けい光 X 線分析法によるアルミナ中の酸化ナトリウムの定量

俣野 宣久，大野 勝美*，藤井 敬之**

けい光 X 線分析法によりアルミニウムの原料であるアルミナ中の 0.11~0.98% の酸化ナトリウムを標準誤差 (standard error of estimate) 0.03% で定量することができた。

一般に市販されている標準仕様のけい光 X 線分析装置では得られる NaK α 線強度が非常に弱い。その原因の一つは検出器の窓の NaK α 線に対する透過率が低いためであることを知り、これに 1 μ のポリプロピレン薄膜を用いることにより NaK α 線の測定強度は約 7 倍に増大した。

また、計数時間、計数方法や統計変動などについても統計的手法を用いて検討を行なった。

1 緒 言

けい光 X 線分析法は精度の高い迅速分析法として広く工程管理分析に応用されているが、軽元素になるほど感度、精度ともわるくなる傾向があり、ナトリウムのけい光 X 線分析は現在市販されている標準仕様のけい光 X 線分析装置では得られる NaK α 線の強度が弱く実用化は困難な場合が多かった。

Henke らは特殊の装置を考案して超軽元素まで分析が可能であることを示しているが^{1,2)}、装置の耐用時間などに問題があり実用化は困難のようである。

ところが品質管理の普及に伴ってアルミニウム工業、ガラス工業³⁾、溶接用フラックス工業などにおいてナトリウムの迅速な定量法が要求されている。

そこで現在市販されている標準仕様のけい光 X 線分析装置に若干の改良を加え、アルミニウム電解工業の原料であるアルミナ中の酸化ナトリウムの定量法について検討したのでその結果を報告する。

2 装置および材料

Philips 社製自動けい光 X 線分光分析装置 (PW-1210) および同社製のクロム対陰極 X 線管球 (PW-2168/01) を使用した。粉砕器は Zollikon Schweiz 社製プロイラーロータリーミルを用いた。

ポリプロピレンは東洋レーヨン製のノーブレン (無展伸, 厚さ 20 μ) を用いた。

3 実験および考察

3.1 NaK α 線の測定強度の増大

標準仕様のけい光 X 線分析装置により得られる NaK α 線強度が弱い理由はいろいろ考えられるが、その大きい理由の一つは検出器として使用するガスフロー比例計数管 (以下 F.C. と略記) の窓材による吸収が大きいいため NaK α 線量子の F.C. 中へはいる率、すなわち窓の透過率が非常に小さいためと考えられる。

そこで窓材料として使用できるものの透過率を計算した結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Relations between transmittance and several thin films

(1) 300 μ Be; (2) 6 μ polyester; (3) 1 μ polyester; (4) 1 μ polypropylene

これから 1 μ 程度の薄膜を F.C. の窓材に使用すれば NaK α 線強度は約 5 倍に増大するものと考えられる。

* 科学技術庁金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2 丁目

** 三菱化成株式会社中央研究所：神奈川県川崎市溝ノ口

3.2 ガスフロー比例計数管の窓材の作製法

F. C. の窓に用いる薄膜は Fig. 2 に示すようにして作製した。

Fig. 2 Preparation of special thin film for detector windows

(1) Wood ring; (2) Polypropylene film; (3) Wood ring for embroidery; (4) Heated air from dryer (at 110°C); (5) 200 ml of flask; (6) Stockings for woman; (7) Heated air; (8) Thin film

すなわち, 刺しゅう用木製リングにノーブレンシートを固定し, よごれをエーテル (JIS 特級品) で洗浄したのち, 熱風乾燥器より約 110°C の熱風を吹きかける。約 5 分後に婦人用靴下をかぶせた 200 ml のメスフラスコで徐々に押して均一に伸ばしたのち, そのまま室温に放置して薄膜を作製した。この薄膜の厚さは一定面積の重さを測定しポリプロピレンの密度を 0.90 g/cm^3 として計算した。

この薄膜 (厚さ約 1μ のもの) はピンホールがなければ半年程度では破れないが, ピンホールのあるものは数分で破れるようであるから, 薄膜を作製する前のシートにきずのないようじゅうぶんに注意し, 薄膜を F. C. に取り付ける際には慎重でなければならない。

