 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )

m：試料の質量 (g)

注1) 最初は揮発分が徐々に揮散するように、約1時間かけて 800°Cに昇温する。

注2) 本法は、検量線法を採用した。なお、検量線溶液はエシュカ合剤などのマトリックスを合わせた溶液を作製した。

### 参考文献

- 1) JIS-M 8813 石炭類及びコークス類の元素分析方法

(イビデン 前田 義弘)

### 4.2 方法：密閉容器中酸抽出－ICP・AES

4.2.1 要旨：試料を混酸（塩酸＋硝酸）と共にテフロン密閉容器中で加熱、抽出される硫黄をICP・AESで定量する。

4.2.2 適用範囲：本法は、黒鉛中の硫黄5.0ppm以上に適用できる。

## 4.2.3 分析装置及び試薬

分析装置：島津製作所製 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ICPS-2000型

テフロン密閉容器：フロン工業社製テフロン分解ルツボ，容量200ml又は300ml

テフロンPFA広口瓶：容積 60ml, 90ml

ニトロセルロースメンブランフィルター：東洋ろ紙社製，25mmφ，孔径1μm

標準溶液：単体硫黄を硝酸-臭素で溶解し，蒸発濃縮後，水で薄め濃度1000μg/mlに調製する。これを適宜薄め2M塩酸溶液として用いる。

## 4.2.4 定量操作

- (1) 試料2gをテフロンPFA製広口瓶にはかり取り，塩酸-硝酸-水(1+1+1)30mlを加え，固くふたをする。広口瓶ごとテフロン分解ルツボに入れ，ステンレス製外容器に入れ密閉したのち，200℃の乾燥器中にて，約17時間（一夜間）加熱する。放冷後メンブランフィルター（孔径：1μm）を用いて吸引ろ過する。2M塩酸10mlを用いて，黒鉛を洗浄し，ろ液と合わせる。ろ液を50℃の加熱板上で乾固寸前まで蒸発濃縮した後，2M塩酸を加え残さを溶かし，10mlに定容する。
- (2) 使用波長は，180.73nm（注1）を使用する。
- (3) 空試験は，試料と同じ処理をする。

注1) カルシウムを50ppm以上含む黒鉛試料の場合には，S I 182.04nmを使用する。

（原研 渡部 和男）

## &lt;硫黄 審議経過&gt;

中性子減速材として黒鉛を使用する原子炉では硫黄の存在により，硫化水素を発生し，構造材を腐食すると指摘されている。また，灰分量との関係で重要な成分であるにも拘らず報告例は少ない。しかし，最近では橋谷ら<sup>29)</sup>の湿式酸化-吸光光度法による各種原子炉級黒鉛材中のこの硫黄の定量結果（3~90ppm）がある。ASTM<sup>11)</sup>には燃焼-ヨウ素滴定法が規定されている。

住化分析センターではG3試料中の灰分測定値と各元素の定量値から計算した灰分（酸化物換算）との間に相違があることに疑問を持ち，熱水抽出液をイオンクロマトグラムで調べたところ，約158ppmのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンが検出された。このことから灰分の組成は酸化物以外に硫酸塩でも存在していると考えられ，これを考慮すると灰分量と計算値はよく整合している（資料No.21）。また渡部ら<sup>28)</sup>の密閉容器中酸抽出-ICP-AESによるG3中の硫黄の定量値は93, 90ppmで灰分中カルシウム209ppmに次ぐ量であることが分かった（資料No.52）。灰分量の多い試料では組成元素を検討する前に硫黄の含有率を予め確認しておく必要がある。石炭コークスを出発原料とする黒鉛は石油系コークスを原料とする黒鉛と比較して硫黄の含有率が高いとの通説がある。G5, G6は石炭系であり，G3は石油系コークスを原料としているが，硫黄の含有率はG5（精製済み）が検出せず，G6が5ppmで通説“必ずしも真ならず”である。h分析所からエシユカ法による定量結果92, 97ppmが報告された（資料No.25）。これらの値は灰分測定で重要なので保証書に付記することにした。

#### 4.5 アルカリ金属元素 (Alkali Metal Elements)

##### 5.1 方法：灰化-酸溶解-炎光光度法

5.1.1 要旨：試料を電気炉中で灰化後、残渣をフッ化水素酸と硫酸で分解し、硫酸白煙処理した後、炎光光度法でリチウム、カリウム、ナトリウムを定量する。

5.1.2 適用範囲：本法は黒鉛中のリチウム、カリウム、ナトリウム 0.1ppm 以上の試料に適用できる。

##### 5.1.3 分析装置及び試薬

装置：日立 170-50A 形原子吸光光度計

電気炉 日本理化器械NMF-201 及び自社製石英ガラス炉心管

試薬：フッ化水素酸：ダイキン工業製半導体工業用 (50%)

硫酸：多摩化学TAMAPURE-AA-1000

##### 5.1.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は各元素が  $1 \mu\text{g}$  以上になるようにする。
- (2) 試料を白金ルツボに正確に秤量し、 $700^{\circ}\text{C}$ 注1)酸素気流中で灰化し、フッ化水素酸  $5 \text{ ml}$  と硫酸(1+1)  $2.5 \text{ ml}$  を加え残渣をホットプレート上で加熱分解する。更に硫酸白煙処理をした後、 $25 \text{ ml}$  メスフラスコに移し定容とする。
- (3) 空試験は試料と並行して操作する。
- (4) 検量線は、マトリックスを合わせた各元素の標準溶液を用いて作成する。

注1) 灰化温度が高いとアルカリ金属は揮散する。

(東芝セラミックス 有賀 昌三)

##### 5.2 方法：灰化-酸溶解-AAS

5.2.1 要旨：試料を電気炉中で灰化し、灰分を塩酸で溶解し、定容後原子吸光法(AAS)でナトリウムを定量する。なお、本法で調製した試料溶液を用いてカリウム、リチウムの定量が可能である。

5.2.2 適用範囲：本法は黒鉛中のナトリウム、カリウム、リチウム 0.5 ppm以上の試料に適用できる。

##### 5.2.3 分析装置及び試薬

分析装置：(株)日立製作所 Z-6000形 各元素の吸光度測定波長を表1に示す。

##### 5.2.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は  $5 \text{ g}$  とし、 $0.0001 \text{ g}$  まで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿にあらかじめ  $110^{\circ}\text{C}$  で2時間乾燥した試料をはかり取り、電気炉  $800^{\circ}\text{C}$  で強熱灰化する。灰化した内容物に塩酸(1+1)  $10 \text{ ml}$  を加えて溶解し、ろ紙(5B)を用いてろ過し、温塩酸(2+100)と温水で交互に数回洗浄し、放冷後  $50 \text{ ml}$  に定容する。
- (3) 計算は6.3.4 (4)と同じ。



表 1

元素	波長(nm)
Na	589.00
K	766.49
Li	670.78

(イビデン 前田 義弘)

## 5.3 方法：灰化-酸分解-ICP・AES

5.3.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化後，硝酸，フッ化水素酸，過塩素酸処理し残渣を硝酸で溶解した溶液中のリチウムをICP・AESで定量する。なお，本方法は銀，アルミニウム，鉄，マグネシウム，ニッケル，バナジウム，コバルト，モリブデン，銅，マンガン，クロム，カドミウム，カルシウム，鉛，ストロンチウム，チタン及び亜鉛の同時定量が可能である。

5.3.2 適用範囲：

5.3.3 分析装置及び試薬

分析装置：(1) 天秤並びに電気炉は1.3の灰分測定に同じ。

(2) 日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP-575型

試薬：過塩素酸，硝酸は特級試薬を非沸騰蒸留精製したもの。

フッ化水素酸（50%：橋本化成）

5.3.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は5gとし，0.0001gまで正確に読み取る。
- (2) 試料を白金ボートに移し1.3の灰分測定と同様に強熱灰化する。
- (3) 灰化後，白金ボートに過塩素酸1ml，硝酸1ml，フッ化水素酸2mlを加えて加熱し，白煙を出し乾固する。
- (4) 硝酸3mlで白金ボート上の残渣を溶解し，メスフラスコで50mlとした後，リチウムをICP・AESで測定する。
- (5) 使用波長は670.784nmである。
- (6) 空試験は(3)以後の操作を試料と同様に行う。
- (7) 検量線は硝酸濃度を同一にした溶液に標準溶液を順次添加して使用する。

(三菱マテリアル 竹谷 実)

5.4 方法：酸素プラズマ低温灰化-溶媒抽出-同位体希釈質量分析法<sup>31)</sup>

5.4.1 要旨：試料を酸素プラズマ低温灰化装置を用いて灰化する。灰分にリチウム-6濃縮同位体スパイク既知量を添加後，酸分解し，不溶分をアルカリ溶融して合わせる。リチウム塩化物を2-エチル-1-ヘキサノールで抽出し，表面電離質量分析計（三重フィラメント法）でリチウム同位体比を測定して，その変化から含量を求める。

5.4.2 適用範囲：10gの試料を用い，約5μgの<sup>6</sup>Li（99.3原子パーセント）を添加すると

き, 0.001ppmLi以上を定量できる。

#### 5.4.3 分析装置及び試薬

分析装置：低温灰化装置 YANACO LTA-2S など。

石英またはパイレックス製大型灰化ポート（寸法60×120×H20mm）。1mmふた付。

メンブランフィルターろ過器 0.1  $\mu$ m 孔径,  $\phi$ 25mmテフロンフィルター。支持フィルターは10  $\mu$ m 孔径,  $\phi$ 25mmポリエチレンフィルターを用いる。

表面電離型質量分析計 CEC21-702B型MSなど。Ta-Re-Taリボン三重フィラメントビーズは水・アルコールで洗浄後, 真空中で1500°C, 60分間以上予備加熱したものを用いる。

試薬：塩酸, 硝酸, アンモニア水は精密分析級。

炭酸ナトリウム（無水）MERCK "Suprapur" 級。

2-エチル-1-ヘキサノール 試薬特級品を 120°Cで加温して脱水する。

標準炭酸リチウム NIST SRM 924 など。

$^6\text{Li}$  濃縮同位体 99.3a/o  $^6\text{Li}$ （炭酸リチウム, ORNL）など。

#### 5.4.4 定量操作

(1) 試料10gを灰化ポートに正確にはかり取り, ふたをして, 低温灰化する。灰分を1~2mlの水でしめらせ, リチウム-6スパイク(0.1% ヨウ化水素酸溶液)の既知量(約5  $\mu$ g Li)を重量添加する。塩酸(1+1) 10mlおよび硝酸1mlを加えて灰分を分解し, ポリエチレン駒込ピペット(5ml)を用いて灰化ポート中の分解液を200mlビーカーに, 残分を含めて完全に移す。ビーカーを加温して, 灰分の分解を促す。5Cろ紙( $\phi$ 55~70)を用いて未分解物をろ別後, 30ml白金ルツボで灰化し, 炭酸ナトリウム0.100gを加え, 10分間融解する。水15mlおよび塩酸(1+1) 2mlで融解物を溶解して, 前記ろ液と合わせる。液量が50mlになるまで加温減容後, アンモニア水(1+3)を加えて沈殿操作を行う。5Cろ紙( $\phi$ 55)で沈殿物をろ別し, 200ml白金皿を用いてろ液を加温乾固する。塩化アンモニウムを加熱駆除後, 残分に塩酸(1+1) 1mlを加えて加温することを3回繰り返してリチウムを塩化物に転換する。塩化物残分に水10ml, 塩酸(1+1) 1mlを加えて50mlビーカーに移し入れる。2-エチル-1-ヘキサノール25mlを加え, 105°Cで加熱して水分を除去する。この間, 超音波洗浄器でときどき攪拌して結晶粒を細かくするとともに,  $\phi$ 6mmテフロン棒先端で粒径の大きい残分を砕く。水分蒸発の間, 有機相が25mlを保持するように必要に応じてこれを追加し, 有機相が透明になるまで加熱を続ける。室温に冷却後, メンブランフィルターを用い, 300~400mmHgで吸引ろ過する。残分を2-エチル-1-ヘキサノール2ml(脱水物)で3回洗浄後, 50mlビーカーに受けた有機相ろ液を120°Cで蒸発乾固する。蒸発残分に硝酸1ml, 過酸化水素水0.3ml, 水5mlを加え, 加熱分解後, 蒸留水2~3ml, ヨウ化水素酸(57w/o) 0.1mlを加え再び乾固して, これを質量分析用試料とする。なお, これまでの操作で, 質量分析に支障をもたらすような多量の残分がある場合は, さらにシュウ酸アンモニウム沈殿操作で精製する。

(2) リチウム同位体比測定にはTa-Re-Taリボン(寸法0.025×0.75×8mm)などの三重フィラメント法を用いる。フィラメントビーズは予備加熱したものを使用すると共にステム融剤からのリチウム汚染の有無を確認しておく。サイドフィラメントに各0.5  $\mu$ g Li量を

マイクロピペットで塗布し、空気中で1 A、5分間通電加熱後、イオン源マウントに装着する。5×10<sup>-7</sup>mmHgに真空排気し、センターフィラメント電流を20分間で2.4 Aまで、サイドフィラメント電流は最初に0.5 Aまで上げる。リチウムイオンピーク(<sup>6</sup>Li+または<sup>7</sup>Li+イオンのいずれか強度の大きいもの)を磁場電流を調整して捕捉する(イオン加速電圧7 KV DC)。レンズ電極電位を調整しながら、5~10×10<sup>-12</sup> Aのイオン強度が得られるまでサイドフィラメント電流を0.6 A以下、センターフィラメント電流2.3~2.4 A(イオン強度の制御はサイドフィラメント電流を固定したままセンターフィラメント電流のみを調節して行う)を保持して自然増加によりイオン量が安定するまで20~45分間待機する。測定開始後、45~60分の時間帯内で安定したイオン強度のピーク<sup>6</sup>Li+および<sup>7</sup>Li+のフラットトップを磁場走査(ピークジャンプ)で10~12対レコーダで20~30秒記録し<sup>6</sup>Li+/<sup>7</sup>Li+同位対比を算出する(再現精度は<0.1% C.V.)。同位体希釈法の算出は以下の式による。

$$x(g) = y(g) \times \frac{b_k}{a_k} \times \frac{M_x}{M_y} \times \frac{B_{ik} - C_{ik}}{B_{ik} - A_{ik}}$$

ここで、x(g), y(g)は試料及びスパイク中のリチウム量(g)。a<sub>k</sub>, b<sub>k</sub>は試料およびスパイク中の<sup>7</sup>Li+の原子分率。M<sub>x</sub>, M<sub>y</sub>は試料およびスパイク中のリチウム平均原子量(g/モル)。A<sub>ik</sub>, B<sub>ik</sub>, C<sub>ik</sub>はそれぞれ試料、スパイクおよび混合平衡物中のリチウム同位体比(<sup>6</sup>Li+/<sup>7</sup>Li+)。

- (3) 空試験を試料分析操作と同様にして行い前項のリチウム検出量から差引き、試料重量で徐してリチウム濃度を算出する。

(原研 田村 修三)

## 5.5 方法：灰化-酸分解-FL・AAS<sup>33)</sup>

- 5.5.1 要旨：試料を電気炉中で灰化し、フッ化水素酸、硫酸、過塩素酸で分解し、フレイムレス原子吸光法でリチウムを定量する。
- 5.5.2 適用範囲：本法は黒鉛中のリチウム0.01ppm以上の試料に適用できる。
- 5.5.3 分析装置及び試薬

装置：電気炉は1.5の灰分測定と同じセイコー電子工業製 SAS-760及びSAS-705V、白金ルツボ 容量 10ml(約20g)

試薬：フッ化水素酸、硝酸、過塩素酸は試薬特級を用いた。リチウム標準溶液はNIST SRM 924(炭酸リチウム)を硝酸に溶解して使用の都度適宜希釈して3M硝酸溶液として用いる。

### 5.4.4 定量操作

- (1) 試料は約2gを特製白金ルツボ(20mmφ×30mm, 10ml, 20g)にはかり取り、110℃の電気乾燥器内で2時間乾燥したのち、室温まで冷却し、重量を測定する。電気炉(800℃)内で強熱灰化する。
- (2) 灰化物にフッ化水素酸1ml, 硝酸1mlを加えて加温しながら溶解する。さらにフッ化水素酸1mlと硝酸1mlと過塩素酸0.5mlを加えて加熱、白煙を出したのち蒸発乾固する。

- (3) この乾固物に硝酸(1+3)1mlを加えて溶解, 20mlのメスフラスコに移し入れて3M硝酸で定容する。注1)
  - (4) この試料溶液10 $\mu$ lをマイクロピペットで取り出し, メタル炉に注入, 予め定められた加熱条件で原子化し, Li 670.78nmの吸光度を測定, 検量線を用いて定量する。
  - (5) 空試験は(2)以降の操作を試料と同様に行う。
  - (6) 検量線はリチウム標準溶液を0, 0.5, 1, 5, 10ng/mlになるよう調製し, 添加量と吸光度との関係を求めて作成する。
- 注1) JAERI-G6 の測定時にはさらに5倍に希釈する。

(原研 高島教一郎, 伊藤 光雄)

## 5.6 方法：灰化-酸分解-FL・AAS

- 5.6.1 要旨：試料を電気炉中で灰化し, フッ化水素酸, 過塩素酸で分解し, フレーム原子吸光度でナトリウム, カリウム, リチウムを定量する。
- 5.6.2 適用範囲：本法は黒鉛中のNa 0.05, K 0.1, Li 0.01ppm以上の試料に適用できる。
- 5.6.3 分析装置及び試薬

分析装置：非開閉式横型環状電気炉 田中化学機器製 100V, 1.5KW

温度調節器 ISUZU TDD-102-31H

石英管 50~60mm $\phi$ , 長さ700mm

白金皿 容量 50ml

原子吸光分析装置 島津製作所製 AA-670形

試薬：フッ化水素酸 (和光純薬, 特級)

塩酸 (和光純薬, 特級)

### 5.6.4 定量操作

- (1) 清浄な白金皿 (50ml) に試料20gをはかり取り 800 $\pm$ 20 $^{\circ}$ Cに調節された燃焼管 (石英製) に入れ, 酸素ガス (流量3~4 $l$ /分) を流しながら燃焼させ灰化する。
- (2) フッ化水素酸処理-塩酸溶解 (Na, K, Li) 注1) 灰化物にフッ化水素酸 2ml, 過塩素酸 2ml, 純水 5mlを加えホットプレート上で加熱して, 蒸発乾固する。塩酸(1+1)2.5mlと純水 5mlを加えて加熱溶解してポリエチレン製フラスコ (50ml) に移し入れ全量を50mlとする。
- (3) 原子吸光分析装置で吸光度を測定する。
- (4) 空試験は上記の方法に従って試料と同様に行う。
- (5) 検量線の作成には試料処理と同様の試薬を用いNa又はLiの標準溶液を添加した溶液を使用する。

注1) Liの測定は試料25gを灰化-酸分解操作を(1), (2)の操作に従って行い最終溶液量は10mlとする。

(住化分析センター 菅 徳次郎)

## &lt;アルカリ金属元素 審議経過&gt;

## リチウム

HTTRで使用される黒鉛材には判定基準となる目安値<sup>2)</sup>があり、炉心材では0.01, 反射材では0.05ppmとしている。また、リチウムは ${}^6\text{Li}$  ( $n, \alpha$ )  ${}^3\text{H}$ の核反応で人体に有害なトリチウムを生成する。黒鉛材中に0.1ppmのリチウムが存在するとして1年間連続運転した場合、トリチウムが $6.4 \times 10^{13}\text{Bq}$  (1740Ci) 生成すると試算されている<sup>30)</sup>。

試料を灰化した後、酸で溶解し、炎光光度法, AAS, FL-AAS, ICP-AESで定量する方法が用いられた。また、k分析所ではプラズマ(低温)灰化し、灰分に ${}^6\text{Li}$  同位体を添加し、酸溶解, アルカリ融解, 溶媒抽出, 同位体希釈質量分析法(IDMS)が用いられた(資料No.13, 41, 56)。得られた結果はG 5 ;  $0.0009 \pm 0.0004$ , G 6 ;  $0.200 \pm 0.002$ , G 3 ;  $0.030 \pm 0.005$ , G 1 ;  $0.0072 \pm 0.0007\text{ppm}$  である<sup>31)</sup>。c分析所から、G 6 試料について灰化温度(700~850°C)とリチウム, カリウム, ナトリウムの定量値との関係を調べた結果、700°CではLi:0.19ppm, 850°CではLi:0.07ppmまで減少することが報告された(資料No.53, Fig.9 参照)。この他、i分析所から、プラズマ灰化-ICP-MSによるG 6 中のリチウム定量結果0.19ppmが(資料No.58)、住化から、AASによる0.08ppm が報告されている(資料No.44)。h分析所からG 3 0.1, 0.1ppm, a分析所からG 5 <0.01, <0.01ppm, G 6 0.16, 0.17ppm, G 3 0.10, 0.14ppm(資料No.59), f分析所からG 3 0.02, 0.02ppm が報告された。また、前処理法として、高温灰化, プラズマ灰化, 酸抽出した後、FL-AASで定量した結果及び高温灰化の際、灰分を硫酸塩に変えて回収率を向上させた試み<sup>32)</sup> を黒鉛に応用した例<sup>33)</sup>、新しい方法として、Y.Koshino ら<sup>34)</sup> による黒鉛粉末(G 5, G 6, G 3)を直接加熱するET-AASでリチウム, カリウム, ナトリウムを定量した報告もある。

