

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年12月6日 (06.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/138768 A1

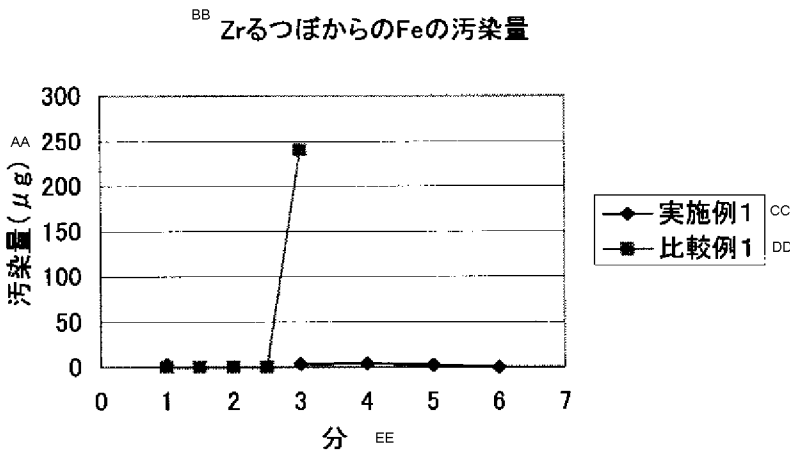
- (51) 国際特許分類:  
G01N 1/28 (2006.01) B01L 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/053024
- (22) 国際出願日: 2007年2月20日 (20.02.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-146971 2006年5月26日 (26.05.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日鉱金属株式会社 (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂口 正浩 (SAKAGUCHI, Masahiro) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 日鉱金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 山口 充 (YAMAGUCHI, Mitsuru) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 日鉱金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 高橋 富雄 (TAKAHASHI, Tomio) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4

- (74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門3丁目1番10号第2虎ノ門電気ビル5階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: ZIRCONIUM CRUCIBLE FOR ANALYTICAL SAMPLE MELTING, METHOD OF PREPARING ANALYTICAL SAMPLE AND METHOD OF ANALYSIS

(54) 発明の名称: 分析試料の融解用ジルコニウムるつぼ、分析試料の作製方法及び分析方法



AA... AMT. OF CONTAMINATION (µg)  
 BB... AMT. OF Fe CONTAMINATION FROM Zr CRUCIBLE  
 CC... EXAMPLE 1  
 DD... COMP. EX. 1  
 EE... MIN.

(57) Abstract: A zirconium crucible for analytical sample melting for use in pretreatment of analytical sample, characterized in that the zirconium crucible has a purity of 99.99 wt.% or higher. In view of the recent analytical technology demanding rapid and accurate measurement of high-purity material, there are provided a zirconium crucible for analytical sample melting, method of preparing an analytical sample and method of analysis, which enable inhibiting of mixing of impurities from the crucible and attaining of high-purity analysis without dependence upon difference in analysts and their skill.

(57) 要約: 分析試料の前処理に用いる融解用ジルコニウムるつぼであって、該ジルコニウムるつぼの純度が99.99wt%以上であること

とを特徴とする分析試料の融解用ジルコニウムるつぼ。高純度の材料を、迅速にかつ正確に測定することが要求されている最近の分析技術に鑑み、るつぼからの不純物の混入を抑制し、分析者の違い又はその技量によらずに、高純度の分析が可能となる分析試料の融解用ジルコニウムるつぼ及び分析試料の作製方法及び分析方法を得ることを課題とする。

WO 2007/138768 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

分析試料の融解用ジルコニウムるつぼ、分析試料の作製方法及び分析方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、るつぼからの不純物の混入を抑制し、分析者の違い又はその技量によらずに、高純度試料の分析が可能となる分析試料の融解用ジルコニウムるつぼ、分析試料の作製方法及び分析方法に関する。

### 背景技術

[0002] 最近、より高純度の材料を、迅速にかつ正確に測定することが要求されている。このような要求が増えるにしたがって、分析者の違いやその技量により測定結果に違いが出るという問題があり、信頼性確認のために再分析を行うということがしばしば行われていた。

