

けい光X線分析における Beattie 補正の応用*

城 温 三**・藤 井 雄二郎**

Application of the Beattie Calibration to the Ternary Compound System

Onzō JYō and Yūjiro FUJII

Abstract

A general correction formula for matrix effects on X-ray fluorescent intensities for multi-component compound systems was derived by using the empirical parameters that express absorption-enhancement effects in X-ray fluorescence analysis as had been introduced by Beattie and Brissey for alloy steel systems. Six parameters were evaluated from the intensity measurements of Mg-K α , Cd-K α or Ba-L α line on the mixtures in the binary compound systems composed of chemical grade magnesium borate, cadmium sulfide or barium oxide.

Contents of individual compounds in 13 unknown mixed samples in the ternary magnesium borate-cadmium sulfide-barium oxide system were calculated by solving the derived simultaneous equations, together with the data on the intensity ratios of the unknown samples. In nearly all cases calibrated values were within 5% of the theoretical values with average deviations being 1.76% for magnesium borate, 0.85% for cadmium sulfide and 1.87% for barium oxide. The results suggest that this calibration method for the absorption or enhancement effects in X-ray fluorescence analysis may be applicable to multi-component mineral systems.

1. 緒 言

けい光X線分析におけるけい光X線強度は試料の単位体積中に含まれる分析元素の原子数に比例するが、定量成分の含有量が等しい場合でも、定量成分以外の成分、すなわちマトリックスを構成する成分元素の種類およびその組成により目的とする定量元素のけい光X線強度は励起あるいは吸収作用¹⁾²⁾を受ける。これらの影響を通常マトリックス効果と総称され、けい光X線分析の本質的な弱点の一つで、けい光X線分析を行なうとき必然的に付随するものであるから、各種の補正法³⁾が提出されてきた。Beattie と Brissey は二元系合金試料から求めた新しいパラメーターを用いる補正式を提案したが、理論的な取扱いの困難な各種鉱物から成る多元系鉱物試料に将来応用する一過程として、化学的化合物の混合系について Beattie らと同様な補正が適用されるかどうかを明らかにするため、ホウ酸マグネシウム、硫化カドミニウムおよび酸化バリウムから成る三元化合物系に適用し、実験的な検討を加えた。

2. マトリックス効果の補正式

2.1 Beattie-Brissey の補正式

H. J. Beattie と R. M. Brissey⁴⁾ はけい光X線強度と含有量との関係についての一般式として

$$-(R_a - 1)W_a + \sum_{l \neq a} A_{al} W_l = 0 \quad (1)$$

を与えた。ここに、 R_a は a 元素の純粋試料からのけい光X線強度 I_{aa} と未知試料中の a 元素のけい光X線強度 I_{as} との比 (I_{aa}/I_{as}) である。 W_a と W_b はそれぞれ未知試料中の a 成分の重量%と b 成分の重量%で、 A_{ab} は試料中の b 元素が a 元素のけい光X線強度に及ぼす吸収あるいは励起効果に関するパラメーターである。二元系合金においては $W_b = 1 - W_a$ なる関係があり、(1)式は

$$A_{ab} = W_a / (1 - W_a) \times (R_a - 1) \quad (2)$$

と書くことができる。かれらは二元系合金試料について、(2)式によって A_{ab} を求めた。また、同様に a 元素による b 元素の吸収あるいは励起効果に関するパラメーターを A_{ba} とし

