X 線カントレコーダによるスラッグおよび セメントの定量分析*

築 山 宏**・若 林 忠 男**

(昭和37年3月22日受理)

X-ray Spectrochemical Analysis of Slags and Cements by X-ray Quantorecorder

Hiroshi TSUKIYAMA and Tadao WAKABAYASHI

(Shimadzu Seisakusho Ltd., Kyoto)

X-ray spectrochemical analysis is successfully applied to determine TFe, MnO, CaO, P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 in slags and cement by the use of X-ray quantorecorder which can analyze simultaneously up to twelve elements that compose the samples in one to five minutes.

Each of the samples is briquetted in Al-ring of 27 mm dia. by a press at 10,000 kg to avoid errors caused by ununiformity of packing.

The errors of analysis found from working curves are comparable to theoretical errors calculated from reproducibility. This gives the possibility of applying the above method to rapid analysis of quality control in iron or steel and cement industries.

1. 緒 言

蛍光X線分析法による定量分析法はX線分析装置の改良にともない急激に進歩し、実用の段階に入つて来たが、分析をさらに迅速化させることに対してはあまり考慮が払われなかった。

著者らは分析の迅速化についても改良を加え、1959年には同時に最高6元素が1～5分で分析できるX線カントレコーダを完成したが、今回さらに改良を加え、同時に最高12元素まで分析できるようにし、しかも走査式ゴニオメータを加えることにより定性分析も行なえるようにした。

本報告では上記装置を使用し、とくに分析困難と思われる鉄鋼スラッグ、セメント等について分析を試みた。鉄鋼スラッグ、セメント等についてはすでに多くの報告¹⁾²⁾³⁾⁴⁾があるが、本報告では特に分析の迅速性を考慮して測定時間に制限を加え、実際得られた分析精度と10

回の繰り返し測定の実現性より期待される理論的精度との比較検討を行なった。

2. 実 験 装 置

2.1 構 造

装置は最高12元素が同時に分析できるマルチチャンネル方式のものであり、Fig. 1に示されるようにX線発生・分光部、X線計数部・記録部および電源スタビライザの4部分より構成されている。

分光部の構造はFig. 2に示されているが、試料は下部より白色X線の照射をうけ、試料より生じた2次蛍光

- 1) 内川・猪股：分析化学，10，598 (1961).
- 2) 内川・猪股：分析化学，10，875 (1961).
- 3) George Andermann, J.L. Johnes and E. Davison: "Advances in X-ray Analysis", Volume 2, p. 215 (1958). (Plenum Press, Inc., New York).
- 4) George Andermann, J.W. Kemp and M.F. Hasler: Report of International Colloquium on Spectroscopy (June 1961).

* 昭和36年秋，日本分光学会，日本分析化学会にて一部を発表

** 島津製作所（京都市中京区西の京桑原町18）

X線は、あらかじめ分析対象元素に応じて最適の位置に設定された各スペクトロメータで分光される。この場合、スペクトロメータは分析元素数に応じて最高12個まで使用することができ、また分析対象元素が変わればそれに従って設定を変更することもできる。これらの半固定式スペクトロメータは定量分析のために用いられるが、そのほかに走査式ゴニオメータが附加されているので、定性分析のほか、定量分析に先立ち、分析対象元素へおよぼす他の介在元素の影響やバックグラウンドの状態も知ることができる。ことに本報告で取り扱った鉄鋼スラッグなど特に重元素の高次線が軽元素の1次線を妨害するような場合に便利である。

なお、本装置には分析試料のほか外部標準試料が装填されており、モニターとして使用される。また、X線通路はすべてエアシールが施されており、測定雰囲気とし

て空気のほか H_2 , He などの軽ガスを選ぶことができる。

Fig. 1. Multichannel Type Automatic X-ray Quantorecorder.

- (A) X-ray generator and spectrometer unit
- (B) Pulse height analyzer and scale down unit
- (C) Recorder unit

Fig. 2. Schematic diagram of X-ray Quantorecorder optics.