分析用の試料は、一般にフラックスで試料を融解して作製する。フラックスによる融解は、通常炭酸塩(アルカリ)融解、水酸化アルカリ融解、過酸化ナトリウム融解、硫酸水素ナトリウム融解などの融解法などが使用される。

[0003] このようななかでも、過酸化ナトリウムは強力な酸化力を持っており、良好なフラックスである。この場合の、融解るつぼとして鉄又はニッケルるつぼが多く使用されるが、激しく侵されるということを勘案する必要がある。

この過酸化ナトリウム融解は、試料の性質によって混合の割合が異なるが、一般には試料量の5～10倍量の過酸化ナトリウムが使用されている(非特許文献1参照)。また、加熱温度も試料によって、変える必要があり、全て経験によって決められる。

[0004] 従来は、るつぼのブランクを差し引いて定量値を求めていたが、ブランクのばらつきは分析者の技量に大きく依存する。また、従来のジルコニウムるつぼは、純度99wt%(2N)レベルであるため、るつぼからの不純物が混入し、不純物混入により定量下限値が高く、最近の高純度試料の分析には不十分であった。

このような高純度材料に対応する分析手段の特許文献は少ないが、それらの中で参考となる資料を紹介すると、例えば試料を定性、定量分析するための試料の調整

方法に関するもので、試料を金属箔に載せて金属箔とともに、加熱分解し、さらに溶液化するという技術がある(特許文献1参照)が、これは極めて特殊な手法であり、汎用できるものではない。

[0005] また、アルカリ融剤を用いて鉍石の化学分析を行うるつぼが、PtにPdを5～90wt%添加したPt合金又はPd合金からなる化学分析用るつぼ(特許文献2参照)が開示されている。しかし、これはいずれも高価なるるつぼ材料を使用することが前提となっており、実用的でないという問題がある。

さらに、ニッケルるつぼ中で、ロジウム-ルテニウム合金めっき皮膜を過酸化ナトリウム又は過酸化カリウムで加熱融解し、皮膜中のロジウム量を分析する方法が開示されている(特許文献3参照)。しかし、この文献では、るつぼの純度については、一切開示はない。したがって、従来レベルの純度(2Nレベル)のるつぼであることが強く推定される。そのため、不純物混入により定量下限値が高く、精度の高い分析は得られていない問題がある。

非特許文献1:「ぶんせき」入門講座、1979年10月発行、「溶解に用いられる試薬」  
頁648～655

特許文献1:特開平10-38773号公報

特許文献2:特開平2-172540号公報

特許文献3:特開昭58-48854号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 高純度の材料を、迅速にかつ正確に測定することが要求されている最近の分析技術に鑑み、るつぼからの不純物の混入を抑制し、分析者の違い又はその技量によらずに、高純度の分析が可能となる分析試料の融解用ジルコニウムるつぼ及び分析試料の作製方法並びに分析方法を得ることを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題に鑑み、本発明は以下の発明を提供するものである。

その1)として、分析試料の前処理に用いる融解用ジルコニウムるつぼであって、該ジルコニウムるつぼの純度が99.99wt%以上である分析試料の融解用ジルコニウ

ムるつぼを提供する。

その2)として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$  等から選択したアルカリ剤の一種若しくは複数種からなる塩基性融解剤及び／若しくは  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  等から選択した酸化剤の一種若しくは複数種を添加した塩基性融解剤若しくは酸化剤、又は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaHSO}_4$  等から選択した一種若しくは複数種の酸性融解剤を用いて融解を行う1)記載の分析試料の融解用ジルコニウムるつぼを提供する。融解剤の一覧を表1に示す。特に、過酸化ナトリウムは好適な融解剤である。

なお、表1において、酸化剤をアルカリと併用する塩基性融解剤として表示しているが、上記の通り、この酸化剤は単独の融解剤として使用することもできる。

[0008] その3)として、試料を予め99.99wt%以上の純度のジルコニウムるつぼで融解し、分析試料とする高純度ジルコニウムるつぼを用いた分析試料の作製方法を提供する。

