SN841-76-04

（配付限定）

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

ジルコニウム合金の分析（Ⅲ）

ジルカロイ－2標準試料（ZR5－8）の製作と迅速機器分析の検討

Analysis of Zirconium Alloys (Ⅲ)

Pneparation of Zircaloy-2 Standards (ZR-5~8) and Soml Investigations on Rapid Instrumental Analysis

1976年1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

TN841−76−04
1976年1月27日

登録区分
2001. 6. 6
変更表示

ジルコニウム合金の分析（Ⅲ）

ジルカロイ−2標準試料（ZR5〜8）の製作と迅速機器分析の検討

実施責任者　堤　健一，中村　久（技術部分析課）
報告者　大内　義房，鈴木　猛（　〃　）
近藤　勲，酒井　文明（　〃　）
岡本　文敏，大津　幹男（　〃　）
吉川　和伸，加藤木　賢（　〃　）

期間　1972年11月　〜　1975年6月

目的　ジルカロイ−2合金の迅速分析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確立

要旨

ジルカロイ−2標準試料の製作（ZR1〜4）に引きつづき，新型転換炉の燃料被覆管材等に用いられるジルコニウム合金の品質管理分析および受入分析等に関して合金元素および不純物元素の分析が必要となり，機器分析を利用して分析精度の向上および迅速化を図るために機器分析用標準試料を製作した。

この標準試料の均一度試験および共同分析を実施して表示値を決定した。また，この標準試料をもちいて螢光X線分析法に適用するための検討を行い好結果を得た。

ジルカロイ－2標準試料製作関係者名簿

堤　健一（前分析課長）
中村　久（分析課長代理）
大内義房（分析課第1係）
鈴木　猛（　〃　）
近藤　勲（　〃　）
酒井文明（　〃　）
岡本文敏（　〃　）
大津幹男（　〃　）
吉川和伸（　〃　）
落合健一（分析課第2係）
寺門　茂（　〃　）
加藤木　賢（分析課第3係）
本山茂二（前分析課）
平野　治（　〃　）
照沼友之（　〃　）
岡本正文（　〃　）

目　　次

1. まえがき …… 1

2. 製　　作 …… 2

2－1. ジルカロイ材規格値と製作計画 …… 2

2－2. ジルカロイ－2標準試料の製造 …… 4

2－3. 分析試料の採取点および均一度試験分析法 …… 5

2－4. 均一度試験結果 …… 7

3. 表示値決定のための共同分析 …… 8

3－1. 共同分析方法 …… 8

3－2. 分析方法の概要 …… 8

3－3. 共同分析結果 …… 12

3－4. 標準試料表示値 …… 14

4. 機器分析への適用－螢光X線分析法 …… 16

5. 結　　語 …… 27

6. 参考文献 …… 27

7. 付　　録 …… 28

7－1. ハフニウム標準試料の製作 …… 28

7－2. 標準試料表示値一覧表 …… 35

7－3. ふげん燃料集合体の化学分析上の取り決め事項 …… 42

1. まえがき

新型転換炉の燃料被覆管材等炉材料の重要なものとしてジルカロイ－2があり，品質管理分析および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。機器分析を利用してこれらの分析の迅速化を図るため，機器分析に必要な社内作業標準（ZR5～8）を製作した。機器分析用社内作業標準試料についてはこれまで「オゼナイト合金」，「2.5％Nb－Zr合金」および「ジルカロイ－2合金」を製作してきたが，今回は前回と異なる不純物元素を添加して，ジルカロイ－2合金を製作し，種々の検討を行った。

本合金に関しては，ジルカロイ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，また国外ではN.B.S より一般に販売されているが，実用の立場から社内作業標準試料として補なう必要があったので，ジルカロイ－2（ZR－1～4）に引きつづき，Sn，Fe，Ni，Cr（合金成分）およびW，V，Nb，Ta，Mo，B・Uの11元素の濃度を変化させた4段階の作業標準試料系列を製作した。製作にあたっては過去3回の製作経験を生かし，消耗電極式アーク溶解法によって製作し，何ら技術的な問題もなく，均一で満足できるものを製作することができた。製作した作業標準試料は均一試験を行なって十分な均一性を確かめたのち，動燃を含む3社分析技術研究会にかけ，化学分析法による共同分析を行って表示値を決定した。表示値は当初の合金組成目標値と良く一致し，満足すべき好結果が得られた。また螢光X線分析法を主とした迅速機器分析法について検討を行い，社内作業標準試料として十分活用できることがわかった。なお，実試料を分析するのに最も重要となる試料調整についても検討を続け満足できる結果をえている。

2. 製　　作

2－1. ジルカロイ材規格値と製作計画

新型転換炉材料として使用されるジルカロイ－2合金の材料規格値は原子炉材料としての核特性，金属学的特性，治金法および検査法の限界等から定められているが，我が国では表－1に示すASTMおよびICI規格値を参考にして購入仕様規格値が決められた。

表－1. ジルカロイおよびジルコニウムの化学成分仕様例（ppm）

	Zircaloy－2			Zirconium	
	ASTM	G.E.	JPDR	AEC (1959)	ICI
Sn (%)	1.20～1.70	1.20～1.70	1.20～1.70		
Fe (%)	0.07～0.20	0.07～0.20	0.07～0.20		
Cr (%)	0.05～0.15	0.05～0.15	0.05～0.15		
Ni (%)	0.03～0.08	0.03～0.08	0.03～0.08		
Fe＋Cr＋Ni (%)	0.18～0.38	0.18～0.38	0.18～0.38		
Al	75	75	(75)	75	75
B	0.5	0.5	(0.5)	0.5	0.5
C	500	500	500	500	500
Ca	30	30	(30)	30	30
Cd	0.5	0.5	(0.5)	0.5	0.5
Ce	20	20	(20)	1300	600
Co	20	20	20	20	20
Cr				200	200
Cu	50	50	50	50	50
Fe				1500	500
H	25	25	25		150
Hf	200	100	(100)	100	100
Li				1	1
Mg	20	20	(20)	600	600
Mn	50	50	50	50	50
Mo				50	50
N	80	80	80	50	50
Na	20	20		50	50
Ni				50	70
O	900～1500	900～1500	(1500)	1400	750～1000
P				100	100
Pb	130	130	(130)	100	100
R.E.				15	15
Si	120	120	120	100	100
Sn					200
Ti	50	50	50	50	500
U	3.5	3.5	(3.5)	3.5	3.5
U－235		〔0.025〕		0.025	
V				50	50
W	100	100	(100)	50	50
Zn				100	100

〔　〕はAEC　　（　）は目標値

標準試料の製作にあたっては，表－1に示した規格値，機器分析の測定範囲および製造技術上の問題等を考慮して表－2に示すような添加元素と目標濃度表ならびに表－3に示す製作概要を決定した。

表－2　添加元素と目標濃度表

	ジルカロイ－2試料番号				スポンジジルコニウム含有量	＊ジルカロイ－2の規格値
	ZR－5	ZR－6	ZR－7	ZR－8		
Sn	1.85	1.60	1.35	1.10	－	1.20～1.70
Fe	－	0.05	0.10	0.15	0.08	0.07～0.20
Cr	0.035	0.070	0.105	0.140	0.015	0.05～0.15
Ni	0.025	0.050	0.075	0.100	－	0.03～0.08
B	－	0.5	1.0	2.0	0.5	＜ 0.5
U	－	2.0	4.0	6.0	0.5	＜ 3.5
W	－	25.0	50.0	100	5	＜100
Mo	－	12.5	25.0	50.0	5	＜ 50
V	－	12.5	25.0	50.0	5	＜ 50
Nb	－	50	100	200	－	
Ta	－	100	200	400	－	

○ Sn，Fe，Cr，Niは％，他はppm
○＊　ASTM規格を参照
○ジルコニウムスポンジは高純度原子炉級ジルコニウム使用

表－3.　ジルカロイ－2標準試料の製作概要

（形状と数量）

重量：5Kg／1試料　×　4段階

直径：40㎜φ

長さ：150㎜×2，　350㎜×1／1試料

（名称および番号）

ZR－5，ZR－6，ZR－7およびZR－8

（金属および不純物元素）

Sn，Fe，Cr，Ni，B，U，W，Mo，V，Nb，Ta ～ 11元素

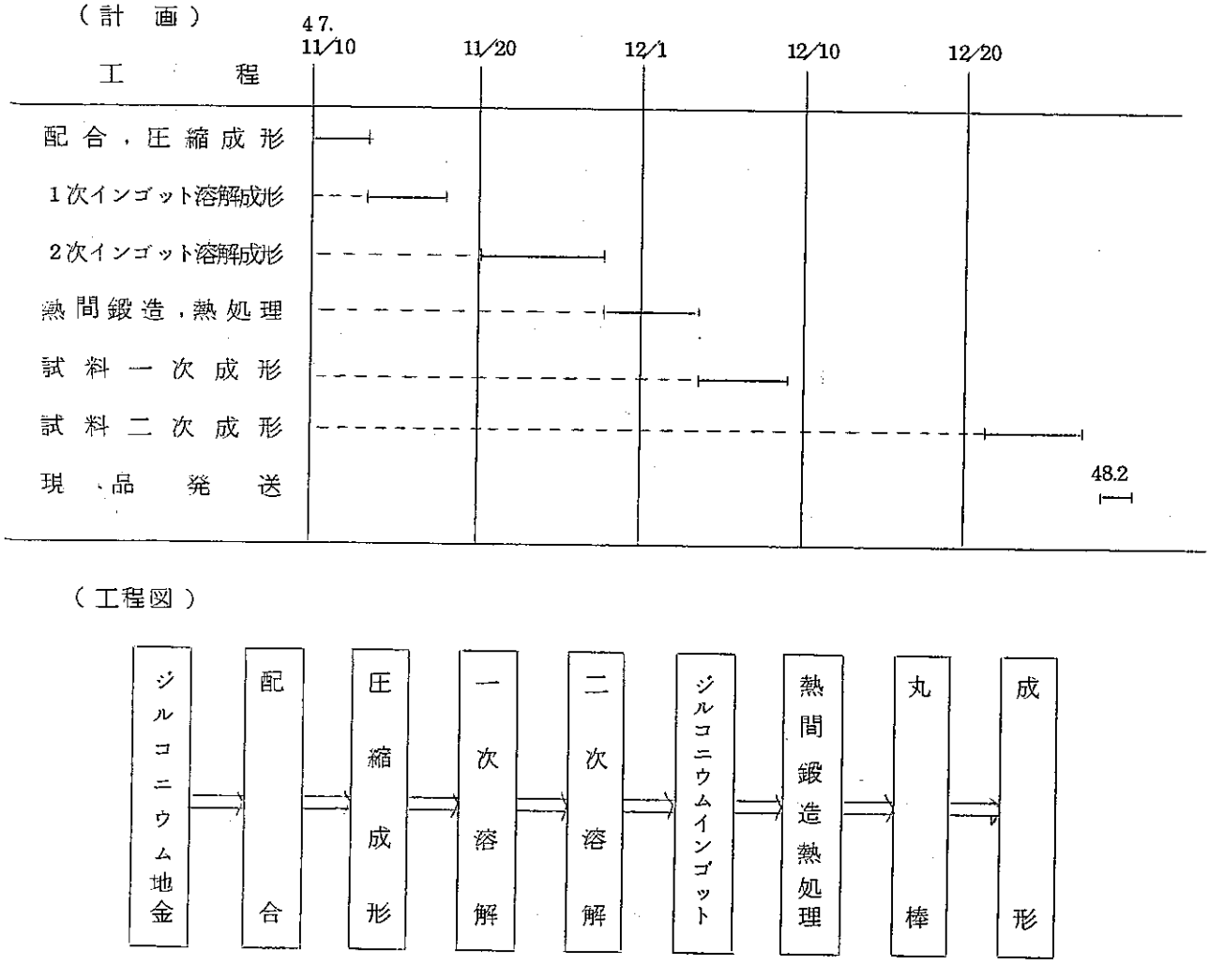
（用　　途）

螢光X線分析および発光分光分析用社内標準試料

2−2. ジルカロイ−2標準試料の製作

ジルコニウム合金標準試料を過去3回製作した経験を生かして，製作の依頼先を住友金属工業㈱中央技術研究所に決め，実績のある消耗電極式真空アーク溶解法によって製作することにした。製作スケジュールと工程図を図−1に示した。最初に高純度ジルコニウムスポンジをもちいて40%Sn母合金を製作し，つぎにSn添加目標に応じて，母合金を配合する。その後で主成分であるFe，Cr，Niを添加配合し，4段階ごとに2回溶解し，12個のボタンを製作する。最後に金属状の不純物元素を添加配合して溶解したのち，図に示す工程に従って圧縮成形，消耗電極式アーク溶解を2回繰り返し，脱ガスし，均一化を十分にしてジルカロイインゴットを製作する。インゴットは加工熱処理をして金属組織の改善と均一性を図り，一次鍛造，二次鍛造をして丸棒にし，成形加工の工程を経て製作を完了する。

図−1. 標準試料製作計画と工程図

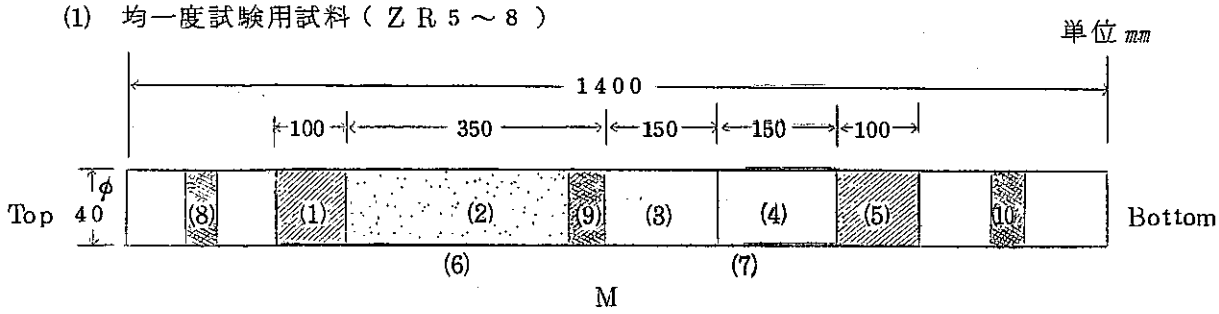


2−3. 分析試料の採取点および均一度試験分析法

標準試料の製作にあたっては試料の均一性が最も重要で，均一性のよしあしが標準試料の表示値に関係して，その価値を決めることになる。この均一性の検定をおこなうために図−2に示すような分析試料の採取位置を決め，(6)，(7)の位置からターニング状に切削したのち，チップ状にしたものを化学分析用試料として使用した。機器分析用試料は(2)の位置から採取した直径40㎜，長さ32㎜のディスク状の試料で，直径40㎜，長さ350㎜のものを12等分したものである。

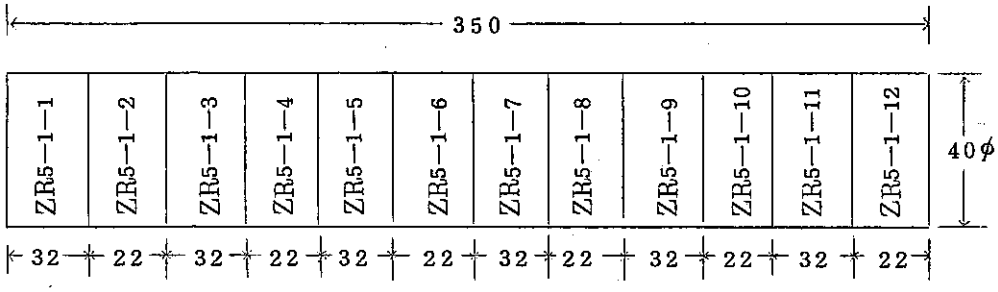
図−2. 分析試料の採取位置

(1) 均一度試験用試料（ZR5〜8）



(1) 三社共通化学分析試料
(5) 〃
(2) 三社共通機器分析試料
(3) 動燃納入用機器分析試料
(4) 〃
(6) 品質管理用分析試料
(7) 〃
(8) 品質成績用分析試料
(9) 〃
(10) 〃

