

# けい光X線分析における試料ホルダーの寸法

藤 井 雄 二 郎\*

On the Size of Sample Holders in X-ray Fluorescence Analysis

Yujirō FUJII

## Abstract

Experimental studies to reduce the amount of potassium dichromate sample for X-ray fluorescent spectrography have been made on acryl sample holders with varying depth or diameter. No change in the  $Cr-K\alpha$  intensity with holders deeper than 0.1mm is noted, which is highly larger than the calculated critical thickness of the potassium dichromate sample. Sample holders of 0.96mm in depth give the reproducible  $Cr-K\alpha$  intensity ratio, regardless of their opening area exposing to the exciting X-ray beam. With the sample holders of 0.22mm in depth, an available diameter must exceed 24mm to minimize the effect of the  $Cr-K\alpha$  intensity reduction, as well as the variations of sample weight by packing on the holders. Size of the sample holder properly employed may be useful in X-ray fluorescence analysis. The least amount for potassium dichromate thus was found to be 0.15g in this study.

## 1. 緒 言

けい光X線分析における試料は普通 10g あるいはそれ以上を必要とされている。研究室における試験産物の迅速かつ非破壊分析にはさらに少量の試料で分析しうることが望ましい。分析試料をどの程度まで減少できるかを調べるため、試料を充てんするホルダーの深さあるいは直径の異なるものを準備し、重クロム酸カリウム粉末を均一に充てんし、そのけい光X線強度を測定し、試料ホルダーの寸法による影響について検討した。

## 2. 実験試料、装置および方法

### 2.1 試 料

試料として組成の安定した化学的化合物として重クロム酸カリウムを用いた。まず、重クロム酸カリウムを乾燥後、石川式攪拌らいかい機で70分間粉碎し、最大粒径を $10\mu$ 以下とした。粉碎試料のけい光X線定性分析の結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 からわかるように、管球のタングステンターゲットから発生する特性X線とクロムに関する特性X線を除けば、重元素の不

純物を含まない。

### 2.2 試料ホルダー

試料ホルダーは厚さ 6 mm のアクリル板を素材とし、機械加工して作成した。アクリル板のけい光X線定性分析の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 からアクリル板は分析線に影響を与える重元素を含まず、クロムのけい光X線分析における試料ホルダーに用いることがわかった。けい光X線に対する試料厚さの影響を調べるため、直径40mmの一定とし、Table 1 に示すように深さ 0.053~0.95mm に及ぶ7種の試料ホルダーを作成した。また、試料に対する一次X線照射面積の影響を調べるため、深さを 0.22mm あるいは 0.96 mm の一定とし、Table 2 に示すように直径 12.2~40.5mm の10種ずつの試料ホルダーを作成した。これらの試料ホルダー内の試料の上面が平滑に均一になるよう、スライドガラスを用いて手動により充てんした。

### 2.3 測定装置および方法

けい光X線分析装置は理学電機工業株式会社製 GF-S 1 型で D-3 F 高圧発生装置、KG-4 分光装置および ECP-1 B 計数記録装置から成っている。 $Cr-K\alpha$  線測定の標準試料はアルミニウムリングを用いて重クロム

