

X-線吸収法による有機化合物中のハロゲンの定量*

高 木 利 治
橋 本 勉

Determination of Halogens in Organic Compounds by Monochromatic X-Ray Absorption

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto

In recent years, analytical instruments have developed very rapidly by demands from industry for more speedier analytical methods.

X-ray absorption methods have the advantage of rapidity and conservation of samples, and are now in wide use in the American industry.

The equipment for the absorption measurement is not available commercially in Japan. In this paper the fluorescence assembly existing in this company has been modified and applied to the determination of bromine and chlorine in organic materials.

Samples can be analyzed in about several minutes with precision comparable with other x-ray methods as well as chemical methods.

Accuracy and repeatability are the order of $\pm 0.02\text{g}/100\text{ml}$ for chlorine, and the relative standard deviation is 0.23% for in the range 5 to 10% bromine.

1. ま え が き

X-線の物質による吸収については、すでに古くから研究され、その応用も広い分野に及んでいる。X-線吸収の工業への利用はエレクトロニクスの発展とともに安定性および精度の高い装置が作られるようになったので、近年急速に増加している。特に金属、鑄造関係の工場では広く取り入れられている。化学工業では、石油中の硫黄、ガソリン中の鉛などの迅速あるいはプロセス分析に適用されている。^{1), 2), 3), 4)}

X-線吸収法の特長は、元素の質量吸収係数が物質の化学的および物理的状态にはほとんど無関係であるので、試料の分解などの前処理が不要であることと、他の分析法に比較して非常に迅速であることである。従っ

て、組成の大体一定したものの連続分析とか、多数の試料を処理するのに適している。欠点として、すべての元素が大小の差はあっても吸収を持っているので、マトリックスの組成の変化が常に問題となること。測定条件の設定に時間を要するなどの点からそれぞれ組成のことなる特殊な試料の分析には適していない。また、装置が高価で、大がかりなものになる欠点を持っている。最後の点については、原子炉の発達によりX-線源として⁵⁵Fe(2.07A)¹⁾、³H-Ti(0.68A)²⁾などのラジオアイソトープが比較的安価に用いられるようになった。

この実験においては、蛍光X-線装置を吸収分析装置に改良し、当社の塩パラ、EDC、EDBなどに適用した。測定条件として、炭素と水素の質量吸収係数の等しい波長を選び炭化水素中のハロゲンを1本の検量線で定

* 昭和38年10月14日、日本化学会第39回中国四国支部常会にて発表

量する方法について検討した。

臭素については、濃度5~10%の試料に対して繰返し精度は変動係数0.23%であり、濃度1~2 g/100 ml の塩素に対しては、± 0.02g/100 ml の誤差で定量できた。

2. 装置およびセル

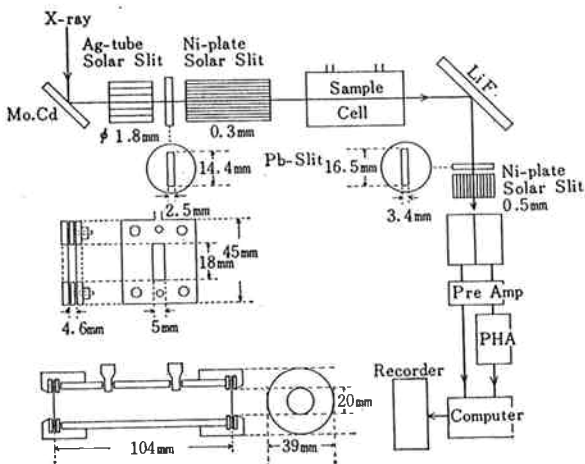


Fig. 1 Schematic view of measuring System and Absorption Cells

蛍光X線装置の分光結晶の 前部にセルホルダーを取り付ける。 Fig. 1 に示すようにタングステン管球で発生したX線を Mo, Cdなどの金属プレートに照射して、それぞれのKα線を励起する。このKα線をスリットで平行光束にして吸収分析に用いる単色X線源とする。

