螢光X線によるフライアッシュ中のSiO₂とFe₂O₃の定量について*

正 会 員 伏 見 弘**

Determination of SiO₂ and Fe₂O₃% in Flyash by Fluorescent X-ray Analysis

Hiromu FUSHIMI

In this paper, the author has theoretically explained the relation between fluorescent X-ray intensity and matrix as the fundamental effects of fluorescent X-ray analysis.

Then, the determination of SiO₂ and Fe₂O₃% including flyash samples has been investigated by fluorescent X-ray method.

The specimens were prepared by pressing raw powder at aluminium ring.

Deviations of regression curve has been smaller than deviations of chemical analysis.

The deviations from calibration curve has been thought to be mainly caused by the partialness of elements in each sample and the matrix effect.

As to the effect of matrix, the correcting equations has been led from the theory of fluorescent X-ray analysis.

$$Y_{\text{Si}} = 43.522x + 10.304$$

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.0775x + 1.9000x^2, Y_{\text{Fe}_4\text{O}} = 1.0709x + 1.9236x^2$$

Having been tried to correct the effect of matrix, this equation gave the good results from its correction, especially in the case of determination of Fe₂O₃%. It's deviations (σ)% are as follows:

	before correction σ %	after correction σ %
SiO ₂	0.271	0.203
Fe ₂ O ₃ 20KVp	0.112	0.057
40KVp	0.103	0.055

1. ま え が き

螢光X線分析は、最近現場の工程管理用などの迅速分析法として注目され、金属鉱山選鉱工場、製錬所で使用されているが、螢光X線分析は、試料の鉱物組成構造の相違、粒度、粒子間の成分分布の相違、共存元素の影響などが原因して、分析元素の含有量が同じでも、その元素の螢光X線強度が異なつて定量困難となる。

この研究においては、最近骨材などに使用されだしたフライアッシュを試料とした。このフライアッシュはすでに焼成操作を受けているので、鉱物学的性状による影響はないものと考えられる。

そこでまず、a. 螢光X線分析の基礎事項として、理論的に螢光X線強度とマトリックスの関係を導いた。b. つぎにフライアッシュ中のSiO₂とFe₂O₃に対し、螢光X線分析による定量可能の検討をした。その結果分析値のバラツキの大きな原因となると考えられる。c. 共存元素（マトリックスの影響も含み）の影響。d. マ

トリックス効果を補正するための理論的補正式を導いて、その補正効果を検討した。

2. 螢光X線分析の理論

Beattie らは第1図に示すような螢光X線発生モデルを設定し、理論的に螢光X線強度とマトリックスとの間の関係を導き、計算によるX線強度の補正に用いた¹⁾。そこで Beattie らの考えたモデルを基礎とし螢光X線分析の理論を考えてみる。

2.1 1次の螢光X線のみを考える場合

第1図に示したように、試料中 x だけ入つたところに薄層 dx を設定し、この中にあるA元素より螢光X線が発生すると考える。

$$\text{入射X線 } I_0' = I_0 e^{-\mu'_{fx} \csc \phi_1} \dots \dots \dots (1)$$

μ'_{fx} = 入射X線に対するマトリックスの線吸収係数

ϕ_1 = 入射X線の入射角

つぎに層 dx 中のA元素より発生する螢光X線が外部に放射されるとき強度を $dI_A^{(1)}$ とすると

$$dI_A^{(1)} = Q_A W_A I_0' e^{-\mu'_{fx} \csc \phi_2} dx \csc \phi_2 \dots \dots \dots (2)$$

* 昭和42年1月25日 昭和41年日本鉱業会春季大会研究発表

** 工博 早稲田大学理工学部教授 資源工学科

第 1 図

Q_A = A 元素の蛍光X線励起確率

W_A = A 元素の含有量

μ'_{fA} = A 元素の蛍光X線に対するマトリックスの線吸収係数

ϕ_2 = 放射された蛍光X線と試料のなす角

(1), (2) 式より

$$dI_A^{(1)} = Q_A W_A I_0 e^{-(\mu'_i \text{cosec } \phi_1 + \mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2)x} dx \text{cosec } \phi_2 \dots \dots \dots (3)$$

(3) 式を x について 0 から ∞ まで積分すると

$$I_A^{(1)} = \frac{Q_A W_A I_0}{\mu'_i \text{cosec } \phi_1 + \mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2} \cdot \text{cosec } \phi_2 \dots \dots \dots (4)$$

2・2 2 次蛍光X線の影響がある場合

(1) B 元素を含む薄層が A 元素のそれより下にある場合 (第 2 図)

