

表2-4-2-3 測定時間の違いによる精度比較 (%)

時間	蛍光X線分析				化学分析
	1分	2分	5分	10分	
Na ₂ O	4.48	4.66	4.53	4.35	3.85
MgO	3.94	4.28	4.10	4.00	3.71
Al ₂ O ₃	17.38	16.92	17.06	17.26	18.63
SiO ₂	31.28	31.29	31.33	31.36	37.12
P ₂ O ₅	3.36	3.10	3.15	3.20	3.05
SO ₃	1.27	1.26	1.34	1.32	0.10
Cl	2.70	2.69	2.77	2.79	1.33
K ₂ O	2.22	2.26	2.23	2.23	1.58
CaO	26.25	26.41	26.29	26.39	20.01
TiO ₂	2.13	1.96	1.98	1.94	1.99
V ₂ O ₅	ND	0.11	0.04	0.03	0.01
Cr ₂ O ₃	0.17	0.13	0.13	0.14	0.07
MnO	0.08	0.08	0.10	0.08	0.11
Fe ₂ O ₃	3.94	3.91	3.96	3.98	5.82
NiO	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
CuO	0.29	0.30	0.30	0.28	0.38
ZnO	0.39	0.39	0.39	0.37	0.34
SrO	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
ZrO ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
BaO	ND	0.13	0.17	0.16	0.09
PbO	0.05	0.04	0.04	0.05	0.03

ND:不検出

表 2-4-2-3 より、測定時間 1 分では、他の測定時間に比べ検出されない元素があり、1 分以外の測定時間には、大きな差は見られなかった。よって以後の検討では余裕をみて、測定時間に 5 分を採用する事とした。

測定時間による精度比較で作成した、油圧プレス試料を用い蛍光X線分析での繰り返し精度を調べた。(表 2-4-2-4)

表2-4-2-4 蛍光X線装置の繰り返し精度 (%)

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	CV%
Na ₂ O	4.52	4.41	4.42	4.86	3.82	8.51
MgO	4.06	4.14	4.23	4.13	3.97	2.37
Al ₂ O ₃	17.12	17.24	17.04	17.31	17.17	0.61
SiO ₂	31.39	31.52	31.34	31.27	31.57	0.40
P ₂ O ₅	3.20	3.16	3.26	3.15	3.23	1.45
SO ₃	1.30	1.35	1.38	1.31	1.34	2.40
Cl	2.74	2.72	2.81	2.73	2.84	1.94
K ₂ O	2.17	2.15	2.14	2.17	2.23	1.61
CaO	26.40	26.23	26.27	26.05	26.64	0.83
TiO ₂	1.94	1.89	1.86	1.90	1.98	2.44
V ₂ O ₅	0.06	0.07	0.06	0.05	0.04	20.36
Cr ₂ O ₃	0.13	0.14	0.14	0.13	0.12	6.34
MnO	0.10	0.10	0.09	0.08	0.08	11.11
Fe ₂ O ₃	4.01	3.98	3.96	3.96	4.11	1.57
NiO	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	24.85
CuO	0.28	0.26	0.28	0.27	0.28	3.26
ZnO	0.37	0.37	0.38	0.37	0.38	1.46
SrO	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	12.45
ZrO ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	24.85
BaO	0.09	0.15	0.21	0.14	0.07	41.63
PbO	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	12.45

表 2-4-2-4 の結果より、濃度と変動係数の関係を図示すると、図 2-4-2-4 となった。

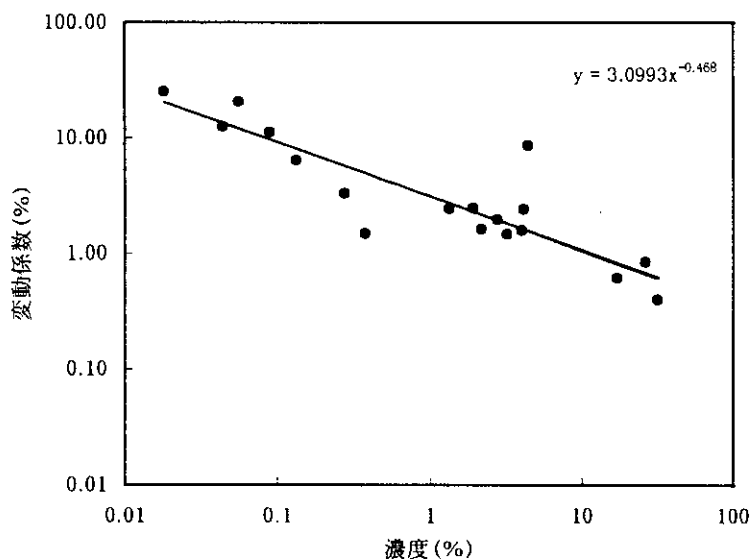


図2-4-2-4 濃度と変動係数の関係

図 2-4-2-4 より、濃度 0.1%以上では殆どの項目（元素）で変動係数 10%以下と安定した測定が可能である。

繰り返し精度の検討で行った連続5回測定 of 標準偏差より、各項目ごとに定量下限値を算出した。なお定量下限値は標準偏差の3倍(3σ)を算出し、その近似値とした。

また、FP法を用いた場合、算出した形態(酸化物等)により数値が変わるため、表2-4-2-5に本検討で算出した酸化物及び金属(メタル)での定量下限値を示す。

表2-4-2-5 定量下限 (%)

酸化物			金属(メタル)		
項目	3σ	定量下限	項目	3σ	定量下限
Na ₂ O	1.13	1.50	Na	0.88	1.00
MgO	0.29	0.30	Mg	0.32	0.30
Al ₂ O ₃	0.31	0.30	Al	0.87	1.00
SiO ₂	0.37	0.50	Si	1.55	1.50
P ₂ O ₅	0.14	0.20	P	0.16	0.20
SO ₃	0.10	0.10	S	0.10	0.10
Cl	0.16	0.20	Cl	0.33	0.50
K ₂ O	0.11	0.10	K	0.21	0.20
CaO	0.66	1.00	Ca	2.59	3.00
TiO ₂	0.14	0.10	Ti	0.16	0.20
V ₂ O ₅	0.03	0.05	V	0.02	0.02
Cr ₂ O ₃	0.03	0.05	Cr	0.03	0.05
MnO	0.03	0.05	Mn	0.03	0.05
Fe ₂ O ₃	0.19	0.20	Fe	0.46	0.50
NiO	0.01	0.01	Ni	0.01	0.01
CuO	0.03	0.05	Cu	0.03	0.05
ZnO	0.02	0.02	Zn	0.06	0.05
SrO	0.02	0.02	Sr	0.01	0.01
ZrO ₂	0.01	0.01	Zr	0.01	0.01
BaO	0.16	0.20	Ba	0.15	0.20
PbO	0.02	0.02	Pb	0.01	0.01

各粉碎時間での焼却灰の測定結果は表2-4-2-6となった。また化学分析値と蛍光X線分析値との関係は図2-4-2-5となった。

表2-4-2-6(1) 焼却灰の測定結果 (%)

測定方法		蛍光X線分析			化学分析
粉碎方法		ステンレス乳鉢		ボ-ルミル 200rpm	ボ-ルミル 200rpm
粉碎時間(分)		1	3	10	10
項目	Na ₂ O	4.38 ○	3.73 ○	4.53 ○	3.85
	MgO	4.54 ○	4.34 ○	4.10 ○	3.71
	Al ₂ O ₃	17.26 ○	17.05 ○	17.06 ○	18.63
	SiO ₂	28.38 △	27.58 △	31.33 ○	37.12
	P ₂ O ₅	3.15 ○	3.24 ○	3.15 ○	3.05
	SO ₃	1.11 ×	1.10 ×	1.34 ×	0.10
	Cl	3.11 ×	3.08 ×	2.77 ×	1.33
	K ₂ O	1.81 ○	1.80 ○	2.23 △	1.58

表2-4-2-6(2) 焼却灰の測定結果 (%)

