

蛍光X線分析法によるハロゲン定量(第1報)

臭那液中の臭素定量

高 木 利 治
相 浦 惇
橋 本 勉

Determination of Halogen by X-Ray Fluorescence [1]

Determination of Bromine in the Process Liquor

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura
Tsutomu Hashimoto

Investigation into the X-ray fluorescence analysis of bromine in organic and inorganic compounds has been made by the authors. The X-ray fluorescence method was applied to the bromide-bromate solution in the bromine manufacturing processes.

It was found that more rapid analysis is possible by using this method with regard to bromine products also. An analysis could be completed in about 20 minutes, and the coefficient of variation were 1.0 to 1.5% for 3g/100ml of bromine.

1. まえがき

当社の臭素製造工業における地位から臭素の分析法については種々研究されてきた¹⁾。現在まで行われている臭素の定量法としてマイクロ分野では放射性化分析²⁾ (0.001 γ ~100 γ)白金族元素と錯塩を生成することを利用した比色法³⁾などがあり、塩素化合物共存下のマクロ分析としては Van der Meulen の辛酸ソーダ法が最も一般的である。蛍光X線分析による研究は、その試料を非破壊のまま測定できるという特長から、有機化合物、特にガソリン中の臭素 (0~0.4%) についてなされている^{4) 5)}。我々は有機、無機の臭素化合物の臭素、および臭素製造工程中の工程液、廃海水、原海水などについて定量実験を行っており、臭素分析に関しては 10ppm オーダーから 100% までの臭素について、測定装置に二、三の改良を加えれば、化学法と同程度あるいはそれ以上の精度で定量が可能であるという確信を得た。

この報告はその第1報として臭那液中の臭素を対象とした実験である。臭那液中の3%の臭素に対して辛酸ソーダ法の誤差0.7%に対して誤差1.0~1.5%の精度で定量することができた。

その結果をここに報告する。

2. 実験の部

[1] 基礎実験

(1) 装置および測定条件

島津製作所GX-2型蛍光X線装置

Philips社製W-管球60KV60mA

自記精密計数装置

島津パルスハイトアナライザー(PHA)RS-4型

島津シンチレーションカウンター、ガイガーカウンター

回析結晶 LiF

測定条件

W-管球35.6KV-10mA

シンチレーションカウンター：印加電圧900volts

PHA：Width：13volts

Level：20.5volts

増巾利得：16.600

分析線 BrK α 1次 $\lambda = 1.041\text{Å}$ $2\theta = 29.96^\circ$

コンピューターI：Preset count 方式R：20,000
カウント

N₂ガス通気：W-管球 Be-window の保護のため、PHAの条件の設定はまず適当な Gain を定め次にゴニオメーターをピークの位置に合わ

セディストリビューションカーブを描く。このカーブをもとにして Level Width を X 線の Analyze Transmission が 85~90% になるように設定する。バックグランドはピークの約 10,000 カウントに対して 120 カウント前後であり、また変動も少ないので (S = 50 カウント) 以下の実験では考慮に入れない。

(2) 励起条件

・ 蛍光 X 線分析は一般にマクロ成分の定量において精度、および迅速性に優れた特長を持っているが、臭素の場合は特性線の波長が短く (1,041 Å) 透過力が大きいため、5,000cps 以上の強度では LiF 回折結晶で回

折されないで透過してしまう。更にスペクトル図形のピークが乱れて、濃度の増加に対応して強度が上昇しなくなる現象が見られた。この限界は励起エネルギー 40KV—20mA で臭素の数%の所にある。強度を弱め測定範囲を拡大する方法としては、励起エネルギーを下げる方法か、発生した二次 X 線を弱める方法の二つが考えられるが励起エネルギーをあまり下げると 1 次 X 線の発生が不安定になる危険がある。そこで Fig. 1 の原理図においてソーラスリットの前方に 0.5mm のアルミニウム板をそう入し、強度を常に 2,000cps 以下に弱める。