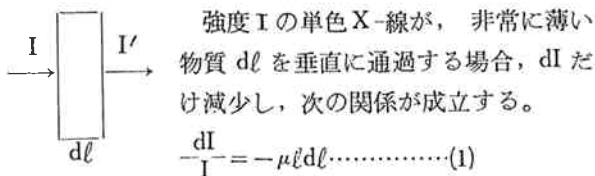
吸収セルは、0.46 cm, 10.4 cm の2種を作成する。窓材料は厚さ 0.05 mm のマイカ膜を使用、締め付けのパッキング材には、厚さ 2 mm のテフロン樹脂を使用する。

- 装置： 島津製作所 GX-2 型蛍光X線装置
- パルスハイト・アナライザー (PHA)RS-4型
- シンチレーションカウンター
- ガイガーカウンター
- LiF 分光結晶
- 自記精密計数装置
- コンピューターII ; Fixed time 方式

3. 実験の部

[1] 吸収法の原理

(1) 物質によるX線の吸収



μl は X-線の波長および吸収体によって決まる定数である。長さの逆元を持っていて線吸収係数と呼ばれる。

吸収物質を原子の単位で考えるならば、吸収体が1種類の元素から構成されているとき、(1)式は次の(2)式で表わすことができる。

$$\frac{dI}{I} = -\mu_a dn \dots \dots \dots (2)$$

dn は X-線が通過する厚さ dl に存在する原子の数であり、μa は原子1ヶ当りの吸収係数即ち原子吸収係数である。吸体収の断面積を 1 cm² とすると、厚さ dl に存在する原子数は、

$$dn = \frac{N}{A} \rho dl \dots \dots \dots (3)$$

式(2), (3)により、

$$\frac{dI}{I} = -\mu_a \frac{N}{A} \rho dl \dots \dots \dots (4)$$

ここで N はアボガドロ数、ρ は吸収物質の密度、A は原子量である。

式(1), (4)より、

$$\mu l = \mu_a \frac{N}{A} \rho \dots \dots \dots (5)$$

さらに物質 1 g 当りで吸収される割合を示す質量吸収係数 μ を導入する。

$$\frac{dI}{I} = -\mu d_M \dots \dots \dots (6)$$

d_M は吸収物質の微小体の質量であり、dl とは d_M = ρdl の関係がある。

(1), (4), (6)式より、

$$\mu = \mu l / \rho = \mu_a (N/A) \dots \dots \dots (7)$$

この(7)式からわかる通り、質量吸収係数は原子吸収係数の N/A 倍であるから、吸収物質の物理的状态には無関係の定数である。

吸収物質が多成分素の場合は、全質量吸収係数と重量比の積の和で表わされる。

$$\mu = \mu_x W_x + \mu_y W_y + \mu_z W_z + \dots \dots \dots$$

$$W_x + W_y + W_z + \dots \dots \dots = 1 \dots \dots \dots (8)$$

W_x : 元素 x の重量比

μ_x : 元素 x の質量吸収係数

(2) 質量吸収係数と波長の関係

X-線の物質による吸収は、光電吸収と散乱による吸収に2分される。

$$\mu = \tau + \sigma$$

光電吸収 (τ) は真の吸収とも云われ、入射 X-線の量子の全エネルギーが放出されて、電子の運動エネルギーと励起された原子のポテンシャルエネルギーに変わるエネルギー変換を意味する。通常の波長の X 線の吸収はこの頃が大部分であり、散乱による吸収 (σ) は非常に

小さく、0.1~0.2の程度である。

波長と質量吸収係数の関係については、種々の実験式が提案されている。^{5), 6)}

$$\mu_a = CZ^m \lambda^n + \sigma_a(Z, \lambda)$$

Z : 原子番号 λ : 波長
C : 定数 σ_a : 散乱項
m : 2.95~4.00 n : 2.9~3.0

我々の実験では、散乱による吸収が寄与する波長を問題とするため、質量吸収係数の実測値⁷⁾を波長に対して両対数グラフにプロットし、1 Å以下の波長と質量吸収係数の関係を検討した。

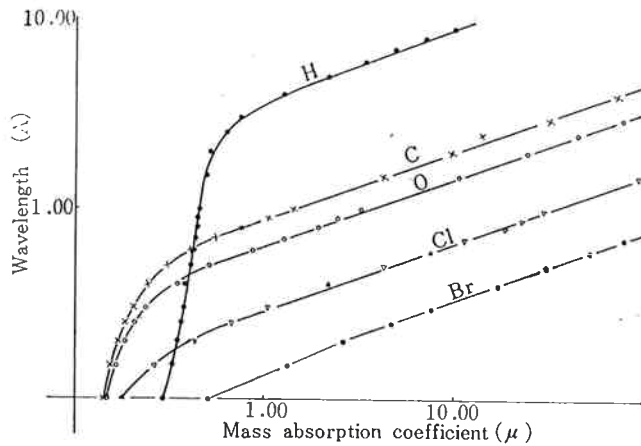


Fig. 2 Mass absorption coefficient-wave length correlation for H, C, O, Cl and Br.