$$A_{ba} = W_b / (1 - W_b) \times (R_b - 1)$$

から求めた。Beattie らは Cr, Fe, Ni, Mo の各二元系合金試料についてそれぞれパラメーターを求め、

* 昭和45年1月14日 日本鉱業会関西支部研究業績発表講演会において一部発表

** 資源工学科

Cr-Fe-Ni 合金あるいは Cr-Fe-Ni-Mo 合金のけい光 X線強度比を補正し、化学分析値とよく一致するけい光 X線分析値を得た。

2.2 化合物混合系に対する補正式の応用

いま 2 種の化合物 MN と PQ から成る二元化合物混合系について(2)式を形式的に適用すると

$$A_{MN-PQ} = W_{MN} / (1 - W_{MN}) \times (R_{MN} - 1)$$

をうる。ここに、 A_{MN-PQ} は混合試料中の PQ が MN に及ぼす効果に関するパラメーター、 W_{MN} は混合試料中の化合物 MN の重量%、 R_{MN} は MN なる化合物のけい光 X線強度比を表わす。しかし、けい光 X線分析は原理的に元素分析であるから R_{MN} は求められない。実測から求めうるものは R_M 、すなわち純粋な化合物 MN 中の M 元素のけい光 X線強度 $I_{M(MN)}$ と MN-PQ 混合試料中の M 元素のけい光 X線強度 $I_{M(MN-PQ)}$ との比である。また、純粋な化合物 MN 中の M なる元素の割合は化合物の組成が決まれば一定の値となるから、MN と PQ の混合物中に含まれる化合物 MN に対する M 元素の割合も、PQ との混合割合のいかんにかかわらず一定であるから、 $R_{MN} = R_M$ と考えられる。さらに、化合物 MN 中の N なる元素もまた M 元素のけい光 X線強度に対してはマトリックスとして作用することは明らかであるが、MN なる化合物中の M 元素と N 元素の比は、MN が純粋であっても混合物中であっても変わらず、M 元素のけい光 X線強度に対する N 元素のマトリックス効果は単に化合物 MN の含有量に比例するはずである。化合物 MN の含有量は、二元化合物系の場合、PQ の含有量でも示しうるから、N 元素のマトリックス効果をも含めた PQ の M 元素に及ぼす吸収あるいは励起効果に関するパラメーターを A_{M-PQ} と表わすことができる。すなわち、

$$A_{M-PQ} = W_{MN} / (1 - W_{MN}) \times (R_M - 1)$$

をうる。ここに、 R_M は M 元素を含む純化合物 MN からの M 元素のけい光 X線強度と二元化合物試料 MN-PQ からの M 元素のけい光 X線強度との比であって

$$R_M = I_{M(MN)} / I_{M(MN-PQ)}$$

で示される。したがって、一般に多元化合物混合系においては(1)式の代りに

$$-(R_M - 1) W_{MN} + \sum A_{M-PQ} W_{PQ} = 0 \quad (3)$$

なる関係が導かれる。また、二元化合物系については

$$-(R_M - 1) W_{MN} + A_{M-PQ} (1 - W_{MN}) = 0$$

となるので、M 元素のけい光 X線強度に対する PQ に関するパラメーター A_{M-PQ} は

$$A_{M-PQ} = (R_M - 1) / (1 / W_{MN} - 1) \quad (4)$$

によって求めることができる。

他方、Beattie らは(1)式において、けい光 X線強度

比 R_a を標準試料と未知試料の強度比として求めているが、通常のけい光 X線分析においては標準試料に対する未知試料の強度比 R_a' を用いるから、 R_a' は R_a と逆数の関係になる。本実験における測定値は通常の R_a' を採用したので(4)式はしたがって、

$$A_{M-PQ} = (1 / R_M' - 1) / (1 / W_{MN} - 1) \quad (5)$$

と表わされる。

次に、(3)式を $Mg_3B_4O_9$ -CdS-BaO 三元化合物系に適用すれば、

$$-(R_{Mg} - 1) W_{Mg_3B_4O_9} + A_{Mg-CdS} W_{CdS} + A_{Mg-BaO} W_{BaO} = 0 \quad \dots\dots(6)$$

$$A_{Cd-Mg_3B_4O_9} W_{Mg_3B_4O_9} - (R_{Cd} - 1) W_{CdS} + A_{Cd-BaO} W_{BaO} = 0 \quad \dots\dots(7)$$

$$A_{Ba-Mg_3B_4O_9} W_{Mg_3B_4O_9} + A_{Ba-CdS} W_{CdS} - (R_{Ba} - 1) W_{BaO} = 0 \quad \dots\dots(8)$$

