

螢光 X 線分析法によるヒ素の定量

高 木 利 治
橋 本 勉

Determination of Arsenic by Fluorescent X-Ray Spectrometry

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto

When only the strongest ($K\alpha$) lines are considered and the incident beams are regarded as monochromatic and narrow, the intensity of the fluorescent X-ray, Q_A , emitted by an element is correlated with N_A , M_A and K_A (N_A being atoms per unit volume; M_A , the factor of matrix absorption, and K_A , emission coefficient) of the elements in the sample.

With a sample of known composition in which N_A is constant, Q_A is a linear function of M_A .

This linearity between Q_A and M_A has been confirmed in several elements, such as Cr, Fe, Ni, Cu, As, Sr, Mo, and Ag.

An X-ray fluorescence analysis was then applied to the determination of arsenic oxide in potassium carbonate solution. The measurement was made by a scintillation counter, a pulse height analyser and a counting-rate computer.

The fluorescence intensity was measured first for specific $K\alpha$ lines of arsenic and selenium.

Then the intensity ratio of arsenic to selenium was calculated and compared with a standard plot to obtain the percentage of arsenic present. An analysis could be completed in less than 10 minutes, and the result showed a favorable agreement with the chemical method.

1. ま え が き

螢光 X-線分析において試料中の目的元素の濃度と検出される螢光 X-線強度の間には一般に簡単な函数関係はない。これには、マトリックス形成元素の種類、励起 X 線の波長構成、測定装置の種類および条件、その他種々の要因が考えられるが、相互励起効果を考慮に入れなくてもよい試料を合成し、励起 X 線は最適波長の単色光線で広がりはないものと仮定した場合の螢光強度とマトリックスの吸収効果の関係を検討した。

さらに前報¹⁾において検討を加えたセレンを内部標準として用い、工程における As_2O_3 の定量を行った。

2. 実 験 の 部

〔1〕基礎実験

(1) 装置および測定条件

X線発生装置、パルスハイトアナライザー (PHA)、自記精密計数装置は前報と同一のものを使用する。検出器としてはシンチレーションカウンタを、回折結晶は LiF を使用する。

測定条件

W-管状 : 35kv—15ma, KI 以外のすべての実験はこの条件で励起する。

印加電圧 : 900 Volts

PHA Gain : 20,600 Width および Level は、測定元素によって適当に設定する。

コンピューター II : Fixed time 方式, Preset time は螢光 X 線の強度によって 20sec, 30sec を用いる。

コリメーション : シンチレーションカウンターの窓の前に取り付けるソーテースリットは一定であるが、横型のスリットは、No.1 ~ No.

4の4種をそれぞれ元素または測定目的によって適当に選択する。

スリット: No. 有効断面積 (mm×mm)

- 1 13.7×15.7
- 2 6.0×18.0
- 3 3.0×14.8
- 4 1.2×13.2

ソーラスリット: 断面積 16mm×18mm
長さ 10mm
Steel Plate 間隔 0.6mm

試容器: アクリル樹脂試料容器を使用する。

- 深さ 3.6mm
- 内径 35mm
- Myler 膜の厚さ 6μ

(2) 蛍光X線強度とマトリックスの吸収係数

前報¹⁾においては蛍光X線強度と濃度および吸収係数との関係式を導入し、臭素、セレンについて適用を試みた。

$$Q_A = \frac{K_A \cdot N_A}{1.155 \times \lambda \mu_a + 2.00 \times A \mu_f}$$

$\lambda \mu_a = \rho_{Matrix} \sum_K W_K \cdot \lambda (\mu/\rho)_K$: 励起X線に対する試料の総線吸収係数

$A \mu_f = \rho_{Matrix} \sum_K W_K \cdot A (\mu/\rho)_K$: 元素Aの蛍光X線に対する試料の総線吸収係数

K_A : 元素Aの蛍光係数

N_A : 単位面積中の元素Aの原子数

励起X線は広がりを持たない単色光線であり、波長は特性X線波長よりも20%前後短波長側にあるとし、また相互励起はないと仮定した近似式であるが、臭素、セレンについては濃度一定の場合検出された Q_A と $M_A (=1/1.155 \times \lambda \mu_a + 2.00 \times A \mu_f)$ の間には直線関係が得られ、種々のマトリックス組成に関して求めた定数 K_A, N_A は実験誤差の範囲内で一致した結果を示した。終局の目的は、種々の波長よりなる連続X線を用いた場合の種々の元素よりなるマトリックス中の特定元素の強度と濃度の関係を求めることである。

