

# 蛍光X線分析法によるハロゲン定量 (第2報)

原海水・廃海水・臭素<sup>素</sup>蒸溜廃液中の臭素定量

高 木 利 治  
橋 本 勉

## Determination of Halogen by Fluorescent X-Ray Spectrometry [2]

Determination of Bromine in Sea Water, bromine-stripped Sea Water and Residual Water

Toshiharu Takagi  
Tsutomu Hashimoto

An X-ray spectrographic method for the direct determination of bromine in sea water and processed water has been developed. The absorption effects of sample matrix, on the other hand, have been treated theoretically.

Selenium was used as an internal standard to reduce the effects of varying absorption and instrumental conditions. The fluorescence intensity was measured for specific  $K\alpha$  lines of bromine and selenium.

The ratio of the intensity of bromine to the intensity of selenium was compared to a standard plot to obtain the percentage of bromine present.

An analysis could be completed in less than 10 minutes and the good agreement between chemical and X-ray fluorescent analysis was obtained for bromine in the range of 0.001~0.1%.

### 1 ま え が き

前報<sup>1)</sup>において、臭素液中の約3%の臭素を対象として、装置の測定条件、マトリックスの影響、精度および数種の定量方式の比較検討を行った。その結果、定量方式としては、シンチレーションカウンターPHA-コンピューター方式が安定性、精度において最も優れていることが明らかとなったので、本報においては、この定量方式を用いて0.0010%から0.10%までの臭素の定量を行った。

試料は原海水、廃海水、臭素蒸溜廃液である。測定所要時間は0.0010%オーダーの廃海水に関しても、一試料につき数分であり、精度も化学と比較し得る結果が得られた。

更に蛍光X線分析法において、常に問題となり、誤差の主要な原因である“Inter-element effect”あるいは“Matrix effect”について考察した。

臭素は原子番号35であり、ほとんどの場合吸収効果のみが問題となり、励起効果の起る場合はまれである。

従って臭素特性線強度と試料中の各元素による吸収係数の間の関係を検討した。臭素濃度一定の場合、強度と線吸収係数の逆数の間には比例関係が成立し、比

例定数Kは共存する各元素あるいは、物質の種類に無関係に大体一定である。しかしこれは、主成分として原子番号が35以上の元素が共存しない場合である。

セレンに関してもKを求め、内部標準として、セレンの有効性も検討した。

### 2 実験の部

#### [1] 基礎実験

##### (1) 濃度と蛍光X線強度の関係

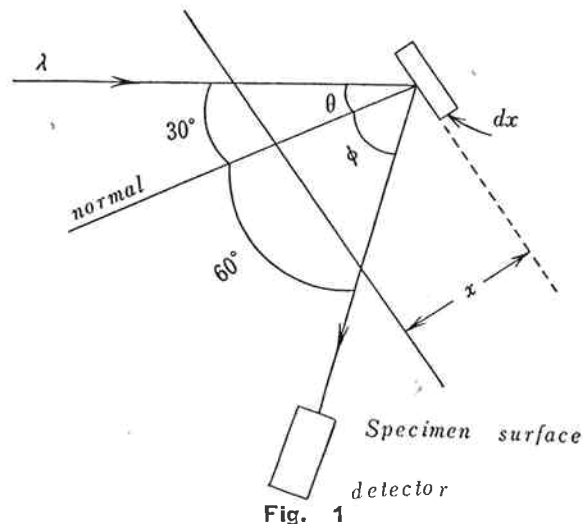


Fig. 1

今励起 X-線は、波長  $\lambda$ 、振動数  $\nu$  の単色光で、試料に対して Fig. 1 の角度で照射されるとする。又蛍光 X-線は励起 X-線の光電吸収によってのみ発生し、更に発生した蛍光 X-線は  $K\alpha$ -線のみであり、相互励起はないものとする。

試料中の微小体積  $dx$  によって吸収される光子のエネルギーは<sup>2)</sup>

$$dI = (\lambda I/h\nu) \cdot \exp(-\lambda^{\mu} \cdot N \cdot x \cdot \sec\theta) \cdot \lambda^{\mu} \cdot N \cdot dx \dots \dots \dots (1)$$

$\lambda^{\mu}_A$  : 波長  $\lambda$  に対する元素 A の総原子吸収係数

$N_A$  : 単位体積中の元素 A の原子数

$\Sigma N_A = N$  : 単位体積中の総原子数

波長  $\lambda$  に対する試料の総原子吸収係数は

$$N \cdot \lambda^{\mu} = \Sigma N_K \cdot \lambda^{\mu}_K \dots \dots \dots (2)$$

光電的に吸収された光子の内の何%かが蛍光 X-線の発生にあずかり、この励起確率  $Y$  は各元素によって異なる。従って、体積  $dx$  から毎秒すべての方向に一樣に発生される蛍光光子は

$$dP = (Y \cdot \lambda I/h\nu) \exp(-\lambda^{\mu} \cdot N \cdot x \cdot \sec\theta) \cdot \lambda^{\tau} \cdot N \cdot dx \dots \dots \dots (3)$$

$\lambda^{\tau}$  : 光電吸収係数

実際は蛍光 X-線の測定は試料面に対して、角度  $\phi$  の一点に検出管を固定して行うのであるから、発生した X-線の極一部 ( $K$ ) が検出されるのであり、この  $K$  はコリメーターの長さおよび巾に比較して、 $x$  の値