入射X線 $I_0'' = I_0 e^{-\mu'_i x_2 \text{cosec } \phi_1} \dots \dots \dots (5)$

B 元素で励起された蛍光X線が A 元素を含む層 dx_1 に達したときの強度を dI_B とすれば

$$dI_B = Q_B W_B I_0'' e^{-\mu'_{fB}(x_2 - x_1) \text{cosec } \phi} dx_2 \text{cosec } \phi \dots \dots \dots (6)$$

Q_B = B 元素の蛍光X線励起確率

W_B = B 元素の含有量

μ'_{fB} = B 元素の蛍光X線に対するマトリックスの線吸収係数

ϕ = 放射された B 元素の蛍光X線と層 dx_2 のなす角

さらに, 層 dx_1 で dI_B によつて励起され発生した A

第 2 図

元素の蛍光X線が試料表面に達したときの強度を $dI_A^{(2)'}$ とすれば

$$dI_A^{(2)'} = Q_A W_A dI_B e^{-\mu'_{fA} x_1 \text{cosec } \phi_2} dx_1 \text{cosec } \phi_2 \dots \dots \dots (7)$$

(5), (6), (7) 式をまとめると

$$dI_A^{(2)'} = Q_A Q_B W_A W_B I_0 \exp - [(\mu'_i \text{cosec } \phi_1 + \mu'_{fB} \text{cosec } \phi) x_2 + (\mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2 - \mu'_{fB} \text{cosec } \phi) x_1] dx_1 dx_2 \text{cosec } \phi_2 \cdot \text{cosec } \phi \dots \dots \dots (8)$$

$$I_A^{(2)'} = \frac{\text{cosec } \phi_2}{2} \cdot \frac{Q_A Q_B W_A W_B I_0}{\mu'_i \text{cosec } \phi_1 + \mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2} \cdot \frac{1}{\mu'_i \text{cosec } \phi_1} \cdot \log \left(1 + \frac{\mu'_i \text{cosec } \phi_1}{\mu'_{fB}} \right) \dots \dots \dots (9)$$

(2) B 元素を含む層が A 元素のそれより上にある場合 (1) の場合と同様に考えればよい。結局次式がえられる。

$$I_A^{(2)''} = \frac{\text{cosec } \phi_2}{2} \cdot \frac{Q_A Q_B W_A W_B I_0}{\mu'_i \text{cosec } \phi_1 + \mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2} \cdot \frac{1}{\mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2} \cdot \log \left(1 + \frac{\mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2}{\mu'_{fB}} \right) \dots \dots \dots (10)$$

(9), (10) 式をあわせれば

$I_A^{(2)} = I_A^{(2)'} + I_A^{(2)''}$ すなわち

$$I_A^{(2)} = \frac{\text{cosec } \phi_2}{2} \cdot \frac{Q_A Q_B W_A W_B I_0}{\mu'_i \text{cosec } \phi_1 + \mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2} \left[\frac{1}{\mu'_i \text{cosec } \phi_1} \cdot \log \left(1 + \frac{\mu'_i \text{cosec } \phi_1}{\mu'_{fB}} \right) + \frac{1}{\mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2} \cdot \log \left(1 + \frac{\mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2}{\mu'_{fB}} \right) \right] \dots \dots \dots (11)$$

3 次以上の蛍光X線の影響がある場合も, 同様に求めることができるが, 3 次以上については必要ないものとす。

B 元素による励起がある場合の A 元素の蛍光X線全強度を I_A とすれば, (4) 式および (1) 式を加えたものである。すなわち

$$I_A = \text{cosec } \phi_2 \frac{Q_A W_A I_0}{\mu'_i \text{cosec } \phi_1 + \mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2} + \frac{\text{cosec } \phi_2}{2} \cdot \frac{Q_A Q_B W_A W_B I_0}{\mu'_i \text{cosec } \phi_1 + \mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2} \left[\frac{1}{\mu'_i \text{cosec } \phi_1} \cdot \log \left(1 + \frac{\mu'_i \text{cosec } \phi_1}{\mu'_{fB}} \right) + \frac{1}{\mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2} \cdot \log \left(1 + \frac{\mu'_{fA} \text{cosec } \phi_2}{\mu'_{fB}} \right) \right] \dots \dots \dots (12)$$

実際には μ' , Q , I_0 はエネルギーに依存するので, エネルギー分布を考慮した場合, (12) 式はエネルギーで積分されなければならない。また, 2 次の蛍光X線の影

響がB元素以外にもある場合、(11)式はそれらの和をとらなければならない。

3. 測定および測定結果

3.1 試料

フライアッシュ; 7試料, その化学分析値を第1表に示す。蛍光X線分析に使用する試料は, そのままの粒度(+200mesh 0.3~2.8%, -270mesh 33.2~90%)で, アルミリング(内径3mmφ, 地の厚さ1.0mm)に15tの圧力で加圧成型したものである。この際接着剤ビニラックを添加して成型した。