Table 1 励起波長

原子番号	元素	特性波長 (Å)	吸収端 (Å)	励起波長 (Å)
24	Cr	2.290	2.0701	1.850
26	Fe	1.936	1.7433	1.550
28	Ni	1.658	1.4880	1.318
29	Cu	1.541	1.3804	1.219
33	As	1.176	1.0450	0.914
38	Sr	0.875	0.7697	0.665
42	Mo	0.709	0.6198	0.531
47	Ag	0.559	0.4858	0.413

るが、ここでは上記の関係式が臭素、セレン以外の元素についてどの程度まで適用し得るかをさらに検討を加え、その結果を示す。

各元素の特性X線波長、吸収端²⁾より主要励起波長としてはTable 1に示す値を仮定する。

1) As-Kα線強度に対するK₂CO₃, KSCNの吸収

試料: As₂O₃ 2.5g を 556.892g/l-K₂CO₃ 溶液 5cc に溶解し、全容を 250cc に希釈し、これより 10cc をあらかじめ秤量した 100cc メスフラスコにピペットアウトする。KSCN 溶液を添加後、全容を 100cc に標線を合わせ、含量を秤量する。(1 g As₂O₃/l)。

測定条件 PHA: { Width ; 12Volts
Level ; 15 Volts

コンピューター: { Range ; 12,000counts
PT ; 30 sec

2θ: { Peak ; 33.98°
Background ; 35.30°

Slit: No. 1

マトリックスの各元素の重量比を求め、前報¹⁾に記した方法でAsの励起および特性X線に対する質量吸収係数、各試料の線吸収係数の逆数を計算し、Table 2, 3, 4に表示する。K₂CO₃, KSCNの添加量を変えていった試料についてQ_{As}とM_{As}の関係をFig. 1に描く。

Table 2 (As)

元素	0.914 (μ/ρ) _A	1.176 (μ/ρ) _A
H	0.45	0.47
C	1.08	2.17
N	1.80	3.56
O	2.62	5.30
S	20.0	40.5
Cl	31.7	66.0
As	137.0	76.7

Table 3

No.	K ₂ CO ₃ 添加量(g/l)	M _{As}	As-Kα強度(CPS)
1	0.00	0.0805	350.0
2	11.14	0.0741	333.7
3	27.85	0.0640	281.9
4	55.69	0.0558	246.9
5	83.54	0.0484	210.0
6	111.38	0.0427	182.5
7	167.07	0.0347	147.0
8	278.45	0.0252	109.2
9	389.83	0.0198	84.7

Table 4

No.	KSCN添加量(g/l)	M _{As}	As-Kα強度(CPS)
1	0.00	0.0800	366.5
2	6.06	0.0761	358.0
3	12.12	0.0730	331.0
4	18.18	0.0699	336.0
5	30.30	0.0645	291.0
6	45.46	0.0589	272.0
7	90.91	0.0467	202.5
8	151.52	0.0343	171.3
9	303.03	0.0238	98.9

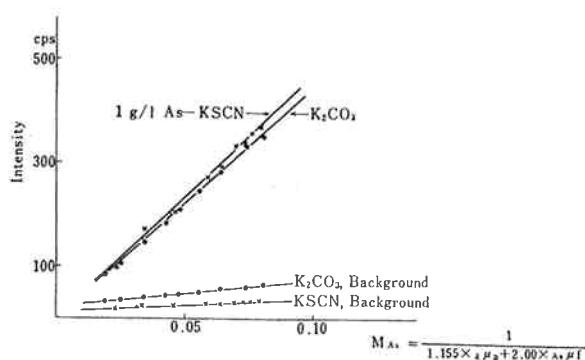


Fig. 1 As-Kα に対する K₂CO₃, KSCN の吸収

K₂CO₃ 添加の場合 As-Kα 線強度が少し低い値を示しているが、これはゴニオメーターの角度のずれによるものと考えられる。マトリックスの組成が同一である試料 No.1 についての値が低いことから明らかである。構成元素の違いによるものではない。

バックグラウンドの値もマトリックスの吸収係数の増加に伴って減少の傾向を示している。これはバックグラウンドが試料表面および装置から回折線以外に試料内部、試料容器支持台から基因するものがあることを示している。

2) Cr-Kα, Fe-Kα 線強度に対する NaCl の吸収。

Table 5 Cr, Fe 励起および蛍光X線に対する吸収係数

元素	1.850 (μ/ρ) _A	2.290 (μ/ρ) _A	元素	1.550 (μ/ρ) _A	1.936 (μ/ρ) _A
H	0.51	0.58	H	0.49	0.52
O	19.4	35.7	O	11.5	22.0
Na	45.0	77.8	Na	28.0	51.0
Cl	174	317	Cl	105	196
K	270	430	Fe	343	74.0
Cr	435	108			