は非常に小さいので、 $x$  のすべての値に対して一定と考えることができる。蛍光 X-線の試料による吸収を考慮に入れると、 $dx$  から発生し、検出管に入る光子数は、

$$dQ = (K \cdot Y \cdot \lambda I/h\nu) \cdot \exp - N \cdot x \cdot (\lambda^{\mu} \cdot \sec\theta + \tau^{\mu} \sec\theta) \cdot \lambda^{\tau} \cdot N \cdot dx \dots \dots (4)$$

$\tau^{\mu}$  : 蛍光 X-線に対する原子吸収係数

従って、毎秒元素 A について発生する光子数は、

$$Q_A = \int_{x=0}^{x=\infty} dQ_A = (K \cdot Y_A \cdot \lambda^{\tau} \cdot N_A \cdot \lambda_A I/h\nu) (\Sigma N_K \cdot \lambda^{\mu}_K \cdot \sec\theta + \Sigma N_K \cdot \tau^{\mu}_K \cdot \sec\theta)^{-1} \dots (5)$$

今、励起 X-線の強度 ( $\lambda I$ ) を一定に保ったとすると対象とする元素 A に関して、 $K, Y_A, \lambda I, \lambda^{\tau}_A, h\nu$  は一定であるから、

$$Q_A = K_A \cdot N_A \cdot (\Sigma N_K \cdot \lambda^{\mu}_K \cdot \sec\theta + \Sigma N_K \cdot \tau^{\mu}_K \cdot \sec\theta)^{-1} \dots \dots (6)$$

$$K_A = K \cdot Y_A \cdot \lambda I \cdot \lambda^{\tau}_A / h\nu$$

次に原子吸収係数と質量吸収係数の関係を求める。 $\lambda(\mu/\rho)_A$  を波長  $\lambda$  に対する元素 A の質量吸収係数とすれば

$$\lambda^{\mu}_A = \lambda(\mu/\rho)_A \cdot \frac{A}{N_0}$$

$A$  : 元素 A の原子量

$N_0$  : アボガドロ数

$$\Sigma N_K \cdot \lambda^{\mu}_K = \Sigma N_K \cdot \frac{K}{N_0} \cdot \lambda(\mu/\rho)_K \dots \dots \dots (7)$$

$N_A \cdot \frac{A}{N_0}$  は単位体積中に含まれる元素 A の質量であ

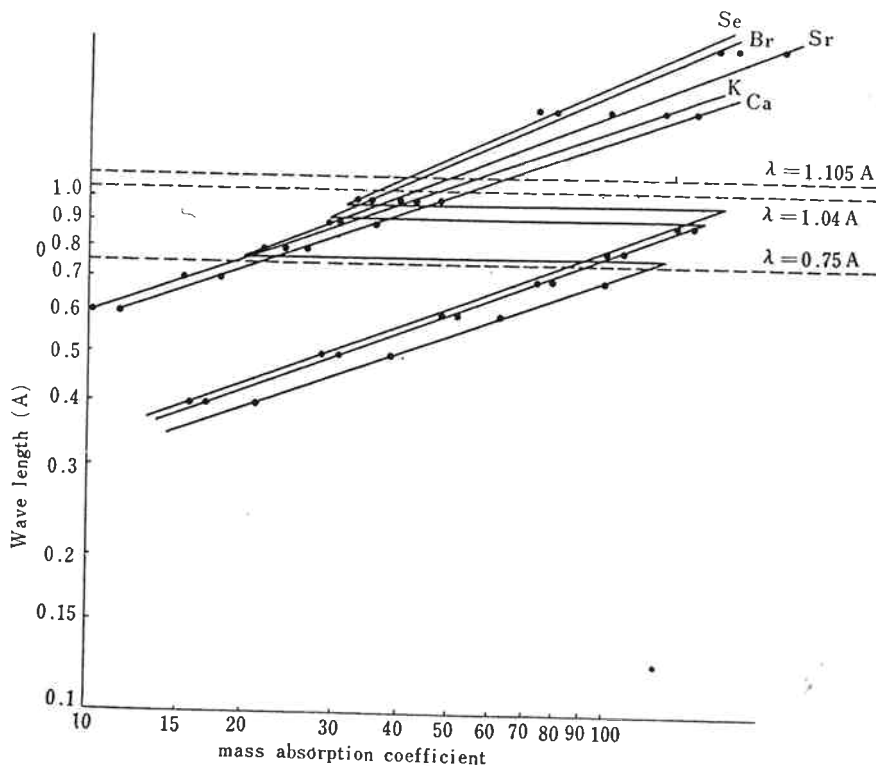


Fig. 2

るから、試料の密度を  $\rho_{Matrix}$  とすると、

$$\frac{N_A \cdot A}{\rho_{Matrix} \cdot N_0} = WA \dots \dots \text{元素 A の重量比}$$

これを(6)式に代入して

$$Q_A = K_A \cdot N_A \cdot \frac{1}{\rho_{Matrix} [\sum W_K \cdot \lambda(\mu/\rho)_K \cdot \sec\theta + \sum W_{K \cdot A}(\mu/\rho)_K \cdot \sec\phi]} \dots \dots (8)$$

現在使用している島津製作 GX-2 型蛍光 X-線装置では  $\theta = 30^\circ$   $\phi = 60^\circ$  であるから

$$Q_A = \frac{K_A \cdot N_A}{1.155 \times \lambda^{\mu_a} + 2.00 \times \lambda^{\mu_f}} \dots \dots (9)$$