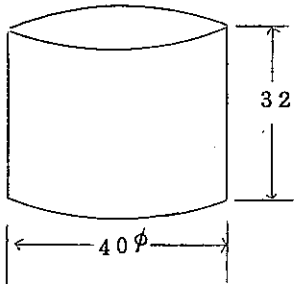
(2) 共通機器分析試料（ZR5〜8）



○刻印番号

ZR5−1−1〜ZR5−1−12
ZR6−1−1〜ZR6−1−12
ZR7−1−1〜ZR7−1−12
ZR8−1−1〜ZR8−1−12

・奇数は発光分光分析用（32㎜）
・偶数は螢光X線分析用（22㎜）



螢光X線分析法によるすぐれた均一性試験結果が検査成績表（品質保証）として住友金属工業㈱から納められたが，受入側でも，化学分析方法によって，分析試料採位置を4ケ所からn＝2で計8点分析し均一性を再確認した。その化学分析法は表－4に示す方法であり，分析方法の概要については3－2で述べることにするが，これらの方法は日本原子力研究所主催の「核燃料・炉材料等分析委員会，ジルコニウム専門部会」で十分審議され，確立された方法が中心で，日常分析に使用している方法ならびに独自に研究開発して確立した方法をも含んでいる。

表－4. 三社共同分析方法

元素	分析所	分析方法	適用範囲	参考資料
Sn	PNC	よう化物抽出－オキシン抽出吸光々度法	3％以下	3社分析技術研究会成果集 N841－73－08
	SMI	〃	〃	
	KSL	〃	〃	
Fe	PNC	0－フェナントロリン吸光々度法	0.005％以下	〃
	SMI	〃	〃	
	KSL	〃	〃	
Cr	PNC	ジフェニルカルバジド吸光々度法	0.001～0.15％	〃
	SMI	〃	0.001％以上	
	KSL	〃	0.001～0.30％	
Ni	PNC	ジメチルグリオキシム吸光々度法	0.0025～0.15％	〃
	SMI	〃	〃	
	KSL	〃	〃	〃
B	PNC	フェチン分離－メチレンブルー抽出吸光々度法	0.2～10ppm	ジルコニウム合金の標準作業法（PNC） N841－72－21
	SMI	〃	〃	
	KSL	〃	〃	
U	PNC	イオン交換分離－アルセナゾⅢ吸光々度法	1～20ppm	〃
	SMI	チオシアン酸塩・TBP抽出分離－アルセナゾⅢ吸光々度法	〃	
	KSL	イオン交換分離－アルセナゾⅢ吸光々度法	〃	
W	PNC	チオシアン酸－酢酸ブチル抽出吸光々度法	20ppm以上	〃
	SMI	〃	〃	
	KSL	〃	〃	
Mo	PNC	チオシアン酸抽出吸光々度法	1～30ppm	
	SMI	〃	〃	
	KSL	オキシン抽出吸光々度法	2～100ppm	
V	PNC	NBPHA－クロロホルム抽出吸光光度法	3～100ppm	技術レポート N841－74－47
	SMI	〃	〃	
	KSL	〃	〃	
Nb	PNC	イオン交換分離－キシレノールオレンジ吸光々度法	5～200ppm	技術レポート N841－74－45
	SMI	〃 －スルホクロロフェノールS吸光々度法	5～100ppm	
	KSL	〃 －PAR吸光々度法		
Ta	PNC	イオン交換分離－ビクトリヤブルーB抽出吸光々度法	2～60ppm	技術レポート N841－74－46
	SMI	直接ビクトリヤブルーB抽出吸光々度法	〃	
	KSL	イオン交換分離－ビクトリヤブルーB抽出吸光々度法	〃	

2－4. 均一度試験結果

2－3で述べた分析試料について，化学分析法によって均一度試験分析を実施した結果を表－5に示した。この結果によれば，特にウランの変動係数が36.6％と大きくなっているが，含有量とか分析精度等を考慮すると，この結果をもって均一性を議論するのは適当でない。均一性を検定するには，分析方法の精度(σ)を正確に求め，分析値±3σ（分析誤差帯）を尺度として判定するのが合理的と考えられる。この検定基準によって均一性を見直すと，均一度試験結果はすべて偏差内にあり，均一性が十分であることを確認することができる。この均一性の評価方法は，炉材料委員会でもとり入れられた方法である。

表－5. 均一度試験結果（化学分析）

試料No.	元素／試験結果	Sn	Fe	Ni	Cr	W	Mo	U	Ta	Nb	B	V
ZR1-5	分析数(n)	8	8	8	8	8	8	8	8	8		8
	平均値(x)	1.77	0.085	0.027	0.048	17	<1	0.13	<2	<5		<5
	標準偏差(σ)	0.017	0.0020	0.0020	0.0014	1.30	—	0.046	—	—		—
	変動係数(C.V)	0.98	2.35	7.55	2.93	7.50	—	36.64	—	—		—
ZR1-6	分析数(n)	8	8	8	8	8	8	8	8	8		8
	平均値(x)	1.55	0.130	0.049	0.083	48	13	1.94	99.8	56.6		31.5
	標準偏差(σ)	0.026	0.0032	0.0014	0.0010	2.96	2.10	0.176	7.65	1.59		0.53
	変動係数(C.V)	1.70	2.43	2.92	1.21	6.21	16.31	9.11	7.67	2.82		1.70
ZR1-7	分析数(n)	8	8	8	8	8	8	8	8	8		8
	平均値(x)	1.34	0.188	0.074	0.113	84	22	3.77	204.8	102.8		62.4
	標準偏差(σ)	0.010	0.0032	0.0010	0.0010	2.55	0.52	0.139	9.72	1.67		0.74
	変動係数(C.V)	0.75	1.68	1.36	0.882	3.04	2.31	3.68	4.75	1.62		1.19
ZR1-8	分析数(n)	8	8	8	8	8	8	8	8	8		8
	平均値(x)	1.11	0.235	0.096	0.146	140	47	6.05	402.4	193.1		123.5
	標準偏差(σ)	0.024	0.0063	0.0025	0.0017	3.84	2.53	0.18	9.81	4.88		1.77
	変動係数(C.V)	2.21	2.69	2.56	1.18	2.75	5.37	3.06	2.44	2.53		1.44

○ Sn，Fe，Ni，Crは％，他はppm

3. 表示値決定のための共同分析

表示値決定にあたっては従来から住友金属工業㈱中央技術研究所，㈱神戸製鋼所中央研究所および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ない，その結果を検討審議して決定した。

3－1. 共同分析方法

三社分析技術研究会で化学分析による共同分析結果から表示値を決定することを確認し，動燃独自で実施した均一度試験以外に螢光X線分析法でさらに均一度試験をくり返し，均一性を確かめたのち，図－2に示す共同分析用試料採取位置から試料を三社に配布し，表－6に示す分析方法によって共同分析を実施した。これらの分析方法は各社が日常使用して最も得意としている方法で，炉材料委員会ジルコニウム専門部会等でも十分検討審議されているものである。共同実験計画に基いて，各所n＝2個の分析を行い，その結果を数値の取扱いを含む多方面から検討審議して総平均値を表示値とした。

3－2. 分析方法の概要

今回の標準試料は主成分を除いて，化学分析方法がまだ確立されていないか，あるいは追試検討を要する元素が大部分のため，標準試料の表示値を決定するにあたっては，まず分析方法を検討して確立する必要があった。

分析方法の研究成果については別に技術レポートにまとめているので，ここでは分析方法の概要と検討結果を簡単に述べる。

A　タンタル（陰イオン交換分離－ビクトリアブルーB吸光光度法）

（適用範囲）　タンタル5μg～40μgに適用する。

（試料採取量）　0.5g～1.0g

（分析方法）

試料を塩酸とフッ化水素酸で分解したのち，硝酸を加えて溶解する。6Nフッ化水素酸－4N塩酸溶液を陰イオン交換樹脂に通し，タンタルを吸着させる。つづいて，塩酸フッ化水素酸溶液でニオブを分離し，硝酸－フッ化水素酸溶液でタンタルを溶離する。タンタル－ビクトリアブルーB錯体をベンゼンに抽出し630nmの吸光度を測定してタンタルを定量する。

（検討結果）

(1) 陰イオン交換樹脂を用いてフッ酸－塩酸系でZr，Fe，Cr，Niなどの不純物を分離

したのち，塩酸－フッ酸および硝酸－フッ酸溶液でニオブとタンタルを連続的に分離することができた。

(2) ビクトリアブルーBの添加量は，2.4×10^{-3} M溶液が4 mℓ 以上になると一定の吸光度を示した。

(3) タンタル－ビクトリアブルーB錯体の経時変化については，少なくとも10分間は安定で一定の吸光度を示した。

(4) 検量線はタンタル0～30 μgの範囲ではベールの法則に従い直線関係を示した。

(5) ジルカロイ－2に含まれる約16元素について共存イオンの影響をしらべたが，ホウ素0.05 mg，バナジウム0.5 mg存在すると定量に影響を与えるが，他元素については1.0 mg存在しても影響はなかった。

(6) 回収率と実分析を試みたが，タンタル200 μgに対して標準偏差11.1，変動係数5.5 %と満足できる結果を得た。

B バナジウム（NBPHA－クロロホルム抽出吸光光度法）

（適用範囲） バナジウム5～150 μgに適用する。

（試料採取量） 0.1～1.0 g

（分析方法）

試料を硫酸，フッ化水素酸で溶解し，硫酸－フッ酸溶液としたのち，分液ロートに移し，硫酸第一鉄アンモニウム溶液，過硫酸アンモニウム溶液を加えたのち，NBPHA－クロロホルムを20 mℓ 加えて抽出する。抽出液を475 nmの吸光度を測定してバナジウムを定量する。

（検討結果）

(1) 抽出時の酸濃度の影響は，2M－硫酸－4M－フッ酸の条件が最も良好であった。

(2) 抽出時の振とう時間による影響およびV－BPHA の経時変化は無視できた。

(3) 検量線は10～150 μg の間では直線関係にあり，ベールの法則に従う。またバナジウム1 μg あたりの吸光度は，0.0088であった。

(4) 共存元素の影響を検討したが，Aℓ，Fe，Cr，Niなど16元素について50 μg～5 mg添加し，その影響を調べたが，ジルカロイに含まれると予想される含有量では，影響は考えられない。

(5) 添加回収実験，実分析をおこなったが，バナジウム63 ppm に対して標準偏差0.51 変動係数0.81% と好結果が得られた。

C ニオブ（イオン交換分離－キシレノールオレンジ吸光光度法）

（適用範囲） ニオブ10～200 μgに適用する。

（試料採取量） 0.5～1.0 g

（分析方法）

試料を塩酸，フッ化水素酸で溶解し，塩酸－フッ酸系で陰イオン交換樹脂に通し，Zr，Fe，Cr，Niなど，他元素を分離したのち，4M塩酸－0.27Mフッ酸溶液でニオブを溶離する。溶離液中のフッ酸を追出したのち，中和後酒石酸，アスコルビン酸，およびキシレノールオレンジを加えて沸とう水浴中で加温して発色させたのち，520nmの吸光度を測定してニオブを定量する。

（検討結果）

(1) 陰イオン交換樹脂を用い，4M塩酸－6Mフッ酸溶液200mℓで洗浄することによって，呈色に重大な影響を与えるジルコニウム約1gが分離できる。

(2) ニオブの溶離液として4M塩酸－0.27Mフッ酸溶液を用い，ニオブ1.0mg溶離するのに300mℓの溶離液が必要であった。

(3) EDTA溶液（0.5％）を3.0mℓ添加することによって，Sn 1.0mg，Cr 0.1mg，Ni 2.0mg，Zr 3.0mgまで許容できる。またCu，Ti，Mn，Ta，V，Mo等は，500μgまで共存しても影響はなかった。

(4) 陰イオンでは，硫酸（1＋1）6mℓ，塩酸（1＋1）4mℓまでは影響を無視できるが，フッ酸が存在すると重大な妨害を与える。従ってフッ酸は完全に除去しなければならない。

(5) ジルカロイ－2の実試料を分析した結果では，ニオブ56ppmに対して標準偏差0.83，変動係数1.49％であった。

D ウラン（イオン交換分離－アルセナゾⅢ吸光光度法）

（適用範囲） ウラン1～10μgに適用する。

（試料採取量） 0.5～2.0g

（分析方法）

試料を塩酸，フッ化水素酸，及び過酸化水素で溶解し，酸化アルミニウムを加えてフッ素をマスクし，アスコルビン酸で鉄を還元後，陰イオン交換樹脂に流してウランを吸着させ，ジルコニウムなどを分離し，希塩酸でウランを溶離し，アルセナゾⅢを加えて発色させ，650nmにおける吸光度を測定しウランを定量する。

（検討結果）

(1) 発色時の鉄の共存量による影響について検討した結果，鉄含有量が100μg以上になると吸光度が高くなり，約1000μg存在すると，わずかに沈澱を生ずるようになる。

(2) 陰イオン交換樹脂，ダイヤイオンSA－100，100～200メッシュ10mℓを用いたときの鉄の吸着について検討したが，洗浄液（1＋2HCℓ）90mℓを用いると，鉄

量１～４mgを通過させたとき，約１２０～２５０μg の鉄が吸着されたので，分析するときは試料の採取量と，鉄含有量の関係を考慮する必要がある。

(3) 検量線の作成条件について検討した結果，発色操作のみと，イオン交換後を比較すると発色操作のみが，わずかに高値を与えた。従って検量線は，実分析と同様にイオン交換操作を含めて作成する必要がある。

(4) ウラン添加回収実験を行なった結果，回収率が５０～８０％（ジルカロイ－２試料2.0 gにウラン添加）であったので，樹脂への吸着，酸化，溶解条件等について検討した。その結果ジルカロイ－２にウランを添加すると，ウランの一部が還元されて過酸化水素で酸化がされにくいことが考えられる。従って検量線作成時はウラン溶液のみでイオン交換の操作をしなければならない。

E　タングステン（チオシアン酸アンモニウム－酢酸ブチル抽出吸光光度法）

（適用範囲）　タングステン１０～５０μgに適用する。

（試料採取量）　0.5 ～ 1.0 g

（分析方法）

試料を硫酸とフッ化水素酸で分解し，塩化第一スズでタングステンを還元し，チオシアン酸アンモニウム，三塩化チタン溶液を加えて発色させたのち，酢酸ブチルをもちいて抽出し，４００nmの吸光度を測定してタングステンを定量する。

（検討結果）

(1) 発色時の硫酸濃度（１＋１）が１０～２５mlの間では，吸光度に変化は見られなかった。

(2) チオシアン酸カリウムの添加量については，添加量の増加とともに吸光度も上昇する傾向があるので，正確に１０ml 加えることにした。

(3) 三塩化チタン溶液を添加すると，検量線の変曲防止と感度上昇に効果があることがわかった。しかし，空試験値も高くなるので正確に添加する必要がある。

(4) Mo，Vは１００μg　Ta ３００μgまでは，この方法での影響は無視できる。Nb は少量でも存在すると重大な影響をおよぼすが，シュウ酸（８％）２０ml 添加することによってNb ３００μgまでマスクできる。