測定方法		蛍光X線分析			化学分析
粉碎方法		ステンレス乳鉢		ボールミル 200rpm	ボールミル 200rpm
粉碎時間(分)		1	3	10	10
項目	CaO	29.63 ×	29.58 ×	26.29 ×	20.01
	TiO ₂	1.91 ○	1.88 ○	1.98 ○	1.99
	V ₂ O ₅	0.06	< 0.05	< 0.05	< 0.01
	Cr ₂ O ₃	0.18 ×	0.18 ×	0.13 △	0.07
	MnO	0.09 ○	0.17 ○	0.10 ○	0.11
	Fe ₂ O ₃	3.58 ×	5.31 ○	3.96 ×	5.82
	NiO	0.02 ○	0.01 ○	0.02 ○	0.02
	CuO	0.12 ×	0.21 △	0.30 ○	0.38
	ZnO	0.37 ○	0.41 ○	0.39 ○	0.34
	SrO	0.05 ○	0.05 ○	0.04 ○	0.04
	ZrO ₂	0.02	0.02	0.02	< 0.01
	BaO	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.09
	PbO	0.06 △	0.04 ○	0.04 ○	0.03

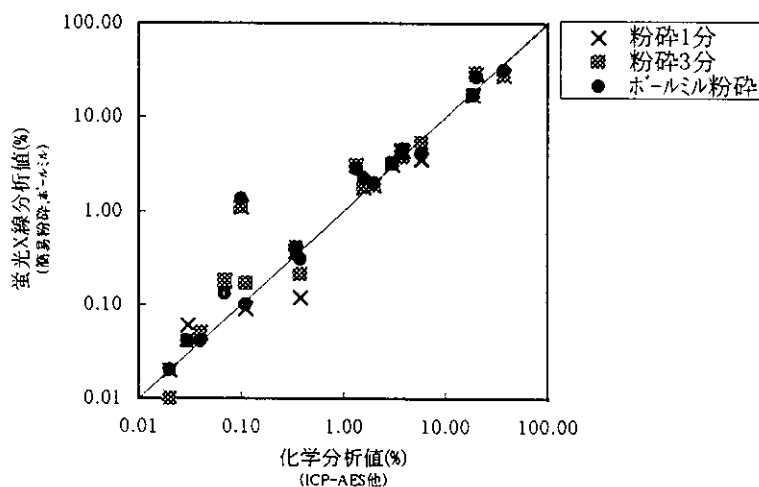


図2-4-2-5 焼却灰の相関

表2-4-2-6及び図2-4-2-5より、どの粉碎時間でも比較的、化学分析値に近い数値が得られた。また粉碎時間が長くなる程（粒度が細かい程）、化学分析値に近くなっている。

相関係数は粉碎1分で0.945、3分で0.942、ボールミル粉碎で0.975となった。
(但し定量下限値以下のデータは、図2-4-2-5及び相関係数の算出に用いなかった。)

b 鉍滓の検討結果

粒度分布はふるい及びレーザー回折法で測定した。

表2-4-2-7 鉍滓の粉碎時間と粒度分布 (%)

		粉碎前	ステンレス乳鉢		ボールミル 200rpm
粉碎時間(分)			1	3	10
粒度分布 (mm)	> 13	0.00	0.00	0.00	0.00
	13 > 9.5	27.86	0.00	0.00	0.00
	9.5 > 6.7	14.98	0.00	0.00	0.00
	6.7 > 4.8	14.61	0.00	0.00	0.00
	4.8 > 3.4	10.41	3.08	0.00	0.00
	3.4 > 2.4	8.31	13.01	0.00	0.00
	2.4 > 1.0	11.69	46.58	17.96	0.00
	1.0 > 0.5	5.62	16.10	28.68	0.28
	0.5 > 0.25	2.92	8.22	17.54	3.93
	0.25 > 0.15	1.66	5.46	8.03	9.21
	0.15 > 0.10	0.72	3.26	4.96	11.27
	0.10 > 0.05	0.97	3.25	6.93	22.37
	0.05 > 0.01	0.19	0.87	8.87	36.52
	0.01 >	0.06	0.17	7.03	16.42

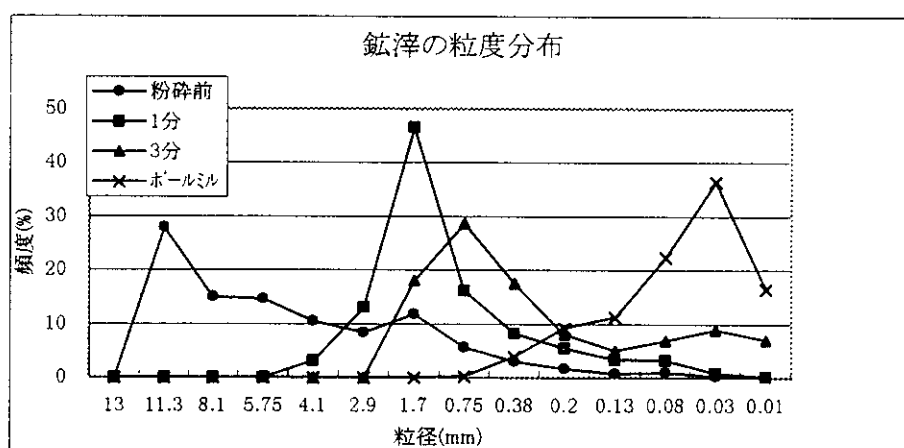


図 2-4-2-6 鉍滓の粒度分布

表 2-4-2-7 及び図 2-4-2-6 より、試料が硬いため乳鉢粉碎では、粒径 2 ~ 0.5mm 程度にしか粉碎できなかった。またボールミル粉碎では粒径 0.05mm 程度まで粉碎できている。

各粉碎時間での鉍滓の測定結果は表 2-4-2-8 に、また化学分析値と蛍光X線分析値との関係は図 2-4-2-7 となった。

表2-4-2-8 鉍滓の測定結果 (%)

測定方法		蛍光X線分析			化学分析
粉碎方法		ステンレス乳鉢		ボールミル 200rpm	ボールミル 200rpm
粉碎時間(分)		1	3	10	10
元素	Na	< 1.00	< 1.00	< 1.00	0.04
	Mg	1.54 ○	2.99 ○	2.11 ○	2.40
	Al	10.24 ○	10.81 ○	10.42 ○	10.56
	Si	8.51 ○	10.65 ○	9.91 ○	9.42
	P	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.10
	S	0.10 ○	< 0.10	0.15 △	0.04
	Cl	< 0.50	< 0.50	< 0.50	0.05
	K	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.02
	Ca	19.67 ○	21.79 △	20.86 △	18.66
	Ti	0.74 ○	0.74 ○	0.75 ○	0.74
	V	0.09 ○	0.08 ○	0.08 ○	0.06
	Cr	1.39 ×	1.27 ×	1.34 ×	0.47
	Mn	5.73 △	5.76 △	5.37 ○	5.02
	Fe	14.60 △	11.05 △	13.05 ○	12.37
	Ni	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	Cu	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.02
	Zn	0.08 ○	0.11 ○	0.19 △	0.13
	Sr	0.07 ○	0.07 ○	0.07 ○	0.06
	Zr	0.03 ○	0.05 ○	0.04 ○	0.03
Ba	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.09	
Pb	< 0.01	< 0.01	0.02 ○	0.01	