第1表 フライアッシュ中のSiO₂およびFe₂O₃の化学分析値

試料	千葉-1	千葉-2	千葉-3	東京-4	東京-5	東京-6	東京-7
SiO ₂ (%)	-	55.45	54.74	53.94	53.55	55.11	51.81
Fe ₂ O ₃ (%)	3.70	4.60	4.47	-	3.10	3.63	3.93

3.2 装置

東芝全真空蛍光X線分析装置AFV-101形を使用した。

3.3 測定条件

- (1) [Si] Line SiK_α N=1 2θ=107.98°

X-ray W-target 20KVp 50mA

Detector P.C 1,900V

Crystal EDDT

X-ray Path Vacuum

Method Differential base 45V, Channel width 15V

Slit 0.5°

Fixed time 2 min

- (2) [Fe] Line N=1 2θ=57.45°

X-ray Cr-target (20KVp 25mA S.D. 850V

W-target (30KVp 10mA P.C. 2000V

Detector (40KVp 5mA S.D. 900V

Crystal LiF

X-ray path Air

第3図 SiK_α線相対強度およびSiO₂化学分析値の関係

Method Integral base 10V

Slit 0.15°

Fixed time 1 min

3.4 測定結果

測定条件を前記3.3のように選んで, SiK_αおよびFeK_αのX線強度を測定し, それらと各試料の化学分析値との関係を求めた。その結果を第3図, 第4図に示す。

第3,4図の検量線の方程式は, 最小自乗法によつて求めれば,

$$\text{SiO}_2 \text{ について } y_{\text{Si}} = 43.522x + 10.304 \quad \dots\dots(13)$$

Fe₂O₃については, 原点を通るものとすれば

$$y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.0775x + 1.9000x^2 \quad \dots\dots(14)$$

$$y_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1.0188x + 1.9937x^2 \quad \dots\dots(15)$$

$$y_{\text{Fe}_4\text{O}_5} = 1.0709x + 1.9236x^2 \quad \dots\dots(16)$$

となる。

3.5 測定結果の考察・検討

第3,4図を見ればわかるように, SiO₂の検量線は直線で表わせるが, Fe₂O₃の検量線は僅かに上に凸の2次曲線となる。

検出元素が重元素の場合, マトリックスが軽元素であると, 検量線はマトリックスのX線吸収が少ないため上に凸となる傾向がある²⁾。理論的にも一般に検量線は曲線で表われると考えられるが, 定量範囲が狭い場合, 近似的に直線で表わせることが多い。

また, 第4図に見られるようにFe₂O₃の分析値は管電圧の影響がほとんど認められない。

3.4で求めた検量線から, 蛍光X線分析値を求め, 化学分析値と比較してみると, SiO₂の蛍光X線分析値は検量線方程式(13)式に平均相対強度を代入した値で, 管

第4図 FeK_α線相対強度とFe₂O₃分析値の関係

電圧20KVpにおける Fe_2O_3 の蛍光X線分析値は(14)式に相対強度を代入してうる値、管電圧 30KVp, 40KVp 各々についても同様に(15), (16)式に平均強度を代入した値である。第2表および第3表(1), (2), (3)に蛍光X線分析値, 化学分析値, そしてその差をもとにして求めた検量線からの測定点のバラツキ, すなわち標準偏差を示す。

第2表 SiO_2 のX線分析値と化学分析値の比較, 測定点の検量線からのバラツキ

試料	X線分析値 $y_{xi}\%$	化学分析値 $y_{ci}\%$	$ y_{ci} - y_{xi} \%$	標準偏差 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (y_{ci} - y_{xi})^2}{n-1}}$
1	54.18	-	-	0.271%
2	53.25	53.45	0.20	
3	54.74	54.74	0	
4	53.63	53.94	0.31	
5	53.02	53.55	0.47	
6	55.11	55.11	0	
7	51.92	51.81	0.11	
Σ			1.09	

第3表(1) Fe_2O_3 のX線分析値と化学分析値の比較および測定点の検量線からのバラツキ (管電圧 20KVp)

試料	X線分析値 $y_{xi}\%$	化学分析値 $y_{ci}\%$	$ y_{ci} - y_{xi} \%$	標準偏差 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (y_{ci} - y_{xi})^2}{n-1}}$
1	3.78	3.70	0.08	0.112%
2	4.47	4.60	0.13	
3	4.45	4.47	0.02	
4	3.25	-	-	
5	2.98	3.10	0.12	
6	3.68	3.63	0.05	
7	4.08	3.93	0.15	
Σ			0.55	