Fig. 2 より、水素原子は短波長域で特に大きい散乱吸収を示している。0.6Åの波長では、水素原子と炭素原子が等しい吸収係数を持っている。実際には、使用するX-線は巾と広がりを持っており、散乱X-線の一部は透過X-線に加算され、見掛け上の吸収は理論値よりも大きくなる⁴⁾。従って、各吸収セルについて吸収係数の等しいとみなすことのできる波長を求める必要がある。

(3) 炭化水素中のハロゲンの定量

炭素、水素、ハロゲンの三成分系を考えると、(8)式より全質量吸収係数は、

$$\mu = \mu_c W_c + \mu_H W_H + \mu_x W_x$$

xはハロゲン元素を示す。

$\mu_c = \mu_H = \mu_{cH}$ になる波長を選ぶと

$$\mu = \mu_{cH}(W_c + W_H) + \mu_x W_x$$

$W_c + W_H + W_x = 1$ であるから、

$$\mu = W_x(\mu_x - \mu_{cH}) + \mu_{cH}$$

これを(6)式に代入し、セルの長さ l について積分する。

$$I = I_0 \exp - \{ W_x(\mu_x - \mu_{cH}) + \mu_{cH} \} \rho l \dots (9)$$

I_0 : 入射X-線の強度

I : 透過X-線の強度

従って

$$(\log I_0/I)/\rho = \{ W_x(\mu_x - \mu_{cH}) + \mu_{cH} \} \times \frac{l}{2.303} \dots (10)$$

今、 μ_x, μ_{cH} は波長が変わらなければ一定であり、セルの長さ l も一定であるから、 $(\log I_0/I)/\rho$ と W_x は直線関係が成立つ。(10)式から、炭素と水素の質量吸収係数の等しい波長を用いれば、1本の検量線で炭化水素中のハロゲンの定量が可能である。

さらにハロゲンの含有量が少なくて、溶媒として用いる純炭化水素のみの密度と試料の密度が近似的に等しいとにおける場合は、炭化水素のみについて(10)式を適用する。

$$(\log I_0/I_{cH})/\rho = \mu_{cH} \times \frac{l}{2.303} \dots (11)$$

(10)式から(11)式を差し引くと、

$$\log I_{cH}/I = W_x(\mu_x - \mu_{cH}) \frac{\rho l}{2.303} \dots (12)$$

$$= Cx(\mu_x - \mu_{cH}) \frac{l}{2.303} \dots (13)$$

濃度 Cx (g/ml) と $\log I_{cH}/I$ の間に直線関係が成立し、これは原点を通る。

以上導入した(10), (13)式より、2成分系および水素を含む3成分系の吸収法による定量分析は1本の検量線で定量できる。4成分以上の組成の試料については、それぞれの場合に応じて適当な補正が必要である。

[2] 吸収セルの長さ測定波長の設定

(1) 0.46 cm セルを用いた場合の最適波長

Fig. 2 より、炭素と水素の質量吸収係数が一致する波長は、0.6Åの近くにあることが予想されるので、この前後の蛍光X-線を発生する種々の金属板をターゲット物質として使用し、最適波長を決定する。

(6)式より $\mu_c = \mu_H$ となるX-線の波長では $\log I/I_0 \propto \rho$ の関係が成立つはずなので W_c, W_H の異なる一連の炭化水素について $\log I/I_0 \sim \rho$ の関係をプロットし、各波長について直線関係を比較する。

試料：ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、トルエンに順次ナフタレンを溶解したもの5種、試薬はすべて市販一級品をそのまま使用し、密度は100 ml メスフラスコを用い35°Cで温度調節して測定した。

