

蛍光 X 線分析による液体試料の迅速定量法の開発

Development of rapid quantitative analysis for liquid sample by X-ray fluorescence analysis

南相馬技術支援センター 機械加工ロボット科 吉田正尚

カラーステンレスは、三酸化クロムと硫酸を主成分とした高濃度水溶液中にステンレス材を浸漬し製造される。しかし、その液組成は、溶媒水の蒸発や補給等により常に変動があり、その変動のため生産時の色調再現が困難になることがあった。そこで本研究では、液の主成分元素であるクロムと硫黄について、現場で迅速に定量できる蛍光 X 線による液体試料分析法を提案し、その妥当性を検討した。改良した液体セルを用いて、測定元素 K α 線と銀 K α 線との強度比による検量線を作成した。その結果、分析時間 100 秒で誤差約 5 %程度の迅速定量の可能性が示唆された。

Key words: カラーステンレス、処理液管理、XRF 定量、クロム、硫黄、改良セル、銀板

1. 緒言

カラーステンレスは、ステンレス表面の厚さが光の波長程度の透明な酸化膜によって発生する光の干渉作用を発色原理¹⁾とする(図1(a))。

応募企業では、ステンレス材(SUS304)を三酸化クロムと硫酸の高濃度水溶液(以下処理液)に浸漬する INCO 法によりカラーステンレスを製造している(図1(b))²⁾。カラーステンレスでは、酸化膜の厚さを制御して目的の色調を得るが、蒸発等による処理液組成の変動が、製品品質へ影響するため、生産現場では処理液の迅速な分析が求められている。

そこで本研究では、処理液の主成分の三酸化クロムと硫酸について、エネルギー分散型蛍光エックス線分析装置(XRF-EDX)による液体試料の定量分析を試みた。

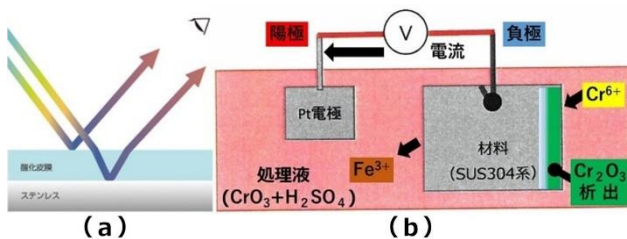


図1 色調の発現と INCO 法による製造方法

2. 実験方法

2. 1. 装置

2. 1. 1. 使用装置

装置は(株)日立ハイテックサイエンス製 EA6000VX を用いた。本装置はエネルギー分散型の蛍光エックス線分析装置(XRF-EDX)(図2)で、分析可能元素はNa~Uである。分析の際は CCD カメラで試料を目視で観察しながら試料ステージを上下左右操作し、分析箇所を決定した後、X線を照射し分析する。

2. 1. 2. 分析条件

分析は全て大気雰囲気中で行った。その時の条件は、励起電圧は 50 kV、管電流は 300 μ A、測定時間は 300 秒、コリメータは 1.2 \times 1.2mm 角、ピーキングタイムは 1.0 μ 秒とし、一次フィルタは不使用中で測定した。

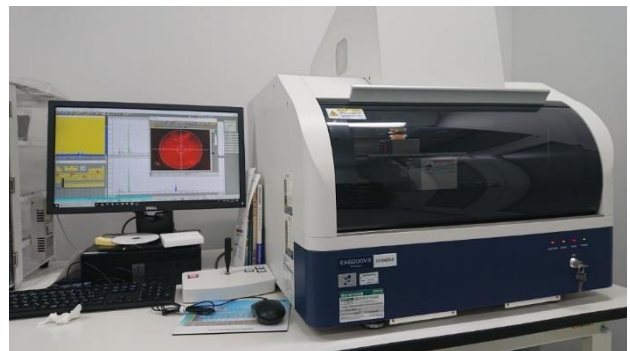


図2 日立ハイテックサイエンス製蛍光エックス線分析装置 EA6000VX

2. 1. 3. 液体セル

処理液を、市販液体セル((株)日立ハイテックサイエンス製メッキ液測定用カップ(図3(a)))に封入し測定した。この液体セルは筐体(材質PP(ポリプロピレン))と蓋から構成され、蓋の裏面には窓材にマイラーフィルム(材質PET(ポリエステル))が張られている(図3(b))。

