

T N841-73-24

〈技術レポート〉  
本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
2001. 6. -6  
変更する。  
[技術情報室]

## ジルコニウム合金の分析 (II)

ジルカロイ-2 標準試料(ZR 1~4)の製作と迅速機器  
分析の検討

Analysis of Zirconium Alloys( II )

Preparation of Zircaloy-2 Standards ( ZR-1 ~4 ) and Some  
Investigations on Rapid Instrumental Analysis

1973年7月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



JN841-73-24

## ジルコニウム合金の分析(Ⅱ)

### ジルカロイ-2標準試料(ZR1~4)の製作と 迅速機器分析の検討

実施責任者 堤 健一  
報告者 大内 義房  
照沼 友之  
岡本 正文  
本山 茂二

期間 1971年5月~1973年3月

目的 ジルカロイ-2合金の迅速分析化をはかるための分析用標準試料の製作と迅速機器分析法の開発。

要旨 新形転換炉の燃料被覆管材料等に用いられる重要なジルコニウム合金(ジルカロイ-2)の受入分析等に関して合金成分と不純物元素の分析が必要となるが、機器分析を利用して、これらの分析の迅速化をはかるため、機器分析に必要な標準試料(ZR1~4)を製作した。

この標準試料の均一性試験を行なって十分な均一性を確かめたのち、3社分析技術研究会(鋼神戸製鋼所, 住友金属工業株, PNC)にかけ、化学分析法による共同分析を行なって表示値を決定し、これを基礎にして蛍光X線分析法および発光分光分析法に適用して好結果を得た。

## ジルカロイ-2標準試料製作関係者名簿

堤 健 一(分析課長)	佐 藤 均(前分析課長代理)
本 山 茂 二(分析第1係長)	辻 信 雄(前分析第1係長)
大 内 義 房(分析課)	和 地 勇(前分析課)
落 合 健 一( " )	湯 沢 昭 市( " )
鈴 木 猛( " )	池 田 久( " )
平 野 治( " )	小 林 良 仁( " )
照 沼 友 之( " )	
近 藤 勲( " )	
岡 本 正 文( " )	
酒 井 文 明( " )	
寺 門 茂( " )	
加藤木 賢( " )	
重 本 幹 男( " )	

## 目 次

1. ま え が き	1
2. 製 作	1
2.1 ジルカロイ-2 標準試料の製作計画	2
2.2 ジルカロイ-2 標準試料の製造	2
2.3 分析試料の採取と品質管理分析	6
3. 標準試料の表示値決定	6
3.1 均一度試験と分析方法	6
3.2 共同分析と表示値	13
4. 機器分析への適用	13
4.1 機器分光分析法	32
4.2 蛍光X線分析法	38
4.3 分析結果	43
5. 結 語	43
6. 参考文献	43

## 1. はじめに

動力炉・核燃料開発事業団が開発を進めている新型転換炉の燃料被覆材等炉材料の重要なものとして、ジルカロイ-2は将来性が特に注目されている。この合金はジルコニウムに少量のズズなどを添加した特殊な合金で、原子炉において極めて大切な役目を果たすため、化学的成分組成に厳密な条件が要求される。そして、このものの検定分析（品質保証分析、受入分析など）としては、標準的な化学分析法によって表示値を決めた標準試料を用いる迅速機器分析の活用が最も望ましい。

1965年にジルカロイ分析専門部会が日本原子力研究所内に発足し、分析方法の開発とともに機器分析のための標準試料の開発に力が注がれ、現在、日本原子力研究所よりJAERI-Zシリーズとして3種の機器分析標準試料が販売されている。また国外では、N.B.S社よりNBS1213~1215が一般に販売されている。

これらの標準試料は非常に有用ではあるが、その製作販売目的（主として分析法のチェック、すなわち分析法の正確さを検討したりするときの標準試料）からいって販売種類が少なく、表示値が高すぎたり、表示値未決定のものがあるなど、目下のジルカロイ-2機器分析用標準試料としては、このままでは使用できない。機器分析用標準試料としては、対象濃度範囲にある高均質の数水準濃度のものが必要である。機器分析法の機能を十分に発揮するためには測定範囲内にあることはもちろん、均一で高い正確さをもつ標準試料でなければならない。

我々はすでに、機器分析用標準試料の製作の第一報で「2.5% Nb-Zr 標準試料の製作」について報告した。今回はジルカロイ-2標準試料についてSn, Fe, Ni, CrおよびAl, Cu, Mn, Si, Ti, Coの10元素の濃度を変化させた4段階の標準試料系列を製作することにした。製作にあたっては過去のオセナイト合金、2.5% Nb-Zr合金の製作経験を生かし、住友金属中央研究所に製作依頼し、消耗電極式アーク溶解法によって、何ら技術的な問題もなく均一な満足できる標準試料を製作することができた。

また、表示値決定にあたっては、2.5%-Zr合金標準試料の表示値決定方法と同様に、住友金属工業(株)中央技術研究所、(株)神戸製鋼所中央研究所と動燃分析課の三社で発足させている三社分析技術研究会で、ジルコニウム合金中の分析方法の開発を進めるとともに、製作したジルカロイ-2標準試料の表示値決定のための検討を平行して行った。その結果、製作当初の含有元素濃度の目標値とよく一致した結果を得ることができた。また、この標準試料を用いて蛍光X線分析と発光分光分析法に適用するために、分析方法、測定条件の検討も併せて行なった結果、機器分析用標準試料として充分使用できることがわかった。

## 2. 製 作

標準試料の製作にあたっては、高度の技術と特殊な設備を必要とし国内で最も製造技術の経

験があり、過去オセナイド合金、2.5% Nb-Zr 合金標準試料の製作を依頼して実績のある住友金属工業(株)中央技術研究所に決め、消耗電極式真空アーク溶解法によって製作した。

## 2.1 ジルカロイ-2 標準試料の製作計画

新型転換炉材料として使用されるジルカロイ-2 材料は核特性、金属学的特性、冶金法ならびに受入検査法から化学的組成の規格値が定められている。表-1 は ASTM 規格および ATR 炉材料購入仕様例である。規格値のうち主成分である Sn, Fe, Ni, Cr については上限、下限が定められ、他の不純物元素については許容最大量が定められている。また機器分析用の標準試料として適用するときの定量範囲の問題、各元素の化学的性質による製作時の技術上の問題等を種々考慮して、表-2 のような目標値を定め、下記のような製作仕様で発注作業を行った。

### (1) 概要

ジルカロイ-2 標準試料はスポンジ・ジルコニウムに合金元素および不純物元素を添加し、その濃度を変化させて4種類の試料を製作する。製造法、製品形および数量は前回の2.5% Nb-Zr 合金標準試料と同一のものとする。

### (2) 合金元素濃度

本試料(呼び番号ZR-1, 2, 3 および4とする)の製作にあたっては、できるだけ不純物の少ないスポンジ・ジルコニウムを使用し、表-2 に示した濃度の合金元素の金属、あるいはジルコニウムとの母合金を添加する。

### (3) 不純物元素濃度

添加物元素として Sn, Fe, Cr, Al, Co, Cu, Mn, Ni, Si および Ti の10元素の金属、あるいは母合金の表-2 に示した量をZR-2, 3 および4に添加する。

### (4) 形状および数量

重量: 5 Kg / 1 試料 × 4 段階

形状: 直径 40 mm φ

長さ 150 mm × 4 個 / 1 試料, 計 16 個製作

## 2-2 ジルカロイ-2 標準試料の製造

オセナイド合金、2.5% Nb-Zr 合金標準試料製作の経験を生かして表-3 に示す製造工程に従って製作した。ジルコニウムスポンジは高純度原子炉級ジルコニウムを使用し、不純物元素を添加配合した母合金を製作し、消耗電極式アーク溶解を2回くりかえしてインゴットを作り、加工・熱処理後、形成して製作した。合金製作にあたっては母合金-合金元素の配合割合を算出し、母合金-Sn 合金元素、母合金-Fe, Ni, Cr 合金元素および母合金不純物の配合をしたのち、表-3 に示す製造工程に従って製作した。添加した不純物元

表-1 ジルカロイおよびジルコニウム-  
2.5%ニオブ合金製品仕様例

Alloy Composition	Zr-2.5%Nb	Zircaloy-2	Zircaloy-4
Tin		1.20-1.70%	1.20-1.70%
Iron		0.07-0.20%	0.18-0.24%
Chromium		0.05-0.15%	0.07-0.13%
Nickel		0.30-0.08%	
Niobium	2.4-2.8%		
<u>Analyses (all maximum ppm except where noted):</u>			
Aluminum	75	75	75
Boron	0.5	0.5	0.5
Cadmium	0.5	0.5	0.5
Carbon	500	270	270
Chlorine	--	20	20
Chromium	150	--	--
Cobalt	20	20	20
Columbium	--	100	100
Copper	50	50	50
Hafnium	200	200	200
Hydrogen	25	25	25
Iron	1,500	--	--
Lead	130	130	130
Magnesium	20	20	20
Manganese	50	50	50
Molybdenum	50	50	50
Nickel	50	--	70
Nitrogen	80	65	65
Oxygen	1,500	1,500	1,500
Silicon	120	200	120
Tin	20	--	--
Titanium	50	50	50
Tungsten	100	100	100
Uranium	3.5	3.5	3.5
Vanadium	50	50	50
Zirconium	Balance	Balance	Balance
Tin	20	--	--



表-2 添加元素濃度表

添 加 元 素	* ジルカロイ-2規格 (%) or (ppm)	** スポンジジルコ ニウム分析値	ジルカロイ-2試料番号			
			ZR-1	ZR-2	ZR-3	ZR-4
Sn	1.20~1.70%	Tr	1.85	1.60	1.35	1.10
Fe	0.07~0.20"	0.08	添加せず	0.05	0.10	0.15
Cr	0.05~0.15"	0.015	0.035	0.07	0.105	0.14
Ni	0.03~0.08"	Tr	0.025	0.05	0.075	0.10
Al	< 75 ppm	55	添加せず	20	40	60
Co	< 20 "	5	"	5	10	15
Cu	< 50 "	10	"	15	30	45
Hf	< 250 "	80	"	50	100	150
Mn	< 50 "	20	"	20	40	60
Si	< 120 "	20	"	30	60	90
Ti	< 50 "	10	"	15	30	45

○Sn, Fe, Cr, Niは%, 他はppm。

\* ASTM規格を参照した。

\*\* 合金のベースとなるスポンジ・ジルコニウム中に含まれる不純物濃度を仮定した。したがってZRシリーズ標準試料の製品の各元素の濃度は(添加元素濃度)+(スポンジ・ジルコニウム中の不純物濃度)となる。

表-3. ジルカロイ-2標準試料製造工程

主な工程	工程の説明 品質管理の要点	主な使用設備
(地金：多孔質・粒状)	高純度原子炉級ジルコニウム使用。	
ジルコニウム		
↓	母合金配合 (Zr・Sn~200g)	
合金元素：Sn, Fe, Ni, Cr, Co, Cu, Hf, Mn, Si, Ti, Al	高純度材料使用，チップ状切削，ポタンアーク溶解，（製作数：28個）	
↓		
圧縮成形	配合ずみ原料をおし固める。同配合の小鋳塊により化学成分，目標強度水準を確認。	水圧プレス 検定用溶解炉
↓		
円柱状ブリケット		電機溶接機
↓		
電極接合	消耗電極式真空アーク溶解を2回繰返す。（脱ガス，均一化を十分にするため。）	真空アーク溶解炉
↓		
消耗電極式真空アーク溶解	欠陥検査。 ブリネル硬さ測定。 合金元素および不純物分析。	鑄塊用硬度計 分光分析ほか各種 分析装置
↓		
ジルカロイインゴット	加工，熱処理による金属組織の改善と均一性の増進。	鍛造用ハンマー 熱処理炉 旋盤
↓		
(一次インゴット) (二次インゴット)	一次鍛造 150φ→100φ 二次鑄造 100φ~50φ	旋盤
↓		
分塊，特殊熱処理 切削成形	分析試料採取。 標準試料切断。	切断面取機
↓		
丸 棒		
↓		
成形		

素は高純度の金属をもちいた。

### 2.3 分析試料の採取と品質管理分析

機器分析では、標準試料がなければその機能を発揮できないので、標準試料は標準物質で分析値を定めるためのものとなる物質であり、標準試料製作にあたっては正確な表示値であることはもちろん試料の均一性が最も重要となる。

製造所である住金で、品質検査結果として検査成績表は製品納入とともに送付され、その結果からも良好な均一性をもっていることが推定された。その成績表を表-4に示した。

均一性を確認するため、2.5% Nb-Zr 標準試料と同様に、表-5に示すような分析試料の採取位置を定め、化学分析法および蛍光X線分析法と発光分光分析法によって品質管理分析を行なった。

化学分析用試料は表-5の(5)、(6)の位置からターニング状にした試料で、機器分析試料は径40mmφ×2.2mmのディスク試料を用いた。

品質管理検査の化学分析法は表-8の( )の方法によって行った。この方法は日常分析に採用し、最も経験のある信頼性の高い方法であり、その詳細についてはすでに技術レポートN841-72-21で「ジルコニウム合金の標準分析法」で報告している。

化学分析法によって行った均一度試験結果については表-6に示したとおりであり、分析点3ヶ所について、10回分析した結果である。この結果からAIについては標準偏差が高めであるが、分析の精度等の関連から分析方法自身に問題があり、均一性を判定することは危険である。これら10元素について均一性を検定する尺度として分析値±3σとすると、全数が分析偏差内に入ることがわかった。この均一度試験の評価の方法として、炉材料委員会でのJAERI-Zシリーズの検定法も分析値±3σの尺度を使っている。これらの詳細についてはJAERI<sup>(2)</sup>-4050を参照されたい。

## 3. 標準試料の表示値決定

標準試料の表示値決定にあたっては従来から住金、神鋼、動燃の三社で、ジルコニウム合金等の分析技術の開発を目的として発足している三社分析技術研究会で共同分析を行い、その結果を検討したのち決定した。

### 3.1 分析方法と均一度試験

均一度試験については、すでに品質管理分析を行って均一性を確かめてはいるが、再確認のために三社分析技術研究会内でも取り上げ、蛍光X線分析と発光分光分析によって検討した。均一度試験用試料を表-5示す。機器分析用試料は動燃より各社に配布し、動燃はZR1-5, 6, 11, 12, 住金はZR1-3, 4, 9, 10, 神鋼はZR1-1, 2, 7, 8について、それぞれ共同実験を行なった。

表 - 4. 検査成績表

種 別 特殊ジルカロイ-2丸棒

公称寸法 40φ×600L

製品番号 ZR1~ZR4 計 4 本

○ ZR1

化学成分分析値(鑄塊の頭部(T), 中央(M), 底部(B)についての分析値)