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

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

励起 X-線は発散的であり、多色光線であるけれども、上記(9)式を用いて、濃度と蛍光 X-線強度の関係を定量的に求めることができ、また試料に種々の元素の共存した場合の影響を予測する上に、非常に有効である。

質量吸収係数は、Table 3) より、Fig. 2 のごとく両対数セクションペーパーに波長-質量吸収係数をプロットすると直線性があるので、これより内挿して求める。

Br の励起 X-線を 0.75A とする。Br, Se の特性 X 線の波長は、それぞれ 1,041A, 1,105A であるので、各波長に対する質量吸収係数を Fig. 2 より求め Table 1 に示す。

**Table 1** 臭素, セレンの励起および特性 X-線に対するマトリックス元素の質量吸収係

元 素	原 子 番 号	波 長 (A)		
		0.75	1.041	1.105
H	1	0.43	0.46	0.47
B	5	0.41	0.86	1.01
C	6	0.65	1.55	1.84
N	7	1.05	2.56	3.03
O	8	1.51	3.76	4.53
Na	11	4.00	9.64	11.4
Mg	12	5.20	13.1	15.7
S	16	11.2	28.1	34.3
Cl	17	13.9	34.7	40.7
K	19	18.3	46.4	55.0
Ca	20	21.1	53.5	63.5
Se	34	83.0	35.0	40.5
Br	35	92.5	38.5	44.0
Sr	38	118.0	42.9	50.0

(2) 装置および測定条件

X-線発生装置, PHA, 回折結晶は、前報と同一の

ものを使用し、管球の Be-Window 保護のため  $N_2$  ガスを通気する。(150cc/min)

測定条件

W-管球 : 40kV-20mA

シンチレーションカウンター : 印加電圧 900Volts

PHA : Width : 13Volts

Level : 18Volts

増巾利得 : 20,600

コンピューター II : Fixed time 方式 Preset time = 20sec.

分析線 BrK $\alpha$ ,  $2\theta = 29.96^\circ$

SeK $\alpha$ ,  $2\theta = 31.88^\circ$

バックグラウンド,  $2\theta = 31.00^\circ$

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、スリットとソーラスリットを取り付ける。

スリット : No. 2, 有効断面積 6mm $\times$ 16mm

ソーラスリット : 断面積 16mm $\times$ 18mm

長さ 10mm

Steel plate 間隔 0.6mm

(3) 試料の組成と吸収効果

海水および臭素蒸溜廃液中の臭素を対象とする場合は、Table 2 より明らかなように、共存元素の内、臭素より原子番号の大きい元素は、臭素の蛍光 X-線の励起および吸収に関しては、無視し得る程度しか存在しない (Sr による線吸収係数は、海水の総吸収係数約 4 に対して、0.001 のオーダーである)。従って、マトリックスの影響としては、励起効果は問題にする必要はなく、吸収効果のみであり、当然(9)式が成立することが考えられる。次に臭素に対する主要な吸収効果

**Table 2**

合成海水組成 <sup>1)</sup>		臭素蒸溜廃液組成 <sup>2)</sup>	
NaCl	23.477 g/l	NaCl	3.472 g/l
MgCl <sub>2</sub>	4.981	NaBr	0.900
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.917	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63.574
CaCl <sub>2</sub>	1.102	※) 廃液中の Cl, Br の分離定量はヒドラジン還元後 Dowex1-X8 陰イオン交換樹脂を用いて行った。	
KCl	0.664		
NaHCO <sub>3</sub>	0.192		
KBr	0.096		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.026		
SrCl <sub>2</sub>	0.024		

を持つ元素について、それぞれ質量吸収係数と蛍光X線強度の関係を検討する。

1) Br-K $\alpha$  線強度に対するナトリウムの影響

NaBr, NaOH, H<sub>2</sub>O を用いて, Table 3 に示すように, 臭素濃度一定 (10mg Br/100cc) でナトリウム濃度が0.1~20 g (Na/100cc) の試料を調製し, それぞれの試料に関して成分元素の重量比を求め, Table 1 によって吸収係数を計算する。(2)の測定条件によって, Br-K $\alpha$  線強度を測定する。Br の濃度 (g/cc) が一定であるから(9)式において  $K_{Br} \cdot N_{Br} = \text{const.}$  である。 $Q_{Br}(\text{cps})$  に対して,  $1/(1.155\lambda^{\mu_a} + 2.00Br^{\mu_f})$  をプロットすると  $K_{Br} \cdot N_{Br}$  を求めることができる。Fig. 3より Na, O, H をマトリックス元素とした場合  $K_{Br} \cdot N_{Br} = 322$  である。