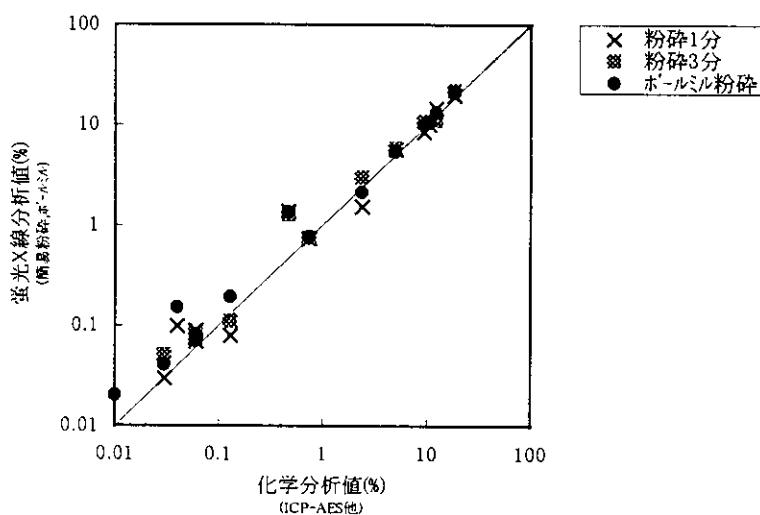


図2-4-2-7 鉍滓の相関

表 2-4-2-8 及び図 2-4-2-7 より、どの粉碎時間でも比較的、化学分析値に近い数値が得られたが、0.10%以下の濃度では、ばらつきが大きくなった。

相関係数は粉碎 1 分で 0.993、粉碎 3 分で 0.991、ボールミル粉碎で 0.998 となった。
(定量下限値以下のデータは図 2-4-2-7 及び相関係数の算出に使用しなかった。)

c ダストの検討結果

粒度分布は、ふるい及びレーザー回折法で測定した。

表2-4-2-9 ダストの粉碎時間と粒度分布 (%)

粉碎時間(分)	粉碎前	ステンレス乳鉢			ボールミル 200rpm
		0.5	1	3	10
> 13	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
13 > 9.5	14.67	0.02	0.00	0.00	0.00
9.5 > 6.7	5.94	0.09	0.00	0.00	0.00
6.7 > 4.8	9.88	0.25	0.02	0.01	0.00
4.8 > 3.4	10.08	0.62	0.08	0.04	0.00
3.4 > 2.4	8.11	1.27	0.26	0.17	0.02
2.4 > 1.0	23.16	7.64	3.19	2.79	0.68
1.0 > 0.5	10.78	11.02	7.46	7.61	2.94
0.5 > 0.25	6.48	13.79	12.24	13.19	7.3
0.25 > 0.15	3.73	10.53	10.87	11.79	8.39
0.15 > 0.10	2.25	7.96	8.88	9.54	7.98
0.10 > 0.05	4.15	12.05	14.24	14.97	14.71
0.05 > 0.01	0.48	18.93	23.54	23.36	29.16
0.01 >	0.29	15.82	19.22	16.53	28.82

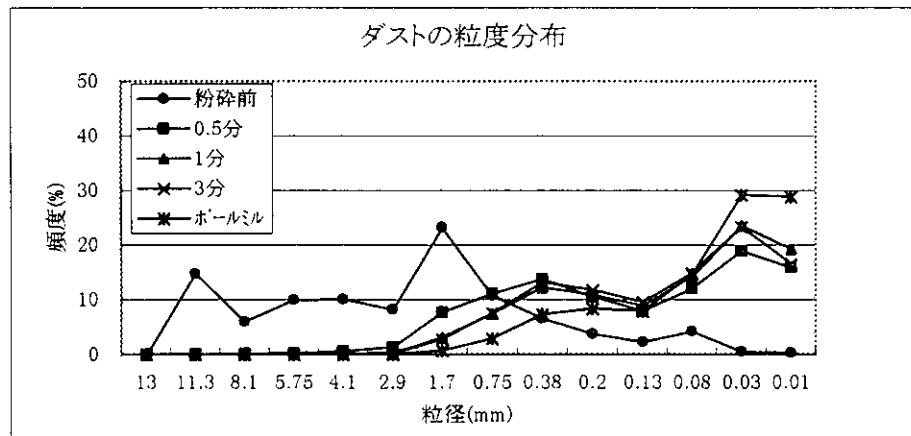


図 2-4-2-8 ダストの粒度分布

表 2-4-2-9 及び図 2-4-2-8 より、どの粉碎時間でも粒径 0.05mm 程度まで粉碎できている。

各粉碎時間でのダストの測定結果は表 2-4-2-10 に、また化学分析と蛍光 X 線分析値との関係は図 2-4-2-9 となった。

表2-4-2-10 ダストの測定結果 (%)

測定方法		蛍光X線分析				化学分析
粉碎方法		ステンレス乳鉢			ホ-ルミル 200rpm	ホ-ルミル 200rpm
粉碎時間(分)		0.5	1	3	10	10
一 元 素	Na	< 1.00	< 1.00	< 1.00	< 1.00	0.09
	Mg	0.50 ○	0.47 ○	0.70 ○	0.48 ○	0.36
	Al	< 1.00	< 1.00	< 1.00	< 1.00	0.62
	Si	< 1.50	< 1.50	< 1.50	< 1.50	0.33
	P	< 0.20	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.02
	S	0.33 ○	0.29 ○	0.24 ○	0.30 ○	0.21
	Cl	< 0.50	< 0.50	< 0.50	< 0.50	0.02
	K	0.27 ○	0.31 ○	0.27 ○	0.32 ○	0.19
	Ca	< 3.00	< 3.00	< 3.00	< 3.00	0.90
	Ti	< 0.20	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.02
	V	< 0.02	0.02 ○	< 0.02	< 0.02	0.01
	Cr	0.06 ○	0.06 ○	0.05 ○	0.06 ○	0.05
	Mn	0.31 ○	0.27 ○	0.23 △	0.30 ○	0.38
	Fe	65.26 ○	65.18 ○	65.15 ○	68.27 △	65.51
	Ni	< 0.01	< 0.01	0.01 ○	< 0.01	0.03
	Cu	0.09 ○	0.10 ○	0.07 ○	0.07 ○	0.08
	Zn	1.32 ×	1.31 ×	1.13 ×	1.28 ×	2.12
	Sr	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
	Zr	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01
Ba	< 0.20	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.01	
Pb	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01 △	0.06	

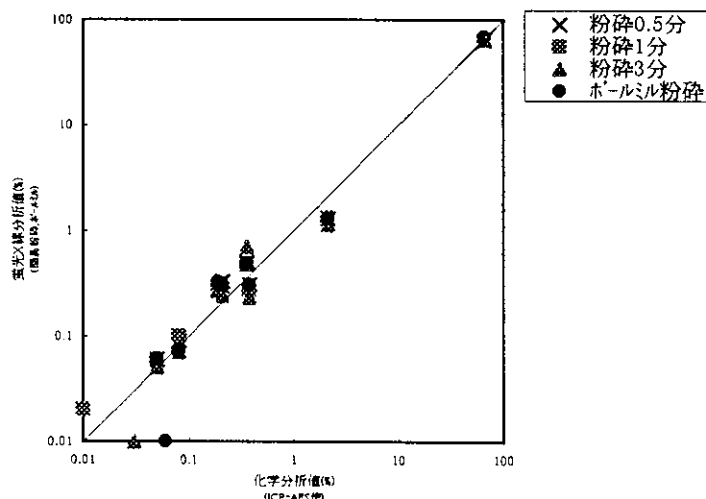


図2-4-2-9 ダストの相関

表 2-4-2-10 及び図 2-4-2-9 より、どの粉碎時間でも比較的、化学分析値に近い数値が得られた。相関係数は鉄の濃度が約 65%と他の元素に比べ圧倒的に高いため、どの粉碎時間でも 1.000 となった(定量下限値以下のデータは使用せず)。

d シュレッダ-ダ-ストの検討結果

粒度分布はふるい法で測定した。

表2-4-2-11 シュレッダ-ダ-ストの粉砕時間と粒度分布 (%)

		粉砕前	ステンレス乳鉢		ボールミル 200rpm
粉砕時間(分)			3	5	10
粒度分布 (mm)	> 13	0.00	0.00	0.00	0.00
	13 > 9.5	0.86	1.70	0.00	0.00
	9.5 > 6.7	1.14	0.68	0.00	0.00
	6.7 > 4.8	2.06	0.34	0.00	1.06
	4.8 > 3.4	4.10	1.70	0.00	2.66
	3.4 > 2.4	9.96	5.78	3.69	10.64
	2.4 > 1.0	52.52	52.72	57.38	46.81
	1.0 > 0.5	18.85	24.49	23.77	25.53
	0.5 > 0.25	5.55	7.49	8.60	7.98
	0.25 >	4.96	5.10	6.56	5.32