その4)として、試料を該るつぼに測りとり、さらに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$  等から選択したアルカリ剤の一種若しくは複数種からなる塩基性融解剤及び／若しくは  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  等から選択した酸化剤の一種若しくは複数種を添加した塩基性融解剤若しくは酸化剤、又は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaHSO}_4$  等から選択した一種若しくは複数種の酸性融解剤を用いて(表1参照)融解し、分析試料とする3)の分析試料の作製方法を提供する。特に、過酸化ナトリウムは好適な融解剤である。

その5)として、純度が99.99wt%以上の融解用ジルコニウムるつぼを用いて試料を融解し、これを分析することにより、Mn、Al、Si、Mg、Co、Ti、Cu、Mo、Fe、Cr、W、Pb、Niのそれぞれの定量下限値が10wtppm以下となる分析結果を得ることを特徴とする分析方法を提供する。

[0009] [表1]

塩基性融解剤		酸性融解剤
アルカリ	酸化剤	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$ , $\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$ , $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 等	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}_2$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}_2$ , $\text{KNO}_3$ , $\text{KClO}_3$ 等	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , $\text{NaHSO}_4$ 等

## 発明の効果

[0010] 本発明は、ジルコニウムるつぼの純度が99.99wt%以上の分析試料融解用ジルコニウムるつぼを使用することによって、るつぼからの不純物の混入を抑制し、分析者の違い又はその技量によらずに、より定量下限の低い分析が可能となり、さらに作業時間の短縮化及び使用する試薬の量の軽減化となり、高純度の材料を迅速にかつ正確に測定することが要求されている最近の分析技術の要請に応えることができるという優れた効果を有する。

## 図面の簡単な説明

- [0011] [図1]ジルコニウムるつぼからのFeの汚染量を示す図である。  
 [図2]ジルコニウムるつぼからのCrの汚染量を示す図である。  
 [図3]ジルコニウムるつぼからのMnの汚染量を示す図である。  
 [図4]ジルコニウムるつぼからのAlの汚染量を示す図である。  
 [図5]ジルコニウムるつぼからのTiの汚染量を示す図である。  
 [図6]ジルコニウムるつぼからのCuの汚染量を示す図である。  
 [図7]ジルコニウムるつぼの個体差に伴う不純物溶出量のばらつきを示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明に用いる分析試料の前処理に用いる融解用ジルコニウムるつぼとして、純度が99.99wt%以上のジルコニウムるつぼを使用する。

分析の一般的な手順は、次の通りである。

- (1) 試料をジルコニウムるつぼに入れる。
- (2) るつぼにアルカリ融剤等の融剤を加える。
- (3) バーナーでるつぼを加熱し前記融剤及び試料を融解させる。

(4) 試料をPTFE製等のビーカーに移す。

(5) 酸等を添加する。

(6) ビーカーを加熱し、溶解する。

(7) メスフラスコに移す。

(8) 水を加え、液量を所定の値にする。

(9) これをICP-AES等による測定を行う。

[0013] 以上に示すように、本願発明の純度が99.99wt%以上である融解用ジルコニウムるつぼを用いて試料を融解し、これを分析することにより、Mn、Al、Si、Mg、Co、Ti、Cu、Mo、Fe、Cr、W、Pb、Niのそれぞれの定量下限値が、10wtppm以下である分析結果を得ることができるという優れた効果を有する。

従来のジルコニウムるつぼは、Feを数百～数千wtppm含有している。したがって、分析操作中にジルコニウムるつぼからのFeの汚染が激しいという欠点がある。また、従来のジルコニウムるつぼはCrの溶出の問題もある。

そのために、るつぼ中のFe及びCrなどが溶け出さないように、加熱時間等をコントロールする必要があり、また、そのときに融解状態を目視で確認しなければならないため、分析作業には高度な技術と経験が要求される。

しかし、本発明の高純度ジルコニウムるつぼを用いることにより、Fe、Crなどの含有量が少ないために、融解条件のコントロールがラフであってもFe、Crなどの溶出量が少ないため、経験の浅いものでも容易に分析ができるという利点がある。

## 実施例

[0014] 以下、実施例及び比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例のみに制限されるものではない。すなわち、本発明に含まれる他の態様または変形を包含するものである。

[0015] (実施例1)