項 目		T	M	B
合 金 元 素 (%)	Sn	1.91	1.84	1.89
	Fe	0.07	0.07	0.07
	Cr	0.05	0.05	0.05
	Ni	0.03	0.03	0.03
	Fe+Cr+Ni	—	—	—
不 純 物 元 素  (PPm)	Al	49	57	54
	B	—	—	—
	Cd	—	—	—
	C	80	80	70
	Co	< 5	< 5	< 5
	Cu	20	20	20
	Hf	83	85	84
	H	—	—	—
	Mn	10	14	14
	N	—	—	—
	Si	20	30	30
	Ti	10	10	10
	W	—	—	—
	U	—	—	—
	Pb	—	—	—
	Cl	—	—	—
Mg	—	—	—	
Ca	—	—	—	

○ ZR2

合金元素(%)	Sn	1.68	1.62	1.63
---------	----	------	------	------

○ Z R 2

項 目		T	M	B
合金元素 (%)	Fe	0.13	0.12	0.12
	Cr	0.08	0.08	0.07
	Ni	0.05	0.05	0.05
	Fe+Cr+Ni	—	—	—
不 純 物 元 素  (ppm)	Al	66	67	63
	B	—	—	—
	Cd	—	—	—
	C	100	70	130
	Co	5	5	5
	Cu	30	30	30
	Hf	124	129	123
	H	—	—	—
	Mn	13	15	14
	N	—	—	—
	Si	50	50	50
	Ti	30	30	30
	W	—	—	—
	U	—	—	—
	Pb	—	—	—
	Cl	—	—	—
Mg	—	—	—	
Ca	—	—	—	

○ Z R 3

合金元素 (%)	Sn	1.32	1.32	1.25
	Fe	0.17	0.18	0.17
	Cr	0.11	0.11	0.11
	Ni	0.07	0.07	0.08
	Fe+Cr+Ni	—	—	—
不 純 物 元 素  (ppm)	Al	77	82	83
	B	—	—	—
	Cd	—	—	—
	C	100	120	130
	Co	11	10	10
	Cu	50	50	50
	Hf	160	180	173
H	—	—	—	

○ Z R 3

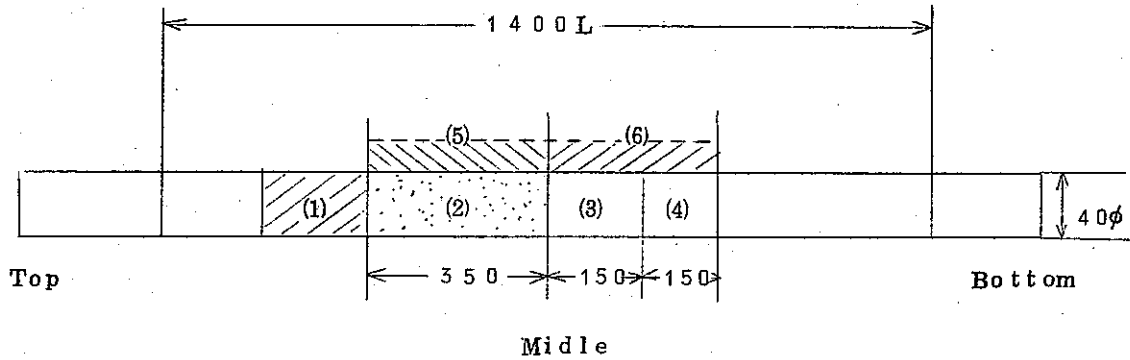
項 目	T	M	B	
不 純 物 元 素  (ppm)	Mn	16	18	18
	N	—	—	—
	Si	80	80	80
	Ti	40	40	40
	W	—	—	—
	U	—	—	—
	Pb	—	—	—
	Cl	—	—	—
	Mg	—	—	—
Ca	—	—	—	

○ Z R 4

合 金 元 素 (%)	Sn	1.03	1.09	1.12
	Fe	0.23	0.22	0.23
	Cr	0.14	0.14	0.14
	Ni	0.10	0.10	0.10
	Fe + Cr + Ni	—	—	—
不 純 物 元 素  (ppm)	Al	100	97	104
	B	—	—	—
	Cd	—	—	—
	C	150	140	160
	Co	17	15	15
	Cu	60	50	50
	Hf	215	217	225
	H	—	—	—
	Mn	26	26	25
	N	—	—	—
	Si	110	120	110
	Ti	60	60	50
	W	—	—	—
	U	—	—	—
	Pb	—	—	—
Cl	—	—	—	
Mg	—	—	—	
Ca	—	—	—	

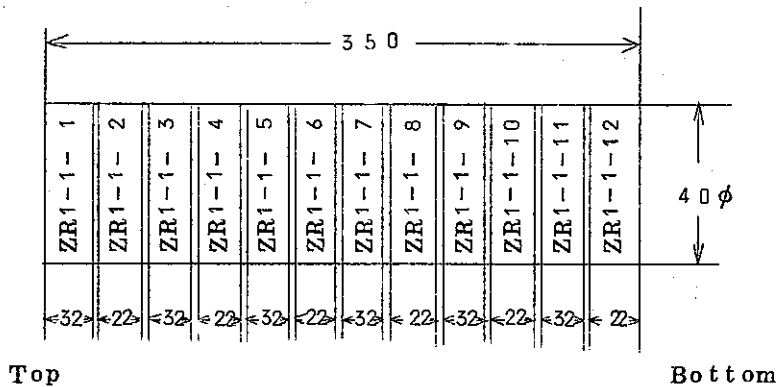
表-5. 分析試料採取位置 (ZR1~ZR4)

1. 均一度試験用試料



- (1) 三社共通化学分析試料 (ZR1)
- (2) 三社共通機器分析試料
- (3), (4) 動燃納入機器分析標準試料
- (5) 均一度試験用試料 (ZR1-2)
- (6) 均一度試験用試料 (ZR1-3)

2. 三社共通機器分析試料 (ZR1~ZR4)



- 刻印番号
  - ZR1は ZR1-1-1-1~ZR1-1-12
  - ZR2は ZR2-1-1-1~ZR2-1-12
  - ZR3は ZR3-1-1-1~ZR3-1-12
  - ZR4は ZR4-1-1-1~ZR4-1-12
- 奇数は発光分光分析用 (32mm)
- 偶数は蛍光X線分析用 (22mm)

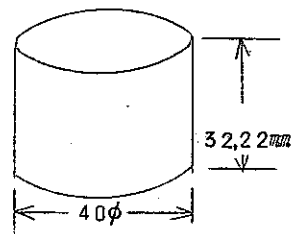


表-6. 均一度試験結果表

試料番号	Z R - 1									
元素	Sn	Fe	Cr	Ni	Al	Cu	Mn	Si	Ti	Co
分析数	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
平均値	1.87	0.072	0.045	0.024	56	17	11	14	5	2
標準偏差( $\sigma$ )	0.017	0.0033	0.0023	0.0012	5.00	2.51	2.41	1.63	1.48	1.00
変動係数(%)	0.94	4.61	5.11	5.06	8.91	14.84	21.17	11.66	11.57	52.12

試料番号	Z R - 2									
元素	Sn	Fe	Cr	Ni	Al	Cu	Mn	Si	Ti	Co
分析数	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
平均値	1.63	0.119	0.076	0.051	68	27	13	48	22	5
標準偏差( $\sigma$ )	0.026	0.0031	0.0015	0.0010	1.94	1.19	0.99	0.68	1.36	0.97
変動係数(%)	1.62	2.53	2.03	2.04	2.85	4.14	7.59	1.81	7.06	21.60

試料番号	Z R - 3									
元素	Sn	Fe	Cr	Ni	Al	Cu	Mn	Si	Ti	Co
分析数	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
平均値	1.29	0.172	0.107	0.075	80	47	15	87	47	10
標準偏差( $\sigma$ )	0.022	0.0015	0.0023	0.0050	4.62	2.20	1.59	2.21	1.71	2.33
変動係数(%)	1.75	0.87	2.14	0.67	5.82	4.70	10.56	2.56	3.76	24.30

試料番号	Z R - 4									
元素	Sn	Fe	Cr	Ni	Al	Cu	Mn	Si	Ti	Co
分析数	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
平均値	1.02	0.135	0.135	0.098	105	54	21	121	55	14
標準偏差( $\sigma$ )	0.027	0.0018	0.0018	0.0014	7.44	2.46	1.05	3.69	3.44	2.56
変動係数(%)	2.49	1.34	1.34	1.46	7.11	4.60	5.02	3.12	5.79	11.89

Sn, Fe, Cr, Ni, は%, 他はppm。



表-7. JAERI-Z2の各元素分析結果のまとめ(JAERI-4050資料から抜粋)

元 素	Sn	Fe	Ni	Cr	Cu	Mo	Si	Al	B	Co	Ti	U	W	Hf
分析所数	9	13	11	11	8	7	7	8	8	8	7	9	6	10
分析値総数	25	43	34	36	27	23	23	28	26	28	24	29	23	30
総平均値 (%, ppm)	1.54	0.151	0.058	0.109	39.31	90.3	166.0	173.7	3.08	203.0	187.3	12.4	92.4	244
所内精度 $\sigma_w$ (%, ppm)	0.023	0.0013	0.0012	0.0028	11.1	2.2	4.3	5.2	0.23	4.7	2.2	0.8	2.9	19
所間精度 $\sigma_b$ (%, ppm)	0.028	0.0025	0.0026	0.0042	6.1	5.4	6.9	7.5	0.15	13.0	2.2	1.6	8.2	17
標準偏差 $\sigma$ (%, ppm)	0.035	0.0026	0.0028	0.0047	12.5	5.6	10.9	8.8	0.27	13.0	3.1	1.8	8.2	21
表示値 (%, ppm)	1.54	0.151	0.058	0.110	39.3	90	166	174	3.1	206	187	13	92	244

(Sn, Fe, Ni, Crは%, 他はppm)

三社の分析方法は表—8に化学分析方法一覧表、表—9に発光分光分析方法一覧表、表—10に蛍光X線分析測定条件一覧表を示したが、これらの方法にもとづいて共同分析をおこなった。

蛍光X線分析法、発光分光分析法による精度を考慮して、蛍光X線分析法による結果のみで考察すると、Sn, Fe, Cr およびNiの元素では、「炉材料委員会資料, JAERI 4050 (1969:10)<sup>(2)</sup>」の蛍光X線分析による均一度試験結果と比較しても、標準偏差は、ほぼ一致している。また、均一度試験結果を図示したものを図—1に示したが、Sn, Fe, Cr, Niとも分析値 $\pm\sigma$ より外れるものは1~2点である。均一性の検定の尺度としては分析値 $\pm 3\sigma$ を使うと、すぐれた均一性を有していると判定することができる。また、神鋼単独で行なった偏析調査を表—13に示したが、この結果からも偏析はないという結論を得ている。

### 3.2 共同分析と表示値

均一度試験と平行して表示値を決定するために、化学分析による共同分析を行なった。分析方法は表—8に示したとおりで各社が日常使用している最も得意とする方法で行なった。また同時に共同分析を通じて分析方法の開発についても検討した。共同分析結果を表—14に示したが、それによると、三社間の分析値の有意差は見られず、良く一致した結果となっている。しかしA1については多少バラツキも見られ、今後分析方法等について引き続き検討することにした。

表—15は化学分析法と機器分析法との分析値を比較したものであるが、化学分析値と蛍光X線分析値とは良く一致した結果を得た。

表示値は化学分析値の平均値とすることを三社分析技術研究会で確認し、共同分析結果を検討した。決定した表示値を表—16に示す。表—16から明らかなように、Sn, Feなど10元素の濃度が段階的に変化しており、機器分析標準試料として活用できる系列になっていることがわかる。

## 4. 機器分析への適用

蛍光X線分析と発光分光分析により、既述のジルカロイ—2標準試料およびその表示値を用いて、測定条件、発光条件などの分析方法の検討を行なった。すでに、第1報で2.5% Nb—Zr合金の標準試料の製作でも述べたが、JAERI—Z系列およびN.B.Sの標準試料を用いて、検量線の作成と他の標準試料の分析をも試み、標準試料の適用性について検討したところ、全体として極めて良好な結果を得ることができた。また使用した蛍光X線分析法と発光分光分析法についてはすでに技術レポート(N841—72—21)で報告済であるが、検討して定めた分析法の全容を表—8.9.10.に示す。

表 - 8. 化学分析方法一覧表

(1)

N 841-73-24

分析所	元素	分析 方法	(ppm) 適用範囲	試料量(g)	溶 解 法	分 離 法	定 量 法	装 置	備 考
P.N.C K 社 S 社	Al	(イオン交換分離-原子吸光法)	10~100	1.0	HF・(HNO <sub>3</sub> )	イオン交換(Dowex 1×8)	原子吸光法	パーキンエルマ 403	
		クベロン抽出分離-抽出光度法	10~150	2.0>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>	クベロン, 2-メチルオキシソ 抽出	オキシソ錯塩-吸光々度法	日立分光々度計 139 型	
		クベロン抽出分離-抽出光度法	10<	2.0>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF	クベロン, DDTC抽出	オキシソ錯塩-吸光々度法	日立FPW-4 型	
		イオン交換分離-原子吸光法	10~100	1.0	HF-HCl	イオン交換樹脂Dowex 1×8	原子吸光	パーキンエルマ 303 型	
		クベロン抽出分離-抽出光度法	10<						
P.N.C K 社 S 社	C	(高周波加熱-クロメトリー)	20~750	0.1~2.0			クロメトリー法	国際電気, クロマチックC	
		管状炉加熱-導電率法	10<	1.0>			導電率法	川崎製鉄C.S. - 同時 定量装置	助熱剤Cu. 0.5g Fe. 2gサントイッチ
		管状電気炉燃焼-電量測定法	10<	0.5					
P.N.C K 社 S 社	Cd	ジチゾン抽出-ポーラロ法	0.1~	0.5~1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>	ジチゾン抽出	ポーラログラフ法(短波形)	柳本, P8-SW	Pbと同時定量
		ジチゾン抽出-原子吸光法	0.1~	1.0>	ほうふつ酸, -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	"	原子吸光法	ジャーレルアッシュAA-1	
		DDTC-MIBK抽出-原子 吸光法	0.1<	1.0	HNO <sub>3</sub> -HF	DDTC-MIBK抽出	原子吸光法	パーキンエルマ303 型	
P.N.C K 社 S 社	Co	(DDTC抽出吸光々度法)	1~25	0.2~1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>	DDTC抽出	吸光々度法	日立分光々度計 139 型	
		ニトロソR塩吸光々度法	1<	1.0>	HF	α-ニトロソ-βナフトール 抽出	吸光々度法	日立FPW-4 型	フィルター-530 nm
		DDTC-MIBK抽出-原子 吸光法	1<	1.0>	HNO <sub>3</sub> -HF	DDTC-MIBK抽出	原子吸光法	パーキンエルマ 303	
P.N.C K 社 S 社	Cr	(ジフェニルカルバジド吸光々度法)	100~1500	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ほうふつ酸		吸光々度法	日立分光々度計 139 型	
		ジフェニルカルバジド吸光々度法	5<	1.0	"		吸光々度法	日立FPW-4 型	フィルター-530 nm
		ジフェニルカルバジド吸光々度法	100~1500	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ほうふつ酸		吸光々度法	ボッシュロム 光度計	Cr.Ni.Fe.Ti. 連けい分析

