

蛍光X線分析法によるソーダ製品中のカリウムの定量

高 木 利 治
橋 本 勉

Determination of Trace Amounts of Potassium in Alkali Products by Fluorescent X-ray Spectrography

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto

An X-ray spectrographic method is described for the determination of potassium in trace quantities. The method is rapid requiring about 20 minutes for a complete analysis and is comparable with chemical method in accuracy. A sample to be analyzed is first grinded and pressed into a pellet.

The intensity of the fluorescent radiation from the sample, which is a function of the potassium concentration, is determined. The observations are made for operating conditions of the equipment and principal causes of deviations from proportionality.

1. まえがき

カリウムの分析法としては、過塩素酸カリウム法、塩化白金酸カリウム法、亜硝酸コバルチ、ナトリウム、カリウム法等の化学分析および蛍光分析が一般に行われている。化学法は定量範囲が広く精度の点でも優れているが前処理および測定段階で時間を要する。蛍光分析法は迅速であるが精度が悪く定量範囲が狭い欠点を持っている。迅速であること、元素のKまたはL殻電子の移動を問題とするため、元素の存在状態にほとんど無関係であり試料を非破壊のまま分析することができること、定量範囲が非常に広いこと (ppm ~ 100% まで) などの多くの特長から最近プロセスアナライザーとして蛍光X線分析法が注目されるようになった。わが国においてはまた装置の試作検討段階であり、種々の総説紹介がなされている。^{1) 2)}

報文も鉄鋼関係について報告されている程度である。³⁾ 我々は蛍光X線分析法による化成肥料あるいはカリ原料中のカリウムの定量分析実験を行ってきたがその実験の一部として本法によるカリウムの定量下限界を知るため0.01~1.0%の微量分野のカリウムの検出定量を目的として装置の測定条件、試料作成およびマトリックスの影響などについて実験を行った。

2. 実験および結果

1) 装 置

高津製作所 GX-2 型蛍光X線装置, W-管球
Philips 社製W-管球
高津ガスフローカウンター

自記精密計数装置島津GX用, コンピューター2型
島津パルスハイトアナライザーRS-4型 (PHA) 石川式攪拌播潰機 AG号

金門製作所 1ℓ 実験用ガスメートル

微量分析であるため下記の改良, および予備実験を行なう。

〔イ〕 コリメーション

微量測定の場合、バックグラウンドがあまり高すぎると誤差が大きくなりコンピューターを使用しても定量は困難になる。

Friedman & Birks⁴⁾ は特性線の強度がバックグラウンドの1/10以下の場合には検出することは事実上不可能なことを証明している。

コンピューターを用いて積分した場合でもバックグラウンドの計数値の3σ以上の強度が必要である。⁵⁾ そこで強度は少く犠牲にしてもバックグラウンドの最大の原因である試料面からのコンプトン効果, その他機械的な散乱X-線を除去することを試みた。フローカウンターの窓口に第二のソーラーズリットを取付け, スリットの種類と強度に対するバックグラウンドの比を比較検討した。

Table 1

スリット	A	B	C	無し
半 値 幅	0.35°	0.50°	0.54°	0.57°
バックグラウンド c.p.s	7	16(16)	25	85
K-Kα n=1 の強度 c.p.s バックグラウンドを 差し引いた値	34	64(2.2)	62	114

試料： H_3BO_3 中 1% K, () 内は NaCl 中 0.01%

Kの強度

励起条件：45KV-25mA TC 5秒

スリット：A：断面積：9mm×14mm

長さ 35mm

Steel plate 間隔 0.35mm

B：Aと同一スリットの Steel plate

間隔 0.7mm のスリットを使用した。

C：内径15mm 長さ25mm真鍮内に内径 2mm 厚さ0.1mm 長さ20mm の Ag 細管を40本そろしたスリット

Table I に示すように 0.01%K までは強度とバックグラウンドの比が 1：10以上になり、スリット無しの場合に比べて強度は $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{3}$ に低下したが検出感度を 7～8 倍に上げることができた。

更にスリットを取付けることにより分解能(半値幅)もよくなり、試料中に存在する鉄の二次の $K\alpha$ 線の影響を 0.1% (Fe) まで除去することが可能になった。

〔ロ〕ヘリウムガス通気

カリウムの特性線の試料面と検出器間の path による吸収をできるだけ少なくするためにヘリウムを流す。ヘリウム置換えを十分にし、かつ迅速にするため試料容器ホルダーに穿孔し排気をこの部分から行なう。末端はフローメーターに接続する。ヘリウム流量の適正值については使用装置、および目的元素によって種々報告されている。^{6) 7)}