F　モリブデン（オキシン抽出吸光光度法）

（適用範囲）　モリブデン２～１００μgに適用する。

（試料採取量）　0.5 ～ 2.0 g

（分析方法）

試料を硫酸，硫酸アンモニウムで溶解し，オキシンを添加しアンモニアを用いてＰＨを 0.8 5 に調節し，モリブデン－オキシン錯塩を生成させる。これをクロロホルムで抽

出し，しゅう酸洗浄液で洗浄後，380nmの吸光度を測定してモリブデンを定量する。

（検討結果）

(1) オキシン溶液（5％）の添加量は10～20mℓの間では，ほぼ一定の吸光度を示すが20mℓ以上になると，吸光度が高くなることがわかった。

(2) 抽出時の pHについて検討したが，pH 0.85～1.30 までは一定の吸光度を示した。しかし pH選定にあたっては，他元素の影響を考慮して低 pH値を選定しなければならない。

(3) 放置時間による影響について検討したが10～90分においては吸光度の変化はなかった。

(4) 本法の操作で特に注意しなければならない点は，オキシン溶液を加えて pHを3～5に調節し，約20～60秒放置後，pHを 0.85 に正しく調節して抽出しないと再現性が悪くなることである。

G ホウ素（フェチン分離－メチレンブルー抽出吸光光度法）

（適用範囲） ホウ素 0.1μg～2.0μgに適用する。

（試料採取量） 0.5～1.0g

（分析方法）

試料を硫酸とフッ化水素酸で分解し，フェチンを加えてニオブ・タンタルを分離し，メチレンブルーを加えてホウ素を呈色させ，ジクロルエタンで抽出，洗浄後，657nmでの吸光度を測定してホウ素を定量する。

（検討結果）

(1) フェチン溶液添加前の硫酸濃度による影響について検討したが，硫酸（1＋1）3.0～9.0mℓでは吸光度に対する影響は見られなかった。

(2) 共存元素の影響をニオブ及びタンタルについて検討したが，ニオブ50μgまでの共存は無視できるが，タンタル20μg以上共存すると，吸光度に大きな影響を与えるので，分離しなければならないことがわかった。

(3) タンタル80μgまでは，フェチンで分離することによって定量が可能である。

3－3. 共同分析結果

3－1などの方法に従って行った共同分析結果を表－6に示した。この表から三社間の分析値の有意差は見られず，良く一致した結果を得た。また化学分析値と螢光X線分析法による分析値を比較した結果を表－7に示したが，この場合も良く一致した分析結果である。このときに使用した螢光X線用標準試料はJAERI－ZシリーズおよびNBS標準試料を使用した。

表－6. 共 同 分 析 結 果 （化学分析）

試料No.	分析結果＼元素		Sn	Fe	Cr	Ni	W	Mo	U	Ta	Nb	B	V
ZR-5	分析値	PNC	1.79 1.76	0.088 0.083	0.050 0.049	0.024 0.025	19, 18	<1, <1	<1, <1	<1, <1	<5, <5		<5, <5
			1.79, 1.77	0.087, 0.082	0.048, 0.049	0.025, 0.025	18, 17	<1, <1	<1, <1	<1, <1	<5, <5		<5, <5
		SMI	1.77, 1.77	0.084, 0.079	0.049, 0.050	0.025, 0.025	19, 11	<1, <1	<1, <1	<2, <2	<5, <5		<5, <5
			1.77, 1.79	0.085, 0.080	0.049, 0.051	0.026, 0.027	19, 13	<1, <1		<2, <2	<5, <5		<5, <5
		KSL	1.87, 1.85	0.084, 0.079	0.049, 0.048	0.027, 0.024	28, 24	<1, <1	<1, <1	<2, <2	<5, <5		<5, <5
			1.81, 1.85	0.084, 0.079	0.050, 0.048	0.027, 0.024	24, 22	<1, <1	<1, <1	<2, <2	<5, <5		<5, <5
	平均値		1.80	0.083	0.049	0.025	19	<1	<1	<2	<5		<5
	標準偏差		0.037	0.0031	0.0010	0.0010	4.70						
	変動係数		2.08	3.81	2.03	3.95	25.41						
ZR-6	分析値	PNC	1.54, 1.56	0.127, 0.130	0.082, 0.082	0.048, 0.047	49, 51	11, 11	2.1, 2.1	100, 98	55, 57		32, 32
			1.50, 1.57	0.128, 0.129	0.083, 0.082	0.048, 0.047	48, 51	11, 11	1.8 2.1	102, 103	57, 57		32, 32
		SMI	1.56, 1.54	0.128, 0.128	0.080, 0.081	0.049, 0.048	44, 44	11, 12	1.8, 1.7	105, 104	50, 55		32, 34
			1.56, 1.53	0.130, 0.130	0.081, 0.081	0.049, 0.048	45, 45	11, 13		102, 108	60, 60		34, 34
		KSL	1.62, 1.63	0.124, 0.127	0.078, 0.077	0.048, 0.046	56, 55	10, 11	2.5, 2.2	98, 96	50, 52		33, 33,
			1.64, 1.63	0.125, 0.126	0.077, 0.077	0.048, 0.047	57, 54	10, 11	2.6 2.1	95, 100	54, 56		34, 33
	平均値		1.57	0.128	0.080	0.048	50	11	2.1	101	55		33
	標準偏差		0.046	0.0020	0.0022	0.0010	4.81	0.79	0.29	3.86	3.33		0.95
	変動係数		2.91	1.56	2.79	2.09	9.64	7.15		3.82	6.03		2.89
ZR-7	分析値	PNC	1.35, 1.33	0.188, 0.189	0.113, 0.115	0.073, 0.073	86, 80	22, 23	3.8, 3.9	202, 190	103, 102		63, 62
			1.34, 1.35	0.187, 0.182	0.114, 0.113	0.073, 0.073	86, 82	22, 22	3.8, 3.9	206, 212	101, 103		63, 63
		SMI	1.33 1.33	0.180, 0.180	0.111, 0.111	0.072, 0.074	79, 78	24, 24	3.8, 3.8	207, 206	95, 100		64, 64
			1.32 1.32	0.183, 0.183	0.114, 0.113	0.074, 0.074	78, 78	24, 24		209, 203	105, 105		64, 64
		KSL	1.38, 1.37	0.178, 0.178,	0.108, 0.108	0.072, 0.071	80, 89	22, 22	4.1 3.8	214, 197	102, 104		65, 63
			1.36 1.37	0.180, 0.180	0.108, 0.109	0.072, 0.071	82, 87	21, 24	3.9, 3.9	204, 205	99, 104		65, 64
	平均値		1.35	0.182	0.111	0.073	82	23	3.9	205	102		64
	標準偏差		0.021	0.0038	0.0026	0.0011	3.94	1.11	0.09	6.42	2.87		0.88
	変動係数		1.535	2.05	2.37	1.38	4.80	4.88		3.14	2.82		1.39
ZR-8	分析値	PNC	1.07, 1.13	0.230, 0.228	0.148, 0.146	0.095, 0.093	136, 137	48, 50	6.2, 6.1	392, 398	198, 199		122, 123
			1.07, 1.14	0.230, 0.229	0.148, 0.143	0.095, 0.093	136, 136	50, 49	6.1, 6.3	414, 400	190, 199		126, 121
		SMI	1.04, 1.06	0.231, 0.231	0.146, 0.146	0.096, 0.090	131, 131	46, 47	6.0, 6.2	413, 415	205, 200		124, 126
			1.05, 1.05	0.232, 0.227	0.148, 0.148	0.097, 0.092	136, 138	47, 47		399, 428	(230) 210		123, 123
		KSL	1.13, 1.13	0.230, 0.225	0.137, 0.136	0.100, 0.098	121, 127	47, 46	6.0 6.1	433, 398	(246) 205		126, 120
			1.14, 1.13	0.229, 0.228	0.137, 0.138	0.100, 0.099	122, 130	49, 45	6.4 6.3	403, 418	202, 201		125, 127
	平均値		1.10	0.229	0.143	0.096	132	48	6.2	409	201		124
	標準偏差		0.041	0.0019	0.0050	0.0032	5.85	1.67	2.21	12.94	5.30		2.21
	変動係数		3.745	0.87	3.48	3.46	4.44	3.41		3.16	2.64		1.78

○ Sn, Fe, Cr, Ni は％，他は ppm。　○（　）は検定で棄却されたもの。

表−7. 分析方法による比較

試料No.	分析法 ＼ 元素 分析方法	Sn (%)		Fe (%)		Cr (%)		Ni (%)	
		化学	X線	化学	X線	化学	X線	化学	X線
ZR	PNC	1.78	1.75	0.085	0.083	0.049	0.048	0.025	0.025
1	SMI	1.78	1.77	0.082	0.085	0.050	0.048	0.026	0.026
5	KSL	1.85	1.78	0.082	0.086	0.049	0.047	0.026	0.026
ZR	PNC	1.54	1.53	0.129	0.134	0.082	0.083	0.048	0.047
1	SMI	1.55	1.55	0.129	0.128	0.081	0.080	0.049	0.048
6	KSL	1.63	1.54	0.126	0.129	0.077	0.076	0.047	0.050
ZR	PNC	1.34	1.32	0.187	0.196	0.114	0.120	0.073	0.072
1	SMI	1.33	1.32	0.182	0.185	0.112	0.112	0.074	0.071
7	KSL	1.37	1.31	0.179	0.190	0.108	0.110	0.072	0.077
ZR	PNC	1.10	1.06	0.229	0.249	0.146	0.153	0.094	0.096
1	SMI	1.05	1.07	0.230	0.237	0.147	0.145	0.094	0.094
8	KSL	1.13	1.05	0.228	0.239	0.137	0.139	0.099	0.104

3−4. 標準試料の表示値

表−8に示した表示値は化学分析によって行った共同分析結果の総平均値である。この値はDixsonの棄却検定の処置を行ったが，すべて除外する値のないことを確認した。表示値が決定された標準試料をもちいて，螢光X線法の測定条件ならびに精度および正確度の検討を行なってから，JAERI−Zシリーズおよび NBS標準試料を螢光X線分析法で分析して逆チエックを試みた。その結果は全体的に極めて良い一致を示し，製作した標準試料が十分に信頼できることが確かめられた。

表−8. ジルカロイ−2標準試料表示値

三社分析技術研究会

Element \ Sample	ZR−5	ZR−6	ZR−7	ZR−8
Sn	1.80	1.57	1.35	1.10
Fe	0.083	0.128	0.182	0.229
Cr	0.049	0.080	0.111	0.143
Ni	0.025	0.048	0.073	0.096
W	19	50	82	132
V	<5	33	64	124
Nb	<5	55	102	201
Ta	<2	101	205	409
Mo	<1	11	23	48
B				
U	<1	2.1	3.9	6.2

単位：Sn, Fe, Cr, Ni は%，他は ppm

4. 機器分析への適用 −螢光X線分析法（直接法）

製作したジルカロイ−2標準試料をもちいて，螢光X線分析法による測定条件，試料の調整法等を含めた共同作業を三社分析技術研究会で取り上げ，所間の比較試験等を行なって好成績を得たので分析方法を収録する。この方法によって「ふげん燃料集合体被覆管」のFe，Sn，Ni，Crなど12元素の実分析を行った。分析結果はすでに確立されている化学分析法と比較しても良く一致し，迅速分析法として満足できることを実証した。

4−1. 要 旨

平面に調製した試料に強力な一次X線を照射して元素を励起し，発生した被検元素のけい光X線を分光結晶で分光して検出器に導き，その強度を測定して標準試料比較法により被検元素の含有率を求める。

4−2. 適用範囲

この方法はジルコニウム合金中のすず，鉄，ニッケル，クロム，銅，マンガン，コバルト，チタン，タングステン，ハフニウム，アルミニウム，ケイ素の分析に適用する。その定量範囲を表−9に示す。

表−9 各元素の定量範囲

元 素	定 量 範 囲 (%)
Sn	0.80 ～ 2.50
Fe	0.060 ～ 0.25
Ni	0.015 ～ 0.20
Cr	0.040 ～ 0.20
Cu	0.0015 ～ 0.04
Mn	0.0010 ～ 0.01
Co	0.0005 ～ 0.02
Ti	0.0010 ～ 0.02
W	0.0010 ～ 0.015
Hf	0.0050 ～ 0.045
Aℓ	0.0040 ～ 0.02
Si	0.0020 ～ 0.02

4 − 3. 一般事項

けい光X線分析方法の一般事項については，JIS G 1204（鉄および鋼のけい光X線分析方法の通則）による。

4 − 4. 試料の種類

この分析方法を適用する試料は塊状または板状試料とする。

4 − 5. 標準試料

表示値が決定されている表−10の標準試料を用いる。分析試料は標準試料と同一の処理を行なった分析面をもち，類似の化学組成を有するものでなければならない。

表−10. 標準試料系列の組成

元素 / 試料	%					ppm							
	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	Aℓ	Si	Ti	Co	Cu	Hf	Mn	W
JAERI−Z1	2.13	0.073	0.150	0.021		42	20	33		51	71		
Z2	1.54	0.151	0.110	0.058		174	165	187	206	393	244		92
Z3	0.87	0.209	0.055	0.115		92	62	88	83	38	144		45
NBS−1213	1.76	0.068	0.052	0.018		(50)	(30)	(33)		22	88	(6)	
1214	1.60	0.067	0.108	0.051			(120)	(50)		55	195	38	40
1215	0.95	0.259	0.190	0.097			(350)			140	462		
ZR−1	1.89	0.075	0.044	0.023		54	参考値 (14)	参考値 (5)	参考値 (2)	16	84	10	15
2	1.67	0.119	0.074	0.050		68	50	22	5	28	129	13	13
3	1.31	0.171	0.104	0.073		80	85	41	10	44	182	16	34
4	1.09	0.214	0.134	0.095		104	119	56	15	52	213	22	73
NZ−1	ppm 4	0.077	ppm 137	ppm 5	2.63	51		5		11	85	16	
2	26	0.115	185	32	2.66	64		16		41	126	19	
3	53	0.146	228	56	2.62	72		31		52	157	18	
4	102	0.176	278	80	2.62	84		59		70	204	21	
ZR−5	1.80	0.083	0.049	0.025	ppm <5				Mo <1	Ta <2	V <5	U <1	19
6	1.57	0.128	0.080	0.048	55				11	101	33	2.1	50
7	1.35	0.183	0.111	0.073	102				23	205	64	3.9	82
8	1.10	0.229	0.143	0.096	201				48	409	124	6.2	132

4 − 6. 装　置

(1) けい光X線装置（理学電機　KG−X型）

(2) 回転研磨機（笠井商工製）

(3) プレス機

(4) 研磨紙（ダイヤモンド，SiC製）

4 − 7. 測定条件

本法における分析条件を表−11に示す。

表−11.