分析所	元素	分析 方法	適用範囲 ( $\mu\text{g}$ )	試料量(g)	溶 解 法	分 離 法	定 量 法	装 置	備 考
P.N.C	Cu	(ジエチルジチオカルバミン酸- ベンゼン抽出吸光々度法)	1<	0.5~1.0	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , $\text{HClO}_4$	ベンゼン抽出	吸光々度法	日立分光々度計139型	
K 社		DDTC-酢酸アルミニウム 抽出吸光々度法	5<	2.0<	ほうふつ酸(HF)	酢酸イソアミル抽出		フィルター400or420nm	
S 社		DDTC- $\text{C}_6\text{H}_6$ 抽出吸光 々度法	10~1000	0.25~1.0	HCl-ほうふつ酸- $\text{HNO}_3$	DDTC- $\text{C}_6\text{H}_6$ 抽出	吸光々度法	ポシユロム光度計	
P.N.C	Fe	(0-フェナントロリン吸光々 度法)	100<	1.0<	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , $\text{HClO}_4$		吸光々度法	日立分光々度計139型	
K 社		0-フェナントロリン吸光々 度法	100<	2.0<	ほうふつ酸, ( or ほう ふつ酸+HCl )		吸光々度法	日立FPW-4型, フィル ター500nm	
S 社		0-フェナントロリン吸光々 度法	100~2500	1.0<	$\text{H}_2\text{SO}_4$ - ほうふつ酸		吸光々度法	ポシユロム光度計, 速けい 分析	
P.N.C	Hf	けい光X線法							
K 社		発光分光分析法 (Point- to Plane)							
S 社		ケイ光X線							
P.N.C	Mg	原子吸光法	1<	1.0	HCl, HF		塩化ランタン添加-原 子吸光	パーキンエレマ-403	
K 社		原子吸光法	1<	1.0	HCl, HF		$\text{SrCl}_2$ 添加-原子吸光	ジャーレルアッシュAA-1	
S 社		原子吸光法	20<	1.0	$\text{H}_2\text{SO}_4$ - HF	La溶液添加, $\text{C}_2\text{H}_2$ - Air	原子吸光法	パーキンエレマ303型	
P.N.C	Mn	(原子吸光法) 過より素酸々化吸光々度 法	2< 5~500	1.0 2.0	$\text{HNO}_3$ , HF $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ほうふつ酸	DDTC抽出	原子吸光法 吸光々度法	パーキンエレマ-403 日立分光々度計139	
K 社		原子吸光法 過より素酸々化吸光々度法	2< 5<	1.0 2.0<	HF $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ほうふつ酸	DDTC抽出	原子吸光法 吸光々度法	ジャーレルアッシュAA-1 日立FPW-4型, フィ ルター530nm	
S 社		DDTC-MIBK原子吸光 法 過より素酸々化吸光々度 法	2< 5~500	1.0 2~5	$\text{HNO}_3$ -HF $\text{H}_2\text{SO}_4$ - ほうふつ酸	DDTC-MIBK抽出	原子吸光法 吸光々度法	パーキンエレマ303型 日立FPW-4型	

分析所	元素	分析 方法	適用範囲 <sup>(ppm)</sup>	試料量(g)	溶 解 法	分 離 法	定 量 法	装 置	備 考
P.N.C K 社 S 社	Mo	オキシソ抽出吸光々度法	1~200	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	オキシソ抽出	吸光々度法	日立分光々度計 139型	フィルター 370nm
		オキシソ抽出吸光々度法	1<	2.0<	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	オキシソ抽出	吸光々度法	日立FPW-4型	
		チオシアン酸体-酢酸ブチル抽出吸光々度法	10<		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HF	酢酸ブチル抽出		日立パーキン 139型	
P.N.C K 社 S 社	N	チモール光度法	4<	0.5~1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, ほうふつ酸		吸光々度法	日立分光々度計 139型	
		チモール光度法	4<	1.0<	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, ほうふつ酸		吸光々度法	日立FPW-4型	
		スルファミン酸滴定法	10<	1.0<	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HF	水蒸気蒸留	スルファミン酸滴定		
S 社		スルファミン酸滴定法	10<	5.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HF	水蒸気蒸留	スルファミン酸滴定		
P.N.C K 社 S 社	Nb	ポーラログラフ法	~1.5%	~1.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>		ポーラログラフ法	柳本, P8-SW	フィルター 370nm
		過酸化水素吸光々度法	0.05~5.0%	Nb0.1~4mg	" "		吸光々度法	日立分光々度計 139型	
		過酸化水素吸光々度法	0.05~5.0%	1.0<	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		吸光々度法	日立FPW-4型	
S 社		イオン交換分離-クブロン重量法	0.5%<	1.5<	HF, HNO <sub>3</sub>	イオン交換分離	重量法 (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		
S 社		過酸化水素吸光々度法 PAR吸光々度法	0.5~5.0% 0.2%<	0.1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HF-HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		吸光々度法 吸光々度法	日立FPW-4型 ポシユロム光度法	
P.N.C K 社 S 社	Ni	(ジメチルグリオキシム抽出吸光々度法)	5~100	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>	ジメチルグリオキシム抽出	吸光々度法	日立分光々度計 139型	フィルター-400 or 530nm
		ジメチルグリオキシム抽出吸光々度法	5<	1.0<	ほうふつ酸 HF	ジメチルグリオキシム or DX抽出	吸光々度法	日立PW-4型	
		臭素酸化ジメチルグリオキシム吸光々度 ジメチルグリオキシム-クロロホルム吸光々度	200> 200<	1.0 1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ほうふつ酸 "	クロロホルム抽出	吸光々度法 吸光々度法	ポシユロム光度計 "	
P.N.C K 社 S 社	Pb	ジチソン抽出ポーラログラフ法	1<	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>	ジチソン抽出	ポーラログラフ法(短波形)	柳本, P8-SW	Cdと同時定量
		ジチソン抽出原子吸光法	5<	2.0<	ほうふつ酸+HCl HF+HCl	ジチソン抽出 HCl逆抽出	原子吸光法	ジャーレルアッシュAA-1	Cdと同一溶液より
		DDTC-抽出, 原子吸光法	2>	1.0	HNO <sub>3</sub> -HF	DDTC-MIBK抽出	原子吸光法	パーキン エレマ 303型	

分析所	元素	分析 方法	適用範囲 (ppm)	試料量(g)	溶解 法	分離 法	定 量 法	装 置	備 考
P.N.C	Si	(モリブデン青吸光々度法)	10~100	0.5	HF, HNO <sub>3</sub>	陰イオン交換分離	吸光々度法	日立分光々度計139型	Zr-Nb合金
		"	10~100	1.0	"	—	"	"	
K 社		モンブデン青吸光々度法	10<	0.5<	HF, HNO <sub>3</sub>	陰イオン交換分離	吸光々度法	日立FPW-4型	フィルター-750nm(Zr-Nb)
		"	10<	1.0<	"	—	"		
S 社		モンブデン青吸光々度法	10<	1.0<	HF, HNO <sub>3</sub>	—	吸光々度法	日立パーキン139型	
P.N.C	Sn	(オキシソ抽出吸光々度法)	~3%	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ヨウ化物抽出, オキシソ抽出	吸光々度法	日立分光々度計139型	Zr-Nb合金
		よう素酸カリウム滴定法	~0.5%	2.0	HCl, ほうふつ酸	—	Sn(II)-よう素酸カリウム滴定		
K 社		オキシソ抽出吸光々度法	~0.5%	2.0	"	ヨウ化物抽出, オキシソ抽出	吸光々度法	日立FPW-4型	フィルター-400nm(Zr-Nb)
		よう素酸カリウム滴定法	~0.5%	2.0	"	—	Sn(II)→Sn(IV)		
S 社		アルミニウム還元-よう素酸カリウム容量法	10%>	0.5~3.0	HCl-ほうふつ酸		容量法		
		よう化物抽出-オキシソクロホルム抽出法	0.2%>	0.5~1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	オキシソクロホルム抽出	吸光々度法	ポジューロム光度計	
P.N.C	Ti	(スルホサリチル酸吸光々度法)	10<	1.0<	HF, HNO <sub>3</sub>	陰イオン交換分離	吸光々度法	日立分光々度計139型	Zr-Nb合金
		TOPO抽出吸光々度法	3~80	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ほうふつ酸	TOPO-シクロヘキサン抽出	"		
K 社		スルホサリチル酸吸光々度法	3~80	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ほうふつ酸	TOPO-シクロヘキサン抽出	吸光々度法	日立FPW-4型	フィルター-420nm
		TOPO抽出吸光々度法	3~80	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ほうふつ酸	TOPO-シクロヘキサン抽出	"		
S 社		スルホサリチル酸吸光々度法	40<	2.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HF-HNO <sub>3</sub>		吸光々度法	ポジューロム光度計	Nb含有
		TOPO抽出吸光々度法	100<	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ほうふつ酸	TOPO-シクロヘキサン抽出	"		Nb不含
P.N.C	U	アルセナゾIII吸光々度法	1~10	2.0	HCl, HF	陰イオン交換分離	吸光々度法	日立分光々度計139型	
K 社		アルセナゾIII吸光々度法	1.0<	2.0<	HCl, HF	陰イオン交換分離	吸光々度法	日立FPW-4型	フィルター-660nm
S 社		アルセナゾIII吸光々度法	2.0<	1.0	HCl, HF	TBP-CCl <sub>4</sub> 抽出	吸光々度法	日立FPW-4型	
P.N.C	W	ジチオール抽出吸光々度法	2~400	1.0<	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ジチソン抽出, ジチオール抽出	吸光々度法	日立分光々度計139	W-Mo同時定量
		α-ベンゾイン抽出-ポーラロ法	2.0<	0.2~1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>	α-ベンゾイン抽出	ポーラログラフ法	柳本, P8-SW	
K 社		チオンアン酸吸光々度法	20<	0.5<	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF	—	吸光々度法	日立FPW-4型	フィルター-400nm
S 社		チオンアン酸体-酢酸ブチル抽出法	10>	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF	酢酸ブチル抽出	吸光々度法	日立FPW-4型	

分析所	元素	分析 方法	適用範囲 (ppm)	試料量(g)	溶 解 法	分 離 法	定 量 法	装 置	備 考
P.NC K 社 S 社	Cl	塩化銀比濁法	5.0<	1.0	$Al(NO_3)_3, HNO_3, HF$	—	比濁法	日立分光々度計 139 型	
		塩化銀比濁法	2.0<	1.0<	$HNO_3, HF$	—	比濁法	日立FPW-4 型	
P.NC K 社 S 社	Na	原子吸光法	1.0<	1.0	$HCl, HF$	—	原子吸光法	パーキンエレマ-403	
		原子吸光法	1.0<	1.0<	$HCl, HF$	—	原子吸光法	ジャーレルアッシュ AA-1	
P.NC K 社 S 社	Ca	直接原子吸光法 陽イオン交換-原子吸光法	2.0< 0.2<	1.0 2.0	$HF, HNO_3$ $HF, HNO_3$	陽イオン交換分離	原子吸光法 原子吸光法	パーキンエレマ 403 "	
		TTA-MIBK 抽出-原子 吸光法	15<	0.5	$H_2SO_4 - HF - HNO_3$	TTA-MIBK 抽出	原子吸光法	パーキンエレマ 303 型	
P.NC K 社 S 社	B	メチレンブルー吸光々度法		1.0	$H_2SO_4 - HF$	ジクロルエタン抽出	吸光々度法	日立FPW 4 型	