\* 山口大学工学部資源工学教室

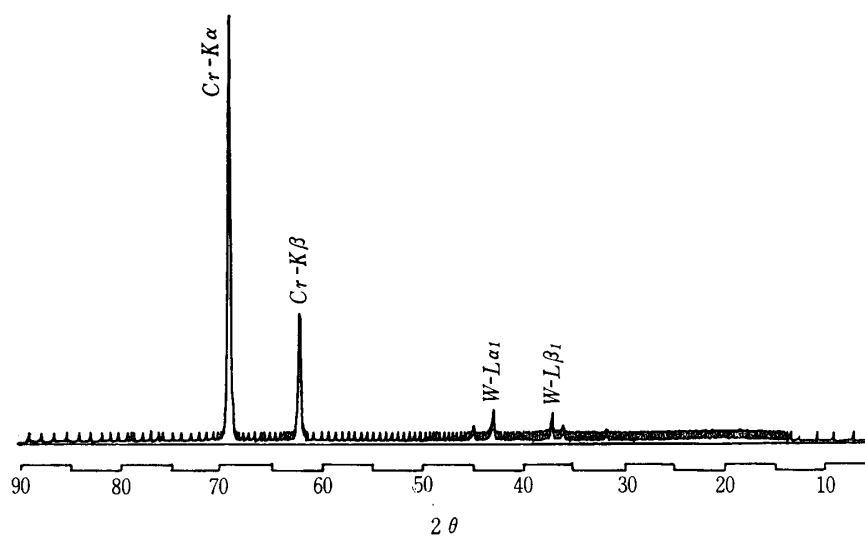


Fig. 1 Characteristic X-ray spectra of potassium dichromate

Voltage : 30kVp

Current : 20mA

Ratemeter : 256

Time constant : 1

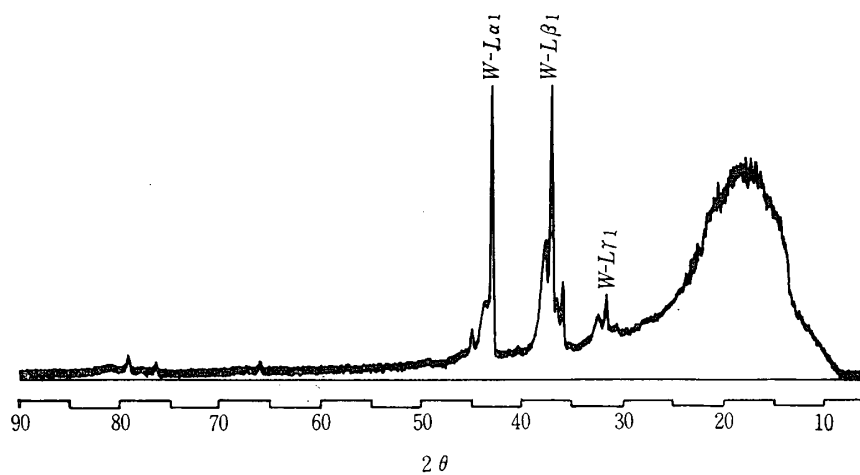


Fig. 2 Characteristic X-ray spectra of acryl plate

Voltage : 50kVp

Current : 5mA

Ratemeter : 64

Time constant : 1

Table 1 Sample holders with varying depth

Holder Number	Depth (mm)	Volume (cm <sup>3</sup> )
10	0.053	0.067
11	0.10	0.129
12	0.21	0.262
13	0.30	0.376
14	0.40	0.503
15	0.50	0.632
16	0.95	1.146

Table 2 Sample holders with varying diameter

Holder Number	Depth (mm)	Diameter (mm)	Opening Area (cm <sup>2</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> )
20	0.96	12.2	1.17	0.112
21		17.1	2.30	0.220
22		21.0	3.46	0.335
23		24.1	4.56	0.445
24		27.0	5.72	0.545
25		30.0	7.07	0.683
26		32.0	8.29	0.796
27		34.0	9.07	0.865
28		36.1	10.23	0.995
29	40.4	11.33	1.207	
30	0.22	12.2	1.17	0.025
31		17.1	2.30	0.051
32		21.0	3.46	0.078
33		24.1	4.56	0.110
34		27.0	5.72	0.133
35		29.8	6.97	0.151
36		32.0	8.12	0.167
37		34.1	9.13	0.210
38		36.3	10.34	0.226
39		40.5	11.33	0.267

Table 3 Experimental conditions

Spectrum		Cr-K $\alpha$
High power unit	{ Voltage	50kVp
	{ Current	5mA
Analyzing unit	{ 2 $\theta$	69.34°
	{ Crystal	LiF
	{ X-ray path	Air S.C.
Pulse height analyzer	{ Gain { Coarse	32
	{ Fine	67.5
	{ Base line	5
Counting unit	{ Registor	64
	{ Counting time	1min
	{ Multiplier	1