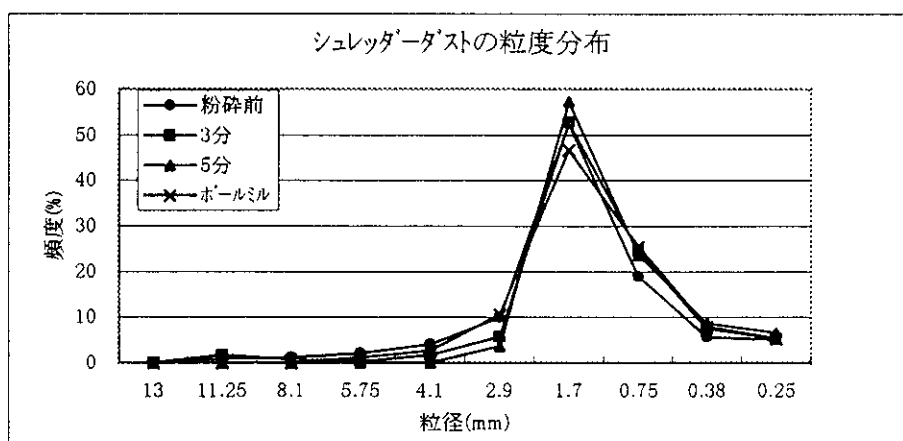


図 2-4-2-10 シュレッダ-ダ-ストの粒度分布

表 2-4-2-11 及び図 2-4-2-10 より、どの粉砕でも 2 mm 程度にしか砕けてない事が分かる。これは試料中にメタル分及び樹脂分が多い為、叩いても試料が伸びるためと考えられる。

各粉砕時間でのシュレッダ-ダ-ストの測定結果は表 2-4-2-12 に、また化学分析値と蛍光 X線分析値との関係は図 2-4-2-11 となった。

表2-4-2-12 シュレッタ[®]ダストの測定結果 (%)

測定方法		蛍光X線分析			化学分析
粉碎方法		ステンレス乳鉢		ボールミル 200rpm	ボールミル 200rpm
粉碎時間(分)		3	5	10	10
元素	Na	< 1.00	< 1.00	< 1.00	< 0.01
	Mg	< 0.30	0.82 ○	0.38 ○	0.16
	Al	48.67 ×	45.58 ×	35.53 ×	11.56
	Si	10.34 ×	8.13 ×	20.38 ×	2.75
	P	1.92 ×	1.32 ×	2.22 ×	0.03
	S	< 0.10	0.2 ×	0.24 ×	< 0.01
	Cl	10.58 ×	2.37 ×	3.41 ×	0.21
	K	< 0.20	< 0.20	< 0.20	< 0.01
	Ca	< 3.00	< 3.00	< 3.00	0.35
	Ti	0.37 ×	< 0.20	1.08 ×	0.10
	V	0.03 ×	< 0.02	0.02 △	0.01
	Cr	0.05 ○	0.13 △	0.05 ○	0.06
	Mn	0.57 ×	1.68 ○	0.84 ×	1.84
	Fe	11.69 ×	19.65 ×	15.69 ×	30.72
	Ni	0.08 ×	0.26 ○	0.17 △	0.32
	Cu	7.58 ×	4.70 ×	7.01 ×	13.94
	Zn	0.40 ×	3.37 ×	1.05 ×	2.06
	Sr	0.02 ○	0.03 ○	0.03 ○	0.04
	Br	4.69	7.78	8.21	-
	Zr	0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
Ba	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.08	
Pb	1.19 △	1.78 ○	1.08 △	1.57	

Brは化学分析を行わなかった

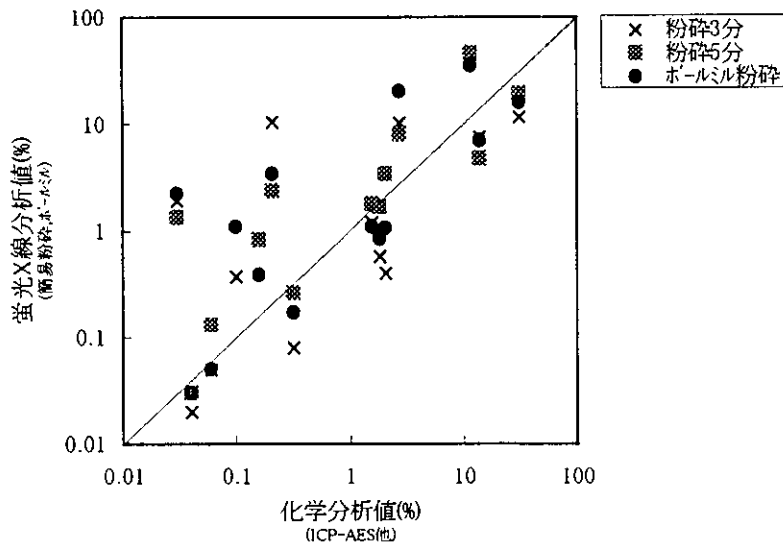


図2-4-2-11 シュレッタ[®]ダストの相関

表 2-4-2-12 及び図 2-4-2-11 より、どの粉碎時間及び濃度でもばらつきの大きい結果となった。また全てのデータでの相関係数は 0.450 と非常に悪く、これは試料が微粉碎出来なかった為、成形試料の偏析が多かったのが原因と考えられる。

(但し定量下限以下のデータは、図 2-4-2-11 及び相関係数の算出に用いなかった。)

(2) 簡易成形法の検討

a 未成形（フィルム使用）での検討

一般に蛍光X線分析では、液体試料の測定にマイラー等の有機フィルムを用いる。本検討では各種有機フィルムを用いて、未成形試料での測定精度を調べフィルム使用の是非を確認する。検討したフィルムは表 2-4-2-13 に示す。

表2-4-2-13 検討したフィルム

フィルム名(商品名)	材質	メーカー	膜厚(μm)
ルミラー	ポリエステル	東レ	25
ポリカーボネート濾紙	ポリカーボネート	ADVANTEC	10
セイケツミクロンパック	ポリエチレン	U mark	10
プローレン膜	ポリエステル	CHEMPLEX	4
マイラー膜	ポリエステル	CHEMPLEX	2.5

*セイケツミクロンパックは台所用ポリ袋

検討は、液体試料測定用試料ホルダーに、フィルムを張り、その上に焼却灰試料（乳鉢粉碎 3分）を粉末のまま乗せて（図 2-4-2-12）測定し、油圧プレス成形した試料での測定値及び化学分析値と比較した。結果は表 2-4-2-14 となった。

また各フィルム試料と油圧プレス試料及び化学分析値との関係は図 2-4-2-13 となった。

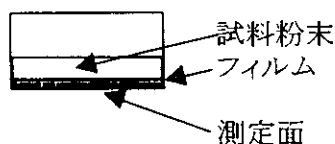


図2-4-2-12 未成形試料

表2-4-2-14(1) 蛍光X線分析によるフィルム使用時の測定結果 (%)