となり、CdS による Mg の吸収あるいは励起に関するパラメーター A_{Mg-CdS} 、BaO による Mg の吸収あるいは励起に関するパラメーター A_{Mg-BaO} 、 $Mg_3B_4O_9$ による Cd の吸収あるいは励起に関するパラメーター $A_{Cd-Mg_3B_4O_9}$ 、BaO による Cd の吸収あるいは励起に関するパラメーター A_{Cd-BaO} 、 $Mg_3B_4O_9$ による Ba の吸収あるいは励起に関するパラメーター $A_{Ba-Mg_3B_4O_9}$ 、および CdS による Ba の吸収あるいは励起に関するパラメーター A_{Ba-CdS} の 6 個のパラメーターをそれぞれ二元化合物系について求めておけば、三元化合物系の未知試料について、けい光 X線強度比 R_{Mg} 、 R_{Cd} および R_{Ba} の値がわかれば、(6)~(8)式の三元連立方程式の解を求めることにより、 $Mg_3B_4O_9$ 、CdS および BaO の重量%、すなわち $W_{Mg_3B_4O_9}$ 、 W_{CdS} および W_{BaO} をそれぞれ算出する。

一方、Beattie ら⁴⁾ も合金系について指摘しているように、三元化合物系について

$$W_{Mg_3B_4O_9} + W_{CdS} + W_{BaO} = 1 \quad (9)$$

なる関係があるので、未知数よりも方程式の数が 1 つ多くなる。(6)~(9)式の 4 つの方程式中任意の 3 つの式から解が 9 とおり求まることになるが、ここでは(6)~(8)式を用いて解いた。まず、(6)式から

$$-(R_{Mg} - 1) \times W_{Mg_3B_4O_9} / W_{CdS} + A_{Mg-BaO} \times W_{BaO} / W_{CdS} = -A_{Mg-CdS} \quad \dots\dots(10)$$

また、(8)式から

$$A_{Ba-Mg_3B_4O_9} \times W_{Mg_3B_4O_9} / W_{CdS} - (R_{Ba} - 1) \times W_{BaO} / W_{CdS} = -A_{Ba-CdS} \quad \dots\dots(11)$$

をうる。(10)式と(11)式は二元一次連立方程式であるか

ら、行列式で解くときの分母を k とすれば、

$$k \times W_{Mg_3B_4O_9} / W_{CdS} = \begin{vmatrix} -A_{Mg-CdS} & A_{Mg-BaO} \\ -A_{Ba-CdS} & -(R_{Ba}-1) \end{vmatrix}$$

$$= A_{Mg-CdS}(R_{Ba}-1) + A_{Ba-CdS}A_{Mg-BaO} \dots \dots (12)$$

および

$$k \times W_{BaO} / W_{CdS} = \begin{vmatrix} -(R_{Mg}-1) & -A_{Mg-CdS} \\ A_{Ba-Mg_3B_4O_9} & -A_{Ba-CdS} \end{vmatrix}$$

$$= A_{Ba-CdS}(R_{Mg}-1) + A_{Ba-Mg_3B_4O_9}A_{Mg-CdS} \dots \dots (13)$$

をうる。また、(7)式から

$$A_{Cd-Mg_3B_4O_9} \times k W_{Mg_3B_4O_9} / W_{CdS} + A_{Cd-BaO} \times k W_{BaO} / W_{CdS} = (R_{Cd}-1)k \quad (14)$$

となるので、(14)式に(12)式および(13)式の関係を代入すると、

$$k = -A_{Cd-Mg_3B_4O_9} \{ A_{Mg-CdS}(R_{Ba}-1) + A_{Ba-CdS}A_{Mg-BaO} \} / (1-R_{Cd}) - A_{Cd-BaO} \{ A_{Ba-CdS}(R_{Mg}-1) + A_{Ba-Mg_3B_4O_9}A_{Mg-CdS} \} / (1-R_{Cd}) \quad (15)$$