## ナトリウム

半導体製造用黒鉛ではナトリウム, カリウムについては定量対象元素で、0.1ppm以下に抑制している(資料No.4)。いずれの試料に対しても定量結果の報告は少なかった。これは試料の灰化中に揮散する可能性が高い、試薬中にかなり含まれているなどの理由によるものと考えられる。c分析所からG 5 0.08, 0.06, G 6 0.38, 0.49ppm(資料No.46)が、h分析所からG 3 0.4, 0.5ppmが報告された(資料No.25)。

## カリウム

カリウムはナトリウムと同様いずれの試料に対しても定量結果の報告は少なかった。これは試料の灰化中に揮散する可能性が高い、試薬中にかなり含まれているなどの理由によるものと考えられる。c分析所からG 5 0.01, 0.03, G 6 1.06, 0.90ppm(資料No.46)が、h分析所からG 3 0.2, 0.2ppm が報告された(資料No.25)。

## 4.6 その他の元素 (Other Elements)

## -多元素同時定量法-

## 6.1 方法：灰化-酸溶解-ICP・AES

6.1.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分を塩酸で溶解、ICP・AESでアルミニウムを定量する。なお、本法はカルシウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、チタン、バナジウム、亜鉛の同時定量が可能である。

6.1.2 適用範囲：

6.1.3 分析装置及び試薬

分析装置：島津製作所製 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ICPV-1000 型（同時測定）を使用した。

試薬：関東化学社製 原子吸光用を用いた。

標準溶液：各種金属を酸で溶解したものを測定濃度に使用の都度、希釈して用いた。

使用水はヤマト科学製純水製造装置 WA73型で精製した蒸留水を用いた。

6.1.4 定量操作

(1) 1.6 の灰分測定を行った灰分を塩酸10mlで溶解した後、25ml定容とし、ICP・AESによりアルミニウムを定量する。

(2) 空試験は試料と同様に処理する。

(3) 計算

作成した検量線注1)から溶液中のアルミニウム量を求め、次の式から試料中のアルミニウム含有率を算出する。

$$\text{アルミニウム (\%)} = \frac{A \times 10^{-6} \times 25\text{ml}}{S} \times 100$$

ここに、 A：試料溶液中のアルミニウム量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )

S：試料質量 (g)

注1) 本法は検量線法を採用した。なお検量線作成用の標準溶液は各元素を目的の濃度になるように混合し、酸などのマトリックスを合わせた。

(金材技研 山口 仁志)

## 6.2 方法：灰化-酸溶解-ICP・AES

6.2.1 要旨：試料を電気マッフル炉で燃焼して得られた灰分を、硝酸、フッ化水素酸及び過塩素酸で溶解した後、希塩酸溶液とし、不純物元素をICP・AESで定量する。本法は、アルミニウム、カルシウム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、ストロンチウム、チタン、バナジウムの同時定量に適用できる。

6.2.2 適用範囲：

6.2.3 分析装置及び試薬

分析装置：島津製作所製 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ICPS-2000 型（逐次測定）及びGEW-170P型にICP光源を組合わせた装置（同時測定）。使用分析線は表1による。

白金皿：容量 30ml

標準溶液：各純金属を酸で分解し、濃度1000 $\mu\text{g/ml}$ に調製した。ただし、カルシウムは、炭酸カルシウムを希塩酸に、クロム及びストロンチウムはそれぞれ二クロム酸カリウム及び硝酸ストロンチウムを水に溶かして使用した。検量線溶液は各標準溶液を目的濃度になるように混合し、2M塩酸溶液とした。その他の試薬はすべて特級を用いた。

6.2.4 定量操作

(1) 試料2gを白金皿にはかり取り、電気マッフル炉中 800 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して灰化する。燃焼残渣に、フッ化水素酸 1 ml及び硝酸 2 mlを加え、テフロン製時計皿で覆い、100 $^{\circ}\text{C}$ の加熱板上で約2時間加熱する。過塩素酸 1 mlを加え、200 $^{\circ}\text{C}$ で更に1時間加熱した後、時計皿を除き、蒸発乾固する。残渣に過塩素酸 1 ml及び硝酸 1 mlを加え、時計皿で覆い 200 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱して完全に溶解する。時計皿を除き、220 $^{\circ}\text{C}$ で蒸発乾固する。2M塩酸を加え残渣を溶かした後、あらかじめ重さをはかった 100mlのポリエチレン製細口瓶に移し、2M塩酸でさらに希釈する。試料溶液の重さをはかり、2M塩酸の密度 (1.029g/ml) 補正を行い、試料溶液の容量を求める。

(2) 空試験は、試料と同じ処理をする。

表1 使用分析線

元素	波長(nm)	元素	波長(nm)	元素	波長(nm)
Al	396.15	Mg	280.27	S	180.73
Ca	393.37	Mg	283.83	S	182.04
Cr	267.72	Mn	257.69	Sr	407.77
Cu	324.75	Mo	202.03	Ti	334.94
Fe	259.94	Ni	221.65	V	311.07
		Ni	231.60		

(原研 渡部 和男)

## 6.3 方法：灰化-酸溶解-ICP・AES

6.3.1 要旨：試料を灰化し、灰分をフッ化水素酸、硝酸、過塩素酸で溶解し、定容後ICP・AESでカルシウムを定量する。本法はアルミニウム、鉄、マグネシウム、モリブデン、ニッケル、バナジウム、ストロンチウム、銅、マンガン、リンの同時定量が可能である。

6.3.2 適用範囲：本法は黒鉛中の上記元素0.1ppm以上の試料に適用できる。

## 6.3.3 分析装置及び試薬

分析装置：(株)島津製作所 ICP発光分光分析装置 ICPS-1000 II (逐次測定)。使用分析線は表1による。

試薬：各元素標準溶液(関東化学製 原子吸光用標準溶液)は、各測定濃度に希釈して使用する。

## 6.3.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は10gとし、0.0001gまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿にあらかじめ110℃で2時間乾燥した試料をはかり取り、電気炉800℃で強熱灰化する。さらに灰分をフッ化水素酸3ml、硝酸2ml、過塩素酸2mlを加えて過塩素酸白煙がほとんど出なくなるまで加熱する。放冷後、塩酸(1+1)3mlを加えて溶解し、50mlに定容する。
- (3) 空試験は試料と並行して操作、処理する。
- (4) 計算

作成した検量線から溶液中のカルシウム量を求め、試料中のカルシウム含有率を次の式によって算出する。

$$\text{カルシウム (\%)} = \frac{A \times 10^{-6} \times 50\text{ml}}{m} \times 100$$

A：試料溶液中のカルシウム量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )

m：試料の質量 (g)

表1 使用分析線

元素	波長(nm)	元素	波長(nm)	元素	波長(nm)
Al	396.153	Mg	279.553	P	213.618
Ca	393.366	Mn	257.610	Sr	407.771
Cu	324.754	Mo	202.030	V	311.071
Fe	238.204	Ni	231.604	Ti	334.941
B	249.773	Si	251.612	S	180.731

(イビデン 前田 義弘)



## 6.4 方法：灰化-酸溶解-ICP・AES

6.4.1 要旨：試料を電気炉中で、強熱灰化後、硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸処理し残渣を硝酸で溶解した溶液中のカルシウムをICP・AESで定量する。なお、本方法は銀、アルミニウム、鉄、マグネシウム、ニッケル、バナジウム、コバルト、モリブデン、銅、マンガン、クロム、カドミウム、鉛、ストロンチウム、リチウム、チタン及び亜鉛の同時定量が可能である。

6.4.2 適用範囲：

6.4.3 分析装置及び試薬

分析装置：天びん並びに電気炉は1.3の灰分測定に同じ。

日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP-575型（逐次測定）

使用分析線は表1による。

試薬：過塩素酸、硝酸は特級試薬を非沸騰蒸留精製したもの。

フッ化水素酸（50%：橋本化成）

6.4.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は5gとし、0.0001gまで正確に読み取る。
- (2) 試料を白金ボートに移し1.3の灰分測定と同様に強熱灰化する。
- (3) 灰化後の試料の入った白金ボートに過塩素酸1ml、硝酸1ml、フッ化水素酸2mlを加え加熱し白煙を出し乾固する。
- (4) 硝酸3mlで白金ボート上の残渣を溶解し、メスフラスコで50mlとした後、カルシウムをICP・AESで測定する。
- (5) 使用波長は下記に示す通りである。
- (6) 空試験は(3)以後の操作を試料と同様に行う。
- (7) 検量線は硝酸濃度を同一にした溶液に標準溶液を順次添加して使用する。

表1 ICP発光分光法における使用波長

元素	波長(nm)	次数	元素	波長(nm)	次数
Ag	328.068	1	Cu	324.754	1
Al	396.152	1	Mn	257.61	2
Ca	396.847	1	Cr	267.716	2
Mg	279.553	2	Cd	214.438	3
Ni	221.647	3	Pb	220.353	3
Zn	213.856	3	Sr	407.771	1
V	309.311	1	Mo	202.03	3
Co	238.892	3	Li	670.784	1
Ti	334.941	1	Fe	238.204	3

(三菱マテリアル 竹谷 実)

## 6.5 方法：灰化-酸溶解-ICP・AES

6.5.1 要旨：試料を電気炉中で灰化後、残渣をフッ化水素酸と硫酸で分解し、硫酸白煙処理をした後ICP・AESでアルミニウムを定量する。なお本法はカルシウム、カドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、ストロンチウム、チタン、バナジウム、亜鉛の同時定量が可能である。

6.5.2 適用範囲：本法は黒鉛中の上記元素0.1ppm以上の試料に適用できる。

## 6.5.3 分析装置及び試薬

装置：ICP発光分析装置 セイコー電子工業製 SPS-1100（逐次測定）

電気炉 日本理化学器械 NMF-201 及び自社製石英ガラス炉心管

試薬：炭酸ナトリウム（無水）MERCK Suprapur

ホウ酸ナトリウム 試薬特級

塩酸 原子吸光分析用

## 6.5.4 定量操作

(1) 試料はかり取り量は各元素が1  $\mu\text{g}$  以上になるようにする。

(2) 試料を白金ルツボに正確に秤量し、700°C酸素気流中で灰化し、フッ化水素酸5 mlと硫酸(1+1)2.5mlを加え残渣をホットプレート上で加熱溶解する。

更に硫酸白煙処理をした後、25mlメスフラスコに移し定容とする。

(3) 空試験は試料と並行して操作する。

(4) カルシウム濃度は、マトリックスを合わせた各元素の標準溶液で作成した検量線から求める。

なお、0.1ppmオーダーで分析をする必要がある場合は、硫酸(1+1)0.5mlを用い、5 mlに定容した方がよい。

(東芝セラミックス 有賀 昌三)

## 6.6 方法：灰化-密閉容器酸溶解-ICP・AES

6.6.1 要旨：試料を燃焼し、燃焼残渣を密閉容器中で混酸（硝酸-塩酸）に溶解した後、希塩酸溶液とし、ICP・AESでアルミニウムを定量する。なお、本法はカルシウム、鉄、マンガン、モリブデン、ニッケル、ストロンチウム、チタン、バナジウムの同時定量に適用できる。

6.6.2 適用範囲：

## 6.6.3 分析装置及び試薬

分析装置：島津製作所製 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ICPS-2000 型（逐次測定）及びGEW-170P型にICP光源を組合わせた装置（同時測定）。

使用分析線は[6.2 表1] 参照

テフロン密閉容器：フロン工業社製 容量 100ml

標準溶液：各純金属を酸で分解し、濃度1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ に調製した。ただし、カルシウムは、炭酸カルシウムを希塩酸に、クロム及びストロンチウムはそれぞれ二クロム酸カリウム及び硝酸ストロンチウムを水に溶かして使用した。検量線溶液は、各標準溶液を目的濃度に

なるように混合し、2M塩酸溶液とした。

その他の試薬はすべて特級を用いた。

#### 6.6.4 定量操作

- (1) 試料 2 g を石英ビーカーにはかり取り、酸素プラズマ低温灰化法又は電気マッフル炉で灰化する。燃焼残渣に、塩酸 3 ml 及び硝酸 3 ml を加え、ビーカーごとテフロン密閉容器に入れ密閉し、200°C の乾燥器中で一週間（約17時間）加熱して燃焼残渣を溶解する。放冷後、試料溶液を 100°C の加熱板上で蒸発乾固する。2M塩酸を加え残渣を溶かした後注1)、あらかじめ質量を量った100 ml のポリエチレン製細口瓶に溶液を移し2M塩酸でさらに希釈する。試料溶液の質量を量り、2M塩酸の密度 (1.029g/ml) 補正を行い、溶液の容量を求める。
- (2) 空試験は、試料と同じ処理をする。

注1) 残渣が2M塩酸に溶けない場合には、12M 塩酸 2 ml を加え加熱して溶解する。水で薄め塩酸濃度を2Mに調製する。

(原研 渡部 和男)

### 6.7 方法：灰化－酸溶解－ICP・AES

6.7.1 要旨：試料を灰化し、灰分をフッ化水素酸と過塩素酸で分解し硝酸で溶解後、ICP・AESで銀を定量する。また灰分分解物を塩酸に溶解してICP・AESでカルシウムを定量する。この方法でカドミウム、コバルト、ジスプロシウム、ユーロピウム、鉄、ガドリニウム、マグネシウム、ニッケル、サマリウム、ストロンチウムの同時定量が可能である。

6.7.2 適用範囲：本法は黒鉛中のMg 0.02, Sr 0.03, Ca, Fe 0.04, Ag, Dy, Eu, Gd, Sm 0.05, Co 0.06, Cd 0.07, Ni 0.1 ppm 以上の定量に適用できる。

#### 6.7.3 分析装置及び試薬

分析装置：ICP発光分光装置島津製作所製 ICPS-1000III (逐次測定) 使用分析線は表1による。

電気炉、温度調節器、石英管、白金皿は1.7.3と同じ

試薬：フッ化水素酸 (和光純薬 特級)

塩酸 (和光純薬 特級)

硝酸 (和光純薬 特級)

#### 6.7.4 定量操作

- (1) 清浄な白金皿 (50ml) に試料20 g をとり、800 ± 20°C に調節された燃焼管 (石英製) に入れ、酸素ガス (流量3~4 l /分) を流しながら燃焼させ灰化する。
- (2) フッ化水素酸処理－硝酸溶解 (A g 分析用) 灰化物にフッ化水素酸 2 ml, 過塩素酸 2 ml, 純水 5 ml を加え、ホットプレート上で加熱して、蒸発乾固する。純水約 5 ml と硝酸 1 ml を加えて加熱して溶解したのち、純水で50ml全量フラスコに移し入れ定容とする。
- (3) フッ化水素酸処理－塩酸溶解 (Ca, Cd, Co, Dy, Eu, Fe, Gd, Mg, Ni, Sm 分析用) 灰化物にフッ化水素酸 2 ml, 過塩素酸 2 ml, 純水 5 ml を加え、ホットプレート上で加熱して、蒸発乾固

する。塩酸(1+1) 2.5 mlと純水 5 mlを加えて加熱して溶解したのち、純水で50mlメスフラスコに移し入れ定容とする。

- (4) ICP発光分析装置で波長328.068nm で銀を、393.366nm でカルシウムを定量する。空試験は上記の方法に従って試料と同様に行う。
- (5) 検量線は試料処理と同量の試薬を用いて銀又はカルシウムの標準溶液を添加した溶液を使用する。

表1 ICP・AESにおける使用波長

元素	波長(nm)	元素	波長(nm)	元素	波長(nm)
Ag	328.068	Dy	353.170	Mg	279.553
Ca	393.366	Eu	381.967	Ni	231.604
Cd	226.502	Fe	259.940	Sm	359.260
Co	228.616	Gd	342.247	Sr	407.771

(住化分析センター 管 徳次郎)

## 6.8 方法：灰化-融解-ICP・AES

6.8.1 要旨：試料を直接電気炉内で灰化，灰分を融解後，塩酸で抽出して定容，ICP・AESでカルシウムを定量する。なお，本法はアルミニウム，コバルト，クロム，鉄，マグネシウム，モリブデン，ニッケル，ストロンチウム，チタン，バナジウムの同時定量が可能である。

6.8.2 適用範囲：

6.8.3 分析装置及び試薬

分析装置：島津製作所製 誘導結合プラズマ発光分析装置 ICPQ-100, ICPV-1015W (同時測定) 及びICPS-100V(逐次測定)を使用した。使用分析線は表2に示す。

試薬：炭酸ナトリウム(無水)，四ホウ酸ナトリウム(MERCK社 Suprapur)

各元素標準溶液(MERCK社原子吸光用)は各測定濃度に使用の都度希釈して使用した。

6.8.4 定量操作

(1) 試料はかり取り量は表1に従って，0.1mgまで正確に読み取る(注1), 2)。

表 1

灰分含有率 (ppm)	はかり取り量(g)	注1) G3:5g, G3:25g, G6:10g とした。
50 未満	25	注2) 試料はあらかじめ105°C で2時間乾燥しておく。
50~200	10	
200以上	5	

(2) はかり取った試料を清浄な白金皿注3)に移し入れ，これを透明石英皿で覆い，内部を125mmφ石英管で囲んだ電気炉内(温度 880±20°C)で強熱灰化する。冷却後，強熱残渣に炭酸ナトリウム0.5gと四ホウ酸ナトリウム0.5gを加えて暗赤熱状に加熱し，融解する。放冷後，塩酸(1+1) 10mlを加えて融成物を溶解し，50mlメスフラスコに移して水で標線まで薄める。

(3) 空試験は試料と同様に処理する。

(4) 計算 作成した検量線注4)から溶液中のカルシウム量を求め，試料中のカルシウム含有率を次式によって算出する。

$$\text{カルシウム (\%)} = \frac{A \times 10^{-6} \times 50\text{ml}}{W} \times 100$$

ここに A：試料溶液中のカルシウム量 ( $\mu\text{g/ml}$ )

W：試料の質量 (g)

注3) 清浄な白金皿とは，二硫酸カリウムで白金皿内部の付着物を融解後，塩酸抽出を行う。この操作を繰り返した白金皿を言う。

注4) 本法は検量線法を採用した。なお，検量線溶液は各元素を目的濃度になるように混合し，融剤などのマトリックスを含めて作成した。

表2 使用分析線

元素	波長(nm)	種別	元素	波長(nm)	種別	元素	波長(nm)	種別
Al	396.15	S	Mg	283.83	Q	Si	251.61	Q, V
Ca	393.36	Q, V	Mg	279.55	V	Sr	407.77	V
Co	228.62	Q, V	Mo	202.02	Q, V	Ti	334.94	Q, V
Cr	267.72	Q, V	Ni	231.60	Q, V	V	311.07	Q, V
Fe	259.94	Q, V						

種別：Q=ICPQ-100 S=ICPS-100V V=ICPV-1015Wで定量

## 参考文献

1) JIS R 7223-1979 高純度黒鉛素材の化学分析

2) 渡部和男, 高島教一郎: 第51回分化討論会講演要旨集 (1F-27)

(川鉄テクノリサーチ 針間矢 宣一, 小原 隆志)

## 6.9 方法：灰化-融解-ICP・AES

6.9.1 要旨：試料を灰化し、灰分を炭酸ナトリウムで融解し、溶解後ICP発光分光分析装置を用いてアルミニウムを定量する。なお、本法はカルシウム、クロム、鉄、モリブデン、ニッケル、チタン、バナジウムの同時定量が可能である。

6.9.2 適用範囲：

## 6.9.3 分析装置及び試薬

分析装置：(株)日立製作所 P-5200型（逐次測定） 使用波長及び次数は表1による。

試薬：炭酸ナトリウム（無水）和光純薬製 特級試薬

## 6.9.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は20gとし、0.01mgまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金皿を800°Cで1時間空焼きし、デシケーター中で室温まで冷却、質量を量る。この白金皿に110°Cで3時間乾燥した試料をはかり取る。
- (3) 電気炉880°Cで強熱灰化し、放冷後灰分に炭酸ナトリウム1gを混合して加熱融解する。
- (4) 放冷後、塩酸(1+1) 10mlで溶解し、50mlに定容する。
- (5) 試料溶液をICP発光分光分析装置に導入し、396.152nmの波長を用いてアルミニウムを定量する。
- (6) 空試験は上記の方法に従って試料と同様に行う。
- (7) 検量線は試料に用いた同量の試薬を用い、アルミニウム標準溶液を添加した溶液を使用する。

表1 ICP・AESにおける使用波長

元素	波長(nm)	次数	元素	波長(nm)	次数
Al	396.152	1	Mo	202.030	1
Ca	393.366	1	Ni	231.604	1
Cr	267.716	1	Ti	334.941	1
Fe	238.204	1	V	309.311	1

(日立マテリアルエンジニアリング

永山 宏, 小林 孝裕)

## 6.10 方法：酸化ランタン添加灰化-融解-ICP・AES

6.10.1 要旨：不純物の揮散を防止するために、試料に灰分固定剤として酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )を混合して灰化、灰分を融解後、塩酸で抽出して定容、ICP・AESでカルシウムを定量する。なお、本法はアルミニウム、コバルト、クロム、鉄、マグネシウム、モリブデン、ニッケル、チタン、バナジウムの同時定量が可能である。

