

加速器冷却水系異物の XRD による定量に関する諸検討

石田 正紀

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 共通基盤研究施設 放射線科学センター

1. はじめに

KEK にある加速器の冷却水系内 (系内) において異物の発生及び堆積が確認されてきた。異物の多くは酸化銅であり、系内に使用される銅配管等の腐食生成物と推定される。私は、腐食過程の理解を目的に異物の定性・定量的評価に取り組んでおり、本研究会等でその内容を報告している[1,2]。これまで、X 線回折 (XRD) とリートベルト解析を用いて、質量分率 (w%) を算出してきた。XRD には、他にも複数の定量方法が存在する。定量技術の向上を目指し、モデル異物 ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 混合物) の X 線回折パターンを取得し、各種定量法で得られた w% の比較検討を行った。

2. 実施内容

酸化銅(I),99.5%、酸化銅(II),99.9% (富士フィルム和光純薬株式会社) を混合したものをモデル異物とした。測定には卓上型 X 線回折 (XRD) 装置 (Malvern Panalytical : Aeris) を使用した。定量法としては、RIR (Reference Intensity Ratio) 法、DD (Direct Derivation) 法、リートベルト解析、PLS (部分的最小二乗法) 回帰分析を行った。解析には HighScore Plus、Match! -3 を使用した。データベースには PDF-2 2023、COD を使用した。各解析の実施環境は次のとおりである。

RIR : HighScore Plus + PDF-2 2023、リートベルト解析 : HighScore Plus + COD、PLS : HighScore Plus

DD : Match! -3 + COD

3. 結果

RIR 法とリートベルト解析の結果を表 1 に示す。RIR 法の定量値は、使用するリファレンスパターンに大きく依存する。これは、リファレンスの RIR 値の差に起因する。RIR_1 では調製 w% と近い値だが、RIR_2 では最大で約 20w% の誤差がある。リートベルト解析では、リファレンスによる差はほぼ無く、全体的に調製 w% と近い値が得られている。RIR 法の異物への適用は困難だが、リートベルト解析はこれまでのように異物の定量に活用できそうである。しかし、リートベルト解析では 0.1w% 台まで定量可能とされ[3]、それと比べると誤差が目立つ。R_{wp} は 3~4 であり、フィッティング残差を見ても良好なフィッティングはできていた。誤差要因は不明なため、心当たりのある方が居れば、ご助言いただけると幸いである。発表時には、DD 法、PLS 回帰分析の結果も併せて紹介する。

表 1 : Cu_2O の定量結果 (w%)

	RIR_1	RIR_2	リートベルト_1	リートベルト_2
データベースコード	03-065-3288	01-071-3645	96-900-5770	96-101-0942
調製濃度 (w%)	RIR 値 : 8.63	RIR 値 : 7.94		
Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O
100	100	100	100	100
95	92	96	92	93
90	88	94	87	88
80	77	88	79	80
70	70	83	72	73
60	61	77	63	65
50	51	69	54	55
40	38	55	43	44
30	31	46	32	33
20	21	32	21	22
10	11	18	11	11
5	6	9	5	6
0	0	0	0	0

[1] 石田正紀, 各種卓上型分析装置を用いた加速器冷却水系異物の化学的評価, 2022 年度機器・分析技術研究会 (2022.9.1-2)

[2] M. Ishida et al., Proceedings of the 19th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, October 18 - 21, 2022

[3] 中井 泉, 泉 富士夫, 粉末 X 線解析の実際 第 3 版 p.197, 朝倉書店, 2021