第3表(2) Fe_2O_3 のX線分析値と化学分析値の比較および測定点の検量線からのバラツキ (管電圧 30KVp)

試料	X線分析値 $y_{xi}\%$	化学分析値 $y_{ci}\%$	$ y_{ci} - y_{xi} \%$	標準偏差 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (y_{ci} - y_{xi})^2}{n-1}}$
1	3.83	3.70	0.13	0.091%
2	4.59	4.60	0.01	
3	4.39	4.47	0.08	
4	3.29	-	-	
5	3.02	3.10	0.08	
6	3.59	3.63	0.04	
7	4.03	3.93	0.10	
Σ			0.44	

第3表(3) Fe_2O_3 のX線分析値と化学分析値の比較および測定点の検量線からのバラツキ (管電圧 40KVp)

試料	X線分析値 $y_{xi}\%$	化学分析値 $y_{ci}\%$	$ y_{ci} - y_{xi} \%$	標準偏差 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (y_{ci} - y_{xi})^2}{n-1}}$
1	3.85	3.70	0.15	0.103%
2	4.58	4.60	0.02	
3	4.39	4.47	0.08	
4	3.17	-	-	
5	2.99	3.10	0.11	
6	3.59	3.63	0.04	
7	4.03	3.93	0.10	
Σ			0.50	

つぎに第4表に測定点の検量線からのバラツキと化学分析値のバラツキを示し比較してみる。検量線からのバ

第4表 検量線からのバラツキおよび化学分析のバラツキ

	検量線からのバラツキ $\sigma_x\%$	化学分析のバラツキ $\sigma_c\%$
SiO_2	0.271	0.444
管電圧 Fe_2O_3 20KVp 30KVp 40KVp	0.112 0.091 0.103	0.237

ラツキは第2表および第3表に示したもので, 化学分析値のバラツキは, 各試料共2回分析したときの標準偏差を求め, それを平均した値である。

すなわち,

試料No. 1 の化学分析を2回行ない, その平均からの
バラツキ σ_{c1}

試料No. 2 σ_{c2}

試料No. 7 σ_{c7}

とすれば

$$\sigma_c = \frac{\sigma_{c1} + \sigma_{c2} + \dots + \sigma_{c7}}{7} \dots \dots \dots (17)$$

以上のように測定点の検量線からのバラツキは化学分析のバラツキより小さくなることがわかった。

ここで検量線からのバラツキの原因, すなわち, 蛍光X線分析の操作過程に入る誤差の原因について検討してみる。その考えられる誤差は, a 装置に起因するバラツキ, b 試料に起因するバラツキ, c 化学分析値に起因するバラツキがある。ここではaとbについて考える。

a. 装置に起因したバラツキとして

a-1 装置の時間的変動

a-2 計数管の数え落し

a-3 計数量のバラツキがあり,

b. 試料に起因するバラツキは, つぎのように分けて考える。

b-1 充填度, 粉末度, 表面状態

b-2 試料の偏在

b-3 共存元素の影響

以上の誤差原因のうちa-1装置の時間的変動は, 蛍光X線強度を相対的に求める方法で行なえばほぼ無視できる。

また, b-1充填度, 粉末度, 表面状態については, 充填度と表面状態は一定圧力で調整することで影響は除かれる。また粉末度については試料が微粉碎されている場合, 影響は少ないと報告されている³⁾。

その他の影響を検討してみる。

a-2 計数管の数え落し

真の計数量 N_T , 実際の計数量 N とし, 不感時間を τ とすれば, N_T と N の関係は近似的に

$$N_T = \frac{N}{1 - \tau N} \dots \dots \dots (18)$$

と表わせる。本測定で使用したガスフロー形比例計数管の不感時間は0.2 μ sec; シンチレーション, ディテクターの不感時間は1 μ sec以下である。第3図および第4図から SiK α と FeK α の計数値を求め, (18)式より, $\tau=1\mu\text{sec}$ としたときの真の計数値を求めてみると,

SiK α の場合 333.41cps すなわち 2005cpm
Fe $_2$ O $_3$ 20KVp 500.25cps すなわち 30015cpm
30KVp 1502.25cps すなわち 90135cpm
40KVp 1168.36cps すなわち 70102cpm

すなわち, 計数管の数え落しは, 実際の計数値に対し

SiK α の場合 5cpm, 0.025%
Fe $_2$ O $_3$ 20KVp 15cpm, 0.05%
30KVp 135cpm, 0.15%
40KVp 102cpm, 0.15%