測定条件：試料温度；35°C

励起W球管；40kV-15 mA

検出器；ガイガーカウンター

印加電圧 1500 Volts

Table I Experimental conditions for determination of optimum wave length

Target Material	Kαline (Å)	2θ	ComputerII Preset time (sec.)	I ₀ (cps)
Sn	0.492	14.03	30	193.3
Cd	0.536	15.30	30	353.2
Ag	0.561	16.01	20	420.8
Pd	0.587	16.76	30	495.4
Mo	0.710	20.31	20	1059.6
Zr	0.788	22.57	20	1294.4

I₀ は試料を注入しないときの吸収セル通過後の X-線強度である。厳密にはセル厚みの空気の吸収の補正をしなければならないが、補正係数は 0.996~0.997 であり、ここでは log I₀/I と ρ の比例関係だけを問題としているので、補正をしないでそのまま用いた。

試料温度はセル附近の温度に最も近い温度に設定した。Fig. 3 に結果を示す。

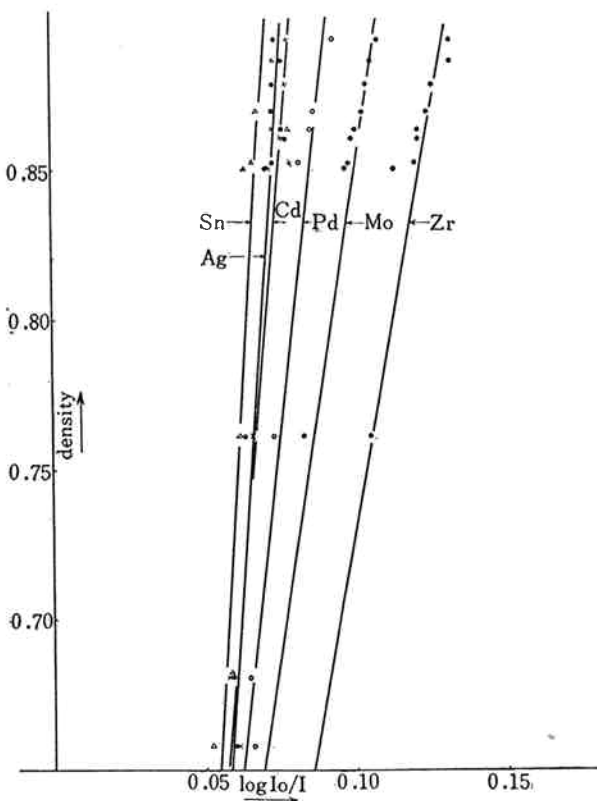


Fig. 3 X-ray transmittance-hydrocarbon density correlation for 0.46cm-absorption cell.

Ag, Cd 以外は波長が長くなるほど勾配が小さくなる。すなわち、吸収係数が大きくなる。これは Fig. 2 および式(11)からも当然である。セルの長さが短いこと

と炭素、水素の吸収係数の差が小さいために、直線性については波長による顕著な差は見られない。

発生する蛍光 X-線の強度を考慮に入れてモリブデンをターゲット物質として選んだ。

(2) 10.4 cm セルを用いた場合の最適波長。

(1)と同様にして、10.4 cm セルの最適波長を選ぶ。

測定条件：試料温度；23°C

励起；W-管球，40k V-15 mA

検出器；シンチレーションカウンター

印加電圧 830 Volts

コンピューター-II； Preset time 30 sec.