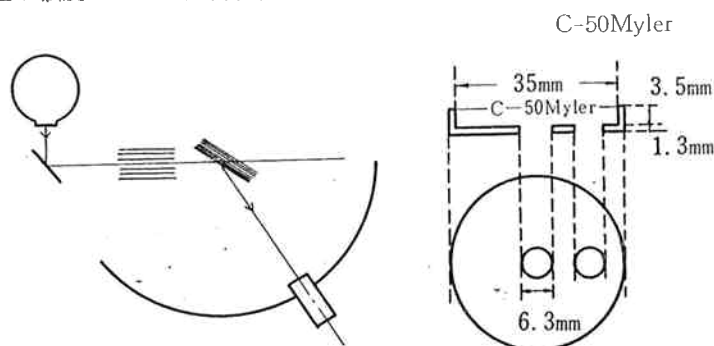
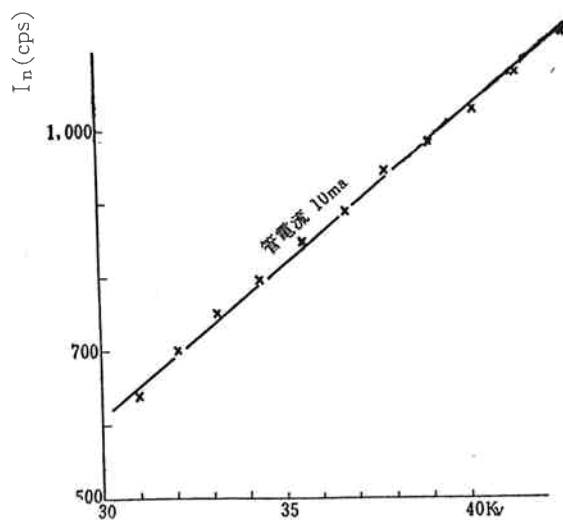


Fig. 1 蛍光 X 線分析光系および試料容器

励起条件の設定の場合に電流値は比較的正確に設定できるが電圧はスライド抵抗の巻線が太いため、各設定の間に 0.1~0.2KV の変動がある。この変動による



励起電圧 Fig. 2 励起電圧による強度の変動

強度のバラツキを 35.6KV 前後で測定した結果、Fig. 2 に示すように 12~24cps/KV であり、定量値に対して 0.5% の誤差を生ず、したがって設定値には十分留意する必要がある。

(3) 試料容器の深さ

本実験においては便宜上 Fig 1 に示す深さ 0.35cm のアクリル樹脂試料容器を使用したのであるが Br-K α

線の臨界深度は 0.79cm (マトリックス炭化水素) である⁵⁾したがってこの容器の深さの変動による誤差を注意しなければならない。Fig. 3 に示すように、深さ 0.35cm の近傍では、深さによる強度の変動は約

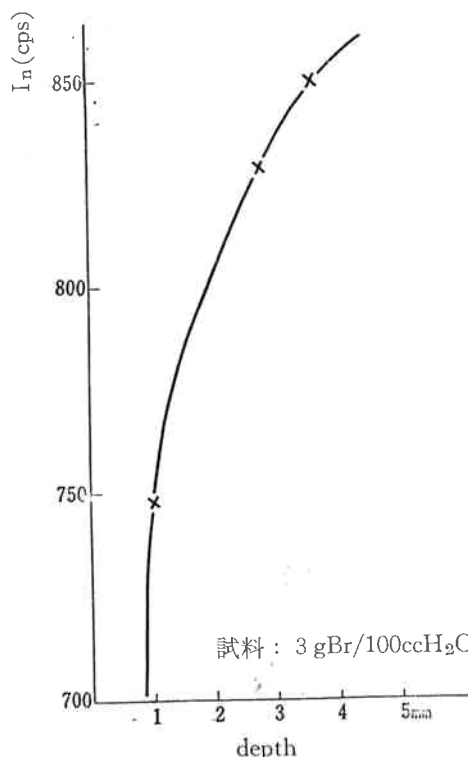


Fig. 3 試料容器の深さの影響

20cps/mm であり、これは Table 1 から実際の試料測

Table 1

No.	試料容器の深さ (mm)
1	3.60
2	3.80
3	3.55
4	3.50
5	3.60
6	3.85
7	3.40
8	3.50
9	3.40
10	3.60
11	3.80
12	3.70
13	3.50
平均	3.60
標準偏差 S	0.15mm
誤差	0.3%