3.3 NaK α 線の測定強度の比較

3.2 で作製した厚さ約 1μ の薄膜を取り付けた F. C. で加圧成型した食塩の NaK α 線強度を測定した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 を得るための測定条件を Table I に示す。ピークの半値幅には変化がないので以後の実験は Fig. 3 中の④の条件で行なうことにする。この場合検知限界はどのように改善されたかを知るためにこれを計算した結果, Fig. 3 中の①は 0.01%, ④は 0.002% であった。

なお, 検知限界には一定した定義はないようである

Fig. 3 Effects of window materials and receiving collimator for flow proportional counter on NaK α intensities

(1) With standard detector using 480μ collimator; (2) With standard detector using 960μ collimator; (3) With special detector using 1μ polypropylene film and 480μ collimator; (4) With special detector using 1μ polypropylene film and 960μ collimator

が, ここでは Louis の定義により式 (1) で求めた。

$$C_d = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{3\sqrt{N_B}}{N_p - N_B} \cdot C \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで N_p は濃度 C における NaK α 線の計数率, N_B はバックグラウンドの計数率, t は計数時間, C は食塩中のナトリウムの濃度である。ただし計数時間は 200 秒とした。

Table I Operating conditions

X-ray tube	Cr-target 50 kV 32 mA
Collimator	$480 \mu \times 10 \text{ cm}$
Crystal	Gyps.
Detector	Gas flow proportional counter (H. T. = 1710 V)
Path	Vac.
P. H. A.	Differential (gain : 1/2, base line : 2 V, window wide : 5 V)
Scanning rate	$1^\circ/\text{min}$
Time const. of rate meter	2 sec

3.4 X 線測定用試料片の作製法

試料 10 g をバインダー (ポリスチレン粉末) 1 g とともにブローラーロータリーミルで 1 分間粉碎混合したのちアルミニウムリング (肉厚: 1 mm, 高さ: 5 mm, 外径: 35 mm) 中で全圧 60 ton で加圧成型したものをけい光X線測定用の試料片とした。

3.5 X線強度の測定精度と計数時間の検討

計数時間をどの程度に設定すればよいかを知るために、実際試料のなかよりいくつかを選び出し NaK α 線のピークプロファイルを記録したものが Fig. 4 である。

Fig. 4 Peak profile of NaK α line on several samples

実際の工程管理で定量を行なうのは酸化ナトリウムの含有量が 0.2~1% の範囲であるが、その下限に近い 0.28% のものについて計数時間を検討すると次のとおりである。

計数値はポアソン分布に従うが、けい光 X 線分析を行なう場合には少なくとも計数値が 100 以上になるような条件で測定を行なうから計数値の分布は正規分布 $N\{N, (\sqrt{N})^2\}$ に従うと考えてよい。

したがって計数値の精度（精度を表わす尺度には標準偏差、不偏分散、範囲、変動係数などがある）を変動係数 σ_S を用いて表現すると Fig. 4 のようにバックグラウンドが無視できない場合には分散の加成性より式 (2) で表わされる。

$$\sigma_S = \frac{\sqrt{N_p + N_B}}{N_p - N_B} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 N_p はピークのカウント数、 N_B はバックグラウンドのカウント数である。

また n_p をピークの X 線強度、 n_B をバックグラウンドの強度、 t を測定時間とすれば、式 (2) は式 (3) のように書き換えられる。

$$\sigma_S^2 = \left(\frac{\sqrt{n_p t + n_B t}}{n_p t - n_B t} \right)^2 = \frac{1}{t(n_p - n_B)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式 (2)、式 (3) の σ_S を百分率で表わしたものは統計誤差 (%) と呼ぶことが多いので、以後は統計誤差 (%) で計数値の精度を表わすことにする。

酸化ナトリウムの分析値の精度も変動係数で表わし、その最大許容値を 0.03 とすれば、酸化ナトリウムの定量は NaK α 線の計数値から求めるのであるから計数値の変動係数、すなわち統計誤差 (%) も 3% 以下でなくてはならない。

したがって、酸化ナトリウムの含有率 0.28% の ($n_p - n_B$) は Fig. 4 より 12 cps であるから計数時間は式 (4) のようになる。

$$t = \frac{1}{\sigma_S^2(n_p - n_B)} = \frac{1}{(0.03)^2 \times 12} \div 100 \text{ (sec)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