6.10.2 適用範囲：

## 6.10.3 分析装置及び試薬

分析装置：島津製作所 誘導結合プラズマ発光分光分析装置ICPQ-100型（同時測定型）及びICPS-100V（逐次測定型）を使用した。

用いた分析線は〔6.8.3 表2〕による。

試薬：酸化ランタン（添川理化学 Optical Grade 99.99%）

炭酸ナトリウム（無水）、四ホウ酸ナトリウム（MERCK社Suprapur）

各元素標準溶液（MERCK社製原子吸光用標準溶液）は各測定濃度に使用の都度、希釈して使用した。

使用水は蒸留水をMilli-Q water purification system を通したものを使用し、その他の試薬はすべて特級を使用した。

## 6.10.4 定量操作

(1) 試料はかり取り量は〔6.8.4(1)〕による。

(2) はかり取った試料を清浄な白金皿に移し入れ、酸化ランタン 1 g を加えて純水 3 ml 程度で均一になるまで混合し、150 °C の乾燥器で 1 時間乾燥する。これを透明石英皿で覆い、内部を内径 125 mm φ 石英管で囲んで電気炉内（温度 880 ± 20 °C）で強熱灰化する。灰化した内容物に塩酸(1+1) 10 ml を加えて溶解し、ろ紙（5種B）を用いてろ過し、塩酸(2+100) と温水で交互に数回洗浄する。ろ洗浄液を 50 ml メスフラスコに集める。ろ紙は元の白金皿に移し入れ、乾燥したのち、550 °C で灰化し、冷却する。強熱残渣は炭酸ナトリウム 0.5 g と四ホウ酸ナトリウム 0.5 g を加えて暗赤熱状に加熱し、融解する。放冷後、塩酸(1+1) 10 ml を加えて融成物を溶解し、さきほどのろ洗液と合わせ、水で標線まで薄める。

(3) 空試験は試料と同様に処理する。

## (4) 計算

作成した検量線から溶液中のカルシウム量を求め、試料中のカルシウム含有率を次式によって算出する。

$$\text{カルシウム (\%)} = \frac{A \times 10^{-6} \times 50 \text{ ml}}{W} \times 100$$

ここに、A：試料溶液中のカルシウム量 ( $\mu\text{g/ml}$ )

W：試料質量 (g)

(川鉄テクノリサーチ

針間矢 宣一、小原 隆志)



## 6.11 方法：灰化-融解-ICP・AES

6.11.1 要旨：試料を灰化し、灰分を炭酸ナトリウム融解し、塩酸で溶解後ICP・AESでアルミニウムを定量する。なおこの方法でクロム、スズ、バナジウムの同時定量が可能である。また灰分を二硫酸カリウム融解し、塩酸で融解後、ICP・AESでハフニウムを定量する。なお、この方法でインジウム、マンガン、モリブデン、ニオブ、チタンの同時分析が可能である。

6.11.2 適用範囲：本法は黒鉛中のAl 0.08, Cr 0.07, Sn 0.5, V 0.07, Hf 0.05, In 0.5, Mn 0.03, Mo 0.1, Nb 0.1, Ti 0.09 ppm以上の試料に適用できる。

## 6.11.3 分析装置及び試薬

分析装置：非開閉式横型管状炉 田中化学機器製 100V, 1.5kW

温度調節器 ISUZU TDD-102-31H

石英チューブ 50~60mm, 全長700mm

白金皿 容量50ml

ICP装置 島津製ICPS-1000III (逐次測定) 使用分析線は表1による。

試薬：炭酸ナトリウム(無水), 二硫酸カリウム 和光純薬 特級

## 6.11.4 定量操作

- (1) 清浄な白金皿(50ml)に試料20gをとり、 $800 \pm 20^\circ\text{C}$ に調節された燃焼管(石英製)に入れ、酸素ガス(流量3~4 l/分)を流しながら燃焼させ灰化する。
- (2) 炭酸ナトリウム融解(Al, Cr, Sn, V分析用)灰化物に炭酸ナトリウム(無水)1gを加えてガスバーナーで融解する。塩酸(1+1)7mlを加え、加熱して白金皿の内容物を溶解したのち、純水で50ml全量フラスコに移し入れ50ml定容とする。
- (3) 二硫酸カリウム融解(Hf, In, Mn, Mo, Nb, Ti分析用)灰化物に二硫酸カリウム2gを加え $700^\circ\text{C}$ 以下で融解する。硫酸(1+35)5mlを加え、加熱して溶解したのち、純水で50mlメスフラスコに移し入れ純水で50ml定容とする。
- (4) ICP発光分析装置で、波長167.079nmでアルミニウムを、339.980nmでハフニウムを定量する。
- (5) 空試験は上記の各方法に従って試料と同様に行う。
- (6) 検量線の作成には試料処理と同量の試薬を用い、アルミニウム又はハフニウムの標準溶液を添加した溶液を使用する。

表1 ICP・AESにおける使用波長

元素	波長(nm)	元素	波長(nm)	元素	波長(nm)
Al	167.079	Hf	339.980	Nb	309.418
Cr	267.716	In	230.606	Ti	336.121
Sn	189.980	Mn	257.610		
V	311.071	Mo	202.030		

(住化分析センター 菅 徳次郎)

## 6.12 方法：灰化-融解-ICP・AES

6.12.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分を炭酸ナトリウムで融解し、塩酸で溶解した後、ICP・発光分光分析装置を用いてアルミニウムを定量する。なお、本法はカルシウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、スズ、チタン、バナジウム、亜鉛の同時定量が可能である。

6.12.2 適用範囲：

6.12.3 分析装置及び試薬

分析装置：(株)島津製作所 ICP発光分析装置 ICPV-1000型（同時測定）

使用波長及び次数は表1による。

試薬：炭酸ナトリウム（無水）MERCK製 MERCK-Suprapur, その他の試薬は関東化学製原子吸光用を使用

標準溶液：各種金属を酸で溶解し、使用の都度測定濃度に希釈して用いた。

6.12.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は10gとし、0.1mgまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金ルツボを予め灰化温度で30分間空焼きした後、白金ルツボの質量を量る。次にこの白金ルツボに105℃で2時間乾燥した試料をはかり取る。
- (3) 内部を石英板注1)で囲んだ電気炉内（800 ± 20℃）で強熱灰化し、放冷後灰分に炭酸ナトリウム0.25gを混合して加熱融解する注2)。
- (4) 放冷後、塩酸2.5mlで溶解し、25mlに定容する。
- (5) 試料溶液をICP発光分析装置に導入し、396.15nmの波長を用いてアルミニウムを定量する。
- (6) 空試験は上記の方法に従って試料と同様に行う。
- (7) 検量線は試料に用いた同量の試薬を用い、アルミニウム標準溶液を添加した溶液を使用する。

注1)電気炉内の耐火レンガ等からの落下物などによる汚染を防ぐために挿入する。

注2)不純物含有量により0.5あるいは1.0gを用いて50あるいは100ml定容とする。

表1 ICP・AESにおける使用波長

元素	波長(nm)	次数	元素	波長(nm)	次数
Al I	396.15	1	Mo II	202.03	1
Ca II	393.37	1	Ni II	231.60	1
Co II	228.62	1	Pb II	220.35	1
Cr II	267.72	1	Sn II	189.99	1
Cu I	327.40	1	Ti II	337.28	1
Fe II	259.94	1	V II	311.07	1
Mg II	279.55	1	Zn II	206.20	1
Mn II	257.61	1	Zr II	343.82	1

(金材技研 山口 仁志)

6.13 方法：密閉容器中酸抽出－ICP・AES<sup>16)</sup>

6.13.1 要旨：試料を混酸（塩酸＋硝酸）と共にテフロン密封容器中で加熱，抽出される不純物元素をICP・AESで定量する。本法は，アルミニウム，カルシウム，鉄，ニッケル，チタン，バナジウムの同時定量に適用できる。

6.13.2 適用範囲：

6.13.3 分析装置及び試薬

分析装置：島津製作所製 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ICPS-2000型（逐次測定）及び GEW-170P型にICP光源を組合わせた装置（同時測定）。

使用した分析線は〔6.2 表1〕参照

テフロン密閉容器：フロン工業社製テフロン分解ルツボ，容量200ml又は300ml

テフロンPFA広口瓶：容積 60ml, 90ml

ニトロセルロースメンブランフィルター：東洋ろ紙社製，25mmφ，孔径1μm

標準溶液：各純金属を酸で分解し，濃度1000μg/mlに調製した。ただし，カルシウムは，炭酸カルシウムを希塩酸に，クロムは二クロム酸カリウムを水に溶かして使用した。検量線溶液は，各標準溶液を目的濃度になるように混合し，2M塩酸溶液とした。

その他の試薬はすべて特級を用いた。

6.13.4 定量操作

- (1) 試料1gをテフロンPFA製広口瓶にはかり取り，塩酸－硝酸－水（1+1+1）30mlを加え固くふたをする。広口瓶ごとテフロン分解ルツボに入れ，ステンレス製外容器に入れ密閉した後，200℃の乾燥器中で，約17時間（一週間）加熱する。放冷後，メンブランフィルター（孔径：1μm）を用いて吸引ろ過する。2M塩酸10mlを用いて，黒鉛を洗浄し，ろ液と合わせる。ろ液を150℃の加熱板上で乾固寸前まで蒸発濃縮した後，2M塩酸を加え残渣を溶かす。試料溶液をあらかじめ質量を量った100mlのポリエチレン製細口瓶に移し2M塩酸でさらに希釈した後，質量を量り，2M塩酸の密度（1.029g/ml）補正を行い，試料溶液の容量を求める。
- (2) 空試験は，試料と同じ処理をする。

（原研 渡部 和男）

## 6.14 方法：密閉容器中酸抽出－ICP・AES

6.14.1 要旨：不純物元素を高温、高圧条件下で酸に抽出し、ICP-AESでカルシウムを定量する。なお、本法はアルミニウム、カドミウム、コバルト、クロム、鉄、マグネシウム、モリブデン、ニッケル、ストロンチウム、チタン、バナジウムの同時定量が可能である。

6.14.2 適用範囲：

## 6.14.3 分析装置及び試薬

分析装置及び分析線は6.8.3表2による。

試薬 塩酸（和光純薬工業 電子工業用35%）

硝酸（和光純薬工業 電子工業用35%）

イットリウム溶液（1 mgY/ml）三酸化二イットリウム（99.9wt% 以上）1.2699 gを塩酸（1+1）50mlで加熱溶解し、室温まで冷却した後、1000mlメスフラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄める。

使用水は6.8.3による。

器具 テフロン製加圧分解容器（三愛科学株 NS-25型）

テフロン製試薬瓶（テフロンPFA ジャー 内容量23ml）

## 6.14.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は〔6.8.4 (1)〕による。
- (2) はかり取った試料は清浄な白金皿に移し入れ、混酸（塩酸 8 ml, 硝酸 4 ml, 水 4 ml）を加える。試薬瓶の蓋をしっかりと締めた後、加圧分解容器に入れて乾燥器内で 180°C、一夜間（約17時間）加温する。冷却後、内容物を石英製ビーカーに移した後、メンブランフィルター（0.2 μm）を用いて傾斜法を適用してろ過する。黒鉛残渣はビーカー内に残し、1 M塩酸で洗浄する。傾斜法は一度上澄みのみをろ過後、ビーカー内の黒鉛残渣に1 M塩酸 10mlを加えて攪拌しながら煮沸直前まで加温したのちに残渣を含めてろ過、洗浄する。ろ液は濃縮し、Y 1000 μgを添加（内標準法の適用）し、10mlに定容する。
- (3) 空試験は試料と同様に処理する。
- (4) 計算は〔6.8.4 (4)〕による。

## 参考文献

- 1) JIS R 7223-1979 高純度黒鉛素材の化学分析方法
- 2) 渡部和男, 高島教一郎：第51会分析化学討論会講演要旨集（1F-27）

（川鉄テクノロジーサーチ

針間矢 宣一, 小原 隆志）

## 6.15 方法：密封容器中酸抽出－ICP・AES

6.15.1 要旨：試料をPTFE製高压容器に入れ、塩酸及び硝酸の混酸を用いて、不純物元素を加熱抽出する。残留黒鉛をろ別し、ろ液を乾固した後、塩酸で溶解し、ICP・AESでアルミニウムを定量する。なお、本法はカルシウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、チタン、バナジウム、亜鉛の同時定量が可能である。

6.15.2 適用範囲：

6.15.3 分析装置及び試薬

分析装置：島津製作所製 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ICPV-1000型（同時測定）を使用した。

試薬：関東化学社製 原子吸光用を用いた。

標準溶液：各種金属を酸で溶解したものを測定濃度に使用の都度希釈して用いた。

使用水はヤマト科学製純水製造装置 WA73型で精製した蒸留水を用いた。

6.15.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は0.5gとし、0.1mgまで正確に読み取る。
- (2) 105℃で2時間乾燥した試料をPTFE製高压容器にはかり取り、塩酸10ml及び硝酸5mlを加え、170℃、18時間加熱し不純物を抽出する。冷却後、ろ紙(5A)を用いて残留黒鉛をろ別した後、ろ液を蒸発乾固する。塩酸10mlで不純物を溶解した後、25ml定容とし、ICP・AESによりアルミニウムを定量する。
- (3) 空試験は試料と同様に処理する。
- (4) 計算

作成した検量線注1)から溶液中のアルミニウム量を求め、試料中のアルミニウム含有率を算出する。

$$\text{アルミニウム (\%)} = \frac{A \times 10^{-6} \times 25\text{ml}}{S} \times 100$$

ここに、A：試料溶液中のアルミニウム量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )

S：試料質量 (g)

注1)本法は検量線法を採用した。なお検量線溶液は各元素を目的の濃度になるように混合し、酸などのマトリックスを合わせた溶液を調製した。

(金材技研 山口 仁志)

## 6.16 方法：湿式酸化-ICP・AES

6.16.1 要旨：試料を石英製三角フラスコに入れ、過塩素酸及び過ヨウ素酸を加え、黒鉛を加熱分解する。冷却後、過酸化水素を用いてヨウ素を揮散した後、乾固させる。塩酸で溶解し、ICP・AESでアルミニウムを定量する。なお、本法はカルシウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、チタン、バナジウム、亜鉛の同時定量が可能である。

6.16.2 適用範囲：

6.16.3 分析装置及び試薬

分析装置：島津製作所製 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ICPV-1000型（同時測定）を使用した。

試薬：過ヨウ素酸は特級を用いた。

その他は関東化学社製 原子吸光用を用いた。

標準溶液：各種金属を酸で溶解したものを測定濃度に使用の都度希釈して用いた。

使用水はヤマト科学製純水製造装置 WA73型で精製した蒸留水を用いた。

6.16.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は1gとし、0.1mgまで正確に読み取る。
- (2) 105℃で2時間乾燥した試料を石英製三角フラスコ(300ml)にはかり取り、過塩素酸20ml及び過ヨウ素酸0.5gを加え、加熱分解する。冷却後、過酸化水素3mlを加え加熱してヨウ素を揮散させる。更に加熱して蒸発乾固する。塩酸10mlで不純物を溶解した後、25ml定容とし、ICP・AESによりアルミニウムを定量する。
- (3) 空試験は試料と同様に処理する。
- (4) 計算

作成した検量線注1)から溶液中のアルミニウム量を求め、試料中のアルミニウム含有率を算出する。

$$\text{アルミニウム (\%)} = \frac{A \times 10^{-6} \times 25\text{ml}}{S} \times 100$$

ここに、A：試料溶液中のアルミニウム量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )

S：試料質量 (g)

注1)本法は検量線法を採用した。なお検量線溶液は各元素を目的の濃度になるように混合し、酸などのマトリックスを合わせた溶液を調製した。

(金材技研 山口 仁志)

## 6.17 方法：湿式酸化-ICP・AES

6.17.1 要旨：試料を熱濃硫酸と硝酸の混酸中で分解後、過剰の硫酸を蒸発させる。残渣を硝酸で溶解した溶液中のカルシウムをICP・AESで定量する。なお、本法は鉄、マグネシウム、ニッケル、バナジウム、ストロンチウムの同時定量が可能である。

6.17.2 適用範囲：

## 6.17.3 分析装置及び試薬

分析装置：(1) 日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP-575型（逐次測定）

試薬：硫酸，硝酸，特級試薬を非沸騰蒸留精製したもの。

## 6.17.4 定量操作

- (1) 清浄な広口石英ビーカー（50～100ml）を乾燥し，空質量を秤量しておく。試料はこのビーカーに直接はかり取る。
- (2) 試料はかり取り量は0.2gとし，0.0001gまで正確に読み取る。
- (3) 試料に硫酸10gを入れ石英製時計皿をかぶせた後，ホットプレート上で加熱する。
- (4) 加熱された試料を含む熱硫酸中に，スポイトを用い硝酸1mlを時計皿とビーカーの間から静かに器壁を流れ落ちるようにして滴下する。15分間に1mlの割合で硝酸を滴下する。硝酸の使用量は黒鉛粉の粒度，黒鉛化の割合によって異なるが，共通試料G3の場合硝酸の使用量は約15mlである。
- (5) 分解が終了したら石英時計皿を取り，硫酸白煙を出し乾固する。
- (6) 硝酸3mlで石英ビーカー中の残渣を溶解し，純水で希釈し20gとした後，カルシウムをICP・AESで測定する。
- (7) 使用波長は6.4.3表1と同じである。
- (8) 空試験は試料と同様に行う。
- (9) 検量線は空試験溶液を複数作り，標準溶液を順次添加して使用する。

注：参考文献，川上 紀，竹谷 実，佐山恭正『湿式分解法による黒鉛中の不純物元素の分析』 第51回分析化学討論会（1990）要旨集，2P03（p.135）

（三菱マテリアル 竹谷 実）

## 6.18 方法：灰化-酸分解-AAS（フレイム）

6.18.1 要旨：試料を電気炉中で灰化後、残渣をフッ化水素と硫酸で溶解し、硫酸白煙処理をした後、フレイム原子吸光光度法でカルシウムを定量する。なお、本法で使用した試料溶液を用いてカドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、ストロンチウム、亜鉛を定量できる。

6.18.2 適用範囲：本法は黒鉛中の上記元素0.2ppm以上の試料に適用できる。

## 6.18.3 分析装置及び試薬

装置：日立原子吸光光度計 170-50A

電気炉 日本理化学器械 NMF-201及び自社製石英ガラス炉心管

試薬：フッ化水素酸：ダイキン工業製半導体工業用（50%）

硫酸：多摩化学 TAMAPURE-AA-1000

## 6.18.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は各元素が1  $\mu$ g以上になるようにする。
- (2) 試料を白金ルツボに正確に秤量し、700°C酸素気流中で灰化し、フッ化水素酸5 mlと硫酸(1+1)2.5 mlを加え残渣をホットプレート上で加熱溶解する。更に硫酸白煙処理をした後、25mlメスフラスコに移し定容とする。
- (3) 空試験は試料と並行して操作する。
- (4) カルシウム濃度は、マトリックスを合わせた各元素の標準溶液で作成した検量線から求める。

（東芝セラミックス 有賀 昌三）

## 6.19 方法：灰化-融解-AAS

6.19.1 要旨：試料を電気炉中で強熱灰化した後、灰分を炭酸ナトリウムで融解し、塩酸で溶解した後、原子吸光分析装置を用いてカドミウムを定量する。なお、本法はアルミニウム注1)、リチウム、ケイ素、ストロンチウムの同時定量が可能である。

## 6.19.2 適用範囲：

## 6.19.3 分析装置及び試薬

分析装置：PERKIN ELMER社製 原子吸光光度計703型

使用波長は表1による。

試薬：炭酸ナトリウム（無水）MERCK製 MERCK-Suprapur、その他の試薬は関東化学製原子吸光用を使用

標準溶液：各種金属を酸で溶解し、使用の都度測定濃度に希釈して用いた。

## 6.19.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は10gとし、0.1mgまで正確に読み取る。
- (2) 清浄な白金ルツボを予め灰化温度で30分間空焼きした後、白金ルツボの質量を量る。次にこの白金ルツボに105°Cで2時間乾燥した試料をはかり取る。
- (3) 内部を石英板注2)で囲んだ電気炉内（800  $\pm$  20°C）で強熱灰化し、放冷後灰分に炭酸ナトリウム0.25gを混合して加熱融解する注3)。



- (4) 放冷後、塩酸2.5mlで溶解し、25mlに定容する。
- (5) 試料溶液を原子吸光光度計に導入し、228.8nmの波長を用いてカドミウムを定量する。
- (6) 空試験は上記の方法に従って試料と同様に行う。
- (7) 検量線は試料を用いた同量の試薬を用い、カドミウム標準溶液を添加した溶液を使用する。
- 注1)カルシウムによる分光干渉がある場合、波長309.3nmを用いて定量する。
- 注2)電気炉内の耐火レンガ等からの落下物などによる汚染を防ぐために挿入する。
- 注3)不純物含有量により0.5あるいは1.0gを用いて50あるいは100ml定容とする。

表1 原子吸光法における使用波長

元素	波長 (nm)
Cd	228.8
Al	309.3
Li	670.8
Si	251.6
Sr	460.7

(金材技研 山口 仁志)

