

コンプトン散乱を利用した蛍光 X 線吸収補正式による鉄の定量

宇井倬二[®]， 片岡正宏， 加藤正直， 浅田栄一*

(1988 年 6 月 18 日受理)

XRF 分析における吸収効果の補正式を導出し，**Fe** を含む試薬に適用した．あらかじめ装置定数と有効波長を実験で求める必要があるが，式中のパラメーターは **Fe** の質量吸収係数から算出でき，**XRF** 強度とコンプトン散乱線強度の測定値から直ちに定量値を算出できる．軽元素マトリックス中の最重元素の定量という制約があるが，従来のファンダメンタルパラメーター法では不可能であった多成分の軽元素を含む試料に応用できる．適用濃度範囲はほぼ全域にわたり，絶対誤差は最大約 2.1% であった．

1 緒 言

XRF 分析は非破壊分析であり，測定前の試料処理が容易で，測定精度が高く，工業的な管理分析に多用されている．しかし，標準試料がない場合には定量分析が比較的困難であり，研究面での利用は限定されている．すなわち，発生した X 線が試料中で吸収され，又は二次的に励起される吸収励起効果のために，濃度と X 線強度の間に比例関係が成り立たない場合が多い．この吸収励起効果を補正するために，多くの実験的な，又は理論的な補正法が提案され¹⁾²⁾，実用化されてきた．なかでも，蛍光 X 線の発生から吸収励起効果までを考慮した理論的補正法であるファンダメンタルパラメーター法³⁾は，成分が X 線的に均一な分布を示す場合に，広く用いられるようになってきた．しかし，蛍光 X 線を発生しない軽元素，又は測定困難な軽元素を含む試料には適用できない．一方，標準試料を多数用意して，得られた蛍光 X 線強度から実験的に補正係数を求める実験的補正法は，管理分析に多く用いられている．しかし，標準試料の準備には限度があり，組成未知の試料を扱う場合には適用できない．

軽元素を多く含む試料には散乱線を内標準とする方法が有効である⁴⁾．この方法は共存元素の影響を実験的に補正するが，許容濃度範囲が比較的狭いという欠点がある．

これらの観点から，散乱 X 線を内標準とする補正法を

更に発展させ，軽元素をマトリックスとする試料中の最重元素を全濃度範囲で定量できる補正式を開発したので，**Fe** を含む試料の **Fe** の定量を例に以下に報告する．

2 理 論

2.1 コンプトン散乱線強度と質量吸収係数

モリブデン管球を使用した場合に，**Mo K_α** 線の干渉性散乱（トムソン散乱）線よりもやや波長の長い（エネルギーの小さい）位置にコンプトン散乱線が現れる．その強度は X 線の質量吸収係数が小さい物質において大であり，質量吸収係数の小さい **H**，**C**，**O** のような軽元素を主成分とする物質では強く現れる．コンプトン散乱線強度 I_C と質量吸収係数 μ_C の逆数の間には一次の関係があることが実験によって確かめられており⁵⁾，理論的にも考察がなされている⁶⁾．係数 a と b を用いて，この関係を表すと式(1)となる．

$$I_C = a \times \frac{1}{\mu_C} + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

この式はコンプトン散乱線強度から質量吸収係数を求めるのに用いる．

2.2 X 線の波長と質量吸収係数

i 元素の質量吸収係数 μ_i は X 線の波長 λ の関数として次式で表される．

$$\mu_i(\lambda) = c_i \lambda^{n_i} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで， c_i と n_i は元素によりそれぞれ異なる定数⁷⁾で， c_i は原子番号と共に増大し， n_i は原子番号に従っ

* 豊橋技術科学大学：440 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

てやや減少する。

多成分系では加成性が成り立ち, それぞれの元素の質量分率 W_i を用いれば, 組成既知の試料における質量吸収係数 $\mu(\lambda)$ は次式で計算できる。

$$\mu(\lambda) = \sum \mu_i(\lambda) W_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