2.2 測定原理

Fig. 3に本装置のブロックダイヤグラムを示したが、各スペクトロメータで分光検出された蛍光X線は検出器によってパルスに交換され、計数部へ送られる。

計数部には分析元素に応じて増幅、波高選別あるいは波高分析、スケールダウンおよびパルス波形整形回路などが組み込まれており、検出器よりのパルスは増幅後検出器の種類によりそれぞれ波高選別または波高分析され、スケールダウン回路に送られる。すなわち、G.M. 検出器では単に波高選別されるだけであるが、シンチレーション検出器、プロポーションナル検出器、ガスフロープロポーションナル検出器などにおいては、比例増幅後波高分析される。この場合、比例増幅器の利得、波高分析

器のベース電圧、チャンネルウィンドウ幅などは各測定元素に応じ最も適当な値に設定されている。また検出器電圧も G.M. 検出器の場合はいずれも 1500 V で使用されているが、シンチレーション、プロポーションナル、ガスフロープロポーションナル検出器の場合は、測定元素に応じそれぞれ最適の電圧が選ばれている。

スケールダウンの値は $1/2 \sim 1/128$ まで7段階が設定されており、各元素のX線強度に応じ適当なスケールダウン値を決めることができる。スケールダウン回路の最終段で波形整形されたパルスは、続いて記録部に設けられている積分コンデンサに蓄電される。

一方モニターにはプロポーションナル検出器またはシンチレーション検出器などのような分解能のすぐれた検出

器が使用され、X線を単色化した後検出し、その信号は比例増幅、波高分析、スケールダウン回路を経て記録部に設けられているEIT スケーラで計数される。

積分コンデンサへの蓄電は上記スケラがモニターよりの信号を計数する間続けられるが、スケラの計数値があらかじめ定められている或る計数値に達すると信号が発せられ積分コンデンサへの蓄電が停止する。

今、波形整形された出力パルスの振幅を e とし、モニターが所定の計数を終えた時分析元素に対応する検出器が n 個のパルスを計数するとすれば、積分コンデンサの蓄電圧 E は次式で表わされる。すなわち、

$$E = C_e \cdot e \cdot n / (C_e + C)$$

ここで C_e はスケールダウン回路と積分コンデンサとの結合コンデンサの容量、 C は積分コンデンサの容量である。したがって、 $E \propto n$ であるので E を測定することにより、モニターの受けるX線量に対する分析元素の強度比が測定できる。実際 E はリレー機構と振動容量電位計により次々とレコーダの読みとして表わされる。実際の測定に当っては、あらかじめ成分濃度既知の標準試料を用いて検量線を作成し未知試料の定量を行なう。

なお積分時間は、モニターの受けるX線強度またはモニターに対応するスケールダウン回路のスケールダウン

Fig. 3. Block diagram for X-ray Quantorecorder.

値を変えることにより、適宜定めることができる。

3. 実験条件および方法

3.1 試 料

分析対象試料は鉄鋼スラグA, B 2種類およびセメントであるが、それらの化学分析値は Table 1 に示されている。

試料はスラグ、セメントともいずれも 200~250 メッシュ程度の粉体であるが、試料作成による誤差をなるべく少なくするためいずれも 2.5 g を秤量し、内径約 27 mm の Al-ring につめ 10 ton の圧力で加圧成型し実験に供した。試料はバインダを用いる必要もなく約 4 ton の圧力でも成型することができたが、10 ton 前後の圧力が一番良好のようであった。

3.2 実験条件

実験条件は Table 2 に示されているが、この場合全

元素の同時測定であるので、X線源の強度および積分時間（測定時間）の選定は Al, Si, P などのもつとも分析困難と思われる元素を対象に行つた。したがって、Fe, Mn, Ca などのいわゆる重元素に対してはそれぞれの検出器の窓にフィルタをとりつけ、適当なX線強度が得られるようにした。また、積分時間は一般に統計変動誤差と関係があり、長くともそれだけ統計変動誤差も減少し分析精度は向上するが、迅速分析の意義が失われるのでこの場合 133 秒とし、検量線の作成にはそれぞれ 2 回の測定を行ないその平均値を採用した。

なお Table 2 の実験条件において Si, Al などの軽元素を分析する場合、同一元素であるにかかわらず試料の種類により波高分析の条件が異なっているのは、共存する元素の種類および量が異なっているためである。

すなわち、一般に同一試料中に重元素および軽元素が存在する場合、重元素は軽元素に対し種々の影響を与え

Table 1. Composition of analyzed samples.