本発明の実施例では、99.99wt%の純度の高純度ジルコニウムるつぼ(高純度品)を使用し、被定量物質である $ZrO_2$ 中の不純分(Fe、Cr等)の定量を行った。分析条件及び分析結果は、次の通りである。

試料0.5gを取り、これを上記高純度ジルコニウムるつぼに入れ、5gの過酸化ナトリ

ウムの融剤を使用し、これをバーナーで加熱し、その後、塩酸(HCl)を20ml、超純水50ml添加した。

次に、これを300mlのテフロンビーカーに移し、加熱・溶解した。溶融後、全量を250mlフラスコに入れ、さらに超純水を加えて液量規定を行った。そして、このようにして得た試料について、ICP-AESによる測定を行った。ブランクは6回試験の結果である。るつぼから溶出した主な不純物(Fe、Cr、Mn、Al、Ti、Cu)の測定結果を、それぞれ図1-図6に示す。

[0016] 図1-6に示すように、下記に示す比較例(従来技術)と比較して、本願発明の高純度ジルコニウムるつぼを使用することにより、時間が経過しても溶出量が殆んど変化せず、その量も極めて低いことが理解できる。このように、Fe、Cr、Mn、Al、Ti、Cu等不純物の溶出を最小限に留めることが可能であり、精度の高い分析を行うことができるという優れた結果が得られた。特に、ジルコニウムるつぼからのFe及びCrの汚染を効果的に抑制できることが分かる。

Mn、Al、Ti、Cu等不純物については、後述する比較例と比べて、それほど差がないが、そもそもZrるつぼからの汚染の絶対量が少ないので大きな差異が現れない。しかし、いずれの場合も、比較例に比べて、ジルコニウムるつぼからの汚染が少ないことが分かる。

Feについて、定量下限値(ブランク試料6個測定の標準偏差( $\sigma$ )の10倍と定義した)を調べた結果、本実施例のFeの定量下限値は10wtppmであった。

このように、Feの定量下限が大きく下げることができたことにより、難分解性の不純物の分析にも適用できるという優れた効果を得ることが可能となった。

[0017] (比較例1)

比較例1では、99wt%の純度のジルコニウムるつぼを使用した。実施例1と同様に被定量物質である $ZrO_2$ 中の不純分(Fe、Cr等の)の定量を行った。融剤として実施例と同様に、過酸化ナトリウムを使用した。ブランクは6回試験の結果である。この分析結果を、実施例と対比して同様に、図1-図6に示す。分析条件及び分析結果は、次の通りである。

図1-図6に示すように、比較例1(従来技術)は、不純物の溶出が大きいことが分



る。その量も、2～3分後に著しく増加する。特にFe、Crの増加が大きく、Mn、Alの増加もある。このような不純物の増加は、精度の高い分析を行うことができないという問題を有している。

[0018] このように、本比較例で示す従来のジルコニウムるつぼは、純度が2Nレベルと低いことが原因であり、不純物の含有量が多く、酸に難分解性のサンプル中の不純物分析に適用した場合、るつぼからのコンタミネーションが大きくなるという問題がある。

定量下限値は、ブランク試料6回測定 of 標準偏差( $\sigma$ )の10倍と定義し、本発明の実施例1のジルコニウムるつぼと対比して、比較例のジルコニウムるつぼからのFeの溶出量の定量下限値を調べた。その結果、比較例のジルコニウムるつぼでは、定量下限が50wtppmと悪い結果となった。

上記の通り、実施例と比較例では、定量下限値の大きな差異があり、本願発明の定量下限値の大きな改善が可能であることが確認できた。

[0019] 次に、ジルコニウムるつぼの個体差に伴う不純物溶出量のばらつきを表2及び図7に示す。これらの表2及び図7に示すように、比較例1では、個体間のばらつきが大きいが、実施例1の個体間のばらつきは、標準偏差が十分小さくなった。個体間のばらつきが小さいことは、分析精度の向上に大きく影響し、定量下限値をさらに低くすることができるという効果を有する。

[0020] [表2]

個体間のばらつきを表す標準偏差( $\mu\text{g}$ )