試料: K₂CrO₄, NaCl を用いて, As の場合と同様にして NaCl 添加量の異なる 0.1 モル Cr 溶液を調製し, Table 5 より各々の試料についての M_{Cr} を求める。

Fe-試料も FeCl₃ を用い 1.0g/l Fe- 溶液を調製して M_{Fe} を求める。Table 6 に NaCl 添加量に対する M_{Fe}, M_{Cr} および Cr-Kα, Fe-Kα 強度を示す。

Table 6 (Cr, Fe)

No.	NaCl 添加量 g/l	M _{Cr}	M _{Fe}	Cr-Kα 強度 (cps)	Fe-Kα 強度 (cps)
1	0.0	0.0108	0.0191	118.2	137.8
2	6.0	0.0100	0.0183	113.8	134.2
3	15.0	0.0095	0.0173	116.8	124.0
4	30.0	0.0088	0.0159	104.6	119.2
5	45.0	0.0082	0.0146	96.8	109.0
6	60.0	0.0077	0.0136	84.2	103.0
7	90.0	0.0068	0.0120	74.6	90.0
8	150.0	0.0056	0.0096	64.4	77.2
9	210.0	0.0047	0.0080	56.8	64.4

測定条件 PHA : { Width ; ∞
Level ; 0.5Volts
コンピューター : { Range ; 6000c
PT ; 30sec
2θ : { Peak ; 57.49°(Fe), 69.34°(Cr)
Back ground ; 60.00°(Fe), 71.70°(Cr)
Slit : No. 1

M_{Cr}, M_{Fe} と各強度の関係を Fig. 2 に示す。

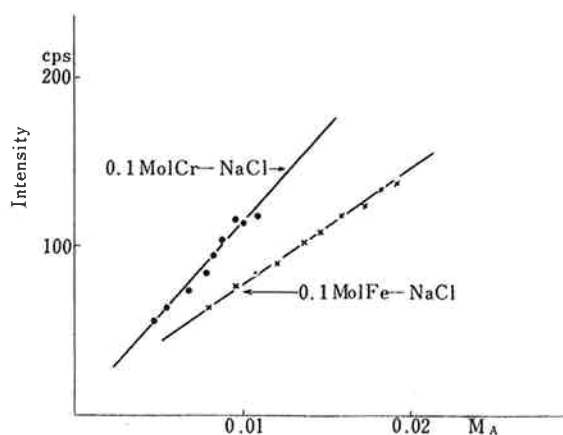


Fig. 2 Cr-Kα, Fe-Kα に対する NaCl の吸収

3) Cu-Kα, Ni-Kα 線強度に対する KNO₃, NaCl 試料: CuSO₄·5H₂O と KNO₃ を用いて, Cu 濃度は 0.1 モル一定で KNO₃ を種々変化していった。Table 8 に示す No.1 ~No.9 の試料を調製し, 各々に

ついて Cu-K α 線強度を測定する。0.05モル Ni-溶液も NiSO₄·6H₂O と NaCl を用いて、同様に調製する。組成と M_{Ni}, Ni-K α 強度を Table 9 に示す。Table 7 にそれぞれの試料構成元素の励起, 蛍光 X-線に対する吸収係数を示す。

Table 7 (Cu, Ni)

元素	1.219 (μ/ρ) _A	1.541 (μ/ρ) _A	元素	1.318 (μ/ρ) _A	1.658 (μ/ρ) _A
H	0.48	0.49	H	0.49	0.50
N	3.9	7.5	O	7.45	14.0
O	5.9	11.4	Na	18.0	33.3
S	44.8	85.0	S	56.0	103
K	72.0	14.0	Cl	66.4	126
Cu	227	52.0	Ni	26.5	57.0

Table 8 (Cu)

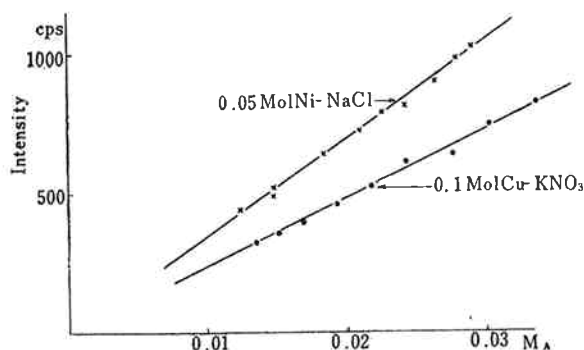
No.	KNO ₃ 添加量(g/l)	M _{Cu}	Cu-K α 強度 (cps)
1	0.0000	0.0337	818.4
2	20.1585	0.0304	742.8
3	40.1086	0.0277	634.8
4	70.0629	0.0243	610.8
5	99.9634	0.0218	520.8
6	149.9887	0.0194	457.2
7	199.9882	0.0170	392.4
8	249.9992	0.0151	352.8
9	300.0000	0.0136	327.6