## 6.20 方法：灰化－酸溶解－FL・AAS

6.20.1 要旨：試料を電気炉中で灰化後、残渣をフッ化水素酸と硫酸で溶解し、硫酸白煙処理をした後、フレームレス原子吸光光度法でアルミニウムを定量する。なお、本法で使用した試料溶液を用いてカルシウム、カドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、ストロンチウム、チタン、亜鉛、リチウム、カリウム、ナトリウムを定量できる。

6.20.2 適用範囲：本法は黒鉛中の上記元素0.01ppm以上の試料に適用できる。

## 6.20.3 分析装置及び試薬

装置：日立製原子吸光光度計 180-80形

電気炉 日本理化学器械 NMF-201及び自社製石英ガラス炉心管

試薬：フッ化水素酸：多摩化学TAMAPURE-AA-1000

硫酸：多摩化学TAMAPURE-AA-1000

## 6.20.4 定量操作

- (1) 試料はかり取り量は各元素が0.1 $\mu$ g以上になるようにする。
- (2) 試料を白金ルツボに正確にはかり取り、700℃酸素気流中で灰化し、フッ化水素酸5mlと硫酸(1+1)0.5mlを加え、残渣をホットプレート上で加熱分解する。更に硫酸白煙処理をした後、水4.75mlを加え、5mlとする。
- (3) 空試験は試料と並行して操作する。
- (4) アルミニウム濃度は、マトリックスを合わせた各元素の標準溶液で作成した検量線から求める。

(東芝セラミックス 有賀 昌三)

6.21 方法：プラズマ灰化-ICP・MS<sup>41, 42)</sup>

6.21.1 要旨：試料をプラズマ灰化装置で灰化，灰分を密閉容器内で溶解し，誘導結合プラズマ・質量分析計(ICP・MS)で不純物元素(アルミニウム)を定量する。本法はリチウム，マグネシウム，チタン，バナジウム，クロム，マンガン，鉄，コバルト，ニッケル，亜鉛の定量が可能である。

6.21.2 適用範囲：本法は黒鉛中の上述不純物元素に適用できる。但し，亜鉛に関しては硫黄の同重体の影響により定量困難な場合がある。

## 6.21.3 分析装置及び試薬

分析装置：セイコー電子製 ICP-MS (SPQ-6500型) 測定同位体は表1による。

プラズマ灰化装置 ヤマト科学製 (PR-503型)

密閉容器 三愛科学製，容量35ml，テフロン容器24ml

試薬：硝酸，塩酸は多摩化学製の試薬特級を使用

標準溶液は和光純薬製の原子吸光用標準液を超純水で適宜希釈して用いる。

## 6.21.4 定量操作

- (1) 石英製容器(容量6ml)に試料(G6)0.6gをはかり取る。
- (2) これをプラズマアッシャーに入れ，酸素(120 ml/分)を流しながら2日ほどで灰化する。
- (3) 灰化物を密閉容器に移し入れ，硝酸，塩酸(1+1)3mlを加えて100℃，8時間加熱溶解する。これに超純水を加えて希釈し50mlに定容する。
- (4) 不純物定量用の試料溶液はさらに6倍希釈してプラズマ中に噴霧する。
- (5) 検量線は原子吸光用標準液を希釈，混合して4点の濃度について測定し，作成する。
- (6) ICP・MSにより<sup>27</sup>Alのイオン強度を測定し，検量線からアルミニウムの含有率を求める注1)。

注1)ケイ素，リン，硫黄，カリウム，カルシウムはアルゴン，水の妨害を受けて定量できない。

表1 各元素の測定同位体

<sup>7</sup> Li, <sup>24</sup> Mg, <sup>48</sup> Ti, <sup>51</sup> V, <sup>52</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>56</sup> Fe, <sup>59</sup> Co, <sup>58</sup> Ni, <sup>65</sup> Zn
--

## 参考文献

1) 専門部会資料 No.58

(東洋炭素 吉本 修, 宮谷 敏行, 鈴木 均)

## &lt;多元素分析 審議経過&gt;

ここではアルミニウム\*, カルシウム\*, クロム, 鉄\*, マグネシウム, モリブデン, ニッケル, ストロンチウム, チタン\*, バナジウム\*, の10元素を取り上げた。この内\*印を付けた元素はASTM<sup>10)</sup>に定量方法が規定されている。この他にも幾つかの元素について定量値が報告されている(資料No.11, 19, 20, 21, 23, 24, 25)。HTTR放射化性不純物としての定量対象は鉄, アルミニウム, ニッケル, バナジウム, カルシウムの5元素である。

## アルミニウム

本共同分析では灰化-酸分解-ICP・AESで定量する方法が多く用いられている。この場合, カルシウム含有率の高い試料では分析線にAl II 396.46nmを用いるとCa II 396.19nmの妨害を受け, 定量値に正誤差を生じることがある(資料No.20)。このような場合には, 高分解能の分析装置を使用する, または分析線を妨害の少ないAl II 308.28nmに代えるなどの対策がとられる。

各所で得られた結果をTable 11に, そのまとめをTable 12に示す。

G 3中のアルミニウムは主に灰化-融解-酸溶解-ICP・AESで定量され, 9分析所が0.6~1.4 ppmの値を出し, 平均値は1.04ppmである。ところが, 橋谷ら<sup>5)</sup>の湿式酸化後, 2-キノリノール抽出光度法の結果は $7.6 \pm 0.7$ ppm(n=5)と報告されており, 先の共同実験結果との間に約7倍の開きがある。橋谷ら<sup>5)</sup>の結果は石英製の器具を使用して得られたもので, ブランク値も安定しており, 定量法も十分吟味されていて問題となる箇所はない。a分析所が行った湿式酸化(塩酸素酸, 過ヨウ素酸), マッフル炉灰化, 酸抽出-ICP・AESでG 3中のアルミニウムを定量し, 6.8, 5.3, 3.4ppmを得ているが, これはカルシウムの影響を受けていると考えられる(資料No.24)。Rodden<sup>13)</sup>, ASTM<sup>10)</sup>いずれも灰分を炭酸ナトリウム融解する方法を用いており, 共同実験で使用された方法で不溶性残渣があり, 低値を得たとも考えにくい。川上ら<sup>35)</sup>の濃硫酸・濃硝酸による湿式酸化法ではG 3の定量値はないが, Spex社のG-standards 0.01%のAlは96ppmの値を得ている。

なお, 共同分析には参加していないが, 日本ガイジ(株)越野氏からG 3, G 5, G 6中の不純物定量値を提供して戴いた<sup>36)</sup>。試料分解方法は次のとおり, 試料0.5gと硝酸, 硫酸を三愛科学製のテフロン密閉容器に入れ, 250℃, 72時間加熱する。冷却後, 硝酸を除去し, 塩類を硝酸2mlで溶解し, 水で希釈して50mlに定容, ICP-AESで不純物を定量する。得られた結果をTable 41に示す。

## カルシウム

黒鉛中のカルシウムはケイ素と同様多く存在する元素である。アルミニウムと同様, 灰化-酸溶解-ICP・AESで定量する方法が多く用いられた。f分析所から, 濃硫酸-硝酸による湿式酸化分解法(資料No.18)を用いてG 3試料中のカルシウムなどを定量し, 灰化-酸分解法による結果と比較したところいずれも210ppmの値を得ている。また, a分析所の過塩素酸, 過ヨウ素酸を用いる湿式酸化-ICP・AESがG 3試料に適用され, 207, 211ppmを得ている(資料No.24)。

ICP-AESで定量する場合, S. Todaら<sup>37)</sup>が指摘しているように, 使用する酸の種類及び濃度によって定量値が大きく異なってくる。渡部ら<sup>38)</sup>の実験では, Ca II 393.67nm (1.6μg/ml)で0.2

M塩酸を基準にすると3M塩酸ではスペクトル線強度で85%、濃度で70%に減少する。減少の度合いは異なるものの鉄、ニッケル、チタン、バナジウムについても同様の傾向が表れている。従って共存する塩類との整合を取ると同時に酸濃度の整合も取る必要があることを示している (Fig.10 参照)。各所で得られた結果をTable 13に、そのまとめをTable 14に示す。

黒鉛灰化中に揮散する元素を調べるためにGorbunovaら<sup>39)</sup>は<sup>45</sup>Ca, <sup>51</sup>Cr, <sup>54</sup>Mn, <sup>59</sup>Fe, <sup>60</sup>Co, の放射性同位体を用いて検討し、700±25°Cでは揮散はなかったという。また、野中ら<sup>40)</sup>は植物標準試料を用いて乾式灰化に伴う元素の損失を中性子放射化分析法で検討し、100~800°Cに於ける揮散の状況を26元素について調べている。

#### クロム

クロムは黒鉛中の不純物としては微量含まれている元素である。ASTM<sup>10)</sup>には定量法の記載はないが、Rodden<sup>18)</sup>には灰化後、炭酸ナトリウム融解、ジフェニルカルバジド光度法が示してある。共同分析にはカルシウムやアルミニウムと同様の手法(逐次、同時定量)が用いられた。各所で得られた結果をTable 15に、そのまとめをTable 16に示す。

#### 鉄

鉄はケイ素、カルシウムと共に黒鉛中の主要不純物の一つである。鉄についてはASTM<sup>10)</sup>に炭酸ナトリウム融解、オルトフェナントロリン光度法が規定されている。共同分析にはカルシウムやアルミニウムと同様の手法(逐次、同時定量)が用いられた。各所で得られた結果をTable 17に、そのまとめをTable 18に示す。G 3の定量値41.4±2.7ppm(n=18)は、橋谷<sup>5)</sup>らによる定量値43.4±1.0ppm(n=10)とよく一致しており、G 5, G 6の定量値は妥当なものと考えられる。

#### マグネシウム

黒鉛中に微量に存在するが発光分光法では検出感度の高い元素なのでしばしば検出される。地殻構成比率がカルシウムと大差無いマグネシウムが少ないのは、焼成、黒鉛化の過程で揮散するためと推察されている(資料No4)。共同分析に用いられた定量方法は灰化-融解-酸溶解-ICP・ABSまたはAASである。各所で得られた結果をTable 19に、そのまとめをTable 20に示す。

#### モリブデン

黒鉛中には不純物として含まれることの少ない元素である。ASTM<sup>10)</sup>には定量法の記載はないがRodden<sup>18)</sup>には塩化スズで還元後、チオシアン酸塩として抽出し、光度定量する方法が示されている。各所で得られた結果をTable 21に、そのまとめをTable 22に示す。これらの結果をみると、G 3には予想以上のモリブデンが含まれている。これは粉末化する際に用いた研削工具から混入したものと考えられる。

#### ニッケル

黒鉛中にはしばしば存在する元素である。しかしASTM<sup>10)</sup>には定量法の記載はないがRodden<sup>18)</sup>にはジメチルグリオキシム光度法が示されている。ここで用いられた方法は灰化-酸分解-ICP・ABSで定量する方法で、各所で得られた結果をTable 23に、そのまとめをTable 24に示す。G 3について共同分析では、27.1±2.47ppmとなり、橋谷ら<sup>5)</sup>はジメチルグリオキシム抽出光度法で定量し、29.8ppm(n=3)とやや高めの値を得ている。

### ストロンチウム

カルシウム、マグネシウムと同じアルカリ土類金属であるが、黒鉛中では含有率は低く余り見られない元素である。その定量方法はRodden<sup>18)</sup>あるいはASTM<sup>10)</sup>でも触れていない。共同分析で用いられた方法は、灰化-酸分解-ICP・AESまたはAASである。プラズマ灰化あるいは高温灰化のいずれを用いても結果は変わらない。ただし、密閉容器中酸抽出では低値が得られる<sup>16)</sup>。各所で得られた結果をTable 25に、そのまとめをTable 26に示す。

### チタニウム

黒鉛中のチタニウムについてASTM<sup>10)</sup>には過酸化水素光度法による定量方法が規定されている。i分析所から灰化物の酸溶解について不十分であり炭酸ナトリウム融解、塩酸溶解法を採用した(資料No.43)。これに対して、チタンが不溶性になる危険があり、ホウ酸を加えておく必要があるとの指摘があった。Rodden<sup>18)</sup>にも炭酸ナトリウム融解では不十分で、二硫酸カリウム融解するグループに入れている。k分析所から灰化物を密閉容器に移し、混酸(HCl+HNO<sub>3</sub>)で溶解後、ICP-AESで定量したところ、低値を得た。その原因を調べたところ800°Cで灰化したものは密閉容器を使用しても十分溶解せず低値を得ることが分かった。その対策としてフッ化水素酸を加えることが不可欠であるとしている。プラズマ灰化で得られた灰分中のチタンは混酸で溶解できる(資料No.23, 45)。各所で得られた結果をTable 27に、そのまとめをTable 28に示す。G 3について共同分析では $5.2 \pm 0.33$ ppm となり、橋谷ら<sup>5)</sup>はジアンチピリルメタン抽出光度法で定量し、6.8ppm(n=3)とやや高めの値を得ている。

### バナジウム

バナジウムは黒鉛中にアルミニウム、チタンと同様多く存在する元素で、その定量方法としてジメチルナフチジン光度法がASTM<sup>10)</sup>に規定されている。共同分析で用いられた方法は、灰化-融解-酸分解-ICP・AESである。

各所で得られた結果をTable 29に、そのまとめをTable 30に示す。G 3について以前、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(BPHA)抽出光度法で定量し、44ppmの値を得ている。また、橋谷ら<sup>5)</sup>は湿式酸化後同法で定量し、43.8ppm(n=3)を得ている。これらは共同分析で得られた結果とよく整合しており、G 5、G 6についても信頼出来る値を得ているものと考えられる。

i分析所からプラズマ灰化-密閉容器中酸分解-ICP-MSによる結果が報告された<sup>41)、42)</sup>(資料No.58)。ケイ素、リン、硫黄、カリウム、カルシウムはアルゴンガスや水によるイオンの妨害のため基本的に測定できない。ICP-MSはICP・AESと比較して2けた程度検出感度が高く微量元素の定量に有効であると考えられる。同様な手法を用いた長沼ら<sup>48)</sup>の報告もあるが、Gシリーズの結果はない。

### その他の元素

上記16元素の他に、規格あるいは目安値、許容値などがあるのはホウ素当量に対応する希土類元素(Gd, Eu, Sm, Dy, Cd)、不純物として黒鉛中にしばしば存在する銅、マンガン、コバルト、原子炉材料として重要なウラン、トリウム、銀、半導体関連ではリンなどがある。ここにG 5、G 6、G 3試料について得られた結果(実数)を次にまとめておく。

---

G 3	a: Co	0.23, 0.27,			Mn	0.06, 0.07,	Zr	0.32, 0.34ppm,
	f: Co	0.6ppm,	Cu	0.2, 0.3ppm,				
	g: Co	0.2, 0.2ppm,						
	h: Co	0.3, 0.3,	Cu	0.1ppm,				
	i: Gd	0.08, 0.08,	Cu	0.99, 0.80,	Mn	0.01,	Zr	0.92ppm,
G 6	a: Co	0.10, 0.11,					Zr	0.67, 0.68ppm,
	c: Co	0.03, 0.06,	Cu	0.80, 0.99,	Mn	0.03, 0.02ppm,		
	d: Co	0.08, 0.08,	Cu	0.29, 0.24,	Mn	0.03, 0.03ppm,		

---

英小文字は分析所コードを示す。

共通試料G 3については各所に於いて各種の前処理法が試みられ、定量結果が報告された (Table 31~34参照)。そのまとめをTable 35に示す。また、灰分の溶解には各種の方法が使用されたが、R. Bock<sup>44)</sup>のテキストが参考になる。

## 5. 石炭灰試料の分析

第三回黒鉛分析専門部会（1990. 7. 23）に於いて、G 3 試料の共同実験では、多くの分析所が灰化-アルカリ融解-酸溶解-ICP・AES を適用しており、灰化以降の定量操作の妥当性を証明する必要があるとの提案があり、G 5, G 6 の共同分析に先立って、組成の明らかな石炭灰試料（資料No.33）を用いた共同実験を行うことになった。この試料が黒鉛中の灰分分析の参考になか否か疑問であるとの意見もあったが、黒鉛分析用の標準試料が見当たらないので、現在のところ最も信頼できると考えられているNIST石炭灰（SRM 1633a）を共通試料として用いることになった。この標準試料の主成分はケイ素 22.8%, アルミニウム 14.3%, 鉄 9.4%, カルシウム 1.1% であるのに対して、G 3 ではカルシウム 28.6%, 硫黄 14%, バナジウム 6.3%, 鉄 5.7%, ニッケル 4.1%, ケイ素 4.7% である。原口ら<sup>45)</sup> は、この石炭灰試料について、酸溶解した後 ICP-AES で各元素を定量し標準値とよく一致した結果を得ている。Pearceら<sup>46)</sup> は各種の灰分試料（NIST 1633a を含む）中の 11 元素を ICP-AES で同時定量している。得られた結果を酸化物形に換算し合計すると 1633a の場合 97.9% となっている。

各分析所で得られた分析結果を Table 36 に、NIST のデータ集積資料<sup>47)</sup> 及び共同実験結果のまとめを Table 37 に示す。12 元素の定量値、誤差及び範囲について比較したところでは全般によく一致しており、灰化・溶解以降の定量操作では系統誤差あるいは偏差は少ないものと判断できる。ただし、定量元素を酸化物形に換算し合計した値は 93% であった。

## 6. 表示値の決定

表示値を決める方式は、定量方法の開発・確立、標準試料による定量値の正確さの確認、共通試料を用いて定量操作に習熟する、候補試料の分析、得られた結果の評価と従来の手順に従った<sup>49, 50)</sup>。

各分析所から報告された各元素の定量結果の中で、異常値と見られるものはその原因が推定できる場合は再分析を行い、その後、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。各元素の定量には測定原理が異なり、独立に検量のできる複数の方法が用いられるように配慮した。また、表示値を決めるときには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。

表示値 (標準値または保証値) の不確かさの範囲はISO Guide 35<sup>51)</sup> に従って、標準偏差の2倍で示した。ただし、この範囲には方法自身のばらつきや試料の不均質によるばらつきも含まれている。また、数値の丸め方はJIS Z 8401の方法に従った。

10元素 (Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Ni, Sr, Ti, V) は参考値としたが、G 3 試料を用いた湿式酸化分解法、酸抽出法、灰化酸分解法による定量結果あるいは石炭灰標準試料の定量結果を見るとG 6 試料中で含有量の多い5元素 (Al, Ca, Fe, Ti, V) は表示値として差し支えないとも考えられる。しかし、これらの定量値は一致しているが、用いられた方法が一種類であること、試料中の不純物量が異なることによって生じるスペクトル線相互の影響が確認されていないことから参考値に留めた。これらの元素の幾つかは将来表示値に変えることが出来ると考えている。

灰分及び不純物元素の表示値及び参考値は、黒鉛分析専門部会の共同分析結果を基にして原案が作成され、原研の核燃料・炉材料等分析研究委員会 (委員長 立川 圓造) で審議の上、承認されたものである。保証書の写しをFig. 11に、英語版の保証書を付録Ⅱに示す。なお、保証書には、IDMSによるリチウムの定量値、密閉容器中酸抽出法による硫黄の定量値を参考のため付記した。

灰分：灰分測定に参加した10分析所で“灰化残分秤量法”が用いられ、操作条件などはJIS 法に従った。これらの測定値の確かさを検証するため、各元素の定量値から予想酸化物形に換算した値を合計し、比較検討した (Table 38~40 参照)。その結果は極めてよい一致を示していたので、ここに仮定した酸化物の形はほぼ妥当なものと考えられる。各所で得た測定条件からG 5 の灰分は10ppm 以下を、G 6 は10分析所の平均値を2けたに丸めて $220 \pm 17$ ppmをそれぞれ表示値とした (Table 5.6 参照)。

ホウ素：蒸留分離 (JIS 改良法)、溶媒抽出分離クルクミン吸光光度法が4分析法で、灰化・酸溶解-ICP・AESが5分析所で用いられ、g, h分析所の結果を除く7分析所の結果の平均値を有効数字1けたに丸めてG 5 は $0.8 \pm 0.2$ ppmを、G 6 は $2 \pm 0.4$ ppmを表示値とした。なお、クルクミン吸光光度法 (平均値 G5:0.84, G6:2.0ppm) とICP-AES (平均値 G5:0.78, G6:2.0ppm) の両方法間に差異のないことを確認した (Table 7.8 参照)。

ケイ素：モリブデン青吸光光度法及び灰化-融解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G 5 は以下表



示の4分析所の結果を除く5分析所の結果を有効数字1けたに丸めて $0.6 \pm 0.4\text{ppm}$ を、G6は9分析所の結果の平均値を有効数字2けたに丸めて $48 \pm 5\text{ppm}$ を表示値とした。なお、モリブデン青吸光度法(平均値 G5:0.4, G6:47ppm)とICP-AES(平均値 G5:0.6, G6:48ppm)の両方法間に差異のないことを確認した(Table 9,10 参照)。

アルミニウム: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.2\text{ppm}$ 以下とし、G6は1分析所の結果を除く16個の結果の平均値を有効数字1けたに丸めて $2 \pm 0.4\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 11,12 参照)。

カルシウム: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.2\text{ppm}$ 以下とし、G6はこれらの平均値を有効数字2けたに丸めて $36 \pm 3\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 13,14 参照)。

クロム: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.1\text{ppm}$ 以下とし、G6はこれらの平均値を有効数字1けたに丸めて $0.3 \pm 0.2\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 15,16 参照)。