2.3 質量吸収係数の比の波長依存性

多成分系の試料の質量吸収係数の比をそれぞれの波長について求めると, 含まれる元素の吸収端波長の間ではほぼ一定の値となる⁸⁾。純元素と多成分系試料との間でもこの関係は保たれる。Fe とリン酸鉄(II) を例にとると Fig. 1 が得られる。この関係を利用すると, 純元素の質量吸収係数を媒介にして, コンプトン散乱波長における多成分系試料の質量吸収係数から, K 吸収端波長までの任意の波長における多成分系試料の質量吸収係数を求めることが可能になる。そこで, コンプトン散乱波長における Fe の質量吸収係数を $(\mu_c)_P$, 多成分系試料の質量吸収係数を μ_c とし, Fe の K 吸収端の短波長側の Fe の質量吸収係数を $(\mu_s)_P$, 多成分系試料の質量吸収係数を μ_s とすると,

$$\mu_s = \frac{(\mu_s)_P}{(\mu_c)_P} \times \mu_c = k_s \mu_c \quad \dots\dots\dots (4)$$

となり, k_s は Fe に関して式(2) を用いて算出できる値であって, 以下に求める補正式のパラメーターとして用いられる。

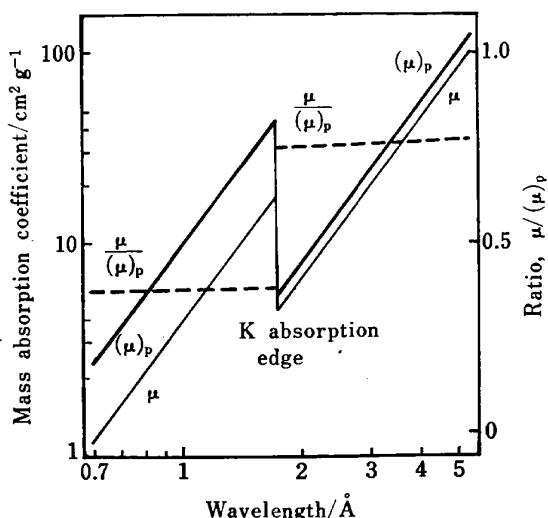


Fig. 1 Wavelength dependence of the mass absorption coefficient μ for iron phosphate, $(\mu)_P$ for pure iron and the ratio of μ to $(\mu)_P$

2.4 吸収端を超えての質量吸収係数の推定

X線吸収分析で用いられる, 吸収端における質量吸収係数の差はその元素の質量分率に比例するという関係から, K 吸収端長波長側での質量吸収係数を, Fe について $(\mu_1)_P$, 多成分系試料について μ_1 とすると,

$$\mu_s - \mu_1 = \{(\mu_s)_P - (\mu_1)_P\} W_i = (\Delta\mu)_P W_i \quad \dots\dots\dots (5)$$

が得られる。ここで, $(\Delta\mu)_P$ は Fe の K 吸収端における Fe の質量吸収係数の差であり, 補正式のパラメーターとなる。この関係を用いて, XRF 波長における多成分系試料の質量吸収係数 μ_f を求めるには, XRF 波長における Fe の質量吸収係数 $(\mu_f)_P$ を用い, K 吸収端の長波長側にも 2.3 の関係を適用し, 式(4) を式(5) に代入して整理すると

$$\mu_f = \frac{(\mu_f)_P}{(\mu_1)_P} \times \mu_1 = k_f \times \{k_s \mu_c - (\Delta\mu)_P W_i\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

が得られる。ここで, k_f はパラメーターである。

2.5 XRF 強度と有効質量吸収係数

X線管球を用いた通常の XRF 分析装置では, 連続X線に固有X線が重複したX線が試料中の各元素を励起し, 蛍光X線が発生する。この連続X線と固有X線による励起を単色X線励起と見なすことが可能なX線の波長を有効波長 λ_e とする。この波長における Fe の質量吸収係数を $(\mu_e)_P$, 多成分系試料の質量吸収係数を μ_e , Fe の XRF 強度を $(I_f)_P$, 多成分系試料の XRF 強度を I_f とすると, 単色X線励起と同様に次式が成り立つ⁶⁾。

$$I_f \left\{ \mu_e + \frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_2} \times \mu_f \right\} = (I_f)_P \left\{ (\mu_e)_P + \frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_2} (\mu_f)_P \right\} W_i \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで, ϕ_1 は試料面に対する入射 X 線の入射角で, ϕ_2 は蛍光X線の取り出し角である。この式の { } 内をそれぞれ, μ^* , $(\mu^*)_P$ で表し, それぞれを有効質量吸収係数と名付ける。又, $\sin \phi_1 / \sin \phi_2$ を A と置き, 装置定数と定義する。