Table 9 (Ni)

No.	NaCl 添加量(g/l)	M _{Ni}	Ni-K α 強度 (cps)
1	0.000	0.0291	1026.0
2	6.0	0.0280	984.0
3	15.0	0.0265	901.2
4	30.0	0.0243	816.0
5	45.0	0.0226	798.0
6	60.0	0.0210	727.2
7	90.0	0.0184	642.0
8	150.0	0.0148	524.4
9	210.0	0.0124	442.8

測定条件 PHA : { Width ; ∞
Level ; 0.15Volts
コンピューター : { Range ; 24,000c
PT ; 20sec
2 θ : { Peak ; 45.02°(Cu), 48.65°(Ni)
Back ground ; 46.80°(Cu),
50.20°(Ni)
Slit : No. 2 (Cu), No. 1 (Ni)

M_{Cu}, M_{Ni} と各線強度の関係を Fig. 3 に示す。Cu, Ni, Fe の場合は, 照射 X 線中の W-L series の特性線による特別な励起が考えられるが, Q_A-M_A 関係の直線性はよい。

Fig. 3 Cu-K α , Ni-K α に対する KNO₃, NaCl の吸収4) Sr-K α , Mo-K α , Ag-K α 線強度と NaCl, KNO₃

試料 : 0.1 モル Sr-溶液は SrO を HCl に溶解して調製する (factor : 0.7966). 0.1 モル Mo-溶液は (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O を蒸留水に溶解し, 0.1 モル Ag-溶液は AgNO₃ を蒸留水に溶解して調製する。(NH₄)₆·Mo₇O₂₄ は NaCl を加えると白色の沈殿を生ずる場合があるから注意が必要である。

測定条件

PHA : { Width ; 11.8Volts (Sr), ∞ (Mo, Ag)
Level ; 23.5Volts (Sr) 15.0Volts (Mo, Ag)
コンピューター : { Range ; 40,000 Counts (Sr)
64,000 Counts (Mo, Ag)
PT ; 20sec
2 θ : { Peak ; 25.15°(Sr), 16.01°(Ag), 20.31°(Mo)
Back ground ; 26.5°(Sr), 18.4°(Ag), 27.3°(Mo)
Slit : No. 2

Sr, Mo, Ag 各々の試料についての $\lambda(\mu/\rho)_A$, $r(\mu/\rho)_A$ および Q_A-M_A の関係を Table 10~14, Fig. 4 に示す。前記の原子番号の小さい元素に比較して直線性が悪い。励起 X-線の波長の選び方, その他検討を要する問題があると思われる。また, AgNO₃ の測定に関しては黒褐色の沈殿を生ずるため測定値の変動が大きい。

Table 10 (Sr, Ag)

元素	0.665 (μ/ρ) _A	0.875 (μ/ρ) _A	元素	0.413 (μ/ρ) _A	0.559 (μ/ρ) _A
H	0.42	0.45	H	0.39	0.41
O	1.13	2.33	N	0.30	0.52
Na	2.80	6.10	O	0.37	0.70
Cl	10.0	21.3	K	3.43	8.08
Sr	87.4	27.5	Ag	39.4	13.4

Table 14 (Mo)

No.	NaCl 添加量(g/l)	M _{Mo}	Mo-K α 強度(cps)
1	0.0	0.2469	2698
2	6.0	0.2394	2608
3	15.0	0.2294	2582
4	30.0	0.2144	2531
5	45.0	0.2012	2544
6	60.0	0.1896	2416
7	90.0	0.1699	2202
8	150.0	0.1407	1942
9	210.0	0.1201	1699

Table 11 (Mo)

元 素	0.531(μ/ρ) _A	0.709(μ/ρ) _A
H	0.40	0.43
N	0.46	0.90
O	0.61	1.28
Na	1.41	3.37
Cl	5.23	11.9
Mo	57.9	19.4

Table 12 (Sr)

	NaCl 添加量(g/l)	M _{Sr}	Sr-K α 強度(cps)
1	0.00	0.1419	1528
2	6.0	0.1382	1345
3	15.0	0.1322	1516
4	30.0	0.1229	1398
5	45.0	0.1151	1366
6	60.0	0.1078	1274
7	90.0	0.1033	1160
8	150.0	0.0796	874
9	210.0	0.0676	805

Table 13 (Ag)