	蛍光X線分析						化学分析
	ルミラー	ポリカーボネート	セイケツミクロン	プローレン	マイラー	ブリケット	
Na ₂ O	< 1.50	< 1.50	< 1.50	1.77 ○	< 1.50	3.73	3.85
MgO	< 0.30	1.39 ○	1.86 ○	3.13 ○	2.09 ○	4.34	3.71
Al ₂ O ₃	0.33 △	8.95 △	10.85 △	13.6 ○	12.3 ○	17.05	18.63
SiO ₂	2.24 ×	18.08 △	20.97 △	23.57 △	21.82 △	27.58	37.12
P ₂ O ₅	< 0.20	2.12 ○	2.17 ○	2.85 ○	3.23 ○	3.24	3.05
SO ₃	< 0.10	0.93 ×	0.74 ×	1.06 ×	0.40 ×	1.10	0.10
Cl	< 0.20	3.22 ×	3.44 ×	3.16 ×	2.99 ×	3.08	1.33
K ₂ O	1.64 ○	2.33 △	2.36 △	2.13 △	2.02 ○	1.80	1.58
CaO	59.71 ×	46.55 ×	43.21 ×	37.43 ×	41.90 ×	29.58	20.01
TiO ₂	6.91 ×	3.63 ×	3.26 ×	2.66 △	2.95 ×	1.88	1.99
V ₂ O ₅	0.18	0.09	0.10	0.06	0.12	0.04	< 0.01
Cr ₂ O ₃	0.65 ×	0.33 ×	0.30 ×	0.30 ×	0.25 ×	0.18	0.07
MnO	0.88 ×	0.38 ×	0.32 ×	0.28 ×	0.31 ×	0.17	0.11
Fe ₂ O ₃	21.73 ×	9.33 ×	7.36 ×	6.61 △	7.14 △	5.31	5.82
NiO	0.05 △	0.03 ○	0.03 ○	0.02 ○	0.03 ○	0.01	0.02

表2-4-2-14(2) 蛍光X線分析によるフィルム使用時の測定結果 (%)

	蛍光X線分析					蛍光X線分析	化学分析
	ルミラー	ポリカーボネート	セイケツミクロン	プローレン	マイラー	ブリケット	
CuO	1.74 ×	0.48 ○	0.38 ○	0.32 ○	0.44 ○	0.21	0.38
ZnO	2.56 ×	0.93 ×	0.8 ×	0.62 ×	0.81 ×	0.41	0.34
SrO	0.31 ×	0.10 ×	0.10 ×	0.08 △	0.09 △	0.05	0.04
ZrO ₂	0.08	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01	< 0.01
BaO	0.38 ×	0.38 ×	0.26 ×	0.22 ×	0.30 ×	< 0.20	0.09
PbO	0.41 ×	0.14 ×	0.10 ×	0.11 ×	0.10 ×	0.04	0.03

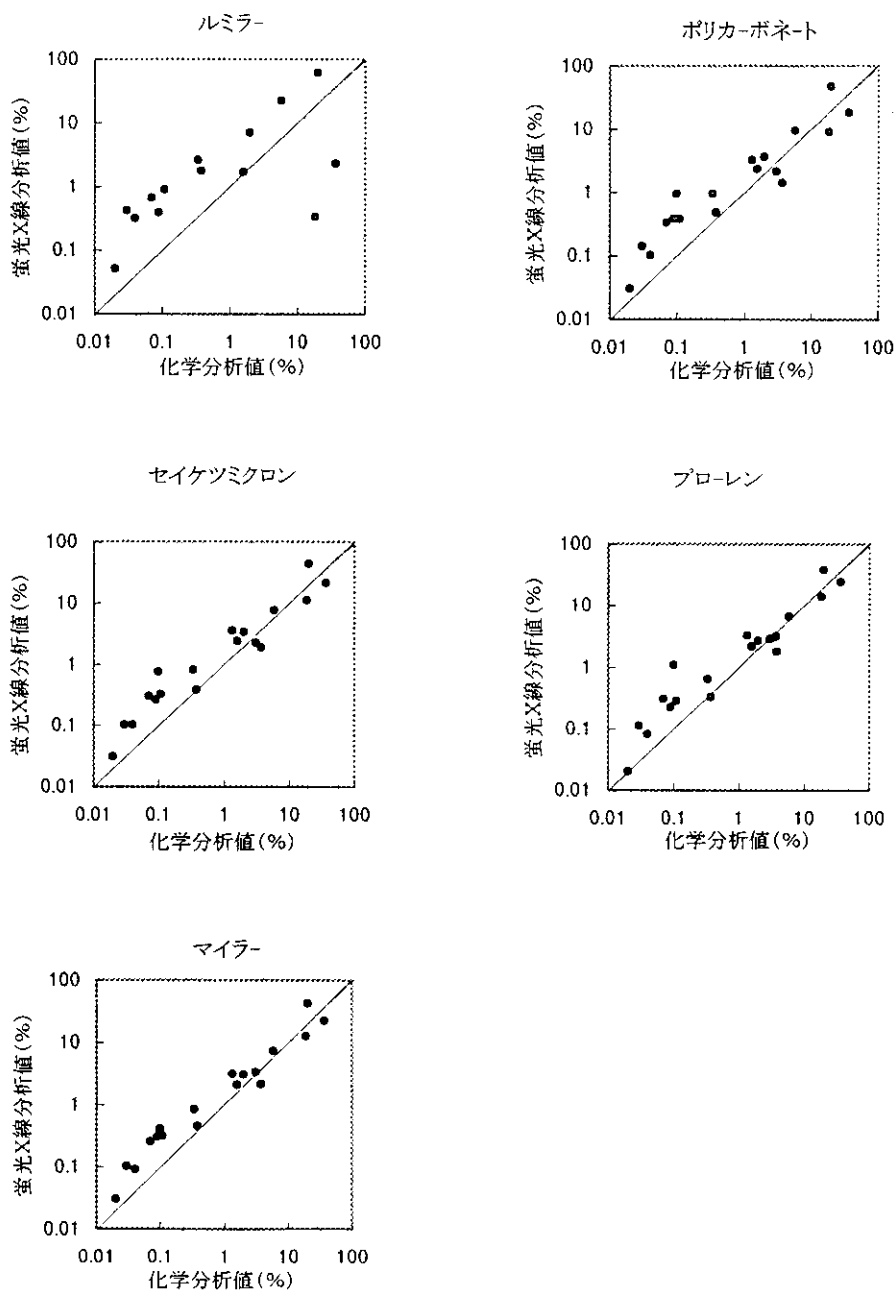


図 2-4-2-13 未成形 (フィルム) 試料の相関

表 2-4-2-14 及び図 2-4-2-13 より、ルミラーに不検出の項目があるのは、膜が厚い為に X 線が試料に届き難く本来感度が悪い軽元素がより一層の感度低下を起こしたためと考えられる。またその事により、F P 法の性質上すべての元素で誤差が大きくなった。

ルミラー以外のフィルムについても、相関係数 0.7~0.85 とあまり強い相関は見られず、この原因はフィルムによる入射 X 線の吸収及び粉末状試料のため試料層に空洞ができ、それにより感度低下を起こし、計算誤差が増大したためと考えられる。

そこで、フィルムの X 線吸収による感度低下の補正を検討した。

検討は、フィルムを用いた時の測定値とブリケット（油圧プレス試料）での測定値の比を求め、配列 No（検出した項目について、軽元素側から順番に番号を割り当てた）との関係式を求め、その関係式を用いて感度低下による誤差を補正した。

関係式の算出には、MgO, TiO₂, ZnO, PbO の 4 項目を用いた。

結果は表 2-4-2-15~17、図 2-4-2-14~15 となった。

表 2-4-2-15 各項目のフィルム/ブリケット比

配列No	項目	ルミラー	ポリカーボネート	セイケツミクロン	プロローレン	マイラー
2	MgO	0.04	0.32	0.43	0.72	0.48
10	TiO ₂	3.68	1.93	1.73	1.41	1.57
17	ZnO	6.24	2.27	1.95	1.51	1.98
21	PbO	10.25	3.50	2.50	2.75	2.50

