けい光 X 線による鉱石および工業製品の中のカルシウムの定量

舟 阪 渡 , 富田 与志郎 , 村木 修三*

(1968 年 9 月 4 日受理)

鉱石および工業製品の中のカルシウムを簡易に定量するために, けい光 X 線法を試み, 内部標準としてコバルトを用いる検量線法が適当であることを認めた. すなわち, 試料 400 mg に酸化第二コバルト 100 mg を加え, 融剤としてリン酸水素二ナトリウム 5 g およびフッ化ナトリウム 5 g を用いて融解し, 融成物を微粉砕して $\text{CaK}_{\alpha-1}$ および $\text{CoK}_{\alpha-2}$ の強度を測定し, 標準炭酸カルシウムを用いて同様な処理によって得た検量線を使って定量値を求めた. 諸種の共存元素の影響はほとんどなく, リン鉱石, 石こう, セメントおよびガラスについて満足すべき結果が得られた.

なお, ほたる石についても, この方法を適用してカルシウムの量を知り, これからフッ素含量を算出し, 比色法の結果と一致することを認めた.

1 緒 言

けい光 X 線分析は非破壊ないし非分離であることを特徴とするが, 定量を行なう場合には共存元素の影響 (マトリックス効果) にじゅうぶん注意を払う必要がある. このため, 従来多くの方法では, 分析対象を特定のものにかぎっており, カルシウムについても, すべての試料に対して適用しうる定量法はまだ確立されていない¹⁻⁶⁾. 著者らは, さきにジルコニウムの定量⁷⁾において, 試料と内部標準物質とをリン酸塩, フッ化物などで融解, 混合する方法をとり, 成功をおさめたが, カルシウムに対しても, これと同様な操作を行ない, 種々の試料を画一的に分析することを試みた.

カルシウムに対する内部標準元素としては, はじめスズが最も適当なものと思われたが, 実際には試料との均一混合がむずかしく, よい結果が得られなかった. 次に, コバルトと試料との混合物について融解を試みたところ, 容易に分解し, 試料との混和も良好であった. コバルトは, 特性 X 線の波長から考えると, 必ずしも満足できるものではないが, 試料が融剤によって希釈され, マトリックス効果が減少することを考え合わせると, 内部標準として役だつように思われた. そこで, コバルトを用いて実験をすすめたところ, 共存元素を除去しなくても定量できることがわかった. この方法により数種の試料を分析し, ほぼ満足すべき結果を得た.

2 装置, 試薬

(株)島津製作所製けい光 X 線分析装置 (FX-402) を次の条件で用いた.

X 線管球: タングステン対陰極 (Machlett OEG-50)
30 kV, 25 mA

スリット: 軽元素用 開き角 $36'$

分光結晶: フッ化リチウム

検出器: ガスフロー型比例計数管

X 線通路: 真空 約 1×10^{-2} mmHg

X 線強度の測定方法: 定時計数法 (5 分 $\times$ 1 回)

2θ : $\text{CaK}_{\alpha-1}$: 113.15°

$\text{CoK}_{\alpha-2}$: 125.62°

バックグラウンド測定点: 129.78° , 119.39°

109.00°

試薬はすべて特級品もしくはこれに準ずるものを使用した.

3 実験および結果

3.1 検量線の作成

白金るつぽに標準炭酸カルシウム 0, 100, 200, 300, 400 または 500 mg と酸化第二コバルト (内部標準) 100 mg をとり, 融剤としてリン酸水素二ナトリウム 5 g およびフッ化ナトリウム 5 g を加え, はじめ徐々に加熱, のちに強熱して融解し, 融解完了後徐冷した (ガスバーナー全開, マフル使用, 30 分間強熱). 融解の目的はジルコニウムの場合と同様, 試料と内部標準物質とを均一に混合すると同時に, 希釈によってマトリックス効果を減少させようとする点にある. 融解温度および時間がじゅうぶんでないと, 酸化第二コバルトが未分解のまま