	KNO ₃ 添加量(g/l)	M _{Ag}	Ag-K α 強度(cps)
1	0.0	0.3940	1358
2	10.0	0.3816	1267
3	30.0	0.3592	1205
4	50.0	0.3397	1086
5	100.0	0.2987	1100
6	150.0	0.2666	955
7	200.0	0.2405	1140
8	250.0	0.2192	1047

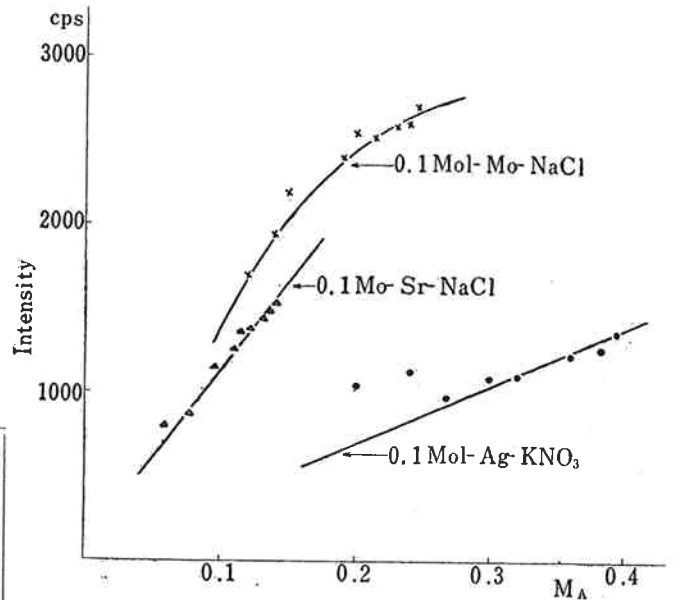


Fig. 4 Sr-K α , Mo-K α , Ag-K α に対する NaCl, KNO₃ の吸収

(3) 蛍光X線強度と原子番号

検出器としてシンチレーションカウンターを使用した場合の各元素の検出感度を比較する。測定はチャート法によって行なう。scanning speed 1°/min., time constant 1.25sec. 条件をできるだけ同一にするため、PHA はノイズカット用のディスクリミネーターとしてのみ使用する。

試料：Cu, Mo, Sr は(2)において調製した0.1モル溶液を使用する。Ni, As については(2)と同様にして0.1モル溶液を調製する。Fig. 5 に各元素について測定された強度を示す。各試料は同一のマトリックスではないから(2)で求めた吸収係数と蛍光強度の関係をを用いて補正する。Sr, Mo については Fig. 8 より Depth の補正をする。測定結果は、各元素の特性線波長に対する LiF 分光結晶の回折能およびシンチレーションカウンターの感度の相異なるいは発生した特性 X-線が検出器に到達するまでに受ける吸収の差等、種々の

要素が重なり合ったものである。各 Slit による強度比が元素によって異なることは注意を要する。

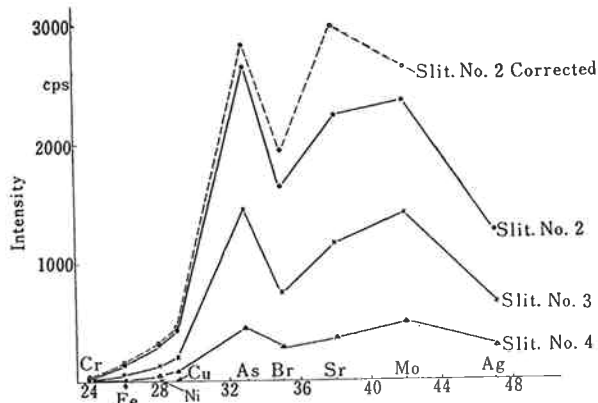


Fig. 5 原子番号と蛍光X線強度

(4) 各元素の水溶液の Critical depth

試料: Cu, Mo, Sr, Ni, As は(2)において調製した0.1モル溶液を使用する。Br, I は KBr, KI を用いて10g/l 水溶液を調製する。

測定条件: 試料容器はアクリル樹脂製の depth 1.2 mm~18.6mm の11種の容器を使用し, C-50 Mylerをはる。試料容器を支持台に取り付けるための深型の試料枠はアルミニウム製, 深さ26.0mm, 有効照射面半径15.0mmのものを使用する。さらに試料容器支持台とX線発生装置の間に厚さ15.0mmのスペーサーを挿入する。

Fig. 6~8 に depth と強度の関係を示す。Critical depthより深くなるとかえって強度が小さくなるのは, 試料の量が多くなるために溶液を装填したとき試料表面が平らにさらには凹面になる傾向があるためと考えられる。このことは特に意識して表面を凸にした場合