元素		Sn	Fe	Ni	Cr	Nb	Cu	Ti	Al	Mn	Hf	W	Co	Si
スペクトル線		$SnL\alpha_1$	$FeK\alpha$	$NiK\alpha$	$CrK\alpha$	$NbK\beta_1$	$CuK\alpha$	$TiK\alpha$	$AlK\alpha$	$MnK\alpha$	$HfL\beta_1$	$WK\alpha$	$CoK\alpha$	$SiK\alpha$
X線管		W	W	W	W	W	W	W	Cr	W	Au	Au	W	Cr
管電圧−管電流		50−40	50−40	50−40	50−40	50−40	50−40	50−40	55−45	50−40	50−40	50−40	50−40	55−45
分光結晶		GPH	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	EDDT	LiF	LiF	LiF	LiF	EDDT
検出器		P.C	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C	P.C	S.C	S.C	S.C	S.C	P.C
X線径路		VAC	VAC	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	3S
PHA	B−L	130	80	80	90	110	90	80	100	90	80	70	90	110
	C−W	200	250	240	260	190	230	280	250	260	260	260	240	240
測定方法		F−T	F−T	F−T	F−T	F−T	F−T	F−T	F−T	F−T	F−T	F−T	F−T	F−T
測定時間(sec)		40	40	40	40	40	40	100	100	40	40	40	40	100
試料マスク		Ti	Ti	Ti	Ti	Cu	Ti	Cu	Cu	Ti	Ti	Ti	Ti	Cu
試料回転(rpm)		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25

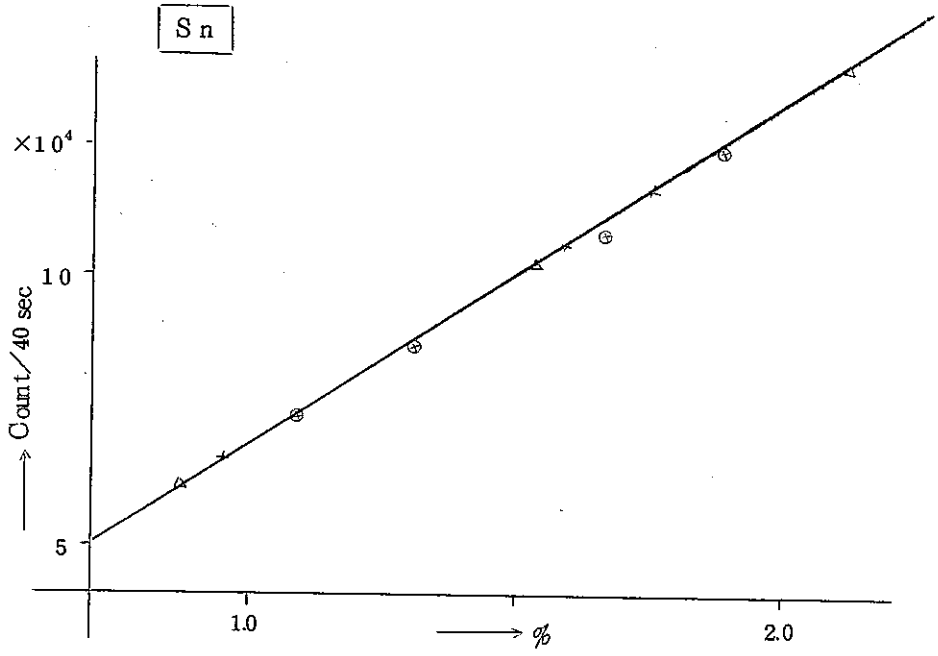
4−8. 操　作

手順および操作	備　　考
1. 装置調整	
1) 使用X線管を装置にセットする。	
2) 冷却水を流し，スイッチ入れる。	2) X線管のウォーミング・アップを30分間以上行なう。
2. 試料調整	
3) 回転研磨盤に水を流し，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) φ40㎜に開管したものを平盤化治具(R−210)等を使用して平盤にする。回転速度300回/分.耐水研磨紙グリット400で行なう。この時補助用具として研磨治具を用いる。 Siの分析時はダイヤモンド研磨紙を用いその他の元素はSiC研磨紙を用いる。
4) 研磨済試料表面を水→アルコールの手順で洗い，乾燥する。	
3. 測　定	
5) 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。	装置の取扱いは分析機器取扱法(N852−73−02)を参照
6) 分析目的元素のボタンを押し，分光系の条件を設定する。	6) Slow·Scan·Speed·Autoにする。
7) 試料室に標準試料をセットする。	
8) 真空メーターがグリーンの範囲に入ったらスタートボタンを押して測定を開始する。	
9) 全試料の測定が終了後，ストップボタンを押す。	
10) 分析試料を入れ換えて操作7)〜9)を繰り返す。	
11) 全試料の測定が終了したら，装置を次の測定の条件に戻しておく。	
4. 計　算	
12) 検量線を作成し試料含有率を求める。	