Sample		T. Fe	MnO	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Remarks
Slag A	1	29.5	4.96	27.9	3.80	9.76	2.06	S < 0.3 MgO < 15
	2	32.1	2.83	30.7	1.51	5.00	2.06	
	3	33.1	2.05	31.7	1.06	4.50	2.06	
	4	43.9	1.55	26.6	0.88	3.40	1.54	
	5	41.6	1.55	25.9	0.89	3.56	1.54	
	6	0.5	0.11	57.2	0.08	24.76	3.89	
	7	0.6	0.14	58.8	0.11	23.80	4.96	
Slag B	1	—	11.18	29.13	—	42.82	7.79	S < 4.0
	2	—	10.12	31.92	—	40.16	9.86	
	3	—	19.38	36.98	—	28.10	10.19	
	4	—	14.93	40.26	—	27.00	11.07	
	5	—	21.64	38.53	—	23.57	9.13	
	6	—	16.34	40.95	—	26.49	10.13	
Cement	1	—	—	47.8	—	10.59	1.34	Fe ₂ O ₃ < 3.7 SO ₃ Tr. MgO < 1.0
	2	—	—	47.7	—	11.55	1.98	
	3	—	—	44.8	—	12.80	3.85	
	4	—	—	44.4	—	13.09	2.98	
	5	—	—	42.3	—	15.01	4.18	
	6	—	—	40.0	—	17.08	5.18	

Table 2. Experimental condition.

X-Ray tube anode: W

Integration: 133 sec

Voltage: 40 kV

Total counts of monitor: 320,000 counts

Current: 40 mA

Line		PbL α (Monitor)	FeK α	MnK α	CaK α	PK α	SiK α A)	SiK α B)	SiK α C)	AlK α A)	AlK α B)	AlK α C)
Analyzing Crystal		LiF	LiF	LiF	LiF	EDdT	Gypsum	Gypsum	Gypsum	Gypsum	Gypsum	Gypsum
Detector		S.D.	G.M.	G.M.	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.
Detector H.V.		850V	1500V	1500V	1650 V	1750 V	1800 V	1800 V	1800 V	1850 V	1850 V	1850 V
Soller slit		12'	12'	12'	12'	40'	40'	40'	40'	40'	40'	40'
P.H.A.	Base line	8V	—	—	15V	7V	6V	5V	5V	7V	6V	5V
	Window	∞	—	—	10V	6V	4V	10V	10V	6V	4V	10V
	Pulse height (approx.)	20V	—	—	20V	10V	8V	10V	10V	10V	8V	10V
Filter		Used	Used	Used	Not used	Not used	Not used	Not used	Not used	Not used	Not used	Not used
Atomosphere		Air	Air	Air	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂

Remarks:

G.M.: Geiger Müller Detector

A): Slag A

S.D.: Scintillation Detector

B): Slag B

G.F.: Gas Flow Proportional Detector

C): Slag C

P.H.A.: Pulse Height Analyzer

る⁵⁾⁶⁾。その中もつともいじめるしいのが、重元素の高次線による妨害である。ことにスラッグなどのような比較的軽元素が多く存在する試料では、高次線とはいえかなりの強度を持っている。

この影響の除去には、ソーラースリットの分解能を高め所要の軽元素のピークより重元素の高次線を分離させる方法と、波高分析により重元素の高次線をカットする方法が考えられるが、一般に前者は軽元素の回折線強度を低下させるので適当ではなく、本実験では Table 2 に示すごとく、むしろ軽元素測定用のソーラースリットの開き角を大にしてX線強度を大にし、波高分析装置でカットする方法を採った。

波高分析の条件設定には、CaO, P₂O₅, 金属 Si, 金属

Al などを使用し、それぞれについてパルス波高分布曲線を求め、最も適当な比例増幅器利得、波高分析ベース電圧、ウィンドウ幅を選んだ。波高分析のウィンドウ幅は普通小にとる程重元素の影響が除去され、同時にピーク対バックグラウンド比もよくなるが、それに反し所要の軽元素のピーク強度が落ち、積分時間を一定にした場合統計数率が減少し、それに伴い統計変動誤差が増大する。したがって、各試料について最適のウィンドウ幅を決定する必要がある。Table 2 の条件は予備実験により設定された最適の値である。

3.3 実験方法

実際試料を分析するに先立ち、あらかじめ重元素の軽元素に与える影響について考えなければならない。本実

Table 3. Disturbance of high order lines of heavy elements to PK α , SiK α , AlK α .