表-9 発光分光分析方法一覧表

N841-73-24

	P N C	S 社	K 社																																																																																																											
方 法	Low Voltage Spark Method	Low Voltage Spark Method & Point to Plain Method	ライスキー-HVS法 断続交流アーク法																																																																																																											
分析元素 及び線対	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Line(A)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Sn</td><td>3034.12</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>2599.4</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>2677.16</td></tr> <tr><td>Ni</td><td>3050.82</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>3361.26</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>3247.54</td></tr> <tr><td>Hf</td><td>2641.4</td></tr> <tr><td>Al</td><td>3092.71</td></tr> <tr><td></td><td>3944.03</td></tr> <tr><td>W</td><td></td></tr> <tr><td>Mn</td><td></td></tr> <tr><td>B</td><td>3453.5</td></tr> <tr><td>Co</td><td>2516.1</td></tr> <tr><td>Si</td><td>2762.49</td></tr> <tr><td>Nb</td><td>2626.97</td></tr> <tr><td>Zr</td><td>3084.5</td></tr> </tbody> </table>	Element	Line(A)	Sn	3034.12	Fe	2599.4	Cr	2677.16	Ni	3050.82	Ti	3361.26	Cu	3247.54	Hf	2641.4	Al	3092.71		3944.03	W		Mn		B	3453.5	Co	2516.1	Si	2762.49	Nb	2626.97	Zr	3084.5	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Line(A)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Sn</td><td>3175.0</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>2599.4</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>2677.2</td></tr> <tr><td>Ni</td><td>2316.0</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>3349.0</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>3247.5</td></tr> <tr><td>Hf</td><td>2641.4</td></tr> <tr><td>Al</td><td>3944.0/4016.5</td></tr> <tr><td>Si</td><td>2516.1</td></tr> <tr><td>Zr</td><td>2945.5</td></tr> </tbody> </table> <p>注 Alは写真測光法 その他は光電測光法</p>	Element	Line(A)	Sn	3175.0	Fe	2599.4	Cr	2677.2	Ni	2316.0	Ti	3349.0	Cu	3247.5	Hf	2641.4	Al	3944.0/4016.5	Si	2516.1	Zr	2945.5	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Line(A)</th> <th>Interral St Line(A)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Al</td><td>3092.7</td><td>3084.5</td></tr> <tr><td></td><td>3944.0</td><td>4011.5</td></tr> <tr><td>Co</td><td>3453.5</td><td>3187.0</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>*3247.5</td><td>3261.0</td></tr> <tr><td>Hf</td><td>2641.4</td><td>2653.0</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>2939.3</td><td>2653.0</td></tr> <tr><td>Mo</td><td>2816.1</td><td>2653.0</td></tr> <tr><td></td><td>3170.3</td><td>3187.0</td></tr> <tr><td>Si</td><td>2516.1</td><td>2653.0</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>*3349.0</td><td>3261.0</td></tr> <tr><td></td><td>3078.7</td><td>3084.5</td></tr> <tr><td></td><td>3349.4</td><td>3310.5</td></tr> <tr><td>B</td><td>2497.7</td><td>2495.4</td></tr> <tr><td>Cd</td><td>2288.0</td><td>2288.1</td></tr> <tr><td>Pb</td><td>2833.1</td><td>2716.0</td></tr> <tr><td>W</td><td>2724.3</td><td>2716.0</td></tr> </tbody> </table> <p>*印 Zr-NbはNbの線が重なり不可</p>	Element	Line(A)	Interral St Line(A)	Al	3092.7	3084.5		3944.0	4011.5	Co	3453.5	3187.0	Cu	*3247.5	3261.0	Hf	2641.4	2653.0	Mn	2939.3	2653.0	Mo	2816.1	2653.0		3170.3	3187.0	Si	2516.1	2653.0	Ti	*3349.0	3261.0		3078.7	3084.5		3349.4	3310.5	B	2497.7	2495.4	Cd	2288.0	2288.1	Pb	2833.1	2716.0	W	2724.3	2716.0
Element	Line(A)																																																																																																													
Sn	3034.12																																																																																																													
Fe	2599.4																																																																																																													
Cr	2677.16																																																																																																													
Ni	3050.82																																																																																																													
Ti	3361.26																																																																																																													
Cu	3247.54																																																																																																													
Hf	2641.4																																																																																																													
Al	3092.71																																																																																																													
	3944.03																																																																																																													
W																																																																																																														
Mn																																																																																																														
B	3453.5																																																																																																													
Co	2516.1																																																																																																													
Si	2762.49																																																																																																													
Nb	2626.97																																																																																																													
Zr	3084.5																																																																																																													
Element	Line(A)																																																																																																													
Sn	3175.0																																																																																																													
Fe	2599.4																																																																																																													
Cr	2677.2																																																																																																													
Ni	2316.0																																																																																																													
Ti	3349.0																																																																																																													
Cu	3247.5																																																																																																													
Hf	2641.4																																																																																																													
Al	3944.0/4016.5																																																																																																													
Si	2516.1																																																																																																													
Zr	2945.5																																																																																																													
Element	Line(A)	Interral St Line(A)																																																																																																												
Al	3092.7	3084.5																																																																																																												
	3944.0	4011.5																																																																																																												
Co	3453.5	3187.0																																																																																																												
Cu	*3247.5	3261.0																																																																																																												
Hf	2641.4	2653.0																																																																																																												
Mn	2939.3	2653.0																																																																																																												
Mo	2816.1	2653.0																																																																																																												
	3170.3	3187.0																																																																																																												
Si	2516.1	2653.0																																																																																																												
Ti	*3349.0	3261.0																																																																																																												
	3078.7	3084.5																																																																																																												
	3349.4	3310.5																																																																																																												
B	2497.7	2495.4																																																																																																												
Cd	2288.0	2288.1																																																																																																												
Pb	2833.1	2716.0																																																																																																												
W	2724.3	2716.0																																																																																																												
標準試料	Zircaloy-2 Standard Samples JAERI-Z1-Z3, Z4~Z7 NBS 1213~1215	Zircaloy-2 Standard Samples JAERI-Z1~Z3, Z4~Z7 NBS 1210~1215	Zircaloy-2 Standard Samples JAERI-Z1~Z3 NBS 1213~1215																																																																																																											



試料及び装置	1) Zircaloy-2 Standard Samples 2) Ar Gas 3) Ag 棒 $6\text{mm}\phi$ $90^\circ$ 4) アルコール 5) エーテル 6) 研磨布 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Sic #180 7) Jaco 3.4m Ebert 型分光器 8) 島津製マイクロホトメータ 9) ガス雰囲気平面試料台 10) 研磨機	1) Zircaloy-2 Standard Samples 2) Ar Gas (集合装置) 3) 研磨布 SiC, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 住友 3M, 60~80番 4) 島津 3.4m Ebert 型分光器 5) 島津製マイクロホトメータ PD-20 6) ガス雰囲気平面試料台 7) 研磨機 松下電動工具整 8) Ag 棒 $6\text{mm}\phi$ $90^\circ$ 9) 島津高性能発光装置 III型 10) 島津 241000 測光装置	1) Zircaloy-2 Standard Samples 2) 黒鉛棒 $6\text{mm}\phi$ $90^\circ$ 3) 研磨布 AA-60 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) CC-60 (SiC) 4) 島津 3.4m Ebert 型分光器 5) 理学製マイクロホトメータ
分析条件	Jaco 3.4m Ebert Type 分光器 Grating 30000本/inch 3000Å 2.5Å/mm Filter 100~15.8% Slit $15\mu$ Mask No. 2 Grating Angle $9.80$ Gap $2\text{mm}$ Ar 流量 $1.5\ell/\text{min}$ 対極 Ag $6\text{mm}\phi$ $90^\circ$ 乾板 Kodak SA-1 Developer D-19 4min Pre time 10sec Exp time 60sec Inductance $50\mu\text{H}$ Capacitance $10\mu\text{F}$ Resistance $15\Omega$	島津 3.4m Ebert Type 分光器 GEM-340 光電測光兼用 Grating 1200本/mm 3000Å 2.4Å/mm Slit $60\mu$ ( $25\mu$ ) R-G $90^\circ$ GaP $3\text{mm}$ Ar 流量 $1.5\ell/\text{min}$ 対極 Ag $6\text{mm}\phi$ $90^\circ$ 乾板 Kodak SA-1 Pre time 30sec Exp time 25sec (30sec) Inductance $50\mu\text{H}$ Capacitance $10\mu\text{F}$ Resistance $5\Omega$ Peak Voltage $960\text{V}$ Ar-置換 10sec 撮影範囲 $20\text{mm}$ ( $2900\sim 4100\text{Å}$ ) 注 ( )内は写真測光法	島津 3.4m Ebert Type 分光器 Grating 600本/本 5000Å 2.5Å/mm Filter 100% ( " ) Slit $20\mu$ ( " ) Mask $2\text{mm}\times 8\text{mm}$ ( $3\text{mm}\times 14\text{mm}$ ) 中心波長 $3000\text{Å}$ 2nd ( $2500\text{Å}$ 2nd) Gap $2\text{mm}$ ( " ) 雰囲気 air ( " ) 対極 黒鉛棒 $6\text{mm}\phi$ $90^\circ$ ( " ) 乾板 Kodak SA-1 ( " ) Pre time 15sec ( " ) Exp time 30sec (45sec) Inductance $800\mu\text{H}$ Capacitance $0.005\mu\text{F}$ Resistance 残留分 放電数/Hz 6 放電回数 (1/sec) 制御間隙 $3\text{mm}$ アーク電流 (6A-220V) 断続比 (1:10)

注 ライスキー-HVS (断続ACアーク)

<p>操 作</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 試料 Disk を研磨機で研磨したのち、水→アルコール→エーテルの手順で洗う。</li> <li>2) 分析条件により励起，発光させてスペクトル写真を撮影する。</li> <li>3) ミクロホトメータにより各不純物の分析線の透過率を測定する。</li> <li>4) 二段法—Seidel 変換により乾板校正を行う。</li> <li>5) 各不純物の分析線対の透過率を相対強度に変換し各不純物の強度比を求める。<math>I - I_B = I_S \rightarrow I_S / I_I</math></li> <li>6) 同時に発光・測定し作成した検通線より各不純物を定量する。</li> </ol>	<p>光電測光法 (Sn, Fe, Ni, Cr, Cu, Hf, Si, Ti, Al)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 試料研磨 Al 分析の際は SiC 研磨布 Si " Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> "</li> <li>2) 測定元素のチャンネル設定プロフィール</li> <li>3) 発光条件を合せ標準化を行う。 ① 上下限濃度の調節 ② 標準試料の発光</li> <li>4) 記録計の指示を続取り，検量線作成。</li> <li>5) 求めた検量線より，それぞれの元素を定量する。</li> </ol> <p>写真測光法 (Al)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 試料研磨</li> <li>2) 発光条件を合せたのち，スペクトル写真を撮影，標準試料も同時に実施。</li> <li>3) ミクロホトメータにより分析線の透過率を測定する。</li> <li>4) ザイデル黒度比法による計算で検量線を作成したのち定量を行う。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 試料 Disk を研磨布で研磨する。</li> <li>2) 分析条件により励起発光させてスペクトル写真を撮影する。</li> <li>3) 乾板を現像・定着・水洗・乾燥の順に行う。</li> <li>4) ミクロホトメータにより各不純物の分析線および Zr 内部標準線の透過率を測定する。</li> <li>5) 7 段フィルター法</li> <li>6) 各不純物の分析線対の透過率を相対強度に変換し各純物の強度比を求める。 <math>I - I_B = I_S \longrightarrow I_S / I_I</math></li> <li>7) 同時に測定し作成した検量線より各不純物を定量する。</li> </ol>
<p>検量線の作り方</p>	<p>標準試料を作業手順の 1)~5) に従って励起発光させ各不純物元素線対の透過率 (T) を乾板校正したものより強度 (I) に変換し <math>I - I_B = I_S</math> を求め，同様に内部標準元素線対の強度から <math>I - I_B = I_I</math> を求めて両対数方眼紙のたて軸に強度比 (<math>I_S / I_I</math>)，横軸に各不純物元素の含有量を取り検量線とする。</p>	<p>光電測光</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 標準試料を操作条件により発光させ記録計の指示数値を読みとる。</li> <li>2) 記録計の指示濃度との関係曲線を作成する。</li> </ol> <p>写真測光</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 標準試料を操作条件により発光させ，スペクトル写真を撮影し透過率を測定する。</li> </ol>	<p>標準試料を作業手順の 1)~6) に従って励起発光させ各不純物元素線対の透過率 (T) を乾板校正したものより強度 (I) に変換し <math>I - I_B = I_S</math> を求め，同様に内部標準元素線の強度から <math>I - I_B = I_I</math> を求めて両対数方眼紙の縦軸に強度比 (<math>I_S / I_I</math>)，横軸に各不純物元素の含有量を取り検量線とする。</p>

		<p>2) サイデル黒度比法による計算で横軸を含有量，たて軸に黒度比をとり検量線とする。</p>	
<p>備 考</p>	<p>1) ガス雰囲気平面試料台のAr Gas 置換時間は5～10秒で十分である。</p> <p>2) Ag電極の調整は10～20回発光させたあと行う。</p> <p>3) Alを定量するときはSiC Siを定量するときはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の研磨布を使用する。</p>	<p>1) Ag電極 90°円錐は10回の放電で再調整を行う。</p> <p>2) ジルコニウム合金，ジルカロイ-2.4のみに使用し，ニオブ含有ジルコニウムには適用していない。</p> <p>3) 日常の作業分析には分光分析法は採用していない。(主として蛍光X線を用いている)</p>	<p>1) Alを定量するときはCC-60番 Siを定量するときはAA-60番の研磨布を使用する。</p>

表-10. けい光X線分析測定条件一覧表

動燃理学電気 model Cat No. 3134  
 使用分析装置 住友理学電気 IKF-4型 Cat No. 3511  
 神鋼 Hilgrl watto Flwoprint MK-2

元素	分析所	分析線	管球	管電圧-管電流	クリスタル	検出器	X線径路	スリット	測定方法	測定時間	B.L	C.W	備考
Nb	P.N.C	NbKβ <sub>1</sub>	W	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	F.T	40sec	100	200	
	S社	NbKα	Au	30KV-10mA	LiF	S C	VAC	3S	RATIO	1×10 <sup>5</sup>	100	200	Z-4
	K社	NbKβ	W	50KV-20mA	LiF	PC·SC	VAC	0.01in	モニター方式	約36sec	12.5V Disc		
Fe	P.N.C	FeKα	W	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	F.T	40sec	100	300	
	S社	FeKα	Au	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	RATIO	8×10 <sup>4</sup>	100	200	NBS1215
	K社	FeKα	W	50KV-20mA	LiF	PC·SC	VAC	0.01in	モニター方式	約108sec	12.5V Disc		
Cr	P.N.C	CrKα	W	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	F.T	40sec	70	300	
	S社	CrKα	Au	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	RATIO	2×10 <sup>4</sup>	100	200	NBS1215
	K社	CrKα	W	50KV-20mA	LiF	PC·SC	VAC	0.01in	モニター方式	約108sec	12.5V Disc		
Ni	P.N.C	NiKα	W	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	F.T	40sec	70	300	
	S社	NiKα	Au	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	RATIO	8×10 <sup>4</sup>	100	200	NBS1215
	K社	NiKα	W	50KV-20mA	LiF	PC·SC	VAC	0.01in	モニター方式	約108sec	12.5V Disc		
Cu	P.N.C	CuKα	W	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	F.T	40sec	100	300	
	S社	CuKα	Au	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	RATIO	2×10 <sup>4</sup>	100	200	NBS1215
	K社												
Hf	P.N.C	HfLβ <sub>1</sub>	Au	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	F.T	80sec	100	200	
	S社	HfLβ <sub>1</sub>	Au	60KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	RATIO	8×10 <sup>4</sup>	100	200	NBS1215
Ti	P.N.C	TiKα	Cr	55KV-45mA	LiF	S C	VAC	3S	F.T	80sec	90	250	
	S社	TiKα	Cr	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	RATIO	1×10 <sup>4</sup>	100	250	Z-2
	K社												
Al	P.N.C	AlKα	Cr	55KV-45mA	EDDT	P.C	VAC	3S	F.T	100sec	100	200	
	S社	AlKα	Cr	60KV-45mA	PET	F-PC	VAC	3S	F.T	200sec	100	250	Z1-Z2-Z3
Sn	P.N.C	SnLα <sub>1</sub>	W	50KV-40mA	GRH	P.C	VAC	3S	F.T	40sec	70	300	
	S社	SnKα	Au	50KV-40mA	LiF	S C	VAC	3S	F.T	100sec	100	200	Nb-Zr
	K社												

N841-75-24

元素	分析所	分析線	管球	管電圧—管電流	クリスタル	検出器	X線径路	スリット	測定方法	測定時間	B・L	C・W	備考
Sn	P・N・C	SnL $\alpha_1$	W	50KV-40mA	GRP	P・C	VAC	3S	F・T	40sec	70	300	NBS 1215
	S社 K社	SnK $\alpha$	Au	50KV-40mA	LiF	S・C	VAC	3S	RATIO	8 $\times$ 10 <sup>4</sup>	100	200	
Si	P・N・C	SiK $\alpha$	Cr	50KV-45mA	EDDT	P・C	VAC	3S	F・T	100sec	100	200	Z1・Z2・Z3
	S社 K社	SiK $\alpha$	Cr	60KV-45mA	PET	F-PC	VAC	3S	F・T	200sec	100	200	

表 - 1.1. けい光 X 線分析法による均一度試験結果 (1)

(1)