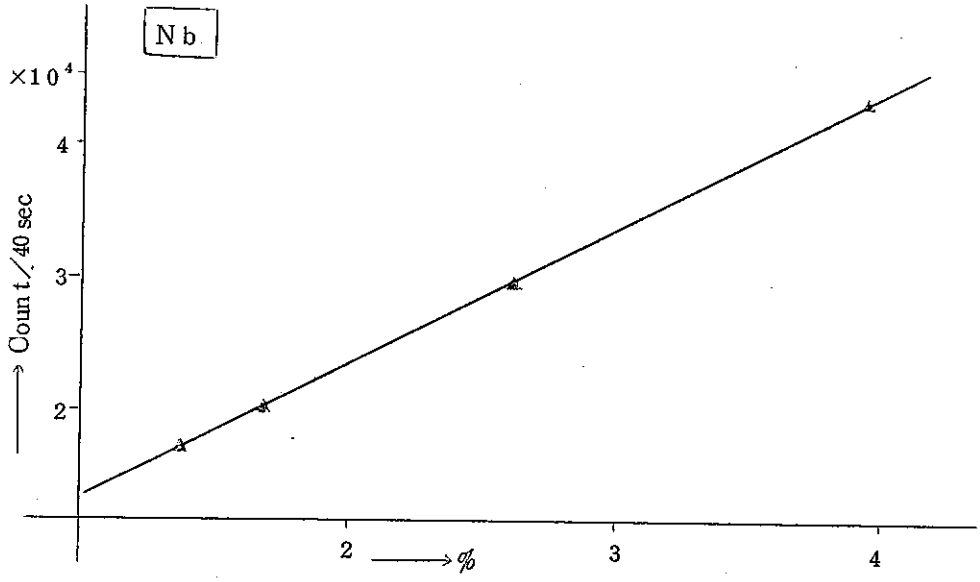
4−9. 解　説

本分析法はJAERI−4050(P154)を参考にして作成した。

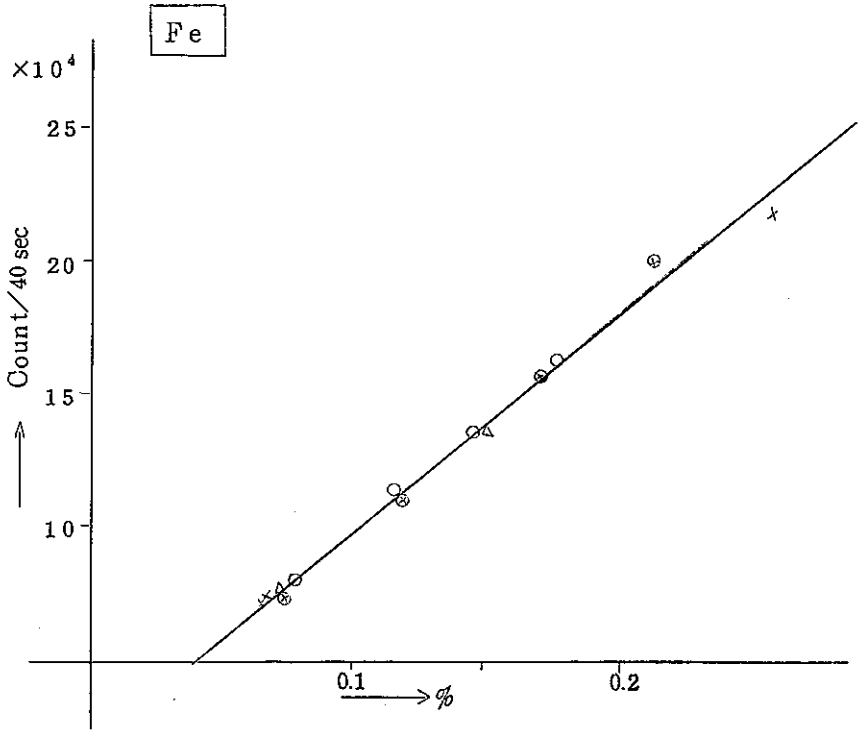
検量線の一例を図3〜15に示す。



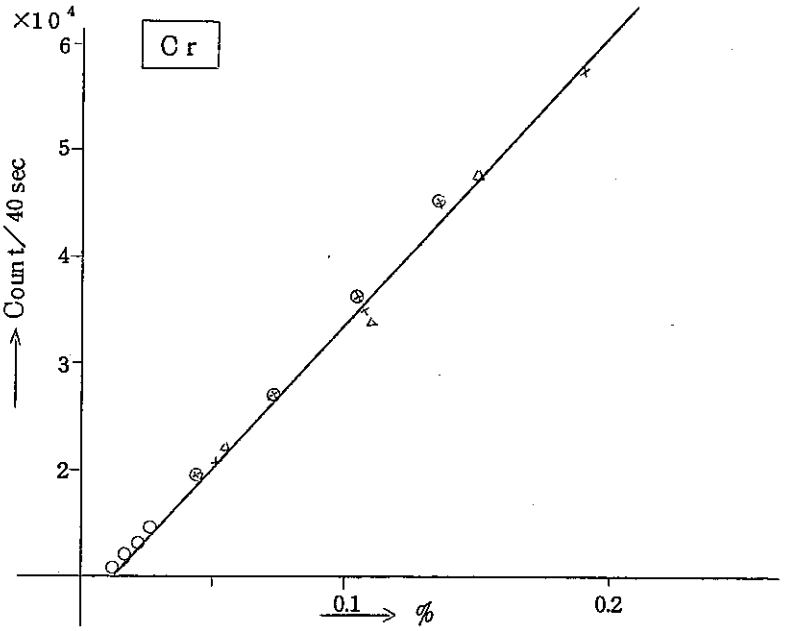
図－3　スズの検量線の一例



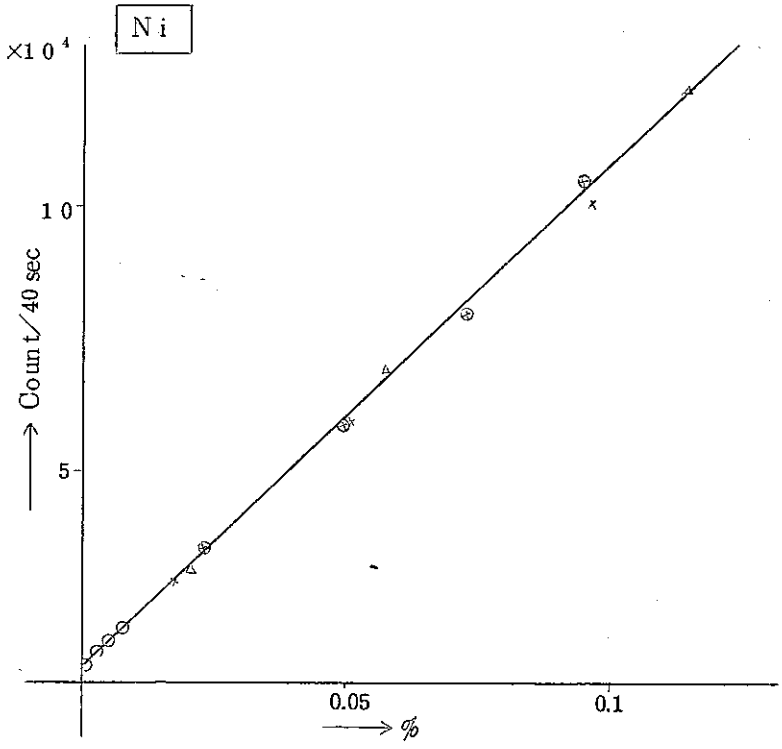
図－4　ニオブの検量線の一例



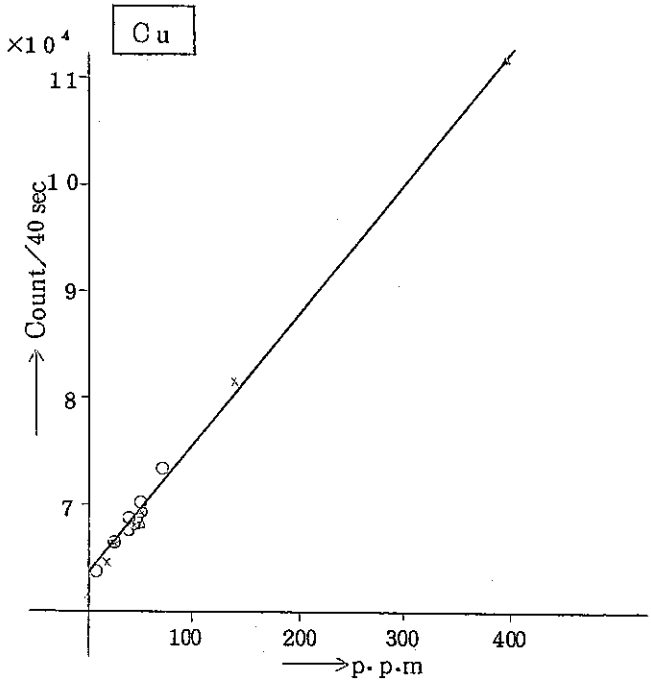
図－5　鉄の検量線の一例



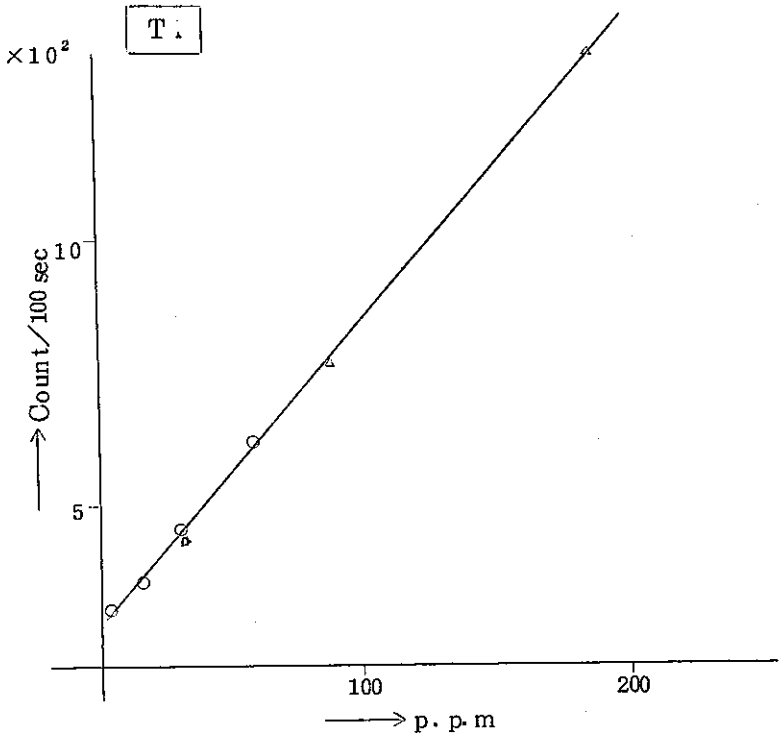
図－6　クロムの検量線の一例



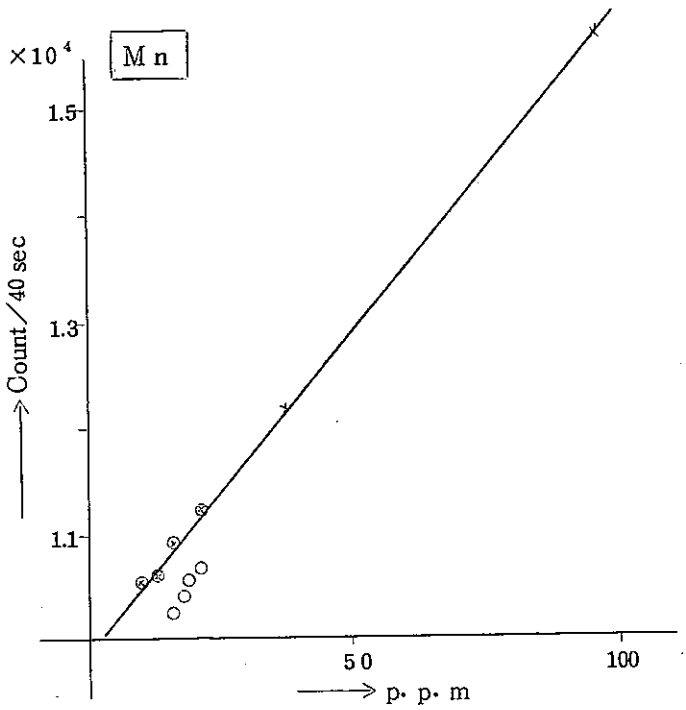
図－7　ニッケルの検量線の一例



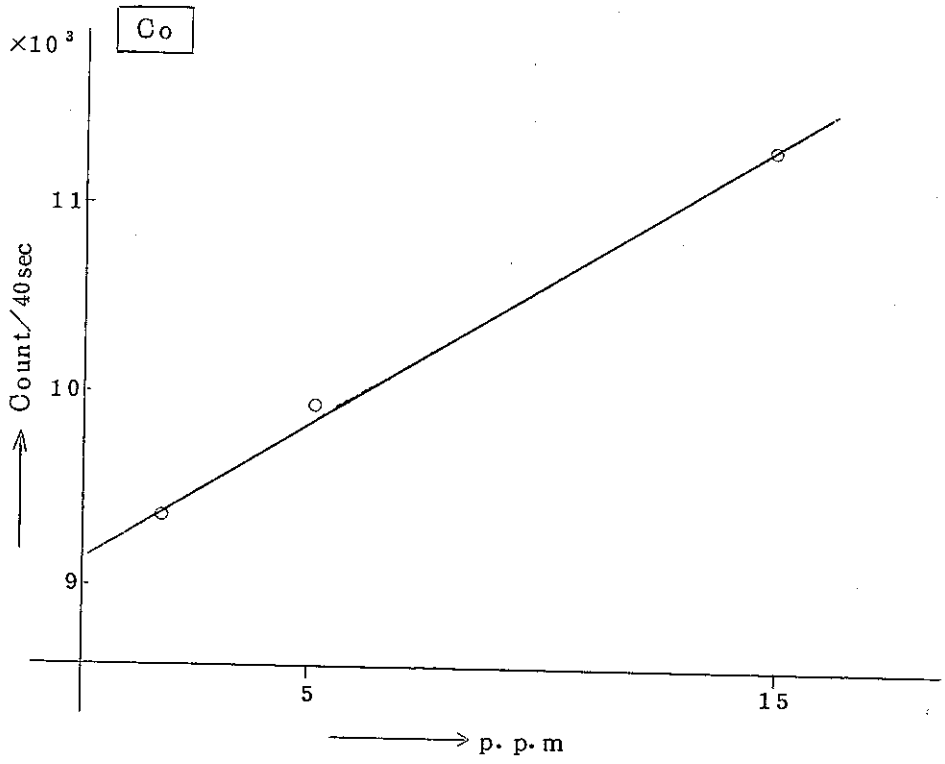
図－8　銅の検量線の一例



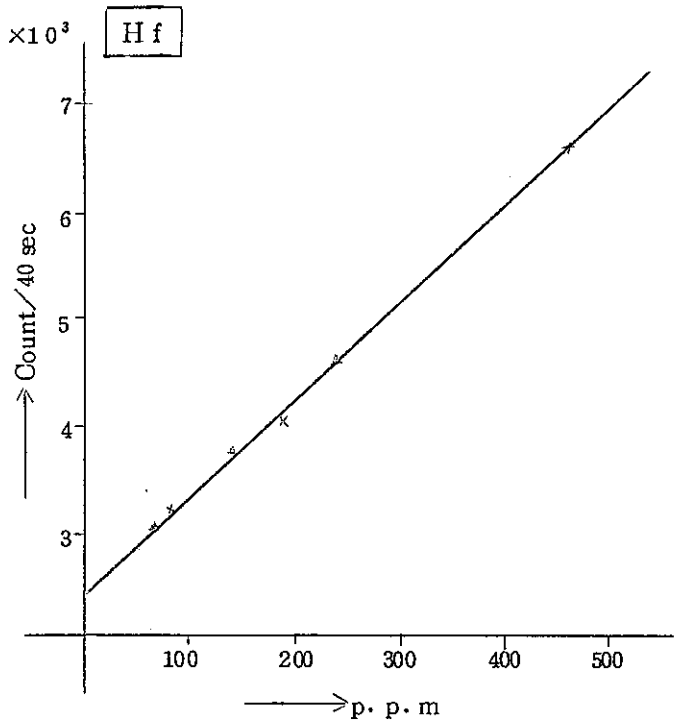
図－9　チタンの検量線の一例



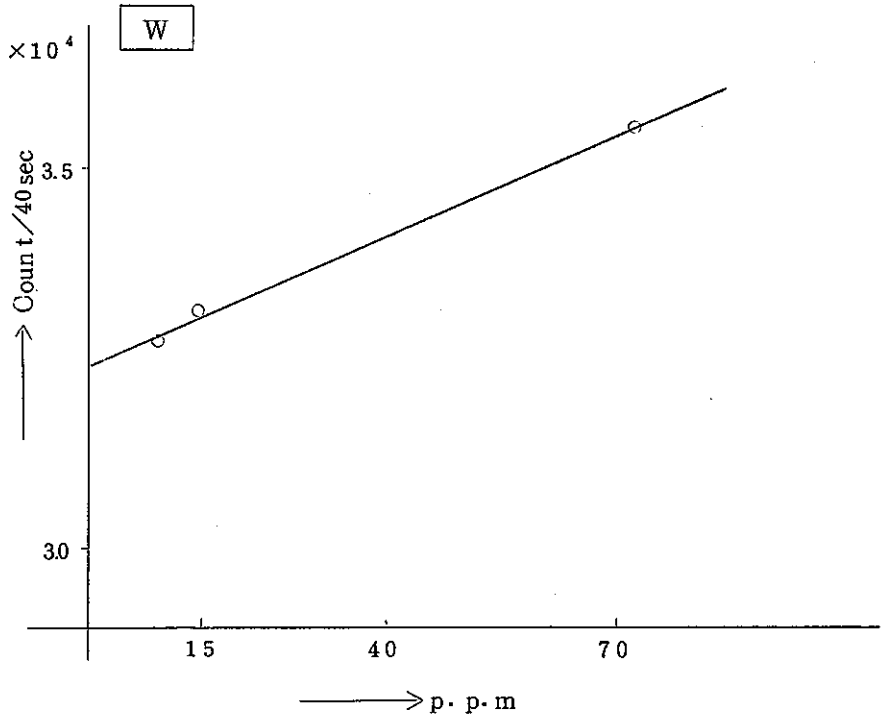
図－10　マンガンの検量線の一例



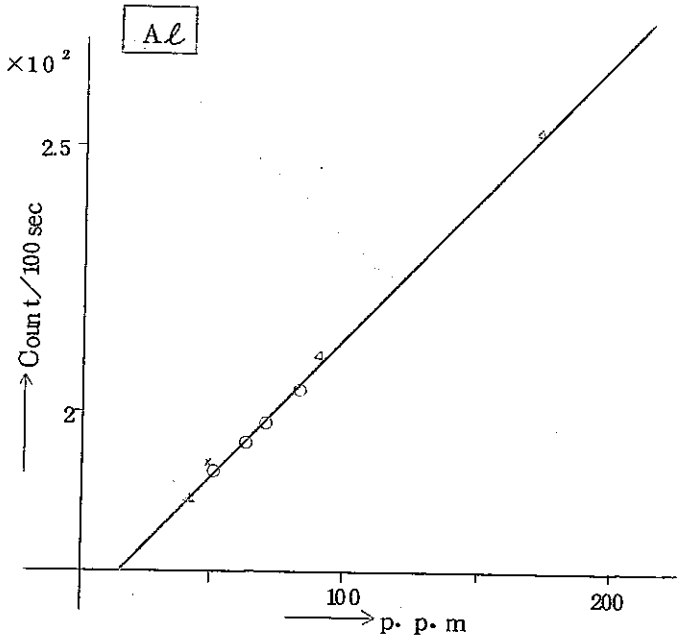
図－11　コバルトの検量線の一例



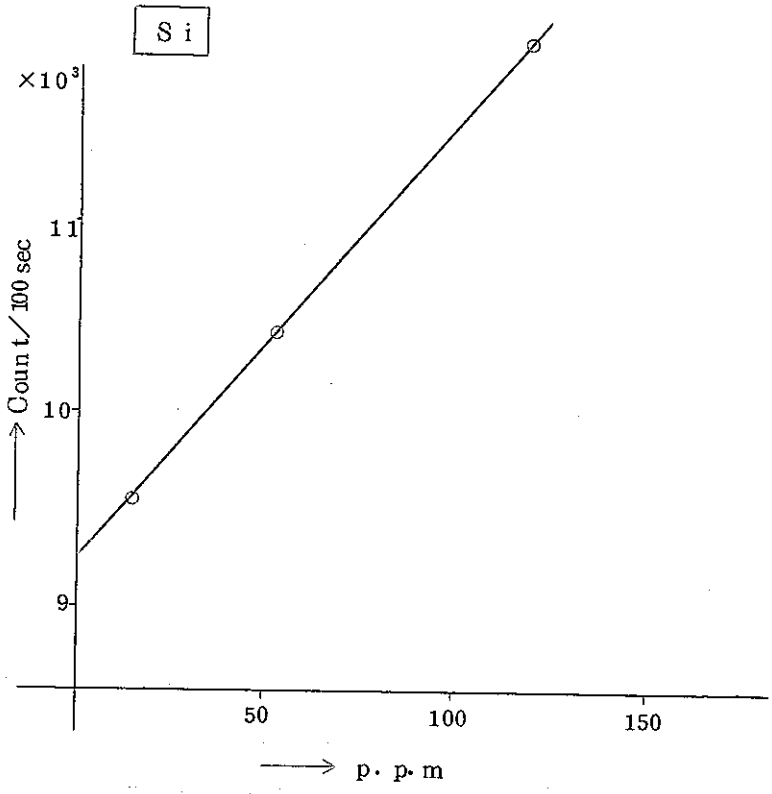
図−12　ハフニウムの検量線の一例



図−13　タングステンの検量線の一例



図－１４　アルミニウムの検量線の一例



図－１５　ケイ素の検量線の一例

5．結　　語

新型転換炉の燃料被覆管材等の品質管理分析および受入分析等の迅速化を図るため機器分析用標準試料の製作を行った。今回製作したジルカロイ－2標準試料の表示値をもちい，螢光X線分析法によって，JAERI－Z系列，NBS標準試料を逆に分析して，間接的に比較しても極めて良く一致していることを確認できた。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，社内標準試料として満足できる結果を得ることができた。現在はこの標準試料をもちいて実試料の調整法ならびに分析精度等を主体とした機器分析法の検討を進めている。またこれと平行して分析法の統一化を図るための検討を行っている。

終りに，この標準試料の製作，表示値の決定等について御協力をいただいた住友金属工業㈱中央技術研究所ならびに㈱神戸製鋼所中央研究所の関係者各位に厚く感謝致します。

6．参　考　文　献

1) 堤，大内，鈴木，岡本：PNC技術レポート　N841－73－16，2.5％Nb－Zr合金の標準試料の製作と迅速機器分析の検討

2) 堤，大内，照沼，岡本：PNC技術レポート，N841－73－24，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

3) JAERI－4050，ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析（1969）

4) 堤：PNC技術レポート，N841－73－08，3社分析技術研究会成果報告書（I）．（1973）

5) 堤，本山，大内，鈴木，大津：分析化学会講演要旨集第23年会資料（1974）

7．付　　録

7－1.　ハフニウム標準試料の製作

機器分析を利用した迅速分析法に必要な標準試料として，すでに2.5％Nb－Zr合金，ジルカロイ－2合金を製作したが，この標準試料にはハフニウムも添加元素として配合調整した。しかし正確な表示値を決定するのにその分析値を保証する分析法がなく表示値決定がおくれていた。

炉材料であるジルカロイ－2合金には通常100ppm前後のハフニウムが含まれ，化学成分組成にもきびしい規格値が定められており，有用な分析方法の確立が望まれているが，化学分析法での実績はあまりなく，機器分析法の積極的採用が必要であると判断された。

そこで螢光X線分析法ならびに発光分光分析法によってハフニウムを定量するため，分析方法の開発と平行して機器分析用標準試料の製作を行った。その結果，分析精度，正確度等に多くの問題点があるが，今後の研究改良を前提として現段階においての分析法を確立し，これに必要な標準試料の表示値を決定したので，その経過を述べる。

1）標準試料の製作

(1)　2.5％Nb－Zr合金（NZ－1～4……46年3月製作）

Hfを0，40，80，120ppm――目標値として添加

(2)　ジルカロイ－2合金（ZR－1～4　……48年3月製作）

Hfを0，50，100，150ppm――目標値として添加

以上の製作の概要については技術レポート，N841－73－16およびN841－73－24で詳細に述べているので省略する。

2）共同分析方法

(1)　螢光X線分析法 ― 固体法（標準試料を合成）

(2)　発光分光分析法 ― 低電圧スパーク「LVS」法（標準試料を合成）～詳細は技術レポート，N841－73－08：3社分析技術研究会成果集（I）を参照。

3）共同分析結果……(1)

日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会で製作したジルカロイ－2標準試料JAERI－Z1，2，3を標準として，製作した標準試料を螢光X線分析法ならびに発光分光分析法によって三社分析技術研究会で共同分析した結果を表－1に示した。この結果は分析方法ならびに分析所間等の偏差が大きく，分析方法による問題が提起された。また，JAERI－Z系列で作成した検量線が，わん曲したり，バラツキが大きかったりして，標準試料自身にも問題があるという意見もあった。

表−20　JAERI−Zシリーズを標準試料としたときの共同分析結果

分析所 / 標準試料	発光分光法			螢光X線法			平均値 (ppm)	σ	C.V (%)
	PNC	SMI	KSL	PNC	SMI	KSL			
ZR−1	78, 73 71, 71	71, 73 65, 67	89, 92 97, 92	101, 101 102, 98	85, 83 82, 80	104, 111 137, 136	89.9	19.4	21.5
ZR−2	105, 103 120, 103	104, 93 97, 100	133, 129 141, 129	139, 138 138, 136	125, 120 117, 112	133, 129 141, 129	121.4	15.6	12.8
ZR−3	155, 145 162, 158	147, 156 148, 155	187, 182 177, 179	193, 191 188, 194	172, 168 162, 174	115, 180 115, 112	163.1	24.1	14.8
ZR−4	188, 183 181, 186	198, 188 185, 173	188, 209 217, 211	223, 225 222, 218	214, 212 203, 202	221, 214 219, 209	203.7	15.9	7.8
NZ−1	54, 69 66	78, 82	48 55	54, 77 60	76 83		66.8	12.3	18.5
NZ−2	122, 132 124	126, 147	95 110	115, 112 113	110 115		118.4	13.1	11.1
NZ−3	156, 170 169	165 167	140 148	147 167 165	147 150		157.6	10.7	6.8
NZ−4	196, 209 204	195 205	175 185	200, 215 212	183 188		197.3	12.5	6.4