となる。すなわち、(15)式において 6 つのパラメータ、 $A_{Cd-Mg_3B_4O_9}$ 、 $A_{Ba-Mg_3B_4O_9}$ 、 A_{Mg-CdS} 、 A_{Ba-CdS} 、 A_{Mg-BaO} および A_{Cd-BaO} をあらかじめ求めておけば、 R_{Mg} 、 R_{Cd} および R_{Ba} を未知試料について測定することにより、 k を求めることができる。 k が求めれば $W_{Mg_3B_4O_9}$ 、 W_{CdS} および W_{BaO} を求めることができる。

3. 実験試料、装置および測定方法

三元化合物系の試料を作成するにあたり、化学的に純粋なホウ酸マグネシウム ($3MgO \cdot 2B_2O_3$) ($Mg_3B_4O_9$ と略記)、硫化カドミウム CdS および酸化バリウム BaO を使用した。これらの無機化合物は、測定元素のけい光X線特性の異なるものを選定した結果である。すなわち、けい光X線の分類による軽元素のうち原子番号の最も低い Mg と、重元素のうち Cd と Ba を選んだ。 Mg と Cd については $K\alpha$ 線の強度を計測したが、 Ba は重元素のうち $K\alpha$ 線を測定できる最末尾に位置し、最低励起電圧が $37.4kV^5)$ と高いので $L\alpha$ 線の強度を測定した。

二元化合物系試料の混合割合は Fig. 1 に示した各点に相当する試料を作成し、また、三元化合物系試料の混合割合は Fig. 2 に示したように、13種の混合割合の異なる試料を作成し実験に供した。いずれの試料も、所定の割合に純化合物を精秤し、めのう乳鉢で十

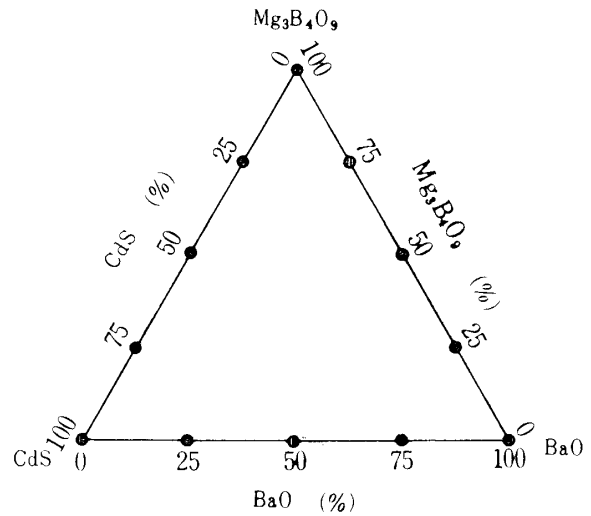


Fig. 1 Binary samples for $Mg_3B_4O_9$ - CdS - BaO system

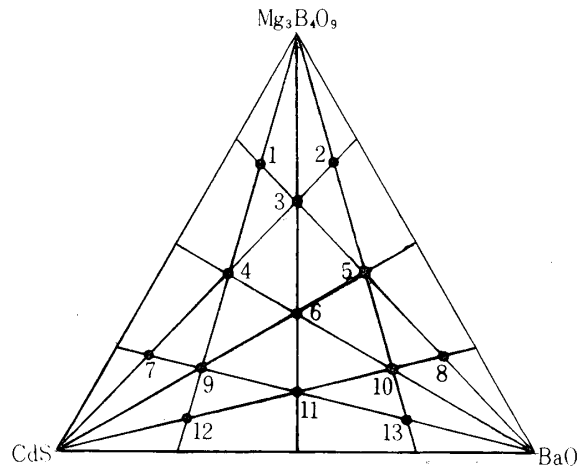


Fig. 2 Ternary samples for $Mg_3B_4O_9$ - CdS - BaO system

分に混合し、2g をとり、セルロース粉末 2g をベースとし、40mm 径の試料成型器を用い 35 t の圧力を加え成型し、プリケットとし、けい光X線強度測定に供した。