酸カリウム粉末12gを加圧成型した。Cr-K $\alpha$ 線の強度測定は、Table 3に示した条件で、定時法により1分間の計数値を3回求め、これらの平均値の標準試料の平均計数値に対する強度比をもって示した。なお、Cr-K $\alpha$ 線はFig. 1に見られるように、よい対称性を示しているため特にバックグラウンドの補正を行なわなかった。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 試料厚さの影響

けい光X線強度比に及ぼす試料厚さの影響を調べるため、直径40mm すなわち一次X線照射面積を11.33 cm<sup>2</sup>の一定とし、Table 1に示した試料ホルダーに5回充てんをくりかえしたとき、平均Cr-K $\alpha$ 線強度比の変化をFig. 3に示す。Fig. 3から0.053から0.95 mmまで、試料厚さが変化してもCr-K $\alpha$ 線の強度比はほとんど変化しない。しかし、同図に併せて示したように、試料の充てんのくりかえしによる強度比のバラツキの割合、すなわち、変動係数<sup>1)</sup>は0.1mm以上の試料厚さではほぼ0.5%であるが、厚さ0.053mmの試料では1.17%と大きく、けい光X線強度比のバラツキが大きかった。

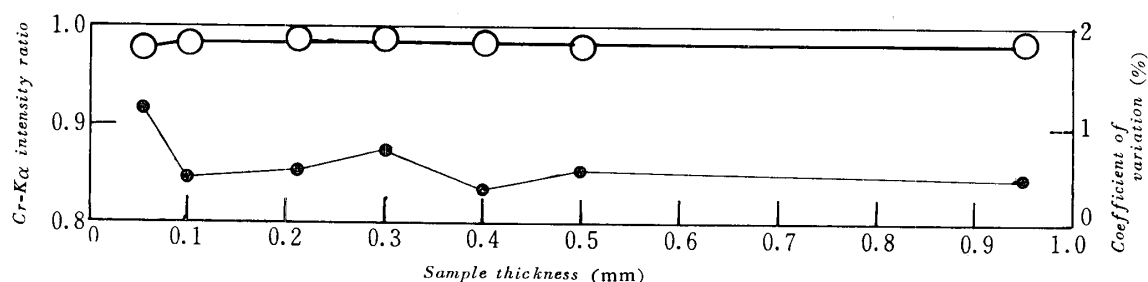


Fig. 3 Effect of variations in sample thickness on Cr-K $\alpha$  intensity ratio (sample diameter : 40mm)