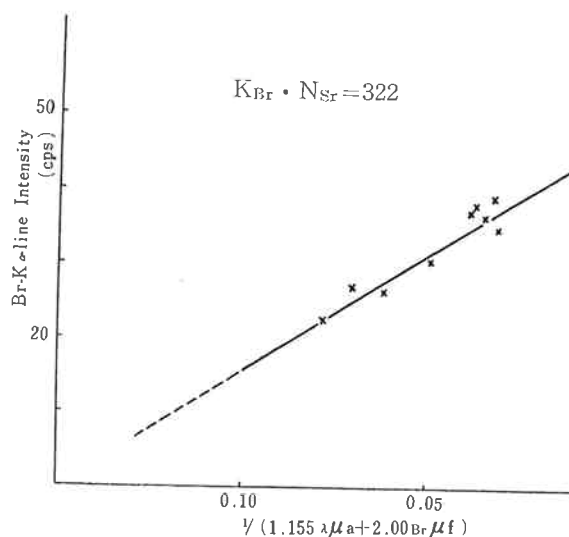


Fig. 3 Br-K $\alpha$  line Intensity に対する Na の影響

Table 3 Br-K $\alpha$  line Intensity に対する Na の影響

Na g/100 cc	組 成 g/100cc			各 元 素 の 重 量 比				$\lambda^{\mu_a}$	$Br^{\mu_f}$	$1/(1.155\lambda^{\mu_a} + 2.00Br^{\mu_f})$
	NaOH	H <sub>2</sub> O	NaBr	H	N	O	Br			
0.1029	0.1740	99.8571	0.01288	0.1117	0.0010	0.8871	0.000103	1.4016	3.4022	0.1188
0.5029	0.8700	99.7343	"	0.1118	0.0050	0.8838	0.000099	1.4202	3.4472	0.1173
1.0029	1.7526	99.9273	"	0.1104	0.0099	0.8796	0.000098	1.4483	3.5152	0.1150
1.5029	2.6096	100.0105	"	0.1097	0.0146	0.8794	0.000097	1.4807	3.5943	0.1125
2.0029	3.4794	100.0546	"	0.1090	0.0193	0.8716	0.000097	1.5007	3.6423	0.1110
5.0029	8.6987	99.8369	"	0.1049	0.0461	0.8489	0.000092	1.6497	4.0032	0.1010
10.0029	17.3973	98.4673	"	0.0989	0.0863	0.8147	0.000086	1.8842	4.5704	0.0884
15.0029	26.0960	95.9832	"	0.0934	0.1229	0.7836	0.000082	2.1032	5.1002	0.0792
20.0029	34.7947	93.8289	"	0.0884	0.1555	0.7560	0.000078	2.3266	5.6410	0.0716

2) Br-K $\alpha$  線強度に対する種々の元素の影響

ナトリウムの場合と同様にして, 臭素濃度を一定 (10mg Br/100cc) にし, Cl, NaCl (合成海水) NH<sub>4</sub> SCN をそれぞれ添加して行った場合について, 吸収係数を計算し, Table 4 に一括して表示する。

I : Br-K $\alpha$  線強度に対する塩素の吸収効果

モノクロロベンゼン, モノプロモベンゼン, トルエンを用い臭素濃度一定 (10mg Br/100cc) で塩素含有量を 0.1~20g Cl/100cc の範囲で変化した試料, この場合のみは試料が有機試薬なのでポ

Table 4

I					II				
Cl g/100cc	Br-K $\alpha$ 強度 (cps)	$\lambda^{\mu_a}$	$Br^{\mu_f}$	$1$	S g/100cc	Br-K $\alpha$ 強度 (cps)	$\lambda^{\mu_a}$	$Br^{\mu_f}$	$1$
				$(1.155\lambda^{\mu_a} + 2.00Br^{\mu_f})$					$(1.155\lambda^{\mu_a} + 2.00Br^{\mu_f})$
0.1	55.8	0.5668	1.2923	0.3090	0.1	35.2	1.4014	3.4027	0.1187
0.5	57.2	0.6214	1.4291	0.2799	0.2	34.5	1.4112	3.4274	0.1179
1.0	55.8	0.6907	1.6021	0.2501	0.5	35.1	1.4433	3.5076	0.1152
1.5	52.0	0.7579	1.7705	0.2266	1.0	29.0	1.4933	3.6331	0.1112
2.0	49.8	0.8272	1.9437	0.2067	1.5	30.8	1.5423	3.7563	0.1076
5.0	41.6	1.2394	2.9742	0.1356	2.0	33.8	1.5922	3.8811	0.1042
10.0	27.8	1.9250	4.6891	0.0863	5.0	26.3	1.8834	4.6121	0.0877
15.0	23.2	2.6109	6.4046	0.0632	10.0	19.6	2.3764	5.8491	0.0692
20.0	14.0	3.2978	8.1222	0.0499	20.0	14.0	3.3513	8.2953	0.0489

III					IV				
NaCl g/100cc	Br-K $\alpha$ 強度 (cps)	$\lambda^{\mu}_a$	$Br^{\mu}_f$	$\frac{1}{(1.55\lambda^{\mu}_a + 2.00Br^{\mu}_f)}$	NaCl g/100cc	Se-K $\alpha$ 強度 (cps)	$\lambda^{\mu}_a$	$Se^{\mu}_f$	$\frac{1}{(1.155\lambda^{\mu}_a + 2.00Se^{\mu}_f)}$
0	40.9	1.4971	3.6382	0.1111	0	34.8	1.4915	4.3550	0.0959
0.2348	34.7	1.5205	3.6952	0.1094					
0.4700	39.7	1.5417	3.7492	0.1079	0.4700	34.4	1.5384	4.4850	0.0931
1.1739	34.8	1.6081	3.9142	0.1033	1.1739	33.2	1.6036	4.6816	0.0892
2.3477	32.0	1.7204	4.1937	0.0965	2.3477	33.1	1.7160	5.0009	0.0834
3.5216	29.1	1.8341	4.4758	0.0904	3.5216	30.3	1.8278	5.3337	0.0783
4.6954	30.1	1.9443	4.7497	0.0852	4.6954	28.9	1.9392	5.6578	0.0738
7.0431	25.1	2.1691	5.3086	0.0763	7.0431	26.0	2.1635	6.3102	0.0661
11.7385	24.0	2.6166	6.4202	0.0631	11.7385	24.8	2.6120	7.6155	0.0548
15.2601	17.7	2.9639	7.2831	0.0556	15.2601	23.7	2.9436	8.5791	0.0486

