

© 1987 ISIJ

めつき浴中成分の蛍光X線分析における d_j 補正法の適用

技術報告

西坂孝一*・大坪孝至*²

Application of the d_j Matrix Effect Correction to X-ray Fluorescence Analysis of Electrolytic Plating Solutions

Koichi NISHIZAKA and Takashi OHTSUBO

Synopsis :

The d_j technique, the matrix-effect correction technique, which has been published as the JIS method for iron and steel analysis by XRF (JIS G-1256), was applied to analysis of electrolytic Zn-Fe alloy-plating solutions.

The feature of this technique is that an estimated binary calibration curve is prepared for Fe- i -component binary alloy system. The assumed calibration curve to analyze i -component can be universally applied free from any matrix effect of sample. H₂O-Metal binary solution system, however, cannot be prepared due to insolubility of metal in water.

Then, the analytical measurements have been made on a variety of H₂O-Metal-SO₄ ternary system solutions to obtain an assumed calibration curve for H₂O-Metal binary solution.

d_j values for each component coexisting in the electrolytic plating solution could be calculated by multiple regression analysis.

In an attempt to analyze Zn concentration in H₂O-Zn-Fe-K-SO₄-NH₄ multi-component solutions, the present method showed good agreement with the chemical method within 0.45 g/l (σ) over the range of 4~30 g/l Zn.

Key words : chemical analysis ; X-ray fluorescence ; plating solution, zinc alloy plating ; matrix effect correction.

1. 緒 言

金属電気めつきの工程管理の一環として、そのめつき浴のリアルタイム管理が重要な管理項目である。そのため、含有する金属成分などを迅速に分析できる方法として蛍光X線分析法が広く応用されている。蛍光X線分析法は、極めて容易に自動無人化して運転できるほどまで機器の開発がなされ、その測定精度、再現性も良好になってきている。

めつき浴中の金属成分は、数 10~数 100 g/l と濃度的には通常原子吸光法などの分析に用いられている稀薄溶液より濃厚であるため、蛍光X線分析においては含有する共存成分の影響を受け、その補正が必須である。

本検討では、JIS G 1256-1982 に鉄鋼の蛍光X線分析法として制定されている d_j 補正法を硫酸塩系 Zn-Fe

合金めつき浴中の Zn の補正分析に応用してみた。

2. 蛍光X線分析における定量補正の理論式

定量補正の理論式は、H. T. HEAL¹⁾ や J. SHERMAN²⁾ の簡便式として、一般に知られている式から導出でき、またその応用形として JIS G-1256 に採用されている補正定量式を基本にした。

鉄鋼の JIS 法は、目的成分による蛍光X線の自己吸収に関する補正項(d_i)を消去した方式をとっており、 α 係数法とこの点で異なる補正方式となつており、両者は基本的には同一の補正定量法である。通常 Fe-C_i-ΣC_j系(C_i:分析成分, C_j:共存成分)での分析成分に関する共存成分の補正係数(d_j)をあらかじめ求めておき、これを用いて補正定量する方法で分析の基準検量線(共存成分の影響を受けない検量線)は Fe-C_iの二

昭和 61 年 3 月 26 日受付 (Received Mar. 26, 1986)

* 新日本製鉄(株)分析研究センター (現: (株)日鉄テクノリサーチ) (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., Now Nippon Steel Techno-Research, Ltd., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)分析研究センター 工博 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp.)

元系をベースにしている。

水溶液系においては、この基準検量線をどう設定するかで補正式や補正係数も異なってくる。めつき溶液は、通常塩化物浴や硫酸塩浴であり、検量線を別々に設定し分析するのが一般的である。オンライン分析では、できるかぎり検量線の数減らしておくことは、分析作業上望ましい。そのため、水溶液分析において普遍的検量線で定量できる方法として、基準検量線を H_2O-C_i 系にとる方式を検討した。この方式を取れば、硫酸塩浴で SO_4 濃度変動しても、同一の検量線で補正定量ができる。