島津の装置について行なったヘリウム流量と強度の関係を Fig. 1 に示す。試料として 0.1% K, マトリックス NaCl を使用する。

上の実験の結果よりヘリウムは測定前に多量に流出

して空気との置換えを完全にした後には 180cc/min.以上あればよい。本実験では試料取換えの際の置換速度を考慮して 250cc/min. 流す。

2) 標準試料の調製

KCl：試薬特級塩化カリウムを 110° で乾燥後、攪拌擂潰機を用いて 200 メッシュ以下に粉碎し、乾燥後シリカゲルデシケーターに保存する。

NaCl：試薬一級塩化ナトリウムを 2 回再結晶をくり返す。次に塩化カリウムの場合と同様乾燥、粉碎 (200メッシュ以下) しデシケーターに保存する。

Na_2CO_3 ：試薬特級炭酸ナトリウムを塩化ナトリウムと同様 200 メッシュ以下に乾燥粉碎保存する。

KCl を 0.01～1.00% (asK) を含む NaCl, Na_2CO_3 をそれぞれマトリックスとする試料を全量が 20g になるように調整する。秤取した試料は 100 メッシュ篩で 5 回混合した後、攪拌擂潰機で 40 分攪拌混合する。次に再び 100 メッシュ篩で 3 回混合し乾燥する。

できた乾燥試料 7g を上皿天秤で秤量し、圧力 0.77 ton/cm² でプレスして断面積 9.1cm² 厚さ 0.45cm のペレットを作成する。ペレットは吸湿しないようにデシケーターに保存し測定の前度取出す。

3) 検量線の作成

測定条件	45KV 30mA
フローカウンター	印加電圧 2100Volts
PHA条件	Width 無限大 Level Cut 零 Gain (増幅率) 4～50 (増幅利得7000)
回折結晶	石膏
分析線	K $K\alpha$ $\lambda = 3.741 \text{ \AA}$ $2\theta = 28.67^\circ$
バックグラウンド	$2\theta = 30.60^\circ$
コンピューター	Fixed Time 方式積分時間100秒

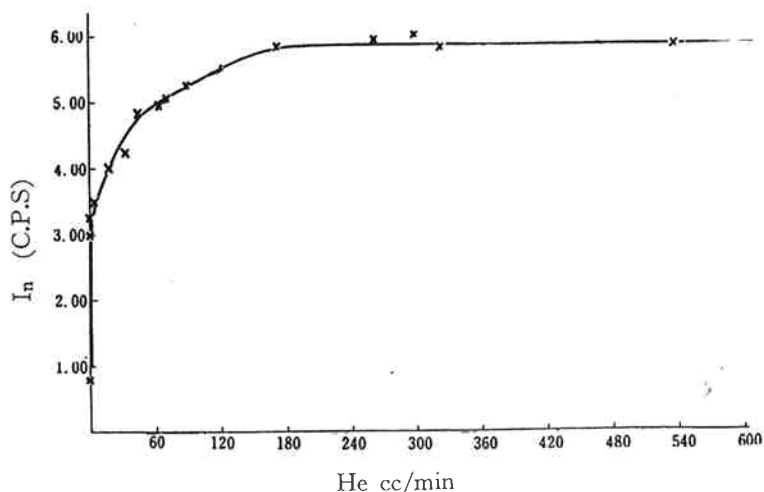


Fig. 1 ヘリウムの流量と強度の関係 (スリット A を使用)

まず純銅板を用いて Cu-K α の3次の特性線 ($2\theta = 35.62^\circ$) でゴニオメーターの角度調整を行ない次に 1%K 試料を用いてコンピューターを走査させることにより、カリウム K α 一次の分析線の角度設定を行う。バックグラウンドは、カリウム特性線の影響のないピークに最も近いところを選び散乱X線および装置の機械的条件の変動を補正する。

検量線は、ピーク、バックグラウンドにおいてそれぞれコンピューター計数を5回くり返し、バックグラウンドを差引いた強度をカリウムの濃度に対してプロットする。

$$I_n = (N_T - N_B) / 100(\text{cps}) \dots \dots \dots (1)$$

N_T : ピークにおけるコンピューターの100秒間の計数積分値

N_B : バックグラウンドにおける100秒間の積分値

Fig. 2, Fig. 3 においては NaCl, Na₂CO₃ それぞれについてカリウムを添加しない試料について I_n を測定し、カリウムの各濃度における I_n から差引いた値をプロットしている。

