

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]

# けい光X線分析の溶液法によるジルカロイ-2合金中の すず, 鉄, クロム, ニッケルの定量

Determination of Sn, Fe, Cr, Ni in Zirconium Alloys by Solution method  
of Fluorescent X-ray Analysis

1976年2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

けに配布す  
なお、この

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

T  
SN841-76-08

1976年 2月

けい光X線分析の溶液法によるジルカロイ-2  
合金中のすず，鉄，クロム，ニッケルの定量



実施責任者 提 健 一，中 村 久

報告者 近 藤 勲，大 内 義 房，本 山 茂 二

期 間 1974年1月 日～1975年12月 日

目 的 新型転換炉の炉材料として使用されるジルコニウム合金中のすず，鉄，クロムおよびニッケルの分析方法を確立する。

要 旨 新型転換炉の炉材料としてジルコニウム合金が使用される。これらの受入分析，材料試験等に伴って合金成分および不純物元素の分析が必要となるが，従来より迅速機器分析法として，直接けい光X線分析法がすぐれている。しかし分析試料の形状に制限があり一定の形状以外の試料には適用できない。溶液けい光X線分析法をもちいることにより，試料の形状にとらわれることなく，少量の試料で化学分析法に近い精度の定量が可能である。この溶液法によってジルカロイ-2合金中のすず，鉄，クロム，ニッケルの分析方法を検討，確立した。

## 目 次

1. 緒 言	1
2. 試薬および装置	2
3. 分析操作	2
4. 実験および結果	3
4.1 測定条件	3
4.2 酸濃度の影響	3
4.3 検量線の作成	5
4.4 他元素の濃度変化による相対強度比	5
4.5 四元素共存における相対X線強度比	10
4.6 四元素共存における直線性	10
4.7 ジルコニウムの影響	15
4.8 ジルコニウム共存における時の検量線	17
4.9 測定結果	17
5. 結 語	20
6. 参 考 文 献	20

# 1 緒 言

新型転換炉の被覆管，圧力管，カランドリア管などの材料に種々のジルコニウム合金が使用される。これらの合金分析法としてはすでに日本原子力研究所からジルカロイ分析法が報告されているが，今回分析試料の形状等を考慮した迅速分析法として，溶液けい光X線法について検討し，良好な結果を得た。固体けい光X線分析法は標準試料さえあれば，定量はきわめて簡便かつ迅速で精度もすぐれているが，試料の形状制限のため全面適用には限度がある。このような場合，溶液法を応用することにより，試料の形状にとらわれることなく，少量の試料で化学分析と同程度の精度で定量分析ができる利点がある。溶液法の場合は段階的な標準試料の調整が容易であり，検量線法にとって，非常に好都合である。

分析方法は試料を硝酸一フッ化水素酸で溶解し，硝酸濃度を一定にし，この一部を溶液用試料ホルダーに分取し，ヘリウムガス噴霧中において各元素の測定条件に従ってけい光X線強度を求める。合成標準溶液を分析試料と平行させ，最小二乗法を用いて検量線を作成し，計数值より含有率を求める。この方法によつて，動燃を含む3社の共同分析によつて分析値の表示が決定している機器分析用社内標準試料ZR-1~4およびJAERIZ8, 9の標準試料を分析し，比較検討した結果，極めて良く一致した結果が得られ，分析法として十分に使用できることを確認した。

## 2 試薬および装置

- 1) ふつ化水素酸
- 2) 硝酸
- 3) ポリエチレンビーカー(200ml)
- 4) ポリエチレン時計皿
- 5) ポリエチレン駒込ビベット(5ml)
- 6) ポリエチレンメスフラスコ(100ml)
- 7) 標準ジルコニウム溶液：酸化ジルコニウム 27.016g をふつ酸に溶解させて硝酸を加え、水で希釈して正しく 1000 ml とする。この溶液は 200mg/ml のジルコニウムを含む。
- 8) 標準合成試料(すず、鉄、クロム、ニッケル)溶液：金属すず：3g、電解鉄：0.3g、金属クロム：0.2g、金属ニッケル：0.1g を正しく秤量して硝酸に溶解し、水で希釈して正しく 1l とする。
- 9) けい光X線分析装置(理学電機) KG-X型

## 3 分析操作

標準ジルコニウム溶液 4.0 ml をポリ製メスフラスコ(100 ml)に入れ、標準合成試料溶液 2.0 ml から 6.0 ml を前のメスフラスコに入れ、水で標線までうすめる。一方試料約 0.8 g を正しく秤量し、ポリ製ビーカー(200 ml)に入れ、硝酸約 7 ml とふつ酸 1~2 ml を加え溶解する。反応熱が高いので無加熱で溶解できる。反応が激しいので水を除々に加えて抑制する。溶解後、冷却したのち、メスフラスコ(100 ml)に入れ標準まで希釈する。つぎに、溶液の一部を液体試料ホルダーに入れけい光X線分析装置で標準試料と平行し、測定条件に従って測定する。終了後、最小二乗法を用いて検量を作成し、試料の含有量を求める。

## 4 実験および結果

## 4.1 測定条件

けい光X線分析装置は理学電機社製KG-X型を使用，タングステン管球はフィリップ社製を用いた。各元素の測定条件について検討し，その結果を表1に示した。B・LおよびC・Wの値はCr, Fe, Ni, Snを含む合成試料にジルコニウム溶液を添加し，管電圧50KV—管電流40mA時における各元素の微分曲線を作成して求めた値である。この測定は波高分析器を使用し，Heガス噴霧中において行なった。

表1. 測定条件

	Cr	Ni	Fe	Sn	
波長(2θ)	69.38°	48.66°	57.52°	64.95°	
スペクトル線	Cr Kα	Ni Kα	Fe Kα	Sn La <sub>1</sub>	
X線管	W	W	W	W	
管電圧(KV)—管電流(mA)	50-40	50-40	50-40	50-40	
分光結晶	LiF	LiF	LiF	GPH	
検出器	S・C	S・C	S・C	P・C	
X線径路	He	He	He	He	
スリット	3S	3S	3S	3S	
couse gain	5	5	5	5	
PHA	B・L	80	80	70	120
	C・W	280	230	250	210
測定時間(sec)	20	20	20	20	
スケラー	×2	×4	×4	×8	
P・H・A	DIFF×1	DIFF×1	DIFF×1	DIFF×1	

## 4.2 酸濃度の影響

試料は酸で溶解したあと測定するため，酸の種類および濃度による吸収効果があるかどうかを検討した。図1に示すように塩酸については酸濃度が0.2～1.2Nまでの各濃度についてX線強度を測定し，0.2Nを対照とした時の相対強度比は酸濃度が高くなるにつれて吸収が大きくなることが分かった。

硫酸—硫酸アンモニウムによつて試料を溶解できることから硫酸についても0.2Nを対照として1.2Nまでの濃度による影響を検討した。相対強度比は塩酸ほどではないが，吸収が酸濃度により影響を受けることが認められた。