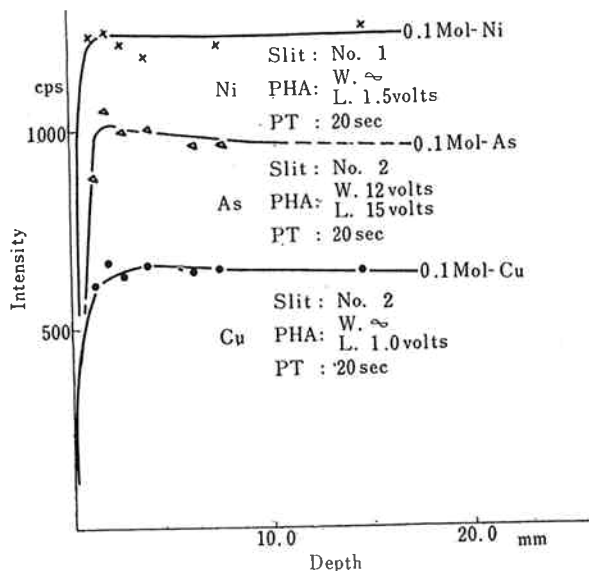


Fig. 6 Cu-K α , As-K α^2 , Ni-K α 強度と Depth の関係

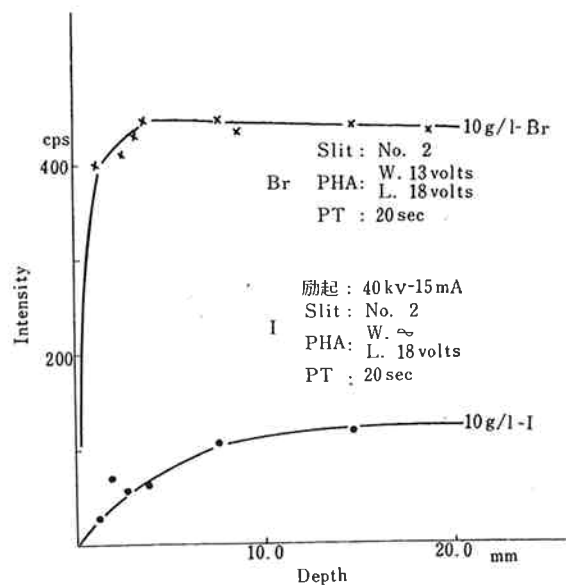


Fig. 7 Br-K α , I-K α 強度と Depth の関係

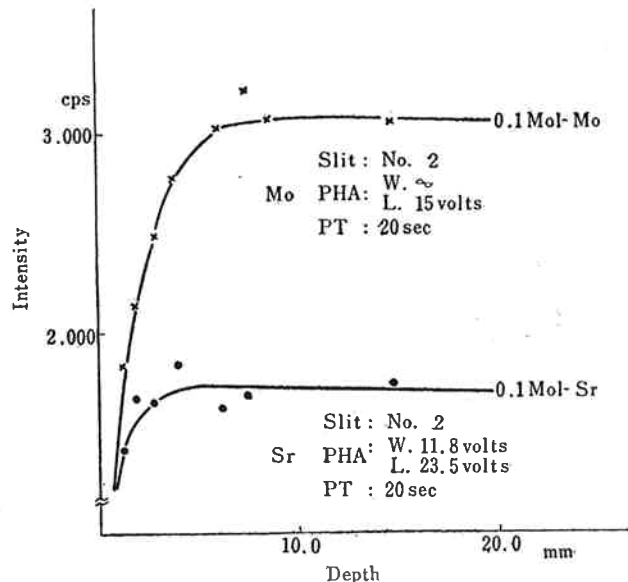


Fig. 8 Sr-K α , Mo-K α 強度と Depth の関係

は高い強度が得られることから説明される。Depth とともに表面の状態が強度に大きな影響を与えている。

2 カリ液中のヒ素の定量

カリ液の大体の組成は K_2CO_3 : 300g/l, S : 10g/l, As_2O_3 : 6~7g/l であり, その他微量の Fe_2O_3 が含まれている。このような組成の試料中のヒ素を蛍光X線分析によって定量する場合は, 共存元素がすべて目的元素よりも原子番号が小さいことからマトリックスの影響としては吸収効果のみを注意すればよい。まず予備実験として, As_2O_3 濃度を一定にし K_2CO_3 , S の濃度が変化した場合に測定値にどのように影響するかを検討する。Sとしては $KSCN$ を添加する。

内部標準としては, 前報¹⁾において臭素の内部標準として検討を加えたセレンを使用する。Se は W-

$L\gamma_1$ の回折線と重なるために両者の合成されたものが標準とされる結果になる。ヒ素定量の場合セレンの内部標準としての組成変化に対する有効性も検討を加える。