またこの液体セルは、中央部に処理液を滴下する深さ約 2mm の凹部があり(図3(c),(d))、その凹部に数滴(約 0.2ml)滴下して測定する。本手法は分取量が少ないため廃液も少なく環境負荷も小さい。セルの試料滴下部底面には、金属板(材質 Zr(ジルコニウム))が配置されており、この金属板を外標準とすることで試料ステージの上下位置ズレ(図3(e),(f))による測定強度誤差を補正(金属板材質 Z と測定元素 A を同時に測定し、各 K α 線の強度比 A/Z (以下強度比法)を計算)した。

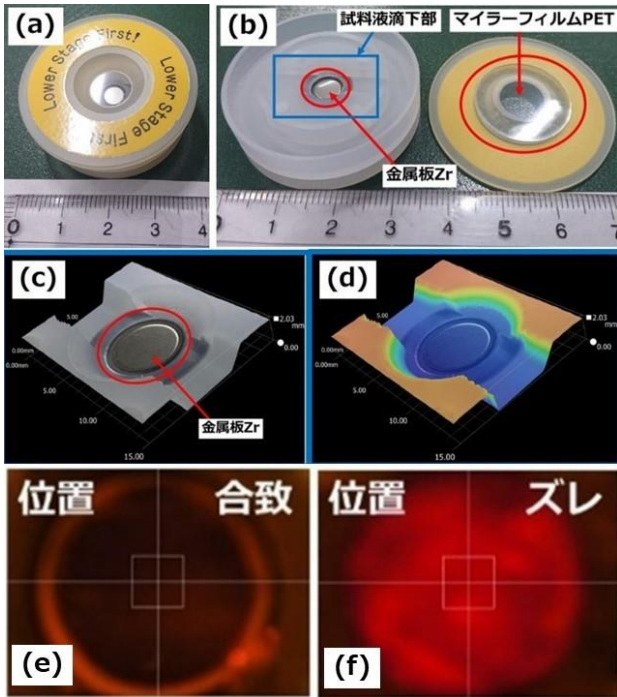


図3 液体セルの構造と測定位置合わせのズレ

2. 2. 標準液の調整

試薬は認証標準物質を使用した。INCO法の初期濃度（三酸化クロム 250g/L、硫酸 500g/L）を中心に、7点（初期濃度の±5%、±10%、±15%）標準液（STD）を調整した。初期濃度のものをSTD4とし、最も低濃度のものをSTD1、最も高濃度のものをSTD7とした。更にブランク蒸留水も加えてSTD点数は総計で8点とした。

3. 結果と考察

3. 1. 液体セル

3. 1. 1. マイラーフィルムの改良

前述の市販液体セルに処理液を封入すると（図4 (a)）、直ちにマイラーフィルムの窓材が浸食された（図4 (b)）。そこでマイラーフィルム材質を筐体と同じ材質であるPP（株）リガク製厚さ12μmに変更した（図4 (c)）。その結果、処理液に浸食されず分析が可能になった。

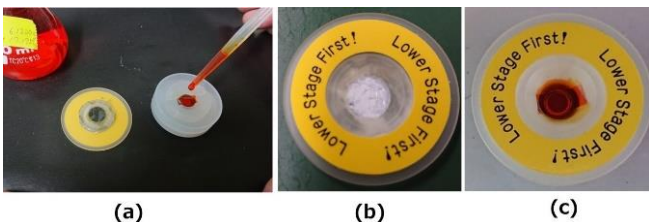


図4 処理液封入とマイラーフィルムの改良

3. 1. 2. 金属板の材質変更

市販液体セル底面の金属板材質がZrのまま分析すると処理液が低濃度（STD1）から高濃度（STD7）になるにつれ、徐々にZrKα線が液中濃度の高いクロム（Cr）に減弱され（図5 (a)）、且つ大気減弱も加わりX線強度が低下した。またZrは処理液中の硫酸を定量する際、硫酸中のSKα線（2.31KeV）とZr板から発生するZrLα線（2.04KeV）とのエネルギー値が近接する。そのためZrLα線による妨害のため硫酸の定量が困難になる懸念がある（図6 (b)上段）。