鉄: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.5\text{ppm}$ 以下とし、G6はこれらの平均値を有効数字2けたに丸めて $11 \pm 3\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 17,18 参照)。

マグネシウム: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.1\text{ppm}$ 以下とし、G6はこれらの平均値を有効数字1けたに丸めて $0.2 \pm 0.1\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 19,20 参照)。

モリブデン: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.1\text{ppm}$ 以下とし、G6はこれらの平均値を有効数字1けたに丸めて $0.4 \pm 0.2\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 21,22 参照)。

ニッケル: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.1\text{ppm}$ 以下とし、G6はこれらの平均値を有効数字1けたに丸めて $0.3 \pm 0.1\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 21,24 参照)。

ストロンチウム: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.1\text{ppm}$ 以下とし、G6は1分析所の結果を除く14個の結果の平均値を有効数字1けたに丸めて $0.6 \pm 0.1\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 25,26 参照)。

チタン: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.1\text{ppm}$ 以下とし、G6は2分析所の結果を除く14個の結果の平均値を有効数字2けたに丸めて $18 \pm 2\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 27,28 参照)。

バナジウム: 灰化(融解)酸溶解-ICP・AESが9分析所で用いられ、G5は $0.1\text{ppm}$ 以下とし、G6は1分析所の結果を除く16個の結果の平均値を有効数字1けたに丸めて $3 \pm 0.4\text{ppm}$ とし、これを参考値とした(Table 29,30 参照)。

## 7. おわりに

多くの関係者の協力により、ここに現状における高純度黒鉛の分析—標準試料の製作と分析方法の開発—をまとめることが出来た。さらに時間的な余裕があればサンプリングの問題やウラン、トリウム、カドミウム、希土類元素などの微量元素、G 5、G 6の日常分析法への活用を含めて検討すべき問題が山積しているというのが関係者の一致した認識である。

G 5のような灰分量が10ppm未滿の試料に対して灰化残分秤量法は適用できないことが明らかになり、これに代る方法として各元素の定量値を酸化物に換算する方法も確立して置きたい課題の一つである。

黒鉛分析の最大の課題であるマトリックス除去の点については、G 3試料を用いた湿式酸化法と高温灰化法による定量値の比較で解決できたものと考えたが、不純物量が少ないG 5及びG 6試料には適用し得なかった。

粉末試料の安定性について触れなかったが、10数年前に調製したG 1及びG 3試料が通常的环境下に保存していたにも拘らず、汚染もなく現在でも十分使用できることが明らかになった。今回標準試料として発行されるG 5及びG 6と共に新分析法や日常分析法の開発に活用できるものと期待される。

原研分析センターでは、過去30年にわたり原子力分野に関する分析技術の向上と分析値の正確さを追求する観点から、ウラン、耐熱合金、ジルコニウム合金などの標準試料を作製し、現時点に於ける最高の分析技術を駆使して表示値付けを行い、これらが発行して来た。これらの標準試料（現在では一般に“標準物質”と呼んでいる）を取巻く現状は、次のような問題を抱えている。即ち、①認証制度：各事業者が発行している標準物質の認証をどのように行うか、②トレーサビリティ：国家標準へのトレーサビリティ体系の確立、③供給体制：各事業者が独自で行っている供給体制を一元化するなどである。これらについては、日本学術会議の第14期標準研究連絡委員会の下に設置された標準物質小委員会（委員長 山崎弘郎教授、東大工学部）で3年間、各界の関係者によって論議され具体的な解決策が提言としてまとめられている<sup>52)</sup>。

この黒鉛専門部会の共同実験でも分析法の確認のため、米国NISTから発行されている石炭灰標準試料（SRM 1633a）が使用された。このように標準試料は国内は言うに及ばず国際的にも信頼性が確保されている事が重要である。このためISOの理事会諮問委員会の一つであるISO/REMCO（International Organization for Standardization/Committee on Reference Materials）は、標準物質の作製に関する共通基盤を築くためガイド30<sup>17)</sup>・ガイド35<sup>51)</sup>を提案している。

1990年5月、我が国は標準物質の国際データベースであるCOMAR（Code de Indexation des Matériaux de Reference）に加盟した。既に日本から日本鉄鋼協会の鉄鋼標準試料、国立環境研究所の環境標準試料、化学品検査協会のpH標準液などのデータが送られており、原研発行の標準試料もNational Coding Centerである通商産業省通商産業検査所を通じてCOMARに登録されることになっている。

## 参 考 文 献

- 1) 日本工業規格, JIS R 7221-1979. "高純度黒鉛素材".
- 2) 豊田純二, 伊与久達夫, 石原正博, 多喜川昇, 塩沢周策: "高温工学試験研究炉の黒鉛検査基準", JAERI-M 91-102(1991).
- 3) 山本正弘, 安東俊郎, 高津英幸, 清水正亜, 新井 貴, 児玉幸三, 堀池 寛, 照山量弘, 木内昭男, 後藤純孝: "JT-60Uダイバーク板および第一壁材料の特性試験", JAERI-M 90-119 (1990).
- 4) 米沢仲四郎: 私信(1979).
- 5) 橋谷 博, 吉田秀世, 安達武雄, 井沢君江: 分析化学, 35, 911(1986).
- 6) Y.L. Duigou: "Catalogue of chemical and isotopic nuclear reference materials", EUR 6937 (1980).
- 7) 日本工業規格, JIS R 7223-1979, "高純度黒鉛素材の化学分析方法".
- 8) ASTM C 561-85 "Standard Test Method for Ash in a Graphite Sample".
- 9) ASTM C 562-85 "Standard Test Method for Moisture in a Graphite Sample".
- 10) ASTM C 560-88 "Standard Test Methods for Chemical Analysis of Graphite".
- 11) ASTM C 816-85 "Standard Test Method for Sulfur in a Graphite by Combustion-Iodometric Titration Method".
- 12) R. E. Nightingale(Edi.): "Nuclear Graphite", p.21, Academic Press, New York (1965).
- 13) W. R. Johnson and G. B. Engle: "Properties of unirradiated fuel element graphites H-451 and TS-1240", GA-A13752(1976).
- 14) 橋谷 博, 吉田秀世, 井沢君江, 安達武雄: 分析化学, 35, 920(1986).
- 15) 高島教一郎, 磯 修一, 渡部和男, 田村修三, 星野 昭: 分析化学会第39年会講演要旨集, p. 431 (1990, 名工大).
- 16) 渡部和男, 高島教一郎: 第51回分析化学討論会講演要旨集, p. 523 (1990, 佐賀大).
- 17) ISO Guide 30(1981). "Terms and definitions used in connection with reference materials".
- 18) C. J. Rodden(Edi.): "Analysis of essential nuclear reactor materials", US Atomic Energy Commission (1964) p. 541.
- 19) 日本工業規格, JIS M 8511-1976. "天然黒鉛の工業分析及び試験方法".
- 20) 樋田行雄: 私信 (1984).
- 21) 樋田行雄, 渡部和男, 田村修三, 星野 昭: 分析化学会第40年会講演要旨集, p. 196 (1991, 慶応大).
- 22) 有賀昌三, 高橋真人: 分析化学会第39年会講演要旨集, p. 213 (1990, 名工大).
- 23) B. F. Scribner and H. R. Mullin: J. Research NBS, 37, 379(1946).
- 24) F. W. J. Garton: Spectrochim. Acta, 9, 297 (1957).

- 25) 炭素協会技術委員会：“高純度カーボン素材のホウ素の分析方法”，炭素，No.32, (1962).
- 26) C. Feldman and J. Y. Ellenburg: Anal. Chem., 27, 1714(1955).
- 27) H. S. Mahanti, and R. M. Barnes: Anal. Chem., 55, 403(1983).
- 28) 渡部和男，樋田行雄，田村修三，福島弘之：第52回分析化学討論会講演要旨集，p. 399 (1991, 帯広畜産大)。
- 29) 橋谷 博，井沢君江，吉田秀世，安達武雄：分析化学，35, 916(1986).
- 30) 進藤隆一：私信 (1980).
- 31) 田村修三，田村公子，福島弘之，高島教一郎：第53回分析化学討論会講演要旨集，p. 199 (1992, 秋田大)。
- 32) M. Feinberg and C. Ducauze: Anal. Chem., 52, 207(1980)。
- 33) 高島教一郎，伊藤光雄，渡部和男，田村修三：分析化学会第40年会講演要旨集，p. 431 (1991, 慶応大)。
- 34) Y. Koshino and A. Narukawa: Analyst, 117, 967(1992).
- 35) 川上 紀，竹谷 実，佐山恭正：第51回分析化学討論会講演要旨集，p. 135 (1990, 佐賀大)。
- 36) 越野幸広：私信 (1991).
- 37) E. Yoshimura, H. Suzuki, S. Yamazaki, S. Toda: Analyst, 115, 167(1990)。
- 38) 渡部和男，高島教一郎，田村修三，樋田行雄：分析化学会第39年会講演要旨集，p. 431 (1990, 名工大)。
- 39) L. B. Gorbunova, A. F. Kuteinikov, N. I. Marunina, and G. V. Sukhov: Zhur. Anal. Khim., 31, 2061 (1976).
- 40) 野中信博，樋口英雄，浜口 博，戸村健児：分析化学，30, 599(1981).
- 41) 鈴木 均，宮谷俊行，吉本 修：分析化学会第40年会講演要旨集，p. 431 (1991, 慶応大)。
- 42) T. Miyatani, H. Suzuki and O. Yshimoto: "Quantitative Analysis of a Trace Amount of Impurities Contaminating in the Pure Graphite with ICP-MS and Metal Atomizer FLAAS", IAEA Specialist Meeting on the Present Status of Graphite Development for Gas Cooled Reactors (1991), Tokai-mura, JAERI.
- 43) 長沼 仁，伊藤浩一，川原伸一郎，久保陽子，前川真奈美，徳平久美子，吉富純子：分析化学会第39年会講演要旨集，p. 431 (1990, 名工大)。
- 44) Rudolf Bock: "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", Int. Textbook Company (1979), p. 108.
- 45) 原口紘无，黒沢雅夫，岩田泰夫：分析化学，34, 252(1985).
- 46) W. C. Pearce, D. Tornewill and J. H. Marston; Analyst, 110, 625 (1985).
- 47) E. S. Gladney, B. T. O' Malley, I. Reolandts, and E. T. Gills: NBS Special Publication 260 -111 "Standard Reference Materials; Compilation of Elemental Concentration Data for NBS Clinical, Biological, Geological, and Environmental Standard Reference Materials", U. S. Department of Commerce(1987)。
- 48) "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 65th edition, CRC Press, Inc., 1984, p. B-162.
- 49) 核燃料・炉材料等分析委員会：“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).
- 50) 同上:”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-,  
JAERI-M 91-044 (1991).
- 51) ISO Guide 35(1989),”Certification of reference materials-general and statistical  
principle”, 2nd edition.
- 52) 日本学術会議, 標準研究連絡委員会報告: -標準物質に関する問題点と具体的方策につい  
て-提言(1991年 6月).

Table 1 Physical properties of graphite for JAERI-G5 and G6

Property	typical value	measured value
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	1.75	1.76
Specific resistance( $\mu\Omega\text{cm}$ )	1100	1060
Young's modulus(kg/mm <sup>2</sup> )	....	850
Thermal conductivity(W/m°C)	....	125
Flexural strength(kg/cm <sup>2</sup> )	400	430
Hardness(shore)	50	48
Lattice(002, Å)	6.762	6.735

measured at room temperature

Table 2 Results for homogeneity test of JAERI-G5 and G6 by AES

Elements	Emission Intensity (Relative)	RSD(%)	
JAERI-G6	Al	12.7	6.7
	B	4.72	2.0
	Ca	38.0	3.2
	Fe	3.78	10.2
	Ni	2.36	8.1
	Si	62.97	3.9
	Sr	7.73	3.2
	Ti	24.46	8.8
	V	1.76	7.6
JAERI-G5	B	2.98	7.8
	Si	6.02	6.8

n=10

Table 3 Results for homogeneity test of ash content in JAERI-G5 and G6

Sample No. (Bottle No.)	JAERI CRM	
	G5	G6
1	<10 ppm	260 ppm
2	<10	280
3	<10	180
4	<10	180
5	<10	190
6	<10	240
7	<10	230
8	<10	250
9	<10	230
10	<10	250
Av.	<10 ppm	228 ppm
RSD	---	17 %

Sample taken; 10g. sensitivity of balance; 0.1mg. ashing temperature;  $800 \pm 20^\circ\text{C}$ .

Table 4 Ashing condition for common sample G3

Ashing conditions						
Lab. code	Sample taken (g)	Dish (Capacity; ml)	Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Furnace type	Atmosphere (Flow rate; ml/min)	Chemical balance
a	5	Pt dish	900	Muffle	Air	Mettler AE-50
b	5	Pt dish (15)	$800 \pm 20$	Muffle (Quartz shielded)	Air	Mettler A-54
c	5	Pt dish (30)	800	Quartz tube	Oxygen	Mettler AE-101
d	5	Pt boat	$800 \pm 1$	Quartz tube	Air (200)	Shimadzu AEL-200
e	9	Porcelain boat, (70)	$800 \pm 20$	Muffle	Air	
f	5	Pt boat 110, 18, 10mm	800, 1hr 900	Quartz tube	Oxygen (20)	Sartorius R 200D
g	10	Pt dish (75)	$950 \pm 20$	Quartz tube	Oxygen (100)	Sartorius
h	10	Pt dish	$800 \pm 20$	Muffle	Air	Mettler H-20
i	25	Pt dish (50)	950	Quartz tube	Oxygen (3000)	Sartorius R 200D
j	....	....	....	....	....	....
k	15	Pt dish (50)	$800 \pm 20$	Muffle	Air	Shimadzu L-2

Table 5 Results of collaborative analysis for ash in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Ash)

Sample	Laboratories code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(1.6)	(1.1)	(1.2)	(1.9)	(1.10)	(1.3)	(1.8)	(1.4)	(1.7)		(1.5)
	<10	0.8	7	6	8	<10	<20	<10	<10	....	< 5
JAERI -G6	Procedure used										
	(1.6)	(1.1)	(1.2)	(1.9)	(1.10)	(1.3)	(1.8)	(1.4)	(1.7)		(1.5)
	233	220	229	210	215	230	220	210	210	....	220
Common sample G3	Procedure used										
	(1.6)	(1.1)	(1.2)	(1.9)	(1.10)	(1.3)	(1.8)	(1.4)	(1.7)		(1.5)
	736	710	760	720	870	650	660	870	690	....	750
	733	720	780	710	770	670	670	780	700		710

Analytical procedures are described in page 10 to 15.

Table 6 Summary of analytical results for ash in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Ash)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<10	221	730
Std. dev.	....	8.6	61.4
RSD(%)	....	3.9	8.4
R	....	20	165
X max.	....	233	825
X min.	....	200	660
Number of lab.	10	10	10
Number of data	20	20	20



Table 7 Results of collaborative analysis for boron in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Boron)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(2.4)	(2.3)	(2.8)		(2.6)	(2.9)	(2.5)	(2.7)		(2.1)	
	....	0.9	0.86	0.7	....	0.9	2.5	0.3	0.64	....	0.9
JAERI -G6	Procedure used										
	(2.6)	(2.4)	(2.3)	(2.8)	....	(2.6)	(2.9)	(2.5)	(2.7)		(2.1)
	2.1	2.2	2.0	1.9	....	2.0	3.5	1.3	1.7	....	2.2
Common sample G3	Procedure used										
	(2.6)	(2.4)	(2.3)	(2.8)		(2.6)	(2.9)	(2.5)	(2.7)		(2.1)
	1.9	2.2	2.3	1.9	....	2.0	2.1	2.2	2.1	....	2.2
	2.0	2.1	2.2	1.8	....	1.9	2.1	1.8	2.0	....	2.1

Analytical procedures are described in page 16 to 24.

Table 8 Summary of analytical results for boron in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Boron)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	0.82 (0.96)	2.01 (2.10)	2.05
Std. dev.	0.12 (0.61)	0.18 (0.58)	0.146
RSD(%)	14 (63)	9.1 (28)	7.1
R	0.4 (2.2)	0.6 (2.2)	0.5
X max.	1.0 (2.5)	2.2 (3.5)	2.3
X min.	0.6 (0.3)	1.6 (1.3)	1.8
Number of lab.	6 (8)	7 (9)	9
Number of data	12 (16)	14 (18)	18

Table 9 Results of collaborative analysis for silicon in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Silicon)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(3.2)	(6.8)	(3.4)	(3.8)		(3.6)	(3.7)	(3.5)	(3.3)		(3.1)
	0.35	<1	0.4	0.69	....	0.8	<5	<0.1	0.12	....	0.5
JAERI -G6	Procedure used										
	(3.2)	(6.8)	(3.4)	(3.8)		(3.6)	(3.7)	(3.5)	(3.3)		(3.1)
	45.0	48	52	44	....	48	52	46	47	....	49
Common sample G3	Procedure used										
	(3.2)		(3.4)	(3.8)		(3.6)		(3.5)	(3.3)		
	4.7	....	4.9	5.0	....	5.4	....	8.5	3.2	....	....
	4.6	....	5.1	5.0	....	5.2	....	1.7	3.9	....	....

Analytical procedures are described in page 26 to 32.

Table 10 Summary of analytical results for silicon in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Silicon)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	0.58	47.8	4.7
Std. dev.	0.204	2.71	0.67
RSD(%)	35	5.6	14
R	0.7	9.0	2.2
X max.	1.1	53.0	5.4
X min.	0.4	44.0	3.2
Number of lab.	5	9	5
Number of data	10	18	10

Table 11 Results of collaborative analysis for aluminum in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Aluminum)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.18)	(3.8)	(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.11)	(6.2)		
	<0.5	ND	0.01	0.15	....	<0.2	<0.3	<0.1	<0.08	....	<0.07
JAERI -G6	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.18)	(3.8)	(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.11)	(6.2)		
	1.8	2.0	2.06	2.4	....	1.9	1.3	2.3	2.07	....	2.4
Common sample G3	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.18)	(3.8)	(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.11)	(6.2)		
	0.6	1.3	0.9	1.0	....	0.8	1.0	1.5	1.2	....	1.4
	0.6	1.1	1.0	1.0	....	0.9	1.1	0.8	....	....	1.4

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 12 Summary of analytical results for aluminum in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Aluminum)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.2	2.1	1.04
Std. dev.	....	0.20	0.26
RSD(%)	....	9.2	26
R	....	1.6	0.9
X max.	....	2.4	1.5
X min.	....	1.8	0.6
Number of lab.	....	8	9
Number of data	....	16	17

Table 13 Results of collaborative analysis for calcium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Calcium)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(6.2)	(6.8)	(6.18)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	<0.01	0.1	<0.01	0.29	----	<0.2	<2	0.5	0.03	----	0.01
JAERI -G6	Procedure used										
	(6.2)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	35.8	38	34	34.9	----	33	36.4	36	37.5	----	38
Common sample G3	Procedure used										
	(6.2)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	212	210	210	200	----	200	219	215	200	----	215
	220	208	200	197	----	210	203	218	200	----	214

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 14 Summary of analytical results for calcium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Calcium)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.2	36.2	209
Std. dev.	----	1.69	7.6
RSD(%)	----	4.7	3.6
R	----	5	23
X max.	----	38	220
X min.	----	33	197
Number of lab.	----	9	9
Number of data	----	18	18

Table 15 Results of collaborative analysis for chromium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Chromium)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	(6.12)(6.8) (6.18)(3.8)				Procedure used (6.4) (6.9) (6.3) (6.11)						
	<0.1	<0.1	<0.01	0.02	----	<0.1	<0.2	<0.1	<0.07	----	----
	<0.1	<0.1	<0.01	0.01	----	<0.1	<0.2	<0.1	<0.07	----	----
JAERI -G6	(6.12)(6.8) (6.18)(3.8)				Procedure used (6.4) (6.9) (6.3) (6.11)				(6.2)		
	0.31	0.3	0.35	0.21	----	0.2	<0.2	0.2	0.44	----	(0.14)
	0.32	0.3	0.32	0.17	----	0.1	<0.2	0.1	0.54	----	(0.17)
Common sample G3	(6.12)(6.8) (6.18)(3.8)				Procedure used (6.4) (6.9) (6.3)						
	1.4	1.8	1.0	1.6	----	1.1	1.2	0.9	----	----	----
	1.4	1.1	1.1	1.7	----	1.1	1.5	1.0	----	----	----

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 16 Summary of analytical results for chromium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Chromium)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.1	0.27	1.28
Std. dev.	----	0.114	0.286
RSD(%)	----	42	22
R	----	0.4	0.9
X max.	----	0.5	1.8
X min.	----	0.1	0.9
Number of lab.	----	7	7
Number of data	----	14	14

Table 17 Results of collaborative analysis for iron in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Iron)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.18)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	<0.1	0.2	0.03	0.25	---	0.3	<0.5	0.3	0.05	---	0.09
JAERI -G6	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	10.2	14	10.4	10.7	---	8.5	12.9	11	9.4	---	12
Common sample G3	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	36.9	44	43	41.3	---	45	40.8	38.5	38	---	45.1
	39.9	43	41	41.1	---	44	41.8	40.2	37	---	44.7

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 18 Summary of analytical results for iron in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Iron)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.5	10.9	41.4
Std. dev.	---	1.47	2.70
RSD(%)	---	14	6.5
R	---	5	8
X max.	---	13	45
X min.	---	8	37
Number of lab.	---	9	9
Number of data	---	18	18

Table 19 Results of collaborative analysis for magnesium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Magnesium)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.17)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	<0.01	ND	<0.01	0.13	....	<0.2	<0.1	<0.1	<0.02	....	0.007
JAERI -G6	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.18)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	0.22	0.2	0.12	0.24	....	0.1	0.14	0.2	0.21	....	....
Common sample G3	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.18)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	0.07	0.3	0.1	0.2	....	0.1	....	<0.1	....	....	0.4
	0.08	0.2	0.1	0.2	....	0.1	....	<0.1	....	....	....