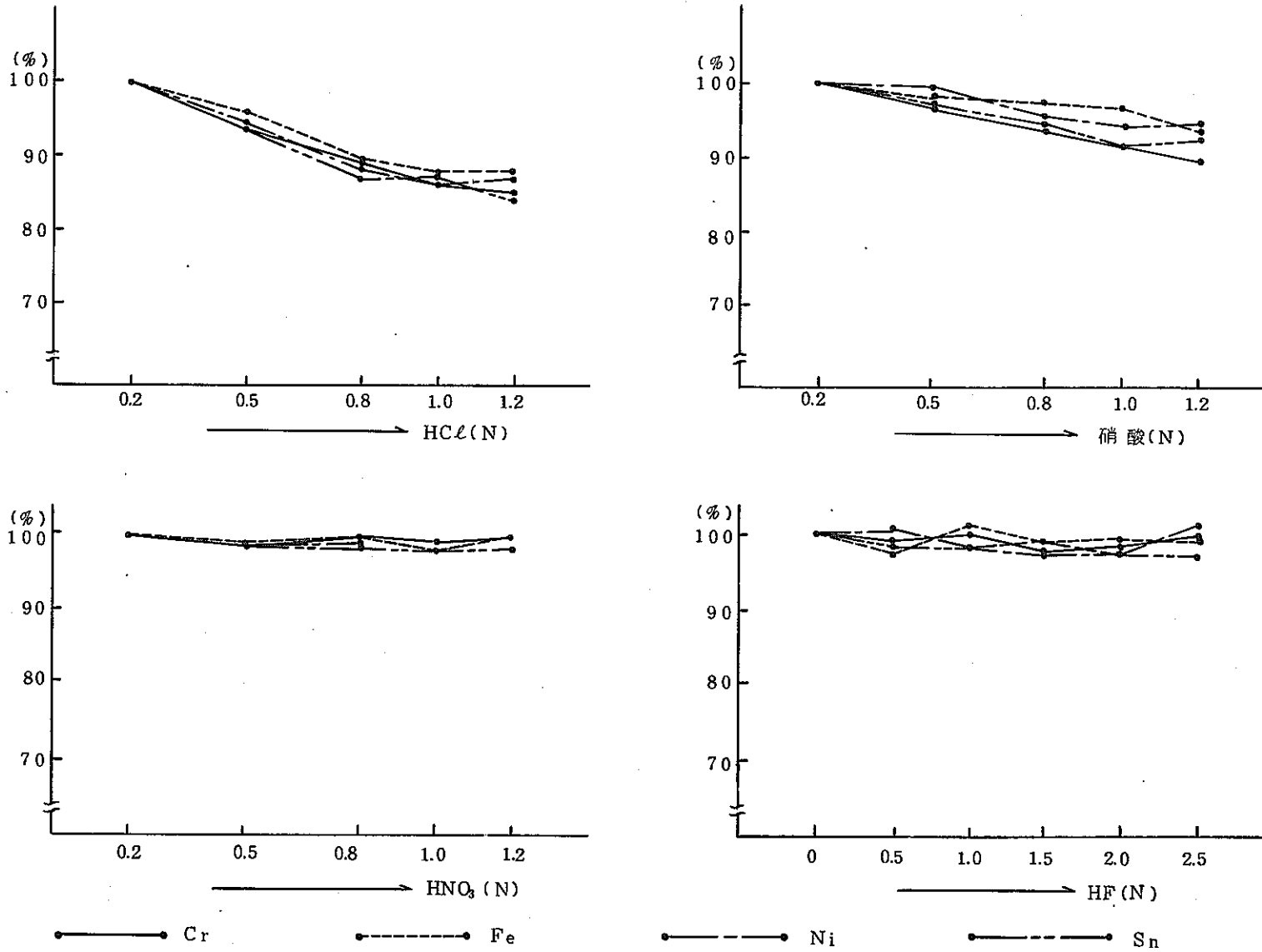


図1 酸(塩酸, 硫酸, 硝酸, フッ酸)濃度の影響



硝酸については、図1に見られるように、0.2 Nを対照とした相対強度比は、ほとんど変化がなく満足できる結果が得られた。この結果から塩酸、硫酸、硝酸についての吸収効果は岩崎、根岸らの文献等にてのべられている結果と同様であることを確認した。

ジルコニウム合金は硝酸-フッ酸溶液でも容易に溶解できることから、フッ酸濃度による影響を検討した。硝酸1 Nに規定し、フッ酸の量を変化させたときの相対強度比は濃度変化において、多少のバラツキはあるが、ほとんど吸収効果は認められず、試料の溶解に使用できることが分かった。そこで溶解の迅速性及び酸の影響を考慮して、硝酸-フッ酸溶液を用いることにした。

### 4.3 検量線の作成

測定条件(4.1)に従って硝酸濃度1 Nの状態では、Sn, Fe, Cr, Niの検量線を作成し、図2に示した。またそのときの濃度とけい光X線強度(count/20 sec)を表2に示した。

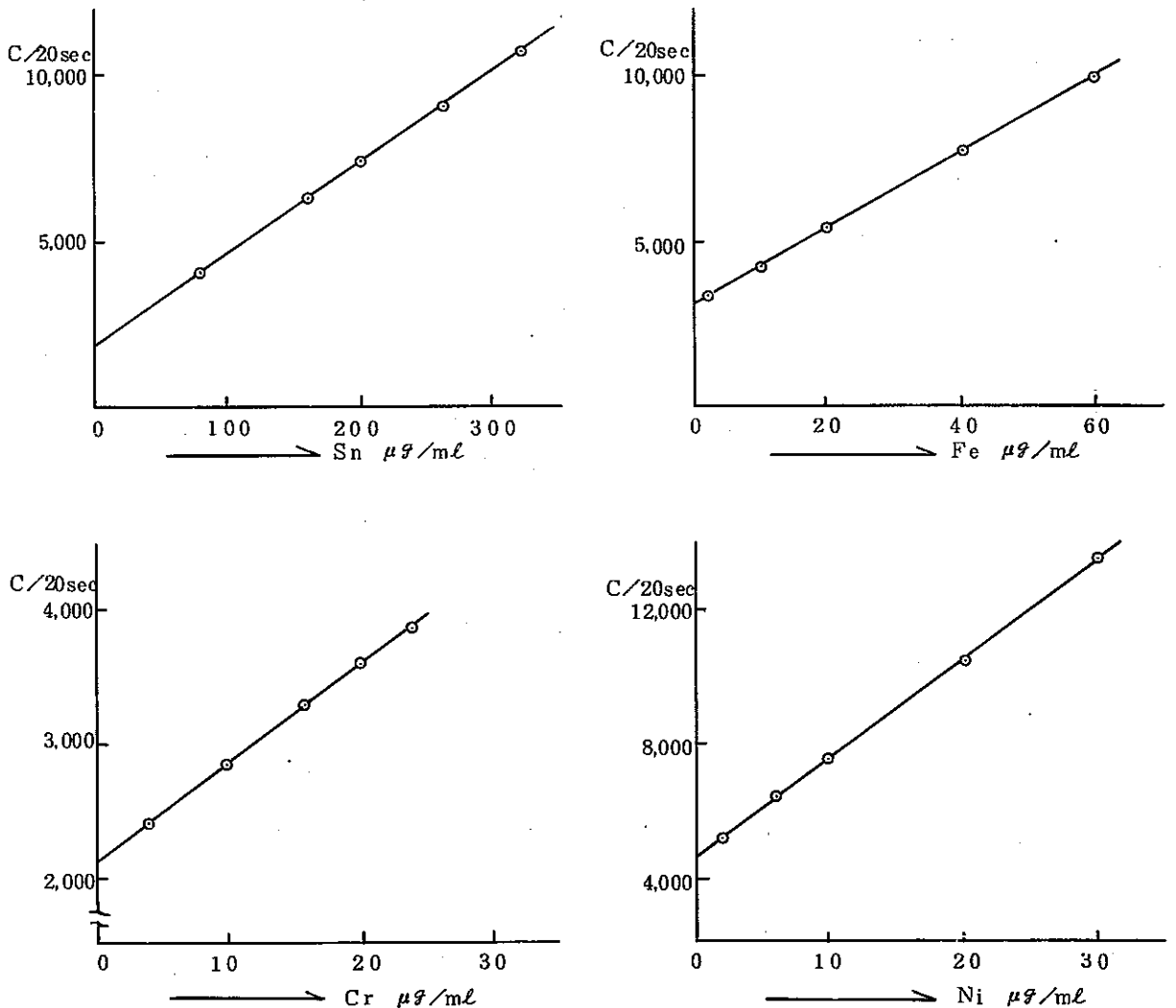


図2 検量線

表 2 濃度と蛍光 X 線強度

Sn		Fe		Cr		Ni	
$\mu\text{g/ml}$	C/20sec	$\mu\text{g/ml}$	C/20sec	$\mu\text{g/ml}$	C/20sec	$\mu\text{g/ml}$	C/20sec
80	4054	2	3351	4	2396	2	5233
160	6409	10	4274	10	2845	6	6435
200	7386	20	5469	16	3273	10	7607
260	9131	40	7746	20	3621	20	10045
320	10708	60	10088	24	3838	30	13366