水溶液系における各成分 (i) の濃度を C_i とすると、

$$C_1 + C_2 + \dots + C_i + \dots + C_n + C_{H_2O} = 1 \quad \dots (1)$$

目的成分 (i) について、

R_i : i 成分の蛍光 X 線強度 (除くバックグラウンド)

μ_{ij} : i 成分の蛍光 X 線の j 成分による総合励起吸収係数

E_i : i 成分の蛍光 X 線強度式における比例定数

とすると、蛍光 X 線強度の一般式は、

$$R_i = \frac{1}{E_i} \cdot \frac{\mu_{ii} C_i}{\mu_{i1} C_1 + \mu_{i2} C_2 + \dots + \mu_{ii} C_i + \dots + \mu_{in} C_n + \mu_{iH_2O} C_{H_2O}} \quad \dots (2)$$

(1) 式を用いて (2) 式の C_{H_2O} を消去すると、

$$R_i = \frac{\mu_{ii}}{E_i \mu_{iH_2O}} \cdot \frac{C_i}{1 + [\mu_{i1}/\mu_{iH_2O} - 1]C_1 + \dots + [\mu_{ii}/\mu_{iH_2O} - 1]C_i + \dots + [\mu_{in}/\mu_{iH_2O} - 1]C_n} \quad \dots (3)$$

(3) 式において C_i について再整理すると、

$$\begin{aligned} [1 - R_i E_i (1 - \mu_{iH_2O}/\mu_{ii})] C_i \\ = R_i E_i (\mu_{iH_2O}/\mu_{ii}) \\ \times [1 + \sum_{j \neq i} (\mu_{ij}/\mu_{iH_2O} - 1) C_j] \end{aligned}$$

故に、

$$C_i = \frac{E_i (\mu_{iH_2O}/\mu_{ii}) R_i}{1 - E_i (1 - \mu_{iH_2O}/\mu_{ii}) R_i} \times [1 + \sum_{j \neq i} (\mu_{ij}/\mu_{iH_2O} - 1) C_j] \quad \dots (4)$$

今、

$$X_i = \frac{E_i (\mu_{iH_2O}/\mu_{ii}) R_i}{1 - E_i (1 - \mu_{iH_2O}/\mu_{ii}) R_i}$$

とおくと、 X_i は R_i についての二次形式であるので、この近似式として

$$X_i \doteq \alpha R_i^2 + \beta R_i + \gamma$$

を仮定すると、 X_i は i 成分の X 線強度 (R_i) の一次変換値としての仮定量値である。

$$C_i = X_i [1 + \sum_{j \neq i} d_j C_j] \doteq (\alpha R_i^2 + \beta R_i + \gamma) \times [1 + \sum_{j \neq i} d_j C_j] \quad \dots (5)$$

ここに、 $d_j = \mu_{ij}/\mu_{iH_2O} - 1$

今、 H_2O-i 成分二元系を考えると、 $C_j=0$ であるから、

$$C_i \doteq \alpha R_i^2 + \beta R_i + \gamma \quad \dots (6)$$

すなわち、(6) 式は、先に述べた H_2O-i 二元系の基準検量線である。この式をベースに共存成分補正係数 d_j を求めれば、水溶液系の普遍的補正定量が行える。

3. Zn の基準検量線の作成法

H_2O-i 二元系の基準検量線は直接作成することはない。例えば、 H_2O-Zn 系では、Zn の水への溶解度が小さく、任意の濃度の水溶液を作るためには、酸ないしアルカリ溶液にする必要がある。このため、二元系ではなく三元系で作製せざるを得ない。めつき浴は通常 pH 2~4 の酸性溶液であり、今回検討した浴は硫酸塩浴である。 H_2O-Zn 系基準検量線を作成するために、Table 1 の $H_2O-Zn-SO_4$ の三元系溶液を作製し、(7) 式において重回帰分析を行い、 d_{SO_4} 、 α 、 β および γ を求めてみた。

$$C_{Zn} \doteq (\alpha R_{Zn}^2 + \beta R_{Zn} + \gamma) \times (1 + d_{SO_4} C_{SO_4}) \quad \dots (7)$$