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 20 Summary of analytical results for magnesium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Magnesium)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.1	0.16	0.14
Std. dev.	....	0.063	0.067
RSD(%)	....	38.6	47.2
R	....	0.2	0.2
X max.	....	0.3	0.3
X min.	....	0.1	0.1
Number of lab.	....	7	6
Number of data	....	14	12

Table 21 Results of collaborative analysis for molybdenum in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Molybdenum)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	(6.12)(6.8) (6.5)			Procedure used (6.4) (6.9) (6.3) (6.7)						(6.2)	
	<0.1	ND	<0.1	----	----	<1	<1	<0.1	<0.05	----	ND
	<0.1	ND	<0.1	----	----	<1	<1	<0.1	<0.05	----	ND
JAERI -G6	(6.12)(6.8) (6.5)			Procedure used (6.4) (6.9) (6.3) (6.7)						(6.2)	
	0.59	0.4	0.4	----	----	<1	<1	0.3	0.29	----	0.4
	0.50	0.3	0.4	----	----	<1	<1	0.3	0.28	----	0.4
Common sample G3	(6.12)(6.8) (6.5)			Procedure used (6.4) (6.9) (6.3)							
	3.1	3.4	5.7	----	----	3	3.6	2.6	----	----	----
	3.2	3.4	5.8	----	----	3	3.6	2.6	----	----	----

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 22 Summary of analytical results for molybdenum in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Molybdenum)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.1	0.38	3.6
Std. dev.	----	0.094	1.06
RSD(%)	----	24	30
R	----	0.3	2.8
X max.	----	0.6	5.8
X min.	----	0.3	3.0
Number of lab.	----	6	6
Number of data	----	12	12



Table 23 Results of collaborative analysis for nickel in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Nickel)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	(6.12)(6.8) (6.18)(3.8)				Procedure used (6.4) (6.9) (6.3) (6.7)				(6.2)		
	<0.1	ND	<0.01	0.13	....	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	....	ND
	<0.1	ND	<0.01	0.11	....	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	....	ND
JAERI -G6	(6.12)(6.8) (6.18)(3.8)				Procedure used (6.4) (6.9) (6.3) (6.7)				(6.2)		
	0.28	0.2	0.28	0.29	....	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	....	0.3
	0.30	0.1	0.31	0.27	....	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	....	0.3
Common sample G3	(6.12)(6.8) (6.17)(3.8)				Procedure used (6.4) (6.9) (6.3) (6.7)				(6.2)		
	24.9	28	29	27.0	....	29	26.8	25.4	23	....	30.3
	26.8	29	29	26.4	....	29	26.2	25.1	23	....	29.7

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 24 Summary of analytical results for nickel in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Nickel)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.1	0.27	27.1
Std. dev.	....	0.067	2.24
RSD(%)	....	25	8.3
R	....	0.2	7.3
X max.	....	0.3	30.3
X min.	....	0.1	23.0
Number of lab.	....	5	9
Number of data	....	10	18

Table 25 Results of collaborative analysis for strontium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Strontium)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.18)			(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	<0.1	ND	<0.01	----	----	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	----	0.0001
JAERI -G6	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.18)			(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.7)		(6.2)
	0.26	0.6	0.5	----	----	0.6	0.56	0.5	0.62	----	0.6
Common sample G3	Procedure used										
	(6.12)					(6.4)					(6.2)
	3.3	----	----	----	----	4.0	----	----	----	----	4.6
	3.3	----	----	----	----	4.3	----	----	----	----	4.6

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 26 Summary of analytical results for strontium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Strontium)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.1	0.57	4.0
Std. dev.	----	0.050	0.60
RSD(%)	----	8.7	15
R	----	0.1	1.2
X max.	----	0.6	4.6
X min.	----	0.5	3.3
Number of lab.	----	7	3
Number of data	----	14	6

Table 27 Results of collaborative analysis for titanium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Titanium)

Sample	Laboratories code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.11)		(6.2)
	<0.1	<0.01	<0.1	0.02	----	<0.2	<0.1	<0.1	<0.09	----	ND
JAERI -G6	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.11)		(6.2)
	18.8	19	18	18.0	----	15	9.0	18	18.7	----	19
Common sample G3	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.11)		(6.2)
	5.0	5.2	5.7	5.2	----	5.4	4.6	5.1	5.0	----	5.4
	5.3	5.0	5.0	5.4	----	5.4	4.4	5.2	5.0	----	5.7

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 28 Summary of analytical results for titanium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Titanium)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.1	18.4	5.2
Std. dev.	----	0.76	0.33
RSD(%)	----	4.1	6.4
R	----	2	1.3
X max.	----	19	5.7
X min.	----	17	4.4
Number of lab.	----	7	9
Number of data	----	14	18

Table 29 Results of collaborative analysis for vanadium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Vanadium)

Sample	Laboratory code										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
JAERI -G5	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.11)		(6.2)
	<0.1	ND	<0.1	0.002	----	<0.5	<0.2	<0.1	<0.07	----	ND
JAERI -G6	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.11)		(6.2)
	2.9	3.1	2.4	2.6	----	3.1	2.6	3.0	3.0	----	3.2
Common sample G3	Procedure used										
	(6.12)	(6.8)	(6.5)	(3.8)		(6.4)	(6.9)	(6.3)	(6.11)		(6.2)
	42.8	45	37	38.5	----	44	43.8	43.0	41	----	41
	44.1	47	40	39.0	----	44	43.0	44.0	42	----	42

Analytical procedures are described in page 42 to 62.

Table 30 Summary of analytical results for vanadium in JAERI-G5, G6 and common sample G3

(ppm Vanadium)

	JAERI CRM		Common sample
	G5	G6	G3
X	<0.1	2.9	42.3
Std. dev.	----	0.20	2.47
RSD(%)	----	6.9	5.8
R	----	0.6	10.0
X max.	----	3.2	47.0
X min.	----	2.6	37.0
Number of lab.	----	8	9
Number of data	----	16	18

Table 31 Analytical results for impurities in common sample G3 by different procedures at National Research Institute for Metals.

(ppm)

Elements	Procedures					
	Acid extraction		Wet oxidation HClO <sub>4</sub> -HIO <sub>4</sub>		Acid decomposition dry oxidation	
Al	3.3,	3.6	6.7,	6.8	5.2,	5.4
Ca	202,	203	207,	211	200,	201
Co	<0.2,	<0.2	0.4,	0.5	0.2,	0.2
Cr	0.7,	0.8	1.1,	1.2	1.2,	1.2
Cu	0.2,	0.2	0.7,	0.9	<0.2,	<0.2
Fe	43,	44	44,	45	33,	33
Mo	4.0	4.9	3.3,	3.8	3.6,	3.6
Ni	27,	28	28,	29	19,	20
Ti	5.2,	5.2	5.8,	5.9	3.3,	3.4
V	43	43	43,	44	42,	43

Table 32 Analytical results for impurities in common sample G3 by wet oxidation and acid decomposition at MITSUBISHI MATERIALS PORP.

(ppm)

Elements	Procedures	
	Wet oxidation H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub>	Acid decomposition dry oxidation
Ca	210	210
Cr	0.9	1.1
Cu	0.3	0.2
Fe	38	44
Li	0.02	0.02
Ni	24	29
Sr	4.0	4.3
Ti	5.2	5.4
V	44	44

Table 33 Analytical results for impurities in common sample G3 by different procedures at KAWASAKI STEEL Techno-Research Corp.

(ppm)

Elements	Procedures					
	Acid extraction		Ashing with $\text{La}_2\text{O}_3$		Acid decomposition dry oxidation	
Al	0.9,	1.0	1.3,	1.1	1.2,	1.8
Ca	199,	199	210,	208	213,	209
Cd	....,	....	....,	....	0.02,	....
Co	0.3,	0.3	....,	....	0.3,	0.2
Cr	1.8,	1.1	....,	....	0.9,	0.7
Fe	42,	43	43,	44	43,	42
Mg	0.5	0.5	0.03,	0.02	0.3,	0.2
Mo	2.7,	2.7	....,	....	3.4,	3.4
Ni	28,	29	29,	28	30,	29
Ti	5.4,	5.5	5.0,	5.2	5.8,	5.7
V	43,	45	45,	47	48,	47
Zr	....,	....	....,	....	0.4,	0.4

Table 34 Analytical results for impurities in common sample G3 by acid extraction and dry oxidation at JAERI

(ppm)

Elements	Procedures		
	Acid extraction	Dry oxidation	
		Muffle furnace	Plasma asher
Ca	205	215	216
Fe	44.4	45.1	44.7
Ni	29.6	30.1	29.8
Sr	3.5	4.6	4.6
Ti	5.6	5.6	5.6
Vi	45.0	40.7	42.4
S	....	61	96

Table 35 Results of collaborative analysis for various elements in the common sample G3

(ppm)

Elements	Mean value, $1\sigma$	No. of data (lab. $\times$ runs)
Boron	2.0 $\pm$ 0.15	18
Silicon	4.7 $\pm$ 0.7	10
Aluminum	1.0 $\pm$ 0.3	17
Calcium	209 $\pm$ 7.6	18
Chromium	1.3 $\pm$ 0.29	14
Iron	41.4 $\pm$ 2.7	18
Magnesium	0.1 $\pm$ 0.01	12
Molybdenum	3.6 $\pm$ 1.1	12
Nickel	27.1 $\pm$ 2.2	18
Strontium	4.0 $\pm$ 0.6	6
Titanium	5.2 $\pm$ 0.3	18
Vanadium	42.3 $\pm$ 2.5	18
Sulfur	93	5
Ash	730	20

Table 36 Results of collaborative analysis for various elements in coal fly ash (NIST SRM 1633a)

Element Certified value	Laboratories										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
Al 14.1 ±1.0%	13.7 ....	13.7 13.5	15.0 14.8	16.0 16.0	---	13.3 13.7	14.1 13.9	14.1 14.3	13.8 ....	....	13.8 13.6
Ca 1.11 ±0.01%	1.06 ....	0.97 1.09	1.14 1.14	1.13 1.15	---	1.1 1.1	1.08 1.06	1.13 1.12	1.06 ....	....	1.08 1.1
Cr 196 ±6ppm	.... ....	300 292	195 195	229 239	---	170 180	.... ....	189 189	188 ....	....	(110) (130)
Cu 118 ±3ppm	106 ....	.... ....	106 108	.... ....	---	120 120	167 160	116 115	.... ....	....	114 112
Fe 9.4 ±0.1%	9.35 ....	9.31 9.30	9.3 9.4	9.94 9.96	---	9.5 9.4	8.93 8.49	9.50 9.40	8.6 ....	....	9.2 9.3
Mg 0.455 ±0.010%	.... ....	0.42 0.45	0.49 0.49	0.49 0.49	---	0.44 0.44	0.45 0.44	0.45 0.45	0.46 ....	....	0.43 0.44
Mn 179 ±8ppm	.... ....	.... ....	178 175	200 200	---	160 160	167 160	177 174	.... ....	....	179 169
Ti 0.8%	0.65 ....	0.78 0.78	0.84 0.84	0.87 0.82	---	0.77 0.77	0.76 0.77	0.80 0.80	0.80 ....	....	0.77 0.80
V 297 ±6ppm	360 ....	429 470	270 270	.... ....	---	297 298	271 252	297 298	321 ....	....	340 334



Table 36 Results of collaborative analysis for various elements in coal fly ash (NIST SRM 1633a) (continued)

Element Certified value	Laboratories										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
Co	....	65	39	....	...	40	....	41	....	....	....
46ppm	....	70	40	....	...	42	....	43	....	....	....
Mo	....	56	426	40	...	46	....	32	46	....	56
29ppm	....	56	462	39	...	44	....	30	....	....	56
Ni	149	148	127	....	...	120	....	119	72	....	116
127 ±4ppm	....	154	136	....	...	120	....	123	....	....	113
Si	....	....	22.8	23.1	...	21.0	22.5	22.9	22.6	....	....
22.8 ±0.8%	....	....	22.8	22.7	...	....	22.4	22.8	....	....	....
Sr	....	770	760	....	...	740	780	833	818	....	870
830 ±30ppm	....	781	770	....	...	730	785	830	....	....	813

Table 37 Summary of analytical results for coal fly ash (NIST SRM 1633a)

Elements	Certified values		NIST Compiled data <sup>(7)</sup>		Collaborative analysis results	
	Weight percent		Range		Weight percent	Range
Aluminum	14.3 ± 1.0		13 ~ 16.5		14.2 ± 0.83	13.3 ~ 16.0
Iron	9.4 ± 0.1		8.83 ~ 9.70		9.3 ± 0.39	8.49 ~ 9.96
Potassium	1.88 ± 0.06		1.77 ~ 1.99		.....	
Silicon	22.8 ± 0.8		21 ~ 24.2		22.6 ± 0.58	21.0 ~ 23.1
Calcium	1.11 ± 0.01		1.05 ~ 1.27		1.09 ± 0.045	0.97 ~ 1.15
Magnesium	0.455 ± 0.010		0.38 ~ 0.57		0.455 ± 0.024	0.42 ~ 0.49
Sodium	0.17 ± 0.01		0.1484 ~ 0.2020		.....	
	$\mu\text{g/g}$				$\mu\text{g/g}$	
Antimony	6.8 ± 0.4		6.3 ~ 7.8		.....	
Arsenic	145 ± 15		138.4 ~ 153		.....	
Cadmium	1.00 ± 0.15		0.901 ~ 1.36		.....	
Chromium	196 ± 6		185 ~ 210		197 ± 22	170 ~ 239
Copper	118 ± 3		115 ~ 128		122 ± 21	106 ~ 120
Manganese	179 ± 8		167 ~ 230		175 ± 14	160 ~ 200
Mercury	0.16 ± 0.01		150 ~ 192		.....	
Nickel	127 ± 4		97 ~ 140		129 ± 15	113 ~ 154
Lead	72.4 ± 0.4		64 ~ 75.9		.....	
Rubidium	131 ± 2		121 ~ 163		.....	
Selenium	10.3 ± 0.6		6.2 ~ 13		.....	
Strontium	830 ± 30		740 ~ 890		791 ± 40	730 ~ 870
Thorium	24.7 ± 0.3		22.4 ~ 28		.....	
Thallium	5.7 ± 0.2		4.4 ~ 5.7		.....	
Uranium	10.2 ± 0.1		9.66 ~ 11		.....	
Vanadium	297 ± 6		271 ~ 344		301 ± 33	252 ~ 360
Zinc	220 ± 10		189 ~ 263		.....	
Barium *	0.15%		0.121 ~ 0.16		.....	
Titanium*	0.8		0.74 ~ 0.90		0.79 ± 0.05	0.65 ~ 0.87
Sulfur *	0.18		0.12 ~ 0.27		.....	
Cerium *	180ppm		163 ~ 186		.....	

\* "Information only" values.

Table 38 Comparison between calculated total oxide content and certified value for ash in JAERI-G5

Oxide form /element	Gravimetric factor 48)	Analytical value, G5	Calculated oxide content
SiO <sub>2</sub> / Si	2.139	0.6 ppm	1.3 ppm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Al	1.889	<0.2	<0.4
CaO / Ca	1.399	<0.2	<0.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Fe	1.430	<0.5	<0.7
TiO <sub>2</sub> / Ti	1.668	<0.1	<0.2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /2V	1.785	<0.1	<0.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2B	3.218	0.8	2.6
SO <sub>3</sub> / S	2.497	<1	<2.5
		Total	8.2 ppm
			Certified value <10 ppm

Table 39 Comparison between calculated total oxide content and certified value for ash in JAERI-G6

Oxide form /element	Gravimetric factor 48)	Analytical value, G6	Calculated oxide content
SiO <sub>2</sub> / Si	2.139	48 ppm	102.7 ppm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Al	1.889	2	3.8
CaO / Ca	1.399	36	50.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Fe	1.430	11	15.7
TiO <sub>2</sub> / Ti	1.668	18	30.0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /2V	1.785	3	5.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2B	3.218	2	6.4
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Ni	1.409	0.3	0.4
SrO / Sr	1.183	0.6	0.7
MoO <sub>3</sub> / Mo	1.500	0.4	0.6
MgO / Mg	1.658	0.2	0.3
SO <sub>3</sub> / S	2.497	5	12.5
		Total	228.9 ppm
			Certified value 220 ppm

Table 40 Comparison between calculated total oxide content and measured value for ash in common sample G3

Oxide form /element	Gravimetric factor 48)	Analytical value, G3	Calculated oxide content
SiO <sub>2</sub> / Si	2.139	4.7 ppm	10.0 ppm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Al	1.889	1.0	1.9
CaO / Ca	1.399	209	292.4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Cr	1.461	1.3	1.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Fe	1.430	41.4	59.2
MoO <sub>3</sub> / Mo	1.500	3.6	5.4
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Ni	1.409	27.1	38.2
NiO / Ni	1.272	(27.1)	(34.5)
SrO / Sr	1.183	4.0	4.7
TiO <sub>2</sub> / Ti	1.668	5.2	8.7
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /2V	1.785	42.3	75.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2B	3.218	2.0	6.4
SO <sub>3</sub> / S	2.497	93	232.2
		Total	736.5 ppm
		Ash cont.	730 ppm

Table 41 Analytical results for various elements in JAERI-G5, G6 and common sample G3 using a microwave digestion procedure<sup>3,6)</sup>

	Elements $\mu\text{g/g}$											
	Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Ni	Sr	Ti	V	Li	K	Na
JAERI-G5	<0.2	0.05	<0.1	0.2	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	1.1	<0.01	<0.01	<0.01
G6	1.6	33.6	0.5	10.3	0.16	0.3	0.5	18.5	3.9	0.14	1.0	0.44
Common sample G3	0.6	200	1.0	39.7	0.08	26.6	4.2	5.3	47.2	0.03	0.20	0.51