図 2 に示すように、検量線は直線になり、この測定範囲内ではベールの法則に従うことがわかった。

#### 4.4 他元素の濃度変化による相対強度比

Sn, Fe, Ni, Cr の濃度変化による蛍光 X 線強度との相対強度比を調べるため、この中の 1 元素を各々一定量にし、他元素をそれぞれ濃度変化させ相対強度比を検討した。この結果について図 3, 4 および表 3 に示したが、各元素とも他元素による影響はほとんどないことを確認した。

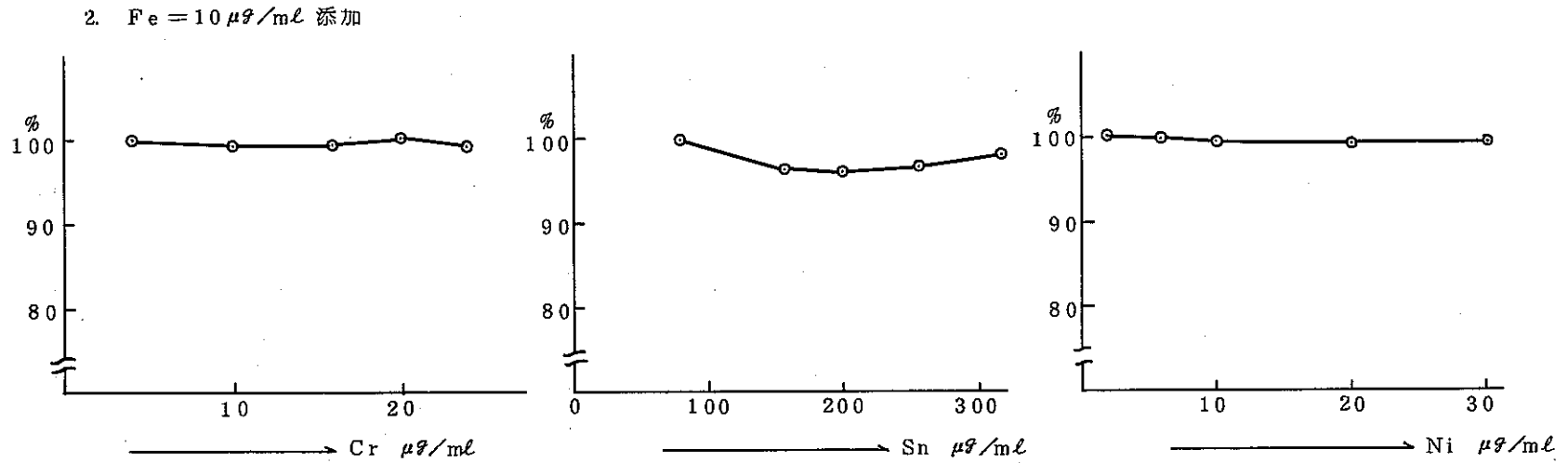
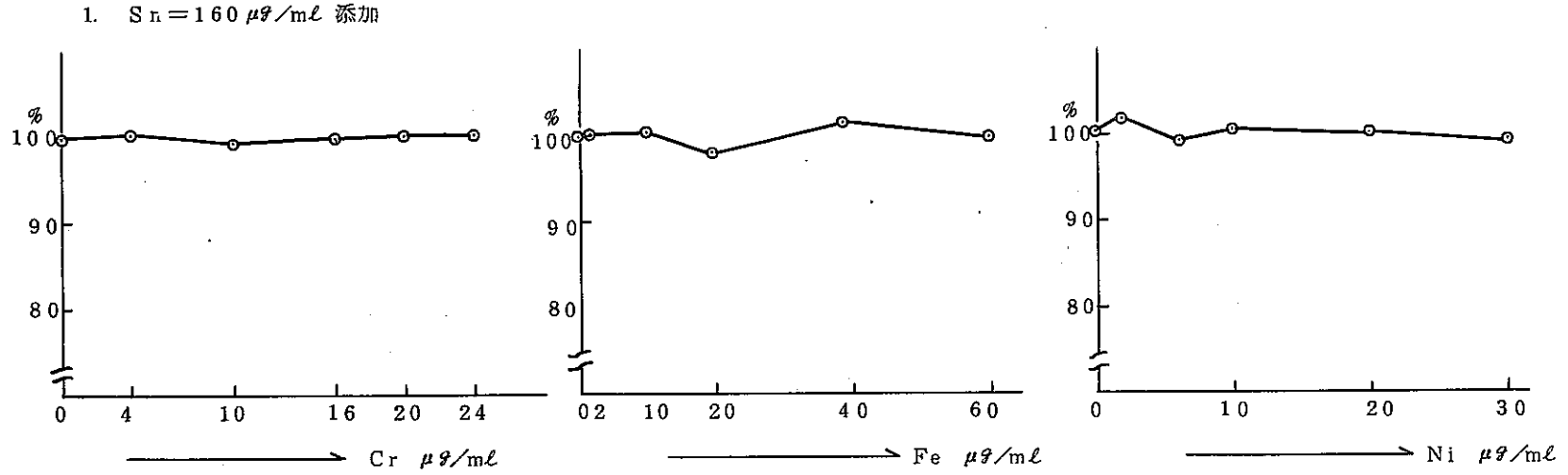


図3 他元素の濃度変化による相対強度比 (I)

