ノート

# 蛍光 X 線分析法による液体試料中の金属成分の定量分析について

皆川　森夫*　内藤　隆之*

Determination of Metal Components in Liquid Sample with X-ray Fluolescence Spectrometry

MINAGAWA Morio* and NAITO Takayuki*

## 1. 緒　　言

当所での蛍光 X 線分析による定量分析は，試料調製が容易であり，再現性の良い X 線強度が十分に得られるφ10 ㎜以上の平面を持つ固体状の鉄鋼材料に限定している。

そのため，この条件を満たさない鉄鋼試料や非鉄試料などは，湿式分析やプラズマ発光分光分析（ICP 分析）などにより定量分析している。

また，液体試料の蛍光 X 線分析では，専用のろ紙を利用し分析しているため，鉄鋼試料や非鉄試料などは、酸溶解により，液体試料に調製することにより，この分析法（以下，ろ紙法と略す）を利用できると考えられる[1)]。

そこで本研究では，これまで蛍光 X 線分析で，定量分析の条件を満たさずに対応できていなかった鉄鋼試料に関して，ろ紙法を利用することで，蛍光 X 線分析による定量分析が可能かどうか検討した。

## 2. 実験

### 2.1　点滴用ろ紙

実験に使用した点滴用ろ紙は，図 1 に示す形状のろ紙で，中心がφ20 ㎜の点滴領域となっており，四方に浸出防止剤を塗布した支持部をもち，そこ以外の部分とは溝で隔てられているため，φ20 ㎜の点滴領域外に試料溶液が浸出しないようになっている。

### 2.2　検量線用試料の調製

オーステナイト系ステンレス鋼を想定して，クロム(Cr)とニッケル(Ni)の検量線を作成するため，表 1 に示す組成からなる検量線用溶液を調製した。

なお各組成の調製は，ホールピペットにより原子吸光分析用標準液(1000ppm)を分取して行った。

この溶液をマイクロピペットで，50μl 滴下し，乾燥機内で 50℃にて 30 分間乾燥させた。この操作を 5 回繰り返し，合計 250μl の検量線用溶液をろ紙に滴下した。

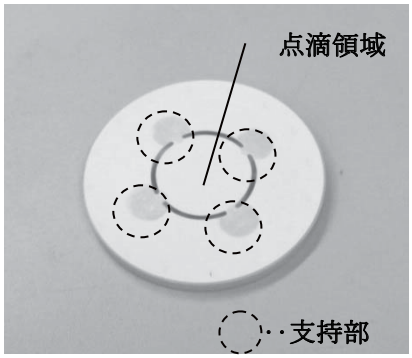


図 1　点滴用ろ紙

表 1　検量線用溶液の組成（単位：ppm）

| 溶液 / 元素 | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cr | 0 | 10 | 25 | 50 | 100 | 200 |
| Ni | 0 | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 |
| Fe | 1000 | 985 | 965 | 925 | 850 | 700 |
| 合計 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |

*　下越技術支援センター

最後に真空乾燥機内で減圧状態のまま，一晩放置させて乾燥し，検量線用試料とした。

また，マイクロピペットによる分取量の変動を確認するため，溶液⑥の分取回数を 1 回(50μl)と 5 回(250μl)として，その重量をそれぞれ 5 回繰り返して測定した。

また，溶液⑥で更に 5 試料調製して，それぞれの X 線強度と検量線作成時の X 線強度を比較した。

### 2.3 測定試料の調製

供試材は，日本鉄鋼認証標準物質 JSS651-15（ステンレス鋼 304 種）を使用した。供試材 0.1g を 100ml ビーカー（PYREX 製）に量り採り，これに王水 20ml を加えて，加熱(200℃)，溶解したものを 100ml メスフラスコ（PYREX 製）で定容し，試料溶液とし，検量線用試料と同様の操作でろ紙法用試料を調製した。

### 2.4 測定装置

測定に使用する蛍光 X 線分析装置は，（株）RIGAKU 製波長分散型蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus Ⅱ を使用した。

また測定は，各試料溶液を 2 個づつ調製して行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 検量線作成の検討

表 1 の溶液で調製した検量線用試料の X 線強度を測定し，作成した Cr と Ni の検量線をそれぞれ図 2 および 3 に示す。相関係数は，Cr 0.994，Ni 0.990 であった。

また，溶液⑥の分取回数による 5 回繰り返しの重量測定結果を表 2 に示す。変動係数（CV 値）が 5.23%（分取 1 回）と 2.74%（分取 5 回）となり，分取回数が増えると，変動が低く抑えられた。