Element		Ca	P	Fe	Si	Mn	Al
Line		K β	K α	K β	K α	K α	K α
Wavelength ⁽¹⁾	$\lambda(\text{\AA})$	3.089	6.155	1.757	7.125	2.102	8.338
Order	n	2	1	4	1	4	1
	$n\lambda$	6.178	6.155	7.028	7.125	8.408	8.338
Bragg's angle	$2\theta^\circ$	89.08	88.66	55.39	56.14	67.57	66.93
Analyzing Xtal		EDDT		Gypsum		Gypsum	
Energy ⁽²⁾	E(KeV)	4.012	2.015	7.057	1.740	5.898	1.487

(1) Maurice C. Powers: X-ray Fluorescent Spectrometer Conversion Tables (1960)

(2) S. Fine and C.F. Hendee: *Nucleonics* **13**, 37 (1955)

験での試料については、これらの影響として FeK β ($n=4$) の SiK α に与える妨害, CaK β ($n=2$) の PK α に与える妨害, MnK α ($n=4$) の AlK α に与える妨害および重元素による励起, 吸収効果などが考えられる。

Table 3 はこれら重元素の高次線が軽元素の1次線を妨害する様子を示したものである。

著者らは、走査式ゴニオメータを用いて分析元素のピークプロファイリングを行ない、あらかじめこれらの影響を知ることができた。

Fig. 4 は SiK α に対する FeK β ($n=4$) の影響を見るため、Slag A No. 1 (Fe 29.5%, SiO₂ 9.67%) の試料を選び、波高分析のウィンドウ幅 (W) を ∞ およ

Fig. 4. Peak profiling example of the sample (Slag A).

5) L.S. Birks: "X-ray Spectrochemical Analysis" p. 64 (1959) (Interscience Publishers, Inc., New York).

6) Jacob Sherman: "Advances in X-ray Analysis" Volume 1, p. 240 (1957).

び10Vに設定してピークプロファイリングを行なったものである。

Fig. 4で見られるように $W=\infty$ の場合では、最初予想されたように $\text{FeK}\beta$ ($n=4$) が $\text{SiK}\alpha$ をいちじるしく妨害し、しかも重元素の散乱X線のためバックグラウンドが相当高く、ピーク対バックグラウンド比はかなり悪い。しかしながら $W=10\text{V}$ の場合では $\text{FeK}\beta$ ($n=4$) の妨害もほとんどなくなり、バックグラウンドもずっと低くなっている。実際の測定には $W=4\text{V}$ を選び、ピーク対バックグラウンド比約30を得た。

一方セメントのようにFeの少ない試料では、 $W=10\text{V}$ で $\text{FeK}\beta$ ($n=4$) の妨害は全く見られなかった。かようにして $\text{PK}\alpha$ に対する $\text{CaK}\beta$ ($n=2$) の妨害、 $\text{AlK}\alpha$ に対する $\text{MnK}\alpha$ ($n=4$) の妨害はほとんど取り除くことができた。このようにして前記試料の各元素につき以上の条件で測定し、検量線を描いて精度検討を行なった。精度検討の方法は以下のごとくである。

一般にある試料中のある元素を測定した場合、得られた分析値には種々の誤差が含まれている。この誤差として考えられるおもなものには

- (1) 統計変動による誤差
- (2) 装置固有の誤差
- (3) 他元素の妨害による誤差
- (4) 化学分析値による誤差
- (5) 試料作成法による誤差
- (6) 測定操作による誤差

などがあげられる。これらの誤差が結局分析値の精度を左右しているわけである。この中、他元素の妨害による誤差としては、前記のピークの重なりのほかマトリックスの励起、吸収効果があり、これらについて従来より種々の補正法^{7,8)}が考えられかなりの効果が発表されているが、いずれも日常分析に際しては補正を行なうことは容易でない。また統計変動による誤差は統計数率を大にとればそれだけ減少するが、実際の場合Al, Siなどの軽元素については大なるX線強度を得ることが難しく、分析時間を長くとりより方法がないが、迅速分析ではこれが許されない。

かような理由で著者らはこれらの誤差全部を含めた場合の分析精度につき検討を行なった。

先ず各試料中の各元素につきそれぞれ検量線を作成し、測定値と化学分析値との差 Δ を求め標準偏差 δ_1 を

算出し、この場合の分析精度とした。 δ_1 は実際分析の精度であり、この中には前記の誤差が含まれている。

また一方これらの種々の誤差の中、統計変動誤差と装置固有の誤差以外の誤差が何らかの方法により全部除去されたと仮定した場合の誤差、すなわち積分時間を一定にし前記の条件で測定する場合、理論的に期待し得る最高精度 δ_2 を求め δ_1 との比較を行ない、他の誤差の大きさを知った。

