

高放射性廃棄物処理に関する分析(VI)

けい光X線法によるガラスの分析(1)

The Analytical Techniques in Field of High Level Rad-Waste Treatment(VI)

Fluorescent X-Ray Analysis of Glasses(1)

1982年10月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

この資料は 動燃事業団社内における検討及び周知を目的とする社内資料で

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



高放射性廃棄物処理に関する分析 (VI)

けい光 X 線法によるガラスの分析 (I)

実施責任者 大西 紘一^{*}
報告者 大内 義房^{*} 加藤木 賢^{*}
小林 喜治^{*}

- 期 間 1980年4月 日～1982年10月 日
- 目 的 高放射性廃液固化処理技術開発に関連してガラス固化体の分析を迅速けい光 X 線分析法によって確立する。
- 要 旨 高放射性廃液の固化処理技術開発に関連してガラス固化の開発が進められている。これらに伴いガラス固化体中の成分分析が必要となる。現在はずでに確立した原子吸光法および発光分光法などによって依頼分析に対処しているが、分析元素が 20 数元素もあり、操作が簡単で迅速しかも精度の高い分析法の開発が望まれていた。そこで迅速けい光 X 線分析法を適用するため先に調製したガラス作業標準試料 (F X シリーズ) を用いて、けい光 X 線分析法を確立するため測定条件、補正係数の算出試験および補正定量法の検討を行った。検討結果は日常の依頼分析には十分使用でき、また今後の検討の基礎データとして活用できるので第一報として取りまとめた。

* 技術部分析課

目 次

1. まえがき	1
2. 装置および試薬	2
3. 分析方法	4
4. 補正係数の算出	5
4.1 算出方法	5
4.2 補正係数算出用標準試料の調製	6
4.3 補正係数の算出結果	6
5. 補正方法	18
5.1 補正法の考え方	18
5.2 基準検量線の作成	18
5.3 補正定量方法	19
6. 実験結果	21
6.1 測定条件	21
6.2 ガラス作業標準試料	22
6.3 基準検量線	23
6.4 定量結果	29
7. 結 語	36
8. 参考文献	37

1. ま え が き

再処理施設の廃棄物処理技術開発の一環として高放射性廃液のガラス固化処理技術の開発が進められている。

これらに伴う分析技術の開発と依頼分析に対応するためすでに原子吸光法、重量分析法および発光分光分析法について検討し対処してきたが、依頼分析の増加に伴い、より迅速で精度の高い分析方法の開発が望まれている。

我々は迅速機器分析法としてけい光X線分析法を開発するため、先に機器分析用ガラス標準を調製した。

この調製したガラス作業標準試料を用いて、けい光X線分析法によるガラス固化体の分析法を確立するため測定条件、補正係数の算出および補正定量法の検討を行った。

高放射性廃液のガラス固化体は多成分系試料であり、直接けい光X線分析法での定量では共存元素による吸収効果および励起効果を受け、X線強度が変動し、定量値に影響を与える。先に調製したガラス作業標準試料（FXシリーズ）の含有成分も多く、また濃度範囲も広いので共存元素の影響を受け補正しなければ定量元素にかなりの影響を与えたと考えられる。ステンレス鋼等のけい光X線分析では共存元素の影響を補正するため、日本鉄鋼協会が補正定量法を規格化している。我々はステンレス鋼等の補正法を参考にして、ガラス固化体の分析に補正定量法を適用するため、ガラス補正係数の算出、補正定量法の検討を実施した。

補正係数の算出については酸化物試薬を用いて混合調製した162種類の標準系列をもちい、最も良く利用されている個別三元法より総合吸収補正係数を求めた。この補正係数で社内ガラス管理試料等を実分析し、補正定量法を検討した結果、日常の工程分析には十分活用できるが、必ずしも精度、正確度の良いけい光X線分析法を確立できなかった。この原因はガラス補正係数が不適當なことなどが考えられ、ガラス作業標準の調製、ガラス用補正係数の算出など、すべてが実験室規模の試験であり、今後はこれらの基礎データを参考にして、さらに迅速けい光X線分析法の検討を続けたい。

2. 装置および試薬

- (1) けい光X線分析装置（理学電機製 1KF型）………写真-1
- (2) 電動式錠剤成型圧縮機（前川試験機製）
- (3) 研磨機（DUEHLER製）
- (4) 電動式播潰混合器（RETSCH. WG製）
- (5) メノー乳鉢
- (6) 直示天秤（メトラー）
- (7) ガラス作業標準試料（FX-5～15, 他）………写真-2
- (8) 酸化物標準試薬
- (9) セルロースパウダー

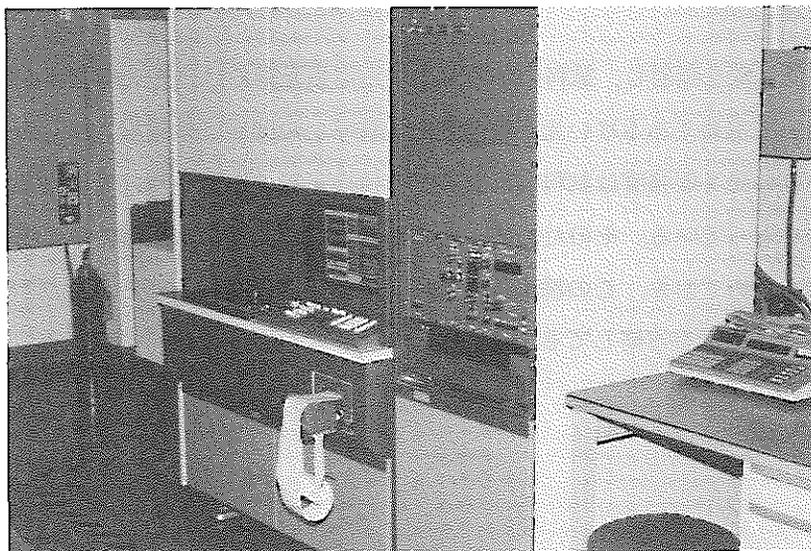


写真-1 けい光X線分析装置（理学，1KF型）

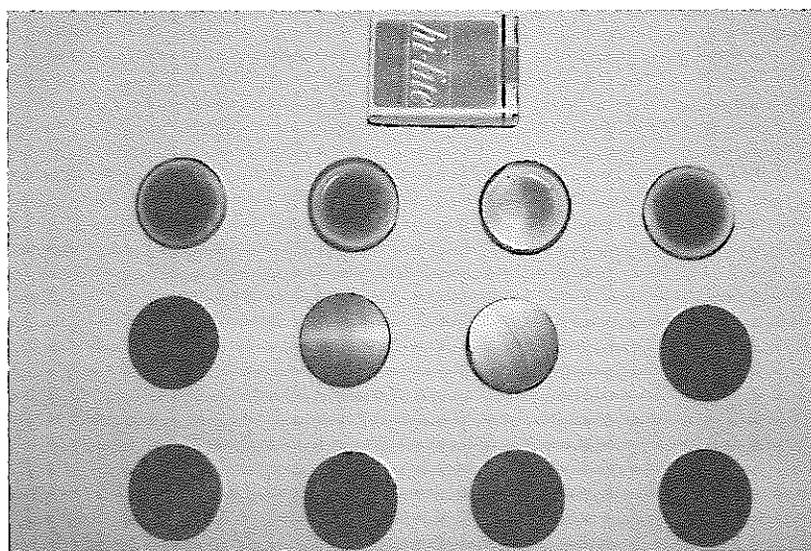


写真-2 ガラス作業標準試料（FX-5～15）

3. 分 析 方 法

ガラス試料に一次X線を照射し、試料中から発生する定量元素のけい光X線強度を測定し、あらかじめ標準試料を用いて求めてあるけい光X線強度と含有率との関係（検量線）から定量値を求める。しかし定量元素のけい光X線強度は試料中に共存する他の元素の影響を受けて増減するので、そのままの定量値は誤差をもっている。そのために、あらかじめ定量元素の定量値に与える共存元素の影響の割合（補正係数）を求めておき、この補正係数を用いて測定結果を補正する。ただし、共存元素の影響が無視できる場合は補正を省略しても良い。

4. 補正係数の算出

定量元素の定量値に対する共存元素の影響の割合は妨害スペクトル線の重なりに対する補正係数 (d_j) と吸収効果および励起効果に対する総合吸収補正係数 (d_j) があるが、スペクトル線の重なりについては分析条件の選定等によって補正を省略無視することもできるので、総合吸収補正係数 (d_j) を求め補正することにした。

総合吸収補正係数 (d_j) を求める方法として個別三元法、重回帰法および理論計算法があるが、我々は最も良く使われ、精度の良い個別三元法によって補正係数を求めた。

4.1 算出方法

(1) 二元系試料及び検量線の作成

ガラスの主成分 ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$) と i 元素の二元系試料を作成し、そのけい光 X 線強度を測定し、各試料中の i 元素の含有量との検量線を作成する。

(2) 三元系試料の作成及び測定

- ① ガラス主成分 ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$) と i 元素と j 元素の三元系試料を作成する。
- ② ガラス主成分 ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$) - i - j の三元系試料の i 元素のけい光 X 線強度を測定する。

(3) 補正係数 (d_j) の算出

(2) で求めた三元系試料の側定値から (1) で求めた検量線を用いて未補正定量値 (X_i) を求め次式により補正係数 (d_j) を算出する。

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$

X_i : 二元系検量線より求めた i 元素の未補正定量値 (%)

W_i : 三元系試料の i 元素の含有率 (%)

W_j : 三元系試料の j 元素の含有率 (%)

d_j : i 元素に対する j 元素の総合吸収補正係数

(4) 基準値 (\hat{X}_i) の算出

① 次式の補正式を用いてガラス作業標準試料 (FX-5 ~ 15) の定量元素の標準値から基準値を計算する。

$$\hat{X}_i = \frac{W_i}{1 + \sum d_j \cdot W_j}$$

\hat{X}_i : 定量元素の基準値

W_i : " 標準値 (表示値)

W_j : 共存元素の含有率

d_j : 共存元素の総合吸収補正係数

- ② 標準試料を所定の条件で分析し定量元素のけい光 X 線強度を測定する。
- ③ ②の測定値と先の基準値 (\hat{X}_i) とから基準検量線を作成する。この基準検量線が補正された検量線になる。