(1) K_2CO_3 の影響

測定条件は Slit No. 2 を使用し、検量線作成の場合と同一条件とする。 As_2O_3 0.1g/l で K_2CO_3 濃度を变化していった試料は [1]-(2)-1 に調整したものを使用する。内部標準は 0.3364 gSe/l を試料と 1:1 の比で添加混合する。

ピーク、バックグラウンドの強度およびピークの強度比と K_2CO_3 濃度の関係を Fig. 9 に示す。

K_2CO_3 マトリックスの吸収効果は $As-K\alpha$ の方が $Se-K\alpha+W-L\gamma$ よりも大きく受けるために強度比は減少の傾向を示している。しかし、 $As-K\alpha-In$ の場合に比較すると減少の割合は非常に小さくなっている。実際の試料では K_2CO_3 の濃度の変動は 20~30 g/l 以内であり、更にこれを 10倍に希釈したものを測定試料とするのであるから、検量線作成の際 K_2CO_3 の平均量を添加しておけば K_2CO_3 の濃度変動による誤差はほとんど完全に除かれると考えられる。

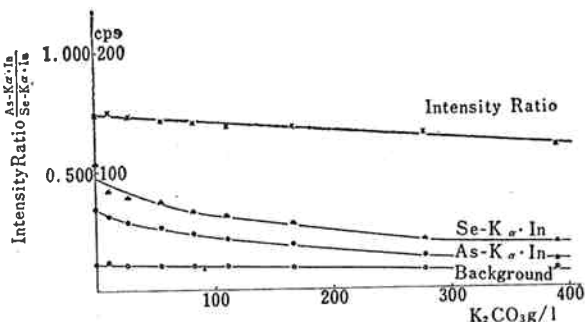


Fig. 9 $As-K\alpha \cdot In$ $Se-K\alpha \cdot In$ に対する K_2CO_3 の影響

(2) $KSCN$ の影響

測定条件は Slit No. 1 を使用する。その他の測定方法および条件は(2)と同様である。

試料は [1]-(2)-1 に調整したものを使用する。Fig.

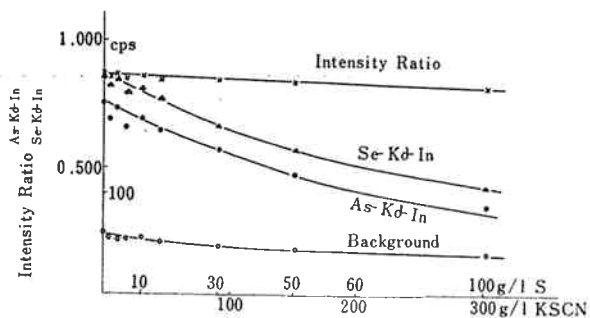


Fig. 10 $As-K\alpha \cdot In$ $Se-K\alpha \cdot In$ に対する $KSCN$ の影響

10 に示すようにストリット巾が大きくなったことによる強度の増大以外は K_2CO_3 の場合と同じ傾向を示し、検量線用標準試料にあらかじめ平均存在量を添加することにより影響は除かれる。

(3) X線照射時間による影響

実際試料にX線を照射した場合は、時間と共に白濁を生じてくる。これは S^{2-} がX線によってコロイド状硫黄に酸化されるためと考えられるが、このために試料溶液が不均一系になる。この影響を 1:1 の比で Se -内部標準溶液を加え、定量の場合と同一条件で $As-K\alpha$ 線のピークに角度設定して連続的にコンピューターを動作させ時間的変化を観察する。Fig.11に $PT=30sec$ の積分値 5ヶを平均した値を時間に対してプロットしたグラフを示す。1 試料の所要時間は 12~15分であるので、この間に生ずる白濁は測定値に影響はないと考えてよい。

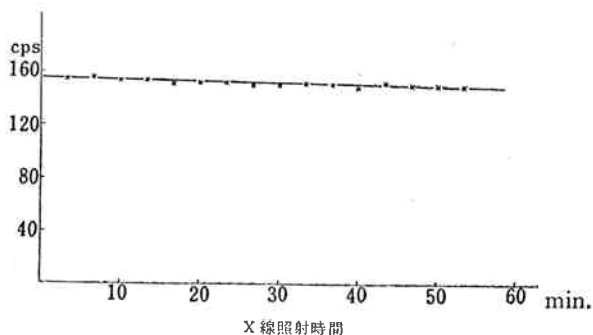


Fig. 11 試料の白濁による $In-As$ の影響

(4) 検量線および定量結果

CO_2 吸収工程より採取した試料は、そのまま放置すると沈殿を生じ易いので10倍に希釈して試料瓶に入れる。従って、 As_2O_3 として 0.4~1.0g/l の濃度に対して検量線を作成する。