N841-73-24

分析所	K 社		S 社		P.N.C		K 社		S 社		P.N.C		分光 平均 値	X 線 平均 値	X 線 標 準 偏 差 (σw)	X 線 交 動 係 數 (C.V%)
	分析法	分光	X 線	分光	X 線	分光	X 線	分光	X 線	分光	X 線	分光				
Lot No	ZR 1-1-1	ZR 1-1-2	ZR 1-1-3	ZR 1-1-4	ZR 1-1-5	ZR 1-1-6	ZR 1-1-7	ZR 1-1-8	ZR 1-1-9	ZR 1-1-10	ZR 1-1-11	ZR 1-1-12	Top	Bottom		
Sn %	ZR 1	1.91 1.92	1.80 1.85 1.87	1.81 1.88 1.88	.96 1.96	1.86 1.87 1.86	1.69 1.83 1.83	1.77	1.884	0.041	2.17					
	ZR 2	1.73 1.70	1.60 1.65 1.64	1.45 1.61 1.60	1.68 1.68	1.56 1.62 1.61	1.51 1.59 1.59	1.54	1.643	0.043	2.46					
	ZR 3	1.34 1.34	1.28 1.29 1.28	1.23 1.28 1.29	1.35 1.35	1.25 1.31 1.31	1.21 1.29 1.29	1.25	1.310	0.025	1.96					
	ZR 4	1.10 1.11	1.06 1.08 1.09	1.10 1.06 1.07	1.11 1.11	1.03 1.10 1.11	1.08 1.10 1.10	1.06	1.095	0.016	1.51					
Fe %	ZR 1	0.070 0.071	0.066 0.071 0.070	0.070 0.07 0.07	0.074 0.070	0.066 0.070 0.070	0.064 0.07 0.066	0.066	0.0705	0.0011	1.54					
	ZR 2	0.120 0.122	0.113 0.119 0.119	0.110 0.12 0.12	0.120 0.123	0.109 0.115 0.116	0.120 0.11 0.11	0.115	0.1175	0.0040	3.44					
	ZR 3	0.181 0.179	0.162 0.172 0.172	0.165 0.17 0.17	0.185 0.179	0.162 0.174 0.175	0.168 0.17 0.17	0.163	0.1740	0.0050	2.93					
	ZR 4	0.228 0.230	0.207 0.222 0.223	0.207 0.22 0.22	0.233 0.234	0.205 0.226 0.229	0.219 0.22 0.22	0.028	0.2245	0.0054	2.42					

(2)

分析所	K 社		S 社		P.N.C		K 社		S 社		P.N.C		分光 平均 值	X 線 平 均 值	X 線 標 準 備 差 ( $\sigma_w$ )	X 線 變 動 係 數 (C.V%)
	分光	X 線	分光	X 線	分光	X 線	分光	X 線	分光	X 線	分光	X 線				
Lot No.	ZR1-1-1	ZR1-1-2	ZR1-1-3	ZR1-1-4	ZR1-1-5	ZR1-1-6	ZR1-1-7	ZR1-1-8	ZR1-1-9	ZR1-1-10	ZR1-1-11	ZR1-1-12				
元素	Top											Bottom				
Cr %	ZR 1 1	0.044 0.044	0.041 0.047 0.047 0.044 0.042	0.043 0.04 0.04	0.044 0.044	0.041 0.046 0.046 0.045 0.042	0.043 0.04 0.04	0.044 0.044	0.041 0.046 0.046 0.045 0.042	0.042 0.046 0.046 0.039	0.042 0.04 0.04	0.043 0.0432	0.0026	6.10		
	ZR 1 2	0.075 0.075	0.064 0.076 0.075 0.066 0.074	0.065 0.07 0.073	0.075 0.075	0.060 0.073 0.074 0.066 0.072	0.066 0.07 0.073	0.060 0.073 0.074 0.066 0.072	0.069 0.07 0.07	0.066 0.07 0.07	0.066 0.07 0.07	0.066 0.0731	0.0022	3.12		
	ZR 1 3	0.108 0.108	0.099 0.109 0.109 0.101 0.112	0.102 0.11 0.11 0.101	0.108 0.108	0.120 0.106 0.110 0.101 0.108	0.120 0.11 0.11 0.101	0.120 0.106 0.110 0.101 0.108	0.092 0.11 0.11 0.107	0.092 0.11 0.11 0.107	0.103 0.1090	0.0014	1.34			
	ZR 1 4	0.136 0.134	0.129 0.134 0.140 0.127 0.138	0.124 0.14 0.14 0.123	0.140 0.142	0.125 0.132 0.138 0.125 0.137	0.125 0.132 0.138 0.125 0.137	0.125 0.132 0.138 0.125 0.137	0.124 0.14 0.14 0.121	0.124 0.14 0.14 0.121	0.125 0.1379	0.0029	2.13			
Ni %	ZR 1 1	0.025 0.025	0.024 0.025 0.026 0.025 0.025	0.024 0.03 0.03 0.023	0.025 0.025	0.025 0.025 0.026 0.025 0.025	0.021 0.03 0.03 0.020	0.024 0.0245	0.0022	8.57						
	ZR 1 2	0.053 0.053	0.048 0.050 0.050 0.050 0.049	0.044 0.05 0.05 0.042	0.052 0.053	0.046 0.049 0.050 0.048 0.048	0.034 0.05 0.05 0.034	0.043 0.0505	0.0016	3.17						
	ZR 1 3	0.078 0.079	0.069 0.071 0.072 0.069 0.071	0.058 0.07 0.07 0.059	0.078 0.078	0.068 0.072 0.073 0.068 0.073	0.062 0.07 0.07 0.053	0.062 0.0732	0.0034	4.73						
	ZR 1 4	0.106 0.108	0.090 0.097 0.097 0.078 0.096	0.073 0.10 0.10 0.072	0.107 0.108	0.089 0.096 0.097 0.087 0.095	0.065 0.10 0.10 0.069	0.078 0.1005	0.0047	4.72						

表-1.3. ジルカロイ-2標準試料の偏析調査

(検討試料16個の化学分析値で最少二乗法で求めた)

試料名	元 素	Sn	Fe	Cr	Ni	Cu	Hf	W	Ti	Co	Mn
ZR-1	1-2	1.88	0.079	0.043	0.025	13	105	31	-5	2	10
	1-6	1.92	0.075	0.043	0.024	21	97	25	2	2	10
	1-8	1.93	0.075	0.045	0.024	18	99	23	2	2	11
	1-12	1.88	0.073	0.044	0.025	15	89	15	19	1	10
ZR-2	2-2	1.68	0.119	0.073	0.049	28	133	21	22	6	10
	2-6	1.63	0.115	0.071	0.049	27	141	16	22	5	13
	2-8	1.63	0.120	0.070	0.048	24	129	10	23	5	11
	2-16	1.63	0.117	0.071	0.048	26	135	31	19	5	14
ZR-3	3-2	1.30	0.168	0.105	0.071	47	176	41	42	9	16
	3-6	1.31	0.165	0.103	0.071	42	180	35	38	9	19
	3-8	1.33	0.164	0.105	0.071	48	183	27	41	9	19
	3-16	1.32	0.167	0.107	0.072	44	174	17	45	8	15
ZR-4	4-2	1.08	0.211	0.133	0.098	50	210	80	54	13	21
	4-6	1.08	0.218	0.135	0.097	51	196	72	54	11	19
	4-8	1.10	0.221	0.132	0.098	50	208	73	49	12	21
	4-12	1.13	0.215	0.133	0.097	53	206	71	58	12	22

- Sn, Fe, Ni, Crは%, 他はppm
- Counts数の標準偏差±2σで考えると下記の通りとなり偏析とは考えられない。
- Sn 1.30% の点で1σが0.04%      W 50ppmの点で1σが80ppm
- Fe 0.16%      "      0.02%      Ti 30ppm      "      3.5ppm
- Cr 0.08%      "      0.01%      Co 10ppm      "      0.5ppm
- Ni 0.05%      "      0.0003%      Mn 14ppm      "      0.8ppm
- Cu 30ppm      "      1.5ppm
- Hf 170ppm      "      4.0ppm

(神鋼提出書類)



図-1. けい光X線分析法による均一度試験結果(2)

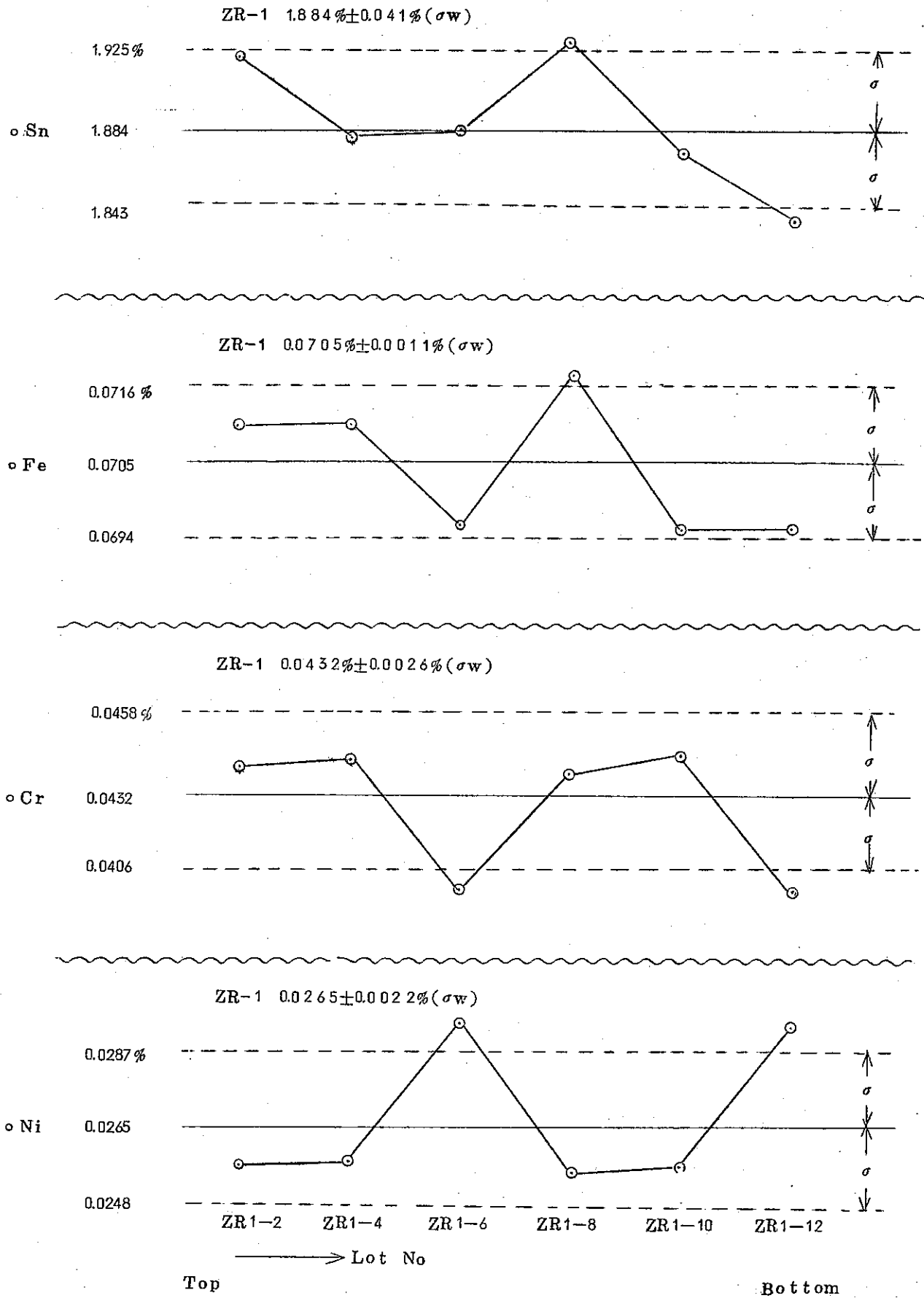


表 - 1 4. 共同分析結果 ( 化学分析 )

試料 番号	元素 試料名	Sn (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Al (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Si (ppm)	Ti (ppm)	Co (ppm)
ZR 1 1	P·N·C	1.87, 1.89	0.072, 0.077	0.046, 0.043	0.021, 0.024	58, 46	16, 15, 15	10, 9	15, 12	5, 5	1, 1
		1.86, 1.91	0.073, 0.077	0.045, 0.044	0.024, 0.024	60, 51	16, 14, 15	10, 9	16, 12	4, 6	1, 2
	S 社	1.88, 1.90	0.076, 0.078	0.043, 0.045	0.024, 0.021	55,	15, 19, 17	10, 13	15	4, 7	<1, 2
		1.88,	0.076, 0.079	0.042, 0.046	0.024, 0.023	51,	15, 18, 18	10,	17	8	<1,
	K 社	1.91,	0.072,	0.041,	0.023,	49,	15, ,16	8, 8	13, 13	3, 5	4,
	1.91,	0.072,	0.041,	0.024,	60,	14, 16	9, 9	12, 14	3, 6	3,	
	平均值	1.89	0.075	0.044	0.023	54	16	10	15	5	2
ZR 1 2	P·N·C	1.65, 1.67	0.117, 0.123	0.074, 0.073	0.053, 0.050	69, 68	28, 27	14, 14	47, 49	22, 23	4, 5
		1.62, 1.66	0.117, 0.122	0.076, 0.076	0.051, 0.051	66, 72	27, 26	14, 14	48, 48	20, 25	4, 5
	S 社	1.69, 1.67	0.118, 0.120	0.075, 0.075	0.048, 0.050	69,	28, 28	14,	49,	20, 20	5, 7
		1.69,	0.117, 0.120	0.076, 0.077	0.048,	60,	28, 29	14,	53,	20, 22	6,
	K 社	1.68,	0.118,	0.069,	0.050,	72,	28,	13, 10	55,	21, 23	6,
	1.67,	0.118,	0.067,	0.050,	69,	31,	13, 12	55,	21, 24	6,	
	平均值	1.67	0.119	0.074	0.050	68	28	13	51	22	5
ZR 1 3	P·N·C	1.29, 1.32	0.172, 0.174	0.109, 0.102	0.074, 0.075	75, 82	44, 44	14, 14	88, 83	48, 40	11, 10
		1.29, 1.33	0.171, 0.175	0.109, 0.105	0.075, 0.074	78, 85	48, 48	14, 14	89, 84	47, 42	12, 8
	S 社	1.33, 1.32	0.166, 0.169	0.100, 0.109	0.069, 0.071	83,	43, 43	18,	83,	35, 37	10, 12
		1.33,	0.164,	0.100,	0.071,	84,	43, 45	17,	83,	37, 37	11,
	K 社	1.31,	0.172,	0.102,	0.074,	72,	42,	17, 16	86,	41, 41	9,
	1.31,	0.173,	0.103,	0.073,	85,	43,	17, 15	87,	42, 42	10,	
	平均值	1.31	0.171	0.104	0.073	81	44	16	85	41	10
ZR 1 4	P·N·C	1.08, 1.09	0.216, 0.215	0.136, 0.134	0.098, 0.095	100, 103	57, 51	22, 20	124, 121	55, 61	15, 14
		1.11, 1.08	0.218, 0.214	0.137, 0.133	0.099, 0.095	105, 125	52, 51	22, 19	126, 115	57, 62	15, 13
	S 社	1.10, 1.09	0.210, 0.211	0.137, 0.134	0.094, 0.092	101,	51, 53	21,	108,	51, 51	15, 17
		1.10,	0.210,	0.141,	0.095, 0.092	96,	51, 53	21,	118,	54, 52	16,
	K 社	1.09,	0.213,	0.126,	0.095,	105,	52,	22, 26	119,	61, 55	16,
	1.04,	0.215,	0.128,	0.097,	93,	50,	21, 22	121,	61, 56	15,	
	平均值	1.09	0.214	0.134	0.095	104	52	22	119	56	15