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、全波整流 高圧発生装置 D-3 F、分光装置 KG-4 および計数記録装置 ECP-1 から成り、X線管球は東芝製タンゲステン対陰極である。

けい光X線の測定条件をまとめて Table 1 に示す。いずれの測定元素の場合も、定時法によりピーク値の 2θ において 1 分間の計測を 3 回繰り返す、それらの平均値を求め、バックグラウンドにおける計数値の平均を差し引き、同様に標準試料について得た計数値との比をもってけい光X線強度比とした。標準試料には Fig. 1 および Fig. 2 の頂点に相当する純粋な化合物

Table 1 X-ray fluorescence analysis

Radiating Element		Mg-K α	Cd-K α	Ba-L α
High-Voltage Supply	Minimum Exciting Voltage (keV)	1.30	26.7	5.99
	Tube Voltage (kV)	40	35	40
	Tube Current (mA)	30	8	30
X-Ray Optics	Crystal	ADP	LiF	LiF
	X-Ray Pass	Vac.	Air	Air
	Detector	FPC	SC	SC
Pulse-height Analyzer	Gain, Coarse-Fine	64-40	16-82.5	32-12.5
	Base Line	10	5	5
	Integral/Differential	D	I	I
	Channel Width	20		
Recorder	Ratemeter	x8	x256	x64
	Counting Time (min.)	1	1	1
2 θ Angle	Peak	136.47	15.30	87.13
	Background	138.47	14.70	86.13

3つを用いた。

4. 実験結果および考察

4.1 実験結果および吸収パラメーターの算出

CdS-Mg₃B₄O₉の二元化合物系につき、一定の混合割合の試料の Cd-K α 線および Mg-K α 線の強度比を求めた結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3において、CdSにより Mg-K α 線はわずかに励起され、やや上に凸形となるが、Mg₃B₄O₉により Cd-K α 線はきわめて強く励起される。BaO-CdSの二元化合物系につき、一定の混合割合の試料の Ba-L α 線および Cd-K α 線