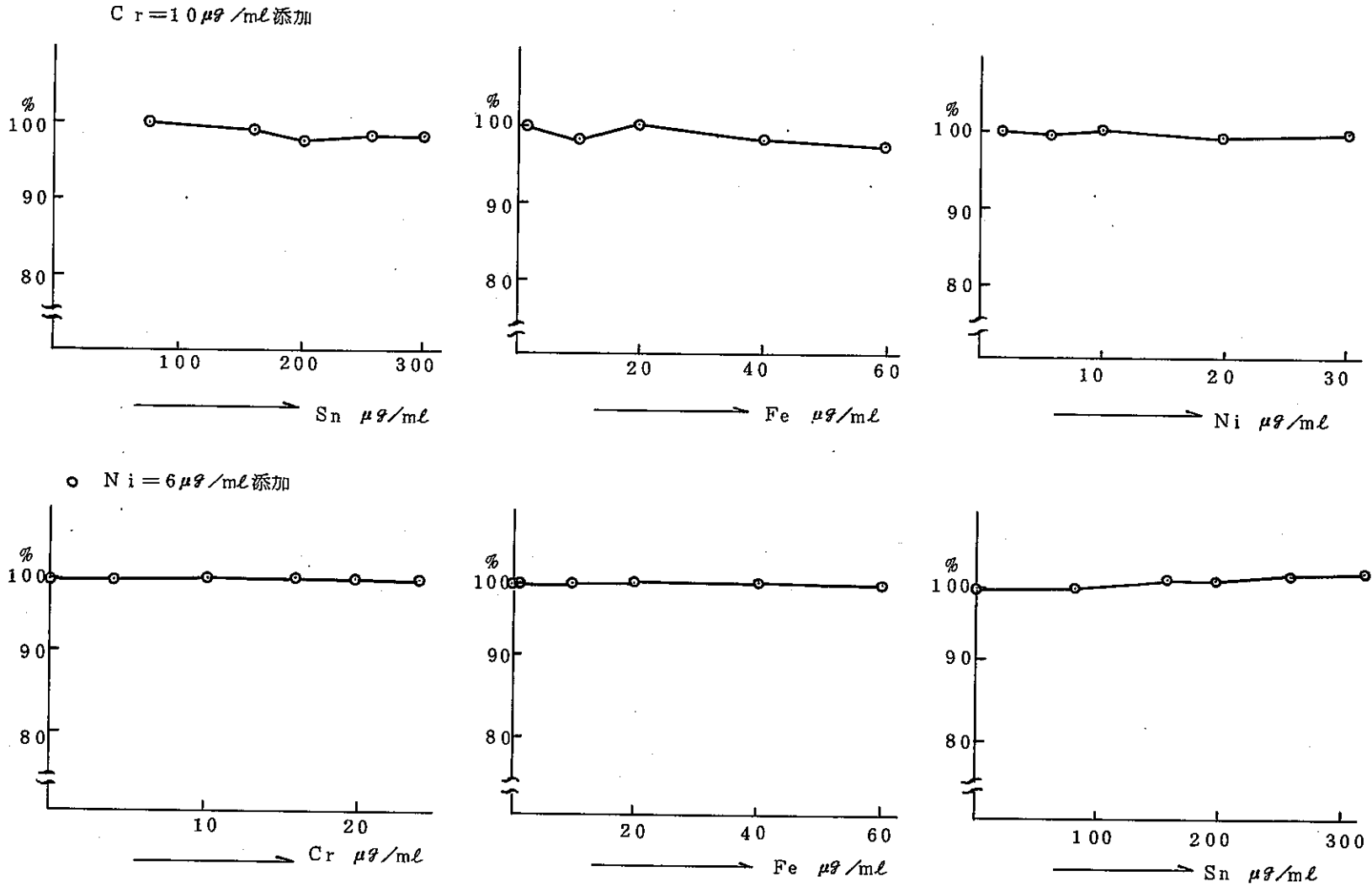


図4 他元素の濃度変化による相対強度比 (II)

表3. 他元素の濃度変化による相対強度比

Sn = 160 $\mu\text{g}/\text{ml}$								
Cr			Fe			Ni		
$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%	$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%	$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%
0	6199	100.0	0	6186	100.0	0	6170	100.0
4	6226	100.4	2	6171	99.8	2	6270	101.6
10	6140	99.0	10	6189	100.0	6	6123	99.2
16	6185	99.8	20	6042	97.7	10	6180	100.2
20	6209	100.2	40	6272	101.4	20	6159	99.8
24	6222	100.4	60	6149	99.4	30	6108	99.0

Fe = 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$								
Cr			Sn			Ni		
$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%	$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%	$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%
4	4214	100.0	80	4335	100.0	2	4214	100.0
10	4196	99.6	160	4184	96.5	6	4211	99.9
16	4213	100.0	200	4157	95.9	10	4191	99.4
20	4234	100.5	260	4184	96.5	20	4185	99.3
24	4198	99.6	320	4248	98.0	30	4184	99.3

Cr = 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$								
Sn			Fe			Ni		
$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%	$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%	$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%
80	2805	100.0	2	2791	100.0	2	2783	100.0
160	2780	99.1	10	2736	98.0	6	2766	99.4
200	2730	97.3	20	2807	100.6	10	2794	100.4
260	2758	98.3	40	2756	98.8	20	2769	99.5
320	2759	98.4	60	2735	98.0	30	2783	100.0

Ni = 6 $\mu\text{g}/\text{ml}$								
Cr			Fe			Ni		
$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%	$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%	$\mu\text{g}/\text{ml}$	C/20 sec	%
0	6651	100.0	0	6716	100.0	0	6601	100.0
4	6698	100.0	2	6718	100.0	80	6634	100.5
10	6709	100.0	10	6727	100.1	160	6688	100.1
16	6669	100.0	20	6771	100.8	200	6675	101.1
20	6688	100.0	40	6751	100.5	260	6765	101.7
24	6670	100.0	60	6730	100.2	320	6758	102.4

#### 4.5 四元素共存における相対X線強度比

あらかじめ調整した標準溶液を用いて、ジルカロイ-2の主成分である4成分元素の直線性と共存時における相対強度比を検討した。Cr=10 $\mu$ g/ml, Fe=10 $\mu$ g/mlおよびNi=6 $\mu$ g/mlの規定量になるように分取し、Snを0~320 $\mu$ g/mlまで段階的に変化させた合成溶液に、フッ酸を2mlを加え、硝酸濃度が約1Nになるように調整したのち、その溶液のX線強度を測定し図5に示した。SnのX線強度は共存元素を含まない溶液の検量線とほぼ一致した直線性が得られた。またSnの濃度が変化しても、Cr, Fe, Niの各元素についての相対強度比は変わらず、Snの吸収はないものと考えられる。

Feについても、Cr=10 $\mu$ g/ml, Ni=6 $\mu$ g/ml, Sn=160 $\mu$ g/mlの規定量になるように分取し、その溶液にFeを0~60 $\mu$ g/mlまで段階的に分取した合成溶液にフッ酸2mlを加え、硝酸濃度が約1Nになるように調整してX線強度を測定し図5に示した。Feについても直線性があり、Feの濃度を変化させてもCr, Ni, Snの相対強度比は変わらず、Feの吸収がないことが分かった。

Cr, Niについても同様の結果が得られた。この結果からCr, Fe, Ni, Snの4元素間の吸収は無視できるものと考えられる。

#### 4.6 四元素共存における直線性

Sn, Fe, Cr, Niの4元素を各々段階的に変化させ、合成したのち、フッ酸2.0mlを加え、硝酸濃度を約1Nになるように調整したのち、各元素のX線強度を測定し、その結果を図6および図7に示した。Sn, Fe, CrおよびNiともに良好な直線性が得られ、合成濃度の割合が変化しても直線性が失われないことがわかった。また、4元素をランダムに添加しても、良好な直線性が得られた。

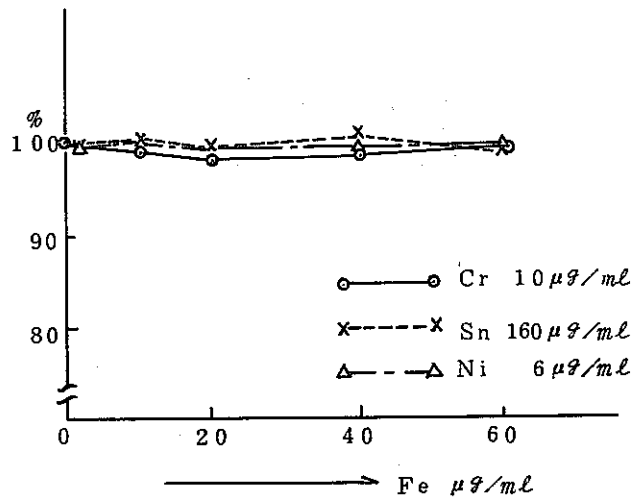
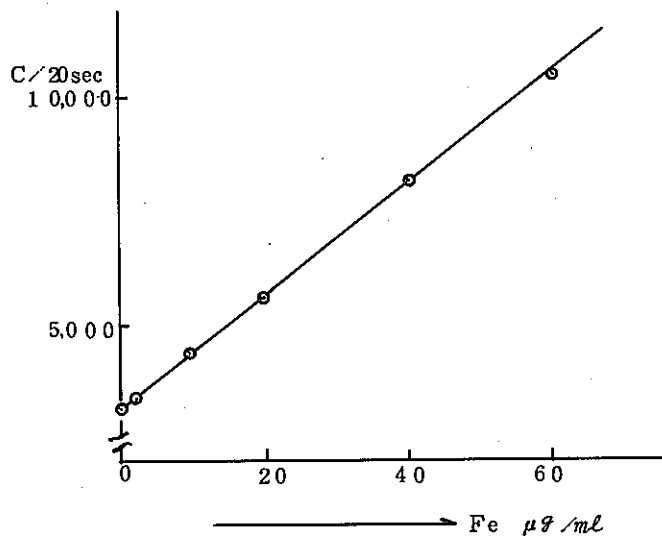
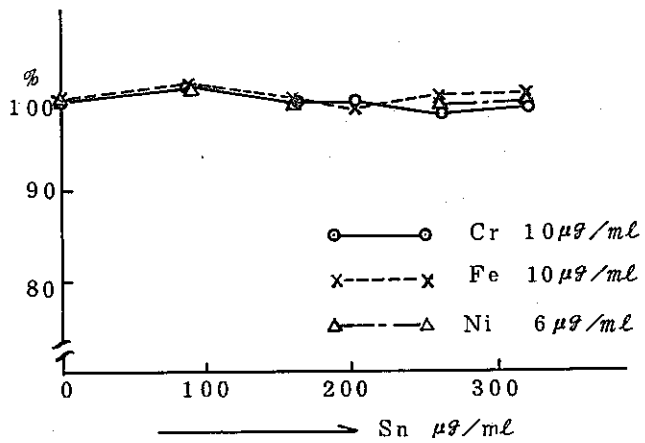
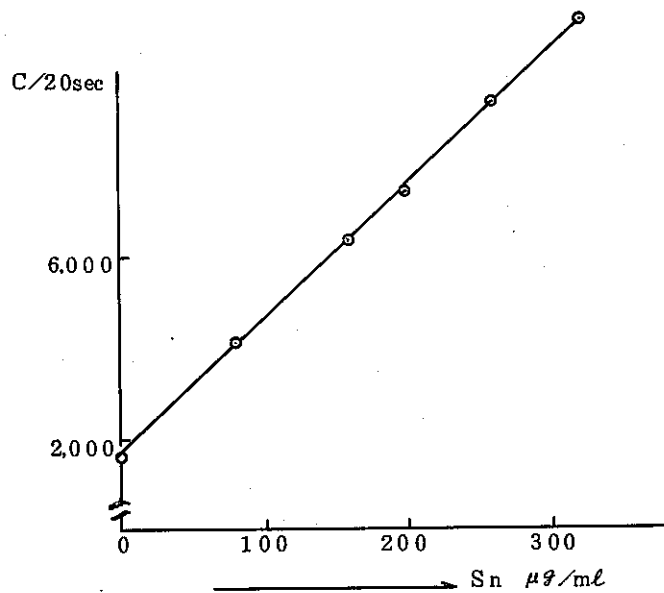