表-15. 分析方法による分析値の比較

試料番号	元素分析所方法		Sn (%)			Fe (%)			Cr (%)			Ni (%)			Al (ppm)		
	化学	発光	X線	化学	発光	X線	化学	発光	X線	化学	発光	X線	化学	発光	X線	化学	発光
Z R 1 1	動燃	1.87	1.75	1.86	0.073	0.066	0.070	0.046	0.042	0.040	0.023	0.022	0.030	59	37	55	
	S社	1.88	1.80	1.87	0.076	0.067	0.070	0.043	0.043	0.045	0.024	0.025	0.026	53	49	49	
	K社	1.91		1.94	0.072		0.072	0.041		0.044	0.024		0.025	55	50		
Z R 1 2	動燃	1.64	1.52	1.60	0.117	0.118	0.120	0.075	0.068	0.070	0.052	0.038	0.050	68	53	61	
	S社	1.69	1.57	1.65	0.118	0.112	0.117	0.076	0.064	0.074	0.048	0.048	0.050	65	61	64	
	K社	1.68		1.70	0.118		0.121	0.068		0.075	0.050		0.053	71	68		
Z R 1 3	動燃	1.29	1.23	1.29	0.172	0.164	0.170	0.109	0.101	0.100	0.075	0.054	0.070	77	75	88	
	S社	1.33	1.27	1.30	0.165	0.163	0.172	0.100	0.105	0.109	0.070	0.069	0.072	84	76	81	
	K社	1.31		1.35	0.173		0.181	0.103		0.108	0.074		0.078	79	82		
Z R 1 4	動燃	1.10	1.07	1.08	0.217	0.212	0.220	0.137	0.123	0.140	0.099	0.069	0.100	103	90	99	
	S社	1.10	1.06	1.10	0.210	0.204	0.223	0.139	0.127	0.136	0.095	0.086	0.097	99	93	96	
	K社	1.07		1.11	0.214		0.232	0.128		0.138	0.096		0.107	99	89		
試料番号	元素分析所方法		Cu (ppm)			Mn (ppm)			Si (ppm)			Ti (ppm)			Co (ppm)		
	化学	発光	X線	化学	発光	X線	化学	発光	X線	化学	発光	X線	化学	発光	X線	化学	発光
Z R 1 1	動燃	16	16	14	10		14	16	14	20	5	5	6	1			
	S社	15	29	19	10		8	16	8	8	6	12	8	2			
	K社	15	22	28	9			13			4	<10	15	4	<20	<5	
Z R 1 2	動燃	28	25	20	14		16	48	56	58	22	17	22	5			
	S社	28	30	29	14		9	51	43	41	21	27	25	6			
	K社	29	33	35	13			56			22	18	28	6	<20	6	
Z R 1 3	動燃	46	43	44	14		19	89	82	98	44	31	39	11			
	S社	43	41	47	18		16	83	77	76	37	40	41	11			
	K社	44	51	46	17			88			42	45	43	10	<20	12	
Z R 1 4	動燃	54	53	53	22		23	125	115	125	59	44	58	15			
	S社	51	49	54	21		22	113	108	102	52	57	57	16			
	K社	53	73	67	22			122			58	64	60	16	<20	19	

表-16. ジルカロイ-2 標準試料  
表示値

1973年3月24日

三社分析技術研究会

Sample Element	ZR-1	ZR-2	ZR-3	ZR-4
Sn	1.89	1.67	1.31	1.09
Fe	0.075	0.119	0.171	0.214
Cr	0.044	0.074	0.104	0.134
Ni	0.023	0.050	0.073	0.095
Al	54	68	81	104
Cu	16	28	44	52
Mn	10	13	16	22
Si	(15)	51	85	119
Ti	(5)	22	41	56
Co	(2)	5	10	15

単位：Sn, Fe, Cr, Niは%, 他はppm

( ): 参考値

#### 4-1 けい螢X線分析法 (Sn, Fe, Ni, Cr, Cu, Ti, Hf, Nb, Al, Si, Co, Mn) (直接法)

##### (1) 要 旨

調製した試料にX線を照射して元素を励起し、発生した分析元素のけい光X線を分光結晶で分光して検出器に導き、その強度を測定し、あらかじめ標準試料で作成しておいた、検量線を用いて分析元素の含有率を求める。

##### (2) 適用範囲

この方法は、ジルコニウム合金中のスズ・ニッケル・クロム・銅・チタン・ハフニウム・ニオブ・アルミニウム・マンガンの分析に適用し、その定量範囲は表-17に示すとおりである。

表-17 各元素とその定量範囲

元 素	定量範囲 (%)
Sn	0.02 ~ 3
Fe	0.05 ~ 0.3
Ni	0.001 ~ 0.2
Cr	0.01 ~ 0.2
Cu	0.001 ~ 0.015
Ti	0.001 ~ 0.02
Hf	0.005 ~ 0.025
Nb	0.1 ~ 5
Al	0.005 ~ 0.015
Si	
Co	
Mn	0.0005 ~ 0.003

##### (3) 標準試料

標準試料は分析対象元素を適当量含有し、化学分析法によって、その含有率の決定された試料系列を用いる。

標準試料系列の組成を表-18に示す。

表-18 ジルカロイ標準試料

表示値

試料	%					P.P.m										
	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	Al	B	Co	Cu	Hf	Mn	Mo	Si	Ti	U	W
JAERI-Z1	2.13	0.073	0.150	0.021		42	0.3		51	71			20	33		
Z2	1.54	0.151	0.110	0.058		174	3.1	206	393	244		90	165	187	13	92
Z3	0.87	0.209	0.055	0.115		92	1.1	83	38	144		32	62	88	3.9	45
Z4		0.088			3.95											
Z5		0.146			2.63											
Z6		0.153			1.69											
Z7		0.289			1.38											
NBS -1213	1.76	0.068	0.052	0.018		(50)			22	88	(6)		(30)	(33)	2	
-1214	1.60	0.067	0.108	0.051					55	195	38	30	(120)	(50)	45	40
-1215	0.95	0.259	0.190	0.097					140	462		100	(350)		9	
ZR - 1	1.89	0.075	0.044	0.023		54		(2)	16		10	(100)	(15)	(5)		
- 2	1.67	0.119	0.074	0.050		68		5	28		13		51	22		
- 3	1.31	0.171	0.104	0.073		81		10	44		16		85	41		
- 4	1.09	0.214	0.134	0.095		104		15	52		22		119	56		
NZ - 1	4.0	0.077	1.37	5	2.63	51			11		16			5		
- 2	2.6	0.115	1.85	3.2	2.66	64			41		19			16		
- 3	5.3	0.146	2.28	5.6	2.62	72			52		18			31		
- 4	10.2	0.176	2.78	8.0	2.62	84			70		21			59		

## (4) 装置

1) 理学電気 model cat №3134

2) 回転研摩機(笠井商工製)

## (5) 分析条件

本法における分析条件を表-19に示す。

表-19 各元素の分析条件

元 素	Sn	Fe	Ni	Cr	Cu	Ti	Hf	Nb	Al	Mn	Si	Co	
スペクトル線	SnL $\alpha$ 1	FeK $\alpha$	NiK $\alpha$	CrK $\alpha$	CuK $\alpha$	TiK $\alpha$	HfL $\beta$ 1	NbK $\beta$ 1	AlK $\alpha$	MnK $\alpha$	SiK $\alpha$	CoK $\alpha$	
X線管	W	W	W	W	W	Cr	Au	W	Cr	W	Cr	W	
管電圧-管電流	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	55-45	50-40	50-40	55-45	55-45	55-45	50-40	
分光結晶	GRH	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	EDDT	LiF	EDDT	LiF	
検出器	P.C	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C	P.C	S.C	P.C	S.C	
X線径路	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC		
スリット	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	
P.H.A	B.L	70	100	70	70	100	90	100	100	100	70	100	90
	C.W	300	300	300	300	300	250	200	200	200	300	200	250
測定時間	40sec	40sec	40sec	40sec	40sec	80sec	80sec	40sec	100sec	40sec	100sec		
スケラー	x4	x1	x2	x1	x1	x1	x2	x8	x1	x1	x1		
マスク	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ni	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	

## (6) 操 作

操 作 手 順	備 考
1) 使用X線管を装置にセットし、スイッチを入れる。 2) 分析試料および標準試料のX線照射面を、研磨により平滑にする。 3) 分析条件および装置操作手順に従って p. H. A. の条件設定を行なう。 4) 分析目的元素のボタンを押し、分光系の条件を設定する。 5) 試料室に標準試料をセットする。 6) スタートボタンと押す。 7) 全試料の測定が終了後、ストップボタンを押す。 8) 分析試料を入れ換えて操作5)~7)をくりかえす。 9) 全試料の測定が終了したら、装置を次の測定条件に戻しておく。 10) 検量線を作成し試料含有率を求める。	1) ウォーミング・アップを30分間以上行なう。 2) 回転速度300回/分・耐水研磨紙グリット320で行さう。 4) Slow Scan Speed をAutoにする。

## (7) 解 説

## 1) 本法は

(1) JAERI-4050 p.154

(2) 蛍光X線分析方法の研究(住友金属工業)を参考にして作成した。

## 2) 下記の各項は絶対にしないこと。

(1) X線を放射したままで、X線管の抜き差しをしない。(一次X線に被曝する。)

(2) X線管に電圧をかけたままで、高圧ケーブル(X線管ケーブル)を抜き差ししないこと。

(3) 試料室の奥(分光室側)に手をさしこまないこと。(試料室の奥は、X線管から一次X線が放射されている。)

(4) X線管シャッターを閉じずに、X線管側のソーラスリットの脱着をしないこと。(ソーラスリットのとおりは、一次X線が放射されている。)

(5) 計数管用高圧回路に触れないこと。

## 3) 検量線の一例を図2.3に示す。



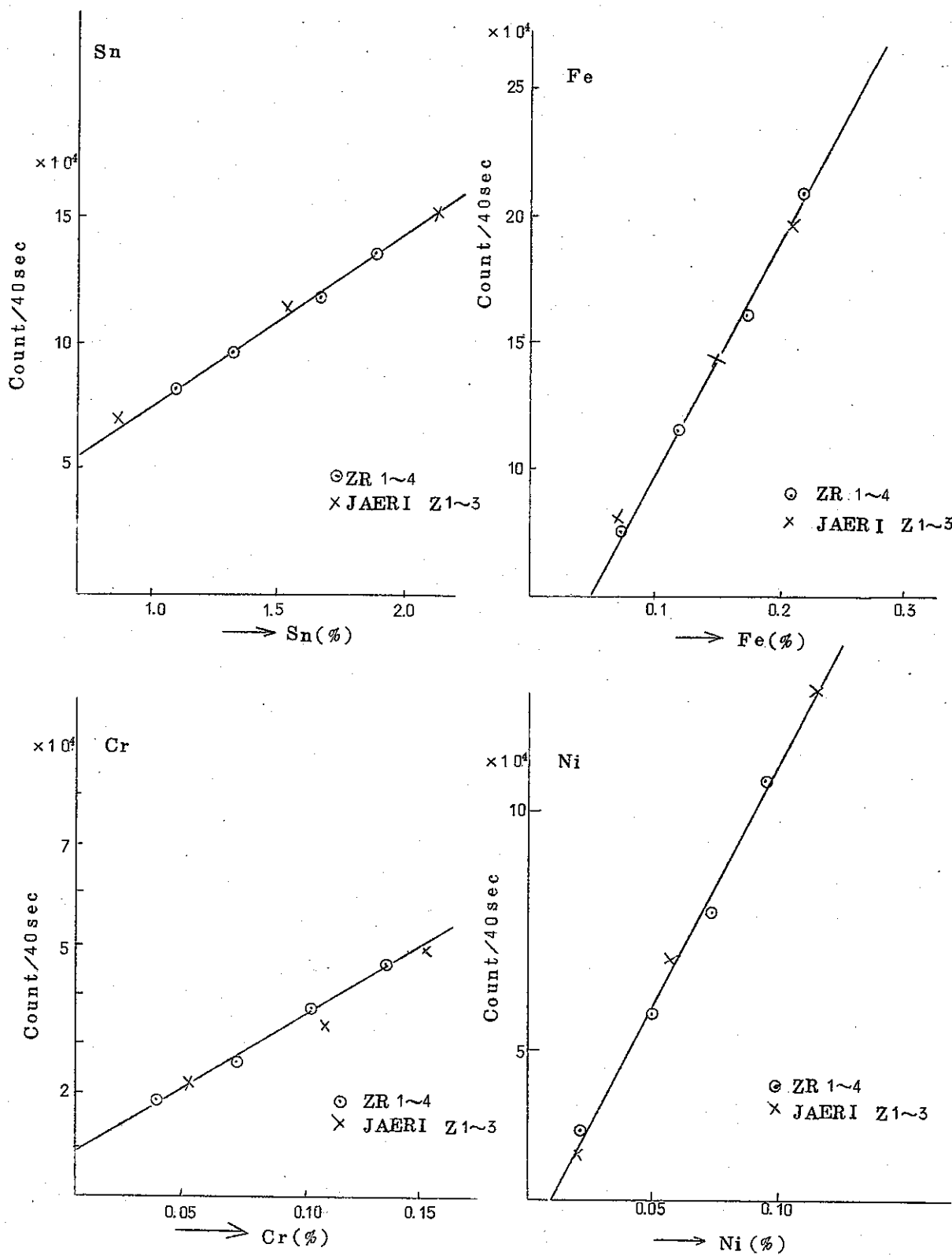


图-2. 檢量線 ( 螢光 X 線分析 )