δ_2 を求めるに際しては次の方法をとった。すなわち、スラグA、スラグB、セメントの各試料につきそれぞれ最低化学分析濃度の試料を選び、それぞれ10回の測定を行ない、測定値の読みの標準偏差 δ_I を求め、検量線の勾配 $\tan\theta$ を用いて化学分析濃度としての標準偏差 δ_2 に換算した。すなわち、

$$\delta_2 = \delta_I / \tan\theta$$

の関係がある。

ここで δ_I を求めるに際して、各元素の最低化学分析濃度のものを選んだ理由は、積分時間一定の同時分析であるため統計変動誤差が一番大であると考えたからである。

4. 実験結果および検討

スラグおよびセメントについて得られた各成分の検量線をFig. 5~Fig. 17に示す。

Fig. 5. Working curve for the determination of T Fe in Slag A.

7) H.D. Burnham, John Hower and L.C. Johnes: *Anal. Chem.*, **29**, 1827 (1957).

8) 桃木: 分析化学, **10**, 1058 (1961).

Fig. 6. Working curve for the determination of MnO in Slag A.

Fig. 8. Working curve for the determination of P₂O₅ in Slag A.

Fig. 7. Working curve for the determination of CaO in Slag A.

Fig. 9. Working curve for the determination of SiO₂ in Slag A.

スラッグAの各検量線について考えると、Feはかなり広い濃度範囲にわたり大きなバラツキはみられないが、MnOではNo. 6, No. 7の2点が特に低く測定されている。この原因については不明である。

またP₂O₅, SiO₂についてもNo. 6, No. 7の2点に大きなバラツキが見られるのは、重元素による励起効果よりむしろ、前記の高次線による妨害が大きく影響していると考えの方が妥当である。すなわちP₂O₅において

Fig. 10. Working curve for the determination of Al_2O_3 in Slag A.

Fig. 12. Working curve for the determination of CaO in Slag B.

Fig. 11. Working curve for the determination of MnO in Slag B.

Fig. 13. Working curve for the determination of SiO_2 in Slag B.

は CaO が特に多いので高く測定され、 SiO_2 においては Fe が特に少ないため低く測定されたものである。なお、 Al_2O_3 の場合にも同様の傾向が見られるが、この場合は $\text{MnK}\alpha$ ($n=4$) の影響と同程度に Fe による励起効果が原因していると思われる。

このように重元素の化学濃度が極端に変化している試料中の軽元素を測定する場合には検量線を別に作成する必要がある。

スラグ B について上記の事柄を考察すると、この試料では重元素として MnO が多量に存在しているが、各

Fig. 14. Working curve for the determination of Al_2O_3 in Slag B.

Fig. 16. Working curve for the determination of SiO_2 in Cement.

Fig. 15. Working curve for the determination of CaO in Cement.

Fig. 17. Working curve for the determination of Al_2O_3 in Cement.

試料については化学濃度の変化がスラッグ A に較べて小さく、ことにスラッグ A の No. 6, No. 7 のような極端に重元素の化学濃度の変化する試料がないので、 SiO_2 , Al_2O_3 いずれの検量線についても直接の影響は現われていない。ことに Al_2O_3 の場合、波高分析のウイ

ンドウ幅も大きく、スラッグ A の場合以上に $\text{AlK}\alpha$ に対する $\text{MnK}\alpha$ ($n=4$) の妨害が大きいはずであるが、その影響が全然見られないのは注目すべきことである。

同様にセメントの場合にも、重元素としては Fe_2O_3 が存在するだけでしかも濃度変化が少ないため、 SiO_2 ,

Al₂O₃ とともにかなりよい検量線が得られている。

Table 4~Table 8 に本実験で得られた分析値と化学分析値の比較を示すとともに算出した分析精度 δ_1 の値を示す。 δ_1 の算出に際しては、スラグ A No. 6, No. 7 中の MnO, P₂O₅, SiO₂, Al₂O₃ のように重元素の影響をいじりくしく受け同一検量線では表わすことのできない点は除外して計算した。

Table 9 はスラグ A, スラグ B セメント中の各成分に対してもつとも化学濃度の低い試料をえらびおのの 10 回の測定を行ない、その平均値を I_{mean} とし、読みの標準偏差 δ_1 を求め、実験で得られた検量線の勾配より理論的に期待される最低限度の精度 δ_2 を算出したものである。また同時に読みの変動係数 $\sigma_{\text{obs.}}$ と統計変動係数 $\sigma_{\text{cal.}}$ との比較を示した。積分時間は、検量線作成の

Table 4. Results of the determination of T. Fe, MnO and CaO in slag A.