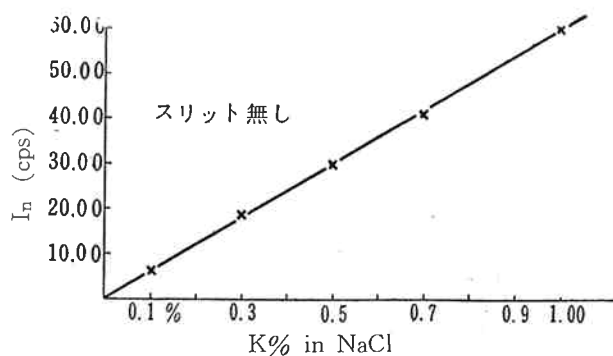


Fig. 2-C

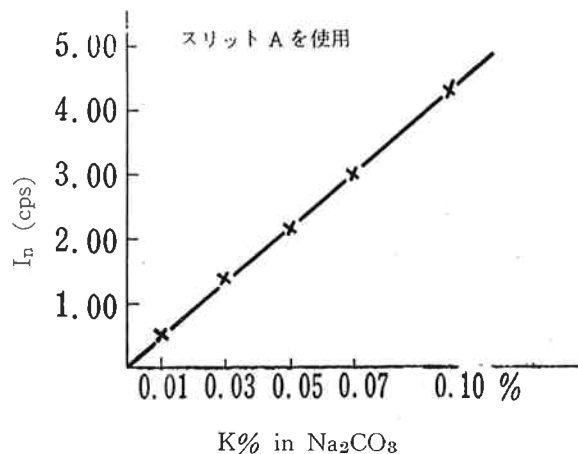


Fig. 3-A

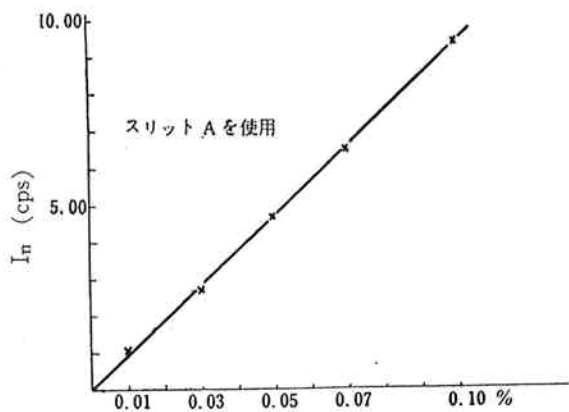


Fig. 2-A

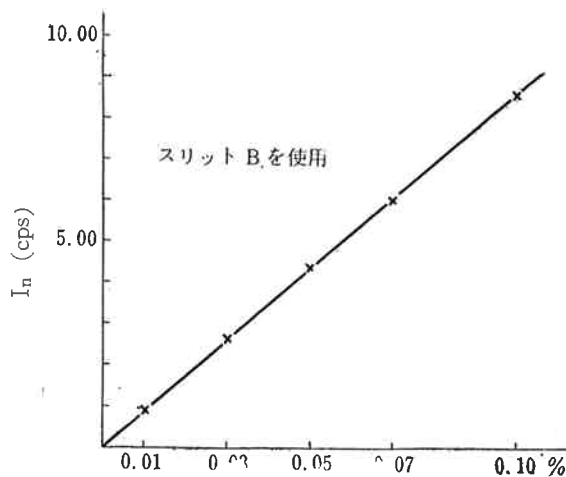


Fig. 3-B

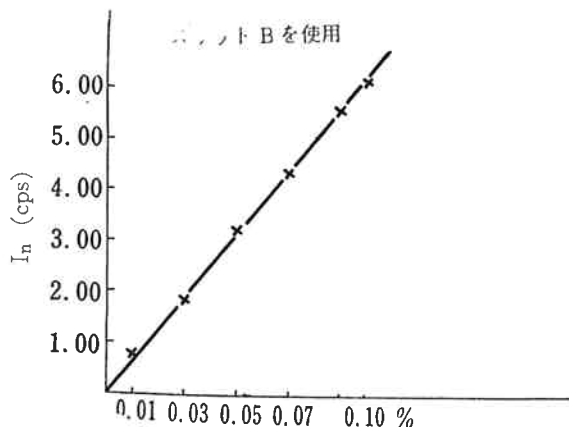


Fig. 2-B

4) 試料の分析

原料塩およびソーダ灰を攪拌搗潰機を用いて 200 メッシュ以下に粉碎し 0.77ton/cm² でプレスしてペレットを作る。次に検量線作成の場合と同じ条件でピークおよびバックグラウンドにおいてそれぞれ 100 秒間のカウント数を 5 回くり返し測定し、(1)式により強度を求める。