となり, 計数管の数え落しは無視できると考えられる。

a-3 計数量のバラツキ

第5表に測定計数量のバラツキと統計変動のバラツキを示す。これは Si について試料 No. 1, Fe について試料 No. 5を, 各条件において7回くり返し測定した時の測定計数量標準偏差, そのときの統計変動の標準偏差である。第5表から測定計数量のバラツキは, ほぼ計数量の統計変動によるものと考えられる。

第5表 計数量の統計変動および測定計数量の標準偏差

	蛍光X線強度	計数量の統計変動	測定計数量の標準偏差
SiK α	35,987cp2ms	190cp2ms	112cp2ms
FeK α	管電圧		
	20KVp	23,626cpm	154cpm
	30KVp	93,091	305
	40KVp	83,031	288

b-2 試料の偏在

試料の偏在には, 1つのタブレット中の元素の偏在とタブレットごとの元素の偏在とがある。このうち, 1つのタブレット中の元素の偏在による影響は, スピン装置により30rpmでスピンしているので無視できる。タブレットごとのバラツキを第6表に示す。

第6表 タブレットごとのバラツキ (σ_T)

	Si	Fe		
		20KVp	30KVp	40KVp
タブレットごとのバラツキ σ_T	252cp2mc	422cpm	423cpm	410cpm

Si についてタブレットごとのバラツキは, 第3図測定の各試料タブレット1,2の相対強度をカウント数になおし, その試料のタブレットの標準偏差(cpm)を求め, 試料 No. 1~No. 7の平均した値である。

Fe についても同様に, 第4図の測定値を基とした。

第6表により, タブレットごとの元素の偏在は, 第5表に示した計数量の統計変動, そして測定計数量の標準偏差にくらべ, Si, Fe 共に大きいことがわかる。

つぎに第5,6表より, 蛍光X線強度に対する各標準偏差の割合をしらべてみると, 第7表のようになる。

第7表 蛍光X線強度に対する計数量の統計変動測定計数量の標準偏差およびタブレットの標準偏差の割合

	計数量の統計変動	測定計数量の標準偏差	タブレットの標準偏差
Si	0.53%	0.31%	0.70%
Fe	管電圧		
	20KVp	0.65	0.79
	30KVp	0.33	0.37
	40KVp	0.35	0.22

第7表により明らかなことは, タブレットごとの元素の偏在はカウント数の大きな Fe 30KVp, 40KVp の方が, カウント数の小さい Si, Fe 20KVp よりも小さな値となつてあらわれた。結局以上の誤差を小さくするためには, カウント数を少なくとも $8\sim 9 \times 10^4$ cpm 前後まで計数する必要があるということである。

b-3 共存元素の影響は次項で述べる。

4. マトリックス効果の補正

4.1 従来の補正

代表的なマトリックス効果の補正方法は, つぎのように分けられる。すなわち,

- 種類別検量線の使用³⁾
- 試料自体を処理する方法⁴⁾
溶液法, 融解法, 希釈法など
- 内部標準法⁴⁾
- 散乱X線利用による方法⁵⁾
- 計算による方法

散乱X線を利用する方法は, 試料面によつて散乱された励起X線(入射X線)がマトリックスによつて受ける変化と試料から発生する蛍光X線の強度の変化が近似的に比例することである。すなわち,

$$W_A \propto \frac{I_A}{I_{AB}} \dots \dots \dots (19)$$

W_A =A元素の含有量

I_A =A元素の蛍光X線強度

I_{AB} =散乱X線強度

計算の方法は, 実験的に導いた補正式によるものと⁶⁾, 理論的に補正式を導いたものがある^{7,8)}。前者は, 測定値に影響を及ぼす元素の蛍光X線強度で検出元素の蛍光X線強度を補正する。後者は, 理論を基礎とし, 実験的に吸収係数を求める。

4.2 理論より導いた補正式

2.1 で導いた理論式(4)よりマトリックス効果共存元素の影響を補正する式を導く。

(1) 1次蛍光X線のみを考えた場合：蛍光X線強度とマトリックスとの間の関係式(4式)は、つぎのようになる。

$$Q_A I_0 \operatorname{cosec} \phi_2 = K_1$$

$$\operatorname{cosec} \phi_1 = k_1, \operatorname{cosec} \phi_2 = k_2, K_1, k_1 k_2 = \text{定数}$$

また $W_A = W_A \rho$ とおけば

$W = \text{含有量}, W = \text{含有量比}, \rho = \text{試料の密度}$

$$I_A = K_1 W_A \rho \frac{1}{k_1 \mu'_{iA} + k_2 \mu'_{fA}} \quad \dots\dots\dots(20)$$

$$\text{すなわち, } W_A = \frac{1}{K_1 \rho} I_A (k_1 \mu'_{iA} + k_2 \mu'_{fA}) \quad \dots\dots\dots(21)$$