定の場合, 相対誤差 0.3% に相当し, 誤差の最大値は 1.0% である。しかし Br-K α 線のように短波長の特性線では臨界深度は大きくなるが, その反面, 表面の歪による影響が小さくなる利点がある。

(4)マトリックスの影響

臭素の特性波長は 1,041Å であり, 一次 X 線の励起効率の最もよい波長は 0.7~0.8Å とされている。それぞれの波長に関して臭那液中の各元素の吸収係数を Table 2 に示す。

Table 2 臭那液の組成および質量吸収係数

	組成 g/100cc	波 長 (Å)	
		0.7	1.0
H ₂ O		0.43	0.45
O		1.25	3.20
Na	1.44	3.25	8.80
CO ₂	1.3~1.5	4.30	11.0
Cl	0.61	11.3	29.7
Br	2.8	79.5	35.2

上記成分の中で水素, ナトリウムはほぼ一定であるので塩素と炭酸についてその影響を調べた結果は次のとおりである。

塩素イオンは NaCl の形で 3 gBr/100cc 試料に添加し, 炭酸イオンは NaHCO₃ として添加して添加量と強度の関係を検討する。Fig. 4 に対するように塩素イオンによる吸収はかなり大きい, 臭那液中の塩素イオン濃度の平均値 (0.16%) からのバラツキは S = 0.017% であり, このバラツキの臭素強度におよぼす影響は 0.1% である。この誤差は化学分析における器

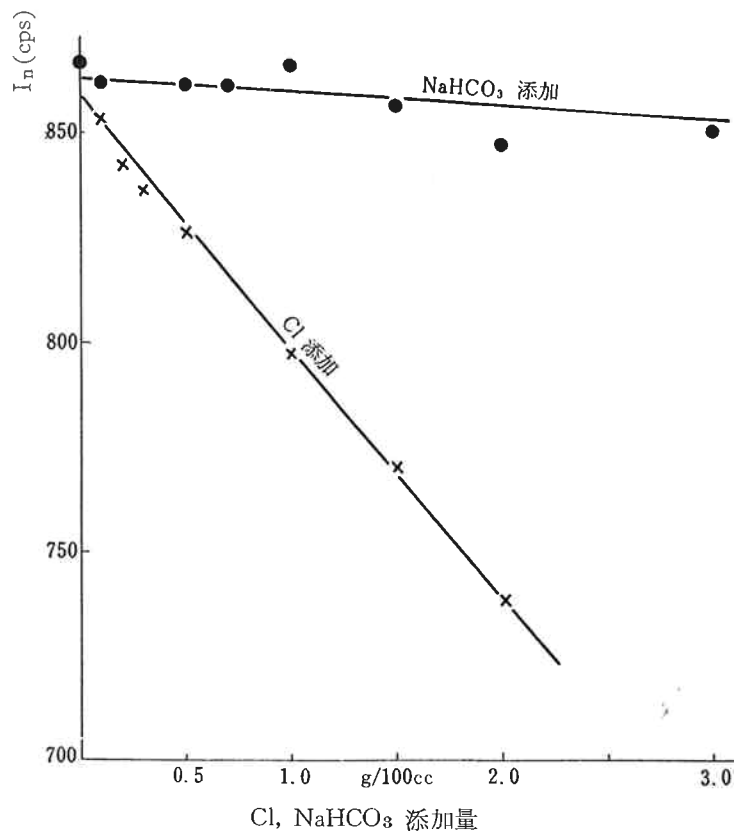


Fig. 4 Cl, NaHCO₃ による影響

差と同一であり無視することができる。したがって、塩素イオンによる吸収効果は検量線作成の際に標準試料に0.16gCl/100mlの塩素イオンを添加することにより除去される。同様にして、炭酸イオンによる吸収は塩素イオンに比べて小さいので、検量線作成の際に平均存在量(NaHCO₃ 1.9g/100cc)を添加することにより補正される。