PHAの条件：Width；3.6 Volts

Gain；1.25 × 10⁴

Level； { Pd—2.5 Volts
Ag—4.5 “
Cd—4.5 “

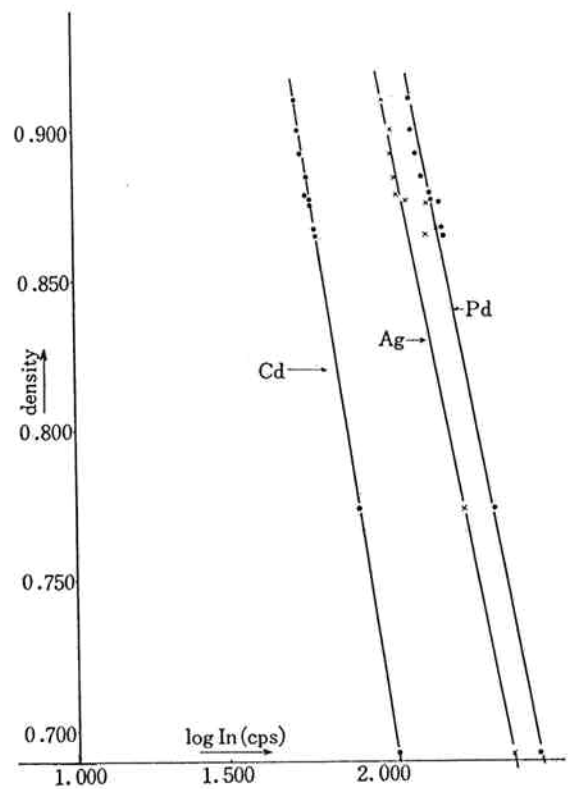


Fig. 4 Transmitted X-ray intensity-hydrocarbon density correlation for 10.4cm-absorption cell.

Fig. 4 に透過 X-線強度と密度の関係を示す。ターゲットとしてカドミウムを選ぶ。

[3] 臭素の検量線および定量例

吸収セルは 0.46 cm，吸収に用いる X-線はモリブデンの Kα 線である。

(1) 試薬

モノブromベンゼン；臭素の標準物質として用いる。市販特級品を脱水，再蒸留してガスクロマトグラフにより純度99.9%以上に精製する。

トルエン；市販一級トルエンを蒸留精製する。これは塩素の検量線および実際の試機の定量にも溶媒として用いる。

(2) 検量線

測定装置の条件は[2]-(1)と同様である。

臭素として約5, 6, 7, 8, 9, 10gを含むモノブromベンゼンをそれぞれ重量のわかった100 ml メスフラスコに正確に秤取する。各メスフラスコの全重量を秤量し，試料の密度 ρ を求める。臭素の濃度が高いため，試料の密度はトルエン溶媒の密度に比較して大きい。従って，検量線は(10)式によって W_{Br} に対して $(\log I_0/I)/\rho$ をプロットする。 I_0 は試料と同一条件で測定した空気およびマイカ窓を透過したX-線の強度である。

Fig. 5 に示すように，非常によく直線に乗った結果が得られた。

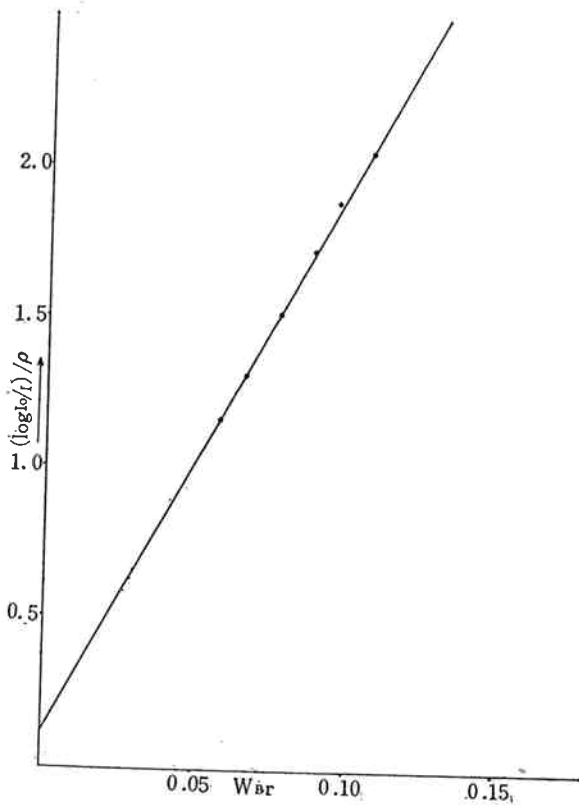


Fig. 5 Calibration curve for bromine.