Table 2

試料	X線分析値	亜硝酸コバ	
		%ルト法	%
原料塩	国内白塩	0.100	0.098
	イェーメン	0.009	0.007
	オーストラリア	0.082	0.075
	タイ塩	0.061	0.058
	パキスタン塩	0.125	0.111
ソーダ灰	デンス灰粉	0.002	0.002
	≡ 粒	0.003	0.004
	ライト灰	0.003	0.002
	某社ライト灰	0.010	0.002
	〃	0.008	0.004

3. 定量実験

蛍光X線分析においては装置が安定しており測定条件を一定に保った場合誤差の主な原因はマトリックスの励起, 吸収効果, 試料の粒度, あるいは分布の均一性であるといわれている。⁸⁾

以下原料塩を資料としてこれらの問題を検討する。

Table 3 原料塩ソーダ灰の化学分析値の例

Pakistan Marine Salt		ソーダ灰	
NaCl	92.72%	Na ₂ CO ₃	99.59%
H ₂ O	4.44	NaCl	0.38
InsolH ₂ O	0.19	Fe ₂ O ₃	0.0011
T-Cl	56.51	見掛比重	0.76
SO ₄	1.34	加熱減量	0.41
Ca	0.47	水不溶	0.0040
Mg	0.13	酸不溶	0.00006
K	0.06	水分	0.28
Na	36.47	Na ₂ O	58.25
Total	99.61	NaHCO ₃	0.35
Mn	0.00036	Na ₂ SO ₄	0.039
Fe	0.0043	CaO	0.007
関係湿度	64	MgO	0.003
見掛比重	1.18	Al ₂ O ₃	0.00003

1) カルシウムによる励起効果

Table 4 に示すようにカルシウムの K α はカリウムの K 吸収端に接近している。このためカルシウムによるカリウムの特性線の励起が起る。

Table 4

元素	K α (Å)	次数	K Edge	2 θ (石膏)
K	3.741	n = 1	3.4365	28.67°
Ca	3.358	n = 1	3.0702	25.67°
Fe	3.872	n = 2	—	29.69°

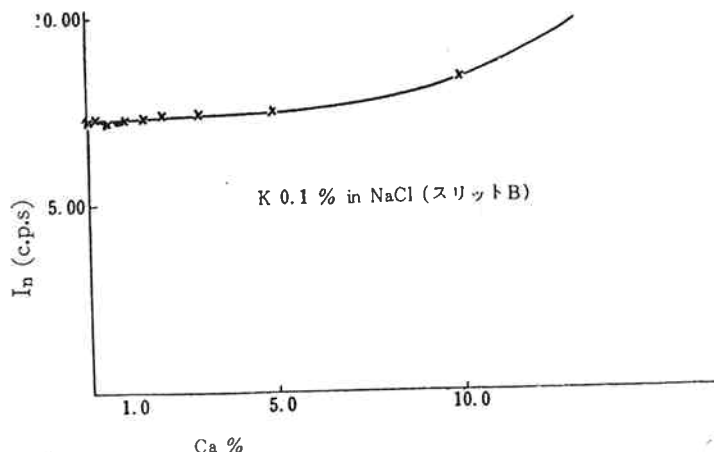


Fig. 4 カルシウム添加による励起効果

原料塩中には0.1~0.3%のカルシウムを不純物として含んでいる。Fig. 4 に示すようにこの程度のカルシウムでは励起による響影は検出されない。

2) 鉄による妨害

鉄の K α の二次の特性線は Table 4 に示すように $\lambda = 3.872\text{Å}$ $2\theta = 29.69^\circ$ でありカリウム定量の際妨害が考えられる。この種の妨害は本来パルスハイトアナライザー (PHA) によつて除去できるのであるが本実験においては、強度をできるだけ上げるために増巾率を最大にし、フローカウンターの電圧を 2100 volts まで上昇させているので PHA をノイズカットのディスクリミネーターとしてしか使用していない。し