3 実験結果および考察

実験方法は内部標準としてセレン酸ソーダを使用する内部標準法と、検量線作成の際に塩素イオンと炭酸イオンを添加した直接比較法の二種に大別し、それぞれについて、強度測定法としてシンチレーションカウンター PHA-コンピューター方式と、ガイガーカウンター自動計数装置方式を採用した。

[1] 直接法

(1) GM計数管—自動計数装置方式

1) 測定条件

W—管球：30Kv-15ma.

自動計数装置：30sec.間の計数を五回繰り返し、その平均をX線強度とする。

GM計数管：印加電圧, 1500volts

2) 検量線の作成

工程臭那液の組成と近似のマトリックスを得るために次のようにして標準原液を調製した。

特級重曹を約400°Cにて焙焼し、これを蒸留水に溶解し NaCO₃ 1 mol に対し Br₂ 1 mol の割合で臭素を吹き込んだものを原液とした。この原液の化学分析値は次のごとくである。

- Br : 10,476 g /100cc
- NaHCO₃ : 39,796 "
- NaCO₃ : 2,821 "

この原液に希釈液 (NaHCO₃ 5.61g/100cc, Na₂CO₃ 2.45g/100cc) を適量添加して、標準試料を調製した。

Table 3

No.	Brg/100cc	液組成		強度 c/30sec
		NaHCO ₃ g/100	Na ₂ CO ₃ g/100	
1	1.02	1.34	0.35	31780c
2	2.04	1.36	0.35	44724
3	2.55	1.38	0.32	49235
4	2.63	1.39	0.31	49782
5	2.74	1.43	0.28	50225
6	2.83	1.43	0.29	51259
7	3.04	1.36	0.32	51826