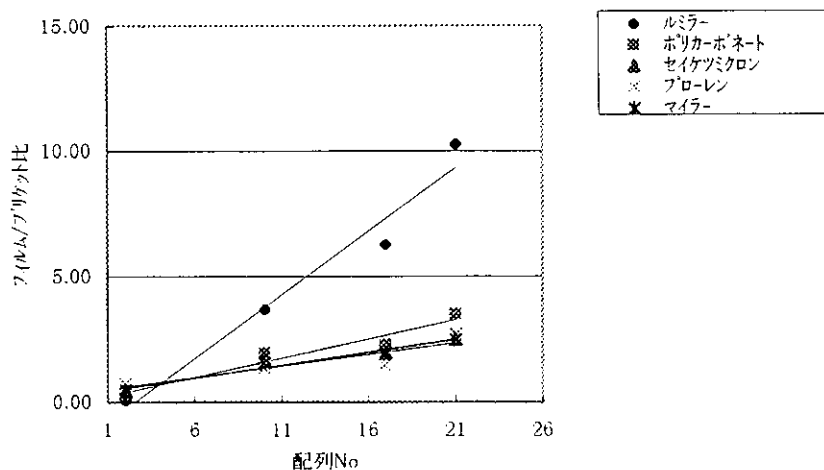


図 2-4-2-14 フィルム/ブリケット比と配列No

表2-4-2-16 補正式

ルミラー	$y=0.5051X-1.2609$
ポリカーボネート	$y=0.152X+0.1049$
ポリエチレン	$y=0.1014X+0.3858$
プローレン	$y=0.0912X+0.459$
マイラー	$y=0.1012X+0.366$

表2-4-2-17 フィルム値のブリケット値補正計算結果(焼却灰) (%)

配列	項目	蛍光X線分析					蛍光X線分析	化学分析
		ルミラー	ポリカーボネート	セイツツクロン	プローレン	マイラー	ブリケット	
		25 μm	10 μm	10 μm	4 μm	2.5 μm		
1	Na ₂ O	< 1.50	2.22 ○	2.79 ○	3.22 ○	1.43 ○	3.73	3.85
2	MgO	< 0.30	3.40 ○	3.16 ○	4.88 ○	3.68 ○	4.34	3.71
3	Al ₂ O ₃	1.30 △	15.96 ○	15.72 ○	18.56 ○	18.37 ○	17.05	18.63
4	SiO ₂	2.95 ×	25.36 △	26.50 △	28.61 △	28.31 △	27.58	37.12
5	P ₂ O ₅	< 0.20	2.45 ○	2.43 ○	3.11 ○	3.70 ○	3.24	3.05
6	SO ₃	< 0.10	0.91 ×	0.74 ×	1.05 ×	0.41 ×	1.10	0.10
7	Cl	< 0.20	2.75 ×	3.14 ×	2.88 ×	2.78 ×	3.08	1.33
8	K ₂ O	0.59 △	1.76 ○	1.97 ○	1.79 ○	1.72 ○	1.80	1.58
9	CaO	18.18 ○	31.60 ×	33.28 ×	29.25 ×	32.82 ×	29.58	20.01
10	TiO ₂	1.82 ○	2.23 ○	2.33 ○	1.94 ○	2.14 ○	1.88	1.99
11	V ₂ O ₅	0.04	0.05	0.07	0.04	0.08	< 0.05	< 0.01
12	Cr ₂ O ₃	0.14 △	0.17 ×	0.19 ×	0.19 ×	0.16 △	0.18	0.07
13	MnO	0.17 ○	0.18 △	0.19 △	0.17 ○	0.18 △	0.17	0.11
14	Fe ₂ O ₃	3.74 ×	4.18 ×	4.08 ×	3.81 ×	4.00 ×	5.31	5.82
15	NiO	0.01 ○	0.01 ○	0.02 ○	0.01 ○	0.02 ○	0.01	0.02
16	CuO	0.26 △	0.19 △	0.19 △	0.17 △	0.22 △	0.21	0.38
17	ZnO	0.35 ○	0.35 ○	0.38 ○	0.31 ○	0.39 ○	0.41	0.34
18	SrO	0.04 ○	0.04 ○	0.05 ○	0.04 ○	0.04 ○	0.05	0.04
19	ZrO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	< 0.01
20	BaO	0.04 ○	0.12 ○	0.11 ○	0.10 ○	0.13 ○	< 0.20	0.09
21	PbO	0.04 ○	0.04 ○	0.04 ○	0.05 ○	0.04 ○	0.04	0.03

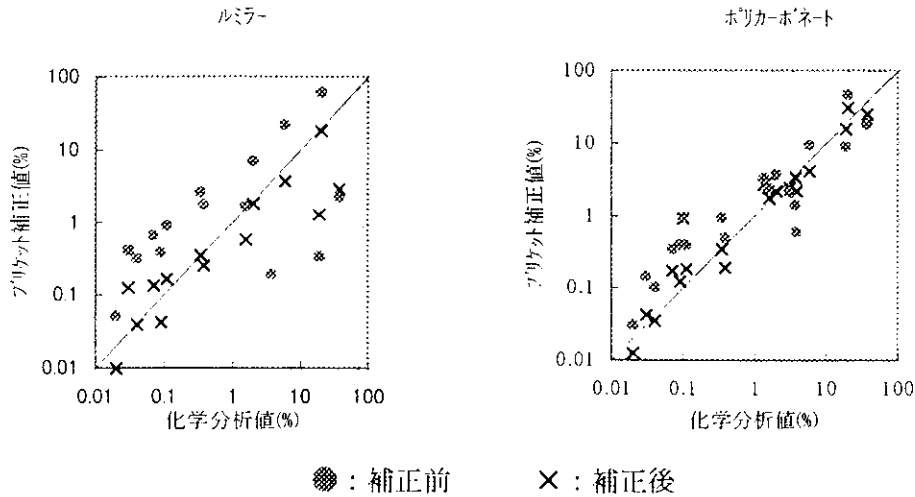


図 2-4-2-15(1) ブリケット補正の効果

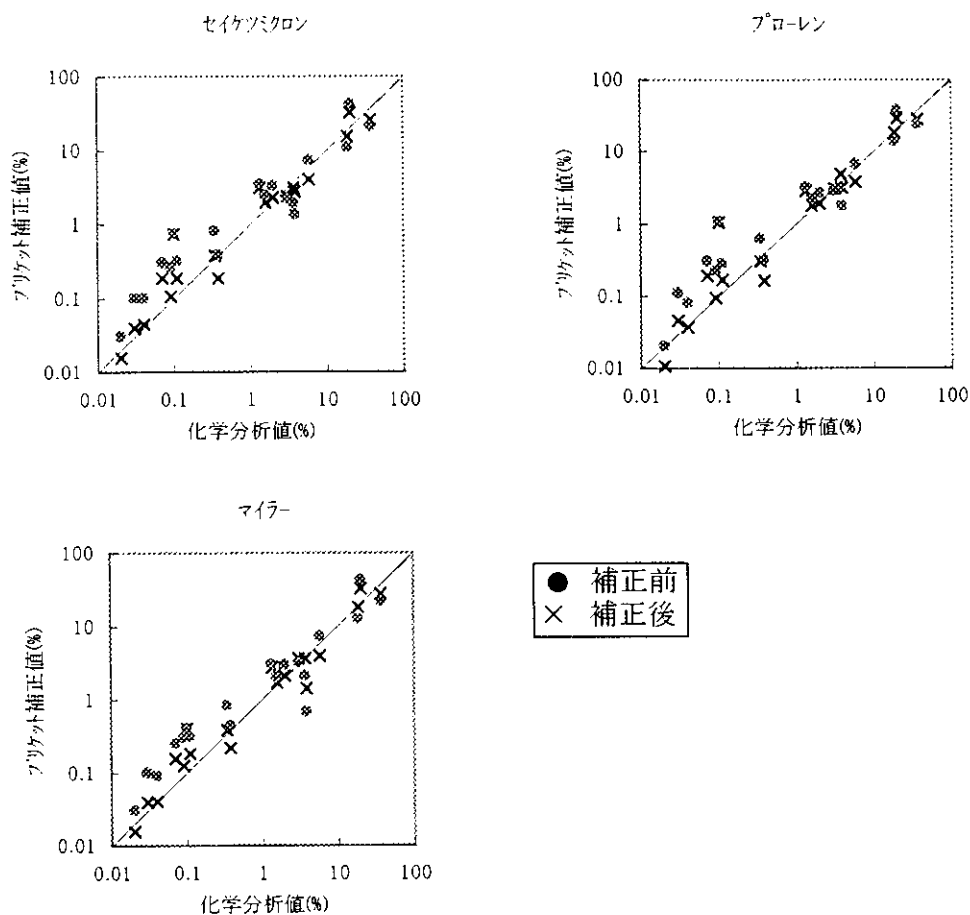


図2-4-2-15(2) ブリケット補正の効果

図 2-4-2-15 より、各フィルムでの相関係数及び回帰係数を表 2-4-2-18 に示す

表2-4-2-18 補正による精度の変化

フィルム	膜厚 (μm)	補正前		補正後	
		相関係数	回帰係数	相関係数	回帰係数
ルミラー	25	0.335	0.648	0.500	0.242
ポリカーボネート	10	0.689	0.840	0.910	0.877
セイケツマイクロ	10	0.759	0.872	0.906	0.911
プロレン	4	0.842	0.887	0.948	0.937
マイラー	2.5	0.786	0.885	0.926	0.959