* 京都大学工学部工業化学教室: 京都市左京区吉田本町

底部に残るので、この点に注意することが必要であった。また、分解後も融体は透明にならず、コバルトに基因する懸濁物がコロイド状に浮遊しているので、できるだけ均質にするため、融成物を取り出したのち微粉碎した。粉碎は鉄うすおよび磁製乳ばちを用いて行なった。なお、融成物は冷却の際に収縮するので、これをるつぽからはずすことは容易であった。得られた粉末 (100 メッシュ通過) をアルミニウム製の試料保持板³⁾にマイラー膜などで固定し、その一定面積について X 線強度比 $I_{CaK\alpha-1}/I_{CoK\alpha-2}$ を求め ($CaK\alpha-1$ には W_{L1-2} が重なるので、バックグラウンドの強度と $I_{W_{L1-2}}$ が比例するものとみなして計算により補正を行なった。 $I_{CaK\alpha-1} = I_{2\theta=113.15^\circ} - I_{B.G.(Ca)} - I_{W_{L1-2}}$, $I_{W_{L1-2}} = kI_{B.G.}$, ただし、 k はカルシウムを含まない場合において、実験的に決定し、1.8 ぐらいの値を得た)、この比を酸化カルシウム (標準炭酸カルシウムの量より換算) と酸化第二コバルトとの重量比 $W_{CaO}/W_{Co_2O_3}$ に対してプロットし、 $x = W_{CaCO_3}/W_{Co_2O_3}$ に対する $y = I_{CaK\alpha-1}/I_{CoK\alpha-2}$ の回帰式 (検量線) が原点を通る x の 2 次式で表わされるものと仮定して、最小二乗法により検量線を求めた。実測データの 1 例を Table I に、このデータに基づいて得られた検量線を Fig. 1 に示す。

Table I Typical data for the calculation of calibration curve

	$\frac{W_{CaCO_3}}{W_{Co_2O_3}}$ (x)	$I_{CaK\alpha-1}$ (counts)	$I_{CoK\alpha-2}$ (counts)	$\frac{I_{CaK\alpha-1}}{I_{CoK\alpha-2}}$ (y)	Calibr. curve
No. 1	5.013	206675	230990	0.895	$\hat{y} = 0.1950x - 0.00317x^2$ $\sigma_{\hat{y},x}^2 = (0.008)^2$ ($df=3$)
	3.996	171485	234530	0.731	
	2.982	134520	240855	0.559	
	2.005	93310	253285	0.366	
	1.000	48315	246060	0.196	
No. 2	5.013	179669	170544	1.054	$\hat{y} = 0.2207x - 0.00317x^2$ $\sigma_{\hat{y},x}^2 = (0.025)^2$ ($df=3$)
	3.996	150203	180279	0.833	
	2.982	114183	185768	0.615	
	2.005	78409	194553	0.403	
	1.000	44007	191588	0.230	

Table I の No. 1 と No. 2 のデータは、同一試料面について日を変えて測定したものであって、検量線からの実測点のばらつき $\sigma_{\hat{y},x}$ の推定値 ($\hat{\sigma}_{\hat{y},x}$) に比べると $I_{CaK\alpha-1}/I_{CoK\alpha-2}$ の値の日による変動が著しく大きいことが明らかである。そこで以下の実験においては、実験日ごとにそのつど検量線を引きなおすことにした。

3.2 共存元素の影響

上述の操作方法に基づいて、実試料の分析ができるかどうかを検討するために、試料中に存在する諸種の元素の影響を調べた。白金るつぽに標準炭酸カルシウム 500

Fig. 1 Calibration curve

mg, 酸化第二コバルト 100mg, リン酸水素二ナトリウム 5g およびフッ化ナトリウム 5g をとり (これらの試薬は、乳ばちで十数回分を一括して混合し、1 回につきその 10.6g をとった)、これに添加試薬の一定量を加えて 3.1 に記したとおりに融解を行ない、融成物を微粉碎し (100 メッシュ通過), $I_{CaK\alpha-1}/I_{CoK\alpha-2}$ を求めた。この値を、添加試薬なしで同様な融解, 粉碎および測定を 3 回 (No. 1~3) くりかえして得た平均値に対して比較したところ、Table II のとおりとなった (測定は同一日に行なった)。

Table II Effect of co-existing element

Reagent added	$I_{CaK\alpha-1}/I_{CoK\alpha-2}$	Difference
None (No. 1)	1.111	} av. 1.109 $\hat{\sigma}_M = (0.004)^2$
" (" 2)	1.111	
" (" 3)	1.105	
NaF 500 mg	1.108	-0.001
Fe ₂ O ₃ 25 "	1.107	-0.002
Al ₂ O ₃ 100 "	1.099	-0.010
MgO 10 "	1.099	-0.010
K ₂ CO ₃ 15 "	1.096	-0.013
SiO ₂ 375 "	1.097	-0.012
Na ₂ CO ₃ 175 "	1.100	-0.009
Na ₂ HPO ₄ 500 "	1.095	-0.014
Na ₂ SO ₄ 675 "	1.114	+0.005