この検討から 0.28% の酸化ナトリウムを変動係数 0.03 以下の精度で分析するためには、100 秒計数時間を要することになるが、安全性を考慮して 200 秒計数することにした。

計数値が正規分布 $N\{N, (\sqrt{N})^2\}$ に従うならば、実験により得られた計数値はこれからのランダムサンプリングの結果と考えてさしつかえない。

したがってこれらの k 個のサンプルの平均値の分布は正規分布 $N\{N, (\sqrt{N}/\sqrt{k})^2\}$ に従うことになる。ゆえに t 時間計数した場合に得られる計数値が N の場合、その分散も N であるから計数値の変動係数は $1/\sqrt{N}$ となる。

また同一条件で $1/kt$ 時間計数し、それを k 回くりかえしてその平均値をとれば平均値の分布は正規分布 $N\{N/k, (\sqrt{N}/\sqrt{k})^2\}$ に従うから、この場合も平均値の変動係数は $1/\sqrt{N}$ となる。

したがって t 時間計数する場合の変動係数と t 時間を k 分割して計数し、その平均値をとる場合の変動係数は等しいから両者の精度は等しいことになる。

すなわち、両者の統計誤差 (%) は等しいといえる。

3.6 測定時間が等しい場合の計数時間の分割とその精度の比較

3.5 の推論が正しいかどうかを知るために Table I の条件 (scanning rate, time const. of rate meter を除く) で計数時間を 200 秒とし 5 回くりかえして測定を行ないその変動係数を求め、次に 100 秒計数を行ない、これを 10 回くりかえし、そのなかからランダムに 2 個の組み合わせをつくり、その平均値の変動係数を計算して比較したものを Table II に示す。

この実験においては実験順序はランダム化している。

Table II の結果から 3.5 の推論どおり t 時間計数を

Table II Comparison of relative statistical counting error (coefficient of variation) on several counting methods

		Counting time					
		200 sec			100 sec		
		NaK α	B. G.	Net	NaK α	B. G.	Net
Observations	15226	10647	4579	{ 7751 5436 2546	{ 7810 5264 2315		2431
	15548	10605	4943	{ 7691 5433 2258	{ 7770 5286 2484		2371
	15436	10513	4923	{ 7790 5426 2364	{ 7595 5427 2168		2266
	15186	10495	4691	{ 7783 5494 2286	{ 7806 5173 2633		2459
	15286	10635	4651	{ 7728 5276 2452	{ 7742 5269 2473		2463
Net				4757			2398
σ_e^2				27358			6797
c. v. (%)				3.46			3.56

Net: Mean of net; Net: Mean of net; σ_e^2 : Variance of net;
c. v.: Coefficient of variation on net

行なった場合と, $1/kt$ 時間計数を行ないそのくりかえし数を k としてその平均値をとる場合の計数値の変動係数は等しいことがわかった。

3.7 検量線の作成と分析値の正確度

正確度を表示する尺度には一定の定義はないようであるが, 一般に同じ試料をくりかえし測定した場合にその平均値と真の値との差, すなわち bias を持って表示することが多い。

ところが, けい光X線分析法のように複数個の標準試料群を用いて検量線を作成する場合には, 標準試料の表示値を確定値(真の値)とみなし, これに対応するけい光X線強度を変量とみなして含有率とけい光X線強度との回帰線求めて検量線とするのが普通である。

Fig. 5 に n 個の標準試料を用いて作成した検量線のモデルを示す。ここで i 番目の標準試料の含有率を W_i , i 番目の試料について測定したけい光X線強度を I_i とすれば I_i は測定のたびにばらつくがその平均を $\bar{I}_i$, 平均からの分散を σ_i^2 とする。母回帰として式 (5) の関係があったとしてもそれを知ることはできない。

$$I_i = \alpha + \beta W_i \quad \dots\dots\dots (5)$$

そこで最小二乗法の推定により式 (6) を得て検量線として用いるのである。

$$\hat{I}_i = a + b W_i \quad \dots\dots\dots (6)$$

式 (6) の $\hat{I}_i$ に I_i を代入して算出した W_i の値を $\hat{W}_i$ とし, $\hat{W}_i - W_i = \Delta W_i$ とおけば, W_i は真の値とみ