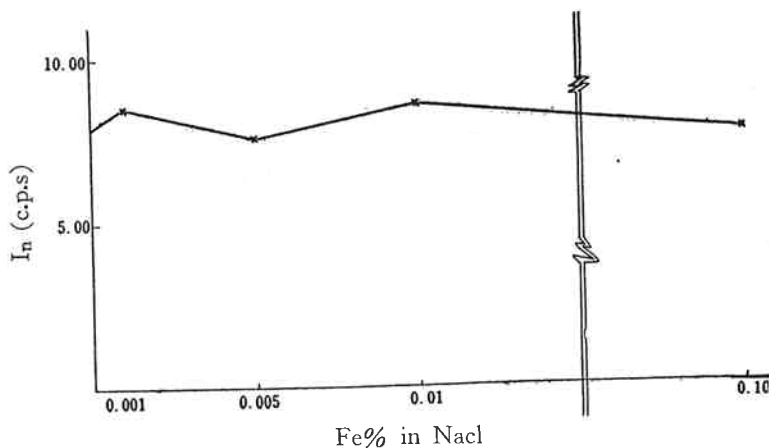


Fig. 5 Fe_{n=2} K α 線の K 定量に及ぼす影響

Fe₂(SO₄)₃ (NH₄)₂SO₄ 24H₂O
K : 0.1% in NaCl

かし第二ストリットを取付け分解能をよくしたことにより、これは十分に補われている。Fig. 5 に示すとおり 0.1% Fe まではカリウム定量値に響影はない。

この実験によって同時に硫酸塩および水分による吸収効果も無視できることがわかる。

3) 粒度による響影

特に鉱石の分析において粒度および粉碎時間の問題

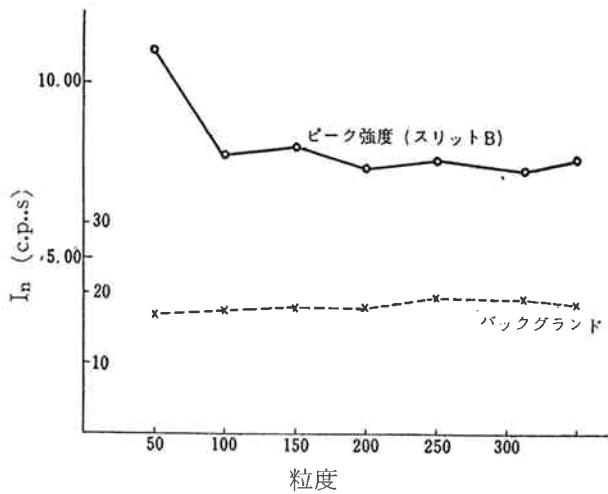


Fig. 6 粒度と強度の関係

しかしこれらの研究で扱われている点は純粋に粒度の問題でなく内部標準添加の際の分布の不均一性と関連しており合金など均一な資料では粒度の影響はないといわれている。¹²⁾ ただ試料表面があらいと試料に極部的にX線照射の不十分なところができ、またマトリックスの吸収が不規則になるために測定値のばらつきが大きくなる危険性がある。

本実験においては、試料の詰込み誤差をなくし試料表面をなめらかにするために一定量 (7 g) の試料を一定圧力 0.77 ton/cm² で成型し、粒度による影響を調べた。試料として他の不純物の少ない国内白塩を選びこれを搗潰機で粉碎し、各粒度にふるい分けた。

試料中にカリウムは均一に分布していると仮定した。結果を Fig. 6 および Table 5 に示す。

が研究され相当きびしい条件が示されている。^{10), 11)}

Table 5 粒度と定量誤差の関係

メッシュ	> 48 #		48~100#		100~150#		150~200#		200~250#		250~325#		325 > #	
	Sc	S	Sc	S	Sc	S	Sc	S	Sc	S	Sc	S	Sc	S
第 1 ※	70	85	68	87	71	71	69	49	71	93	69	124	70	130
2	75	110	69	143	69	140	70	166	70	137	67	147	69	85
3	82	92	82	106	83	75	84	128	84	77	83	72	84	120
平均	76	96	73	112	74	95	74	114	75	102	73	114	74	112

※ 各測定はそれぞれ異なった日時に行った。

$$\text{標準計数誤差 } S_c = \sqrt{\overline{N_T} + \overline{N_B}}$$

$\overline{N_T}$, $\overline{N_B}$: ピークバックグラウンドにおける100秒間計数を5回くり返した平均値

$$\text{標準偏差 } S = \sqrt{S_T^2 + S_B^2}$$

S_T ; S_B : ピークバックグラウンドにおける100秒間の計数の5回の測定値間の標準偏差

Table 5 に示すように粒度によるSの間に有意差はない。装置の安定化が理想的であると S_c とSは一致しなければならないのであるが総カウント数が少ないこと、(2000~3000c/100 sec, であり通常は少なくとも10,000 c 以上必要) PHA の増巾率および検出器の電圧を最大にしていることなどの理由から S_c に比べてSが大きくなっている。