	Mn	Al	Si	Mg	Co	Ti	Cu
比較例1	0.8	1.8	7.0	0.03	0.6	2	0.5
実施例1	0.4	0.7	0.9	0.3	0.1	0.4	0.5
	Mo	Fe	Cr	W	Pb	Ni	
比較例1	3.3	46	9	2.4	11	1.1	
実施例1	0.8	0.88	2	2.0	3	2.7	

[0021] 上記実施例では過酸化ナトリウムを用いて試料を溶解したが、他の融解剤を含む物、すなわち本願発明において示す、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 等から選択したアルカリ剤の一種若しくは複数種からなる塩基性融解剤及び／若しくは $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KClO}_3$ 等から選択した酸化剤の一種若しくは複数種を添加した塩基性融解剤若しくは酸化剤、又は $\text{Na}_2\text{S}_2$

$\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaHSO}_4$  等から選択した一種若しくは複数種の酸性融解剤を用いて融解した場合でも、同様に定量下限の低下が得られることは、容易に理解されるべきである。

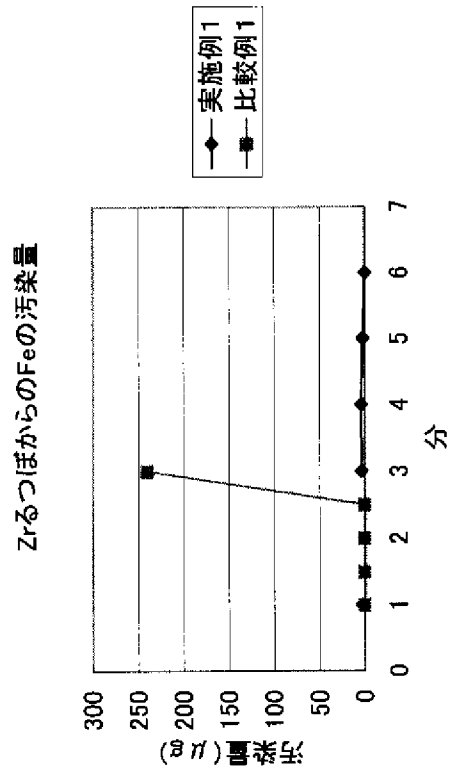
#### 産業上の利用可能性

[0022] ジルコニウムるつぼの純度が99.99wt%以上である、本発明の高純度ジルコニウムるつぼを使用することによって、るつぼからの不純物の混入を抑制し、分析者の違い又はその技量によらずに、高純度の分析が可能となり、さらに作業時間の短縮化及び使用する試薬の量の軽減化となるという優れた効果を有するので、高純度の材料を迅速にかつ正確に測定するという最近の分析技術の要請に応えることができる。