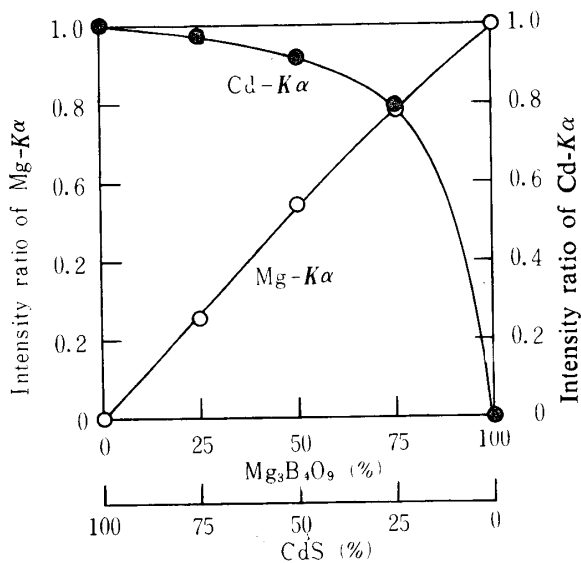


Fig. 3 Intensity ratio of Cd-K α or Mg-K α in CdS-Mg₃B₄O₉ system

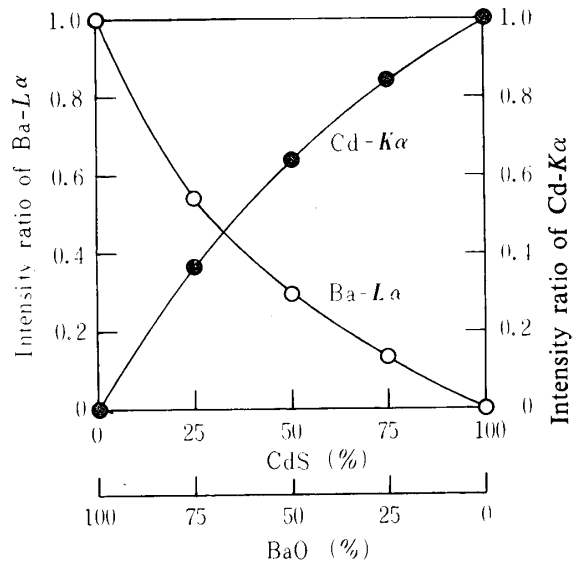


Fig. 4 Intensity ratio of Ba-L α or Cd-K α in CdS-BaO system

の強度比を求めた結果をFig. 4に示す。Fig. 4において、CdSにより Ba-L α 線は吸収され上に凹形となるが、BaOにより Cd-K α 線は励起され上に凸形となる。Mg₃B₄O₉-BaOの二元化合物系につき、一定の混合割合の試料の Mg-K α 線および Ba-L α 線の強度比を求めた結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5において、BaOにより Mg-K α 線は励起され、また Mg₃B₄O₉により Ba-L α 線も励起され、ともに上に凸形となる。

Fig. 3~Fig. 5のけい光線強度比を用い(5)式によって $A_{Cd-Mg_3B_4O_9}$, A_{Mg-CdS} , A_{Ba-CdS} , A_{Cd-BaO} ,

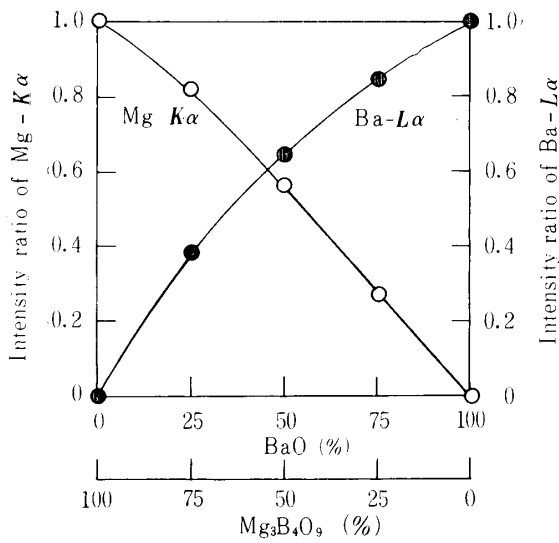


Fig. 5 Intensity ratio of Mg-Kα or Ba-Lα in Mg₃B₄O₉-BaO system

A_{Mg-BaO} および $A_{Ba-Mg_3B_4O_9}$ の各補正パラメーターをそれぞれ最少二乗法によって算出した結果を Table 2 に示した. Table 2 の補正パラメーターと Fig. 3 ~ Fig. 5 の各曲線とを対比すると, 励起すなわち上に凸形の場合には補正パラメーターが 1 より小さく, 吸収すなわち上に凹形の場合には補正パラメーターが 1 より大となり, 励起あるいは吸収の大きさの程度は補正パラメーターの値が 1 からはずれる程度で示されることがわかる.

Table 2 Absorption parameter

Radiating Element	Absorbing Compound		
	Mg ₃ B ₄ O ₉	CdS	BaO
Mg	1.0000	0.9224	0.8398
Cd	0.0854	1.0000	0.5652
Ba	0.5372	2.1715	1.0000

4.2 吸収パラメーターから k の算出

Table 2 に得た吸収パラメーターの値を (6)~(8)式に代入すると

$$\begin{aligned}
 & -(R_{Mg} - 1)W_{Mg_3B_4O_9} + 0.9224W_{CdS} \\
 & \quad + 0.8398W_{BaO} = 0 \\
 & 0.0854W_{Mg_3B_4O_9} - (R_{Cd} - 1)W_{CdS} \\
 & \quad + 0.5652W_{BaO} = 0 \\
 & 0.5372W_{Mg_3B_4O_9} + 2.1715W_{CdS} \\
 & \quad - (R_{Ba} - 1)W_{BaO} = 0
 \end{aligned}$$