2.6 吸収補正式の導出

有効波長における Fe の質量吸収係数 $(\mu_e)_P$ と多成分系試料の μ_e に 2.3 の関係を適用してパラメーター k_e を次式で定義する。

$$\mu_e = \frac{(\mu_e)_P}{(\mu_c)_P} \times \mu_c = k_e \mu_c \quad \dots\dots\dots (8)$$

式(6)の μ_f と式(8)の μ_e を式(7)に代入し、 $I_f/(I_f)_P$ を R_f と置き、 W_i について整理すると、次式が得られる。

$$W_i = \frac{(k_e + Ak_s k_f) \mu_c}{(\mu^*)_P / R_f + Ak_f (\Delta\mu)_P} \dots\dots\dots (9)$$

この式中の k_s , k_f , $(\mu^*)_P$, $(\Delta\mu)_P$ は純元素、すなわちFeを用いて式(2)により算出でき、 k_e は有効波長が推定できれば、同様に算出できる。 A は装置の幾何学的構造から決定できるので、測定値としては μ_e を求めるためのコンプトン散乱線強度 I_C とXRF強度 I_f が必要になる。

2.7 有効波長の推定

有効波長は管球の種類、印加電圧、測定元素の種類、試料の組成などにより変化するが、その濃度による変化は比較的小さい⁶⁾。そこで、代表的な試料を標準に選び、式(7)を満足する有効波長を実験的に推定する。

3 実 験

3.1 試料調整

測定に使用した試料は市販の試薬と鉄分を加えた粘土試料であり、Table 1に示す。それぞれ、5g程度をめのう乳鉢で粉碎し、直径3cmのアルミニウムリングを用いて 10^3 kg/cm^2 の圧力で約3mm程度の厚みに加圧成型した。粘土試料は成型が困難であったので、デンプンを3~6%加え加圧成型した。Table 1中の粘土の質量分率はデンプンを加えた後の値である。

Table 1 Iron compounds used in this work

Sample No.	Compound	Formula	Mass fraction of Fe
1	Iron(II, III) oxide	Fe_3O_4	0.724
S1	Iron(III) oxide	Fe_2O_3	0.699
2	Iron(II) sulfide	FeS	0.635
S2	Iron(II) phosphate 8water	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.334
3	Iron(II) fumarate	$\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4$	0.329
4	Iron(II) sulfate 7water	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.201
5	Tris(acetylacetonate) iron(III)	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$	0.158
6	Ammonium iron(II) sulfate 6water	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.142
7	Ammonium iron(III) oxalate 3water	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.131
8	Clay		0.067
9	Clay		0.040
10	Clay		0.027

3.2 装 置

XRF分析装置にはPhilips PW 1540を使用し、モリブデン管球を45 kV, 10 mAで用い、トパーズを分光結晶にしてFe K_α 線, Mo K_α コンプトン散乱線を測定した。検出器にはシンチレーション計数管を用い、空气中で測定した。Fe K_α 線は 91.3° 、バックグラウンドとして 95.0° コンプトン散乱線は 31.64° をそれぞれ40秒間3回計数し、計数率を求めた。

4 結果と考察

4.1 コンプトン散乱線強度による質量吸収係数の推定

酸化鉄(III)とリン酸鉄(II)を標準に、それぞれの質量吸収係数の逆数 $1/\mu_c$ とコンプトン散乱線強度 I_C を求めた結果、 $(1/29.92, 195.9)$ と $(1/16.09, 362.7)$ の関係が得られたので、この2点を用いて検量線を引き、それぞれの試料のコンプトン散乱波長における質量吸収係数を求めた。その結果はTable 3に付記する。なお、信頼できる試料が多く得られる場合には標準を増やしたほうが良いと思われる。