4)　標準試料の調合

三社分析技術研究会での共同分析結果から，使用した標準試料にも問題があるという観点から動燃独自で標準試料を調合し，下記のような方法で共同分析を実施した。

4)−1.　試料調合

1)　酸化物標準試料の作製

(1)　標準試料（均質沈澱法により調合）Hf 0，50，100，200，400ppm

ZrO_2（Hf free）……注(1)

↓　HF

溶　解

↓

Hf添加

↓　NH_4OH　最初PH8.5　冷後PH 9.9

中和，沈殿，沪過

↓

加熱・酸化　1000℃　O_2，1ℓ/min　3hr

↓

Mix

↓

完全酸化　1000℃　O_2，1ℓ/min　3hr

(2) 実試料の作成（均質沈殿法） ZR－1～4，NZ－1～4

Metal Sample
↓
溶 解
↓ NH_4OH 最初 PH 8.5 冷後 PH 9.9
中和，沈殿，沪過
↓
加熱，酸化 1000℃ O_2 ，1ℓ/min，3hr
↓
Mix
↓
加熱・酸化 1000℃ O_2 1ℓ/min，3hr

4)－－2. 共同分析の方法

1) 分光分析

(1) 発光試料の調合

1. 1)，2)により作製した酸化物に黒鉛粉末と BaF_2 を次の混合比で調合し，発光試料とする。

＜混合比＞

酸化物	黒鉛粉末（SP－IC）	BaF_2
2	1	1

(2) 分析方法（測定条件等）

＜技術レポート＞841－72－21 ジルコニウム合金の標準分析法 25－3（酸化物直流アーク法，ハフニウム）を参照。

2) 螢光X線分析

(1) 螢光X線試料の調整

1. 1)，2)により作製した酸化物にセルロースパウダーを加え混合し，最初セルロースパウダーのベースを作り，その上に混合した試料を乗せ，加圧・成型してX線用試料とする。

酸化物 1.0 g＋セルローズパウダー 0.5 g
↓
Mix
↓
1.3 g秤量
↓

↓

セルロースパウダーのベース作成　5 ton

↓

試料を均一に乗せる

↓

加圧・成型　30 ton

↓

X線用試料

(2) 分析方法（測定条件等）

技術レポート（841−73−08）3社分析技術研究会成果集（I）を参照。

注意 1) 測定終了後はマスクを紙でふき，次の試料を入れる。（試料間の汚染防止のため）

2) 真空中の測定に耐えうるかどうかはっきりしないので空気中で測定する。

注(1) 日鉱製酸化ジルコニウムの分析値

Hf(p.p.m)/Zr　0.543　1.000　0.655

上記分析値は原研での放射化分析値である。

5) 共同分析結果と考察

ZR−系列4種およびNZ−系列4種の標準試料について得られた発光分光法および螢光X線法による3社のHf 分析結果を表21に示す。

表21　3社の分析結果の総括

標準試料	発光分光法			螢光X線法		平均値 (ppm)	σ	C.V. (%)
	K	S	PNC	S	PNC			
ZR−1	75	88	80	87	90	84	6.28	7.5
ZR−2	112	129	129	134	139	129	10.16	7.9
ZR−3	159	174	184	192	199	182	15.69	8.6
ZR−4	183	206	219	227	231	213	19.40	9.1
NZ−1	76	77	85	91	94	85	8.08	9.5
NZ−2	103	126	125	134	141	126	14.31	11.4
NZ−3	131	153	157	170	173	157	16.71	10.6
NZ−4	176	206	199	216	225	204	18.69	9.2

分析値＝ppm（平均値）

表２１から，発光分光法での分析所間の傾向差および螢光Ｘ線値が発光分光値に対して常に高目を示す傾向がみられるようであるが，反面，分析所と分析法をこみにしたＣＶ値が高々１０％程度であることを考えれば，この種の困難な分析にしては予想外ともいえる程よく一致しているともいえる。そこで，この辺をどう考えればよいのかについて若干検討を加えてみた。

(1) 発光分光法の分散分析

表２２. 分散分析 (1)

要因	ϕ	SS	V	F_2
分析所	2	1986	993	26**
試料	7	47471	6782	178**
e	14	537	38	
Σ	23	49994		

表２２は分析所間に差があることを示しているが，本当にそうみてよいであろうか。そこで，寄与率の観点からこれを見直してみる。Ａ因子の寄与率 ρ_A は，

$$\rho_A = \frac{S_A - \phi_A Ve}{S} \times 100$$

表２３. 寄与率

要因	ϕ	純変動	寄与率 (%)
分析所	2	1910	3.8
試料	7	47205	94.4
e	14	879	1.8
Σ	23	49994	100.0

表２３から，分析所の寄与率は誤差のそれと同程度であることがわかり，分析所間にはあまり意味がないことが理解できる。あまり表２２の分散分析の結果（検定）にこだわる必要はない。

(2) 螢光Ｘ線法の分散分析

この場合も，通常の分散分析では所間に有意差がでてくるが，寄与率の観点からは(1)の場合と同様である。

(3) 全体の分散分析

表２１のデータを表２４のように組み直して分散分析を行なった。

表２４. 分析結果（２元配置）

	A_1	A_2
B_1	81	89
B_2	123	137
B_3	172	196
B_4	203	229
B_5	79	93
B_6	118	138
B_7	147	172
B_8	194	221

A＝分析法（A_1 ＝発光分光法，
A_2 ＝螢光X線法）
B＝試料（B_1 ＝ZR－1～
B_4 ＝ZR－4，B_5 ＝NZ－1～
B_8 ＝NZ－8）

表２５. 分散分析表（2）

要　因	ϕ	SS	V	F_0
A	1	1560	1560	65**
B	7	36224	5174	216**
e	7	170	24	
Σ	15	37954		

(1)の場合と同様に寄与率を調べてみると

表２６. 寄　与　率

要　因	ϕ	純　変　動	寄与率(%)
A	1	1536	4.0
B	7	36056	95.0
e	7	362	1.0
Σ	15	37954	100.0

この場合も(1)の場合と同様で，分析法の差を気にする必要のないことが分る。

(4) 棄却検定

標準値（表示値）を決める場合の最初の手順の一つとして，とび離れたデータの選別が必要になるが，平均値データのうちの疑わしいデータ一つだけを検定する方法としてDixonの方法（Test for Extreme Observation）がある。本法を利用して各標準試料毎に検定した。

結果は次に示す計算のとおりで，最小値の方にやや疑わしいデータ（ZR－2，NZ－2）があるが，選別するには当らないと考えられる。

1° 最小値 χ_1 が疑わしい場合（γ_{10}）　棄却限界 α（5％）＝0.612

ZR－1	$\frac{80-75}{90-75}=0.333$	NZ－1	$\frac{77-76}{94-76}=0.056$
－2	$\frac{129-112}{139-112}=0.630$	－2	$\frac{126-103}{141-103}=0.605$
－3	$\frac{174-159}{199-159}=0.375$	－3	$\frac{153-131}{173-131}=0.524$
－4	$\frac{206-183}{231-183}=0.479$	－4	$\frac{199-176}{225-176}=0.469$

2° 最大値 χ_n が疑わしい場合（γ_{10}）

ZR－1	$\frac{90-88}{90-75}=0.133$	NZ－1	$\frac{94-91}{94-76}=0.167$
－2	$\frac{139-134}{139-75}=0.078$	－2	$\frac{141-134}{141-103}=0.184$
－3	$\frac{199-192}{199-159}=0.175$	－3	$\frac{173-170}{173-131}=0.071$
－4	$\frac{231-227}{231-183}=0.083$	－4	$\frac{225-216}{225-176}=0.184$

(6) 総合評価

Hf の分析については，これまで長期間にわたって検討を進めてきたが，これより先はさらに細かい問題点を解明して改良をはかっていく過程であり，このためには多くの時日を要する筈であり，かなり基礎的な問題にも取り組まなければならない。

ところで，現段階においても種々考察したように予想外によい成果が得られており，あくまでも今後の改良研究を前提として，表示値を決めてもよい段階ではないかと判断した。今後の研究という意味からも，データの棄却はしなかった。

従ってZR1～4，NZ1～4の表示値を次のように決定した。

試料No.	ZR－1	ZR－2	ZR－3	ZR－4	NZ－1	NZ－2	NZ－3	NZ－4
表示値	ppm 84	129	182	213	ppm 85	126	157	204

7−2. 標準試料表示値一覧表

2.5%Nb−Zr合金標準試料表示値

1972年7月

動燃，住金，神鋼分析技術研究会

元素	NZ−1	NZ−2	NZ−3	NZ−4
Nb	2.62%	2.66%	2.62%	2.62%
Fe	0.077	0.115	0.146	0.176
Cr	137 p.p.m	185 p.p.m	228 p.p.m	278 p.p.m
Cu	11	41	52	70
Hf	85	126	157	204
Mn	15	19	18	21
Ni	5	32	56	80
Sn	4	26	53	102
Ti	5	16	31	58
Al	51	64	72	84

ジルカロイ−2標準試料表示値

1972. 11. 21

動燃，住金，神鋼分析技術研究会

元素	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 p.p.m	68 p.p.m	80 p.p.m	104 p.p.m
Cu	16	28	44	52
Mn	10	13	16	22
Si	(14)	50	85	119
Ti	(5)	22	41	56
Co	(2)	5	10	15
W	15	13	34	73
Hf	84	129	182	213

(　)は参考値

ジルカロイ－2標準試料表示値

1969年3月
茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

元　素	JAERI－Z1	JAERI－Z2	JAERI－Z3
Sn	2.13%	1.54%	0.87%
Fe	0.073	0.151	0.209
Cr	0.150	0.110	0.055
Ni	0.021	0.058	0.115
Al	42 p.p.m	174 p.p.m	92 p.p.m
B	0.3	3.1	1.1
Co		206	83
Cu	51	393	38
Hf	71	244	144
Mo		90	32
Si	20	165	62
Ti	33	187	88
U		13	3.9
W		92	45

注 (1) 各表示値は，核燃料・炉材料等分析委員会ジルカイロ分析小委員会で審議の上決定された。分析および審議に参加した事業所はつぎのとおりである（順不同）：三菱金属鉱業中央研究所，日本鉱業中央研究所，日立製作所，住友軽金属工業研究所，動力炉・核燃料開発事業団，東京芝浦電気中央研究所，古河電気工業中央研究所，日本曹達理化学研究所，住友金属工業中央技術研究所，東洋大学工学部，金属材料技術研究所，日本分析化学研究所，島津製作所，日本原子力研究所

(2) Hf の表示値は分光分析値である。日本原子力研究所の質量分析値（同位体希釈法）はつぎのとおりである。（ppm）：Z_1 65，Z_2 226，Z_3 140

ジルコニウム−ニオブ合金標準試料表示値

1969年3月
茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表示値，%

元素	JAERI−Z4	JAERI−Z5	JAERI−Z6	JAERI−Z7
Nb	3.96	2.63	1.69	1.38
Fe	0.088	0.146	0.153	0.289

注：各表示値は，核燃料・炉材料等分析委員会ジルカロイ分析小委員会で審議の上決定された。分析および審議に参加した事業所はつぎの通りである（順不同）：三菱金属鉱業中央研究所，日本鉱業中央研究所，日立製作所日立研究所，住友軽金属工業研究所，動力炉・核燃料開発事業団，東京芝浦電気中央研究所，古河電気工業中央研究所，神戸製鋼所中央研究所，日本曹達理化学研究所，住友金属工業中央技術研究所，東洋大学工学部，金属材料技術研究所，島津製作所，日本原子力研究所。

化学分析用ジルカロイ−2標準試料
JAERI−Z8，JAERI−Z9
表　示　値

1969年7月
茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

表　示　値　，　%

元　素	JAERI−Z8	JAERI−Z9
Sn	1.46	0.47
Fe	0.149	0.148
Ni	0.054	0.057
Cr	0.095	0.097

参　考　値　．　%

元　素	JAERI−Z8	JAERI−Z9
Al	0.006	0.007
Cu	0.0015	0.001
Si	0.002	0.002
Ti	＜0.002	0.002

注；　各表示値，参考値は，核燃料・炉材料等分析委員会ジルカロイ分析専門部会で審議の上決定された。分析および審議に参加した事業所は次のとおりである（順不同）：三菱金属鉱業中央研究所，日立製作所日立研究所，住友軽金属工業，動力炉・核燃料開発事業団，東京芝浦電気総合研究所，日本曹達理化学研究所，住友金属工業中央技術研究所，東洋大学工学部，金属材料技術研究所，日本分析化学研究所，島津製作所，日本原子力研究所。

酸素・窒素分析用ジルカロイ−2
標準試料JAERI−Z10
表　示　値

1971年8月

茨城県那珂郡東海村
日本原子力研究所
原子炉化学部分析センター

元　素	表示値，%
O	0.126
N	0.0064

参　考　値

H	8.2 ± 1.1 p.p.m

注 (1) 各表示値，参考値は核燃・炉材料等分析委員会で審議の上決定した。分析および審議に参加した事業所はつぎのとおりである（順不同）：三菱金属鉱業中央研究所，日本鉱業中央研究所，日立製作所日立研究所，動力炉・核燃料開発事業団東海事業所，東京芝浦電気柳町工場，古河電気工業中央研究所，神戸製鋼所中央研究所，日本曹達理化学研究所，住友金属工業中央技術研究所，金属材料技術研究所，日本原子力研究所。

U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE
WASHINGTON 25, D. C.
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
PROVISIONAL CERTIFICATE OF ANALYSES
(Revised)

ZIRCALOY-2 METAL STANDARDS FOR SPECTROCHEMICAL ANALYSIS

NBS No. 1/ Designation	1213 Zircaloy-2 D	1214 Zircaloy-2 E	1215 Zircaloy-2 F
Element 2/		Percent	
Tin	1.76	1.60	0.95
Chromium	0.05_2	0.10_8	$.19_0$
Iron	$.06_8$	$.06_7$	$.25_9$
Nickel	$.01_8$	$.05_1$	$.09_7$
		Parts per Million	
Aluminum	(50) 3/	—	—
Copper	22	55	140
Manganese	(6)	38	—
Molybdenum	—	30	(100)
Silicon	(30)	(120)	(350)
TiTanium	(33)	(50)	—
Tungsten	—	40	—
Uranium	2.0	45	9

1/ Size: Samples are disks 1 1/4 in. in diameter and 3/4 in. thick.
2/ Other elements also are contained in the standards: B, Cd, Co, Hf, Pb, V, Zn, P, C, O, and N. Some of these may be certified later.
3/ Values in parentheses are not certified, but are given for additional information on the composition.

The material for the standards was provided by the U.S. Atomic Energy Commission. For each standard, the sponge together with suitable additions was triple arcmelted in vacuum by the Albany, Oregon Station of the U.S. Bureau of Mines. The molten metal was poured from a skull into a graphite mold to form a single ingot, the casting also being done under vacuum.