リフロン容器を使用する。

II : Br-K $\alpha$  線強度に対する硫黄の吸収効果

NH<sub>4</sub>SCN, NaBr, H<sub>2</sub>O をマトリックスとする。臭素濃度を一定 (10mg Br/100 cc) にして, NH<sub>4</sub>SCN の添加量を変化した試料。

III : 合成海水をマトリックスとした場合の NaCl の吸収効果

Table 2 に示す合成海水と同一の組成で, NaCl 添加量を変えていった試料, 臭素濃度は 10mg Br/10cc で一定とする。

IV : 合成海水をマトリックスとし, Se-K $\alpha$  線強度に対する NaCl の吸収効果

III と同様に合成海水を用い, セレン濃度を一定 (4.205mg Se/100cc) とし, NaCl 添加量を変えていった試料, セレンは Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> として添加する。

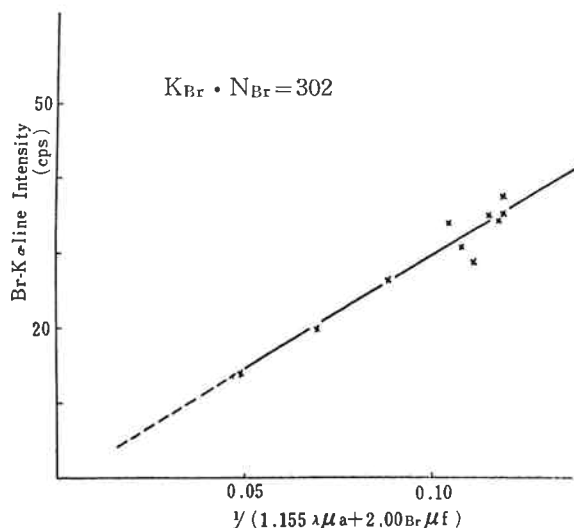


Fig. 5 BrK $\alpha$ -line Intensity に対する S の影響

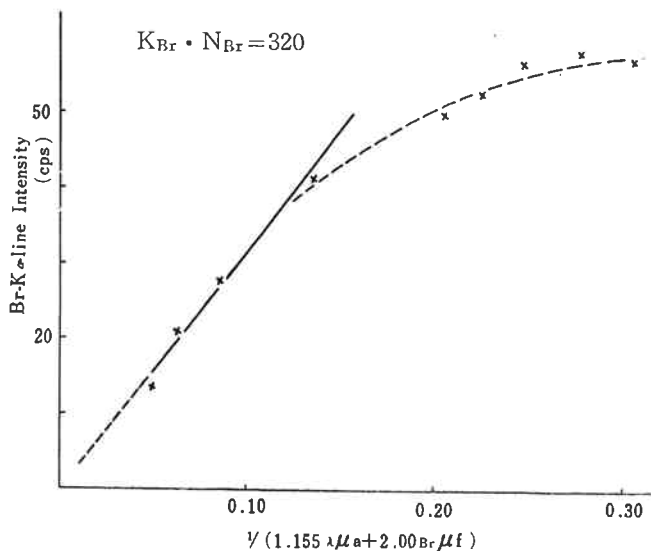


Fig. 4 Br-K $\alpha$ -line Intensity に対する Cl の影響

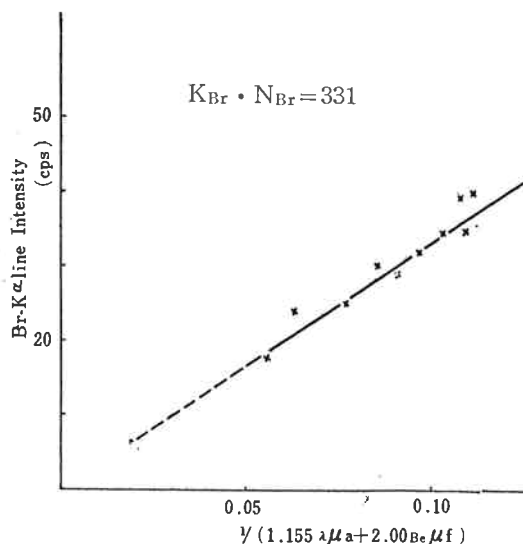


Fig. 6 合成海水をマトリックスとした場合の NaCl の影響

Fig. 4~Fig. 6 に Br-K $\alpha$  線強度に対し,  $1/(1.155\lambda^{\mu_a+2.00Br^{\mu_f}})$  をそれぞれプロットし, KBr を求める。

マトリックスを有機試薬に選んだ I の場合以外は, 吸収理論通り比例関係が成立し, KBr の値の元素による差異はないことが結論された。

(4) 内部標準元素としてのセレン

セレンは特性線の波長が 1.105A (Br : 1.041A) で吸収端が 0.9798A (Br : 0.9200A) であり, Kr 以外の元素の中で X-線の性質が最も臭素に類似してい