Sample No.	T. Fe in slag A			MnO in slag A			CaO in slag A		
	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ
1	29.5	29.5	0.0	4.96	4.96	0.00	27.9	27.8	0.1
2	32.1	33.8	1.7	2.83	2.87	0.04	30.7	30.4	0.3
3	33.1	34.3	1.2	2.05	2.03	0.02	31.7	31.85	0.15
4	43.9	42.9	1.0	1.55	1.51	0.04	26.6	26.7	0.1
5	41.6	40.8	0.8	1.55	1.54	0.01	25.9	26.6	0.7
6	0.5	0.5	0.0	0.11	—	—	57.2	—	—
7	0.6	0.3	0.3	0.14	—	—	58.8	—	—
δ_1	1.0%			0.02%			0.4%		

Table 5. Results of the determination of P₂O₅, SiO₂ and Al₂O₃ in slag A.

Sample No.	P ₂ O ₅ in slag A			SiO ₂ in slag A			Al ₂ O ₃ in slag A		
	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ
1	3.80	3.85	0.05	9.76	9.76	0.0	2.06	2.16	0.1
2	1.51	1.58	0.07	5.00	4.10	0.9	2.06	2.16	0.1
3	1.06	1.07	0.05	4.50	3.50	1.0	2.06	1.91	0.15
4	0.88	0.78	0.10	3.40	5.40	2.0	1.54	1.49	0.05
5	0.89	0.79	0.10	3.56	3.56	0.0	1.54	1.59	0.05
δ_1	0.08%			1.2%			0.1%		

Table 6. Results of the determination of MnO, CaO and SiO₂ in slag B.

Sample No.	MnO in slag B			CaO in slag B			SiO ₂ in slag B		
	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ
1	11.18	10.75	0.43	29.13	29.15	0.0	42.82	43.4	0.6
2	10.12	10.12	0.0	31.92	32.65	0.7	40.16	39.2	1.0
3	19.38	19.38	0.0	36.98	36.75	0.2	28.10	28.0	0.1
4	14.93	15.2	0.17	40.26	40.35	0.1	27.00	27.1	0.1
5	21.64	21.6	0.04	38.53	39.1	0.5	23.57	23.8	0.2
6	16.34	16.34	0.0	40.95	40.65	0.3	26.49	26.3	0.2
δ_1	0.21%			0.4%			0.2%		

Table 7. Results of the determination of Al_2O_3 in slag B and CaO , SiO_2 in cement.

Sample No.	Al_2O_3 in slag B			CaO in cement B			SiO_2 in cement		
	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ
1	7.79	7.75	0.04	47.8	47.9	0.1	10.59	10.8	0.2
2	7.86	7.84	0.02	47.7	47.65	0.05	11.55	11.3	0.25
3	10.19	10.59	0.40	44.8	44.95	0.15	12.80	12.8	0.0
4	11.07	10.97	0.10	44.4	44.4	0.0	13.09	13.15	0.05
5	9.13	9.19	0.06	42.3	42.15	0.15	15.01	14.95	0.05
6	10.13	9.78	0.35	40.0	40.15	0.15	17.08	17.2	0.1
δ_1	0.24%			0.13%			0.15%		

Table 8. Results of the determination of Al_2O_3 in cement.

Sample No.	Al_2O_3 in cement		
	chemi. analy.	X.Q. analy.	diff. Δ
1	1.34	1.36	0.02
2	1.98	1.88	0.10
3	3.85	3.68	0.17
4	2.98	3.18	0.20
5	4.18	4.03	0.15
6	5.18	5.35	0.17
δ_1	0.16%		

折 133 秒の積分で得られた 2 回の平均値を採用している
ので、この場合 266 秒にした。

一般に $\sigma_{\text{cal.}}$ は純粋な統計変動に基づく誤差である
が、 $\sigma_{\text{obs.}}$ の値は $\sigma_{\text{cal.}}$ の値よりも大になることが予想
される。

Table 9 において $\sigma_{\text{cal.}}$ と $\sigma_{\text{obs.}}$ を比較すると、予想
通り $\sigma_{\text{obs.}}$ の方がやや大きな値を示している。しかしそ
の差は僅少である。したがって $\sigma_{\text{obs.}}$ はほとんどが統計
変動に基づく誤差であり、装置自体の誤差は考える必要
がない。なお Table 9 において、 $\sigma_{\text{obs.}}$ の値が $\sigma_{\text{cal.}}$ よ
りもかえって小さいものがあるが、これは $\sigma_{\text{obs.}}$ の算出
がわずか 10 回の繰り返し測定結果により行なわれてい
るためで、さらに多くの繰り返し測定を行えば $\sigma_{\text{cal.}}$ よ

Table 9. Determination of the value of $\sigma_{\text{obs.}}$, $\sigma_{\text{cal.}}$ and δ_2 of each element.