(21)式において、 μ'_{iA}, μ'_{fA} は合成の線吸収係数であるから、 $\mu'_{iA} = \rho \sum_J W_J \mu'_{iAJ}, \mu'_{fA} = \rho \sum_J W_J \mu'_{fAJ}$ 、ただし

J は試料中の J 元素をあらわす。

そして $1/K_1 = K_2$ とおけば

$$W_A = K_2 I_A (k_1 \sum_J W_J \mu'_{iAJ} + k_2 \sum_J W_J \mu'_{fAJ})$$

$$\text{すなわち } W_A = K_2 I_A \{ \sum_J W_J (k_1 \mu'_{iAJ} + k_2 \mu'_{fAJ}) \} \quad \dots\dots\dots(22)$$

(22)式の $(k_1 \mu'_{iAJ} + k_2 \mu'_{fAJ})$ は入射X線を一定としているので、 J 元素に関して定数となる。これを A 元素に関して A' 、 B 元素に関して B' 、…… J 元素に関して J' とおけば、(22)式は、

$$W_A = K_2 I_A (A' W_A + B' W_B + \dots J' W_J) \quad \dots\dots\dots(23)$$

また、蛍光X線X線強度と検出元素の含有量との関係が連続な曲線であれば、

$$W_A = A''_1 I_A + A''_2 I_A^2 + A''_3 I_A^3 + \dots\dots\dots(24)$$

とその関連曲線は級数展開できる。

今、近似的に(24)式の3次の項まで取れば、

$$W_A = A''_1 I_A + A''_2 I_A^2 + A''_3 I_A^3 \quad \dots\dots\dots(25)$$

(23)、(25)式より

$$K_2 (A' W_A + B' W_B + \dots J' W_J) = A_1'' + A_2'' I_A + A_3'' I_A^2 \quad \dots\dots\dots(26)$$

(26)式の W_A 以外を移項すると、

$$W_A = \frac{1}{K_2 A'} (A_1'' + A_2'' I_A + A_3'' I_A^2) - \frac{1}{A'} (B' W_B + \dots J' W_J) \quad \dots\dots\dots(27)$$

(27)式中の $W_B, \dots W_J$ を(24)式のように置いて、それぞれ各1次の項まで取り、(27)式に代入すれば

$$W_A = \frac{1}{K_2 A'} (A_1'' + A_2'' I_A + A_3'' I_A^2) - \frac{1}{A'} (B' B_1'' I_B + \dots J' J_1'' I_J) \quad \dots\dots\dots(28)$$

$$\text{今, } \frac{A_1''}{K_2 A'} = A_1, \frac{A_2''}{K_2 A'} = A_2, \frac{A_3''}{K_2 A'} = A_3,$$

$$\frac{B' B_1''}{A'} = B_1, \frac{C' C_1''}{A'} = C_1, \frac{J' J_1''}{A'} = J_1 \quad \text{とすれば}$$

(28)式は

$$W_A = A_1 + A_2 I_A + A_3 I_A^2 - (B_1 I_B + C_1 I_C + \dots J_1 I_J)$$

……………(29)

すなわち、含有量比は

$$W_A = A_1 + I_A \left(A_2 + A_3 I_A - B \frac{I_B}{I_A} - C_1 \frac{I_C}{I_A} - \dots\dots J_1 \frac{I_J}{I_A} \right) \quad \dots\dots\dots(30)$$

(2) 2次蛍光X線を考慮した場合：式は複雑になるが、2次蛍光X線の影響は非常に小さいという報告があるので⁹⁾、(30)式をもつてマトリックス効果の補正式とする。ただし、この補正式中の $A_3 I_A$ の項は(25)式を $W_A = A_1'' I_A + A_2'' I_A^2$ とおけば消すことができる。すなわち

$$W_A = A_1 + I_A \left(A_2 - B_1 \frac{I_B}{I_A} - C_1 \frac{I_C}{I_A} - \dots\dots J_1 \frac{I_J}{I_A} \right) \quad \dots\dots\dots(31)$$

4.3 マトリックス効果を補正したX線分析値

(1) 補正方法：ここでは定量範囲が狭いので(24)式を近似的に2次の項までとした補正式(31)式を使用することにする。

(31)式の係数を求めるため検出元素以外の共存元素の強度を測る必要がある。さらに、構成元素すべてについて(31)式の係数を求めるとなると、試料が多数必要となるので影響の大きい元素だけにしぼる。

第8表に、SiK_α、FeK_αに対する主要構成元素の線吸

第8表 実線吸収係数 (線吸収係数×含有量比)