- Cr-K $\alpha$  intensity ratio
- Coefficient of variation

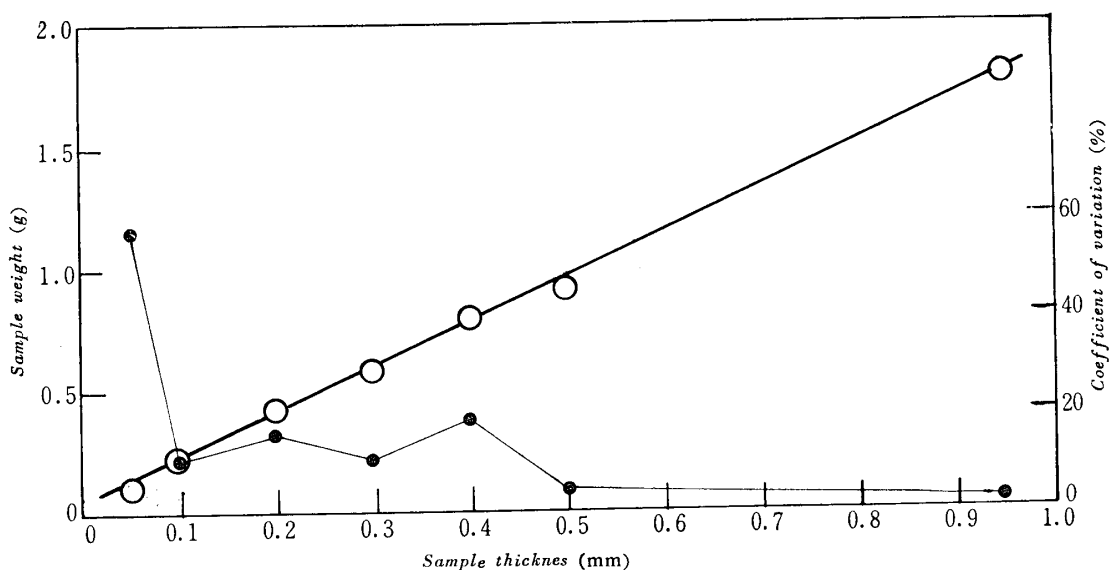


Fig. 4 Sample weight as a function of sample thickness  
(sample diameter : 40mm)

- Sample weight
- Coefficient of variation

つぎに、5回試料の充てんをくりかえしたとき、試料厚さによる平均重量の変化をFig. 4に示す。Fig. 4から充てんに必要な試料重量は、試料厚さに比例して増加する。同図に併せて示したように、5回の試料重量間のバラツキの割合、すなわち試料重量の変動係数は0.1mm以上の試料厚さでは約20%以下であるが、0.053mmの場合は58%と異常に大きく、試料重量のバラツキが特に大きい。Fig. 3における強度比の変動係数の大きかった原因は、この試料重量の不同にもとづくものと思われる。

けい光X線分析において、試料厚さが十分厚い場合の99%に相当するけい光X線強度を与える試料厚さを限界厚さ<sup>2)</sup>といわれている。Cr-K $\alpha$ 線およびCr-K $\beta$ 線を励起する一次X線としてCr-K $\alpha$ 線の吸収端波長<sup>3)</sup>をとり、クロム酸カリウムを構成する元素による質量吸収係数をTable 4に示す。Table 4の各元素の質量吸収係数から、一次X線およびCr-K $\alpha$ 線による重クロム酸カリウムの吸収係数を求めると、 $\mu_1=307$ および $\mu_2=153\text{cm}^2/\text{g}$ をうる。本実験に用いた装置の試

Table 4 Mass absorption coefficient of elements  
( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

Spectrum	Wave length ( $\text{\AA}$ )	Element		
		O	K	Cr
Cr	Primary	27.1	318	600
	K $\alpha$	36.6	417	79.8

料に対する一次X線の入射角 $\theta_1$ とけい光X線の取出し角 $\theta_2$ は、それぞれ $28^\circ$ および $30^\circ$ であり、総括質量吸収係数<sup>4)</sup>  $a$ を $a=\mu_1\text{cosec } \theta_1+\mu_2\text{cosec } \theta_2$ の式で求めると $960\text{cm}^2/\text{g}$ となり、限界厚さを求めると $0.036\text{mm}$ となる。理論上この限界厚さ以上の試料ではけい光X線強度比の低下は十分厚い試料のときの1%以内にとどまるはずであるが、Fig. 3の結果では試料厚さ約0.05mmにおいてすでに大きなバラツキが現われている。本実験では手動によって試料を試料ホルダーに充てんしたため、不均一な厚さの試料となったもので、手動による充てんの限界を示すものである。

### 3.2 試料面積の影響

けい光X線強度比に及ぼす一次X線の照射面積、すなわち試料上面の面積の影響を調べるため、Table 2に示したように一定の深さで種々の直径の試料ホルダーを用い、5回充てんをくりかえした。試料厚さ0.96mmの場合、試料面積とCr-K $\alpha$ 線強度比との関係をFig. 5に、試料重量との関係をFig. 6に示す。Fig. 5において、Cr-K $\alpha$ 線強度比は試料面積とともに増加し、 $8\text{cm}^2$ 以上の面積では0.95以上のほぼ一定の強度比となり、 $2\text{cm}^2$ 以上の面積では充てんのくりかえしによる強度比のバラツキは約1%である。この場合の試料重量はFig. 6から約0.3gとなる。Fig. 6においてももちろん試料重量は試料面積に比例して増すが、いずれの場合も試料重量のバラツキは6%以下であることから、試料面積 $2\text{cm}^2$ 以上でかつ十分な深さのこれら