(3) 定量例

試料としてエチレンジブロマイド，テトラブromエタンを用いて計算値と測定値を比較する。臭素として5~10gを含むトルエン溶液100 mlを35°C恒温槽を用いて調製する。それぞれの試料溶液の密度も測定する。

測定条件は，検量線の場合と同様である。

Table II Determination of bromine in organic compounds

Sample	Weight-fraction of Br		density ρ	$(\log I_0/I)/\rho$
	added	found		
I	0.0567	0.0567	0.8883	1.1514
	0.0616	0.0616	0.8915	1.2434
II	0.0589	0.0584	0.8891	1.1806
	0.0627	0.0623	0.8914	1.2562
	0.0651	0.0648	0.8930	1.3024
III	0.0580	0.0582	0.8890	1.1802
	0.0626	0.0620	0.8924	1.2502
IV	0.0723	0.0727	0.9033	1.4530
	0.0804	0.0806	0.9071	1.5971

$I_0 = 1075.2 \text{ cps}$

Table II について，試料Iは純度99%以上のエチレンジブロマイドを粗蒸留，精密蒸留し，さらに再結晶法によって精製したものである。試料IIはIの再結晶残分であり，IIIは精製する前のエチレンジブロマイドの原体である。試料Iについては，モノブromベンゼンを標準物質とした検量線と非常によく一致した結果が得られた。

(4) 繰返し精度

X-線光路に対するセルの位置，試料の詰替えの再現性，装置の安定性を調べるためにエチレンジブロマイドのトルエン溶液について繰返し精度を検討した。

測定条件は，検量線の場合と同様である。Table III に結果を示す。

Table III Reproducibility of analysis of synthetic samples

	I/I ₀	$(\log I_0/I)/\rho$
1	0.0809	1.092
2	0.0814	1.089
3	0.0818	1.087
4	0.0811	1.091
5	0.0810	1.092
6	0.0805	1.094
7	0.0817	1.088
8	0.0816	1.088
9	0.0807	1.093
10	0.0804	1.095
Av		1.091
S		0.0025
σ		0.23%

A_v = 平均値

$$S = \sqrt{\frac{\sum_1^n (X - A_v)^2}{n-1}}$$

$\sigma = S/A_v \times 100\%$ 変動係数

[4] 塩素の検量線および定量例

10.4 cm 吸収セルを使用する。酸化カドミウムの粉末を圧力約 1 ton/cm² でプレスして作ったペレットをターゲットとして Cd-K α 線 (0.536 A) を吸収測定に用いる。

1~2 g/100ml 塩素濃度の試料を検討する。この場合、試料の密度は近似的に純溶媒の密度と等しいと考えてよい。従って(13)式を適用できる。

(1) 試薬

エチレンジクロライド：塩素の標準物質として使用する。精密蒸留装置により精製し、ガスクロマトグラフより純度 99.9% 以上のものを用いる。

トルエン：市販 1 級品を蒸留精製し、溶媒として使用する。

(2) 検量線

測定条件は[2]-(2)と同様である。精製エチレンジクロライド約 1, 3, 4, 6, 8 g とシリンチを用いて 100 ml のメスフラスコに正確に秤取る。秤量は感度 1 mg の直示天秤を使用する。23° C の恒温水槽中にてトルエンを用いて全容を 100 ml に希釈する。