図5 四元素共存における相対X線強度比 (I)

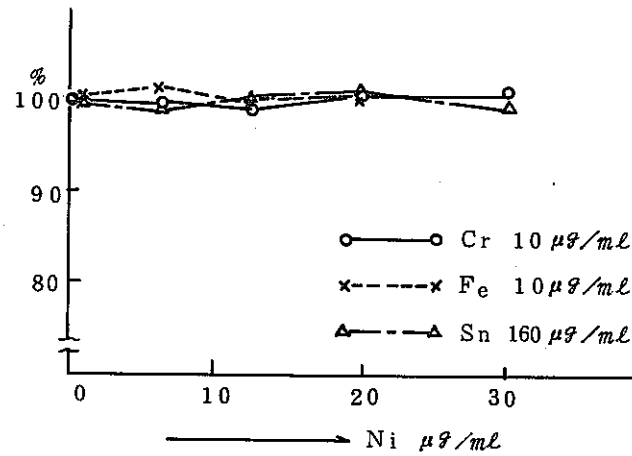
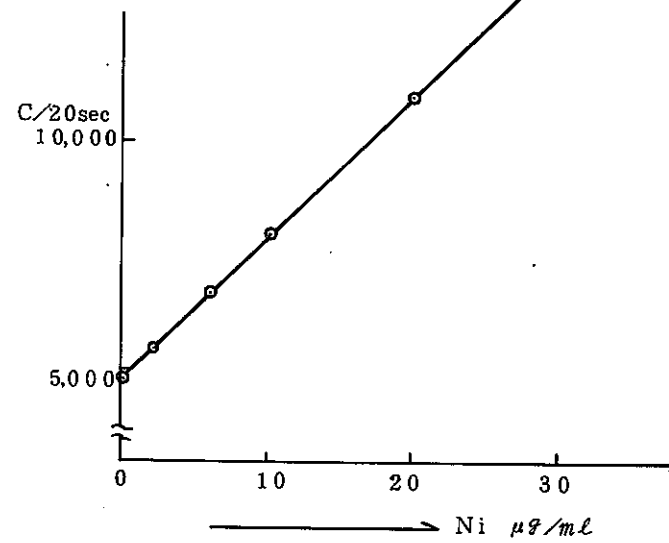
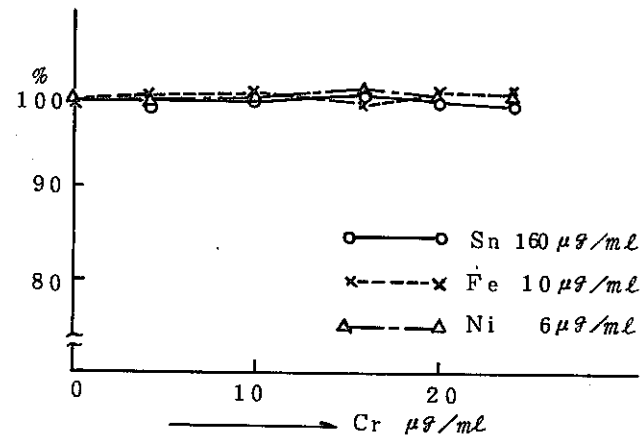
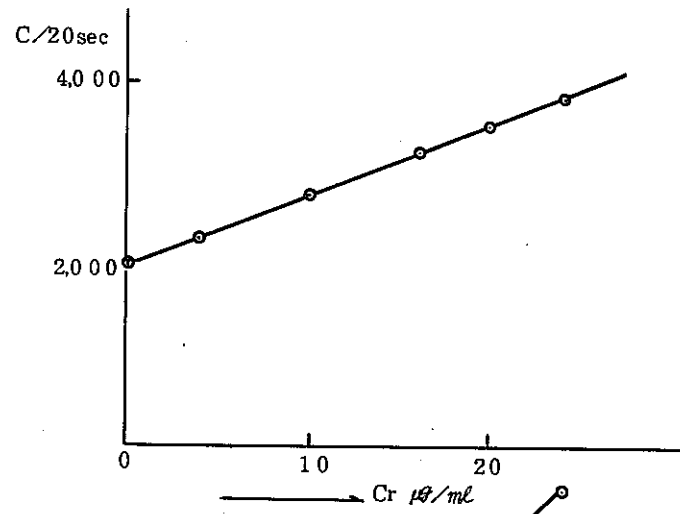


図5 四元素共存における相対X線強度比 (II)