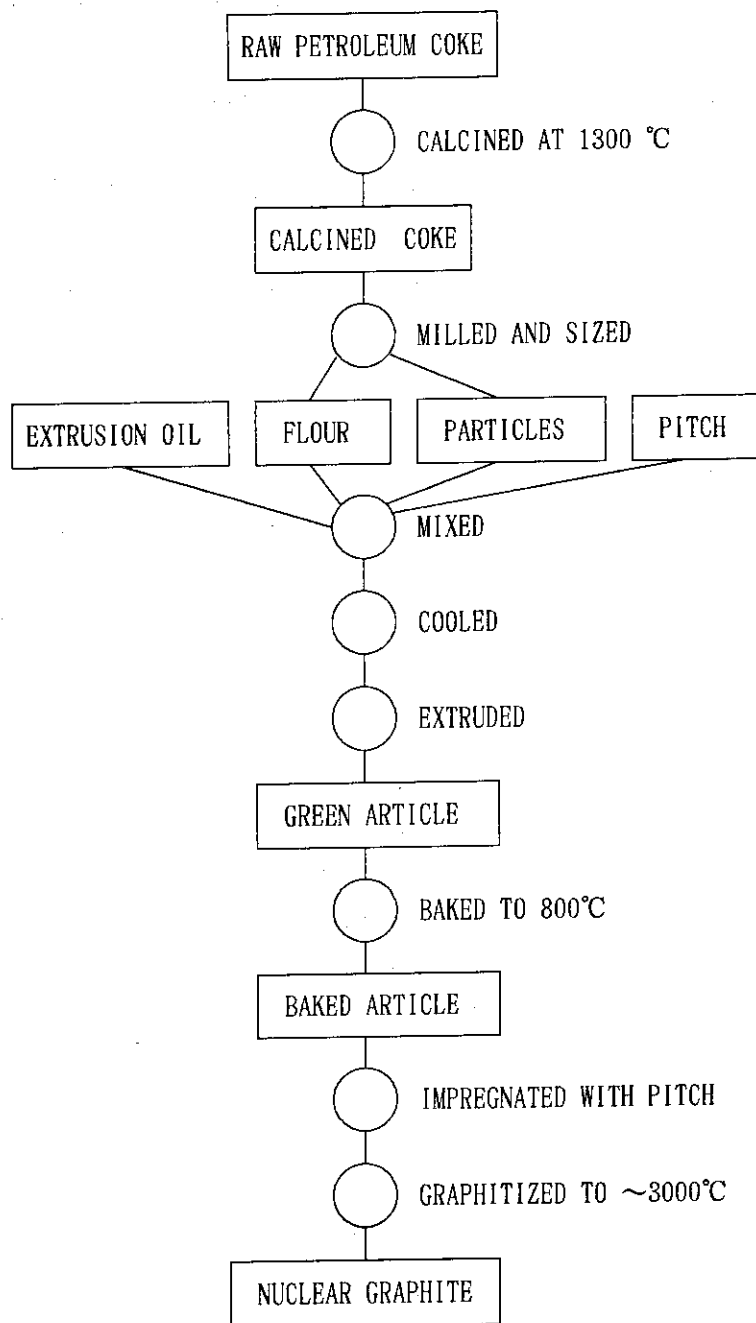


Fig.1 Materials and processes used in the manufacture of nuclear graphite

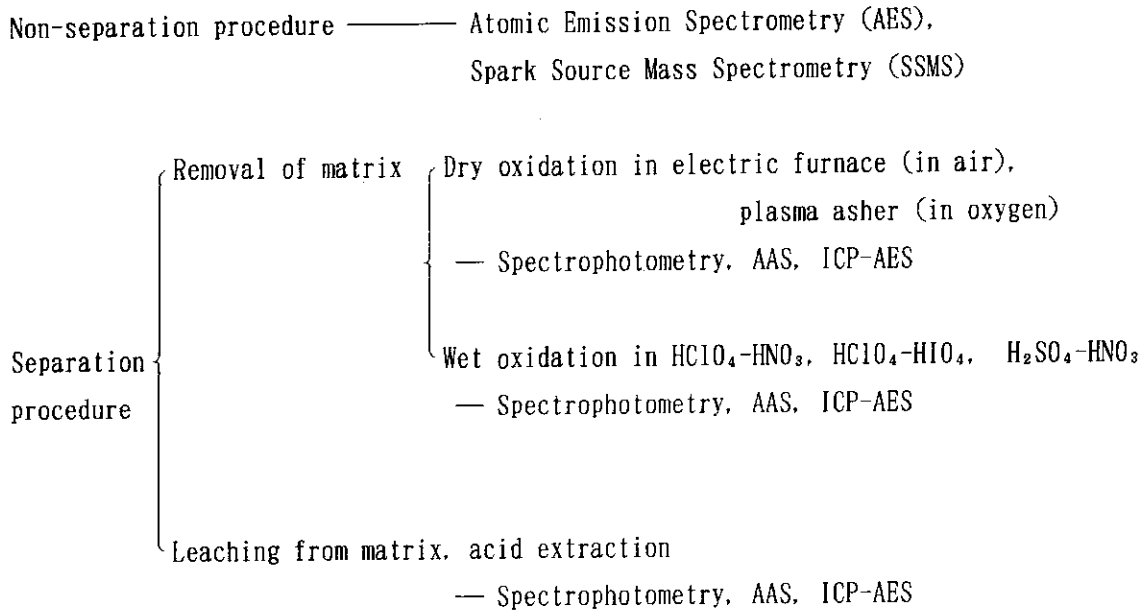


Fig.2 Schematic diagram of analytical procedure for impurities in graphite

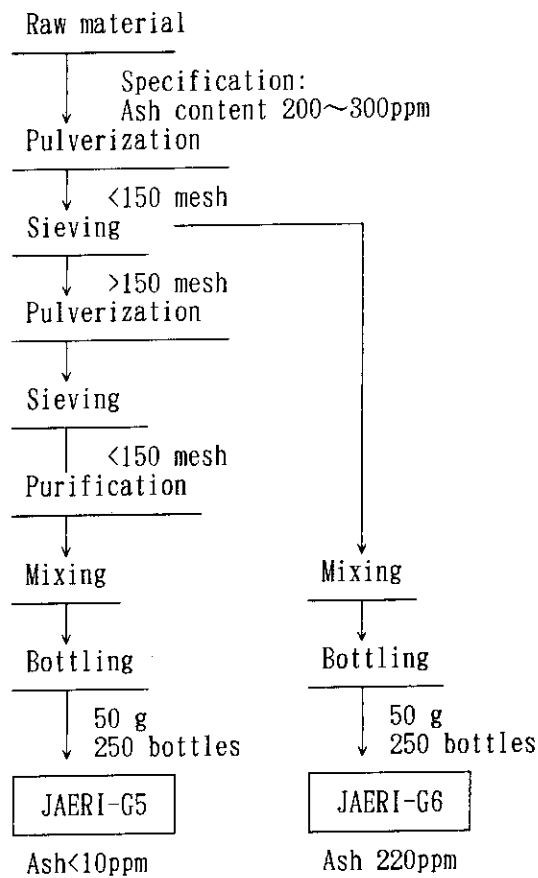


Fig.3 Preparation process of JAERI-G5 and G6

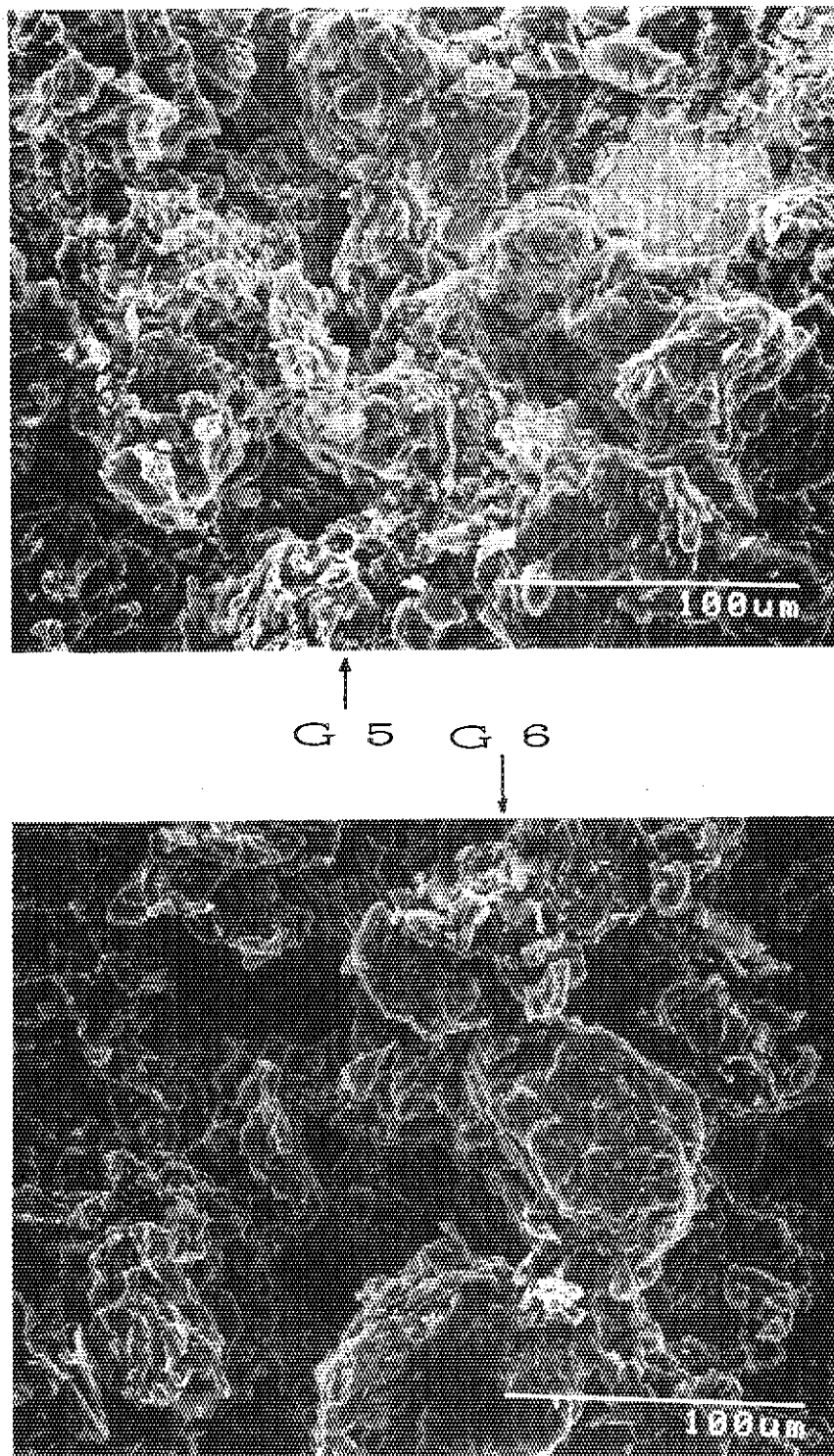


Fig.4 Photograph of particle shape of JAERI-G5 and G6  
by microscope (X400)

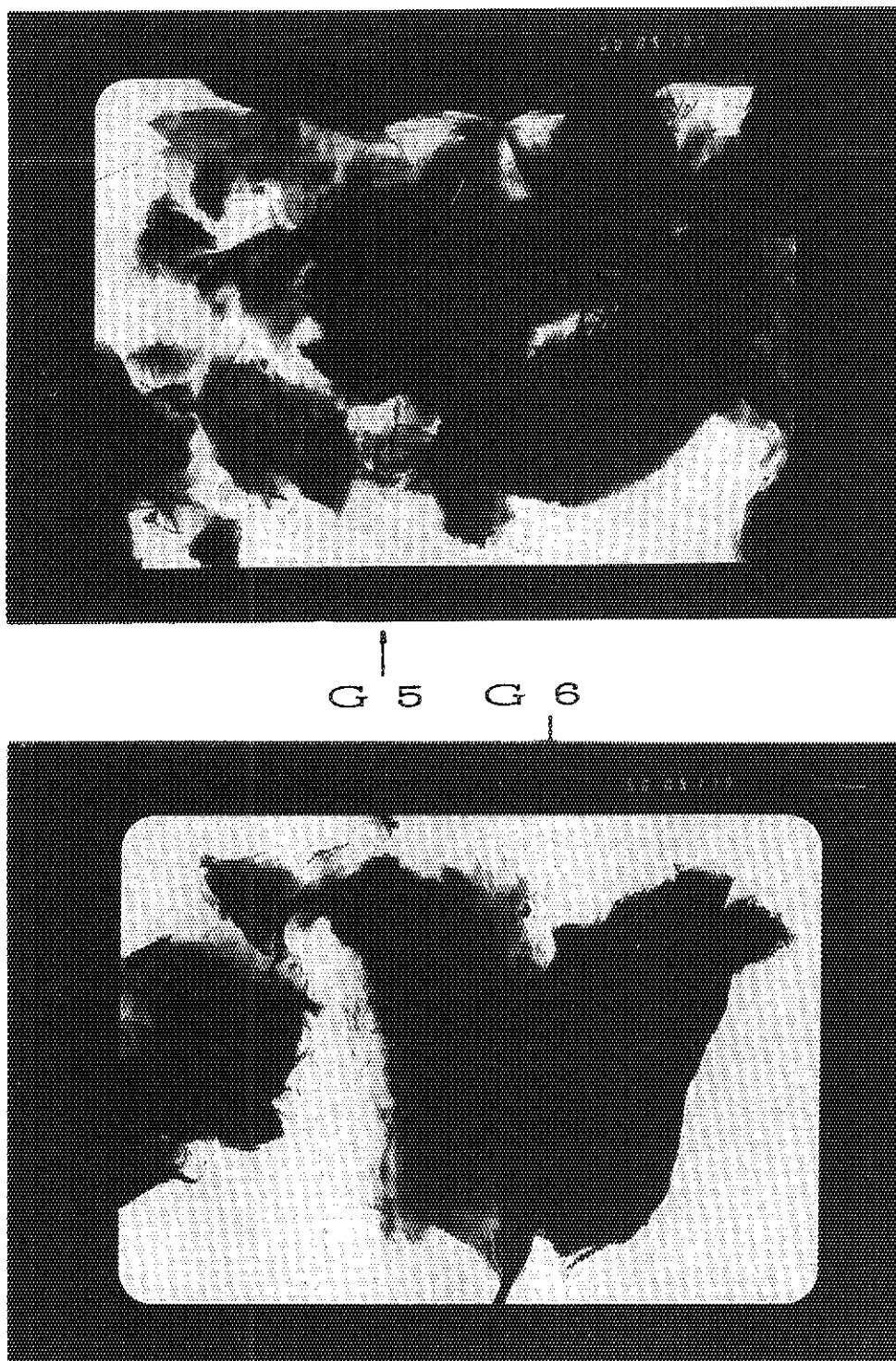


Fig.5 Photograph of particle shape of JAERI-G5 and G6  
by electron microscope (X5000)



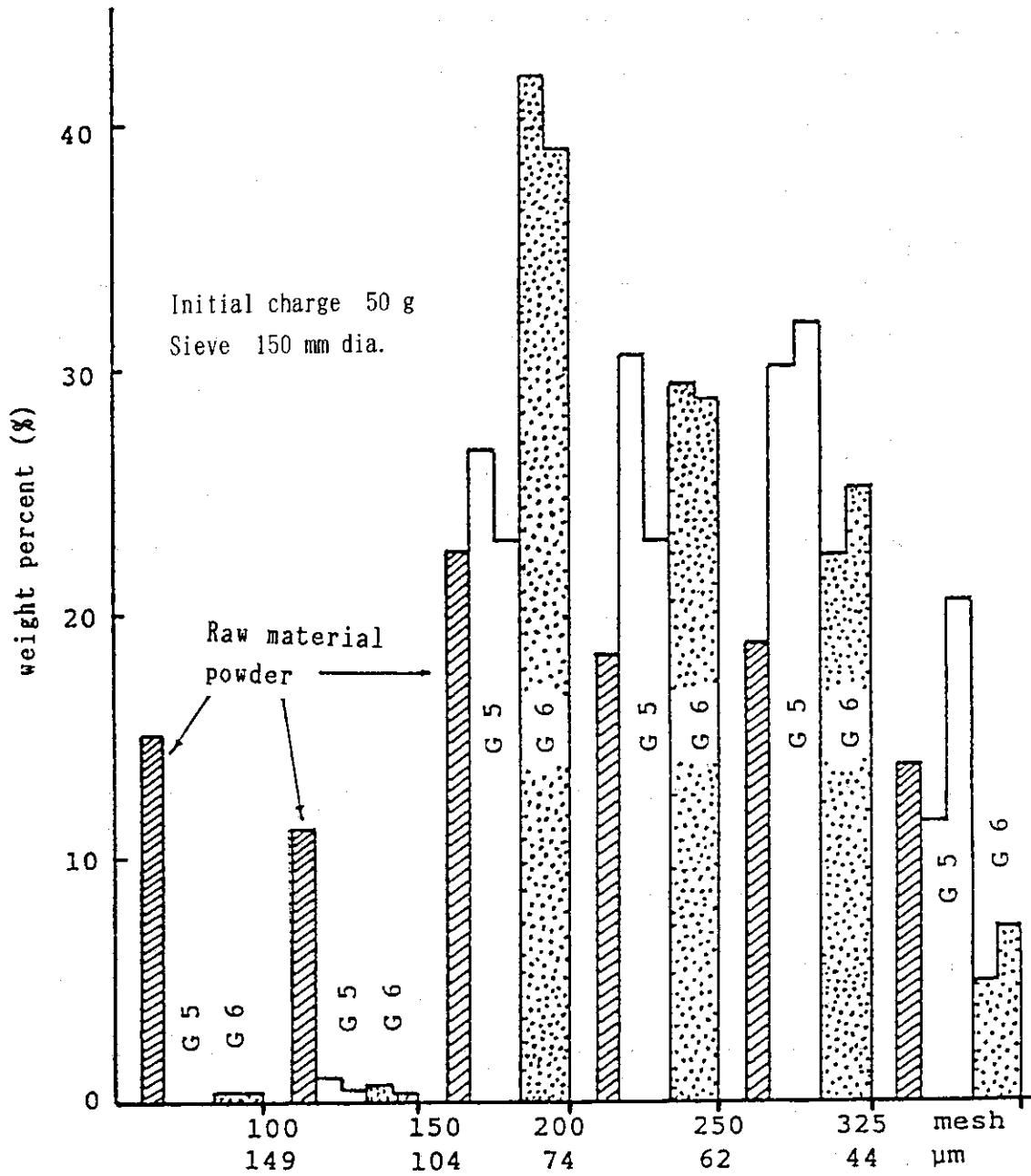


Fig.6 Particle size distribution of JAERI-G5, G6 and raw material powder

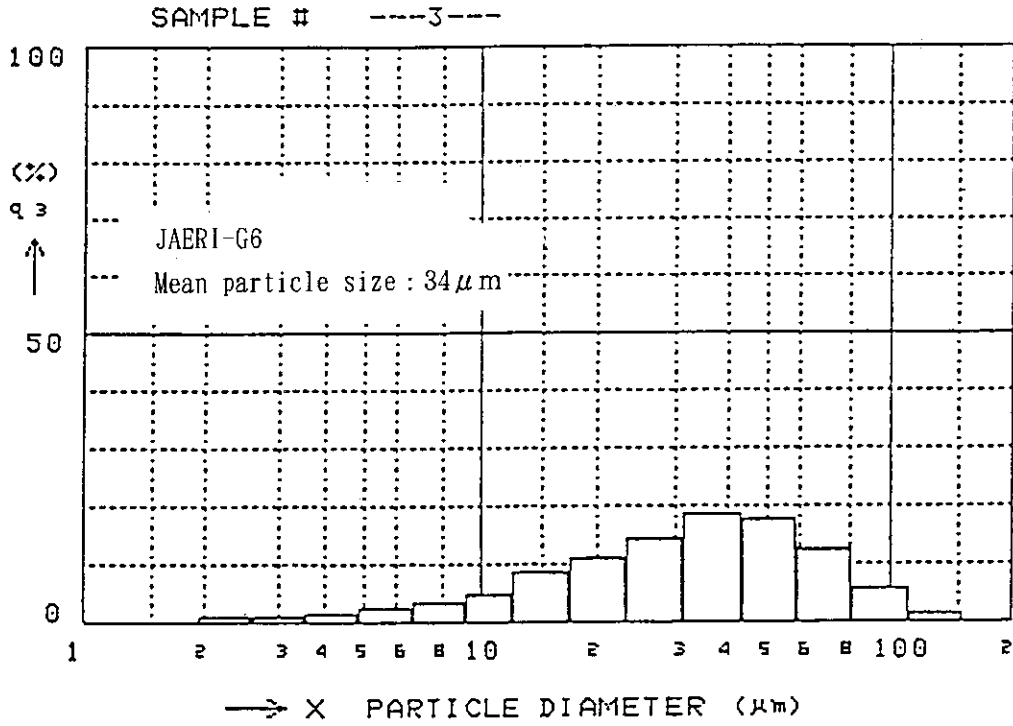
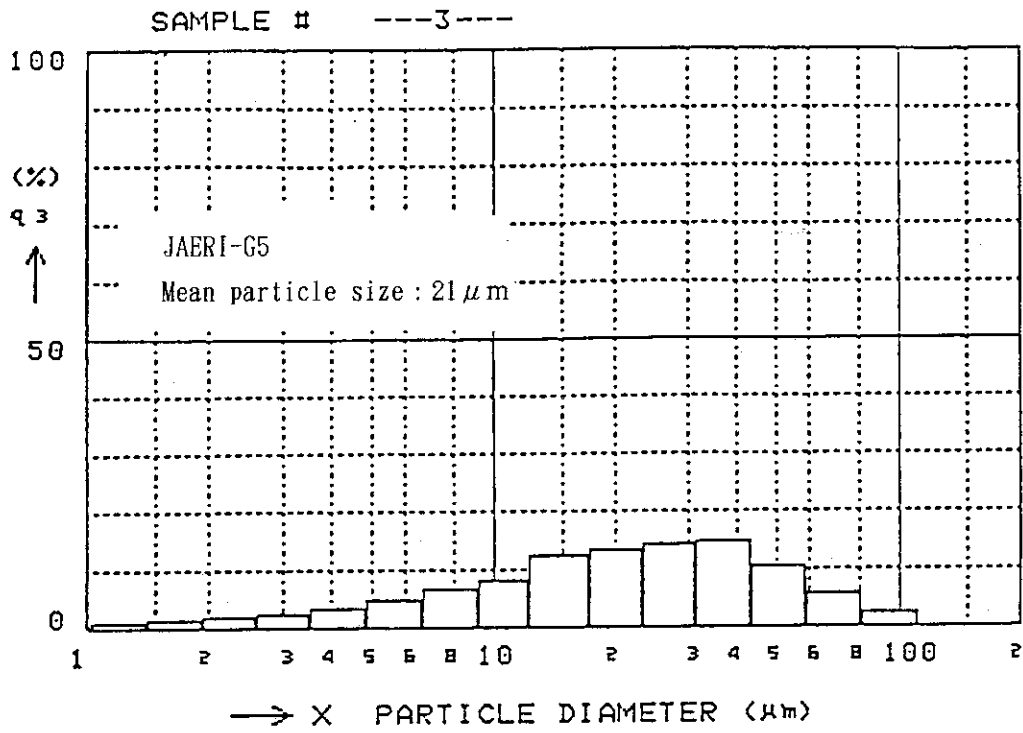


Fig.7 Particle size distribution of JAERI-G5, G6 by laser diffraction method

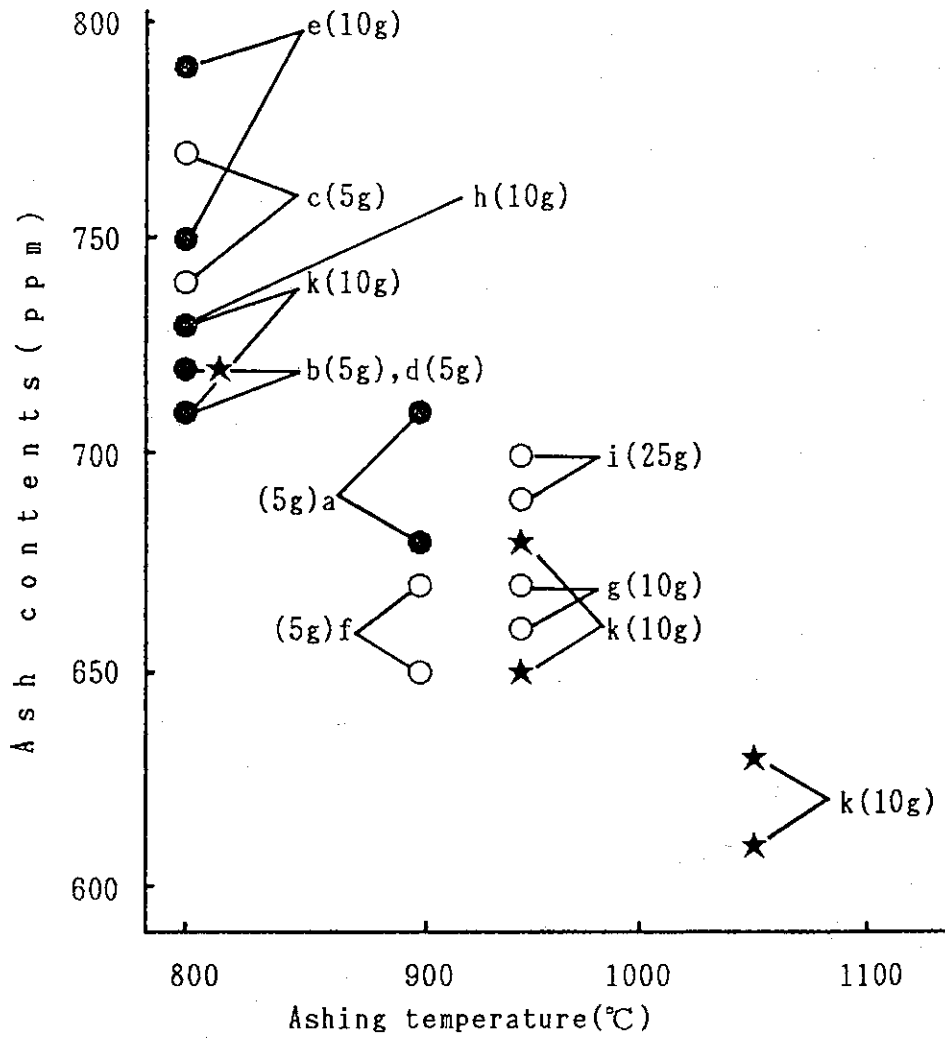


Fig.8 Effects of ashing temperature on ash contents(ppm) in common sample G3. ○:Ashing in oxygen atmosphere, ●:Ashing in air atmosphere. ★:Tested at JAERI. Figures in parentheses show sample weight taken(g). Alphabetical letters mean laboratory code.