SO_4 : 47~113 g/l, Zn : 4~29 g/l の溶液における重回帰分析の結果、定数

$$\alpha \doteq 0.0139, \beta \doteq 0.3889, \gamma \doteq 0, d_{SO_4} \doteq 0.0023$$

が求められた。 $C_{SO_4}=0$ g/l の基準検量線としては、

$$X_{Zn} \doteq 0.0139 R_{Zn}^2 + 0.3889 R_{Zn} \quad \dots (8)$$

が得られた。 X_{Zn} は Zn の蛍光 X 線強度の一次変換値としての仮定量値である。 Zn の基準検量線 ($SO_4=0$ g/l) を Fig. 1 に示した。

Zn は SO_4 の濃度の影響を受け、 SO_4 が変動する実際のめつき浴においては補正を行う必要がある。

Table 1. $H_2O-Zn-SO_4$ solutions to make up the base calibration curve for Zn component.

Solution No.	Concentration (g/l)		Measured intensity of ZnK_{α} (cps)
	Zn	SO_4	
1	4.3	48	7 000
2	4.3	113	5 850
3	12.5	47	17 700
4	12.7	111	15 550
5	20.9	68	25 100
6	20.7	88	24 100
7	29.3	68	31 200
8	29.0	88	29 950

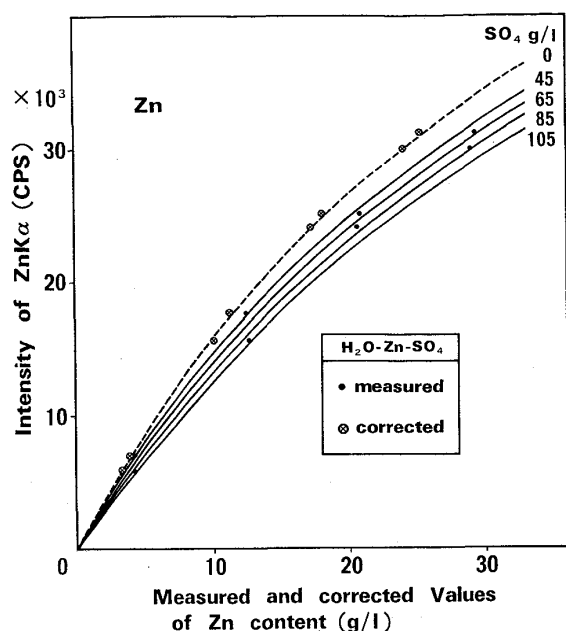


Fig. 1. Calibration curves of Zn plotted by using $\text{H}_2\text{O-Zn-SO}_4$ solutions.

Table 2. Concentration ranges of multi-component solutions.

Units: g/l				
Fe	Zn	SO_4	K	NH_4
16~24	4~27	35~105	0~11	0~18

4. Zn の補正定量式の作成

実際の Zn-Fe 合金めつき浴は ($\text{H}_2\text{O-Zn-Fe-SO}_4\text{-K-NH}_4$) の多成分であり, Zn の補正定量は, 多数試料により次式を重回帰分析して補正係数 d_j を求めることができる。

$$\left[\frac{C_{\text{Zn}}}{X_{\text{Zn}}} - 1 \right] = d_{\text{Fe}} C_{\text{Fe}} + d_{\text{K}} C_{\text{K}} + d_{\text{SO}_4} C_{\text{SO}_4} + d_{\text{NH}_4} C_{\text{NH}_4} \quad (9)$$

多成分系溶液として Table 2 の成分含有範囲の試料 27 種を作製し, 各成分の d_j を求めた。(8) 式の基準検量線を用いて得られた補正式は次式である。

$$C_{\text{Zn}} \div (0.0139R_{\text{Zn}}^2 + 0.3889R_{\text{Zn}}) \times (1 + 0.00328C_{\text{Fe}} + 0.0199C_{\text{K}} + 0.0023C_{\text{SO}_4}) \quad (10)$$