となる. さきの(10)式および(11)式から導かれた(12)式および(13)式は, それぞれ

$$\begin{aligned}
 k \times W_{Mg_3B_4O_9} / W_{CdS} &= \begin{vmatrix} -0.9224 & 0.8398 \\ -2.1715 & 1 - R_{Ba} \end{vmatrix} \\
 &= 0.9224R_{Ba} + 0.9011 \quad (16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 k \times W_{BaO} / W_{CdS} &= \begin{vmatrix} 1 - R_{Mg} & -0.9224 \\ 0.5372 & -2.1715 \end{vmatrix} \\
 &= 2.1715R_{Mg} - 1.6759 \quad (17)
 \end{aligned}$$

となり, (14)式は

$$\begin{aligned}
 & 0.0854 \times k W_{Mg_3B_4O_9} / W_{CdS} \\
 & \quad + 0.5652 \times k W_{BaO} / W_{CdS} = (R_{Cd} - 1)k
 \end{aligned}$$

となり, また(15)式の k の値は次のようになる.

$$\begin{aligned}
 k &= (1.2274R_{Mg} + 0.0788R_{Ba} \\
 & \quad - 0.8703) / (R_{Cd} - 1) \quad (18)
 \end{aligned}$$

Table 2 に示した 13 種の Mg₃B₄O₉-CdS-BaO 三元化合物系試料について, Mg-Kα 線, Cd-Kα 線および Ba-Lα 線の各標準試料に対する強度比 R' を求め, Table 3 の左にそれぞれ示した. これら通常のけい光X線強度比 R_a' の逆数 R_a を用い (16)~(18)式によって W_{Mg₃B₄O₉}, W_{CdS} および W_{BaO} の重量%を各試料について算出し, 計算値として Table 3 に示す.

たとえば, 試料番号 No. 2 について, R'_{Mg} = 0.7689, R'_{Cd} = 0.2732 および R'_{Ba} = 0.3305 のけい光X線強度比の値から R_{Mg} = 1/R'_{Mg} = 1.301, R_{Cd} = 1/R'_{Cd} = 3.660 および R_{Ba} = 1/R'_{Ba} = 3.025 をうる. これらの値を(16)式に代入すると k × W_{Mg₃B₄O₉} / W_{CdS} = 3.692 また, (17)式に代入すると k × W_{BaO} / W_{CdS} = 1.148 となる. さらに, (18)式から k = 0.363 をうる. これら 3 つの値から k × (W_{Mg₃B₄O₉} + W_{CdS} + W_{BaO}) / W_{CdS} = 5.203 となる. したがって, W_{Mg₃B₄O₉} = 3.692 / 5.203 × 100 = 70.96(%), W_{CdS} = 0.363 / 5.203 × 100 = 6.97(%), および W_{BaO} = 1.148 / 5.203 × 100 = 22.07(%) のように, Mg₃B₄O₉, CdS および BaO の重量%を求めることができる. 他の試料についても同様にけい光X線強度比から計算した.

Table 3 の理論値の欄に示した値は試料を作成するときの混合重量割合から求めた重量%である. 三元化合物系試料中の各化合物の重量%について計算値と理論値との差を誤差として Table 3 に併せて示したが, これらはけい光X線分析における誤差と考えられ, 13 種の試料についての平均誤差として Mg₃B₄O₉ の場合 1.76%, CdS の場合 0.85% および BaO の場合 1.87% をそれぞれ得た. 他方, 試料のけい光X線強度比が単に混合重量割合に比例するものとしたとき, すなわち Beattie らの補正を行わないとき, 各化合物の誤差の平均を求めた. この場合は Mg₃B₄O₉ 4.58%,