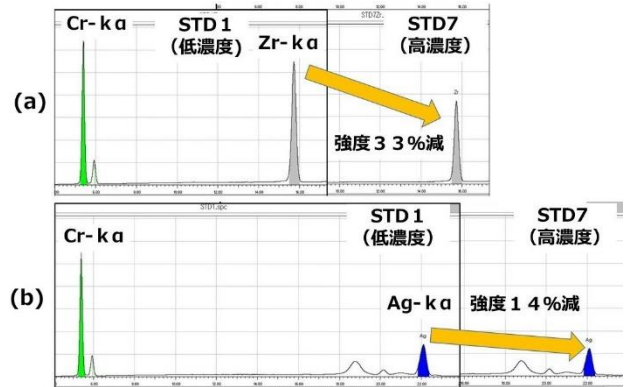


図5 処理液濃度の違いによるZr及びAgの減弱効果

そこで金属板材質をZrからAg（銀）に変更した。Agは蛍光収率がZrよりも高いため（図6 (a)）、AgKα線はZrKα線に比べ減弱されにくく（図5 (b)）検量線の直線性が改善すると期待される。またAgから発生するAgLα線はSKα線と離れているため定量に影響を受けない（図6 (b)下段）。更に安全性、材料コスト、及び金属板（外形約5mm）への易加工性の理由によりAgを選定した。

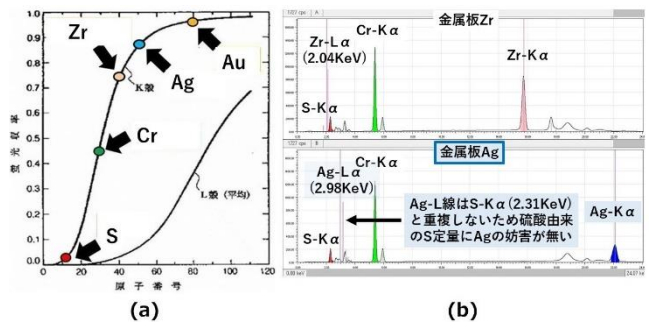


図6 各元素の蛍光収率と金属板Agの利点

3. 2. クロム分析

クロムの濃度（クロム酸換算値）とCrKα強度の関係は図7のとおり、金属板Ag、Zrどちらも検量線の直線性が悪かった。

一方、強度比法による濃度と強度比の関係（図7）は、検量線の直線性が有り、特にCrKα/AgKα強度比

の検量線の相関係数は $r = 0.998$ であった。これは検量線の直線性が良いとされる 0.995 以上³⁾ である。

3. 3. 硫黄分析

硫黄の濃度（硫酸換算値）と $SK\alpha$ 強度の関係は図8のとおり、前述のクロム分析と同様に金属板 Ag、Zr どちらも検量線の直線性が悪かった。

一方、強度比法による濃度と強度比の関係（図8）は、ある程度の検量線の直線性が有った。しかし、 $SK\alpha / AgK\alpha$ 強度比による検量線の相関係数が $r = 0.986$ であった。これは良好とされる相関係数 0.995 には満たず、硫黄の直線性は金属板 Ag、Zr のどちらも悪かった。この原因は、硫黄そのものの蛍光収率が低いこと（図6(a)）、且つ大気による $SK\alpha$ 線の減弱も加わったためと思われる。