標準試料調整：10倍に希釈した実際試料は K_2CO_3 : 30g/l, S : 1g/l を主要な化合物として含んでいる。検量線用標準試料は吸収効果の大きい K と S の影響の除去を中心として調整する。まず $KSCN$: 3.0308g ($S=1.0000g$, $K=1.2194g$), K_2CO_3 : 27.8449g ($K=15.7548g$) As_2O_3 : 4, 6, 7, 8, 9, 10g を 100cc 中に含有する基準液を調整し、これより 10cc を取り、100cc に希釈して検量線を描く。

内部標準(0.3364gSe/l)：セレン基準溶液は H_2SeO_4 15g を蒸留水 100cc に溶解し、1N-NaOH 20cc を加え全容を 600cc とし調整する (0.0841gSe/10cc)。この 20cc をピペットアウトし 500cc に希釈してセレン内部標準とする (0.3364gSe/l)。

測定条件 W -管球：35kv—15mA

シンチレーションカウンター

印加電圧: 900 Volts

 PHA : {

Width ; 12 Volts

Level ; 15 Volt

Gain ; 20,600

 コンピューター : {

Range ; 212,000 counts

PT ; 30 sec

 2θ : {

Peak ; 31.88° (Se), 33.98° (As)

Back ground ; 35.30°

Slit : No. 1

測定はヒ素標準液 5 ml, セレン内部標準液 5 ml を共栓付き 30cc 三角フラスコに取り, よく振とう混合した後, 6 μ-Mgler をはった試料容器に注射器にて注入, 装填する。各設定角度における測定は 5 回繰返し, その平均値を取る。

$$\ln(\text{CPS}) = (\text{N}_T - \text{N}_B) / 30$$

$$\text{Intensity Ratio} = \frac{\text{As} \cdot \text{In}}{\text{Se} \cdot \text{In}}$$

検量線 Fig. 12 を用いて, 実際試料を測定した値と化学法との比較を Table 15 に示す。

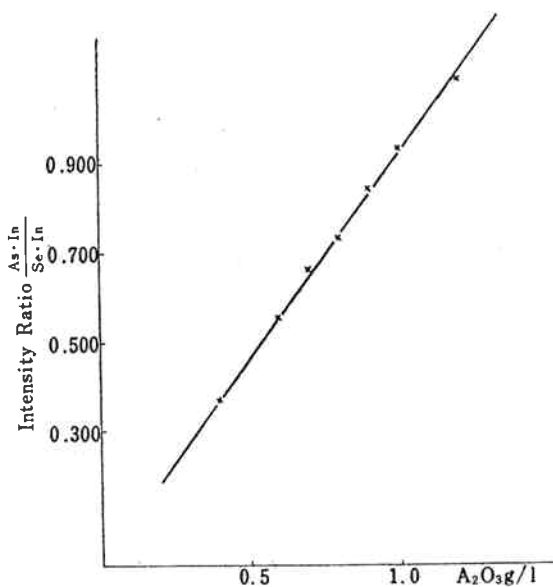


Fig. 12 カリ液中の As_2O_3 検量線

Table 15 カリ液中の As_2O_3 分析結果

試料No.	X線分析法	化学分析法	偏差
1	6.91	6.86	0.05
2	7.10	6.77	0.33
3	6.85	6.22	0.63
4	6.80	6.22	0.58
5	6.59	6.09	0.50
6	6.43	6.33	0.10
7	6.45	6.05	0.40
8	6.61	6.23	0.38

内部標準を使用した場合は, 試料表面の凹凸の影響はある程度補正されるがゴニオメーターの角度のずれには十分注意する必要がある。これが誤差の大きな原因と考えられる。

3 むすび

前報に引き続いて, 蛍光X線強度とマトリックスの吸収係数の関係を検討した。Br, Se に加えて Fe, Ni, Cr, Cu, As, Sr についても $Q_A - M_A$ の間に直線性のある結果が得られた。更に Depth, Slit に関して基礎的な実験を加えた。

実際例としてはカリ液中のヒ素の定量を行い, 0.4 ~ 1.2 g/l の As_2O_3 に対して化学法と比較し得る値が得られた。この場合 Se が内部標準として有効であることがわかった。

文 献

- 1) 高木, 橋本, 東洋曹達研究報告, 6, 34, (1962)
- 2) Liebafsky, H. A., Pfeiffer, H. G., Winslow, E. H., Zeman, P.D. : X-ray absorption and emission in analytical chemistry, New York (1960)