4.2 補正係数算出用標準試料の調製

補正係数算出のため、二元系および三元系試料は各種酸化物試薬の粉末を使用し、各元素ごとにあらかじめ標準系列表を作成し、調製した。はじめに各酸化物試薬を直示天秤を用いて正確に秤量し、($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$)を添加して合計 2.00 g とし、メノ-乳鉢を用いて良く混合する。その混合物 1.00 g とセルロースパウダー 0.50 g をメノ-乳鉢に入れ乳棒を用いて良く混合する。つぎに錠剤に成型するためアルミニウム製リングに入れ、錠剤成型圧縮機を用いて全圧 15 ton で 60 秒間保持し、加圧成型する。このようにして調製した二元系の検量線用標準は 45 種類および三元系の混合試料は 117 種類で合計 162 の標準試料系列を調製した。また以下に行なう実験用のガラス試料はすべて粉碎した試料でセルロースパウダーと混合し同様に調製した。

4.3 補正係数の算出結果

補正係数を算出する元素はガラス標準試料中の含有率が 1% 以上含む元素でしかもけい光 X 線分析が可能な元素について検討した。4.2 で調製した二元系標準試料および三元系標準試料を用いて、けい光 X 線強度を測定し、4.1 の 3) に従って補正係数を算出した。表-1~9 および図-1~9 に補正係数算出の実例 ($\text{SiO}_2 \sim \text{ZrO}_2$) を示した。

表-1 補正係数算出 (dj)

元素名 : SiO₂

(1) 二元系検量線 (B₂O₃+Li₂O) - (SiO₂)

Sample No.	i 元素の標準値 (%)	X 線 カ ウ ン ト
1	20	37972
2	30	60451
3	40	81646
4	50	102731
5	60	133729

(2) 三元系の測定値より各値を求める。

Sample No.	Element (j)	Counts	Xi	Wi (%)	Wj (%)	dj
1	Al ₂ O ₃	89471	43.66	45	20	0.0015
2	Na ₂ CO ₃	85899	42.15	"	"	0.0034
3	K ₂ CO ₃	83711	41.22	"	10	0.0092
4	CaO	87018	42.63	"	"	0.0056
5	ZnO	78032	38.75	"	"	0.0162
6	SrCO ₃	95376	46.10	"	5	-0.0016
7	BaO	83120	40.96	"	"	0.0197
8	MoO ₃	83902	41.30	"	10	0.0090
9	Cr ₂ O ₃	85994	42.19	"	5	0.0133
10	NiO	93465	45.32	"	"	-0.0007
11	Fe ₂ O ₃	91136	44.35	"	"	0.0029
12	ZrO ₂	86744	42.51	"	10	0.0059
13	CoO	92781	45.04	"	5	-0.0002
14	MnO ₂	91774	44.62	"	"	0.0017
15						

ここに Xi : i 元素の未補正定量値 (%)

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$

Wi : 二元系検量線より求めた i 元素の含有率 (%)

Wj : 三元系試料の j 元素の含有率 (%)

dj : i 元素に対する j 元素の総合吸収補正係数

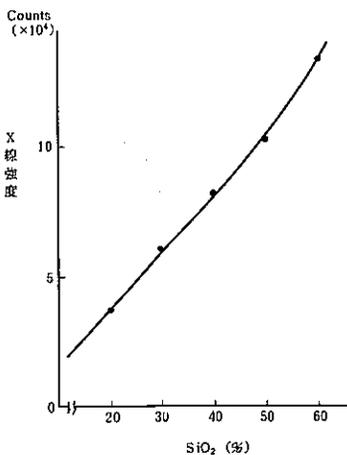


図-1 B₂O₃-SiO₂ 検量線 (2 元系)

表一2 補正係数算出 (d j)

元素名 : Al₂O₃

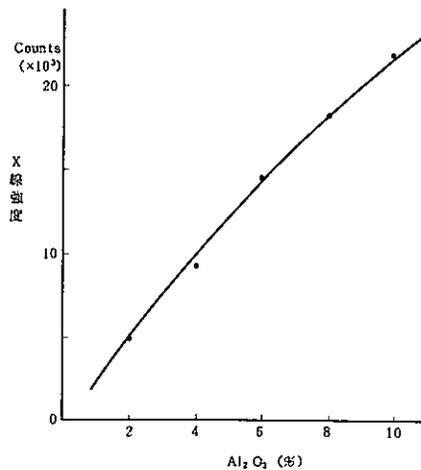
(1) 二元系検量線 (SiO₂+B₂O₃) - (Al₂O₃)

Sample No	i 元素の標準値 (%)	X 線 カ ウ ン ト
1	2	4910
2	4	9315
3	6	14602
4	8	18332
5	10	21909

(2) 三元系の測定値より各値を求める。

Sample No	Element (j)	Counts	Xi (%)	Wi (%)	Wj (%)	d j
1	Na ₂ CO ₃	11511	4.73	5.0	20	0.0029
2	K ₂ CO ₃	11539	4.75	"	10	0.0053
3	CaO	10971	4.50	"	"	0.0111
4	ZnO	7586	3.10	"	"	0.0613
5	SrCO ₃	11768	4.85	"	5	0.0062
6	BaO	15183	6.43	"	"	-0.0445
7	MoO ₃	10687	4.37	"	10	0.0144
8	Cr ₂ O ₃	11858	4.89	"	5	0.0045
9	NiO	11963	4.93	"	"	0.0028
10	Fe ₂ O ₃	10366	4.24	"	10	0.0179
11	ZrO ₂	10538	4.31	"	"	0.0160
12	CoO	10372	4.24	"	5	0.0358
13	MnO ₂	11488	4.72	"	"	0.0119
14						
15						

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$



図一2 SiO₂-Al₂O₃ 検量線 (2元系)

表-3 補正係数算出 (dj)

元素名 : CaO

(1) 二元系検量線 (SiO₂+B₂O₃) - (CaO)

Sample No	i 元素の標準値 (%)	X 線 カ ウ ン ト
1	2	68648
2	4	132707
3	6	195527
4	8	258499
5	10	320481

(2) 三元系の測定値より各値を求める。

Sample No	Element(j)	Counts	Xi (%)	Wi (%)	Wj (%)	dj
1	Al ₂ O ₃	162395	4.94	5	20	0.0006
2	Na ₂ CO ₃	177868	5.43	"	"	-0.0040
3	K ₂ CO ₃	137074	4.14	"	10	0.0208
4	ZnO	158290	4.81	"	"	0.0040
5	SrO	157592	4.79	"	5	0.0088
6	BaO	160392	4.87	"	"	0.0053
7	MoO ₃	145261	4.40	"	10	0.0136
8	Cr ₂ O ₃	167660	5.10	"	5	-0.0039
9	NiO	164248	5.00	"	"	0.
10	Fe ₂ O ₃	169528	5.16	"	"	-0.0062
11	ZrO ₂	139385	4.21	"	10	0.0188
12	CoO	162582	4.94	"	5	0.0024
13	MnO ₂	168000	5.12	"	"	-0.0047
14						
15						

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$

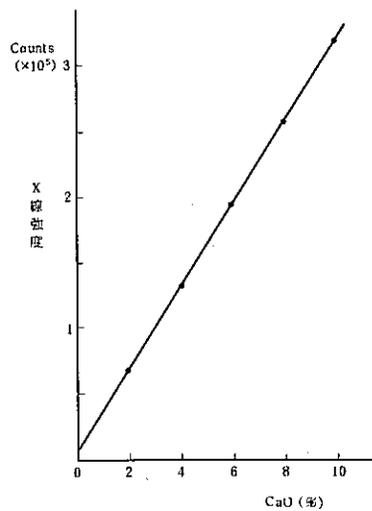


図-3 SiO₂-CaOの検量線 (2元系)

表-4 補正係数算出 (dj)

元素名 : ZnO

(1) 二元系検量線 (SiO₂+B₂O₃)-(ZnO)

Sample No	i 元素の標準値(%)	X線カウント
1	2	51338
2	4	96721
3	6	136805
4	8	173446
5	10	206449

(2) 三元系の測定値より各値を求める。

Sample No	Element (j)	Counts	Xi (%)	Wi (%)	Wj (%)	dj
1	Al ₂ O ₃	119812	5.12	5	20	- 0.0012
2	Na ₂ CO ₃	128372	5.55	"	"	- 0.0050
3	K ₂ CO ₃	103002	4.29	"	10	0.0166
4	CaO	97426	4.03	"	"	0.0241
5	SrCO ₃	114881	4.87	"	5	0.0053
6	BaO	90119	3.69	"	"	0.0306
7	MoO ₃	101336	4.21	"	10	0.0188
8	Cr ₂ O ₃	97858	4.05	"	5	0.0469
9	NiO	92013	3.78	"	"	0.0646
10	Fe ₂ O ₃	95978	3.96	"	"	0.0525
11	ZrO ₂	103628	4.32	"	10	0.0157
12	CoO	92673	3.81	"	5	0.0625
13	MnO ₂	102774	4.28	"	"	0.0336
14						
15						

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$

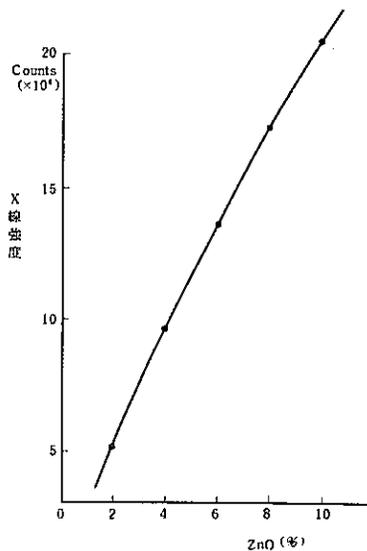


図-4 SiO₂-ZnOの検量線 (2元系)

表-5 補正係数算出 (d j)

元素名 : BaO

(1) 二元系検量線 (SiO₂ + B₂O₃) - (BaO)

Sample No.	i 元素の標準値 (%)	X 線 カ ウ ン ト
1	2	87262
2	4	166754
3	6	251246
4	8	304045
5	10	379450

(2) 三元系の測定値より各値を求める。

Sample No.	Element (j)	Counts	Xi (%)	Wi (%)	Wj (%)	dj
1	Al ₂ O ₃	213680	5.33	5	20	- 0.0031
2	Na ₂ O	219851	5.50	"	"	- 0.0045
3	K ₂ O	170098	4.12	"	10	0.0214
4	CaO	179732	4.39	"	"	0.0139
5	ZnO	189726	4.67	"	"	0.0071
6	SrO	188558	4.64	"	5	0.0155
7	MoO ₃	173748	4.23	"	10	0.0182
8	Cr ₂ O ₃	196446	4.86	"	5	0.0058
9	NiO	199619	4.94	"	"	0.0024
10	Fe ₂ O ₃	210657	5.25	"	"	0.0095
11	ZrO ₂	182169	4.46	"	10	0.0121
12	CoO	199108	4.93	"	5	0.0028
13	MnO ₂	208007	5.18	"	"	- 0.0069
14						
15						