同様の操作で 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 g/100ml の標準線液を作る。

Cl g/100ml に対して log I_{CH}/I の値をプロットした検量線 Fig. 6, Fig. 7 に示す。

Fig. 6 については、4g/100 ml 以上の濃度では直線か

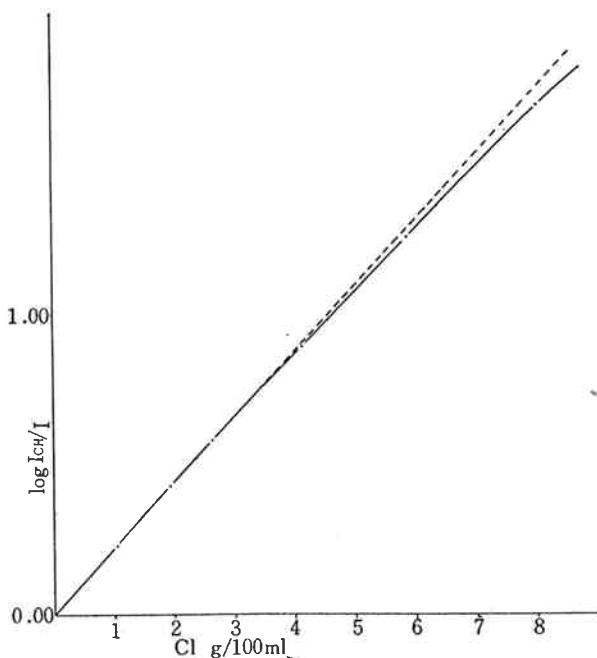


Fig. 6 Calibration curve for chlorine

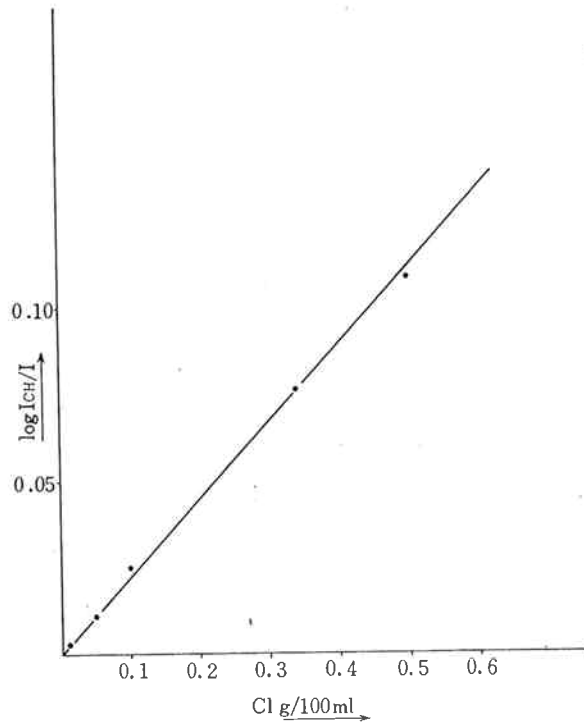


Fig. 7 Calibration curve for chlorine

ら下方にずれてくる。これは濃度が高くなると試料の密度が純溶媒の密度よりも大きくなり、等しいと近似できなくなることを示している。

Fig. 7 は 0.01~0.5 g/100 ml までの検量線である。この測定条件で 0.05 g/100 ml までの塩素の定量が可能である。

(3) 定量例

40% Cl-塩化パラフィン, 精製リンデン, 精製エチレンジクロライドを塩素濃度 1~2g/100 ml になるようにトルエンに溶解し, 試料とする。

測定値と計算値との比較を Table IV に示す。ここで塩化パラフィンについては, 計算値としてシェニンガーの燃焼法によって測定した値を示す。この方法は一般に低い値を示す傾向がある。

Table IV Determination of chlorine in organic compounds

Sample	Chemical Methods g/100ml	X-ray Method g/100ml	Error g/100ml
EDC	1.77	1.75	-0.02
Linden	2.61	2.61	0
Chlorinated Paraffin	1.75	1.79	+0.04
	1.69	1.71	+0.02
	1.67	1.70	+0.03
Paraffin	1.63	1.63	0
	1.65	1.66	+0.01

4. むすび

蛍光X-線を改良した吸収装置を用いて、有機ハロゲン化合物のハロゲンの分析法を検討し、吸収理論によく一致した結果を得た。

水素を含む三成分系という限定条件は存在するが、精度も化学法と比較してよく、分析時間も1試料について数分以内で定量できた。

多成分系の場合、すべて元素が常に吸収を持つことが直接法によるX-線吸収の欠点となっている。しかし、多成分系の場合は、組成の大体一定なものとか、目的とする元素の原子番号が共存成分に対して非常に大きい場合には有効である。

文 献

- 1) Hughes, H. K., Wilczewski, J. W.: *Anal. Chem.*, **26**, 1889 (1954)
- 2) Pyrah, A. F., Robertson, R. S., Wiseman, J.: *Anal. Chem.*, **33**, 1355 (1961)
- 3) Zemany, P. D., Winslow, E. H., Poellnitz, G. S., Liebhafsky, H. A.: *Anal. Chem.*, **21**, 493 (1949)
- 4) Eccleston, B. H., Whisman, M. L.: *Anal. Chem.*, **28**, 545 (1956)
- 5) F. K. Richtmyer: *Phys. Rev.*, **30**, 755 (1927)
- 6) Victoreen, J. A.: *J. App. Phys.*, **20**, 1141 (1949)
- 7) Liebhafsky, H. A., Pfeiffer, H. G., Winslow, E. H., Zemany, P. D.: *X-ray absorption and emission in analytical chemistry*, New York (1960)