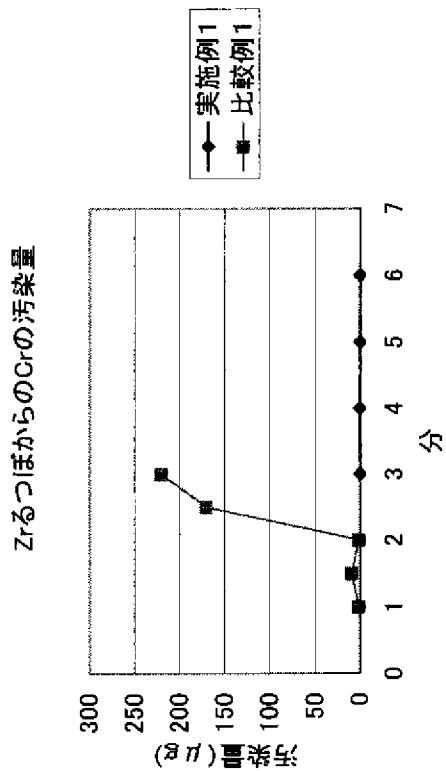
## 請求の範囲

- [1] 分析試料の前処理に用いる融解用ジルコニウムるつぼであって、該ジルコニウムるつぼの純度が99.99wt%以上であることを特徴とする分析試料の融解用ジルコニウムるつぼ。
- [2]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$  等から選択したアルカリ剤の一種若しくは複数種からなる塩基性融解剤及び／若しくは  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  等から選択した酸化剤の一種若しくは複数種を添加した塩基性融解剤若しくは酸化剤、又は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaHSO}_4$  等から選択した一種若しくは複数種の酸性融解剤を用いて融解を行うことを特徴とする請求項1記載の分析試料の融解用ジルコニウムるつぼ。
- [3] 試料を予め99.99wt%以上の純度のジルコニウムるつぼで融解し、分析試料とすることを特徴とする高純度ジルコニウムるつぼを用いた分析試料の作製方法。
- [4] 試料を該るつぼに測りとり、さらに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$  等から選択したアルカリ剤の一種若しくは複数種からなる塩基性融解剤及び／若しくは  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  等から選択した酸化剤の一種若しくは複数種を添加した塩基性融解剤若しくは酸化剤、又は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaHSO}_4$  等から選択した一種若しくは複数種の酸性融解剤を用いて融解し、分析試料とすることを特徴とする請求項3の分析試料の作製方法。
- [5] 純度が99.99wt%以上の融解用ジルコニウムるつぼを用いて試料を融解し、これを分析することにより、Mn、Al、Si、Mg、Co、Ti、Cu、Mo、Fe、Cr、W、Pb、Niのそれぞれの定量下限値が10wtppm以下となる分析結果を得ることを特徴とする分析方法。

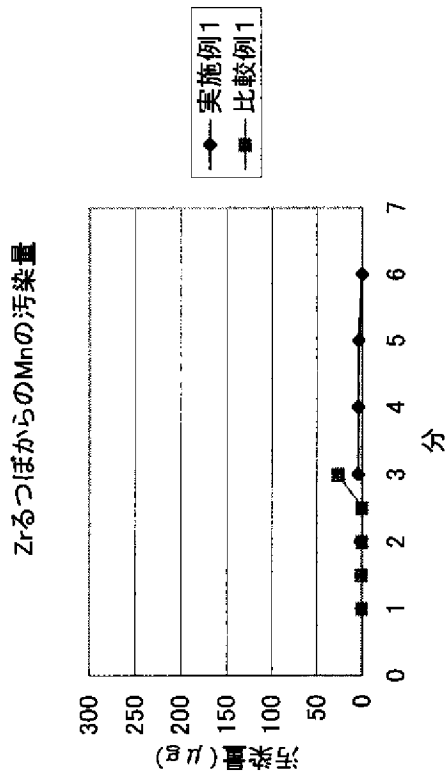
[図1]



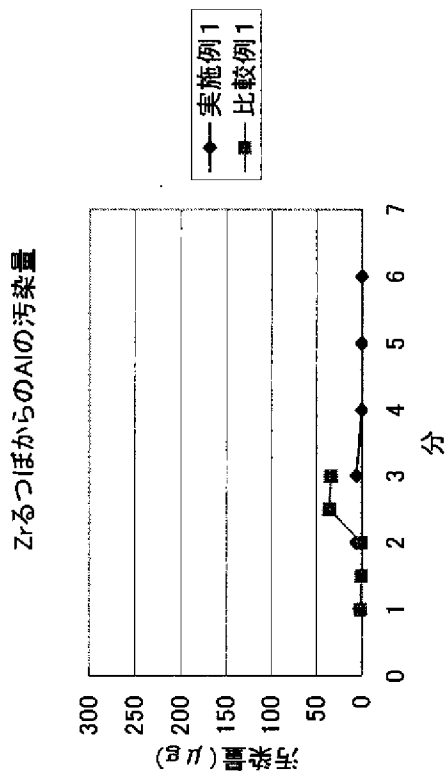
[図2]