Slag A

Element	T. Fe	MnO	CaO	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3
Content	0.5 %	1.55 %	25.9 %	0.88 %	3.40 %	1.54 %
I_{mean}	35.54	32.13	35.99	35.58	33.40	42.74
δ_I	0.55	0.13	0.43	1.51	0.75	0.87
$\sigma_{\text{obs.}}$	1.15 %	0.39 %	1.19 %	2.90 %	2.10 %	2.04 %
$\sigma_{\text{cal.}}$	1.18 %	0.32 %	0.93 %	2.76 %	2.05 %	2.07 %
δ_2	0.42 %	0.01 %	0.44 %	0.09 %	0.5 %	0.07 %

Slag B

Element	T. Fe	MnO	CaO	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3
Content	—	10.12 %	29.13 %	—	23.57 %	7.79 %
I_{mean}	—	46.00	54.15	—	56.90	33.49
δ_I	—	0.11	0.49	—	0.29	0.80
$\sigma_{\text{obs.}}$	—	0.23 %	0.91 %	—	0.51 %	2.39 %
$\delta_{\text{cal.}}$	—	0.20 %	0.85 %	—	0.48 %	2.15 %
δ_2	—	0.05 %	0.31 %	—	0.29 %	0.24 %

Cement

Element	T. Fe	MnO	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Content	—	—	40.0 %	—	10.59 %	1.34 %
I_{mean}	—	—	68.10	—	52.02	69.19
∂_I	—	—	0.14	—	0.25	0.60
$\sigma_{\text{obs.}}$	—	—	0.20 %	—	0.48 %	0.87 %
$\sigma_{\text{cal.}}$	—	—	0.23 %	—	0.44 %	0.73 %
∂_2	—	—	0.13 %	—	0.13 %	0.18 %

$$\partial_I = \sqrt{\sum I_i^2 / (n-1)}$$

$$\Delta_I = I - I_{\text{mean}}$$

$$\sigma_{\text{obs.}} = (\partial_I / I_{\text{mean}}) \times 100 \%$$

$$\sigma_{\text{col.}} = (\sqrt{N} / N) \times 100 \%$$

N : Total Counts

$$\partial_2 = \partial_I / \tan \theta = (1 / \tan \theta) \cdot \sqrt{\sum \Delta_I^2 / (n-1)}$$

りも大になると考えられる。

また ∂_1 , ∂_2 についていえば, ∂_2 は統計変動誤差に基づくものであるが, ∂_1 は統計変動誤差のほかあらゆる誤差に基づくものであり, 普通 ∂_2 に比べ ∂_1 の値は大に

ることが予想される。

Table 10 は ∂_1 , ∂_2 の比較をそれぞれの試料について示したものであるが予想通り ∂_1 の方が大きい傾向にある。

Table 10. Comparison between ∂_1 and ∂_2 .

Slag A

Element	T. Fe	MnO	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Content range	0.5~44 %	0.1~5 %	26~60 %	0.1~4 %	3.5~10 %	1.5~2 %
∂_1	1.0 %	0.02 %	0.4 %	0.08 %	1.2 %	0.1 %
∂_2	0.42 %	0.01 %	0.44 %	0.09 %	0.5 %	0.07 %

Slag B

Element	T. Fe	MnO	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Content range	—	10~22 %	30~40 %	—	24~43 %	8~11 %
∂_1	—	0.21 %	0.4 %	—	0.2 %	0.24 %
∂_2	—	0.05 %	0.31 %	—	0.29 %	0.24 %

Cement

Element	T. Fe	MnO	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Content range	—	—	40~48 %	—	10~17 %	1.3~5.2 %
∂_1	—	—	0.13 %	—	0.15 %	0.16 %
∂_2	—	—	0.13 %	—	0.13 %	0.18 %