これより検量線を描くと Fig. 5 のようになる。

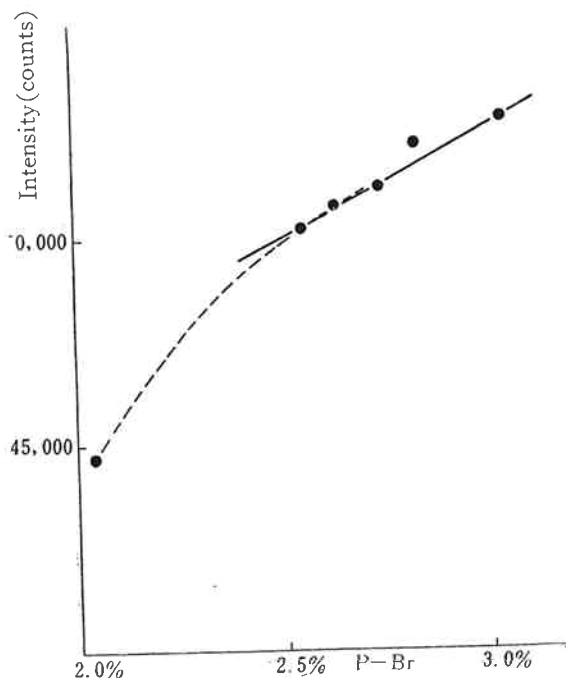


Fig. 5 直接法による検量線

(2) シンチレーション—PHA-コンピューター方式

1) 測定条件

W—管球：35.6KV-10ma

シンチレーションカウンター：印加電圧900volts

PHA：Width 13volts

Level 20.5volts

増巾器利得 16,600

コンピューター Preset count 方式 Range 20,000
カウント

2) 検量線および定量実施例

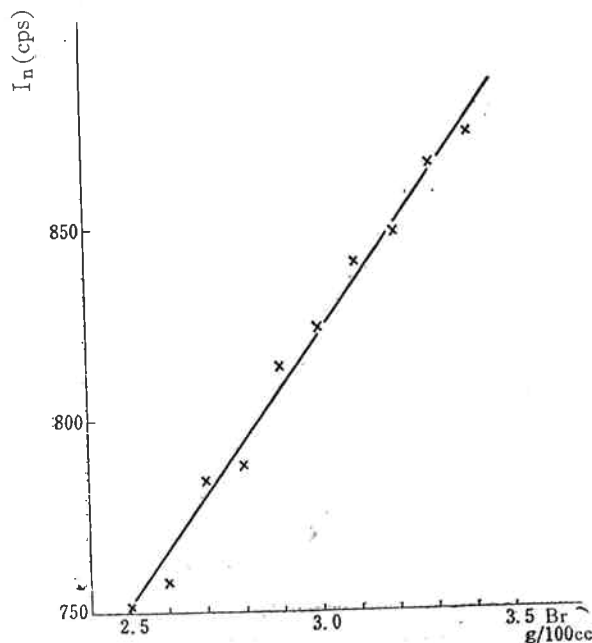


Fig. 6 直接法検量線 (シンチレーション—PHA方式)

臭素標準試料は NaHCO₃ 1.9g/100ml, NaCl 0.2637g/100cc を含む溶液に NaBr を溶解し, 各濃度に対応する Br 標準溶液を調整する。この試料を Myler C-50 をはったアクリル樹脂の容器に入れ, シリコンゴムのパッキングによりセルホルダーに取付ける。測定は励起条件をできるだけ一定にするため照射X線に対して試料を1/4回転ずつ回転し, 各点で二回測定する。合計8回の測定値を平均して強度(cps)をきめる。臭素濃度に対して強度をプロットして検量線を描く。(Fig. 6)

Table 4 にギ酸ソーダ法との比較を示す。

(標準比較表)

直接法試料分析

Table 4

No.	ギ法 Br %	Br %	差 %
1	2.87	2.88	+0.01
2	2.76	2.70	-0.06
3	2.82	2.82	0
4	2.92	2.97	+0.05
5	2.83	2.85	+0.02
6	2.85	2.85	0
7	2.78	2.80	+0.02
8	2.80	2.77	-0.03
9	2.82	2.78	-0.04
10	2.82	2.80	-0.02
11	2.88	2.81	-0.07

〔2〕内部標準法

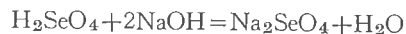
内部標準物質としてセレンを選んだ。セレンは周期律表で臭素に隣接しており, 蛍光X線の発生効率, および吸収係数が臭素とほとんど一致している。

Br K α = 1.041A Se K α = 1.105A であり検出器に対する感度, その他マトリックス, 試料の深さ, あるいは

Table 5 マトリックスによる影響 (内部標準法)

	BrI _n /SeI _n
Cl 0.16g/100	2.873
Cl 2.00g/100	2.892
Na ₂ CO ₃ 2g/100	2.961
{NaHCO ₃ 1.9g/100 {NaCl 0.23/100	2.927
Av	2.913
S	0.039
σ	1.34%

励起エネルギーなどの変動に対して同様に対応すると考えられる。例えばマトリックスの影響は Table 5 に示すように直接法に比して非常に小さくなっている。セレン標準溶液の調整のため H₂SeO₄ 15gr を蒸留水 100cc に溶解し I N—NaOH 200cc を加え, 蒸留水で全容を 600cc とする。イオン交換法による分析値は Se = 0.0841gr/10cc, H₂SeO₄ は次式のように Na₂SeO₄ として使用する。