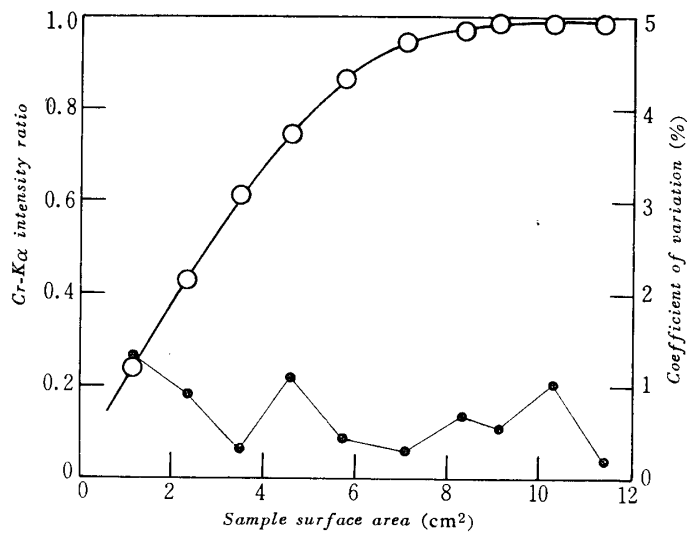


Fig. 5 Effect of variations in sample surface area on Cr-Kα intensity ratio (sample depth : 0.96mm)

- Cr-Kα intensity ratio
- Coefficient of variation

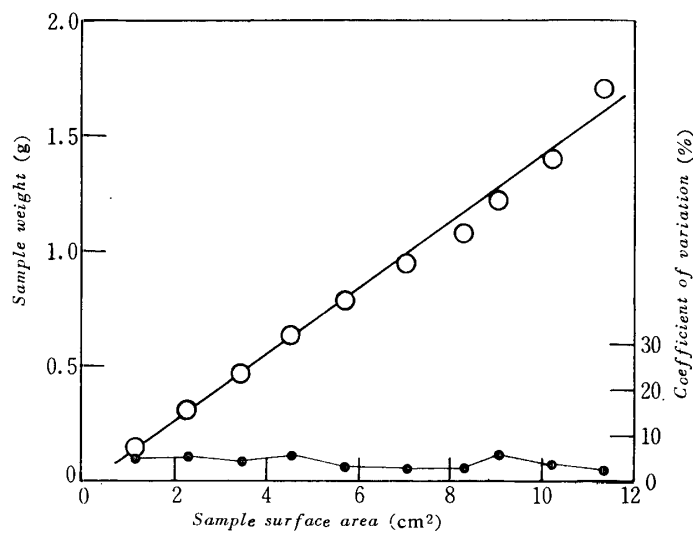


Fig. 6 Sample weight as a function of surface area (sample depth : 0.96mm)

- Sample weight
- Coefficient of variation

試料ホルダーについては、試料面積が小さくなるためのけい光X線強度比の低下はあっても、手動充電によるバラツキは少ないことがわかった。

試料厚さ0.22mmの試料ホルダーの場合、試料面積とCr-Kα線強度比との関係をFig. 7に、試料重量との関係をFig. 8に示す。Fig. 7におけるCr-Kα線強度比の変化はFig. 5の結果と全く一致し、3.1で得ら

れたように試料厚さ0.22mmと0.96mmによる差は認められない。しかし、充電のくりかえしによるCr-Kα線強度比のバラツキは、試料面積4cm<sup>2</sup>以下では増大し、このバラツキを1%以下に保つには、試料面積4.56cm<sup>2</sup>以下を要し、Cr-Kα線強度比は約0.75に低下する。また、Fig. 8から試料重量は約0.15g以上を要することがわかった。