4) 精 度

マトリックスをNaClとしカリウムを0.1%含む試料5個を標準試料調製の場合と同様にしておのおの異なった日時に調製し異なった日時に測定する。

それぞれの測定値について S_c とSの σ (変動係数) を比較し Table 6 に示す。

Table 6

1	バックランド	ピーク	2	30.60°	28.67°
	30.60°	28.67°			
	3030C	3900C		3195C	3915C
	3150	3805		3120	3995
	3215	3825		3150	3895
	3035	3805		3050	3850
	3090	3940		3130	3815
	$A_V 3104$	3855		3129	3894
	$S_B = 78C$	$S_P 76C$		$S_B = 51C$	$S_P = 69C$
	S=109			S=86	
	$S_c = 84$			$S_c = 84$	
	$\sigma = 14.5\%$			$\sigma = 11.2\%$	
	$\sigma_c = 11.1\%$			$\sigma_c = 11.0\%$	
	$I_n^* = 7.53cps$			$I_n = 7.65cps$	
	K=0.097%			K=0.102%	

I_n^* = 純 NaCl の補正をしない値

蛍光X線分析法によるソーダ製品中のカリウムの定量

3		4		5	
30.60°	28.67°	30.60°	28.67°	30.60°	28.67°
2970 C	3670 C	3290 C	4220 C	2995 C	3710 C
2775	3700	3345	4180	2900	3855
2850	3755	3240	4175	2950	3660
2860	3750	3395	4100	3005	3685
2875	3660	3380	4140	2900	3785
2866	3707	3300	4163	2948	3740
$S_B=70$	$S_P=44$	$S_B=65$	$S_P=46$	$S_B=49$	$S_P=81$
$S=83$		$S=79$		$S=95$	
$S_c=81$		$S_c=87$		$S_c=82$	
$\sigma=9.9\%$		$\sigma=9.5\%$		$\sigma=11.9\%$	
$\sigma_c=9.7\%$		$\sigma_c=10.5\%$		$\sigma_c=10.6\%$	
$I_n=8.41\text{cps}$		$I_n=8.33\text{cps}$		$I_n=7.93\text{cps}$	
$K=0.108$		$K=0.107\%$		$K=0.102\%$	

各定量値間の標準偏差

1	0.100%
2	0.102
3	0.108
4	0.107
5	0.102

$A_v = 0.103\%$

$S = 0.0056\%$

$\sigma = 5.5\%$

変動係数

$$\sigma_c = \sqrt{\overline{N_T + N_B}} / (N_T - N_B) \times 100\%$$

$$= S_c / (N_T - N_B) \times 100\%$$

$$\sigma = S \times 100 / (N_T - N_B) \% \quad \text{or} \quad S \times 100 / A_v \%$$

4. むすび

以上定量実験の結果、アルカリ工業分析分野におけるナトリウムに随伴するカリウムの去就の傾向を知る目的には精度、迅速性において十分満足すべき結果が得られた。

最後に、使用した機械整備および実験に種々協力いただいた当分析室員、相浦惇、入海鉄男両氏に深謝する。

5. 文 献

- 1) 沢田晶雄：最新の分析化学第8集，P.100
- 2) 後，高木，麻奥：窯業協会誌 Vol. 12 (1960)
- 3) 桃木弘三：工業化学雑誌 64, 98 (1961)
- 4) Friedman H., and Birks, L.S. Rev. Sci. Intr., 19, 323 (1948)
- 5) Birks L, S.: X-ray spectrochemical Analysis, New York (1959) p. 54-56.
- 6) Dyroff, G. V. and Skiba P.: Anal Chem., 26, 1774 (1954)
- 7) Richard, D. Jone: Anal Chem., 33, 71 (1961)
- 8) Liebafsky, H. A., Pfeiffer, H. G., Winshow, E. H., Zeman, P. D.: X-ray absorption and emission in analytical chemistry, New York 1960, p. 171
- 9) *ibid.*, p. 186
- 10) Campbell, W. T.: Carl, H. F. Anal. Chem. 28, 960 (1956)
- 11) Campbell, W. T., Thatcher, W. T.: U. S. Bur. Mines Report of Investigations. College Park, Md, (1958)
Denver Research Conf., Denver. Col. (Aug., 1958)