4.2 有効波長

4.2.1 装置定数 Fig. 2に示す配置において、管球からの一次X線は試料に ϕ_1 の角度で入射し、 ϕ_2 の角度で散乱するから、コンプトン散乱角 ϕ は ϕ_1 と ϕ_2 の和になる。コンプトン散乱線とトムソン散乱線のゴニオメーター上の回折角をそれぞれ、 $2\theta_C$, $2\theta_R$ とすると、それらの関係は次式で表される。

$$2d \sin \theta_C - 2d \sin \theta_R = 0.02426(1 - \cos \phi) \dots\dots\dots (10)$$

この θ_C 及び θ_R を実測して ϕ を求め、 ϕ_2 をゴニオメーターの分光結晶の水平位置における 2θ より読み取れば、 ϕ_1 は ϕ と ϕ_2 の差として求められる。このようにして得た ϕ_1 と ϕ_2 を用い、装置定数 A は $\sin \phi_1 / \sin \phi_2$ として求めた。

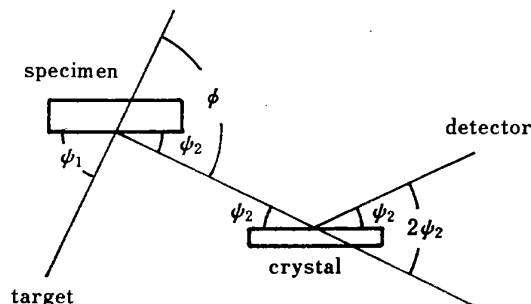


Fig. 2 Instrumental geometry

コンプトン散乱線とトムソン散乱線の 2θ 角度はそれぞれ 31.64° , 30.50° であったので, 分光結晶トパーズの回折面の面間隔 d と $\text{Mo K}\alpha$ の波長から計算した値 30.38° との差 0.12° を考慮し, コンプトン散乱線の 2θ を補正し, 31.52° とした. これらの値から式(10)を用いてコンプトン散乱角 ϕ を求めると 94.12° となった. 分光結晶が水平に位置するときの 2θ は 68° であったので, ϕ_1 は 34° となり, ϕ_2 は 60.12° , 装置定数 A は 1.551 となった.

4.2.2 有効波長 代表的な化合物を2種類用意し, XRF 強度 I_{f1} 及び I_{f2} を測定した. 一方, それぞれについて, $\text{Fe K}\alpha$ 線に対する質量吸収係数 μ_{f1} 及び μ_{f2} と波長 λ における質量吸収係数 μ_1 及び μ_2 を化合物の組成をもとに式(2), (3) から計算して求め, μ_1^* と μ_2^* を $\mu_1 + A\mu_{f1}$ 及び $\mu_2 + A\mu_{f2}$ として計算した. これらの値から, $I_{f1}\mu_1^*$ と $I_{f2}\mu_2^*$ を求め, それぞれの質量分率 W_1 及び W_2 を用いて点 $(W_1, I_{f1}\mu_1^*)$, $(W_2, I_{f2}\mu_2^*)$ を通る直線を作成した. この直線はそれぞれの波長について求められるので, 質量分率が0の試料では原点を通ることを考慮し, 原点を通る直線が得られた波長 λ を有効波長 λ_0 とした.

酸化鉄(III) とリン酸鉄(II) の XRF 強度 I_{f1} と I_{f2} は 10347 cps , 6430 cps であった. 一方, 質量分率 W_1 と W_2 は 0.6995 , 0.3340 である. これらの化合物について, $I_{f1}\mu_1^*$ と $I_{f2}\mu_2^*$ を計算し, それぞれの波長で2点 $(W_1, I_{f1}\mu_1^*)$ と $(W_2, I_{f2}\mu_2^*)$ を直線で結ぶと, Fig. 3 で示すように波長によって変化する傾斜 a と切片 b を持つ式,

$$I_{f1}\mu_1^* = aW_1 + b \quad \dots\dots\dots (11)$$

が得られた. 切片 b が0になる波長は 1.0 \AA であった

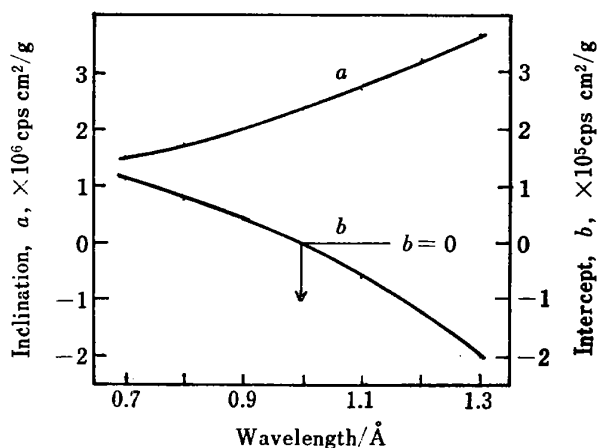


Fig. 3 Wavelength dependence of inclination a and intercept b in Eq. (11)