3.3 試料の分析

まず、リン鉱石、石こう、セメントおよびガラス (いずれも 100 メッシュ通過) について、上述の方法により

分析を試みた。ただし、石こうとしては、市販の純硫酸カルシウムを焼成して脱水したものをを用い、カルシウム含量は計算値をもって化学分析値にかえた。すなわち、白金るつばに試料 400 mg と酸化第二コバルト 100 mg をとり、3.1 に記した条件のもとで融解を行ない、融成物粉末 (100 メッシュ通過) について $I_{CaK\alpha-1}/I_{CoK\alpha-2}$ を求め、検量線により $W_{CaO}/W_{Co_2O_3}$ を知り、 $W_{sample}/W_{Co_2O_3}$ で除してカルシウム含量 (酸化物として) を求めた。結果は Table III のとおりであった。

Table III Determination of calcium in ores and industrial products

Sample	X-Ray CaO (%)	Chem. CaO (%)
Phosphate rock (Florida)	39.1) 38.2] av. 38.6	39.40a)
Gypsum (pure reagent)	43.5) 42.3] " 42.9	41.19b)
Portland cement (standard sample)	63.2) 63.5] " 63.4	64.27c)
Glass (tube)	5.5) 5.5] " 5.5	6.43d)

a) Determined gravimetrically by dissolving the sample with aqua regia, and separating calcium as sulfate from alcoholic solution⁹⁾.

b) Calculated from the formula weights of calcium oxide and sulfate ($100CaO/CaSO_4$). c) Determined by the method of JIS R 5202 (1956). d) Determined gravimetrically by fusing the sample with flux (sodium potassium carbonate) and separating calcium as oxalate.

ついで、ほたる石についても、この方法を適用してカルシウム量 (単体として) を知り、これに 0.9481 (2F/Ca) をかけてフッ素含量とし、比色法 (ALC 法) の結果と比較した。もし、炭酸カルシウムがほたる石の中に混在すれば、酢酸可溶のカルシウムがあるはずであるが、ここに用いたほたる石にはこれは認められなかった。カルシウムはすべてフッ化カルシウムとして存在しているものとみなした。結果は Table IV のとおりであった。

Table IV Analysis of fluorspar

Sample	X-Ray method		Colorimetric method F (%)
	Ca (%)	F (%)	
Kuangtung (広東)-1	40.0	37.9	36.1
" -2	52.4	49.7	48.2
Kuanghsit'ungtsu (広西 苗族)-1	48.3	45.8	46.3
" -2	52.4	49.6	47.7
Ch'inhuangtao (秦皇島)-1	51.4	48.8	48.3
" -2	53.0	50.3	48.5
Sinpo (新浦)-1	51.0	48.3	47.3
" -2	52.5	49.7	48.4

4 考 察

3.1 に述べたように、本報に述べた実験条件のもとでは、 $I_{CaK\alpha-1}/I_{CoK\alpha-2}$ の日間変動がはなはだ大きく、これに比べて日内変動の推定値 $\hat{\sigma}_{y,x}^2$ は比較的小さい。今、Table I に記載した全データから $\sigma_{y,x}^2$ を推定すると、

$$\hat{\sigma}_{y,x}^2 = (0.018)^2 \quad (df=6)$$

が得られる。これに対し、 $I_{CaK\alpha-1}$ および $I_{CoK\alpha-2}$ が互いに独立にポアソン分布に従うものと仮定し、分散の加性によって計測にともなう不可避免的な誤差のばらつき σ_M^2 を計算してみると、

$$\sigma_M^2 = V \left(\frac{I_{2\theta=113.15^\circ} - I_{B.G.(Ca)} - I_{WL1-2}}{I_{2\theta=125.62^\circ} - I_{B.G.(Co)}} \right) \\ = \frac{1}{I_{CoK\alpha-2}} \left\{ \frac{I_{CaK\alpha-1}}{I_{CoK\alpha-2}} + \left(\frac{I_{CaK\alpha-1}}{I_{CoK\alpha-2}} \right)^2 \right\}$$

より $I_{CoK\alpha-2} \approx 200,000$ counts (700 cps $\times$ 300 sec), $I_{CaK\alpha-1}/I_{CoK\alpha-2} = 0.1 \sim 1.0$ の範囲 ($I_{WL1-2} \approx 50$ cps, $I_{B.G.} \approx 30$ cps) では、

$$\sigma_M^2 = (0.001)^2 \sim (0.003)^2$$

となる。 $\hat{\sigma}_{y,x}^2$ と σ_M^2 との差は、ひょう量、融解、粉碎、サンプリングなどに基づく誤差に由来するとみてよいであろう。