表 2-4-2-18 より、ブリケット値での補正により、ルミラー以外のフィルムで精度が良くなっている。この事よりブリケット値による補正式を求めておけば、材質にもよるが膜厚 10 μm 以下のフィルムは、蛍光 X 線測定（真空雰囲気）時の粉末試料の飛散防止に利用できる可能性が高い事が確認できた。

b 簡易成形法の検討

一般に蛍光X線分析では粉末試料の場合、油圧プレスを用いた試料成形を行う。本検討では、より簡易な試料成形法として、ハンマー、万力及び両面テープを用いた簡易成形法について検討した。

なおハンマー及び両面テープ成形にポリエチレン丸棒を用いたのは、ポリエチレンが炭素、水素のみから出来ていて、蛍光X線測定での妨害が少ない為である。

図2-4-2-16～18に各成形法を簡単に図示した。

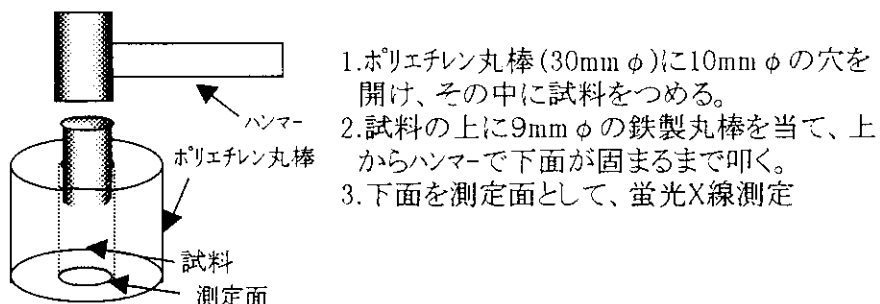


図2-4-2-16 ハンマーによる成形

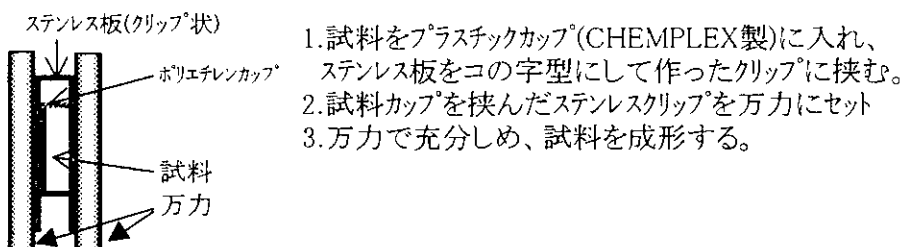


図2-4-2-17 万力による成形

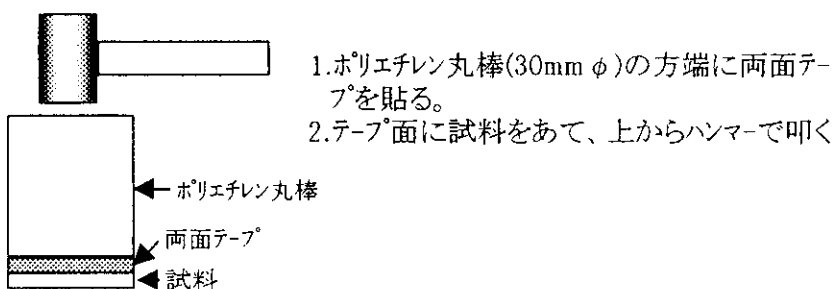


図2-4-2-18 両面テープによる成形

図2-4-2-16～18の方法により、成形した結果、万力による成形のみ試料が固まらず、試料移動時に崩れるため測定できなかった。

ハンマー及び両面テープで成形した試料を蛍光X線測定した結果と油圧プレス成形した試料での測定値及び化学分析値との比較は表2-4-2-19、図2-4-2-19となった。

なお両面テープについてはニチバン製NWU15SF、NW-25及びセキスイ製手芸用・工作用両面テープの3種類について測定した。

測定試料は焼却灰(乳鉢粉碎3分)を用いた。

表2-4-2-19 簡易成形による測定結果(焼却灰) (%)

	蛍光X線分析				油圧プレス	化学分析
	ハンマー	両面テープ+ハンマー				
		NWU15SF	NW-25	セキスイ		
Na ₂ O	4.90 ○	4.60 ○	4.41 ○	4.02 ○	3.73	3.85
MgO	4.11 ○	3.90 ○	3.92 ○	3.98 ○	4.34	3.71
Al ₂ O ₃	16.43 ○	18.19 ○	17.66 ○	17.51 ○	17.05	18.63
SiO ₂	28.18 △	29.99 ○	32.37 ○	32.20 ○	27.58	37.12
P ₂ O ₅	3.29 ○	3.37 ○	3.48 ○	3.22 ○	3.24	3.05
SO ₃	0.89 ×	1.04 ×	0.81 ×	1.03 ×	1.10	0.10
Cl	2.77 ×	2.93 ×	2.36 △	2.58 △	3.08	1.33
K ₂ O	1.93 ○	2.00 ○	2.27 △	2.04 ○	1.80	1.58
CaO	28.20 ×	27.32 ×	24.40 △	25.86 ×	29.58	20.01
TiO ₂	1.87 ○	2.35 ○	1.92 ○	1.82 ○	1.88	1.99
V ₂ O ₅	< 0.05	0.10	0.06	< 0.05	< 0.05	< 0.01
Cr ₂ O ₃	0.15 △	0.11 ○	0.11 ○	0.29 ×	0.18	0.07
MnO	0.19 △	0.14 ○	0.09 ○	0.18 △	0.17	0.11
Fe ₂ O ₃	5.67 ○	3.32 ×	5.44 ○	4.65 △	5.31	5.82
NiO	0.03 ○	0.01 ○	< 0.01	< 0.01	0.01	0.02
CuO	0.62 ×	0.09 ×	0.13 ×	0.12 ×	0.21	0.38
ZnO	0.41 ○	0.22 △	0.28 ○	0.27 ○	0.41	0.34
SrO	0.04 ○	< 0.01	< 0.01	0.01 ○	0.05	0.04
ZrO ₂	0.03	0.01	0.02	< 0.01	0.01	< 0.01
BaO	< 0.20	0.27 ×	0.23 ×	< 0.20	< 0.20	0.09
PbO	0.10 ×	0.04 ○	0.04 ○	0.03 ○	0.04	0.03