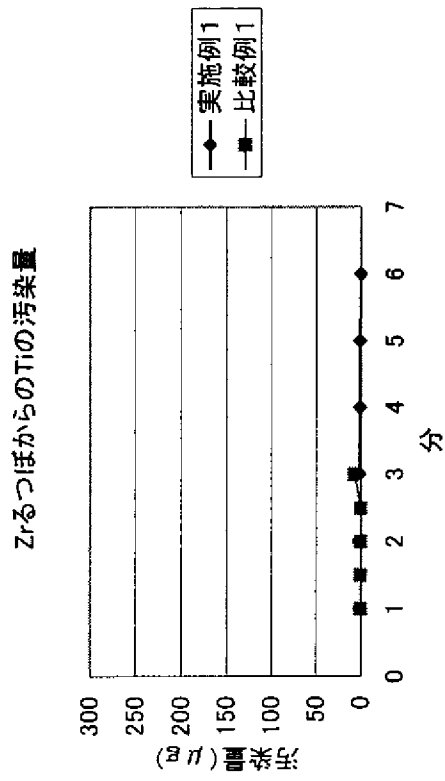
[図3]



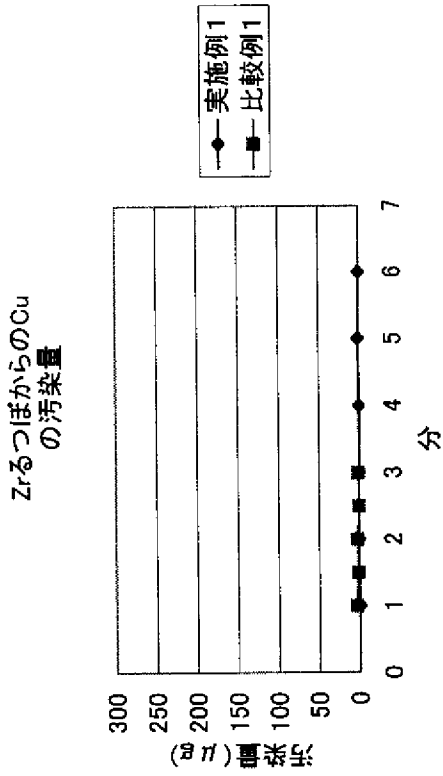
[図4]



[図5]