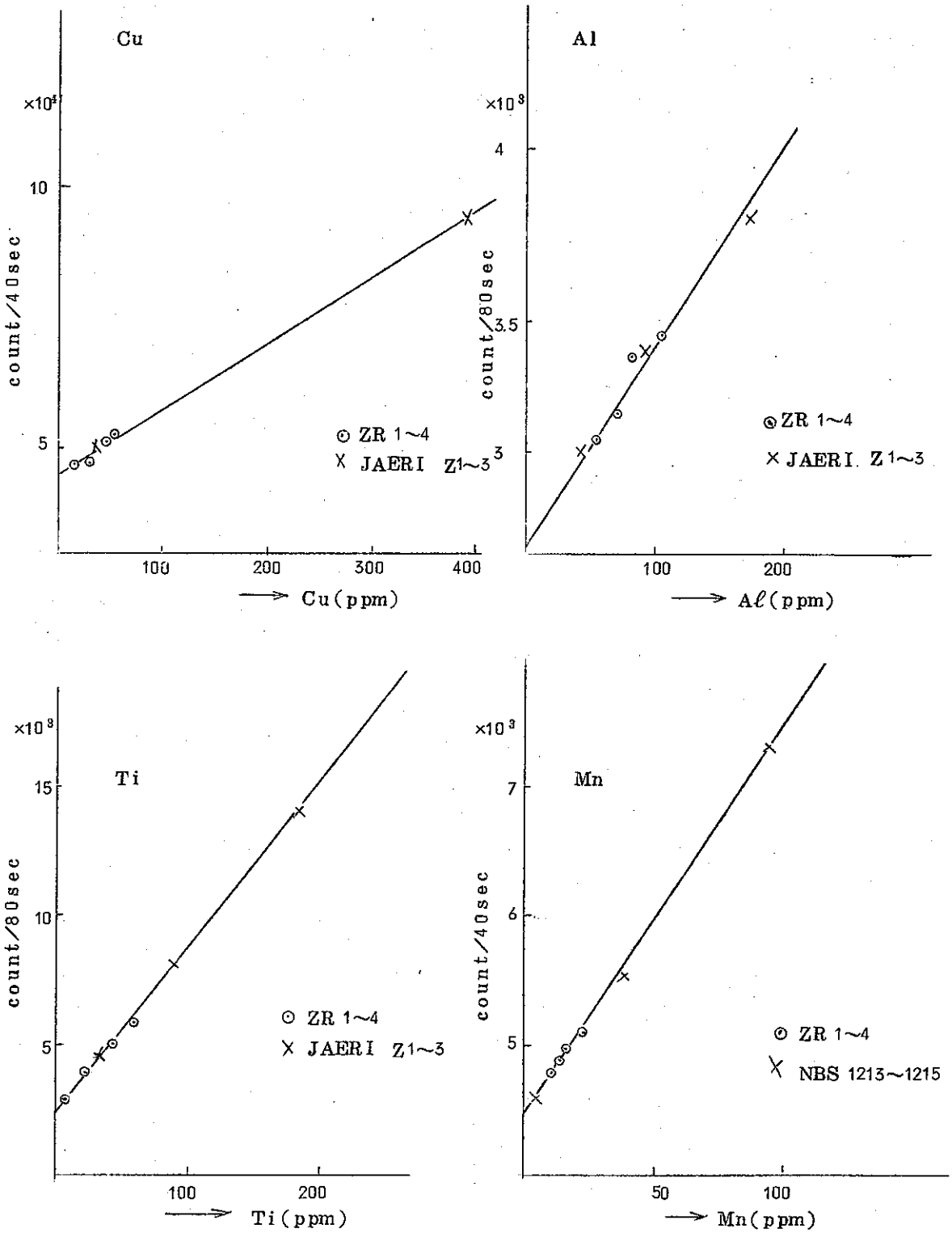


図-3. 検量線(蛍光X線分析)

4-2 発光分光分析法 (多成分同時分析)

(低電圧スパーク「L.V.S」法)

(1) 要 旨

試料ディスクを研磨し平坦にしたのちガス平面試料台を用いアルゴンガス雰囲気中で低電圧スパークにより励起発光させてスペクトル写真を撮影し、不純物元素と内部標準元素のスペクトル線強度比を測定して標準試料により作成した検量線を用いて各元素を定量する。

(2) 適用範囲

本法で分析される元素、濃度範囲および分析線を表-20に示す。

表-20 分析線と適用範囲

S n	*	2 6 6 1.2 5	6 0 0 ~ 2 5 0 0 0
	*	3 0 3 4.1 2	
F e		2 5 9 9.4	5 0 0 ~ 2 5 0 0
C r		2 6 7 7.1 6	1 0 0 ~ 2 0 0 0
N i		3 0 5 0.8 2	1 0 ~ 1 5 0 0
T i		3 3 6 1.2 6	1 0 ~ 3 0 0
	*	3 3 4 9.0	
C u		3 2 4 7.5 4	1 0 ~ 5 0 0
H f		2 6 4 1.4	5 0 ~ 3 0 0
A l		3 0 9 2.7 1	2 0 ~ 3 0 0
		3 9 4 4.0 3	
M n		2 9 3 9.3	1 0 ~ 1 0 0
B		2 4 9 7.7	0.1 ~ 5
C o		3 4 5 3.5	5 0 ~ 3 0 0
S i		2 5 1 6.1	1 0 ~ 3 0 0
N b		2 7 6 2.4 9	1 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0
		2 6 2 6.9 7	
		3 0 8 4.5	
Z r		4 0 1 6.5	

\*印 Z r-N b の場合は N b が重なり不可能

(3) 試料および装置

(1) ジルコニウム標準試料(表-18)

JAERI-Z1~Z2(Zircaloy-2), Z4~Z7(Zr-Nb)

NBS 1231-1215(Zircaloy-2)

NZ 1~4 (2.5%Zr-Nb)

ZR 1~4 (Zircaloy-2)

(2) Arガス

(3) Ag棒 6mmφ 先端90°円錐

(4) アルコール

(5) エーテル

(6) 研磨布  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  180

(7) Jaco 3.4mエバート型分光器

(8) 島津製マイクロホトメータ

(9) ガス雰囲気気平面試料台

(10) 研磨機

(4) 操 作

操 作 手 順	備 考
<p>(1) 試料ディスクを研磨機で研磨平坦にしたのち、水→アルコール→エーテルの手順で洗う。</p>	<p>1) 研磨布は分析成分によって使いわけ Alを定量する場合はSiO<sub>2</sub> Siを定量する場合はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の180番研磨布を使用する。</p>
<p>(2) 表-21の分析条件により励起発光させてスペクトル写真を撮影する。</p>	
<p>(3) マイクロホトメータにより各不純物の分析線および内部標準線の透過率を測定する。</p>	<p>2) 分析線は表-20に示す。</p>
<p>(4) 二段法-ザイデル変換により乾板校正を行う。</p>	
<p>(5) 各不純物および内部標準分析線の透過率を相対強度に変換し内部標準に対して各不純物の強度の比を求める。</p>	<p>5) <math>I - I_B = I_S</math> (強度) <math>I_S / I_I</math> (強度比)</p>
<p>(6) 同時に発光, 測定して作成した検量線より各不純物を定量する。</p>	

表-21 分析条件

Jaco 3.4mエバート型分光分析装置			
回析格子	30,000本/インチ	$2.5 \frac{\text{Å}}{\text{mm}}$	3,000 Å
フィルター	100-15.8%		
スリット	15 $\mu$		
マスク	№2		
ブレードアングル	9.80°		
電極間隙	2mm		
Ar流量	15 $\ell$ /min		
置換時間	10 sec		
対極	Ag棒 6mm $\phi$ 先端90°円錐		
乾板	Kodak SA-1		
現像液・時間	D-19 4min		
鳥津製モジュラーソース (LVS+HVS)			
電圧	960Vピーク		
予備放電	10 sec		
露光時間	60 sec		
インダクタンス	50 $\mu$ H		
キャパシタンス	10 $\mu$ H		
抵抗	15 $\Omega$		

## (7) 検量線の作り方

標準試料を操作手順 1) ~ 5) に従って励起発光させ両対数方眼紙のたて軸に強度比, 横軸に各不純物元素の含有量を取り検量線とする。

## (8) 解 説

本法は

- 1) 試料デスクの研磨においては, 試料面を平坦かつ均一にすることが肝要で研磨布は分析成分により,  $Al_2O_3$  研磨布の 180 番を使用する。
- 2) 分析中对極である Ag 電極の取りかえは, 10 ~ 20 回の放電後, 旋盤で十分な注意をはらいながら, 表面をなめらかに 90° 円錐に仕上げる。
- 3) 検量線の一例を図-4, 5 に示す。

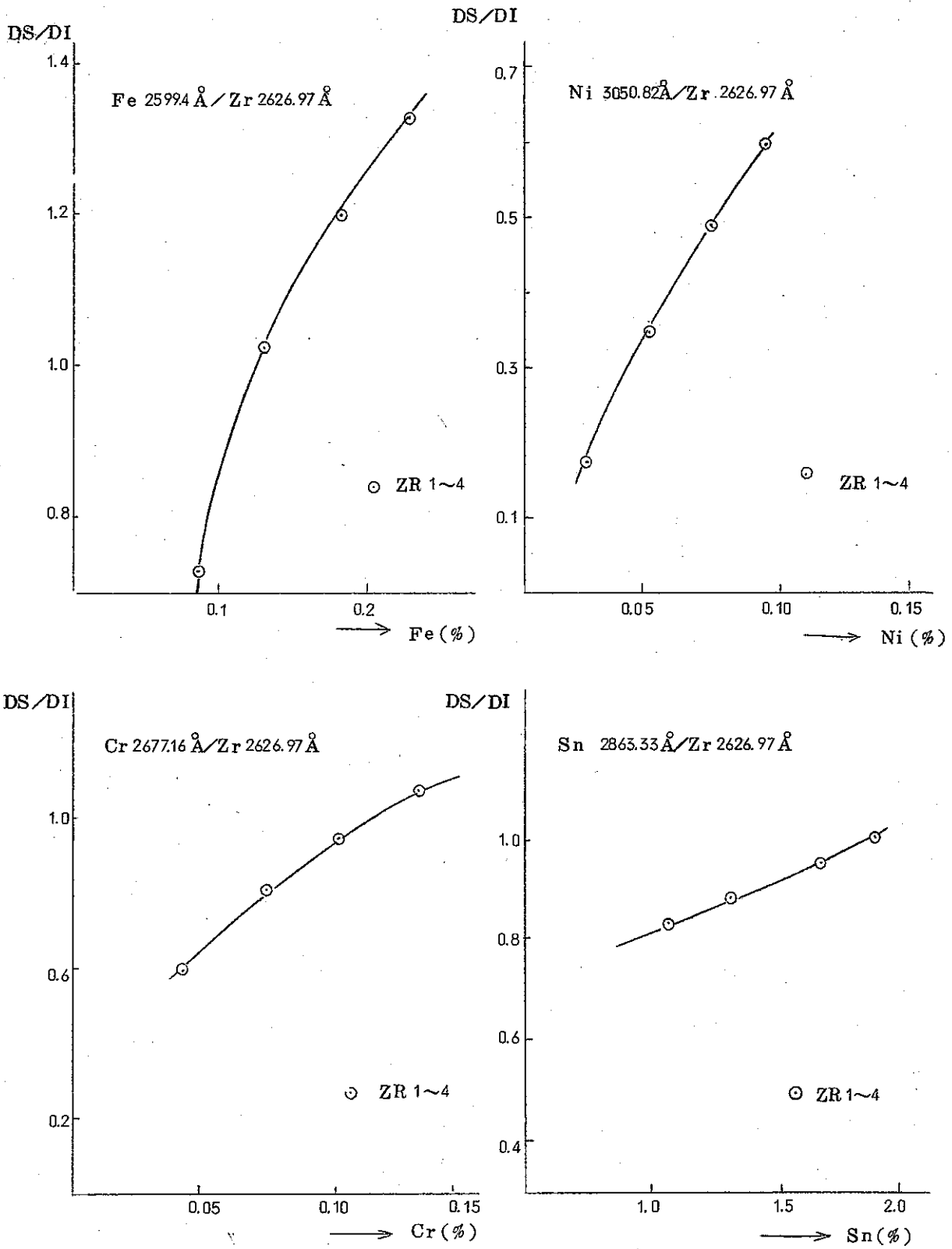


图-4. 檢量線 ( 発光分光分析 )

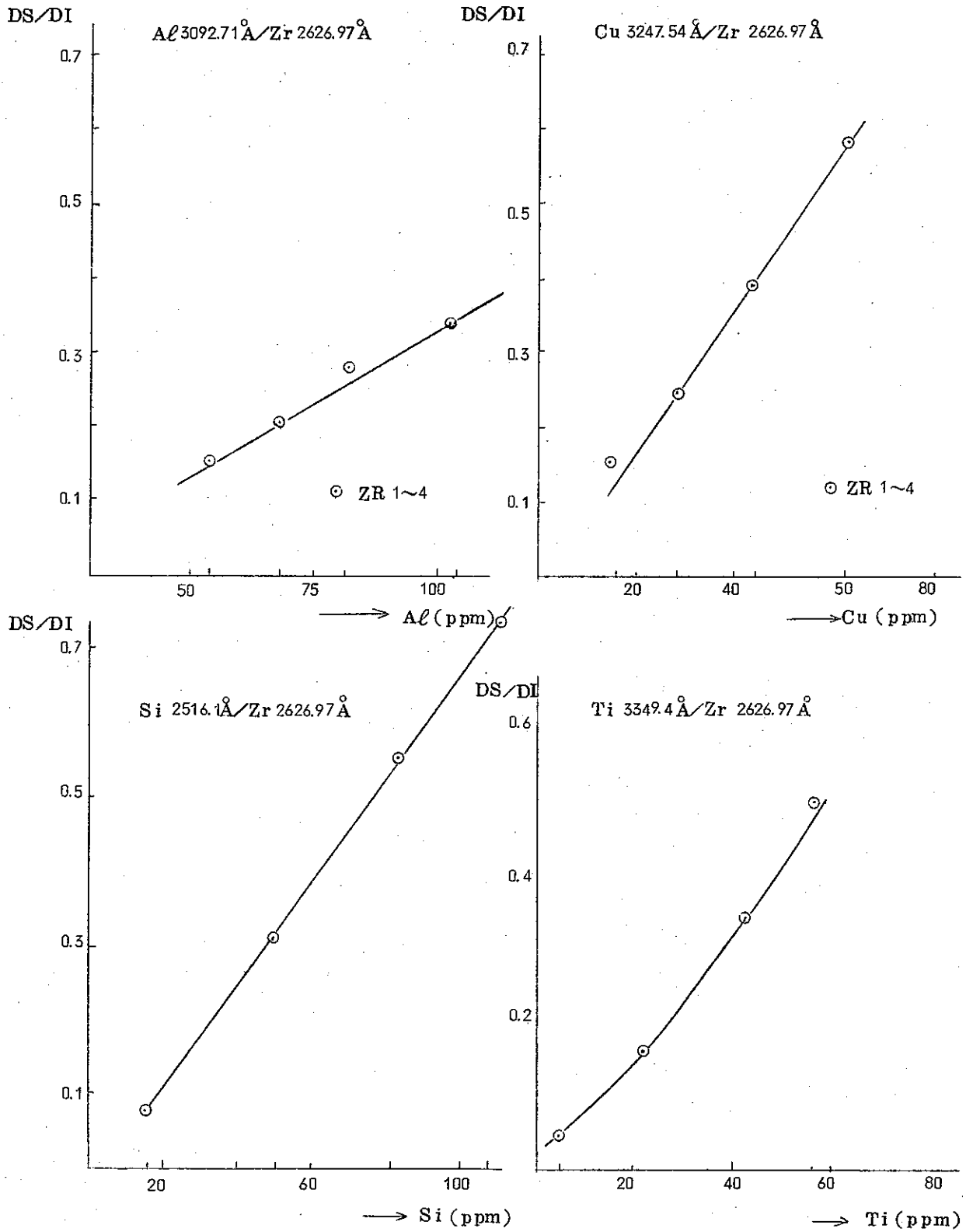


図-5. 検量線 (発光分光分析)