る元素なので, 臭素の定量に内部標準として使用されてきた。<sup>5)</sup> 前報に<sup>1)</sup>においても, セレンを内部標準として良好な測定結果を得た。しかし, 本実験においては, 臭素の含有量が微量であるので, 必然的に添加するセレンの量も少なくなり, 試料容器支持台の材質による W-L $\gamma_1$  の回折線が大きく影響してくる。Fig. 7 のチャート I は, Br 10mg/100ml 水溶液のスペクトルグラムであり, II は, Se 3.4mg/100ml 水溶液のスペクトルグラムである。

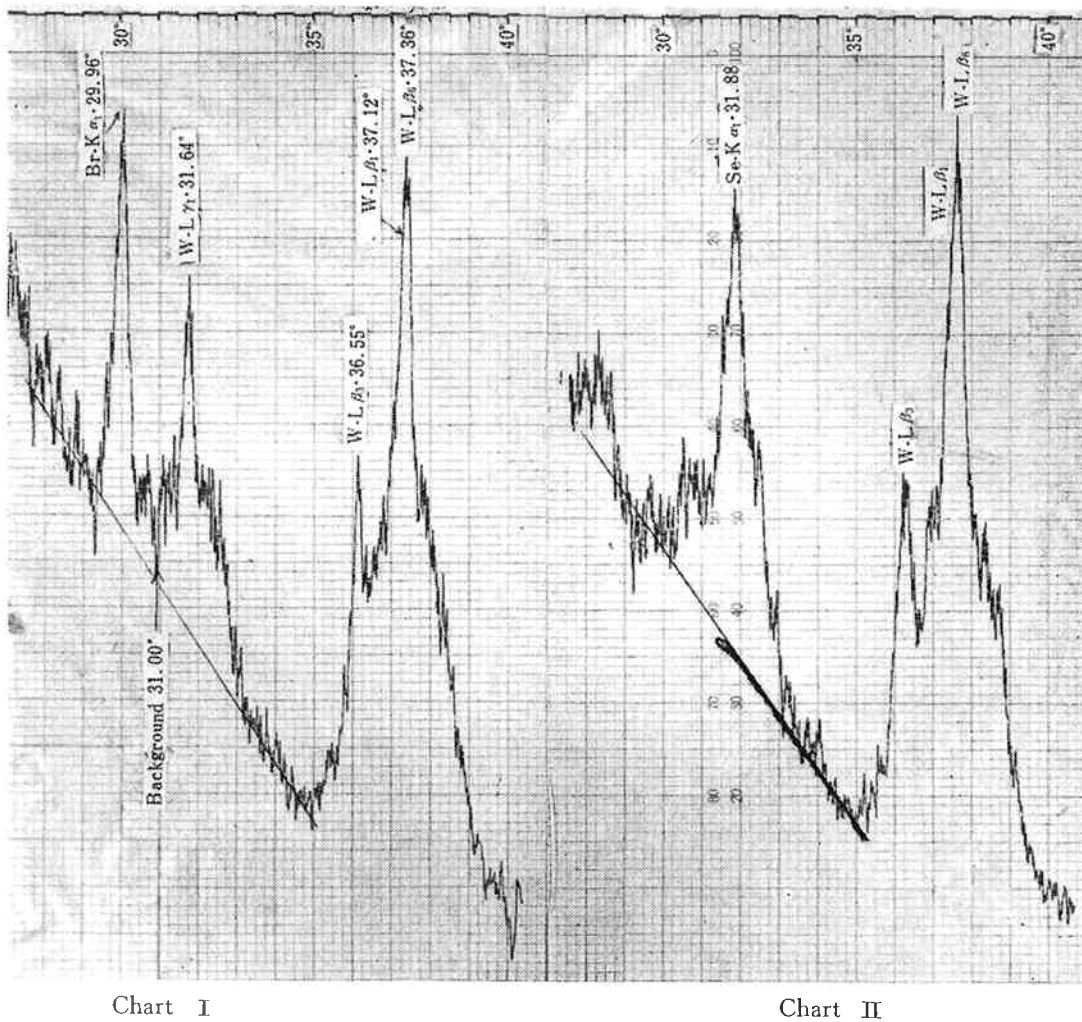


Fig. 7

これからも明らかなように, SeK $\alpha_1$ ,  $2\theta = 31.88^\circ$ , W-L $\gamma_1$ ,  $2\theta = 31.64^\circ$  は一つの重なったピークとして検出される。更に  $2\theta = 30^\circ$  前後でバックグラウンドも急激に上昇している。従って, 内部標準としてセレンを使用する場合は, W-L $\gamma_1$  ( $\lambda = 1.099A$ ) の機械的変動およびマトリックスの組成変化による変動を考慮する必要が生じてくる。

Fig. 8 に合成海水 (Br 10mg/100cc) に NaCl を添加して行った Table 4-III の試料を用い  $2\theta = 31.88^\circ$ ,  $31.00^\circ$  において測定した W-L $\gamma_1$  回折線強度の変化を示す。これより Br-K $\alpha$ , Se-K $\alpha$  に比べて, W-L $\gamma_1$  の回折線はマトリックスの吸収係数の変化に対して, わずかな影響しか受けていないことがわかる。従って  $2\theta = 29.96^\circ$  (Br),  $31.88^\circ$  (Se) における強度を大体等