		SiK _α	FeK _α
		cm ⁻¹	cm ⁻¹
Si	含有量比		
Al	約 0.35	248	108
Ca	〃 0.16	1,430	45
Fe	〃 0.031	62	19
Ti	〃 0.028	470	16
	tr	60	18

収係数に含有量比を掛けたものを示す。この表からでは、SiK_α、FeK_α共にSi、Al、Feが大きく作用することが知られる (SiK_α: Al, Fe, FeK_α: Si, Al)。補正式の係数を求めるために試料 No. 5 について定性分析を行なつて SiK_{αN=1}、AlK_{αN=1}、FeK_{αN=3} のピークの高さから各元素の強度を求めた。

チャート紙より求めた AlK_α、FeK_α線の SiK_α線に対する相対強度およびSiK_α線、AlK_α線の FeK_α線に対する相対強度を第9表に示す。

第9表 AlK_α線、FeK_α線のSiK_α線に対する相対強度およびSiK_α線、AlK_α線のFeK_α線に対する相対強度

試料	1	2	3	4	5	6	7
I _{Al} /I _{Si}	0.6719	0.7436	0.6686	0.6209	0.7065	0.6129	0.6154
I _{Fe} /I _{Si}	1.0648	1.3018	1.1053	0.9930	0.9703	0.9577	1.0988
I _{Si} /I _{Fe}	0.9391	0.7682	0.9047	1.0070	1.0306	1.0442	0.9101
I _{Al} /I _{Fe}	0.6310	0.5112	0.6049	0.6252	0.7281	0.6400	0.5601

(2) Si定量の補正：(31)式より

$$W_{Si} = a + I_{Si} \left(b - c \frac{I_{Al}}{I_{Si}} - d \frac{I_{Fe}}{I_{Si}} \right) \dots\dots\dots (32)$$

が得られる。(32)式に第3図の平均X線相対強度および第9表の値を代入し、測定方程式を立てると共に係数を最小自乗法によつて求めると、

$$a_0 = 2.836, \quad b_0 = 51.1621, \quad c_0 = 4.2287, \\ d_0 = -2.4494$$

となる。(32)式は

$$W_{Si} = 2.8365 + I_{Si} \left(51.1621 - 4.2287 \frac{I_{Al}}{I_{Si}} + 2.4494 \frac{I_{Fe}}{I_{Si}} \right) \dots\dots\dots (33)$$

(33)式より求めた SiO₂ のX線分析値と化学分析値を比較した結果を第5図に示す。

第2表に示した補正まえの標準偏差は、0.271%、第5図に示したマトリックス効果を補正したときの標準偏差は0.203%となった。以上のことから補正の効果がでたものと考えられる。しかし、第5図でも若干バラツキが目立つが、その原因として、前記誤差によるものか、2次蛍光X線の影響が無視できないか、あるいは、化学分析値(標準偏差0.444%)のバラツキによるものか考えられる。

前記の誤差、化学分析値のバラツキが原因であれば、この補正式で十分である。もしそうでないなら、2次蛍光X線を考慮した補正式が必要となる。

(3) Fe定量の補正：補正は、管電圧20KVp、40KVpについて行なつた。

(3)-1 20KVp

(31)式より

$$W_{Fe} = a + I_{Fe} \left(b - c \frac{I_{Si}}{I_{Fe}} - d \frac{I_{Al}}{I_{Fe}} \right) \dots\dots\dots (34)$$

(34)式に第4図の平均X線強度および第9表の値を代入し、同様にして標準方程式を立てて解くと、

$a_0 = -3.0100, \quad b_0 = 5.1887, \quad c_0 = 1.1296, \quad d_0 = -2.8195$ となり、20KVpの場合、

$$W_{Fe} = -3.0100 + I_{Fe} \left(5.1887 - 1.1296 \frac{I_{Si}}{I_{Fe}} + 2.8195 \frac{I_{Al}}{I_{Fe}} \right) \dots\dots\dots (35)$$

(35)式より求めた Fe₂O₃ のX線分析値と化学分析値を比較した結果を第6図に示す。

第3表(1)に示した補正まえの標準偏差は0.112%、第6図に示したマトリックス効果を補正したときの標準偏差は0.057%であるから、十分に補正効果があつたと考えられる。

(3)-2 40KVp

(34)式に第4図40KVpの平均相対強度および第9表の値を代入し、同様にして標準方程式を立てて解くと、

$a_0 = -3.0634, \quad b_0 = 5.0952, \quad c_0 = 0.3439, \quad d_0 = -1.9049$ となり、40KVpの場合、

$$W_{Fe} = -3.0634 + I_{Fe} \left(5.0952 - 0.3439 \frac{I_{Si}}{I_{Fe}} + 1.9049 \frac{I_{Al}}{I_{Fe}} \right) \dots\dots\dots (36)$$