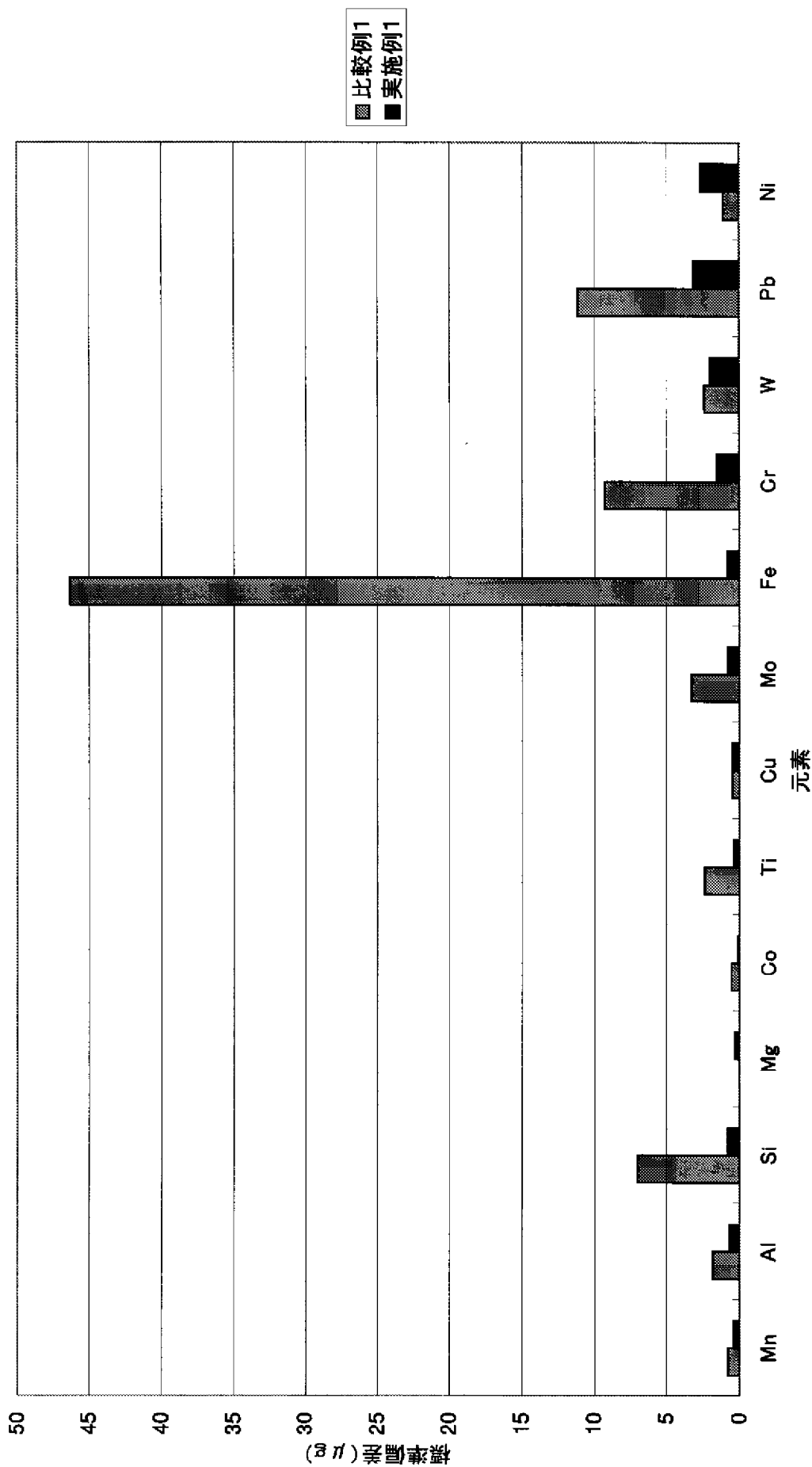


[図6]



[図7]

Zrの個体差の比較



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/053024

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  <i>G01N1/28(2006.01) i, B01L3/04(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <i>G01N1/28, B01L3/04</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007</i>  <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2005-114505 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 April, 2005 (28.04.05), Full text; Fig. 1 (Family: none)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2004-69413 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Par. No. [0017] (Family: none)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 1-290541 A (GTE Laboratories Inc.), 22 November, 1989 (22.11.89), Page 4, upper left column, lines 15 to 20 &amp; US 4946490 A &amp; EP 336280 A &amp; AU 3116689 A</td> <td align="center">1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP 2005-114505 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 April, 2005 (28.04.05), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-5	Y	JP 2004-69413 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Par. No. [0017] (Family: none)	1-5	A	JP 1-290541 A (GTE Laboratories Inc.), 22 November, 1989 (22.11.89), Page 4, upper left column, lines 15 to 20 & US 4946490 A & EP 336280 A & AU 3116689 A	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	JP 2005-114505 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 April, 2005 (28.04.05), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-5												
Y	JP 2004-69413 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Par. No. [0017] (Family: none)	1-5												
A	JP 1-290541 A (GTE Laboratories Inc.), 22 November, 1989 (22.11.89), Page 4, upper left column, lines 15 to 20 & US 4946490 A & EP 336280 A & AU 3116689 A	1-5												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>										
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search                  09 March, 2007 (09.03.07)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  20 March, 2007 (20.03.07)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/053024

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3758662 A (Westinghouse Electric Corp.), 11 September, 1973 (11.09.73), Column 5, lines 38, 37 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G01N1/28(2006.01)i, B01L3/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G01N1/28, B01L3/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 5 - 1 1 4 5 0 5 A (住友金属鉱山株式会社) 2 0 0 5 . 0 4 . 2 8 , 全文, 図1 (ファミリーなし)	1 - 5
Y	J P 2 0 0 4 - 6 9 4 1 3 A (住友金属鉱山株式会社) 2 0 0 4 . 0 3 . 0 4 , 段落【0017】(ファミリーなし)	1 - 5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 0 9 . 0 3 . 2 0 0 7	国際調査報告の発送日 2 0 . 0 3 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 野村 伸雄 電話番号 03-3581-1101 内線 3252	2 J   9 3 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 1-290541 A (ジー・ティー・イー・ラボラトリーズ・インコーポレイテッド) 1989. 11. 22, 第4頁左上欄第15~20行 & US 4946490 A & EP 336280 A & AU 3116689 A	1-5
A	US 3758662 A (Westinghouse Electric Corporation) 1973. 09. 11, 第5欄第37, 38行 (ファミリーなし)	1-5