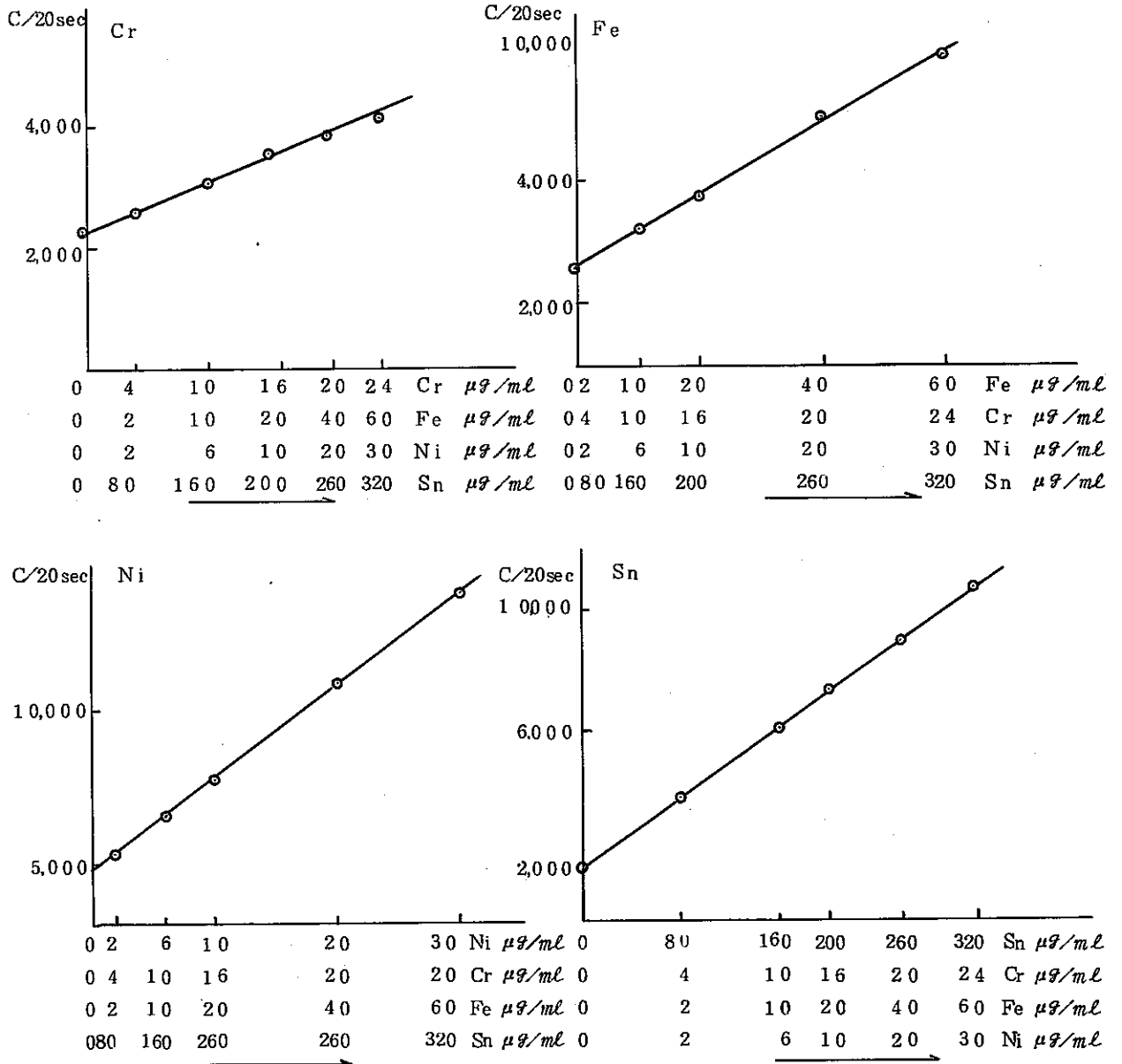


図6 四元素を段階的に加えたときの直線性の検討

元素	四元素共存				Count/20sec			
	Cr $\mu\text{g/ml}$	Fe $\mu\text{g/ml}$	Ni $\mu\text{g/ml}$	Sn $\mu\text{g/ml}$	Cr	Fe	Ni	Sn
1	0	0	0	0	2261	3165	4768	1716
2	4	2	2	80	2602	3409	5379	3910
3	10	10	6	160	3019	4354	6601	6174
4	16	20	10	200	3497	5462	7735	7285
5	20	40	20	260	3798	8008	10794	9033
6	24	60	30	320	4072	10094	13738	10709

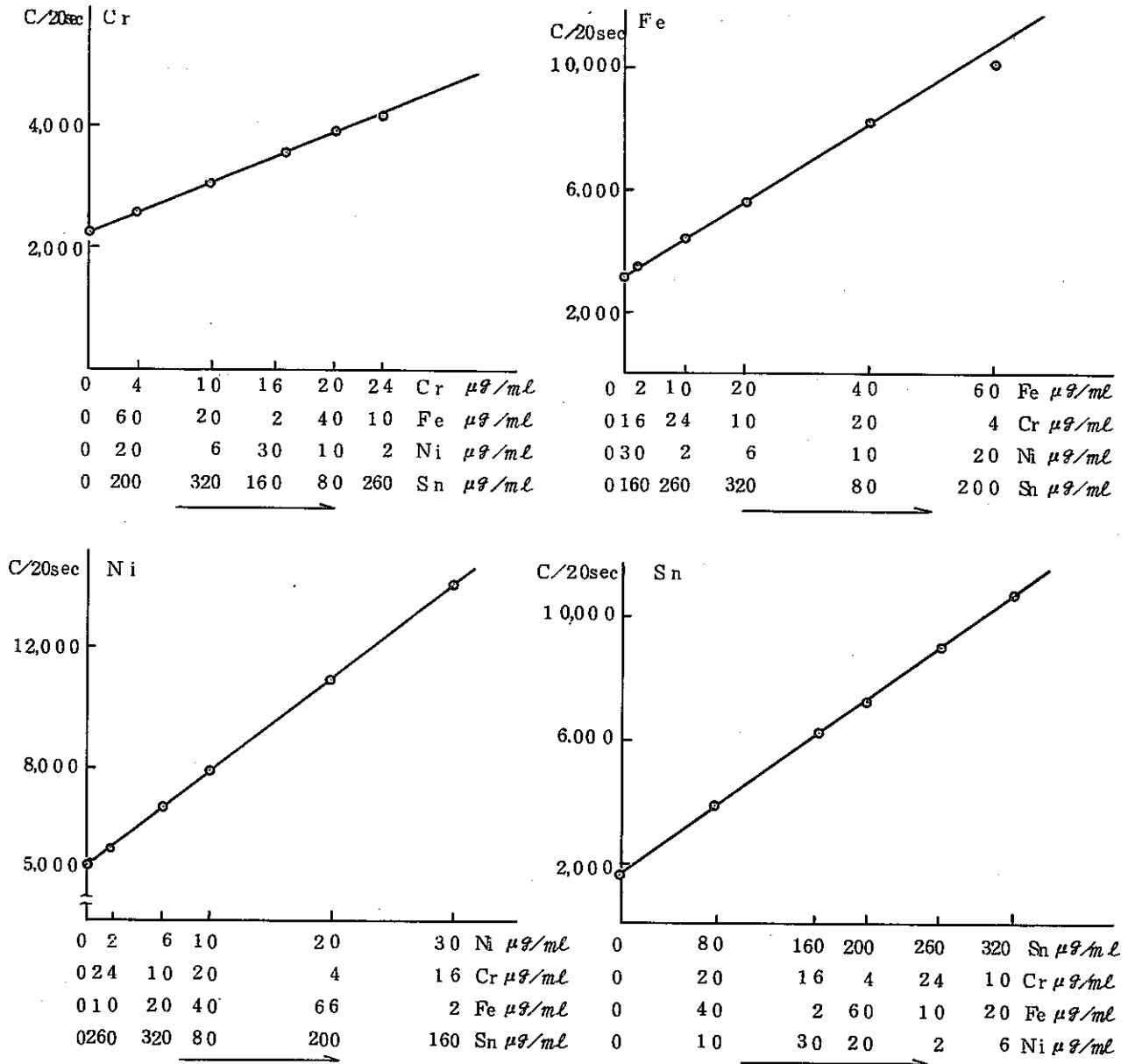


図7 四元素をランダムに配置したときの直線性の検討

元素	四 元 素				Count / 20 sec			
	Cr μg/ml	Fe μg/ml	Ni μg/ml	Sn μg/ml	Cr	Fe	Ni	Sn
1	0	0	0	0	2279	3213	4851	1703
2	4	60	20	200	2564	10211	10866	7276
3	10	20	6	320	3015	5607	6690	10814
4	16	2	30	160	3540	3473	4034	6243
5	20	40	10	80	3835	8126	7897	3924
6	24	10	2	260	4140	4397	5446	9076