Fig. 5 Model of calibration curve

なすわけであるから, ΔW_i は bias であり正確度を表わす統計量になる。しかし, 式 (6) は最小二乗法により求めたもので, ΔW_i は統計学によると $N(0, \sigma_A^2)$ という分布からのランダムサンプリングの結果とみなせる統計量であるから, σ_A の不偏推定量 $\hat{\sigma}_A$ は式 (7) で表わすことができる。

$$\hat{\sigma}_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta W_i^2}{n-2}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

すなわち, $\hat{\sigma}_A$ は正確度を表わす尺度として用いることができる。この $\hat{\sigma}_A$ は標準誤差 (standard error of estimate) と呼ばれている統計量であるから正確度の表示に $\hat{\sigma}_A$ を用いることにする。

σ_i は精度を表わす尺度であるが, これについては 3.5, 3.6 で述べた σ_s や後述する試料片作製上の誤差がブールされたものである。

3.8 検量線の作成と実際試料の分析結果

3.4 に従ってX線測定用の試料片を作製し 3.5 の条件でX線強度を測定し検量線を作成したものを Fig. 6 に示す。

Fig. 6 (a) は同一試料より 1 個の試料片を作製し 200 秒計数を行なった計数値を用いて検量を行なったものであり, (b) は同一試料より 2 個の試料片を作製し, おおの試料片について 100 秒ずつ計数しその平均値を用いて検量を行なったものである。(a) の検量線の標準誤差は 0.05%, (b) のそれは 0.03% であり, (b) のほうが小さい。

この理由は次のように考えられる。すなわち, (a) は

Fig. 6 Calibration curve of sodium oxide in alumina

1個の試料片により得た1個の計数値 I_i を用いて $\hat{\sigma}_A$ を計算したものであり、ポアソン分布より求めた統計誤差は (b) の場合と同様であるが、試料片作製上などのばらつき σ_i が $\hat{\sigma}_A$ にはプールされており、3.7 で定義した $\hat{\sigma}_A$ とは異なるものである。

(b) の場合は計数値の平均値 $\bar{I}_i$ を用いているから測定回数は2回であるが、3.7 で定義した $\hat{\sigma}_A$ そのものであることを考慮すると理解できる。

Fig. 6 (b) により実際試料について分析した結果を Table III に示す。Table III 中の化学分析値は試料を

硫酸とリン酸の混酸に加熱溶解後、炎光光度法により定量を行なったものである。

Table III Analytical results of sodium oxide in several alumina samples

No.	Wet. chem.†(%)	X-rays (%)			Mean	Error
1	0.11	0.14	0.14	0.12	0.13	-0.02
2	0.51	0.47	0.46	0.48	0.47	-0.04
3	0.98	1.05	1.05	0.97	1.02	+0.04
4	0.64	0.64	0.68	0.69	0.67	+0.03

† Flame photometry

この結果はいずれも Fig. 6 (b) の標準誤差 $\hat{\sigma}_A$ の $2\hat{\sigma}_A$ 以内にあり、3.7 で導入した σ_A が正確度の推定値として実用上じゅうぶん満足できることを示している。

なお、分析に要する時間はだいたい試料のはかりとり1分、粉碎混合に1分、試料片の作製に1分、X線測定および計算に7分、計10分である。

4 結 論

アルミナ中の酸化ナトリウムのけい光X線分析について検討した結果、次のことが明らかとなった。

(1) F.C. の窓材に約 1μ のポリプロピレンを用いコリメーターのプレート間隔を 960μ にすることにより NaKα 線の測定強度を約7倍に増大させることができた。

(2) 同一試料より2個のX線測定用の試料片を作製し計数時間を100秒として2個の試料片のけい光X線強度を測定し、その平均値で分析を行なったほうが同一試料より1個の試料片を作製し200秒計数して分析を行なうよりも誤差は小さかった。そのうえ前者はR管理図により分析誤差も管理できるので後者よりも便利であろう。

(3) アルミナ中の0.11~0.98%の酸化ナトリウムを標準誤差0.03%で定量することができた。これに要する時間は約10分であった。

最後に、本研究を行なうにあたり終始ご指導を賜わり発表を許可された柳原 正部長、統計的手法についてご指導くださった東京理科大学の大場興一先生に感謝の意を表す。

文 献

- 1) B. L. Henke : *Advances in X-ray Analysis*, **6**, 361 (1962).
- 2) B. L. Henke : *ibid.*, **7**, 402 (1963).
- 3) 今野重久, 水島 脊, 阿部文男, 浅田栄一 : 本誌, **14**, 1093 (1965).
- 4) R. Louis : *Z. Anal. Chem.*, **34**, 208 (1965).