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$

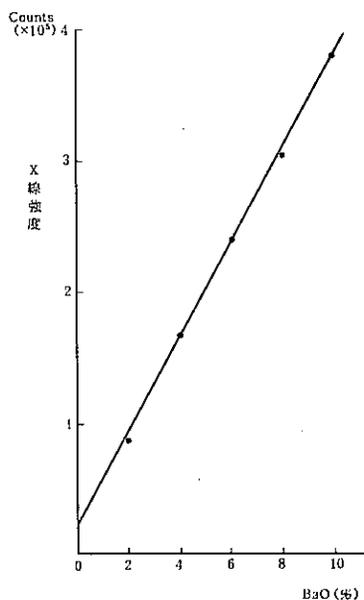


図-5 SiO₂ - BaO 検量線 (2 元系)

表一6 補正係数算出 (d j)

元素名 : MoO₃

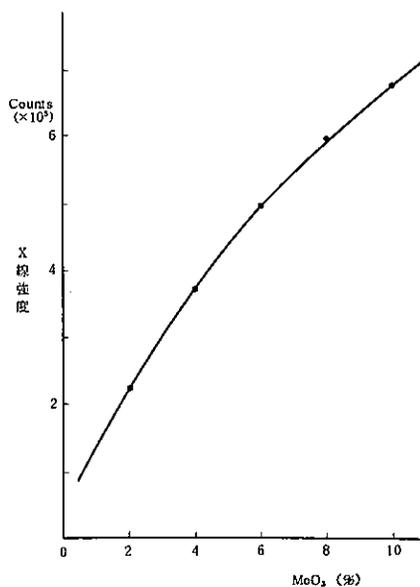
(1) 二元系検量線 (SiO₂ + B₂O₃) - (MoO₃)

Sample No	i 元素の標準値 (%)	X 線 カ ウ ン ト
1	2	225794
2	4	373191
3	6	494936
4	8	596312
5	10	677502

(2) 三元系の測定値より各値を求める。

Sample No	Element (j)	Counts	Xi (%)	Wi (%)	Wj (%)	dj
1	Al ₂ O ₃	443115	5.07	5	20	- 0.0007
2	Na ₂ CO ₃	451961	5.22	"	"	- 0.0021
3	K ₂ CO ₃	397484	4.31	"	10	0.0160
4	CaO	398464	4.32	"	"	0.0157
5	ZnO	301221	2.91	"	"	0.0718
6	SrCO ₃	340917	3.45	"	5	0.0898
7	BaO	372891	3.92	"	"	0.0551
8	Cr ₂ O ₃	405175	4.43	"	"	0.0257
9	NiO	373023	3.93	"	"	0.0544
10	Fe ₂ O ₃	391610	4.21	"	"	0.0375
11	ZrO ₂	232956	2.10	"	10	0.1381
12	CoO	387401	4.15	"	5	0.0410
13	MnO ₂	405358	4.43	"	"	0.0257
14						
15						

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$



図一6 SiO₂-MoO₃ 検量線 (2 元系)

表一7 補正係数算出 (d j)

元素名 : NiO

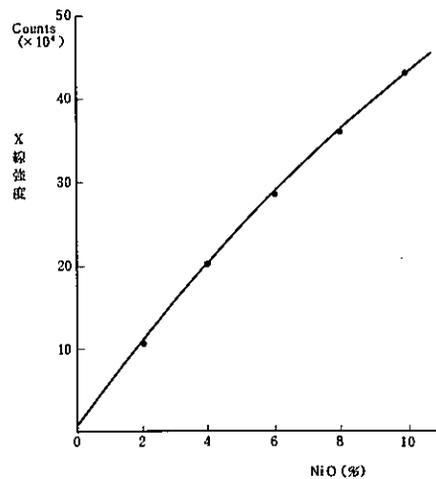
(1) 二元系検量線 (SiO₂+B₂O₃)-(NiO)

Sample No	i 元素の標準値 (%)	X 線 カウン ト
1	2	105159
2	4	200893
3	6	285115
4	8	361429
5	10	430744

(2) 三元系の測定値より各値を求める。

Sample No	Element (j)	Counts	Xi (%)	Wi (%)	Wj (%)	dj
1	Al ₂ O ₃	231609	4.70	5	20	0.0032
2	Na ₂ CO ₃	238636	4.86	"	"	0.0014
3	K ₂ CO ₃	210648	4.22	"	10	0.0185
4	CaO	202387	4.03	"	"	0.0241
5	ZnO	241724	4.94	"	"	0.0012
6	SrCO ₃	238277	4.86	"	5	0.0058
7	BaO	196656	3.90	"	"	0.0564
8	MoO ₃	208566	4.17	"	10	0.0199
9	Cr ₂ O ₃	208690	4.17	"	5	0.0398
10	Fe ₂ O ₃	208902	4.18	"	"	0.0392
11	ZrO ₂	213504	4.28	"	10	0.0168
12	CoO	240475	4.91	"	5	0.0037
13	MnO ₂	224057	4.52	"	"	0.0212
14						
15						

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$



図一7 SiO₂-NiO検量線 (2元系)

表-8 補正係数算出 (dj)

元素名 : Fe₂O₃

(1) 二元系検量線 (SiO₂+B₂O₃) - (Fe₂O₃)

Sample No.	i 元素の標準値 (%)	X 線 カ ウ ン ト
1	2	109600
2	4	210378
3	6	306077
4	8	394822
5	10	477684

(2) 三元系の測定値より各値を求める。

Sample No.	Element (j)	Counts	Xi (%)	Wi (%)	Wj (%)	dj
1	Al ₂ O ₃	268994	5.20	5.0	20	- 0.0019
2	Na ₂ CO ₃	281558	5.47	"	"	- 0.0043
3	K ₂ CO ₃	220921	4.19	"	10	0.0193
4	CaO	215643	4.09	"	"	0.0222
5	ZnO	265154	5.12	"	"	- 0.0023
6	SrCO ₃	249816	4.79	"	5	0.0088
7	BaO	217270	4.12	"	"	0.0427
8	MoO ₃	223196	4.24	"	10	0.0179
9	Cr ₂ O ₃	221338	4.20	"	5	0.0381
10	NiO	264081	5.10	"	"	- 0.0039
11	ZrO ₂	244807	4.69	"	"	0.0132
12	CoO	253501	4.87	"	"	0.0053
13	MnO ₂	259860	5.01	"	"	- 0.0004
14						
15						

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$

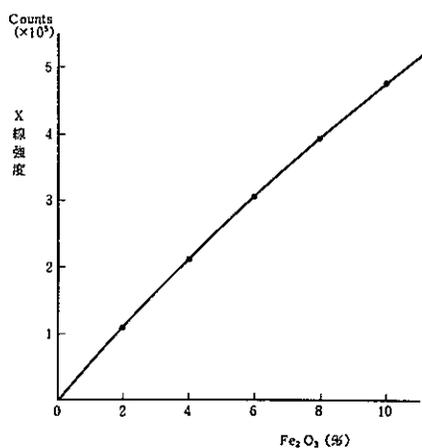


図-8 SiO₂-Fe₂O₃ 検量線 (2元系)

表-9 補正係数算出 (d_j)

元素名 : ZrO₂

(1) 二元系検量線 (SiO₂ + B₂O₃) - (ZrO₂)

Sample No	i 元素の標準値 (%)	X 線 カウン ト
1	2	8433
2	4	16350
3	6	25974
4	8	36483
5	10	47143

(2) 三元系の測定値より各値を求める。

Sample No	Element (j)	Counts	X _i (%)	W _i (%)	W _j (%)	d _j
1	Al ₂ O ₃	22006	5.16	5.0	20	- 0.0016
2	Na ₂ CO ₃	23558	5.49	"	"	- 0.0045
3	K ₂ CO ₃	18468	4.38	"	10	0.0142
4	CaO	17407	4.15	"	"	0.0205
5	ZnO	11856	2.87	"	"	0.0742
6	SrCO ₃	21068	4.96	"	5	0.0016
7	BaO	15773	3.78	"	"	0.0646
8	MoO ₃	16745	4.00	"	10	0.0250
9	Cr ₂ O ₃	17675	4.20	"	5	0.0381
10	NiO	16737	4.00	"	"	0.0500
11	Fe ₂ O ₃	17176	4.09	"	"	0.0445
12	CoO	16433	4.15	"	"	0.0410
13	MnO ₂	18270	4.34	"	"	0.0304
14						
15						

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j}$$

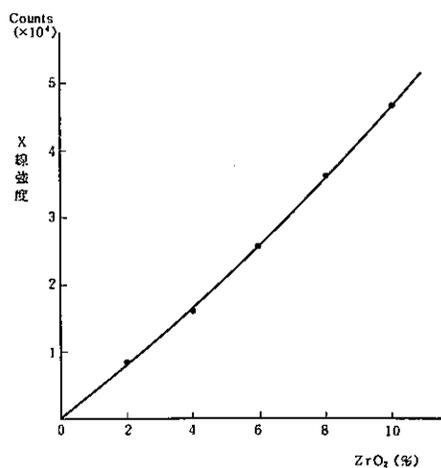


図-9 SiO₂-ZrO₂ 検量線 (2 元系)

以上のようにして算出した総合吸収補正係数 (d_j) は酸化アルミニウム, 酸化カルシウム, 酸化モリブデンなど9元素でその定量に必要な14元素の補正係数を求め表-10に示した。またガラス作業標準試料 (FX-5~FX-15) の表示値と4-1.4) によって求めた推定基準値を表-13 および表-11 に示した。

表-10 総合吸収補正係数 (dj)

	定 量 元 素														
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZnO	SrO	BaO	MoO ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CoO	MnO ₂
補 正 元 素	SiO ₂	-0.0033													
	Al ₂ O ₃	0.0015				0.0006	-0.0012		-0.0031	-0.0007		0.0032	-0.0019	-0.0016	
	Na ₂ O	0.0034	0.			-0.0040	-0.0050		-0.0045	-0.0021		0.0014	-0.0043	-0.0045	
	K ₂ O	0.0092	0.0014			0.0208	0.0166		0.0214	0.0160		0.0185	0.0193	0.0142	
	CaO	0.0056	0.0129				0.0241		0.0139	0.0157		0.0241	0.0222	0.0205	
	ZnO	0.0162	0.0370			0.0040			0.0071	0.0718		0.0012	-0.0023	0.0742	
	SrO	-0.0016	0.0081			0.0088	0.0053		0.0155	0.0898		0.0058	0.0088	0.0016	
	BaO	0.0197	-0.0306			0.0053	0.0306			0.0551		0.0564	0.0427	0.0646	
	MoO ₃	0.0090	0.0040			0.0136	0.0188		0.0182			0.0199	0.0179	0.0250	
	Cr ₂ O ₃	0.0133	0.0028			-0.0039	0.0469		0.0058	0.0257		0.0398	0.0381	0.0381	
	NiO	-0.0007	-0.0118			0.	0.0646		0.0024	0.0544			-0.0039	0.0500	
	Fe ₂ O ₃	0.0029	-0.0088			-0.0062	0.0525		0.0095	0.0375		0.0392		0.0445	
	ZrO ₂	0.0059	0.0030			0.0188	0.0157		0.0121	0.1381		0.0168	0.0132		
	CoO	-0.0002	-0.0182			0.0024	0.0625		0.0028	0.0410		0.0037	0.0053	0.0410	
	MnO ₂	0.0017	-0.0006			-0.0047	0.0336		-0.0069	0.0257		0.0212	-0.0004	0.0304	