4.7 ジルコニウムの影響

ジルコニウムの吸収効果を調べるため、Cr, Fe, Ni, Snの4元素を各々段階的に濃度変化させ、合成した溶液にジルコニウムの含有量を段階的に変化させて合成し、各々の元素の直線性を検討し、その結果を図8および図9に表と共に示した。ジルコニウムが12mg/mlまでは無視できるが、これ以上になると吸収効果が起こることが分かった。また、一定濃度の合成試料にジルコニウムの含有量を変化させて測定した結果も12mg/mlまでの相対強度比は2σ（許容範囲内）に入ることがわかった。

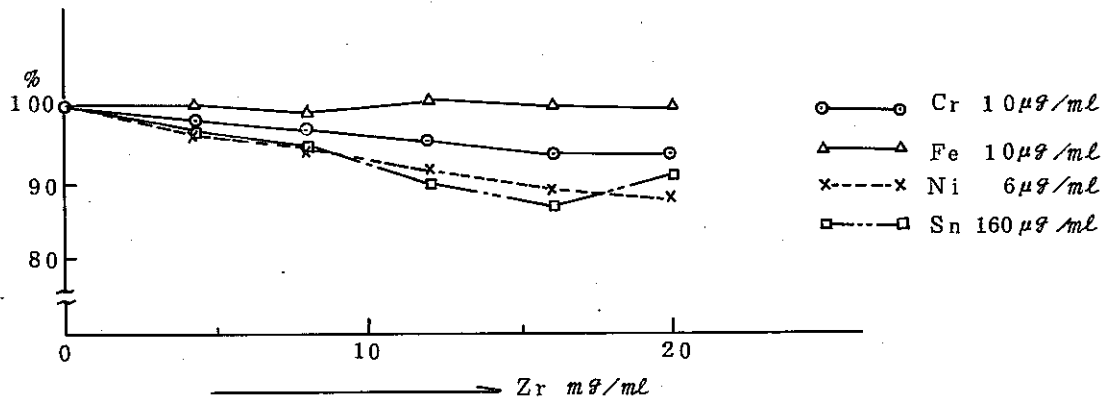


図8 ジルコニウムの含有強度による四元素の相対強度

Zr mg/ml	Cr 10 μg/ml		Fe 10 μg/ml		Ni 6 μg/ml		Sn 160 μg/ml	
	C/20sec	%	C/20sec	%	C/20sec	%	C/20sec	%
0	2637	100.0	4003	100.0	6015	100.0	5864	100.0
4	2595	98.4	4023	100.6	5815	96.7	5706	97.3
8	2570	97.5	3989	99.6	5728	95.2	5573	95.0
12	2524	95.8	4048	101.1	5538	92.1	5316	90.6
16	2478	94.0	4034	100.8	5403	89.8	5146	87.8
20	2483	94.2	4014	100.3	5350	88.9	5359	91.4

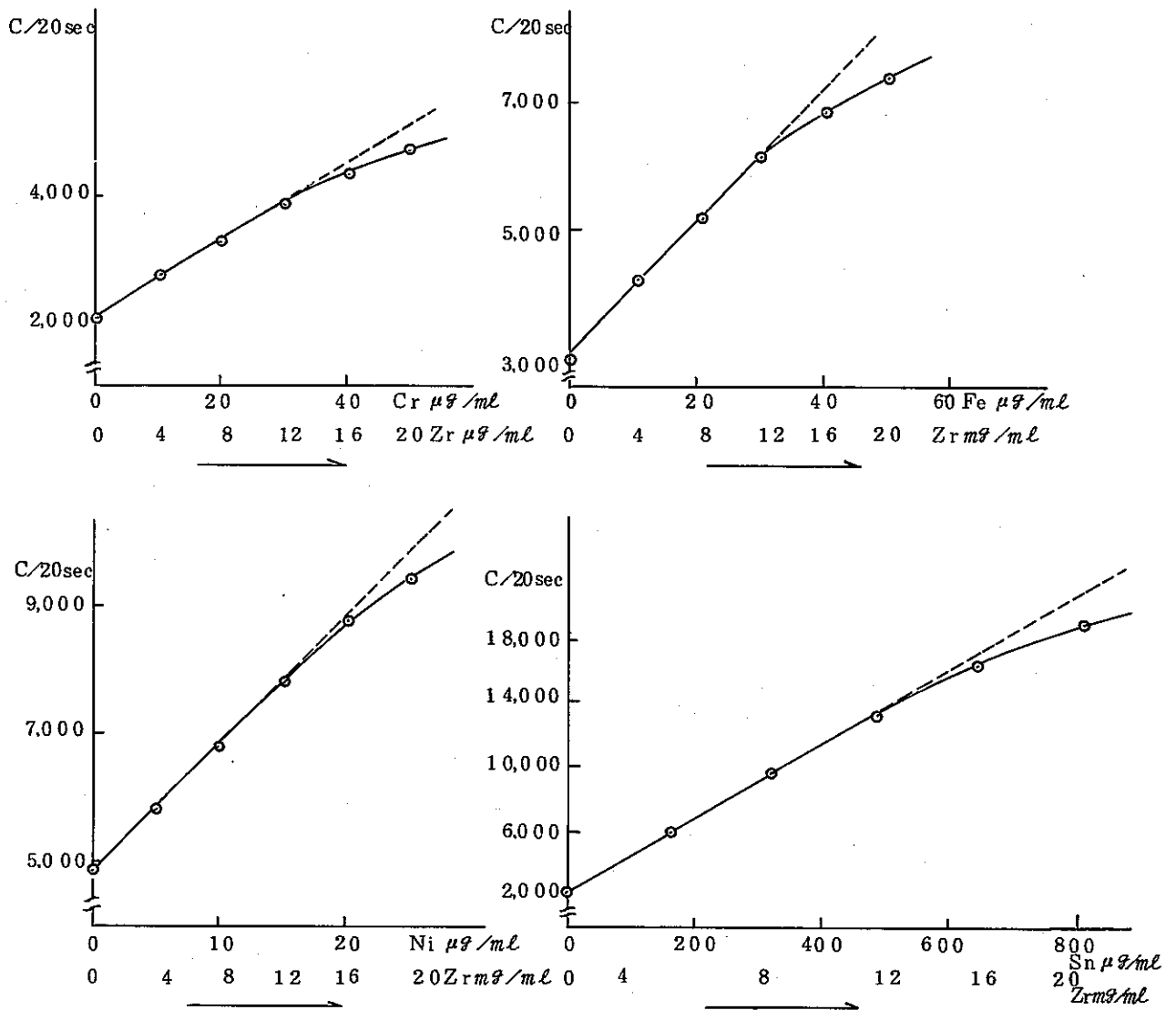


図9 ジルコニウムの影響

添 加 量					測 定 値			
Cr	Fe	Ni	Sn	Zr	Cr	Fe	Ni	Sn
$\mu\text{g/ml}$	$\mu\text{g/ml}$	$\mu\text{g/ml}$	$\mu\text{g/ml}$	$\mu\text{g/ml}$	C/20sec	C/20sec	C/20sec	C/20sec
0	0	0	0	0	2043	2972	4839	2252
10	10	5	160	4	2703	4134	5840	5856
20	20	10	320	8	3279	5118	6890	9644
30	30	15	480	12	3862	6102	7849	13186
40	40	20	640	16	4383	6929	8837	16412
50	50	25	800	20	4720	7445	9524	19174

#### 4.8 ジルコニウム共存における時の検量線

他元素の共存時の影響およびジルコニウムの影響等の検討結果から、ジルコニウム量 $12\text{mg}/\text{m}\ell$ 以下の時は影響が無視できるので、ジルコニウム量 $8\text{mg}/\text{m}\ell$ 共存させ、検量線を作成した。この結果は図10に示したが、直線性があり、分析試料の採取量を調整することによって、定量が可能となることがわかった。