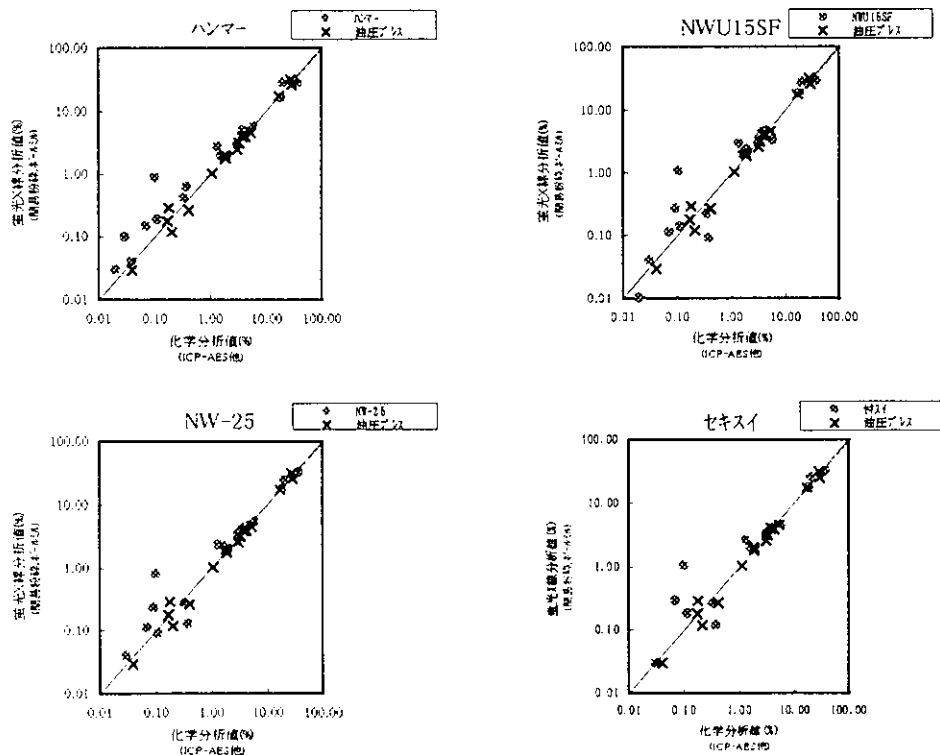


図2-4-2-19 簡易成形(焼却灰)の相関

表 2-4-2-19 及び図 2-4-2-19 より、どの成形法でも比較的、化学分析値に近い数値が得られ、相関係数はハンマーで 0.952、両面テープでは NWU15SF で 0.965、NW-25 で 0.987 そしてセキスイで 0.981 となった。油圧プレス成形と化学分析値との相関係数が 0.942 である事を考えると、これらの簡易成形が油圧プレスと同等の成形法である事が確認できた。鋳滓についても、簡易成形し蛍光 X 線測定を行った。試料は乳鉢粉碎 3 分の試料を用いた。

結果及び油圧プレス試料、化学分析との比較は表 2-4-2-20 及び図 2-4-2-20 となった。(両面テープはニチバン製 NW-25 のみ測定した)

表 2-4-2-20 簡易成形による測定結果(鋳滓) (%)

	蛍光 X 線分析			化学分析
	ハンマー	両面テープ	油圧プレス	
Na	< 1.00	< 1.00	< 1.00	0.04
Mg	2.71 ○	2.88 ○	2.99	2.40
Al	10.25 ○	9.85 ○	10.81	10.56
Si	9.98 ○	9.32 ○	10.65	9.42
P	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.10
S	< 0.10	0.10 ○	< 0.10	0.04
Cl	< 0.50	< 0.50	< 0.50	0.05
K	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.02
Ca	22.37 △	19.34 ○	21.79	18.66
Ti	0.77 ○	0.70 ○	0.74	0.74
V	0.10 ○	0.08 ○	0.08	0.06
Cr	1.49 ×	1.38 ×	1.27	0.47
Mn	6.94 ×	6.50 ×	5.76	5.02
Fe	14.56 △	12.66 ○	11.05	12.37
Ni	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Cu	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.02
Zn	0.18 ○	0.10 ○	0.11	0.13
Sr	0.09 ○	0.08 ○	0.07	0.06
Zr	0.07 △	0.06 ○	0.05	0.03
Ba	0.24 ×	0.22 ×	< 0.20	0.09
Pb	0.03 ×	0.01 ○	< 0.01	0.01

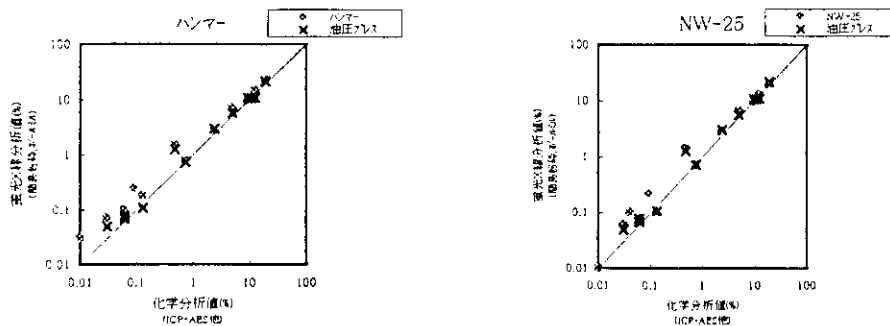


図 2-4-2-20 簡易成形(鋳滓)の相関

表 2-4-2-20 及び図 2-4-2-20 より、鉍滓についても簡易成形で油圧プレス試料及び化学分析値と良く合っているのが分かる。

相関係数はハンマーで 0.995, 両面テープで 0.997 となり、鉍滓についても簡易成形で充分精度が有る事が分かった。

ダストについても簡易成形を行った。試料は乳鉢粉碎 3 分を使用した。

結果は表 2-4-2-21 及び図 2-4-2-21 となった。

表 2-4-2-21 簡易成形による測定結果(ダスト) (%)

	蛍光X線分析			化学分析
	ハンマー	両面テープ	油圧プレス	
Na	< 1.00	< 1.00	< 1.00	0.09
Mg	0.75 ○	1.29 ○	0.70	0.36
Al	< 1.00	1.57 ○	< 1.00	0.62
Si	< 1.50	< 1.50	< 1.50	0.33
P	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.02
S	0.26 ○	0.51 △	0.24	0.21
Cl	< 0.50	< 0.50	< 0.50	0.02
K	0.27 ○	0.53 ×	0.27	0.19
Ca	< 3.00	< 3.00	< 3.00	0.90
Ti	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.02
V	0.02 ○	< 0.02	< 0.02	0.01
Cr	0.05 ○	0.05 ○	0.05	0.05
Mn	0.09 ×	< 0.05	0.23	0.38
Fe	63.72 ○	42.87 ×	65.15	65.51
Ni	< 0.01	0.04 ○	0.01	0.03
Cu	0.08 ○	0.08 ○	0.07	0.08
Zn	1.05 ×	0.79 ×	1.13	2.12
Sr	0.02	0.04	0.01	< 0.01
Zr	< 0.01	0.03	< 0.01	< 0.01
Ba	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.01
Pb	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.06

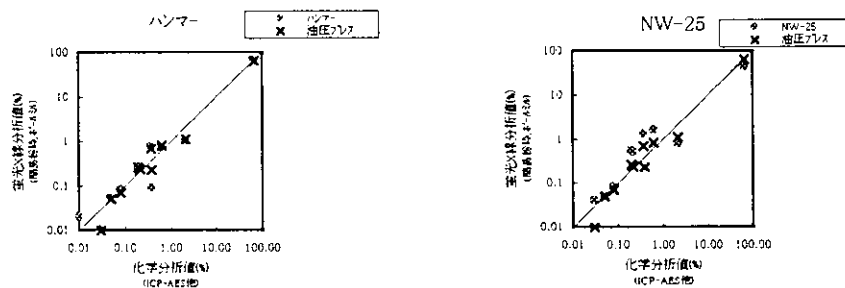


図 2-4-2-21 簡易成形(ダスト)の相関

表 2-4-2-21 及び図 2-4-2-21 よりダストではハンマーによる簡易成形で油圧プレス及び化学分析と良く合っているのが分かる。両面テープでは他法に比べ数値が外れており、これはテープ表面に試料が均一に貼り付かず、テープの粘着面が一部露出したため、誤差が大きくなったと考えられる。