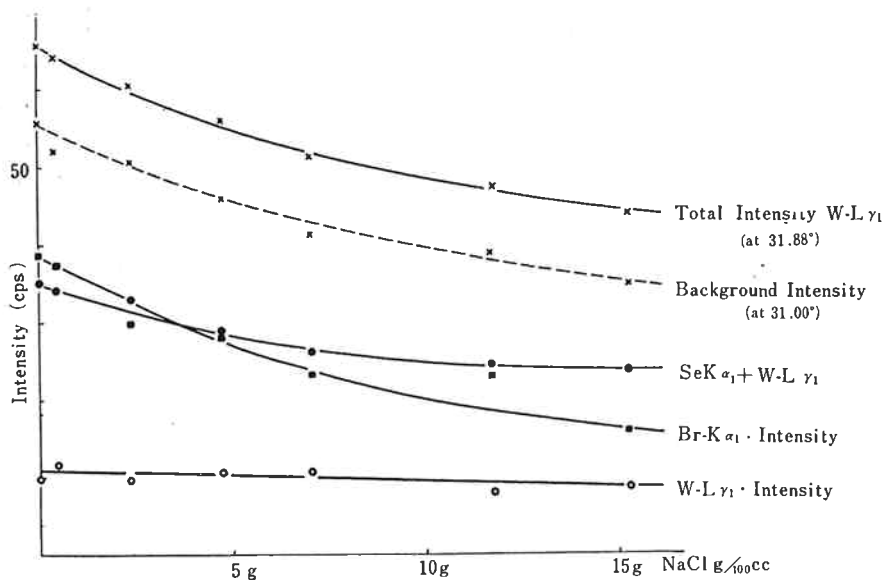


Fig. 8 W-L $\gamma_1$ , Br-K $\alpha_1$ , Se-K $\alpha_1$ , バックグラウンドに対するNaCl 濃度変化の影響

しくした場合は, Fig. 9 に示すように  $Q_{Se} \propto 1/(1.155\lambda \mu_a + 2.00\mu_f)$  の見掛けの比例定数は, 臭素の場合よりも小さくなる。

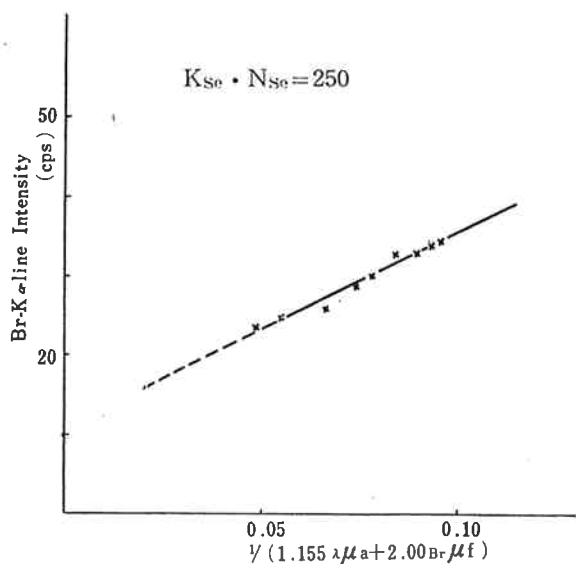


Fig. 9 合成海水をマトリックスとした場合の Se-K $\alpha_1$  line Intensity に対する NaCl の影響

SeK $\alpha_1$  は BrK $\alpha_1$  よりも長波長なので, 本来は Se の値は大きいはずである。内部標準の条件としては,  $K_{ANa}$  の値が測定範囲の臭素の  $K_{Br}N_{Br}$  にできるだけ近似していることである。

W-L $\gamma_1$  の影響に関しては, 種々の補正法が考えられるが, 本実験においては  $2\theta = 31.88^\circ$  の強度から  $31^\circ$  のバックグラウンドを差し引いた値を, SeK $\alpha_1$  線強

度とみなして計算する。

(2) 実際試料への適用

(1) 原海水および廃海水分析

原海水および廃海水を, 発生塔にて塩素を吹き込み, 臭素をブローアウトした後の海水に苛性アルカリを加えて, 臭素を固定した試料の臭素含有量を測定する。

1) 測定条件

W-管球: 40kV—20mA

コンピューター: Fixed time 方式, 積分時間 30 sec. Range; 4000counts

測定はピークおよびバックグラウンドにて, それぞれ 5 回繰返し, 平均値を X-線強度とする。

$$I_n = (N_T - N_B) / 30(\text{cps})$$

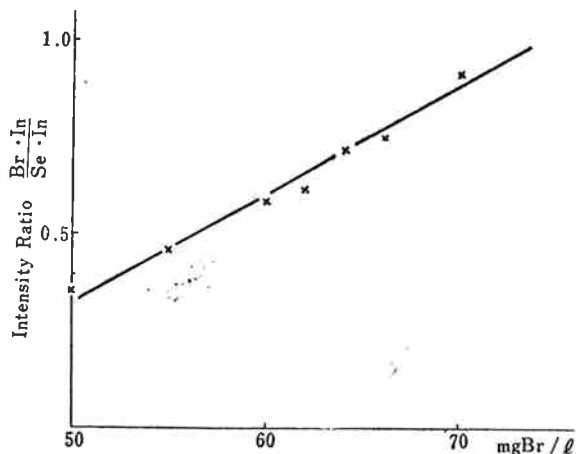


Fig. 10 廃海水検量線

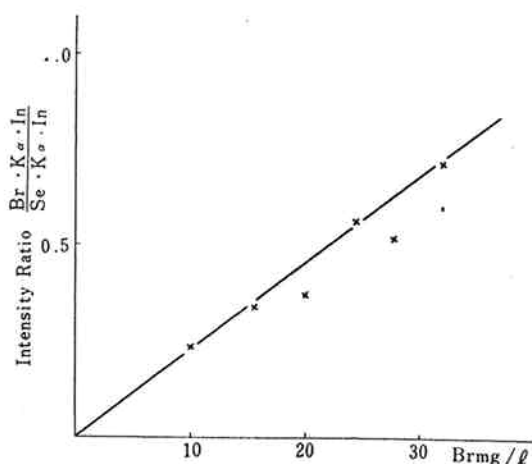


Fig. 11 原海水検量線

2) 検量線および定量実施例

臭素標準試料は、実際試料の組成とできるだけ近似したマトリックスを作るため、Table 2 に示す海水の組成と同一の合成海水で臭素の量のみ変えた溶液を調製する。内部標準物質としてのセレンは、臭那液定量の際作成したものを2/25に希釈して使用した。