(36)式により求めた Fe₂O₃ のX線分析値と化学分析値を比較した結果を第7図に示す。

第3表(3)に示した補正まえの標準偏差0.103%、マトリックス効果を補正したときの第7図による標準偏差は0.055%と20KVp同様に十分小さくつた。

以上のように、本補正式(検量線)はSi、Feいずれの場合にも効果があることがわかつた。特に2次蛍光X

第10表 X線分析値のマトリックス効果の補正前の標準偏差および補正後の標準偏差

	補正前の標準偏差	補正後の標準偏差
SiO ₂	0.271%	0.203%
Fe ₂ O ₃	20KVp	0.112
	40KVp	0.103
		0.057
		0.055

第5図 補正後の SiO₂ のX線分析値と化学分析値の関係

第6図 20KVpにおける補正後のFe₂O₃のX線分析値と化学分析値の関係

第7図 40KVpにおける補正後の Fe_2O_3 のX線分析値と化学分析値の関係

線の影響のない Fe においては著しい補正の効果がみられた。なお、第10表に、以上をまとめてX線分析値の補正前の標準偏差およびマトリックス効果を補正した場合の標準偏差を示す。

5. む す び

以上、フライアッシュ中の SiO_2 および Fe_2O_3 の蛍光X線分析の精度は、計数量を十分にとり、試料調整に起因するバラツキ（タブレットごとの元素偏在、粒度の影響）を小さくし、さらに、バラツキの大きな原因と考えられるマトリックス効果を補正すれば、化学分析に劣らない、時にはそれ以上の良い精度が期待できる。

迅速分析法として、蛍光X線分析は前記のような補正を行なう必要のない場合はもちろん、補正を必要とする場合でも、ノモグラフによる手段、あるいは補正用計算尺などを用いると、工程管理における分析法として有用であろう。

追補：石炭のままで定量分析への可能性について、

1. 吉隈の沈粉と特粉について石炭のまま、および、灰にした場合を測定した。

2. 各チャートによると沈粉、特粉共に、Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe 元素を含んでいることがわかる。なお、

Mg については、 $\text{MgK}_{\alpha} N=1$ のピークがはつきりしないが、石炭を灰にした場合 $\text{MgK}_{\alpha} N=1$ のピークらしきものが見られた。

各石炭の石炭のままの蛍光X線分析チャートを灰の場合のそれと比較しても明らかなように、各元素のピークは同じ程度に良く分離している。これは灰分組成元素の定量において石炭のままで蛍光X線分析が可能と考えられる。その時の精度は、鉱物学的性状の差異による影響を考える必要がない場合、マトリックス効果の影響は、軽元素において吸収係数と含有量より、炭素の影響が大きいと考えられる。どこまでの元素がこの影響を大きく受けるかは詳しく検討しないが、石炭、灰の各チャートを比較してみると、 MgK_{α} , AlK_{α} , SiK_{α} はともに、他の比較的重い元素の蛍光X線に比べて、マトリックスに吸収されていることがピークの高さからわかる。これより炭素の影響を受けるのは、Mg, Al, Si 元素と考えられる。

以上のことから、灰分の組成元素は石炭のままで灰分の蛍光X線分析が微量成分まで定量が可能であろうと思われる。

本研究は東芝(株)玉川工場永見技術課長のご協力、ご指導によるところが多く、また、試料を提供された東京電力フライアッシュ工業(株)三本木部長のご好意にそれぞれ深謝する次第である。まために協力された卒業生吉田攻君の努力に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) H. J. Beattie, R. M. Brissey: Anal. Chem. **26**, 380, (1954)
- 2) L. S. Birks: X-ray Spectrochemical Analysis, p. 64 (1959)
- 3) 横倉清治：全国鉱山製錬所現場担当者会議分析講演集, 121頁 (昭和39年)
- 4) 西村耕一・河崎 豊：全国鉱山製錬所現場担当者会議分析講演集, 99頁 (昭和39年)
- 5) 杉本正勝：X線工業分析, 化学の領域, 増刊60号, 76頁
- 6) 河崎 仁・浅田栄一：分析化学, 第12巻, 501頁 (昭和38年)
- 7) 杉本正勝：分析化学 第11巻, 1168頁 (昭和37年)
- 8) 杉本正勝：X線工業分析, 化学の領域, 増刊60号, 76頁
- 9) 杉本正勝：分析化学, 第11巻, 1168頁 (昭和37年)