### 4.3 分析結果

表示値の決定したジルカロイ-2標準試料を用い、4.1 蛍光X線分析法、4.2 発光分光分析法の操作手順に従って、JAERI Z1~3, NBS 1213~1215 標準試料を逆に分析した。その結果を表-25, 26, 27, 28に示したが、この結果は分析方法の検討を兼ねて行なったもので、検量線の測定範囲外の濃度もあり、この結果を基にしてさらに測定条件、発光条件などの検討を重ねている。

### 5. 結 語

機器分析への適用の項で述べたように、JAERI-Z系列、N.B.Sの標準試料を、製作したジルカロイ-2標準試料を用いて分析し、間接的に比較しても極めて良く一致している。また、当初目標とした不純物元素も段階的に配合しており、満足できる結果を得ることができた。今後は、この標準試料を活用するため、さらに分析条件の検討を進めると同時に、実試料を適用するときの、分析試料の調整方法について特に研究を進めることが最も大きな課題であろう。

終わりに標準試料の製作、表示値決定について御協力をいただいた住友金属工業(株)中央研究所ならびに(株)神戸製鋼所中央技術研究所の関係者各位に厚く感謝の意を表します。

### 6. 参考文献

- 1) PNC 技術レポート; "ジルコニウム合金の分析(2)-2.5% Nb-Zr合金の標準試料の製作と迅速機器分析の検討。(印刷中)。
- 2) JAERI-4050(1969), "ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析"。
- 3) PNC 技術レポート, N-841-72-21, "ジルコニウム合金の標準分析法"。
- 4) 佐藤, 辻, 和地, 鈴木, 第20年会分析化学会講演予稿集(1972)。
- 5) 堤, 大内, 鈴木, 岡本PNC技術レポートN-841-73-16ジルコニウム合金の分析(I),



表-25. ZRを標準試料としたときの分析結果 (ZR1~4)

Standard	Element	Sn 表示値	分 光		X 線		Fe 表示値	分 光		X 線		Cr 表示値	分 光		X 線	
			1-6	1-12	1-6	1-12		1-6	1-12	1-6	1-12		1-6	1-12	1-6	1-12
Z 1 1	P・N・C		1.92	1.92	2.13	2.20		0.087	0.086	0.078	0.078	0.	0.150	0.135	0.144	0.142
			2.10	2.11	2.13	2.20		0.094	0.093	0.078	0.078		0.161	0.150	0.144	0.142
	S 社		2.20		2.17			0.084		0.080			0.144		0.143	
			2.20					0.084					0.144			
K 社				2.16	2.23				0.081	0.081				0.143	0.143	
				2.16	2.23				0.085	0.084				0.142	0.142	
Av	2.13					0.073					0.150					
Z 1 2	P・N・C		1.40	1.35	1.55	1.56		0.166	0.162	0.148	0.148		0.108	0.101	0.096	0.094
			1.47	1.42	1.55	1.56		0.165	0.162	0.148	0.148		0.104	0.098	0.096	0.094
	S 社		1.55		1.52			0.148		0.148			0.097		0.096	
			1.50					0.149					0.100			
K 社				1.52	1.52				0.149	0.149				0.095	0.094	
				1.57	1.58				0.150	0.150				0.112	0.112	
Av	1.54					0.151					0.110					
Z 1 3	P・N・C		0.76	0.68	0.89	0.86		0.200	0.195	0.206	0.206		0.060	0.058	0.054	0.054
			0.78	0.70	0.89	0.86		0.200	0.195	0.206	0.206		0.062	0.060	0.054	0.054
	S 社				0.85			0.196		0.204			0.058		0.057	
								0.198					0.063			
K 社				0.89	0.82				0.203	0.204				0.056	0.055	
				0.89	0.82				0.213	0.214				0.048	0.046	
Av	0.87					0.209					0.055					
NBS-1213	P・N・C		1.49	1.46	1.77	1.80		0.084	0.082	0.075	0.075		0.054	0.052	0.048	0.049
			1.49	1.46	1.77	1.80		0.085	0.084	0.075	0.075		0.054	0.052	0.048	0.049
	S 社				1.79					0.077					0.048	
	K 社															
Av	1.76					0.068					0.052					
NBS-1214	P・N・C		1.32	1.29	1.60	1.62		0.085	0.084	0.074	0.073		0.108	0.102	0.100	0.099
			1.34	1.30	1.60	1.62		0.086	0.085	0.074	0.073		0.108	0.101	0.100	0.099
	S 社				1.61					0.075					0.100	
	K 社													0.101	0.101	
Av	1.60					0.067					0.108					

N841-73-24

Element Standard		S n 表示値	分 光		X 線		F e 表示値	分 光		X 線		C r 表示値	分 光		X 線	
			1-6	1-12	1-6	1-12		1-6	1-12	1-6	1-12		1-6	1-12		
NES-1215	P · N · C		0.77 0.75	0.69 0.67	0.96 0.96	0.94 0.94		0.270 0.270	0.263 0.263	0.241 0.241	0.241 0.241		0.176 0.180	0.160 0.161	0.180 0.180	0.176 0.176
	S 社				0.92										0.186	
	K 社															0.174 0.176
	Av	0.95					0.259					0.190				
NZ 1 1	P · N · C							0.084 0.079	0.083 0.078	0.081 0.081	0.082 0.082		104 99	97 92	109 107	109 105
	S 社							0.088 0.091		0.083					130	
	K 社														158	132
	Av	4					0.077					137				
NZ 1 2	P · N · C							0.119 0.120	0.118 0.119				156 152	146 143	157 160	160 162
	S 社							0.128 0.130		0.119					180	
	K 社														203	178
	Av	26					0.115					185				
NZ 1 3	P · N · C							0.157 0.157	0.157 0.156	0.146 0.146	0.147 0.147		206 204	196 192	191 193	196 198
	S 社							0.153 0.156		0.145			0.028		220	
	K 社														251	228
	Av	53					0.146					228				
NZ 1 4	P · N · C							0.176 0.179	0.176 0.177	0.175 0.175	0.177 0.177		250 260	240 248	267 260	261 257
	S 社							0.178 0.176		0.175			310 320		270	
	K 社														300	
	Av						0.176					278				

表-26. ZRを標準試料としたときの分析結果 (ZR1~4)

Element Standard		Ni	分 光		X 線		A $\rho$	分 光		X 線		Cu	分 光		X 線	
		表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	1-6	1-12	1-6	1-12
Z 1 1	P.N.C		0.024 0.024	0.021 0.021	0.018 0.018	0.019 0.019		50 52	44 47	48 49	49 50		52 55	51 54	46 46	45 45
	S 社		0.024 0.025		0.019			47 48		50			47 49		42	
	K 社				0.019 0.019	0.020 0.020		30.36 47.49	34.38 43.46				54.55 51.54	54.57 47.50	50 48	48 47
	Av	0.021					42					51				
Z 1 2	P.N.C		0.064 0.068	0.062 0.065	0.062 0.062	0.060 0.060		171 190	210 240							350 352
	S 社		0.064 0.067		0.061			160 165								
	K 社				0.061 0.058	0.061 0.058		170.171 137.126	135.160 156.202				310.360 380.420	310.370 280.320	402	340 429
	Av	0.058					174					393				
Z 1 3	P.N.C		0.110 0.114	0.110 0.114	0.122 0.122	0.117 0.117		101 99	106 104	86 86	88 88		40 42	40 41	46 47	48 48
	S 社		0.114 0.120		0.116			85 93		103			34 39		41	
	K 社				0.116 0.116	0.116 0.116		85.86 79.80	86.87 82.84				36.37 38.42	37.38 38.42	44 40	43 40
	Av	0.115					92					38				
NBS-1213	P.N.C		0.020 0.020	0.018 0.018	0.017 0.017	0.017 0.017		61 59	56 54	60 62	61 62		22 20	21 20	21 23	22 22
	S 社				0.017											
	K 社												19 21	21 22		
	Av	0.018										22				
NBS-1214	P.N.C		0.054 0.054	0.052 0.051	0.047 0.047	0.049 0.049		135 147	109 108	157 161	111 110		52 53	51 52	56 58	58 60
	S 社				0.048										50	
	K 社				0.049	0.050							57 63	51 56		
	Av	0.051										55				

(2)

N 84 1-73-24

Standard		Element	Ni				Al				Cu					
		表示値	分 光		X 線		表示値	分 光		X 線		表示値	分 光		X 線	
			1-6	1-12	1-6	1-12	1-6	1-12	1-6	1-12	1-6	1-12	1-6	1-12	1-6	1-12
NBS-1215	P.N.C		0.097	0.096	0.089	0.093		250	300	157	166				128	142
			0.098	0.097	0.089	0.093		250	300	161	162				128	142
	S 社				0.094										140	
	K 社				0.093	0.093							165	123	155	136
	Av	0.097										140				
NZ 1 1	P.N.C						62	57	60	61				16	14	
							61	56	64	59				17	16	
	S 社				<0.001		61		65							
	K 社				-15	-10										
	Av	5					57					11				
NZ 1 2	P.N.C				5	17	66	62	66	67				49	50	
					6	17	68	64	67	68				49	51	
	S 社						67		71					42		
	K 社				13	19								32	34	
	Av	32					64					41				
NZ 1 3	P.N.C				32	43	77	75	68	64				57	60	
					32	43	76	62	69	69				58	60	
	S 社				50		75		78					52		
	K 社				37	44										
	Av	56					72					52				
NZ 1 4	P.N.C		82	79	55	65	79	76	75	76				77	77	
			80	77	57	65	79	76	76	77				78	80	
	S 社				70		78		86					77		
	K 社				70	75								75	69	
	Av	80					84					78				

表-27 ZRを標準試料としたときの分析結果(ZR1~4)

Standard	Element	Mn	分 光		X 線		Si	分 光		X 線		Ti	分 光		X 線	
		表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	1-6	1-12	1-6	1-12
Z 1 1	P.N.C				6 7	7 8		23 21	20 19				38 37	39 38	30 30	31 32
	S 社				4			29 31		15			38.5 37.5		32	
	K 社				8 6	8 5		17.23 14.17	19.25 15.19				33.34 33.34	33.33 34.35	36 40	29 34
	Av						20					33				
Z 1 2	P.N.C							190 200	171 183						205 207	204 204
	S 社				< 1					157					198	
	K 社				1 - 1	0 - 2							182.185 186.188	186.188 175.176	205 228	212 237
	Av						165					187				
Z 1 3	P.N.C							69 70	58 59				79 80	79 79	93 94	91 92
	S 社				< 1			71 79		64					93	
	K 社				0 1	- 1 0							85.85 85.86	86.86 94.95	92	90
	Av						62					88				
NBS-1213	P.N.C				1 3	1 < 1		29 29	25 25				39 37	40 38	31 32	33 34
	S 社															
	K 社												36 33	37 33		
	Av	(6)					(30)					(33)				
NBS-1214	P.N.C				42 42	46 46		142 146	125 127				54 56	54 56	49 50	51 52
	S 社															
	K 社												48 53	48 53		
	Av	38					(120)					(50)				

N841-73-24

Standard \ Element		Mn	分 光		X 線		Si	分 光		X 線		Ti	分 光		X 線	
		表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	1-6	1-12	1-6	1-12
NBS-1215	P.N.C				102 103	120 121		310 340	330 365				107 105	109 107	181 182	177 178
	S 社															
	K 社												168 170	153 154		
	Av						(350)									
NZ 1 1	P.N.C				5 7			19 22	17 20						5 5	5 6
	S 社				10			25 30		63					12	
	K 社															12
	Av	16									5					
NZ 1 2	P.N.C				10 11	7 8		23 20	21 18						14 14	16 18
	S 社				14			44 44		24					25	
	K 社														29	23
	Av	19									16					
NZ 1 3	P.N.C				8 9	4 5		23 26	21 23						34 35	33 34
	S 社				13			44 49		32						
	K 社															
	Av	18									31					
NZ 1 4	P.N.C				12 13	10 14		24 23	22 21						66 67	63 64
	S 社				16			46 50		46						
	K 社															
	Av	21									59					

表-28 ZRを標準試料としたときの分析結果(ZR1~4)

S standard		Element	Co	分 光		X 線		W	分 光		X 線		Hf	分 光		X 線	
		表示値	表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	Z-1~3	Z-1~3	1213~1215	
Z 1 1	P·N·C									1 4	1 4						
	S 社					< 1											
	K 社					0 2	0 2				13 -2	19 7		62·68 79·72	64·66 79·72	73 70	84 82
	Av												71				
Z 1 2	P·N·C									87 94	90 92						
	S 社																
	K 社					172 168	156 152			103 123	97 117		235·220 225·230	218·233 213·220	233 249	225 238	
	Av	206						92					244				
Z 1 3	P·N·C									44 46	44 45						
	S 社																
	K 社					73 71	67 65						137 130	133 125	154 161	155 161	
	Av	83						45					144				
NBS-1213	P·N·C									8 10	7 8		82 86				
	S 社					< 1											
	K 社												75 76	779 79			
	Av																
NBS-1214	P·N·C									28 29	28 31		172 177				
	S 社					11											
	K 社												183 172	168 176			
	Av																

Standard \ Element		Co	分 光		X 線		W	分 光		X 線		Hf	分 光		X 線	
		表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	1-6	1-12	1-6	1-12	表示値	Z-1~3		Z-1~3, 1231~1215	
NBS-1215	P·N·C												400 480			
	S 社															
	K 社												485 450	440 415		
	Av															
NZ 1 1	P·N·C								8 9	7 8			54 51		68 69 70	
	S 社				1											
	K 社												50 61	48 56	94	102
	Av															
NZ 1 2	P·N·C								10 12	10 12			104 112		126 127 118	
	S 社				2											
	K 社												96 85	100 91	125	130
	Av															
NZ 1 3	P·N·C								3 3	2 2			145 147		153 155 149	
	S 社				2											
	K 社												135 130	129 142	157	158
	Av															
NZ 1 4	P·N·C								13 16	14 15			184 196		205 206 207	
	S 社				3											
	K 社												179 185	175 172	212	206
	Av															