ので 1.0 \AA を有効波長とした.

なお, 純鉄の XRF 強度を見積もるために, 1.0 \AA における式(11)の傾斜 a を Fe の有効質量吸収係数 $(\mu^*)_P$ で除した値を求め, 11262 cps を得た.

4.2.3 補正式中のパラメーター Fe についてコンプトン散乱線波長 0.737 \AA , 有効波長 1.0 \AA , K 吸収端 1.743 \AA , XRF 波長 1.937 \AA における質量吸収係数を式(2)により算出して, 式(9)中のパラメーターを求めた結果を Table 2 に示す.

Table 2 Parameters in the equation (9)

Parameter		Value
k_e	$(\mu_e)_P/(\mu_C)_P$	2.277
k_s	$(\mu_s)_P/(\mu_C)_P$	10.318
k_f	$(\mu_f)_P/(\mu_1)_P$	1.334
$(\mu^*)_P$	$(\mu_e)_P + A(\mu_f)_P$	$206.59 \text{ cm}^2/\text{g}$
$(\Delta\mu)_P$	$(\mu_s)_P - (\mu_1)_P$	$380.65 \text{ cm}^2/\text{g}$
A	$\sin \phi_1 / \sin \phi_2$	1.551
$(I_f)_P$		11262 cps

4.3 補正式による定量結果

Table 1 に示した試料に式(1) 及び (9) を適用して得られた結果を Fig. 4 に示す. 図には XRF 強度の測定値を合わせて記したが, いずれもよく補正されていることが分かる. 最大誤差は絶対誤差で 2.1% , 相対誤差で 10.7% であった.

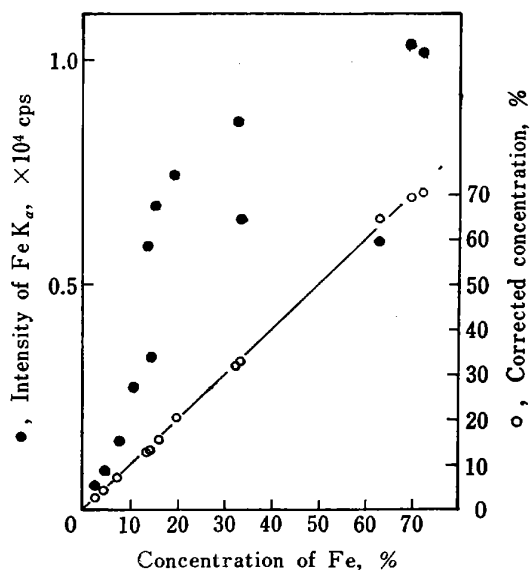


Fig. 4 Determination results of Fe concentration

4.4 誤差とその要因

誤差の要因には理論式の導出に関するものと, 測定に関するものがある.

Table 3 Observed values and errors

Sample No.	I_c , cps	$\mu_c/\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$			Corrected concn., %	Total errors, %	
		Obsd.	Calcd. ^{a) 7)}	I_f , cps		Absolute	Relative
1	193.7	30.26	30.90	10124	70.3±1.5 ^{b)}	-2.1	-2.9
2	176.6	33.22	31.01	5925	65.0±1.6	+1.4	+2.2
3	408.6	14.27	14.61	8694	32.0±0.5	-0.9	-2.7
4	525.8	11.08	10.84	4794	20.6±0.3	+0.5	+2.5
5	795.8	7.31	7.40	6757	15.3±0.2	-0.6	-3.8
6	700.2	8.31	8.91	3384	13.3±0.2	-0.9	-6.3
7	880.5	6.61	6.60	5858	13.2±0.2	+0.1	+0.8
8	789.2	7.37		1523	7.5±0.1	-0.8	-10.7
9	946.6	6.15		835	4.1±0.1	+0.1	+2.4
10	1005.2	5.79		551	2.7±0.1	±0.0	±0.0