表-11 ガラス標準試料の推定基準値 (Xi)

(単位, %)

試料名 酸化物	FX-5		FX-6		FX-7		FX-8		FX-9		FX-11		FX-13		FX-15	
	表示値	推定基準値	表示値	推定基準値	表示値	推定基準値	表示値	推定基準値								
SiO ₂	48.6	42.2	46.9	40.4	50.3	43.0	48.3	41.1	48.2	41.5	45.5	38.7	48.3	42.0	44.0	37.1
Al ₂ O ₃	5.16	5.54	4.65	5.01	5.37	5.88	5.59	5.62	4.70	5.04	4.57	4.96	5.89	6.76	4.55	4.70
Na ₂ O	10.1		10.1		7.58		7.09		10.9		10.1		11.5		8.23	
K ₂ O	1.82		1.89		1.94		1.81		2.23		2.33		1.08		2.48	
CaO	2.32	2.18	2.24	2.07	2.34	2.11	2.26	2.02	2.33	2.17	2.18	1.97	1.29	1.21	2.94	2.64
ZnO	2.18	1.81	2.15	1.73	2.25	1.72	2.15	1.59	2.30	1.90	2.08	1.66	1.22	0.99	2.90	2.20
SrO	0.44		0.52		0.66		0.77		0.38		0.56		0.55		0.55	
BaO	0.70	0.64	0.94	0.85	1.21	1.06	1.35	1.21	0.82	0.74	1.19	1.05	1.15	1.07	1.12	0.99
MoO ₃	1.79	1.14	2.25	1.35	2.67	1.49	3.10	1.66	1.85	1.16	2.78	1.60	2.73	1.69	2.71	1.51
Cr ₂ O ₃	0.14		0.17		0.21		0.24		0.13		0.19		0.18		0.19	
NiO	0.37	0.29	0.46	0.35	0.61	0.45	0.69	0.50	0.37	0.29	0.53	0.39	0.51	0.39	0.51	0.37
Fe ₂ O ₃	0.83	0.74	0.99	0.86	1.22	1.03	1.41	1.17	0.80	0.70	1.16	0.98	1.15	1.02	1.20	1.00
ZrO ₂	1.69	1.27	2.10	1.54	2.53	1.76	2.93	2.00	1.69	1.26	2.39	1.69	2.31	1.78	2.29	1.54
CoO	0.11		0.14		0.17		0.20		0.11		0.16		0.16		0.16	
MnO ₂	0.24		0.30		0.38		0.43		0.24		0.34		0.34		0.34	

5. 補正方法

5.1 補正法の考え方

例えば鉄基中の i 元素の定量分析を行う時は、鉄と i 元素の二元素の二元系の検量線と共存元素である j 元素を含んだ試料の測定値との関係を図-10 に示す。j 元素を W_j wt% 含有した時の鉄 - i 二元系検量線からのズレ ΔX_i は

$$\Delta X_i = X_i \cdot d_j \cdot W_j \dots\dots(1)$$

X_i : 二元系の検量線からの i 元素
定量値 (未補正定量値)

d_j : 補正係数

W_j : j 元素の含有率

ここで i 元素の真の含有率は

$$W_i = X_i + \Delta X_i \dots\dots(2)$$

(1)より

$$W_i = X_i (1 + d_j \cdot W_j) \dots\dots(3)$$

したがって多元素系試料では

$$W_i = X_i (1 + \sum d_j \cdot W_j) \dots\dots(4)$$

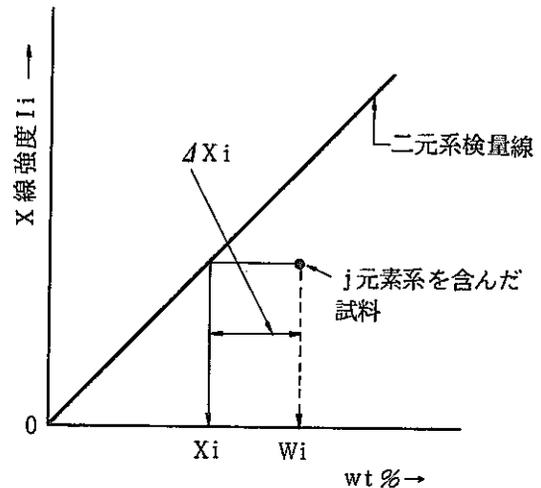


図-10 二元系検量線

5.2 基準検量線の作成

実試料から推定基準値を求めて二元系の基準検量線を作成する。つまり推定基準値とは二元系検量線を作成するための仮想的な i 元素含有量である。推定基準値 \hat{X}_i は(4)式から次のようになる。

$$\hat{X}_i = \frac{W_i}{1 + \sum d_j \cdot W_j} \dots\dots(5)$$

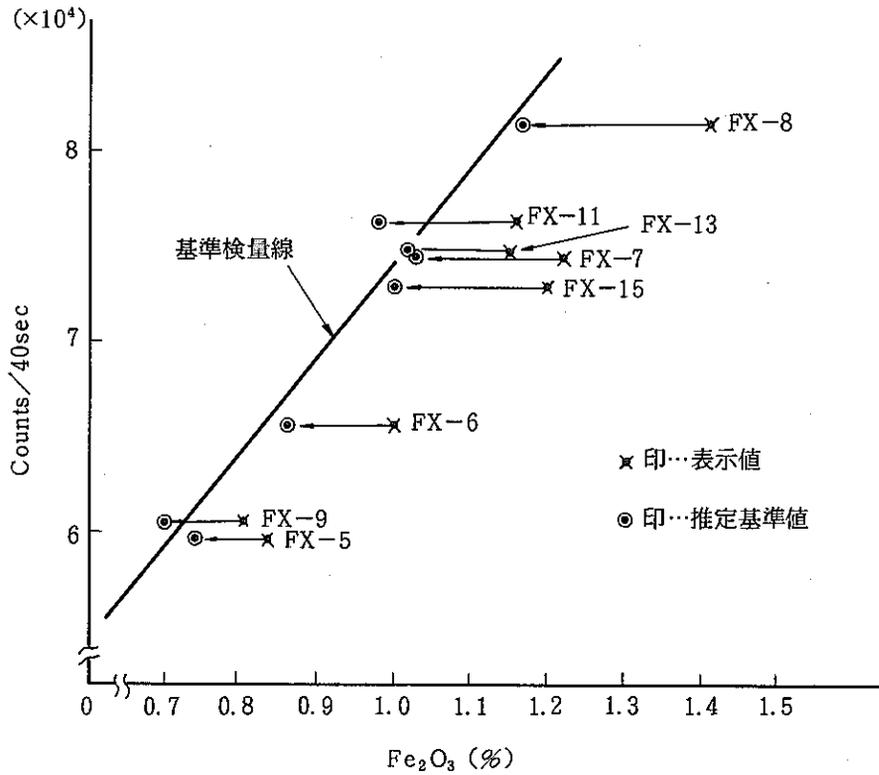


図-11 Fe₂O₃ の基準検量線

基準検量線は各標準試料の推定基準値 \hat{X}_i と X線強度 I_i より求められる。(図-11 参照) 補正例として標準試料 FX-5 の推定基準値 \hat{X}_i を求める計算を示す。(Fe₂O₃ の場合)

$$\hat{X}_i = \frac{0.83 \text{ (表示値)}}{1 + \underbrace{(-0.0019 \times 5.16)}_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \underbrace{0.0043 \times 10.1}_{\text{Na}_2\text{O}} + \dots - \underbrace{0.0004 \times 0.24}_{\text{MnO}_2}}$$

≒ 0.74

5.3 補正定量方法

測定条件に従って分析試料のけい光 X線強度を測定し基準検量線を用いて未補正定量値 (X_i) を求める。つぎに未補正定量値を次式 (I) によって補正して定量値とする。

$$\hat{W}_i = X_i \{ 1 + \sum (d_j \cdot W_j) \} \dots\dots(1)$$

ここに、 \hat{W}_i : 分析試料の定量元素 i の補正定量値 (%)

X_i : 分析試料の定量元素 i の未補正定量値 (%)

d_j : 補正係数

W_j : 分析試料の共存元素 j の含有率 (%)

定量例として社内管理試料 GWS-2 の Fe₂O₃ の定量を示す。

$$\hat{W}_i = 1.806 \left\{ 1 + \underbrace{(-0.0019 \times 5.572)}_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \underbrace{0.0043 \times 8.950}_{\text{Na}_2\text{O}} + \dots \rightarrow - \underbrace{0.0004 \times 0.370}_{\text{MnO}_2} \right\}$$

\uparrow
 Fe_2O_3 の未補正定量値

$\div 1.996$

補正計算は共存元素の補正係数と含有率の積を用いて行なうので共存元素の含有率がわからなければならぬ。この共存元素の含有率は他の分析方法で得られた値でもよいが、もしそれが未知の場合は定量元素でなくてもけい光X線分析法によって求める必要がある。この場合には、まず定量元素と共存元素の未補正定量値 (X_i) を求め、先に述べた(1)式の X_i に定量元素の未補正定量値を W_j に共存元素の未補正定量値を代入して各元素の1回目の補正定量値 \hat{W}_i を算出する。このとき得られた \hat{W}_i と X_i との差が無視できないときは W_j に共存元素の補正定量値を代入して新たに \hat{W}_i を計算し直す。このくり返し計算において(1)式の X_i は変更しない。この補正計算において補正の対象となる共存元素としては、その補正量 ($X_i \cdot d_j \cdot W_j$) が実用上無視できる元素は省略することができる。

6. 実 験 結 果

6.1 測定条件

酸化物試薬から混合調製した試料およびガラス作業標準試料（FX シリーズ）を用いて、各元素ごとにスペクトル線，分光結晶，検出器などを検討し表-12に示すような測定条件を確立した。