一方，分取 5 回のとき，最大値と最小値との差が 16.48mg となった。分取される溶液が濃厚な場合，この差は測定値のばらつきに影響を

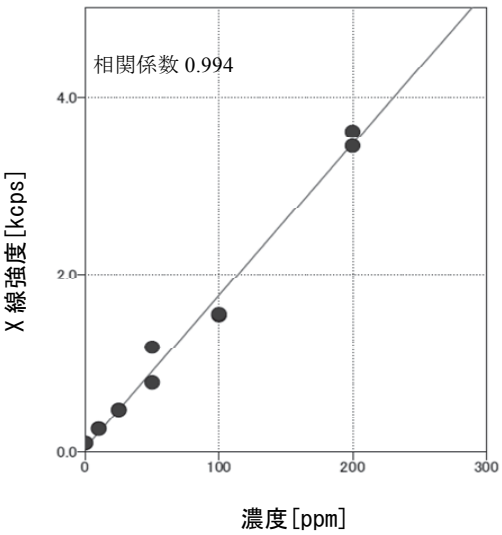


図 2 Cr の検量線

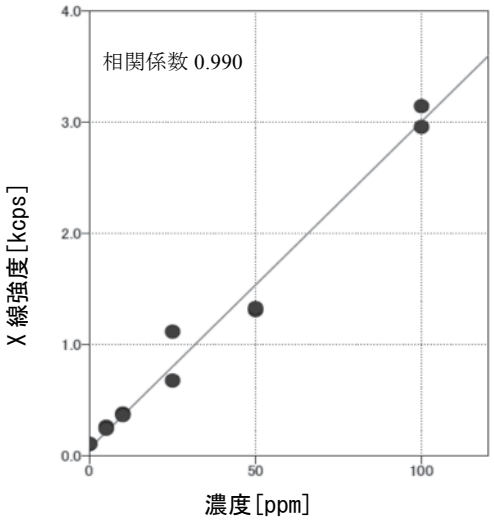


図 3 Ni の検量線

与えることが考えられる。

また，溶液⑥で調製した検量線用試料と比較用 5 試料の X 線強度を表 3 に示す。試料 No.6 から 10 の X 線強度は，検量線用試料の X 線強度より大きいことがわかった。

検量線用試料の X 線強度が低かった原因として，表 1 の溶液調製に使用したホールピペットの分取ロスなどにより，検量線の傾きが本来よりも小さくなったものと考えられる。

また，試料 No.6 から 10 の X 線強度について，CV 値を求めると，Cr 9.38%，Ni 9.00%となった。一方，試料 No.7 を除いた 4 試料（No.6 および 8 から 10）での CV 値は，Cr

2.36%，Ni 2.38%となり，表 2 の分取 5 回の CV 値(2.74%)と同程度であることから，試料 No.7 の値は，分取ロスによるものと考えられる。

**表 2　溶液⑥の分取回数による重量測結果（単位 mg）**

| 分取 / 試料 No | 1 回 | 5 回 |
|---|---|---|
| 1 | 55.31 | 235.45 |
| 2 | 58.99 | 229.46 |
| 3 | 62.79 | 238.75 |
| 4 | 56.01 | 231.76 |
| 5 | 60.14 | 245.95 |
| 平均 | 58.65 | 236.27 |
| 変動係数 CV(%) | 5.23 | 2.74 |

**表 3　溶液⑥で調製した試料の蛍光 X 線強度(単位：kcps)**

| 元素 / 試料 No | Cr | Ni |
|---|---|---|
| 6 | 6.70 | 7.47 |
| 7 | 5.39 | 5.98 |
| 8 | 6.92 | 7.54 |
| 9 | 6.48 | 7.08 |
| 10 | 6.68 | 7.32 |
| 平均 | 6.43 | 7.08 |
| 変動係数 CV(%) | 9.38 | 9.00 |
| (参考) 検量線用試料の X 線強度 | 3.53 | 3.05 |

**表 4　各元素の検量線を使った定量結果（単位：ppm）**

| 元素 / 濃度 | 分析値※ | 計算値 |
|---|---|---|
| Cr | 216 | 182 |
| Ni | 101 | 81 |

※n=2 の平均値

### 3.2　測定試料の分析結果

分析結果を表 4 に示す。Cr と Ni の分析値は，どちらも計算値よりも高くなったが，前述したように作成した検量線の傾きが，本来よりも小さいことによるものと考えられる。

なお，供試材に含まれる Cr と Ni の濃度は，それぞれ Cr 18.12%と Ni 8.05%であり，調製した試料溶液 100ml 中に含まれる Cr と Ni の各元素濃度は，供試材の秤量値から計算して，それぞれ Cr 182ppm と Ni 81ppm であった。

今後，検量線溶液の調製法について，さらに検討していく予定である。

## 4.　結　　言

(1) 点滴用ろ紙を使って測定し，作成した液体試料中の Cr および Ni の検量線の相関係数は，それぞれ 0.994 および 0.990 であった。

(2) 試料溶液の分取におけるマイクロピペットの CV 値は，5 回分取したとき，2.74%であった。

(3) 測定試料中の元素濃度の分析値は，計算により得られる各元素濃度より 2 割程度高くなった。

## 参考文献

1) 中井泉，“蛍光 X 線分析の実際”，朝倉書店，2007，p.73