a)	Fe	H	C	O	N	S	P
c_i	95.8	0.34	1.35	3.8	2.21	27.0	22.5
n_i	2.72	1.13	2.84	2.82	2.83	2.76	2.77

b) statistical error

4.4.1 理論式の導出に起因する誤差 式(9)に使用したパラメーターの中で、 k_e , k_s , k_f は質量吸収係数の波長依存性が、被験試料と測定元素に関してほぼ同様の挙動をとるとする仮定のもとに算出されている。しかし、厳密には元素間で質量吸収係数の波長依存性が異なっている。そのために、H, C, O を共存元素とする試料と、S を共存元素とする試料では、純鉄の質量吸収係数の波長依存性に関連して若干異なった変化を示す。又、有効波長の設定においても、共存元素の種類により、一次X線の試料内での吸収の状態が異なるために、分布が異なってくることが原因して、厳密には単一の有効波長を定めることができない。

4.4.2 測定誤差 コンプトン散乱線強度と XRF 強度の測定で生ずる誤差は、前者の計数率が 194~1005 cps に対して、後者の計数率は 551~10347 cps であり、X線計数における誤差は計数値の平方根に比例するから、相対誤差としては前者によるもののほうが大きくなる。以上の誤差の要因を定量的に分析することは困難であるので、全体的な結果についての誤差を Table 3 に示す。コンプトン散乱線強度から質量吸収係数を推定する段階での相対誤差は式(9)で μ_c が積の形で作用するために質量分率に相対誤差としてそのまま加算されてくる。コンプトン散乱線強度は XRF 強度に比較して弱く、結果として長時間測定により誤差を小さく抑える必要が生じる。

文 献

- 1) S. D. Rasberry, K. F. J. Heinrich : *Anal. Chem.*, **46**, 81 (1974).
- 2) T. Shiraiwa, N. Fujino : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, 866 (1966).

- 3) J. W. Criss, L. S. Birks : *Anal. Chem.*, **40**, 1080 (1968).
- 4) G. Andermann, J. W. Kemp : *Anal. Chem.*, **30**, 1306 (1958).
- 5) R. C. Reynolds : *Am. Mineral.*, **48**, 1133 (1963).
- 6) R. Tertian, F. Claisse : "Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis", p. 260, 88, 91 (1982), (Heyden, London).
- 7) K. F. J. Heinrich : "The Electron Microprobe", Edited by A. McKinley, A. Heinrich, A. Wittry, p. 296 (1966), (Wiley, New York).
- 8) J. Hower : *Am. Mineral.*, **44**, 19 (1959).

☆

XRF determination of iron with absorption correction using Compton scattering. Takuji Ue, Masahiro KATAOKA, Masanao KATO and Eiichi ASADA (Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 440)

An absorption correction formula for XRF by using Compton scattering was developed based on the following principles: the intensity of Compton scattering is linearly related to the reciprocal of mass absorption coefficient; the difference of the mass absorption coefficients between the longer and the shorter wavelength sides of the absorption edge is proportional to the concentration of the analyte; the product of the effective mass absorption coefficient and the fluorescence intensity is also proportional to the concentration of the analyte; the ratio of mass absorption coefficients of the sample to those of the analyte at each side of the absorption edge of the analyte is almost constant. An instrumental geometrical factor and an equivalent wavelength were obtained experimentally. All of the other factors were calculated with the mass absorption coefficients of Fe. The concentration of Fe was determined by using Compton intensity of Mo K_{α} and fluorescent X-ray intensity of Fe K_{α} . This formula may be applicable to the determination of the heaviest element in lighter elements matrix. With the con-

ventional fundamental parameter method, Fe concentration in a sample containing such element as hydrogen, carbon or oxygen could not be determined. The present equation is applicable over all concentration ranges with the absolute error of 3%.

(Received June 18, 1988)

Keyword phrases

Fe determination; XRF; correction equation; light element matrices; Compton scattering.