表-12 ガラス測定条件（装置：Geigerflex IKF）

管球：Cr

Element	Na	Al	Si	K	Ca	Zn	Rb	Sr	Cs	Ba
Spectrum	K α	K β	K α	K α	L α	L α				
2 θ	55.20	142.78	108.06	50.32	113.12	37.53	37.99	25.15	91.86	87.19
Kv-mA	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40
Crystal	TAP	EDDT	EDDT	EDDT	LiF 1	LiF 1	LiF 2	LiF 1	LiF 1	LiF 1
Detector	PC	PC	PC	PC	SC	SC	SC	SC	SC	SC
Fixed Time	80	40	20	20	20	20	40	20	40	40
Absorber	1	1	1	1/2	1	1/2(II)	1	1	1	1
Window	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3
Mask	Al	Cu	Cu	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al

La	Nd	Te	Ru	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zr	Mo
L α	L β	L α	K β	K α (2)	K β					
82.94	65.14	109.56	23.22	69.36	95.21	57.50	52.80	48.67	45.98	18.06
50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40
LiF1	LiF1	LiF 1	LiF 2	LiF 1	LiF 2	LiF 1	LiF 1	LiF 1	LiF	LiF
SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC
40	40	40	40	80	40	40	40	40	40	80(20)
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3
Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al

6.2 ガラス作業標準試料 (FX-1~15)

表-13は、けい光X線分析に使用するために調製した12種類のガラス作業標準試料である。この標準試料の調製法と表示値決定などの詳細については先に技術レポート (SN841-82-69) があるが、特殊なガラス成分であり、また試験的に調製したため数量も少なく、他の研究所と共同分析等は行わず動燃独自で分析法を開発し、原子吸光法を主体とした分析法によって標準試料の表示値を決定した、社内用のガラス作業標準試料である。

表-13 ガラス作業標準試料表示値

単位：%

試料 元素	FX-1	FX-2	FX-3	FX-4	FX-5	FX-6	FX-7	FX-8	FX-9	FX-11	FX-13	FX-15
SiO ₂	57.6	59.2	49.6	50.3	48.6	46.9	50.3	48.3	48.2	45.5	48.3	44.0
B ₂ O ₃	14.6	12.8	22.2	21.6	14.9	14.7	8.29	7.58	15.6	14.3	11.1	15.0
Al ₂ O ₃	6.18	5.57	4.34	4.07	5.16	4.65	4.45	5.59	4.70	4.57	5.89	4.55
Li ₂ O	3.28	4.12	4.39	4.32	3.22	3.15	3.26	3.13	3.34	3.10	2.59	3.38
Na ₂ O	13.0	9.87	7.79	8.75	10.1	10.1	7.45	7.09	10.9	10.0	11.1	8.23
K ₂ O	1.26	2.06	3.58	3.26	1.82	1.89	1.94	1.81	2.23	2.33	1.08	2.48
CaO	1.58	2.83	4.12	3.88	2.32	2.24	2.34	2.26	2.33	2.18	1.29	2.94
ZnO	1.53	2.69	3.99	3.72	2.18	2.15	2.25	2.15	2.30	2.08	1.22	2.90
Rb ₂ O					0.11	0.16	0.19	0.19				
Cs ₂ O					0.65	0.84	1.12	1.09				
SrO					0.44	0.52	0.66	0.77	0.38	0.56	0.55	0.55
BaO					0.70	0.94	1.21	1.44	0.82	1.19	1.15	1.12
MoO ₃					1.79	2.25	2.67	3.10	1.85	2.78	2.57	2.71
TeO ₂					0.20	0.30	0.35	0.39	0.25	0.36	0.32	0.33
Cr ₂ O ₃					0.14	0.17	0.21	0.24	0.13	0.19	0.18	0.19
NiO					0.37	0.46	0.61	0.69	0.37	0.53	0.51	0.51
Fe ₂ O ₃					0.83	0.99	1.22	1.41	0.80	1.16	1.15	1.20
ZrO ₂					1.69	2.10	2.53	2.93	1.69	2.39	2.31	2.29
CoO					0.11	0.14	0.17	0.20	0.11	0.16	0.16	0.16
MnO ₂					0.24	0.30	0.38	0.43	0.24	0.34	0.34	0.34
Y ₂ O ₃					0.24	0.30	0.39	0.46	0.24	0.36	0.35	0.35
La ₂ O ₃					0.98	1.22	1.58	1.87	1.00	1.48	1.45	1.45
Ce ₂ O ₃					0.83	1.03	1.34	1.58	0.84	1.24	1.21	1.21
Nd ₂ O ₃					1.93	2.34	3.11	3.68	1.92	2.84	2.79	2.79
Sm ₂ O ₃					0.20	0.25	0.32	0.38	0.20	0.30	0.29	0.29
Eu ₂ O ₃					0.007	0.009	0.013	0.015	0.008	0.012	0.011	0.012
Gd ₂ O ₃					0.65	0.83	1.04	1.23	0.66	0.96	0.94	0.94
Pr ₂ O ₃					0.55	0.69	0.89	1.05	0.54	0.80	0.79	0.79

6.3 基準検量線

ガラス作業標準試料（FX-5～FX-15）を使用して、5-3 基準検量線の作成に従って推定基準値（ \hat{X}_i ）と X 線強度（X 線計数值）より得られた基準検量線を図-12～図-20 に示した。補正前の検量線（点線）と補正後の基準検量線（実線）を比較すると、かなり共存元素の影響が補正されていることがわかる。しかし完全に検量線上に各標準がプロットされておらず、これは標準試料の表示値の正確さ、補正元素が多くまた各元素の濃度範囲も広い従って補正量が大きいので誤差も大きくなる等の原因が考えられる。