(1) GM計数管—自動計数装置方式

1) 検量線および定量実施例

測定条件は〔1〕—(1) と同一であり, 標準試料は〔1〕—(1) で調整した標準液 No.1~No.7 を 30°C 恒温槽中で Na₂SeO₄ と 1 : 1 の比で混合して調整する。

$$Se_{2\theta} = 31.88^\circ$$

BrI_n (29.96°)/SeI_n (31.88°) を濃度に対してプロットした検量線を Fig. 7 に示す。

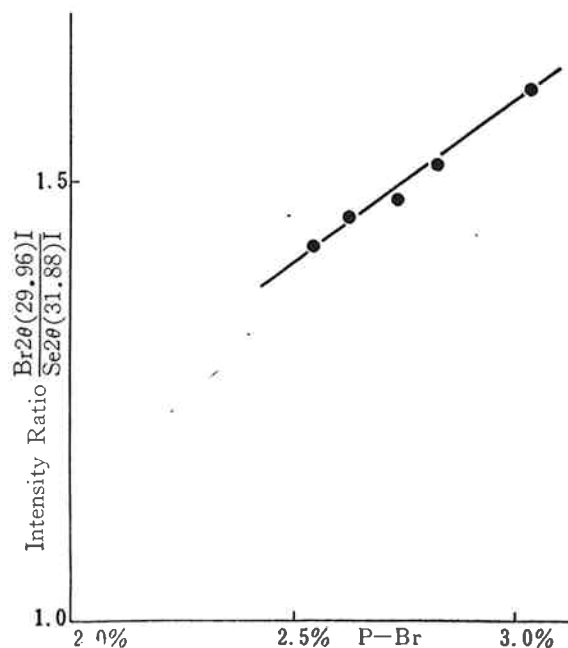


Fig. 7 内部標準法による検量線

Table 8 に実際の試料についてギ酸ソーダ法との比較を示す。

Table 6

No.	化学分析値	X線分析値	差
1	2.70%	2.76%	+0.06%
2	2.63	2.63	0
3	2.66	2.60	-0.06
4	2.71	2.66	-0.05
5	2.64	2.60	-0.04
6	2.64	2.62	-0.02

(2) シンチレーション-PHA-コンピューター方式

1) 測定条件

機械的条件はコンピューター Range=10.000 カウント以外, [1]-(2)と同一であるが Table 7 に示すように照射X線に対する試料位置による影響が少ない。(変動係数(σ)が理論値と一致している。)したがって試料は回転しないで一定位置で五回測定する。

2) 検量線および定量実施例

標準試料は[1]-(2)で作成した標準溶液と Na₂SeO₄ 標準溶液を 1:1 の比で混合して調整する。Br I_n(cps)/Se I_n(cps) を濃度 (Brg/100cc) に対してプロットした検量線を Fig. 8 に示す。

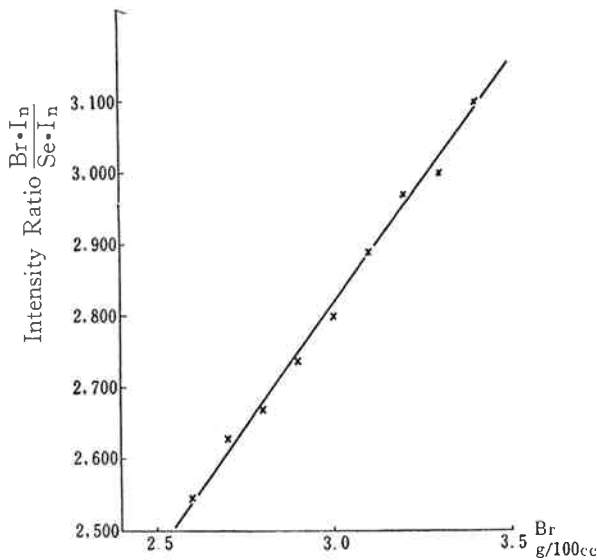


Fig. 8 内部標準法による検量線 (シンチレーション-PHA方式)