Certificate of Analysis
Standard Reference Material 360a
Zircaloy—2

ANALYST	Sn	Fe	Cr	Ni	Cu	Mn	U	Ti	Si	C	N
	Lodate Titration Aluminum Reduction	Ortho—Phcnanthroline (Photometric)	Diphenyicarbazide (Photometric)	Dimethylglyoxime (Photometric)	Neo — Cuprojnc (Photometric)	Permanganate (Photometric)	Fluorometric	S—Sultosalicylic Acid(Photometric)	Molybdenum Blue (Photometric)	Combustion — Conductometric	Distillation—Nessler Rcagent(Photometric)
	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1.	1.44	1430	1050	5550	136	3	0.15	26	49	136	40
2.	1.43	1440	.....	560	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
3.	1.43	1440	1060	550	134		0.1	24	53	145	46
4.	1.42	1450	1070	590	144	.....	.....	.....	53	122	.....
5.	1.42	1470	1030	550	143	.....	0.22	25	49	128	.....
6.	1.41	1415	1080	570	135 151	.....	.....	30	51	139	.....
7.	1.40	1450		525	141	.....	.....	30	48	142	.....
8.	1.42	1430	1070	560	149	.....	0.1	.....	54	133	43
9.	1.42	1440	1070	560	140	.....	0.16	26	53	156	.....
10.	1.44	.....	1020	520	120	2	.....	.....	.....	125	.....
Averages	1.42	1441	1060	554	140	3	0.15	27	51	136	43

a Nickel reduction.
b Diethyldithiocarbamate photometric method.
c Iodine titration.
d 2.2 — Bipyridinc photometrc method.
e Iead reduetion

List of Cooperating Laboratories

1. National Bureau of Standards, Washington, D.C.
2. The Carborundum Co., Akron, New York.
3. Westinghouse Electric Corp., Atomic Fuel Division, Cheswick, Pa.
4. Oregon Metallurgical Corp., Albany, Oregon.
5. Metals and Controls Inc., Attleboro, Mass.
6. Reactive Metals Products, Niles, Ohio.
7. Wah Chang Corp., Albany, Oregon.
8. Westinghouse Electric Corporation, Atomic Power Laboratory, Pittsburgh, Pa.
9. The Babcock and Wilcox Co., Lynchburg.
10. Atomic Energy Commission, New Brunswick Laboratory, New Brunswick, New Jersey.

Washington, D.C. 20234
January 30, 1967

W. Warne Meiske, Chief
Office of Standard Reference Materials

7－3. ふげん燃料集合体の化学分析上の取り決め事項

（この取り決め事項はふげん燃料集合体の分析関係にたづさわるメーカー側の関係者と検討を重ね，分析技術上での取り決め内容である。）

UO_2ペレットについてはJAERI 4053，ジルカロイ－2についてはJAERI 4050，その他の部材についてはJIS法を主採用し，それぞれに定められた操作基準に従って分析を行なうこととするが，重要な取り決め事項等について以下の通りである。

1. UO_2 ペレットおよびUO_2 断熱ペレットにおける希土類元素の分析法

希土類元素の定量はボロン当量（EBC）の観点から重要な問題であるが，①JAERI 4053 の方法では定量限界の点でEBC計算時に問題が残り，②今回の仕様はイットリウム標準などということではなくてSm, Eu, Gd, Dyの総量で，③EBCの計算には元素別の分析値が必要であること等を考えると，標準を取り決める方法は無意味に近いので，元素別分析法（例えば，JAERI 4053の発光分光分析法）を実施することとする。（是非とも考慮されたい。）

2. ボロン当量の計算（添付資料）

EBCは添付作業法の22元素を対象にして算出する。

3. 化学分析一般（サンプリング）

(1) ジルカロイ－2

分析試料のとり方，秤り方および試薬等はJIS法通則，JIS H1650－1971に従うが，試料はターニングまたはチップ状のものを使用する。ただし，窒素，ホウ素の分析の場合は，使用時に試料を再洗浄する。洗浄は順に蒸留水，アセトンで行ない，風乾する。

(2) ステンレス，インコネル

分析試料のとり方，秤り方および試薬等はJIS G 1201－1969 に従うが，試料はターニングまたはチップ状のものを使用する。ただし，窒素，ホウ素の分析の場合は使用時に試料を再洗浄する。洗浄の順序はジルカロイ－2と同じである。

4. ガス分析

(1) ペレット類の蒸発性不純物分析の加熱条件

1000℃以上とする。（1700℃）

(2) ペレット類の水分分析のサンプリング

① ペレットは原則として粉砕しないこと。ATRのUO_2は形状が大きくてニッケル製ボートに入らないので直接挿入する。

② やむを得ずUO_2ペレットを粉砕する場合は微粉砕せず，なるべく形状を大きくすること。

③ 試料を秤り取る際は薬包紙を使用すると測定値にプラスの誤差を生ずることがあるので使用しない。粉砕しない試料は白金皿で，粉砕した試料はボートに直接秤り取る。

5. アルミナ断熱ペレットの分析法

JIS R－6123 等を参考にして，至急に現場ベースで検討し合うこととする。（原燃工，京都セラミック，動燃の3社で共同実験を行い，その成果である分析法等を整理している。S50.11.1）

6. 被覆管の分析方法等については，3社分析技術研究会（動燃，住金，神鋼）で検討を進め，表－1に示すような分析方法で実施することを取り決めた。これらの分析方法の比較を表－2に示した。また分析技術上の取決めとして，動燃より提案があった『新型転換炉原型炉燃料体検査要領書の化学成分の分析に関するコメント』についても，3社研究会で検討を加え，分析技術上の取決め事項として確認され，これに関連して分析許容差（表－3）の算出のための共同実験を重ねられ，表に示すような許容差を取決めた。

（添付資料）

ボロン当量の計算作業法

項　　目　　二酸化ウランペレットおよび二酸化ウラン断熱ペレット

分析方法　　計算法

16.1 要　　旨

試料を分析して得た不純物元素（銀，アルミニウム，ほう素，カルシウム，カドミウム，クロム，銅，鉄，マグネシウム，モリブデン，ニッケル，鉛，けい素，すず，炭素，ふっ素，塩素，窒素，ジスプロシウム，コウロビウム，ガドリニウム，サマリウムの22元素）の分析値に各元素別ボロン等量係数を乗じ，その総和を計算法によって求める。

16.2 適用範囲

本法は新型転換炉原型炉"ふげん燃料"二酸化プルトニウム，二酸化ウラン混合酸化物ペレットおよび二酸化ウラン断熱ペレット中の全ボロン等量の計算方法に適用する。

16.3 計算方法

次式によりボロン等量[注1)]を求める。

$$全ボロン等量 = \sum_{i=1}^{22} (EBC)_{0i} \times CAi$$

ただし，$(EBC)_{0i}$；基準定数（EBC），不純物22元素別のボロン等量[注2)]

CAi　　；不純物22元素別の含有率（ppm/MO_2 or UO_2）[注3)]

注(1) 基準定数は，本法16.4解説(3)の表に示すものを用いる。

(2) 対象元素としては，銀，アルミニウム，ほう素，カルシウム，カドミウム，クロム，銅，鉄，マグネシウム，モリブデン，ニッケル，鉛，けい素，すず，炭素，ふっ素，塩素，窒素，ジスプロシウム，ユウロビウム，ガドリニウム，サマリウムの22元素を対象とする。

(3) 不純物の分析値が，分析限界以下の値の場合は，限界最大値を使用する。

16.4 解　説

(1) 本法は，Thermal neutron absorption cross section(2200m/s) barns, BNL－325，Second Edition and Supplement No. 2 にもとずき作成した。

(2) ボロン等量の計算式は次式により求められる。

$$W_{Bi}\,(\mathrm{ppm}) = \frac{\sigma_i}{\sigma_B} \times \frac{A_B}{A_i} W_i \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

ただし，σ；熱中性子吸収断面積（cm^2）

A；原子量

B；ホウ素

i；不純物元素

各不純物元素 1 ppm 当りのボロン等量を計算するため(1)式にホウ素のデータを代入すると(2)式となる。

$$W_{Bi}\,(\mathrm{ppm}) = \frac{10.811}{759} \times \frac{\sigma_i}{A_i} \times 1 = 0.01424 \times \frac{\sigma_i}{A_i} \quad \cdots\cdots\cdots(2)$$

各不純物の元素別ボロン等量は，求めたい不純物の数値の i と Ai を(2)式に代入し求めることができる。

全ボロン等量は次式により求める。

$$\begin{aligned} W_{BT} = {} & W_{Ag}\cdot C_{Ag} + W_{Al}\cdot C_{Al} + W_B\cdot C_B + W_{Ca}\cdot C_{Ca} + W_{Cd}\cdot C_{Cd} + W_{Cr}\cdot C_{Cr} \\ & + W_{Cu}\cdot C_{Cu} + W_{Fe}\cdot C_{Fe} + W_{Mg}\cdot C_{Mg} + W_{Mo}\cdot C_{Mo} + W_{Ni}\cdot C_{Ni} + W_{Pb}\cdot C_{Pb} \\ & + W_{Si}\cdot C_{Si} + W_{Sn}\cdot C_{Sn} + W_C\cdot C_C + W_F\cdot C_F + W_{Cl}\cdot C_{Cl} + W_N\cdot C_N \\ & + W_{Dy}\cdot W_{Dy} + W_{Eu}\cdot C_{Eu} + W_{Gd}\cdot G_{Gd} + W_{Sm}\cdot C_{Sm} \end{aligned}$$

ただし，W_{BT}；製品中のボロン等量の総和（EBC ppm）

W_i；不純物元素 1 ppm当りのボロン等量（EBC ppm）

C_i；不純物元素の含有率（ppm／MO_2 or UO_2）

(3) 本計算に関連する元素について，製造仕様，ボロン等量，熱中性子吸収断面積，原子量を表に示す。

○ 製造仕様，ボロン当量，熱中性子吸収断面積，原子量の表

元　素	製造仕様（ppm）	基準定数（ボロン当量）（EBCppm／不純物ppm）	熱中性子吸収断面積 σ（cm^2）	原子量 A
銀	≦ 10 ppm	0.008398	63.6	107.87
アルミニウム	≦100 〃	0.000134	0.253	26.9815
ほう素	≦ 1.0 〃	1.000000	759	10.811
カルシウム	≦200 〃	0.000156	0.44	40.08
カドミウム	≦ 1.0 〃	0.310473	2450	112.40
クロム	≦200 〃	0.000849	3.1	51.996
銅	≦ 50 〃	0.000852	3.8	63.54
鉄	≦500 〃	0.000650	2.55	55.847
マグネシウム	≦100 〃	0.000037	0.063	24.312
モリブデン	≦300 〃	0.000401	2.70	95.94
ニッケル	≦300 〃	0.001116	4.6	58.71
鉛	≦100 〃	0.000012	0.17	207.19
けい素	≦400 〃	0.000081	0.16	28.086
すず	≦ 20 〃	0.000076	0.63	118.69
炭素	≦200 〃	0.000004	0.0034	12.01115
ふつ素	≦ 25 〃	0.000007	0.0098	18.9984
塩素	≦ 25 〃	0.013339	33.2	35.453
窒素	≦200 〃	0.001881	1.85	14.0067
ジスプロシウム	≦ 1.2 〃	0.081518	930	162.50
ユウロピウム		0.412427	4800	151.96
ガドリニウム		4.438427	49000	157.25
サマリウム		0.551371	5820	150.35
EBC	≦ 4EBC			

○新型転換炉 原型炉燃料体検査要領書の化学成分の分析に関するコメント
（動燃技術部分析課が3社分析技術研究会に提案し，協議検討した内容である）

1. 化学成分の規格とその保証について

化学成分の規格は材料特性（核特性，金属・冶金特性および関連物理化学特性）に要求される基本的な立場から決められるもので，設定された規格はその性質から当然極めて厳しいものでなければならない。ここではっきりさせておくべきことは，分析の立場からの評価法と判定基準についてであるが，契約の中で明確な取り決めを行ない，無用なトラブルは避けなければならない。

規格は本来使うもの－製品－に対してのものであるべきであるが，実際には必ずしもそうとはいえない場合がある。炉材料に関係した鋼材のＪＩＳにおいては，明らかに溶鋼の規格といってよく，化学成分は特に規定のない限り「とりべ分析」によることになっている。そして注文者の要求があるときは「製品分析」ができ，この製品分析に対しては「規格に対する許容変動値」の考え方がとられている。この許容変動値はとりべ分析と製品分析との間の許容差を示すものではないが，製品分析値は偏析等を考慮して決められた規格を越すある特定範囲を満足すればよいことになっている。（ＪＩＳ G0303－1972，G0321－1966）この問題については，根底より見直す必要がある。

次に分析保証についてであるが，化学成分の分析値は製造所の分析結果（出荷保証分析）を信頼し，各製造業者が責任をもって行なうことになっている。この問題については何よりも重要な炉材料等の「化学成分の信頼性」に関係したことであり，製造業者の分析値の信頼性のチエック（Cross Check）と保証（Qualification）の意味から注文者側の受入分析が重要な問題となる。いかに事前に問題のないように努力しても，それは実際上不可能なことであり，分析実施なしの結果確認など無意味に近い。また，契約においてとりべ分析を容認するならば，「製品分析としての受入分析」はまさに不可欠のものとなる。

製品分析の一本化が最良であるが，従来からの慣行（ＪＩＳ），作業性，あるいは経済性から考えて非常に困難であると判断される。製品の許容変動値にも大きな問題が残る。出荷保証分析をとりべ分析とする場合には両者の一致性が保証されていなければならない。

これらの諸問題の作業は非常に大変なことであり，実際的な考えに基いて次の方式を提案したい。

(1) 化学成分の規格においては，素材管理ならびに分析管理などを考慮した上での規格とし，とりべと製品ともに同一規格を満足しなければならないものとして，規格には何らの許容変動値～許容値を含めない厳しいものにする。

(2) 熱処理などの工程によって製品分析値に影響を与えそうな成分（Ｎ，Ｈ，Ｏなど）は製品分析とする。

(3) 他の成分については，製造所においては止むを得ないものとして，とりべ分析を行なう。

(4) 抜取受入分析を製品について行なう。

2. 分析法と分析実施についての要点

(1) 3社分析技術研究会で検討を進めてきた螢光X線分析を主体にした迅速機器分析法を積極的に取り入れたい。

(2) 出荷保証分析法と受入分析法をできれば統一したいが，必ずしもこだわる必要はない。いずれにしても両者の分析操作法を提出し合い，それぞれの提出分析法（最も自信のあるあるいは最も得意とする分析法）で，共通試料について分析を実施して両分析法の一致性を確認する。

(3) 所内許容差（同一分析所において同一の試料を独立に2回分析を行なったときの「2個の分析値の差の管理限界」，2σ限界）を推定算出する。（JIS G1201－1969）

(4) 所間許容差（任意の2分析所で同一の試料を，それぞれ独立に2回ずつ分析を行なったときの「2個の平均値の差の管理限界）を所内許容差のx倍として算出し，取り決める。（1.5～2倍）

(5) 標準試料に対する許容差（任意の分析所において，標準試料を1回分析したときの「標準値と分析値の差の管理限界）を求め，分析法の正確さを確認する。（JIS G1201－1969）

(6) 分析実施は必ず独立2回（n＝2）とし，その差が所内許容差を越えた場合は理由のいかんを問わず無条件で，その1組の分析値を棄却し，再分析する。

(7) 2分析所が2回ずつ分析したとき，その平均値の差が所間許容差を越えた場合は，規格内であっても双方の協議が必要である。

(8) 同一分析所で2個の分析値の差が所内許容差以内にあるときは，その平均値を分析値とする。

(9) 分析値は％またはppmで表わし，規定された数値の有効最下位の次のけたまで算出して，JIS Z 8401によって丸める。

(10) 分析試料の採取法あるいは洗浄法等を統一する。

3. 判定基準について

再分析等の特別な場合を除けば，製造所側は規格外のものを納入する訳がないので，問題になるのは出荷保証分析が規格内で受入分析が規格外となる場合であること，また基本的には規格のもつ厳然性，さらに許容差の考え方も取り入れて，判定基準を次のように提案する。