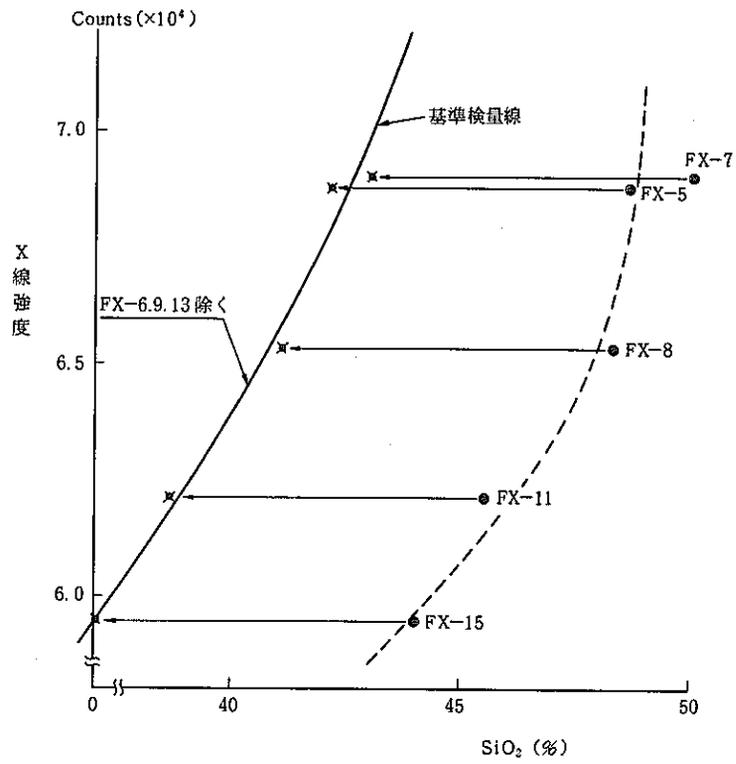


図-12 SiO₂ の標準検量線

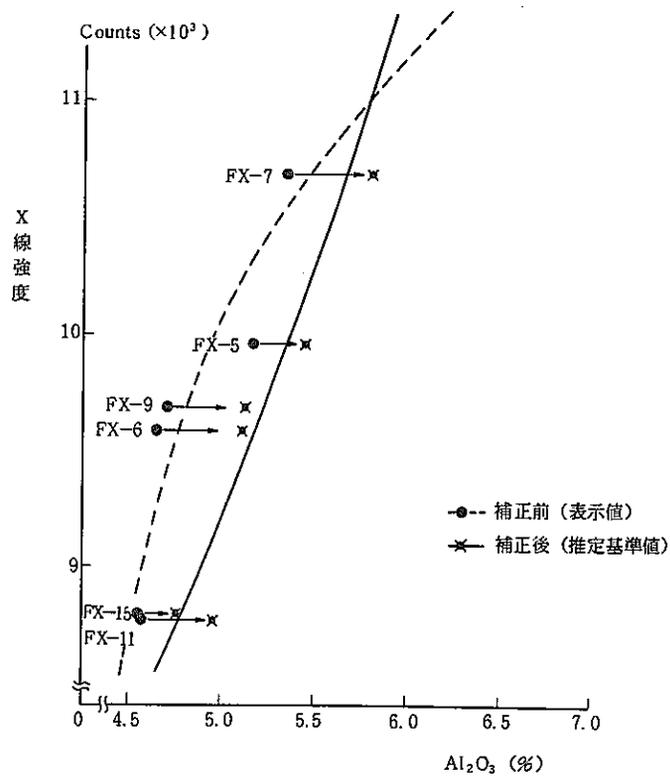


図-13 Al₂O₃ の標準検量線

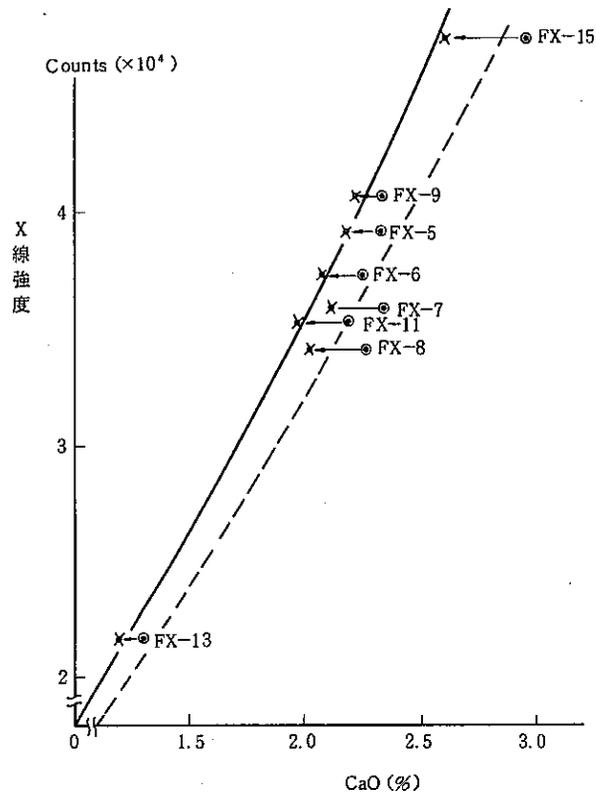


図-14 CaOの基準検量線

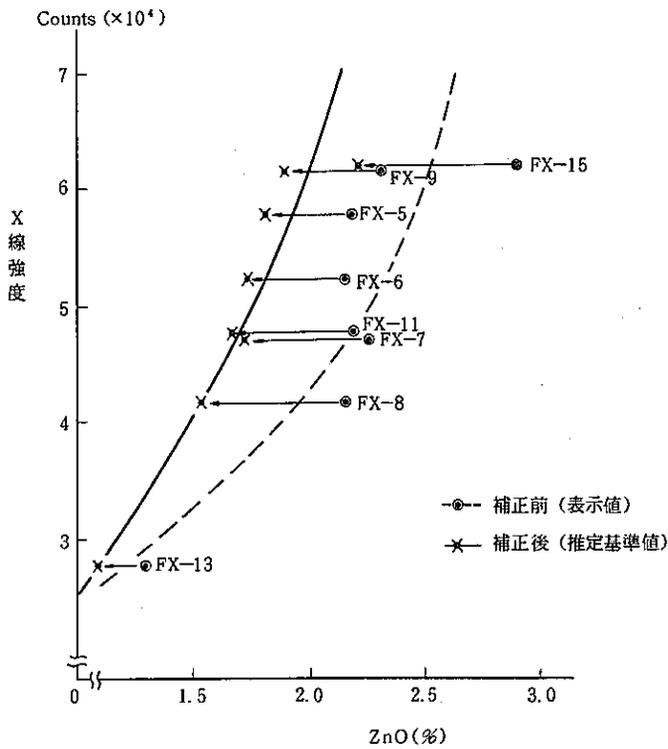


図-15 ZnOの基準検量線

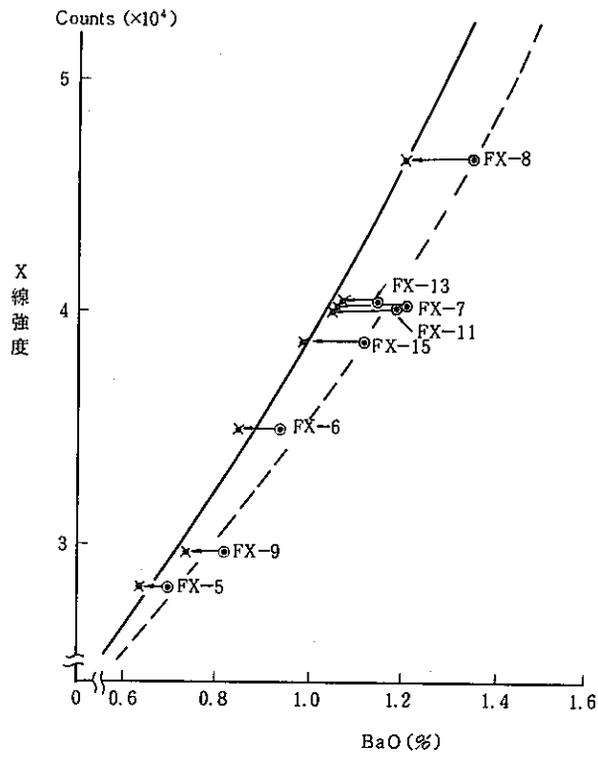


図-16 BaOの基準検量線

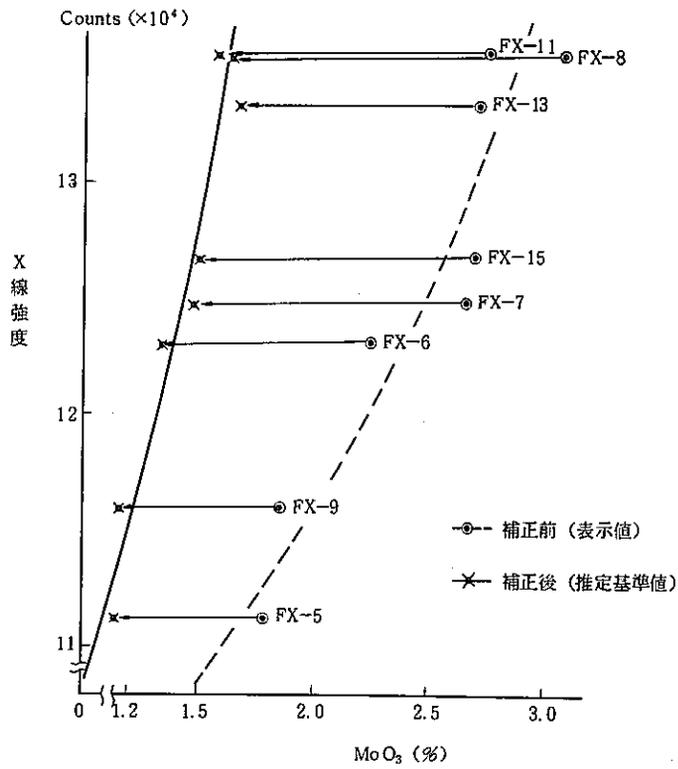


図-17 MoO₃の基準検量線

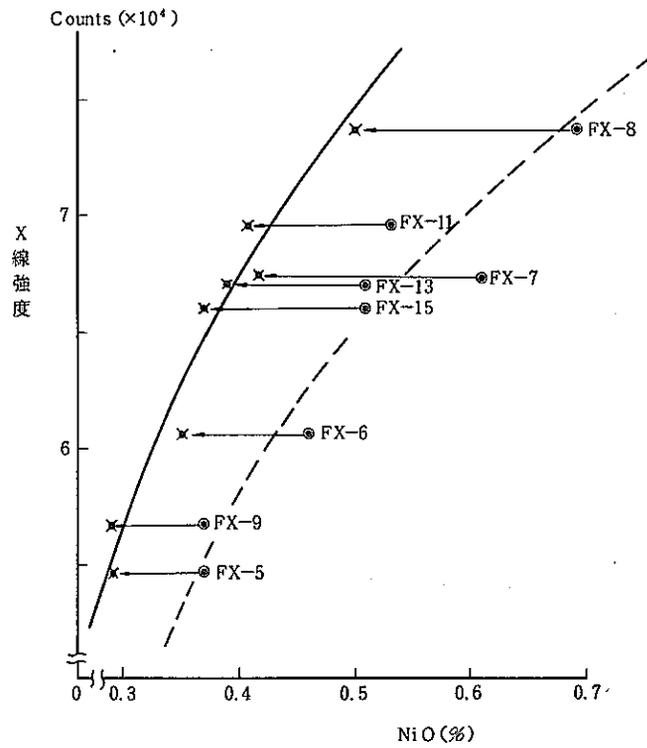


図-18 NiOの基準検量線

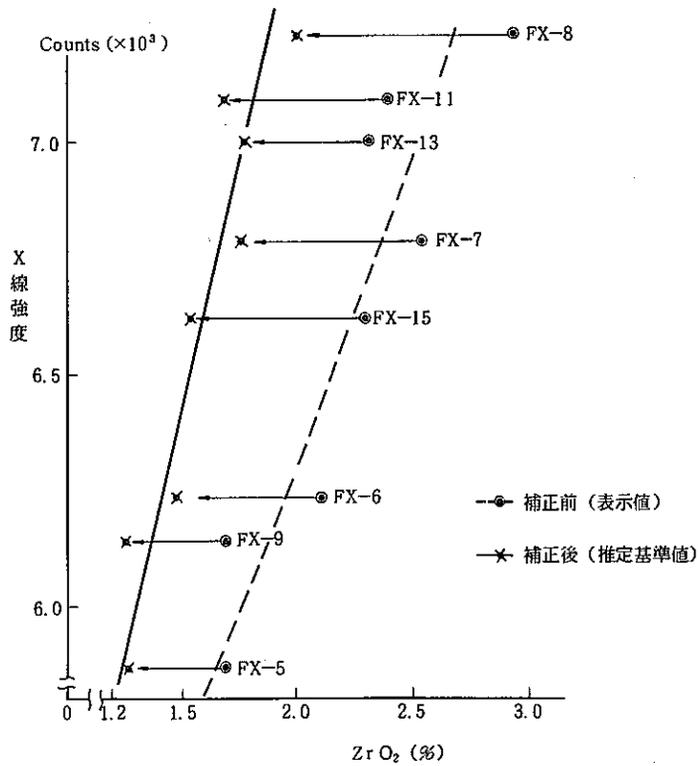


図-19 ZrO₂の基準検量線

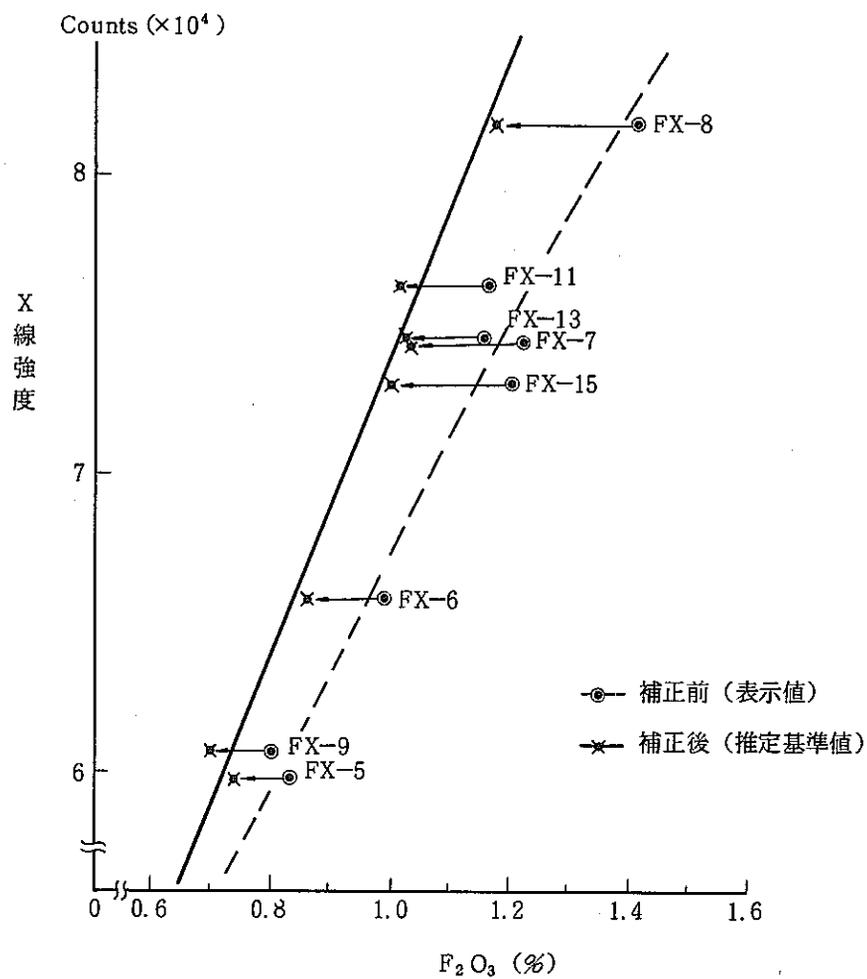


図-20 Fe_2O_3 の基準検量線

6.4 定量結果

補正定量方法によって求めたFXシリーズの標準試料および社内管理試料について各元素の定量値算出表を表-14～表-22に示した。また社内ガラス標準試料GWS-1～3の定量結果について化学分析値とけい光X線分析法による補正分析値と無補正分析値の比較表を表-23に示した。補正分析値は補正係数が算出されている9元素で、無補正分析値は補正定量法を行わず直接検量線法より求めた値である。化学分析値と比較すると補正した方が化学分析値に近くなるものと逆になる場合がある。この原因として標準試料FX-5～FX-15の Fe_2O_3 含有量が約1%であるにもかかわらず実試料のGWS-1～3は Fe_2O_3 含有量が約2～7%もあり、補正計算において補正誤差を大きくしている事が考えられる。また化学分析法の正確さ、標準試料の表示値にも問題がある。しかしいずれにしてもけい光X線分析ではマトリックス効果が定量値に影響を与え、特に多成分試料で濃度範囲の広い試料では理論的にも補正定量法を使用しなければならない。

表-14 SiO₂定量値算出

単位：%

試料	X-rayCounts	W _i 化学 分析値	回帰値 定量値	1+Σd _j ·w _j	\hat{X}_i	\hat{X}_i 回帰値	\hat{W}_i 補正值	d	備考
FX-5	68841	48.6	48.8	1.1506	42.24	42.09	48.4	-0.2	FX-5~15の検 量線の正確度 • Counts-W _i σ _d =0.8707 • Counts- \hat{X}_i σ _d =0.8970
-6	67940	46.9	48.7	1.1617	40.37	41.98	48.8	1.9	
-7	69029	50.3	48.8	1.1695	43.01	42.11	49.3	-1.0	
-8	65339	48.3	48.0	1.1747	41.12	41.20	48.4	0.1	
-9	73115	48.2	48.3	1.1613	41.51	41.54	48.2	0	
-11	62171	45.5	46.1	1.1732	38.68	39.33	46.1	0.6	
-13	64430	48.3	47.5	1.1508	41.97	40.76	46.9	-1.4	
-15	59504	44.0	43.9	1.1863	37.09	37.00	43.9	-0.1	
ER-1	60724	44.4	(45.0)	1.1447		37.92	(43.4)	-1.0	
-5	56457	43.2	(40.4)	1.1450		34.52	(39.5)	-3.7	
GB-7	68774	49.5	48.8	1.1350		42.57	48.3	-1.2	
P 8001	59472	40.3	(43.8)	1.1403		36.99	(42.2)	1.9	
1100-1	54352	43.1	(37.5)	1.1412		32.60	(37.2)	-5.9	
1200-5	57020	43.0	(41.1)	1.1423		35.00	(40.0)	-3.0	

注) ① ER-1~1200-5の \hat{X}_i 算出は、FX-6、-9、-13を除く。
② カッコ内検量線外の値で参考値、回帰値は二次式を使用。

③ $d = \hat{W}_i - W_i$ 以下同様

表-15 Al₂O₃定量値算出

単位：%

試料	X-rayCounts	W _i 化学 分析値	回帰値 定量値	1+Σd _j ·w _j	\hat{X}_i	\hat{X}_i 回帰値	\hat{w}_i 補正值	d	備考
-5	9967	5.16	4.94	0.9312	5.541	5.332	4.97	-0.19	FX-5~15の検 量線の正確度 • Counts-W _i σ _d =0.9633 • Counts- \hat{X}_i σ _d =0.8617
-6	9599	4.65	4.76	0.9826	5.007	5.117	4.75	0.10	
-7	10706	5.37	5.45	0.9134	5.879	5.899	5.39	0.02	
-8	11030	5.59	5.74	0.9943	5.622	6.204	6.17	0.58	
-9	9698	4.70	4.80	0.9334	5.036	5.171	4.83	0.13	
-11	8790	4.57	4.54	0.9223	4.955	4.802	4.43	-0.14	
-13	10995	5.89	5.71	0.8708	6.764	6.170	5.37	-0.52	
-15	8807	4.55	4.55	0.9688	4.698	4.807	4.66	0.11	
ER-1	6690	3.36	(3.06)						
-5	6433	3.24	(2.91)						
GB-7	2156	-							
P 8001	7338	4.12	(3.46)						
1100-1	6090	3.40	(2.70)						