Table 7 にギ酸ソーダ法との比較を示す。
内部標準法 試料分析

Table 7

試料 No.	ギ法 %	X-Ray 法%	差 %
1	2.87	2.92	+0.05
2	2.86	2.75	-0.01
3	2.82	2.80	-0.02
4	2.92	2.95	+0.03
5	2.80	2.79	-0.01
6	2.78	2.81	+0.03
7	2.83	2.86	+0.03
8	2.85	2.87	+0.02
9	2.83	2.81	-0.02

[3] 精度

2-[1](2)(3)に記述したように励起電圧, 試料状態 (容器の深さ:位置) による影響は大きく, 標準計数変動以外の主要誤差と考えられる。ここに試料として Na Br を蒸溜水に溶解した試料 3g Br/100cc 溶液を用いて, 励起電圧その他機械的条件を一定にして, 試料容器注入孔の照射X線に対する位置あるいは距離による測定値の変化, 更に測定日, 時を変えたことによる変動を検討し Table 8~9 に示す。Table 10 にギ酸ソーダ法による繰り返し精度を示す。

試料位置による変動は試料ホルダーを回転することにより除かれる。

定量誤差 (直接法) 1.5% は励起電圧による変動 (0.5%) と試料容器の深さによる変動 (0.3%) 計数誤差 (0.7%) の三種に分解される。この内計数誤差は総計数値を大きくすることにより, 又容器の深さによる変動は臨界深度 (0.79cm) 以上のものを使用することにより解決される。

内部標準法では誤差は標準計数変動の範囲内に入っており, 総計数値 N_{Br}, N_{Se} を大きくすれば更に精度をよくすることが可能であろう。

Table 8 試料位置による影響 (シンチレーション-PHA方式)

セル	直接法		内部標準法
	A	B	C
cps or ratio	874	856	2.896
	882	844	2.900
	888	876	2.938
	888	886	2.971
	886	880	2.915
A _v	884	868	2.924
S	5.9	17.8	0.031
σ	0.66%	2.00%	1.06%
σ _c	0.71%	0.71%	1.2%

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x - A_v)^2}{(n-1)}}$$

$$\text{変動係数 } \sigma = S / A_v \times 100$$

$$\sigma_c = \sqrt{N_{Br}} / N_{Br} \times 100\% \text{ (直接法)}$$

$$= \sqrt{(\sqrt{N_{Br}} / N_{Br})^2 + (\sqrt{N_{Se}} / N_{Se})^2} \times 100 \text{ (内部標準法)}$$

Table 9

測定日時による変動, 直接法 (シンチレーション-PHA方式)

	866
	854
	854
	884
	846
cps	856
	846
	874
	856
	844
	850
	868
Av	858
S	12.7
σ	1.48%

Table 10

苛性ソーダ法の変動係数

1/100N-Na ₂ S ₂ O ₈ (ml)	Br g/100 (ml)
22.60	2.99
22.60	2.99
22.56	2.99
22.20	2.94
22.20	2.94
22.30	2.95
22.50	2.98
22.40	2.97
22.40	2.97
22.40	2.97
Av	2.97
S	0.02 g /100
σ	0.67%

3 むすび

臭那液中の臭素分析に関して測定条件, 測定法の比較, 誤差およびその原因などについて検討を行った。

1 試料の測定時間は, 10~20分であり, 精度も化学法に匹敵し得る値を得た。

終りに本実験に関して種々協力をいただいた武居フサ子氏に感謝する。

文 献

1) 鎌田裕光: 臭素中の微量塩素の定量法

31年12月26日

- 2) J. F. Cosgrove, R. P. Bastian and G. H. Morrison: Anal. Chem. **30**, 1872(1958)
- 3) F. W. Chapman, R. M. Sherwood: Anal. Chem. **29**, 172 (1957)
- 4) L. S. Birks, E. J. Brooks and H. Friedman: Anal. Chem. **25**, 692 (1953)
- 5) G. T. Kokotails and G. F. Damon: Anal. Chem. **25**, 1185 (1953)