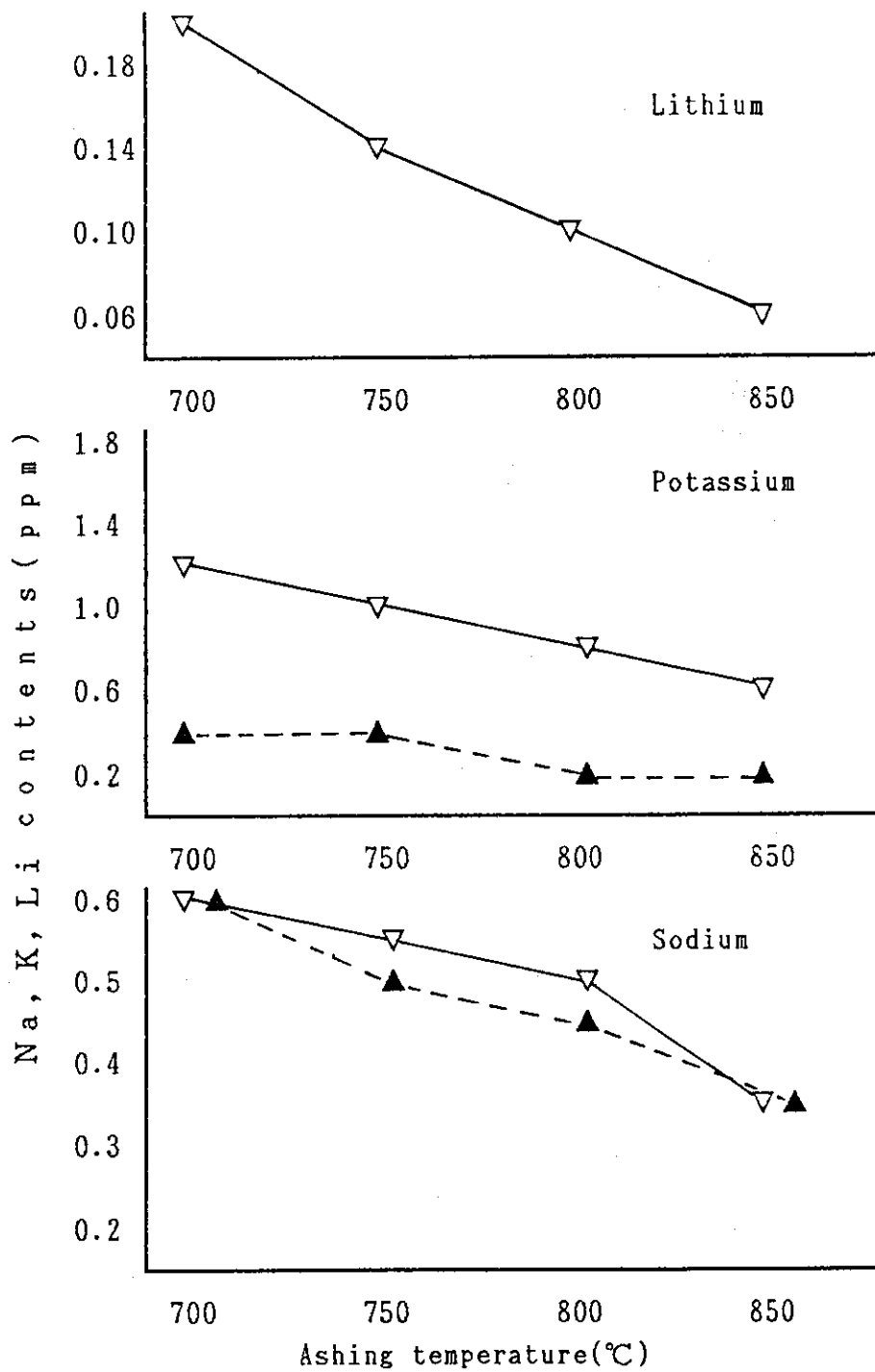


Fig.9 Effects of ashing temperature on lithium, potassium and sodium contents in common sample G3 and G6 at TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.  
 ▲:common sample G3, ▽:JAERI G6

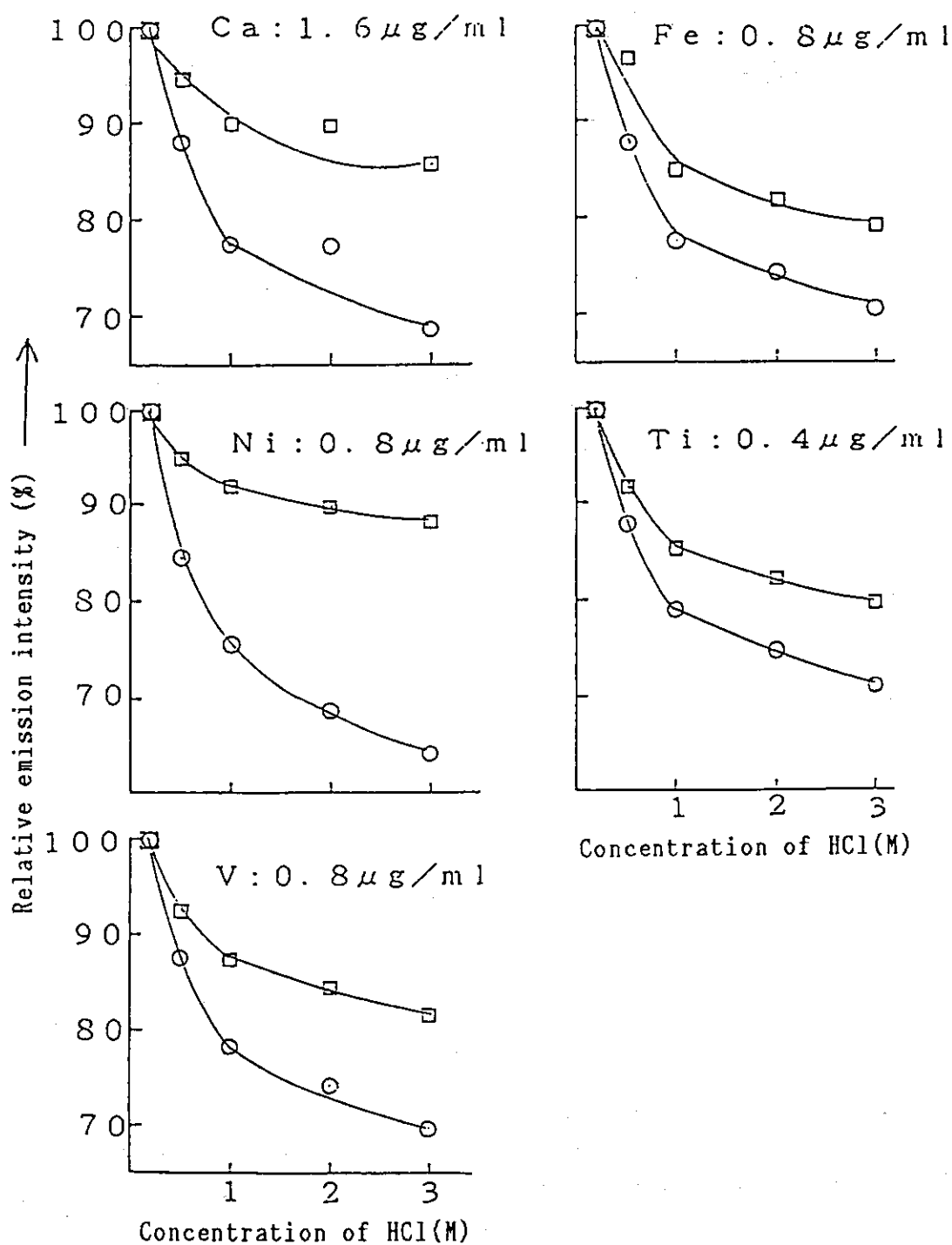


Fig.10 Effect of HCl concentration on the relative emission intensity of analytical lines. Each emission intensity was normalised to that at 0.2 M HCl. Ca II 393.37, Fe II 259.94, Ni II 221.65, Ti II 334.94 and V II 311.07 nm.

○; Content of each element. □; Emission intensity

日本原子力研究所

## 高純度黒鉛分析用標準試料

1992年3月

茨城県那珂郡東海村  
日本原子力研究所  
化学部分析センター

## 表示値

元 素	JAERI-G5	JAERI-G6
	(精製黒鉛粉末)	(未精製黒鉛粉末)
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
灰 分	<10	220
ホウ素	0.8	2
ケイ素	0.6	48

## 参考値

アルミニウム	<0.2	2
カルシウム	<0.2	36
クロム	<0.1	0.3
鉄	<0.5	11
マグネシウム	<0.1	0.2
モリブデン	<0.1	0.4
ニッケル	<0.1	0.3
ストロンチウム	<0.1	0.6
チタン	<0.1	18
バナジウム	<0.1	3

- (1) 上記の表示値、参考値の他、リチウムはIDMSによる定量値 G5:0.0009±0.0004, G6:0.200±0.002ppm, 硫黄は G5:<0.2, G6:5ppm がある。
- (2) 各元素の表示値は、黒鉛分析専門部会の共同分析結果を基に原案を作成し、これを日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析研究委員会で審議の上決定した。共同分析並びに審議に参加した分析所は、次のとおりである。  
科学技術庁金属材料技術研究所、川鉄テクノリサーチ(株)、東芝セラミックス(株)、川崎炉材(株)、日立化成(株)、三菱マテリアル(株)、日立マテリアルエンジニアリング(株)、イビデン(株)、東洋炭素(株)、日本カーボン(株)、日本原子力研究所。
- (3) 詳細は原研の報告書JAERI-M 93-013 (1993)を参照。

Fig.11 Certificate of analysis (Japanese edition)

## 付録1 専門部会提出資料一覧

## 第1回(1989. 9. 26)

## 資料

- No. 1 黒鉛分析専門部会専門委員名簿 ----- (幹事)  
 No. 2 黒鉛分析専門部会について ----- (幹事)  
 No. 3 原子炉用黒鉛 ----- (原研)  
 No. 4 高純度化黒鉛について ----- (東洋炭素)  
 No. 5 黒鉛材料分析に於ける対象元素・定量方法記入用紙 ----- (幹事)  
 No. 6 原研での対象元素と定量方法の現状 ----- (原研)

## 第2回(1990. 2. 7)

## 資料

- No. 7 灰分・不純物定量共同実験要領 ----- (幹事)  
 No. 8 黒鉛粉末共通試料JAERI G3の製作と均一性試験 ----- (原研)  
 No. 9 共通試料JAERI G3中の灰分定量結果(中間まとめ) ----- (幹事)  
 No. 10 共通試料JAERI G3中の不純物定量結果(中間まとめ) ----- (幹事)  
 No. 11 密閉容器中酸抽出法 ----- (原研)  
 No. 12 灰分・不純物定量結果 ----- (日立マテリアル)  
 No. 13 同位体希釈質量分析法によるリチウム定量 ----- (原研)  
 No. 14 発光分光法・SSMSによる不純物定量結果 ----- (三菱)

## 第3回(1990. 7. 23)

## 資料

- No. 15 平成2年度専門委員名簿 ----- (幹事)  
 No. 16 第36回核燃料・炉材料等分析委員会資料 ----- (幹事)  
 No. 17 G3黒鉛分析方法及び結果の整理 ----- (幹事)  
 No. 18 湿式分解法による黒鉛中の不純物元素の分析 ----- (三菱)  
 分析化学討論会講演要旨(1990. 5. 27; 佐賀大)  
 No. 19 G3共同実験再分析結果(灰分を含む) ----- (日立マテリアル)  
 No. 20 高純度黒鉛中の微量不純物定量 ----- (川鉄テクノ)  
 密閉容器中酸抽出法の検討  
 No. 21 G3中に存在する硫酸塩について ----- (東洋炭素)  
 No. 22 黒鉛中の不純物定量-密閉容器を用いる酸抽出 ----- (原研)  
 分析化学討論会講演要旨(1990. 5. 26; 佐賀大)  
 No. 23 黒鉛中の不純物定量-乾式灰分・密閉容器分解法 ----- (原研)  
 No. 24 G3中の不純物定量結果(灰分を含む) ----- (金材技研)  
 No. 25 G3中の不純物定量結果(灰分を含む) ----- (イビデン)  
 No. 26 黒鉛の灰化(灰化温度と灰分量) ----- (原研)  
 No. 27 G3中の灰分定量結果一覧 ----- (幹事)

- No. 28 G3中の灰分及び不純物定量結果総括表 ..... (幹事)  
 No. 29 照射済み黒鉛・炭素材料の放射能測定 ..... (原研)  
 日本原子力学会講演要旨 (1990. 4. 2; 東大)  
 No. 30 新しい黒鉛粉末 (G5及びG6) の調製 ..... (原研)  
 No. 31 G5及びG6共同分析要領 (案) ..... (幹事)  
 No. 32 G3共同実験で使用した分析方法のまとめ (案) ..... (幹事)  
 No. 33 石炭灰共通試料の組成表 ..... (幹事)

## 第4回 (1990. 11. 19)

## 資料

- No. 34 G5、G6、石炭灰試料共同分析要領 ..... (幹事)  
 No. 35 G3、G6試料中の水分、灰分定量結果一覧 ..... (幹事)  
 No. 36 G3試料の定温酸化 ..... (原研)  
 No. 37 G3試料中の不純物定量結果と分析方法一覧 ..... (幹事)  
 No. 38 G5、G6、石炭灰試料の共同分析結果一覧 ..... (幹事)  
 No. 39 黒鉛中のこん跡ホウ素の吸光光度定量法 (JAERI-memo) ..... (原研)  
 No. 40 クルクミン法による炭素材中の微量ホウ素の定量 ..... (東芝セラミックス)  
 (第39回分析化学会講演要旨集 P. 213)  
 No. 41 プラズマ灰化-IDMSによるリチウム定量 (2) ..... (原研)  
 No. 42 石炭灰試料の前処理方法の検討 ..... (東洋炭素)  
 No. 43 G3試料中のアルミニウムの定量結果 ..... (東洋炭素)  
 No. 44 G5、G6の定量結果 ..... (東洋炭素)  
 No. 45 黒鉛試料中の不純物定量-灰分溶解法の検討- ..... (原研)  
 No. 46 G5、G6の定量結果、G3中のホウ素再分析結果 ..... (東芝セラミックス)  
 No. 47 発光分光分析法によるG5、G6中の不純物定量結果 ..... (原研)  
 No. 48 高純度黒鉛の分析方法まとめ (見本案) ..... (幹事)

## 第5回 (1991. 2. 25)

## 資料

- No. 49 JAERI-G6共同分析のまとめ ..... (幹事)  
 No. 50 灰化温度と酸化残分との関係 ..... (原研)  
 No. 51 G5、G6中のホウ素の再分析結果 ..... (原研)  
 No. 52 黒鉛中の硫黄について ..... (原研)  
 No. 53 Na、K、Li の定量値に及ぼす灰化温度の影響 ..... (東芝セラミックス)  
 No. 54 高純度黒鉛の分析方法 (案) ..... (原研)

## 第6回 (1991. 7. 23)

## 資料

- No. 55 第37回核燃料・炉材料等分析委員会報告 ..... (幹事)  
 No. 56 IDMSによるG3中のリチウムの定量 (3) ..... (原研)



- No.57 湿式分解フッ化物分離吸光光度法 ----- (金材技研)
- No.58 ICP-MSを用いたJAERI-G6中の不純物 ----- (東洋炭素)
- No.59 JAERI-G3、G5、G6中の不純物定量結果----- (金材技研)
- No.60 高純度黒鉛の分析方法改定(案) ----- (幹事)
- No.61 JAERI-G5及びG6表示値(案) ----- (幹事)

第7回 (1992. 3. 27)

資 料

- No.62 高純度黒鉛の分析 報告書(案) ----- (幹事)
- No.63 黒鉛分析 今後の進め方 ----- (幹事)
- No.64 平成3年度標準試料の頒布状況----- (幹事)

## 付録2 保証書 Certificate of analysis (English version)

JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE  
CERTIFICATE OF ANALYSIS

## CERTIFIED REFERENCE MATERIALS

JAERI-G5 and G6

## CERTIFIED VALUE

ELEMENTS	JAERI-G5 (REFINED GRAPHITE)	JAERI-G6 (UNREFINED GRAPHITE)
Ash	<10ppm	220ppm
Boron	0.8	2
Silicon	0.6	48
Information		
Aluminum	<0.2ppm	2ppm
Calcium	<0.2	36
Chromium	<0.1	0.3
Iron	<0.5	11
Magnesium	<0.1	0.2
Molybdenum	<0.1	0.4
Nickel	<0.1	0.3
Strontium	<0.1	0.6
Titanium	<0.1	18
Vanadium	<0.1	3

## Additional information:

1. Analytical values obtained at JAERI for lithium by IDMS after chemical separation were as follows; G5:0.0009±0.0004(n=2), G6:0.200±0.002ppm (n=2)
2. Analytical values for sulfur by ICP-AES after acid extraction in a sealed vessel were as follows; G5:<0.2, G6:5ppm
3. Further details of the preparation and certification of these CRMs are given in the JAERI-M report 93-013 (1993).

March 1992.

Analytical Chemistry Laboratory  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan

- over -

(continued)

Sample

The raw material of JAERI-G5 and G6 was prepared by Sakuragawa Works, Hitachi Chemical Co., Ltd. under the direction of JAERI. Graphite Powder G5 was refined G6 by special treatment with chemical reagent. These certified reference materials are available in powder form, 50g of which is packed in a polyethylene bottle.

Certification

Values of content for ash and impurity elements were certified in March 1992, based on the results of the collaborative chemical analyses. The certified value for boron was determined by curcumin spectrophotometric methods after separation with methyl borate distillation or solvent extraction and ICP-AES without separation.

Method used

Ash: Oxidation method.

B : Curcumin spectrophotometry, ICP-AES.

Si : Molybdenum blue spectrophotometry, ICP-AES.

Al : ICP-AES

Ca : Atomic Absorption Spectrometry, ICP-AES.

Cr : ICP-AES.

Fe : ICP-AES.

Mg : AAS and ICP-AES.

Mo, Ni, Sr, Ti, V: ICP-AES.

Collaborative Laboratory

National Research Institute for Metals.

KAWASAKI STEEL Techno-Research Corporation.

TOSHIBA CERAMICS CO., LTD

Kawasaki Refractories Co., Ltd.

Hitachi Chemical Co., Ltd.

MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION.

Hitachi Material Engineering Co., Ltd.

IBIDEN Co., Ltd.

TOYO CARBON Co., Ltd.

NIPPON CARBON Co., Ltd.

Japan Atomic Energy Research Institute.