(1) 所内許容差以内の2個の分析値の平均値（分析値）が規格値を越えるときはSpec. out

とする。

(2) 出荷保証分析が規格内で，受入分析が規格外のときは，所間許容差云々に拘らず，同一試料（製品）について両者で再分析する。分析結果が所間許容差内で，一方でも規格外であればSpec. outとする。所間許容差外のときは再協議して再分析等の処置をとる。（裁定機関がないので審判分析は困難）。

表－1　ATR被覆管確定分析方法一覧（3社）　　49. 6. 19調整

項目	規格	住友金属	神戸製鋼	動燃	ATR検査要領書（案）（参考）
Sn	1.20～1.70%	螢光X線分析法（よう素酸カリウム滴定法）	螢光X線分析法（よう素酸カリウム滴定法）	螢光X線分析法（オキシン抽出吸光光度法）	滴定法．螢光X線分析法
Fe	0.07～0.20	〃（オルトフエナントロリン吸光光度法）	〃（オルトフエナントロリン吸光光度法）	〃（オルトフエナントロリン吸光光度法）	吸光光度法　〃
Cr	0.05～0.15	〃（ジフェニルカルバジド吸光光度法）	〃（ジフェニルカルバジド吸光光度法）	〃（ジフェニルカルバジド吸光光度法）	〃　〃
Ni	0.03～0.08	〃（ジメチルグリオキシム吸光光度法）	〃（ジメチルグリオキシム吸光光度法）	〃（ジメチルグリオキシム吸光光度法）	〃　〃
Fe+Cr+Ni	0.18～0.38				
Al	≦ 75 ppm	〃（陰イオン交換分離原子吸光分析法）	〃（陰イオン交換分離原子吸光分析法）	〃（陰イオン交換分離原子吸光分析法）	吸光光度法
B	≦ 0.5	メチレン青抽出吸光光度法	メチレン青抽出吸光光度法	メチレン青抽出吸光光度法	
Cd	≦ 0.5	DDTC抽出分離原子吸光分析法	DDTC抽出分離原子吸光分析法	DDTC抽出分離原子吸光分析法	原子吸光分析法
C	≦270	電量測定法	導電率法	電量測定法	電気伝導度
Co	≦ 20	螢光X線分析法（DDTC抽出原子吸光分析法）	螢光X線分析法（DDTC抽出原子吸光分析法）	螢光X線分析法（DDTC抽出原子吸光分析法）	吸光光度法．原子吸光分析法
Cu	≦ 50	〃（DDTC－ベンゼン抽出吸光光度法）	〃（DDTC－ベンゼン抽出吸光光度法）	〃（DDTC－ベンゼン抽出吸光光度法）	〃
Hf	≦100	〃	〃	〃	螢光X線分析法
H	≦ 25	真空加熱法	真空加熱法	真空加熱法	真空加熱法
Mn	≦ 50	螢光X線分析法（DDTC抽出原子吸光分析法）	螢光X線分析法（過よう素酸酸化吸光光度法）	螢光X線分析法（DDTC抽出原子吸光分析法）	吸光光度法
N	≦ 80	水蒸気蒸留中和滴定法	水蒸気蒸留中和滴定法	チモール吸光光度法（水蒸気蒸留中和滴定法）	〃　，滴定法
Ca	≦ 30	原子吸光分析法	原子吸光分析法	原子吸光分析法	原子吸光分析法，フレーム光度法
Si	≦120	螢光X線分析法（モリブデン青吸光光度法）	螢光X線分析法（モリブデン青吸光光度法）	螢光X線分析法（モリブデン青吸光光度法）	〃
Pb	≦130	DDTC抽出原子吸光分析法	DDTC抽出原子吸光分析法	DDTC抽出原子吸光分析法	原子吸光分析法，ポーラログラフ法
Ti	≦ 50	螢光X線分析法（TOPO抽出吸光光度法）	螢光X線分析法（スルホサリチル酸吸光光度法）	螢光X線分析法（スルホサリチル酸吸光光度法）	〃
Cl	≦ 20	塩化銀比濁法	塩化銀比濁法	塩化銀比濁法	比濁法
W	≦100	螢光X線分析法（チオシアン酸吸光光度法）	螢光X線分析法（チオシアン酸吸光光度法）	螢光X線分析法（チオシアン酸吸光光度法）	〃
Mg	≦ 20	原子吸光分析法	原子吸光分析法	原子吸光分析法	原子吸光分析法
U (total)	≦ 3.5	TBP抽出分離アルセナゾⅢ吸光光度法	イオン交換分離アルセナゾⅢ吸光光度法	イオン交換分離アルセナゾⅢ吸光光度法	〃　螢光X線分析法
O	900～1500	アーク融解赤外線吸収分析法	真空融解法	真空融解法	融解法

表－2　ATR被覆管分析方法の比較

元素	規格	住友金属	神戸製鋼	動燃	備考
Al	≦75 ppm		イオン交換分離－原子吸光法 要旨 試料をふっ化水素酸で分解し，塩酸を加え，強塩基性陰イオン交換樹脂をもちいて，ジルコニウム，すずを分離する。流出液に過塩素酸を加えて，有機物を分解，濃縮し，冷却後水を加えて定容とし原子吸光光度計を用いて，アルミニウムのスペクトル線吸収強度を測定する。		
B	≦ 0.5	メチレン青抽出吸光光度法 要旨 試料を硫酸およびふっ化水素酸で分解する。一定時間放置し，テトラフルオロほう酸イオンをメチレンブルーと錯体を生成し，ジクロルエタンで抽出し，その吸光度を測定する。	メチレンブルー抽出吸光光度法 要旨 試料を硫酸－ふっ化水素酸に溶解し，一定時間放置後生成したテトラフルオロほう酸イオンをメチレンブルーと錯体をつくらせ，ジクロルエタンで抽出する。有機相を水洗し，波長660㎚付近の吸光度を測定する。	メチレン青－吸光光度法 要旨 試試料を硫酸とふっ化水素酸に溶解し，一定時間放置したのち，メチレン青を加え，ジクロルエタンで抽出し，ジクロルエタン相を水洗いしてから，波長660㎚での吸光度を測定してほう素を定量する。	
H	≦25	真空加熱法 動燃1974−7（N841−72−21）に記載された方法に基き実施している。 但し，頁105 換算係数の求め方 小容量のガスピペットに大気圧のヘリウムをはかりとり，ヘリウムの外水素，アルゴン，空気で差は認められなかったので，通常は空気(乾燥)を使用している。	真空高温加熱抽出法 要旨 真空中で試料を1,450℃以上で試料の融点未満の一定温度に加熱し，試料中の水素を水素ガスとして抽出する。この水素を一定容積の部分に捕集してその圧力を真空計で測定し，水素含有率を求める。	真空加熱法（N841−72−21） 要旨 真空中で試料を1450℃以上，試料の融点未満の一定温度に加熱し，試料中の水素を水素ガスとして抽出する。この水素を一定容積の部分に捕集してその圧力を油マノメーターで測定し，水素含有率を求める。	

元素	規格	住友金属	神戸製鋼	動燃	備考
O	900〜1,500	不活性ガス雰囲気融解法(JAERI−M4663) 要旨 ヘリウム雰囲気中で試料を白金とともに黒鉛るつぼ中で融解し酸素を酸化炭素として抽出し，液体窒素で冷却してあるモレキュラーシーブ5Aに捕集する。液体窒素を取り除き，離脱してくる一酸化炭素をガスクロマトトグラフ法で測定し酸素を定量する。	真空融解法 要旨 真空中で試料を白金とともに黒鉛ルツボ中で融解し，試料中の酸素を一酸化炭素として抽出し定量する。	真空融解法 要旨 真空中で試料を白金とともに黒鉛るつぼ中で融解し，試料中の酸素を一酸化炭素とし，水素を水素ガスとして抽出する。この抽出ガスを一定容積の部分に捕集してその圧力を真空計で測定し，抽出ガスを求める。つぎにこの捕集ガスを加熱した酸化銅管に通して水素を水に，一酸化炭素を二酸化炭素に変化させ，水は五酸化リンで吸収し，二酸化炭素は液体窒素で凍結させ，その各段階での圧力を真空計で測定し，その差圧から酸素含有率を求める。	
N	≦ 80	水蒸気蒸留滴定法 要旨 試料を硫酸およびふっ化水素酸で分解したのち，水酸化ナトリウムでアルカリ性とし，水蒸気蒸留を行ない，留出したアンモニアをほう酸に吸収させ，スルファミン酸標準溶液で滴定する。	水蒸気蒸留滴定法 要旨 試料を塩酸およびふっ化水素酸で分解し，これに水酸化ナトリウムを加えて水蒸気蒸留を行ない，留出したアンモニアを一定量のほう酸溶液に吸収させ，スルファミン酸標準溶液で滴定して窒素を定量する。	水蒸気蒸留滴定法 要旨 試料を塩酸およびふっ化水素酸で分解し，これに水酸化ナトリウムを加えて水蒸気蒸留を行ない，留出したアンモニアを一定量の硫酸標準溶液に吸収させ，過剰の硫酸を水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。	動燃 JISH1653−1971
Ca	≦ 30	原子吸光分析法 要旨 試料を硫酸およびふっ化水素酸で分解し，硝酸ですずなどを酸化したのち，硫酸白煙を発生させる。酒石酸アンモニウ	直接原子吸光法 要旨 試料をふっ化水素酸硝酸で溶解し，カリウム溶液を添加し，定容とする。亜酸化窒素−アセチレンフレームに溶液を噴	直接原子吸光法 要旨 試料をふっ化水素酸，硝酸で溶解し，メスフラスコに移し入れ，カリウム溶液を添加する。亜酸化窒素−アセチレン炎	

元素	規格	住友金属	神戸製鋼	動燃	備考
		ムを加えアンモニア水を用いてPH9〜9.5に調節し，テノイルトリフルオルアセトン−メチルインブチルケトンを加えカルシウム錯体を抽出し抽出液を空気−アセチレンフレームに噴霧し，原子状に解離したカルシウムのスペクトル線吸収強度を原子吸光光度計で測定する。	霧し，4227Aの吸光度を測定する。	を使用，422.7㎚での吸光度を測定してカルシウムを定量する。	
Cl	≦20	塩化銀比濁法 要旨 試料をふっ化水素酸で分解し，硝酸を加えて未分解物を分解する。予めほう酸を入れたメスフラスコに移し入れ，一定量を分取し，硝酸銀を加えて一定時間放置したのち，その透過率を測定する。	比濁法 要旨 試料を硝酸およびほうふつ酸で溶解したのち一定量希釈し，その一部をとり硝酸銀を加え，塩化銀による濁りを生成させ，その吸収度を測定する。	塩化銀比濁法 要旨 試料を溶解装置中で硝酸アルミニウムの存在下で硝酸およびフッ化水素酸で溶解したのち一定量に希釈し，その一部をとり硝酸銀を加え，塩化銀による濁りを生成させ460㎚にあける吸収度を測定して塩素含有量を求める。	
Mg	≦20	原子吸光分析法 要旨 試料を硫酸およびふっ化水素酸で分解したのち，硫酸白煙を発生させる。水で塩類を溶解し，ランタンを加え一定量とする。この溶液を空気−アセチレンフレームに噴霧し，原子状に解離したマグネシウムのスペクトル線吸収強度を原子吸光光度計で測定する。	直接吸光光度法 要旨 試料をふっ化水素酸，硝酸で溶解し，一定量に希釈して，分液したのち，共存元素の妨害抑制剤として塩化ランタン溶液を加え，原子吸光分析装置を用いて，標準添加法によりマグネシウムを定量する。	原子吸光法 要旨 試料をふっ化水素酸，硝酸で溶解しポリプロピレン製メスフラスコに移し入れる。一定量を2個のメスフラスコに分取し，一方にマグネシウム，ナトリウム標準溶液を添加，マグネシウムは亜酸化窒素−アセチレン炎を使用し，589.0㎚での吸光度を測定する。ナトリウムは空気−アセチレン炎を使用し285.2㎚での吸光度を測定して，それぞれを定量する。	

元素	規格	住友金属	神戸製鋼	動燃	備考
U (total)	≦ 3.5	ＴＢＰ抽出分離アルセナゾⅢ吸光光度法 要旨 試料を塩酸およびほうふっ酸で分解したのち，過酸化水素水を加えて鉄などを酸化する。エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム，チオシアン酸アンモニウムおよびアスコルビン酸を加えたのち，リン酸トリブチル四塩化炭素でウランを抽出分離する。有機層の洗浄を数回繰り返したのち，アルセナゾⅢでウランを逆抽出し，その吸光度を測定する。		イオン交換アルセナゾⅢ吸光光度法 要旨 試料を塩酸とふっ化水素酸および過酸化水素で分解し塩化アルミニウムを加えてふっ素をマスクし，アスコルビン酸を加えて鉄を還元したのち陰イオン交換樹脂柱に流してウランを吸着させ，ジルコニウムその他を溶離する。希塩酸を流してウランを溶離し，硝酸と過塩素酸を加えて蒸発乾固したのち希塩酸に溶解し，アルセナゾⅢを加えてウランを発色させ波長６５０㎚での吸光度を測定してウランを定量する。	
Cd Co Mn Pb	≦ 0.5 ≦ 20 ≦ 50 ≦130	DDTC抽出－原子吸光法（Cd，Co，Cu，Mn，Pb） 要旨 試料を硝酸とふっ化水素酸で分解し，酒石酸を加えアンモニア水でＰＨを調節したのちジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えマンガン，コバルト，銅鉛およびカドミウムの錯塩を生成させたのちメチルイソブチルケトンで抽出し，メチルイソブチルケトン層を空気－アセチレンフレームに噴霧し，原子状に解離したマンガン，コバルト，銅，鉛およびカドミウムのスペクトル線吸収強度を原子吸光光度計で測定する。	DDTC抽出－原子吸光法（Cd，Co，Pb） 要旨 試料を硝酸ふっ化水素酸で分解し，酒石酸を加えてＰＨ７～８に調節する。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとメチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）を加えて，カドミウム，コバルト，鉛を抽出し，有機相を空気－アセチレンフレームに噴霧し，原子吸収を測定する。	DDTC抽出－原子吸光法（Cd，Co，Mn，Pb） 要旨 試料を硝酸，フッ化水素酸で分解し酒石酸を加えてＰＨ７～８に調節する。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとＭＩＢＫを加えてマンガン，コバルト鉛およびカドミウムを抽出する。抽出液を原子吸光装置で測定し，マンガン，コバルト，鉛およびカドミウムの含有量を求める。	

表－3. ふげん燃料集合体被覆管分析の分析許容差

（ジルカロイ－2）

元　素	規　格	許　容　差
Sn	1.20 ～ 1.70 (w/o)	0.10 (w/o)
Fe	0.07 ～ 0.20	0.01
Cr	0.05 ～ 0.15	0.01
Ni	0.03 ～ 0.08	0.01
W	≦100 (ppm)	14 (ppm)
Al	≦ 75	13
Cu	≦ 50	5
Si	≦120	10
Ti	≦ 50	8
Co	≦ 20	3
Hf	≦100	36
C	≦270	21
U	≦ 3.5	1.4
B	≦ 0.5	0.3
Mn	≦ 50	3
Ca	≦ 30	6
Cd	≦ 0.5	0.1
Pb	≦130	5
Cl	≦ 20	14
Mg	≦ 20	4
N	≦ 80	9
O	900 ～ 1500	200
H	≦ 25	6