1200-5	6418	3.37	(2.90)						

表-16 CaO定量値算出

単位：%

試料	X-ray Counts	Wi 化学 分析値	回帰値 定量値	$1+\sum d_j \cdot w_j$	\hat{X}_i	\hat{X}_i 回帰値	\hat{W}_i 補正值	d	備考
FX-5	39219	2.32	2.40	1.0664	2.156	2.192	2.34	0.02	FX-5~15の検 量線の正確度 • Counts-Wi $\sigma d = 0.9659$ • Counts- \hat{X}_i $\sigma d = 0.9850$
-6	37380	2.24	2.30	1.0821	2.070	2.098	2.27	0.03	
-7	35917	2.34	2.21	1.1086	2.111	2.022	2.24	-0.10	
-8	34074	2.26	2.10	1.1212	2.016	1.925	2.16	-0.10	
-9	40784	2.33	2.49	1.0731	2.171	2.271	2.44	0.11	
-11	35311	2.18	2.18	1.1040	1.945	1.990	2.20	0.02	
-13	21622	1.29	1.33	1.0673	1.209	1.227	1.31	0.02	
-15	47448	2.94	2.85	1.1143	2.639	2.593	2.89	-0.05	
ER-1	35309	2.02	2.18	1.0012		1.999	2.00	-0.02	
-5	34295	2.02	2.12	0.9998		1.946	1.95	-0.07	
GB-7	18179	1.04	1.10	0.9828		1.017	1.00	-0.04	
P 8001	34617	1.85	2.13	0.9982		1.963	1.96	0.11	
1100-1	33624	1.96	2.08	1.0018		1.910	1.91	-0.05	
1200-5	34425	2.03	2.12	1.0014		1.953	1.96	-0.07	

表-17 ZnO定量値算出

単位：%

試料	X-ray Counts	Wi 化学 分析値	回帰値 定量値	$1+\sum d_j \cdot w_j$	\hat{X}_i	\hat{X}_i 回帰値	\hat{W}_i 補正值	d	備考
FX-5	57931	2.18	2.44	1.2024	1.813	1.941	2.33	0.15	FX-5~15の検 量線の正確度 • Counts-Wi $\sigma d = 0.8702$ • Counts- \hat{X}_i $\sigma d = 0.9485$
-6	51138	2.15	2.28	1.2446	1.728	1.787	2.22	0.07	
-7	46622	2.25	2.14	1.3114	1.716	1.664	2.18	-0.07	
-8	41832	2.15	1.96	1.3489	1.594	1.513	2.04	-0.11	
-9	60835	2.30	2.48	1.2083	1.903	1.995	2.41	0.11	
-11	47846	2.08	2.18	1.2512	1.662	1.699	2.13	0.05	
-13	28966	1.22	1.28	1.2333	0.989	1.015	1.25	0.03	
-15	60873	2.90	2.48	1.3158	2.204	1.995	2.63	-0.27	
ER-1	43510	2.07	2.02	1.4767		1.569	2.32	0.25	
-5	43665	2.06	2.03	1.5376		1.574	2.42	0.36	
GB-7	22899	1.01	0.87	1.5282		0.731	1.12	0.11	
P 8001	42520	1.94	1.98	1.5268		1.537	2.35	0.41	
1100-1	42611	1.96	1.99	1.5283		1.540	2.35	0.39	
1200-5	43354	1.98	2.02	1.5351		1.564	2.40	0.42	

表-18 BaO定量値算出

単位：%

試料	X-ray Counts	Wi 化学 分析値	回帰値 定量値	$1+\sum dj \cdot w_j$	\hat{X}_i	\hat{X}_i 回帰値	\hat{W}_i 補正值	d	備考
FX-5	28102	0.70	0.72	1.0930	0.640	0.654	0.72	0.02	FX-5~15の検 量線の正確度 ・ Counts-Wi $\sigma_d = 0.9891$ ・ Counts- \hat{X}_i $\sigma_d = 0.9919$
-6	34994	0.94	0.99	1.1108	0.846	0.888	0.99	0.05	
-7	40117	1.21	1.17	1.1403	1.061	1.044	1.19	-0.02	
-8	46578	1.35	1.36	1.1179	1.208	1.218	1.36	0.01	
-9	29605	0.82	0.78	1.1004	0.740	0.708	0.78	-0.04	
-11	40071	1.19	1.17	1.1345	1.049	1.042	1.18	-0.01	
-13	40194	1.15	1.17	1.0767	1.068	1.046	1.13	-0.02	
-15	38650	1.12	1.12	1.1326	0.988	1.001	1.13	0.01	
ER-1	30117	0.76	0.80	1.1367		0.726	0.83	0.07	
-5	30445	0.91	0.82	1.1355		0.738	0.84	-0.07	
GB-7	75775	2.16	1.77	1.1060		(1.688)	(1.87)		
P 8001	30021	0.79	0.80	1.1351		0.723	0.82	0.03	
1100-1	29485	0.67	0.78	1.1357		0.704	0.80	0.13	
1200-5	30305	0.67	0.81	1.1355		0.733	0.83	0.16	