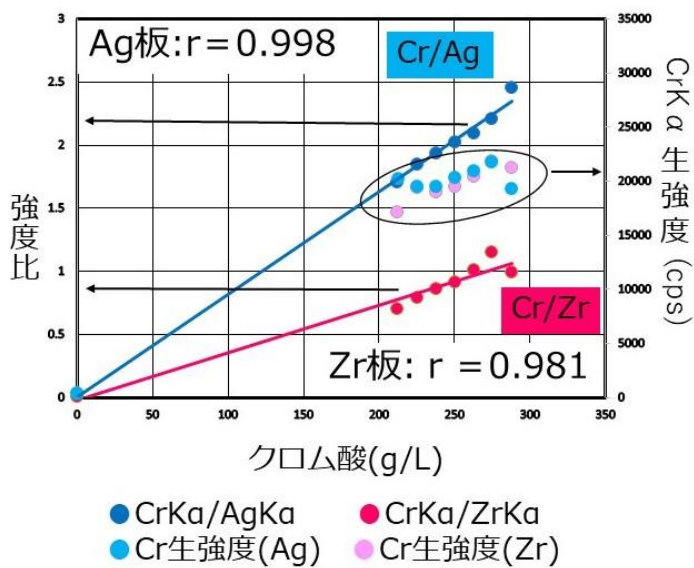


図7 クロムの濃度と蛍光 X 線強度の関係

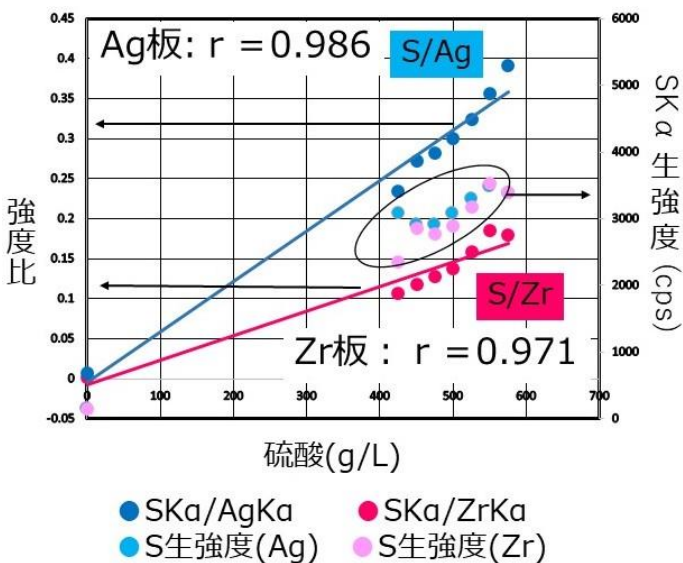


図8 硫黄の濃度と蛍光 X 線強度の関係

3. 4. 測定時間の短縮

強度比法による濃度と強度比の関係（図7、図8）について、測定時間 100 秒での妥当性を検討した。具体的には初期濃度の STD 4 を用い、同一測定者により、測定時間 100 秒及び 300 秒についてそれぞれ 10 回測定を行い、その平均を求めた（表1）。

その結果、測定時間を 300 秒から 100 秒に短縮しても誤差 5% 内の範囲であり、迅速分析としては実用的であることを確認した。

表1 10回測定結果

STD4	秤量値(g)	測定時間(秒)	平均値(g)	正確度(g) (誤差)	標準偏差	変動係数
三酸化クロム(g/L)	250.112	100	261.946	11.834 (+4.7%)	0.89	0.003
		300	248.414	1.698 (-0.7%)	0.6	0.002
硫酸(g/L)	499.696	100	510.626	10.93 (+2.2%)	2.496	0.005
		300	505.706	6.01 (+1.2%)	2.855	0.006

4. 結言

本研究では処理液中の主成分、三酸化クロムと硫酸について、改良液体セルを用いて XRF-EDX による定量可能性について検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 液体セルの窓材マイラーフィルムを PET から PP に変更し処理液からの浸食に耐えるよう改良した。
- (2) 液体セルの金属板を Zr から Ag に換え定量精度向上をはかった。
- (3) 濃度と蛍光エックス線強度比の関係の相関係数は、クロム酸は $r > 0.995$ で良好であったが、硫酸は $r = 0.986$ で良好とされる 0.995 には至らなかった。
- (4) 他方、測定時間については 300 秒から 100 秒に短縮しても定量値が誤差 5% 内であり、製造現場における迅速で実用的な定量の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 竹内武. ステンレス鋼の着色処理. 実務表面技術, 1986, Vol. 33, No11, p. 2-7.
- 2) T. E. Evans et al; Trans. Inst. Metal Finishing. 51 . 108 (1973)
- 3) 京都大学OCW. “最小二乗法”. 測定量とその取り扱い. 京都大学, https://ocw.kyoto.ac.jp/wp-content/uploads/2012/04/2012_bunsekikagaku_01.pdf, (参照 2023-3-14)