Determination of sodium oxide in alumina by fluorescent X-ray analysis. Nobuhisa MATANO, Katsumi Ono* and Takayuki Fujii** (*National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo; **Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Central Research Laboratory, Mizonokuchi, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

From 0.11 to 0.98% of sodium oxide in alumina as raw material of aluminum was determined by fluorescent X-ray analysis with a standard error of 0.03%.

It was inevitable that only very feeble Na-K α line

was obtained by any standard set of fluorescent X-ray spectrometer, and a reason of this was attributed to a too low transmissivity of the window of the detector for Na-K α line. A substitution of this by a 1 μ polypropylene film multiplied sevenfold the measured intensity of Na-K α line.

Statistical examinations were also carried out on the counting time, the method of counting, the statistical variation of results, etc.

(Received Oct. 2, 1967)

チタン, ジルコニウム共存系における過酸化水素錯体 によるニオブの迅速容量分析法

雨宮 稔起, 平田 寛*

チタン (IV), ジルコニウム (IV), ニオブ (V) 共存系のニオブを過酸化水素錯体 (ただしジルコニウムについては不明) の過マンガン酸カリウムに対する反応性の差を利用して定量する方法を見だし, その最適条件を検討した. チタンの過酸化水素錯体はあらゆる硫酸濃度で過マンガン酸カリウムと完全に反応するが, ニオブの錯体は 8~10M 硫酸中ではじめて完全に反応し, 3M 以下ではまったく反応しない. それゆえ, これらの共存系に既知量の過酸化水素を入れて錯体を生成させ, まず 1M 硫酸中で滴定すればニオブに結合した以外の過酸化水素が定量できる. ニオブの量は添加量とこの定量値との差から算出されるが, さらに滴定後の溶液について硫酸濃度を 9M にして滴定すると, ニオブに 1:1 で結合した過酸化水素が直接に定量できるから, この値からもニオブ量を計算することができる. 本法はきわめて簡易迅速であり, その定量誤差は $\pm 0.3\%$ 以内である.

1 緒 言

電子部品材料中にはチタン, ジルコニウム, 鉛, ニオブ, アルカリ土類金属などが主成分として共存している場合がかなり多い. 製造工程や製品の品質管理の一部として組成分析が行なわれるが, これらの主成分が共存するものからのおおのを分離して定量するには, かなり複雑で高度の分析操作を必要とする. そこでここでは, チタンやジルコニウムが共存する試料中のニオブを簡易迅速に定量する方法を検討した. ニオブの分離定量にはタンニン酸法¹⁾, 過マンガン酸カリウムによる酸化滴定法²⁾などが知られているが, いずれもニオブの迅速定量には不適當である.

一方, ニオブ-過酸化水素錯体の吸収スペクトルの硫酸濃度による変化を調べた結果, 非常に安定であることが判明したが, 配位した過酸化水素の過マンガン酸カリ

ウムによる分解反応を定量的に調べたところ, チタンの過酸化水素錯体の反応性との間に硫酸濃度に関してかなりの差異が認められた. また, ジルコニウムは, 吸収スペクトルからは錯体を形成しているかどうかは明らかではないが, 過マンガン酸カリウムに対する反応性はチタンの場合とほぼ同様と考えられるので, この反応性の差異を利用して, チタン, ジルコニウムが共存する状態でのニオブの定量法を検討した.

2 試薬および実験方法

(1) 試薬は市販の JIS 特級品またはこれに準ずるものを使用した. 過マンガン酸カリウム標準溶液はシュウ酸ナトリウム規定液を一次標準として使用のつど標定した.

(2) ニオブ (V), ジルコニウム (IV), チタン (IV) の標準溶液はそれぞれの酸化物を硫酸と硫酸アンモニウムとで加熱溶解し, 10 mg/ml, 1 mg/ml, および 0.1M の濃度として調製した.

* 松下電器産業(株)無線研究所:大阪府門真市門真