Table 3 X-ray fluorescence analysis for ternary compound system

Sample No.	X-Ray Fluorescence Intensity Ratio			Weight % of Mg ₃ B ₄ O ₉			Weight % of CdS			Weight % BaO		
	R' _{Mg}	R' _{Cd}	R' _{Ba}	Calc.	Theor.	Error	Calc.	Theor.	Error	Calc.	Theor.	Error
1	0.7473	0.6785	0.1028	68.80	69.23	0.43	22.63	23.08	0.45	8.57	7.69	0.88
2	0.7689	0.2732	0.3305	70.96	69.23	1.73	6.97	7.69	0.72	22.07	23.08	1.01
3	0.6755	0.5350	0.2602	59.91	60.00	0.09	19.37	20.00	0.63	20.73	20.00	0.73
4	0.4566	0.7714	0.1542	38.62	42.86	4.24	44.09	42.86	1.23	17.28	14.29	2.99
5	0.4980	0.3272	0.5052	43.55	42.86	0.69	13.60	14.29	0.69	42.86	42.86	0.00
6	0.3916	0.5805	0.3480	32.69	33.33	0.65	31.71	33.33	1.62	35.61	33.33	2.28
7	0.2578	0.9078	0.0648	20.96	23.08	2.12	69.69	69.23	0.46	9.35	7.70	1.65
8	0.2714	0.1459	0.7507	23.41	23.08	0.33	7.05	7.69	0.64	69.54	69.23	0.31
9	0.2466	0.8050	0.1792	18.94	20.00	1.06	58.75	60.00	1.25	22.32	20.00	2.32
10	0.2673	0.3490	0.5607	23.02	20.00	3.02	18.71	20.00	1.29	58.27	60.00	1.73
11	0.1469	0.6114	0.3924	11.43	14.29	2.86	42.50	42.86	0.36	46.07	42.86	3.21
12	0.0893	0.8228	0.1901	6.39	7.69	1.30	68.48	69.23	0.75	25.13	23.08	2.05
13	0.0418	0.3446	0.6737	3.36	7.69	4.33	22.26	23.23	0.97	74.38	69.23	5.15

CdS 21.67% および BaO 3.96% の値がそれぞれ得られ、三元化合物系についても Beattie らの補正が有効であることが判明した。したがって、多種類の鉱物から構成されている多元化合物系についても同様な補正方法を利用しうることが明らかになった。

5. 結 言

合金系のけい光 X 線分析に適用された Beattie と Brissey のマトリックス効果の補正式を三元化合物系に応用した一般式を導き、ホウ酸マグネシウム、硫化カドミウムまたは酸化バリウムから成る二元化合物系試料について、Mg-K α 線、Cd-K α 線あるいは Ba-La線の各強度に及ぼす各化合物の吸収あるいは励起効果に関するパラメーターを決定し、これらのパラメーターを用いて三元化合物系について成立する一次三元連立方程式の関係を導いた。次いで、三元化合物系の試料13種について、Mg-K α 、Cd-K α 線および Ba-La線の強度比を測定し、上記連立方程式の解を求めることにより各構成化合物の重量%を算出した。このようなけい光 X 線分析による計算値と化合物の混合比率か

ら決まる理論重量%との誤差の平均は、ホウ酸マグネシウムについて1.76%、硫化カドミウムについて0.85%および酸化バリウムについて1.87%を得、化合物系についても Beattie と Brissey のマトリックス効果の補正方法を適用しうることを確認した。

なお、本研究における測定に関し協力された阿倍浩人工学士ならびに高本尚棋工学士に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow and P. D. Zeman: "X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry" John Wiley, N.Y. (1966) p. 160~209
- 2) 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.146~8
- 3) 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. 155~61
- 4) H. J. Beattie and R. M. Brissey: Anal. Chem., 26, 980~3 (1954)
- 5) X線分析データ集, 理学電機図書出版社 (1965) p. 74~5

(昭和46年12月15日受理)