#### 4.9 測定結果

社内標準試料であるジルカロイ-2のZR-1~4, および原研で製作した標準試料JAERI Z-8およびZ-9を用いて測定した結果を表4に示した。社内標準試料の表示値は住友金属中央技術研究所, 神戸製鋼中央研究所, 動燃の三社分析技術研究会において, 実施した化学分析法による共同実験結果から求めた分析値である。固体法による分析値は社内標準試料をディスク状に作成したものをJAERI Z-1~Z-3とNBSを標準試料として求めた測定値である。溶液法による値は分析操作手順に従い測定した10試料の定量値の平均値であり, 表示値と比較して良く一致した結果が得られた。また, 測定範囲内での(表4)標準偏差はSnが0.01~0.04, Cr, Ni, Feは0.002~0.008, 変動係数は1~8%にあり, 満足できる結果が得られた。

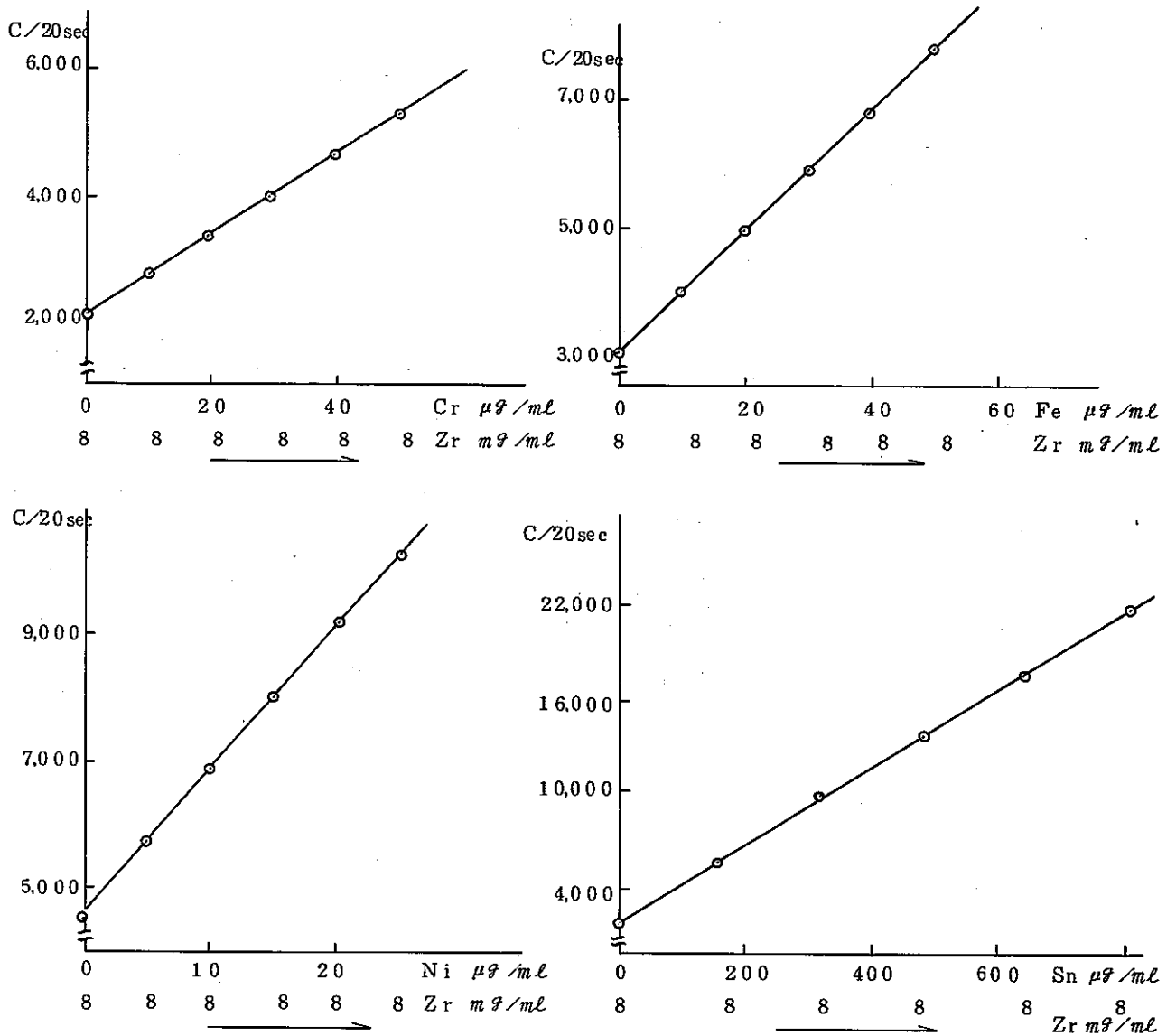


図 10 ジルコニウム共存における時の検量線

添 加 量					測 定 値			
Cr	Fe	Ni	Sn	Zr	Cr	Fe	Ni	Sn
µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	mg/ml	C/20sec	C/20sec	C/20sec	C/20sec
0	0	0	0	8	2122	3078	4550	1855
10	10	5	160	8	2817	4053	5753	5988
20	20	10	320	8	3413	4988	6922	10203
30	30	15	480	8	4037	5994	8045	14148
40	40	20	640	8	4691	6911	9217	18035
50	50	25	800	8	5337	7911	10360	22142

表4 測定結果

(20 Sec 測定)

試料	分析法	(20 Sec 測定)				
		溶液法 <sup>*</sup> (%)	固体法(%)	表示値(%)	標準偏差( $\sigma$ )	変動係数(%)
Z R - 1	Cr	0.044	0.044	0.044	0.004	8.56
	Ni	0.024	0.030	0.023	0.002	7.79
	Fe	0.053	0.070	0.075	0.004	7.58
	Sn	1.89	1.86	1.89	0.022	1.14
Z R - 2	Cr	0.072	0.070	0.073	0.005	6.88
	Ni	0.050	0.050	0.050	0.002	5.17
	Fe	0.112	0.120	0.119	0.006	5.79
	Sn	1.63	1.60	1.67	0.048	2.97
Z R - 3	Cr	0.105	0.100	0.106	0.004	3.58
	Ni	0.075	0.000	0.074	0.004	5.80
	Fe	0.170	0.170	0.171	0.008	4.70
	Sn	1.28	1.29	1.31	0.044	3.48
Z R - 4	Cr	0.132	0.140	0.135	0.004	3.42
	Ni	0.099	0.100	0.096	0.006	6.04
	Fe	0.214	0.220	0.214	0.008	3.60
	Sn	1.10	1.08	1.09	0.032	2.97
JAERI Z - 8	Cr	0.089		0.095	0.001	1.41
	Ni	0.053		0.054	0.002	4.18
	Fe	0.143		0.149	0.005	3.31
	Sn	1.48		1.46	0.013	0.87
JAERI Z - 9	Cr	0.101		0.097	0.003	2.89
	Ni	0.058		0.057	0.002	3.26
	Fe	0.147		0.148	0.001	0.86
	Sn	1.48		1.47	0.020	1.35

\* 10試料の平均値

## 5 結 語

以上の検討実験，測定結果からけい光X線分析の溶液法は硝酸-フッ酸でジルコニウム合金を溶解することによって次後の操作において酸の濃度は1N位までは考慮することなく溶解でき，また溶液状で測定することによってマトリックスへの考慮が軽減されること，調整された分析試料が均質であるなどの利点があり，一定量のジルコニウムを添加することによって，チップ状，ワイヤー，ターニング状及び細い管などにとらわれることなく，ジルコニウム合金が管理分析法として十分な精度，正解度をもった定量分析が可能であり，その分析方法を確立することができた。

## 6 参 考 文 献

- 1) 日本原子力研究所，ジルコニウムおよび合金の分析，JAERI 4050 (1969)
- 2) PNC技術レポート，N841-73-24，ジルコニウム合金の分析 (1973)
- 3) 後藤秀弘，斉藤 朗，溶液法によるチタンおよびジルコニウム基合金中の鉄，ニッケルおよび銅のけい光X線分析，日本金属学会誌 P690，第32巻 (1968)
- 4) 岩崎 康，根岸良吉，溶液法けい光X線分析における強度比法の拡張  
JAPAN ANALYST P596 Vol 21 (1972)