重回帰分析の結果, 成分 NH_4 は Zn に影響を及ぼさないことがわかった。

この補正前後の検量線を Fig. 2 および Fig. 3 に示した。補正後の Zn 分析の正確さは, 0.43 g/l と良好であった。

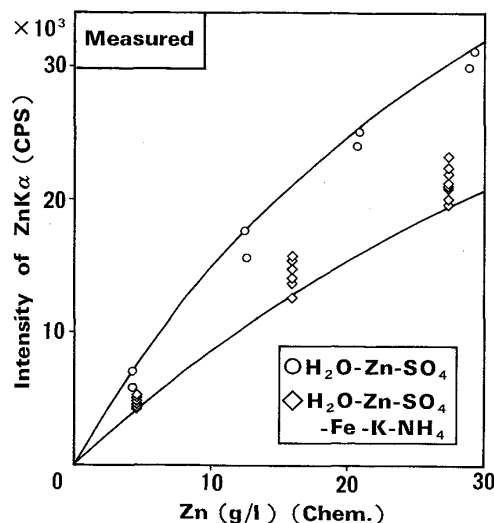


Fig. 2. Measured intensities of $\text{ZnK}\alpha$ for $\text{H}_2\text{O-Zn-SO}_4$ and $\text{H}_2\text{O-Zn-SO}_4\text{-Fe-K-NH}_4$ solutions.

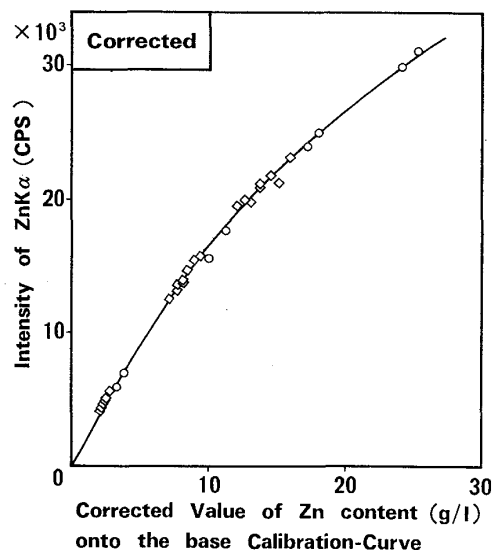


Fig. 3. Corrected calibration curve of Zn by the d_j method.

5. 考 察

鉄鋼分析に用いられている d_j 補正法について, 水溶液分析への応用の仕方について述べた。本報告は, 応用例として Zn-Fe 合金めつき浴中の Zn の補正定量の試みの記述にとどまったが, 補正定量の基本的考え方を中心にとりまとめたものである。

本報告は市販の蛍光X線分析装置を用い, 測定条件は (Wターゲット, X線管電圧: 30 kV, 電流: 5 mA, 20 s 測定) で行ったものであるが, 補正係数値はX線の検出

光学系, ターゲット, 励起条件などによつて異なつてくるため, 各装置別に標準溶液を作製し求めるべきである.

また, 水溶液系での X 線計測上の留意点としてバックグラウンドの処理があげられる. 水溶液の分析においては, 一次 X 線の散乱によつて生ずるバックグラウンドは無視できない. 特に, 含有する成分の濃度, 構成が変動する場合は, 別途バックグラウンドの除去法を組み合わせるべきである.

6. 結 言

水溶液系におけるマトリックス補正に, 鉄鋼に用いら

れている d_j 補正法を応用した.

Zn-Fe 合金めつき浴中の Zn の分析補正について試みた結果, 基準検量線としては, H_2O -Zn 二元系検量線を想定し, これをベースに補正係数を定めれば良いことが立証できた.

文 献

- 1) E. GILLAM and H. T. HEAL: J. Appl. Phys., 2 (1953), p. 353
- 2) J. SHERMAN: Spectrochim. Acta, 7 (1955), p. 283
- 3) W. K. de JONGH: X-Ray Spectrom., 2 (1973), p. 151