表-19 MoO₃定量値算出

単位：%

試料	X-ray Counts	Wi 化学 分析値	回帰値 定量値	$1+\sum dj \cdot w_j$	\hat{X}_i	\hat{X}_i 回帰値	\hat{W}_i 補正值	d	備考
FX-5	111209	1.79	1.70	1.5742	1.137	1.096	1.73	-0.06	EX-5~15の検 量線の正確度 ・ Counts-Wi $\sigma_d = 0.9424$ ・ Counts- \hat{X}_i $\sigma_d = 0.9670$
-6	122990	2.25	2.41	1.6637	1.352	1.405	2.34	0.09	
-7	124732	2.67	2.49	1.7862	1.495	1.446	2.58	-0.09	
-8	135296	3.10	2.92	1.8641	1.663	1.665	3.10	0	
-9	115984	1.85	2.01	1.5880	1.165	1.228	1.95	0.10	
-11	135389	2.78	2.92	1.7349	1.602	1.667	2.89	0.11	
-13	133148	2.73	2.85	1.6107	1.695	1.625	2.62	-0.11	
-15	126630	2.71	2.58	1.7939	1.511	1.489	2.67	-0.04	
ER-1	102413	1.73	(1.03)	1.7051		(0.834)	(1.42)		
-5	102108	1.59	(1.01)	1.7050		(0.825)	(1.41)		
GB-7	104081	1.68	(1.17)	1.6711		(0.886)	(1.48)		
P 8001	101063	1.67	(0.92)	1.6869		(0.791)	(1.33)		
1100-1	101012	1.97	(0.91)	1.6857		(0.790)	(1.33)		
1200-5	100593	1.93	(0.88)	1.6968		(0.776)	(1.32)		

表-20 NiO定量値算出

単位：%

試料	X-ray Counts	Wi 化学 分析値	回帰値 定量値	$1+\sum d_j \cdot w_j$	\hat{X}_i	\hat{X}_i 回帰値	\hat{W}_i 補正值	d	備考
FX-5	54669	0.37	0.37	1.2725	0.291	0.29	0.37	0	FX-5~15の検 量線の正確度 ・ Counts-Wi $\sigma_d=0.9390$ ・ Counts- \hat{X}_i $\sigma_d=0.9307$
-6	60602	0.46	0.44	1.3091	0.351	0.33	0.43	-0.03	
-7	67201	0.61	0.54	1.3554	0.450	0.40	0.54	-0.07	
-8	73675	0.69	0.67	1.3845	0.498	0.49	0.68	-0.01	
-9	56749	0.37	0.39	1.2862	0.288	0.30	0.39	0.02	
-11	69559	0.53	0.59	1.3540	0.391	0.43	0.58	0.05	
-13	67058	0.51	0.54	1.3087	0.390	0.40	0.52	0.01	
-15	65952	0.51	0.52	1.3675	0.373	0.39	0.53	0.02	
ER-1	59063	0.71	0.42	1.5077		0.32	0.48	-0.23	
-5	59106	0.72	0.42	1.5079		0.32	0.48	-0.22	
GB-7	58066	0.71	0.40	1.5126		0.31	0.47	-0.22	
P 8001	57764	0.70	0.40	1.5039		0.31	0.47	-0.23	
1100-1	56753	0.68	0.39	1.4972		0.30	0.45	-0.23	
1200-5	58413	0.70	0.41	1.5028		0.31	0.47	-0.23	

表-21 ZrO₂定量値算出

単位：%

試料	X-ray Counts	Wi 化学 分析値	回帰値 定量値	$1+\sum d_j \cdot w_j$	\hat{X}_i	\hat{X}_i 回帰値	\hat{W}_i 補正值	d	備考
FX-5	5871	1.69	1.67	1.3259	1.275	1.27	1.68	-0.01	FX-5~15の検 量線の正確度 ・ Counts-Wi $\sigma_d=0.8995$ ・ Counts- \hat{X}_i $\sigma_d=0.9221$
-6	6236	2.10	1.95	1.3667	1.537	1.41	1.93	-0.17	
-7	6789	2.53	2.36	1.4376	1.760	1.67	2.40	-0.13	
-8	7232	2.93	2.70	1.4654	1.999	1.91	2.80	-0.13	
-9	6147	1.69	1.88	1.3452	1.256	1.37	1.84	0.15	
-11	7098	2.39	2.60	1.4112	1.694	1.83	2.58	0.19	
-13	7001	2.31	2.53	1.3002	1.777	1.78	2.31	0	
-15	6621	2.29	2.24	1.4900	1.536	1.59	2.37	0.08	
ER-1	5676	1.74	1.53	1.5861		1.19	1.89	0.15	
-5	5649	1.75	1.51	1.5857		1.18	1.87	0.12	
GB-7	5713	1.33	1.55	1.5544		1.20	1.87	0.54	
P 8001	5539	1.96	1.43	1.5746		1.14	1.80	-0.16	
1100-1	5496		1.39			1.14			
1200-5	5578		1.45			1.16			

表-22 Fe₂O₃定量値算出

単位：%

試料	X-rayCounts	W _i 化学 分析値	回帰値 定量値	$1+\sum d_j \cdot w_j$	\hat{X}_i	\hat{X}_i 回帰値	\hat{W}_i 補正值	d	備考
FX-5	59936	0.83	0.81	1.1209	0.740	0.72	0.81	-0.02	FX-5~15の検 量線の正確度 ・ Counts-W _i $\sigma_d = 0.9772$ ・ Counts- \hat{X}_i $\sigma_d = 0.9798$ ER-1~1200-5 は、FX-5~15 の組成とは違う ため測定条件が 異なる。 Abs 1/2 Time 20 sec
-6	65872	0.99	0.96	1.1470	0.863	0.84	0.96	-0.03	
-7	74402	1.22	1.19	1.1861	1.028	1.01	1.20	-0.02	
-8	81740	1.41	1.38	1.2050	1.170	1.15	1.39	-0.02	
-9	60690	0.80	0.83	1.1343	0.705	0.74	0.84	0.04	
-11	76276	1.16	1.24	1.1794	0.983	1.05	1.24	0.08	
-13	74449	1.15	1.19	1.1249	1.022	1.01	1.14	-0.01	
-15	73024	1.20	1.15	1.1998	1.000	0.98	1.18	-0.02	
ER-1	102744	7.67							
-5	103087	7.71							
GB-7	100388	7.63							
P 8001	99930	7.47							
1100-1	98025	7.56							
1200-5	100657	7.64							

表-23 社内ガラス標準試料分析結果

・ GWS-1

(単位：%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	BaO	MoO ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	K ₂ O	CoO	SrO	Na ₂ O	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	TeO ₂
化学分析値	43.77	4.360	1.937	1.963	0.66	3.25 [3.57]	0.427 [0.43]	7.113	2.44	2.281	0.130	0.452	8.702	0.087	0.142	0.163
X線 分析値 (N=2)	補正 分析値	39.24 39.87	(4.351) (4.343)	1.938 1.942	2.284 2.288	0.906 0.904	3.276 3.271	0.400 0.400	-	2.756 2.849	-	-	-	-	-	-
	無補正 分析値	37.61 38.64	(4.834) (4.819)	2.031 2.034	1.928 1.929	0.87 0.86	3.121 3.120	0.326 0.328	-	2.66 2.76	2.212 2.212	0.124 0.125	0.350 0.348	(6.052) (7.643)	-	0.189 0.188

・ GWS-2

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	BaO	MoO ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	K ₂ O	CoO	SrO	Na ₂ O	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	TeO ₂
化学分析値	54.54	5.210	0.192	0.147	0.72	2.388 [2.58]	0.500 [0.55]	1.843 [2.12]	2.34	1.015	0.164	0.533	9.604	0.350	0.189	0.300
X線 分析値	補正 分析値	46.48 46.48	4.671 4.571	-	-	1.069 1.062	0.496 0.497	1.996 1.998	(3.211) (3.112)	-	-	-	-	-	-	-
	無補正 分析値	46.04 46.00	5.550 5.028	-	-	1.13 1.12	2.821 2.829	0.520 0.522	2.02 2.02	(4.03) (3.92)	1.073 1.071	0.174 0.177	0.680 0.675	(8.950) (8.608)	0.370 0.373	0.209 0.208

・ GWS-3

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	BaO	MoO ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	K ₂ O	CoO	SrO	Na ₂ O	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	TeO ₂
化学分析値	43.57	3.913	1.937	1.921	0.57	2.956 [3.26]	0.400 [0.42]	7.345	2.09	2.266	0.130	0.438	9.181	0.143	0.142	0.223
X線 分析値	補正 分析値	41.24 40.50	(3.617) (3.701)	1.937 1.950	2.249 2.264	0.868 0.869	3.036 3.030	0.386 0.386	-	2.152 2.152	-	-	-	-	-	-
	無補正 分析値	41.09 39.93	-	2.051 2.065	1.897 1.910	0.83 0.83	3.057 3.059	0.311 0.312	-	1.95 1.95	2.288 2.293	0.115 0.118	0.330 0.331	(8.608) (6.935)	-	0.172 0.184

- 注) ・補正分析値は、補正係数を使用して定量した値
 ・無補正分析値は、X線強度と表示値との検量線より定量した値
 ・[]内は分光分析値、()内は参考値

7. 結 語

社内で調製したガラス作業標準試料（FXシリーズ）と各種酸化物試薬から調製して得た、標準系列で補正係数を算出し、補正定量法の検討を行った結果、日常の工程依頼分析には十分使用できるが、必ずしも正確度・精度の良い迅速けい光X線分析法を確立したとの結論は得られなかった。この原因は、①ガラス分析用補正係数が不適當である。②標準試料の表示値の誤差。③標準試料の濃度範囲がある範囲に集中し、段階的でなく検量線の誤差が大きい、等が考えられ、より精度の高い迅速けい光X線分析法を確立するのは、分析試料の組成に類似した多くの標準試料の製作および正確度の高い補正係数の算出とけい光X線分析の諸条件の再検討が望まれ、今後も引きつづき検討したい。

8. 参 考 文 献

- (1) 栢, 大内, 酒井他 ; PNC技術レポート, N 841 - 78 - 40, けい光X線法による高速増殖炉燃料被覆管の分析(I)
- (2) 栢, 大内, 岡本, 酒井他 ; PNC技術レポート, N 841 - 78 - 52, 高放射性廃棄物処理に関する分析(I)
- (3) 大西, 大内, 曾根, 酒井他 ; PNC技術レポート, SN 852 - 81 - 12, 高放射性廃棄物処理に関する分析(IV)
- (4) 大西, 大内, 加藤木他 ; PNC技術レポート, 高放射性廃棄物処理に関する分析(V)
- (5) JIS G 1256 - 1970 ; 鉄および鋼のけい光線分析方法
- (6) 足立, 伊藤 ; 電気製鋼 37, 208 (1966)
- (7) 日本鉄協協会 ; 鉄鋼の工業けい光X線分析方法 (1973)
- (8) 化学技術社 ; X線分析の進歩, No.5 ~ No.12 (1973 ~ 1981)
- (9) ASTM Data Series DS 46 (1970)
- (10) Advances in X-Ray Analysis 11, 63 (1968) Plenum Pross (N. Y)
- (11) ASTM C 169 - 75 (1977)