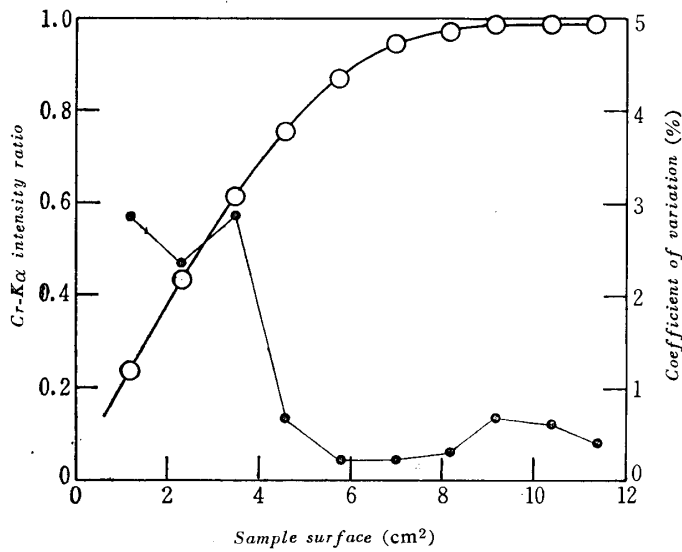


Fig. 7 Effect of variations in sample surface area on Cr-K $\alpha$  intensity ratio (sample depth : 0.22mm)

- Cr-K $\alpha$  intensity ratio
- Coefficient of variation

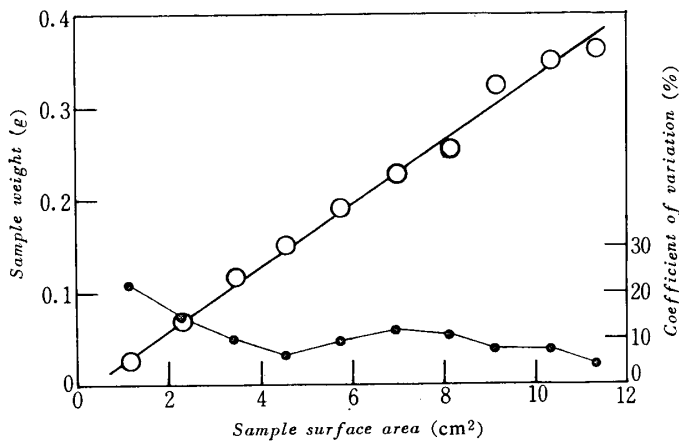


Fig. 8 Sample weight as a function of surface area (sample depth : 0.22mm)

- Sample weight
- Coefficient of variation

#### 4. 結 言

けい光X線分析における試料を減少させる下限を明らかにするため、深さと直径の異なるアクリル製試料ホルダーを作成し、重クロム酸カリウムを手動により充てんし、Cr-K $\alpha$ 線強度比に及ぼす試料寸法の影響を調べた。結果を要約するとつぎのようである。

(1) 試料の直径を40mmの一定とし厚さを変えた場合、試料の厚さ0.1mm以上におけるCr-K $\alpha$ 線強度比は一定で、変動係数1%以下で測定しうる。理論上の限界厚さよりも厚い実際の試料において手動充てんの影響が現われる。

(2) 試料厚さ0.96mmでは、充てんのくりかえしによる重量およびCr-K $\alpha$ 線の変動は少なく、試料面積の減少による強度の低下はあっても再現性のある分析ができる。

(3) 試料厚さ0.22mmの場合、試料重量とX線強度比の変動からみて、試料面積4cm<sup>2</sup>以上すなわち直径24.1mm以上の試料ホルダーが実用しうる下限と考えられ、重クロム酸カリウムの重量0.15g、Cr-K $\alpha$ 線強度比0.75を得た。

本研究を行なうにあたり協力された安永吉太郎工学士に感謝する。

#### 参 考 文 献

- 1) 石川 馨, 藤森利美, 久米 均: 化学者および化学技術者のための統計的方法, 東京化学同人 (1966) p.10
- 2) I. Adler: X-Ray Emission Spectrography in Geology, Elsevier Pub. Co. (1966) p. 111
- 3) 浅田栄一, 貴家勉夫, 大野勝美: X線分析, 基礎分析化学講座24, 共立出版 (1968) p.12
- 4) 桃木弘三, 内川 浩: X線工業分析法, 機器分析実験法講座5, オーム社 (1965) p. 12

(昭和44年12月15日受理)