∂_1 , ∂_2 を比較した場合, ∂_2 に比して ∂_1 の値がかなり大になっている Fe, MnO などについてはさらに適当な測定条件を選定する必要があると考えられるが, Al₂O₃ のように ∂_1 , ∂_2 の値が近接しているものについては, ほぼ理想的な分析が行なわれたことを意味している。また SiO₂ に対しては, スラッグ B, セメントでは理想的な分析が行なわれているが, スラッグ A の場合では ∂_1

の値が ∂_2 に比べて非常に大きくなっている。この原因は化学分析精度に由来すると考えるよりもむしろ他の試料に比べ SiK α がとくに FeK β ($n=4$) の影響を大きく受けるためと考える方が妥当であろう。

以上の結果をすでに報告されたもの¹⁾²⁾³⁾⁴⁾と比較すると, 成分に多少の相違はあるが大体同程度の精度が得られており, たとえばセメント中の SiO₂, Al₂O₃ の例を

とれば、内川・猪股両氏の報告²⁾されている20~22% SiO_2 に対する0.17%, 4~6% Al_2O_3 に対する0.2%, George andermann 他2氏の報告³⁾されている19~23% SiO_2 に対する0.5%, 3.5~7% Al_2O_3 に対する0.13% は著者らの得た10~17% SiO_2 に対する0.15%, 1.3~5.2% Al_2O_3 に対する0.16% とよい近似を示している。

5. 結 言

以上、X線カントレコーダにより鉄鋼スラッグ、セメント中のFe, MnO, CaO, P_2O_5 , SiO, Al_2O_3 などにつき分析を行ない、その精度について検討を行なった。本実験では試料数が限られ詳細な検討を行なえなかったが、いずれも日常分析に充分使用できる好結果を得、本X線カントレコーダによる同時分析法は日常の迅速分析

に対して有効な手段であり、鉄鋼セメント工業の工程管理の一手段として充分使用できるものと結論される。

なお本実験で充分解析し得なかつた諸点、たとえば、スラッグ中のMnO測定の場合、No. 6, No. 7が特に低く測定されたこと、スラッグA中のFeについて $\sigma_{\text{obs.}}$, $\sigma_{\text{cal.}}$ の値が近接しているにもかかわらず δ_1 , δ_2 の値に大きな差が生じた点、その他軽元素分析におけるパルス波高分布曲線の追跡および重元素高次線による妨害の定量的な検討、また装置自体のさらに詳細な定量的性能などについても今後なお検討を進めたいと考えている。

また本報告ではMgOなど残余の成分については取りあげなかつたが、これらはさらに分析困難と思われるので彎曲結晶による集中法を用い、今後も検討を行なうつもりである。

蒸 発 法 用 装 置 の 試 作*

中 島 篤 之 助**・河 口 広 司**・高 島 教 一 郎**

(昭和37年4月19日受理)

Equipment for the Evaporation Method

Tokunosuke NAKAJIMA, Hiroshi KAWAGUCHI and Kyoichiro TAKASHIMA

(Japan Atomic Energy Research Institute, Ibaraki-ken)

An apparatus is devised for the evaporation method or preliminary fractional distillation method in spectrographic analysis. As in a similar equipment described by Pszoniski¹⁾, electric resistance heating is used, and a graphite crucible containing the sample serves as the heating element. Temperature measurements are carried out with a specially designed radiation pyrometer using a photomultiplier tube 931A. Electric current is controlled with the aid of a motor-driven moving iron core reactor. Volatile impurities are evaporated and collected on the top of a graphite or copper rod which is then used as the sample electrode for spectrographic determination. Distillation is carried out in air.

1. 緒 言

酸化ウラン、酸化トリウムなどの高沸点基体物質中の微量不純物を定量分光分析するためには、Scribner¹⁾ら

* 昭和36年10月28日、日本分析化学会第10年會にて講演

** 日本原子力研究所、茨城県那珂郡東海村

1) B.F. Scribner and H.R. Mullin: *J. Res. N.B.S.*, **37**, 379 (1946).

の提案した担体蒸溜法が広く利用されている。著者らはこの方法について種々の検討をおこなってきたが²⁾³⁾、不純物の蒸発におよぼす担体の作用、マトリックスの性質の差による不純物の蒸発率の変化など、いくつかの問題点が見出された。Mandel'shtam⁴⁾ および Zaidel⁵⁾ ら

2) 中島・高橋・河口：日本金属学会誌，**22**，508 (1958)。

3) 中島・福島：分析化学，**9**，830 (1960)。