希釈による Br-Kα 線強度の低下を避けるため、標準試料溶液 10ml に対し、Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> 溶液をマイクロピュレットで 0.5cc 添加する。原海水の場合は 1.0cc 添加する。

Table 5 に当社の実際の試料について、ギ酸ソーダ法との比較を示す。励起条件を 45kV-25mA に上げ Fixed time を 100秒間にし、更にヘリウム通気を行えば、感度を 1 mg/l まで上げることは可能であろう<sup>4)</sup>。

(2) 臭素蒸溜廃液分析

測定条件および方法は(1)と全く同様であるが、この場合は臭素濃度が高く、Br-Kα 線強度が強いため、コンピューターは Fixed time 20秒とし、Range 6000 counts とする。

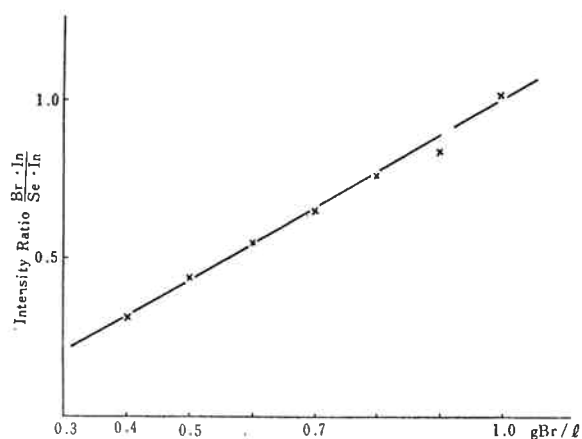


Fig. 12 廃液検量線

1) 検量線および定量実施例

Table 2 に示すマトリックスの標準試料を、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, NaBr を用いて調製する。内部標準は (1) と同じものを、試料 5 ml に対し 5 ml 添加混合する。

Table 6 は 36年11月~37年1月の試料に関して、ギ酸ソーダ法との比較を示すが、この値は試料採取直後より低い。これは放置により Br<sub>2</sub> が逃散して行ったためである。なお、廃液程度の濃度になると、Br-Kα 線強度も、200~300 cps になり、コンピューターで積分することなくペンレコーダーに直線記録させても定量可能であり、連続的に工程分析化することも不可能ではない。

Table 5 廃海水、原海水分析結果

	試料 No.	Intensity Ratio	X-線分析値 %	ギ酸ソーダ法分析値 %
廃海水	1	0.475	0.0021	0.0021
	2	0.612	0.0027	0.0029
	3	0.274	0.0012	0.0011
	4	0.251	0.0011	0.0011
	5	0.340	0.0015	0.0016
	6	0.258	0.0011	0.0013
	7	0.233	0.0010	0.0012
原海水	1	0.634	0.0061	0.0063
	2	0.720	0.0064	0.0062
	3	0.655	0.0062	0.0062

Table 6 臭素蒸溜廃液分析結果

試料 No.	Intensity Ratio	X-線分析値 %	ギ酸ソーダ法
1	0.315	0.040	0.039
2	0.317	0.040	0.040
3	0.440	0.051	0.052
4	0.330	0.042	0.044
5	0.330	0.041	0.039
6	0.305	0.039	0.039
7	0.363	0.044	0.044
8	0.602	0.065	0.064
9	0.625	0.067	0.062

3 むすび

一昨年より、島津製作所 GX-2 型 蛍光 X-線装置を用いて、その機械的特性および測定条件の検討を行ってきた。装置の面ではまだまだ改良すべき点が多いが、現在では一応安定した測定値が得られるようになったので、本報告においては、蛍光 X-線分析の理論的取扱いの第一歩として、吸収係数の問題を検討した。実際例としては、臭素濃度 0.001%~0.1% の低濃度



範囲に適用し、所要時間(10分前後)、精度の面からは実用化し得る見通しを得た。

終りに本実験に関して種々協力をいただいた松村光恵氏に感謝する。

#### 文 献

- 1) 高木, 相浦, 橋本, 東洋曹達研究報告, 10, 82, (1961)
- 2) E. Gillam, B. Se., and H. T. Heal, B. Se. : British Journal of Applied Physics, 3, 353 (1952)
- 3) Liebhafsky, H. A., Pfeiffer, H. G., Winslow, E. H., Zeman, P. D. : X-ray absorption and emission in analytical chemistry, New York (1960)
- 4) Campbell, W. J., M. Leon and J. W. Thatcher, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., 1959, No. 5497.
- 5) Birks, L. S., Brooks, E. J. and Friedman, H. : Anal. Chem., 25, 692 (1953)
- 6) Harvey : "The Chemistry and Fertility of sea waters", p. 137.