日内変動 $\sigma_{y,x}^2$ に比べて日間変動が著しく大きいのは、おそらく $CaK\alpha-1$ と $CoK\alpha-2$ とがエネルギーを異にするために、装置的な変動 (たとえば計数管の窓の状態、真空度などの変動) によって X 線の強度 (特に $CaK\alpha-1$ の強度) が日ごとに大きく変化するからであろうと思われる。

共存元素の影響は、Table II に示した結果と、上で得た日内変動のばらつきの推定値の大きさからみて、Table II に示した範囲内では、ほとんど無視できることが明らかである。また Table II に示した $\hat{\sigma}_M^2 = (0.004)^2$ という値は、同一試料に対する 3 回のくりかえし測定に基づく推定値であって、 $I_{CaK\alpha-1}/I_{CoK\alpha-2} = 1$ に対して求められた上記の σ_M^2 の計算値にきわめて近い。このことは、3.2 において述べた実験において、各試葉が一括混合によってじゅうぶん均一に混合されていたことを示している。

実試料中のカルシウムの定量に本法を適用した結果 (Table III) からみると、この方法の精度は $\hat{\sigma}^2 = (0.54\%)^2$ 程度 ($df=4$) と推定される。化学的定量法による定量値との一致は必ずしも良好ではないが、工業分析の立場からみて要求される程度の精度と正確度とは備えている。

といえよう.

本法では同一の標準試料を用いてそのつど検量線を引きなおす方法をとったが, 試料を長期間空中に放置すると, 試料面の状態がやや変化するもので, デシケーター内に保存することが望ましい. なお, 粉末の真空中での測定には普通プレス機によって加圧成型する方法がとられており, アルミニウム板にマイラー膜をはって試料面とする本法の方法は, これに比べて精度の点で劣ることが考えられるが, この点についての比較検討は行っていない.

本法は分離操作を含まない点では簡易な方法であるが, 実際には粉碎と測定用粉末の固定にかなり手間取る. これは, 装置の変動の影響が大ききこととともに, 実用に供するうえでくふうを要する点であろう.

ほたる石の中のフッ素を酢酸不溶のカルシウムの量から推算する方法は, 工業的迅速分析法として認められている方法であり¹⁰⁾, これにけい光X線法を導入することによって, 迅速性を増すことができた. Table IV の値からフッ化カルシウムとしての含量を計算すると, 100パーセントをこえる場合が多く, 比色法のデータと合わせ考えて, 得られた値はやや過大であると思われるが, その理由は明らかではない.

終わりにのぞみ, 本研究のためにほたる石の試料を提供していただいたダイキン工業株式会社に深く感謝する.

(昭和 43 年 3 月, 日本化学会)
(第 21 年会において一部発表)

文 献

- 1) R. Longobucco: *Anal. Chem.*, **34**, 1263 (1962).
- 2) J. W. Meyer: *ibid.*, **33**, 692 (1961).
- 3) 内川 浩, 猪股吉三: 本誌, **10**, 598 (1961).
- 4) 今野重久, 永島 簀, 阿部文男, 浅田栄一: 同

上, **14**, 1093 (1965).

- 5) 河崎 仁, 浅田栄一: 同上, **12**, 501 (1963).
- 6) 長谷川恵之, 梶川正雄, 岡本伸和: 同上, **13**, 93 (1964).
- 7) 舟阪 渡, 安藤貞一, 富田与志郎: 工化, **70**, 649 (1967).
- 8) 舟阪 渡, 安藤貞一, 富田与志郎: 本誌, **17**, 1133 (1968).
- 9) 宇野昌平: “化学肥料工業実験法”, p. 189 (1949), (共立出版).
- 10) 加藤虎郎: “標準定量分析法”, p. 234 (1939), (丸善).

☆

Determination of calcium in ores and industrial products by X-ray fluorescence. Wataru FUNASAKA, Yoshio TOMIDA and Shuzo MURAKI (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto-shi)

X-Ray fluorescence method was applied to the determination of calcium in ores and industrial products, and the calibration curve method with cobalt as an internal standard was found to be satisfactory.

The procedure is as follows: One hundred milligrams of cobaltic oxide is added to 400 mg of the sample, and the mixture is fused with 5 g of disodium hydrogen phosphate and 5 g of sodium fluoride as flux. The fused matter is crashed to fine powders, and the intensities of $\text{CaK}_{\alpha-1}$ and $\text{CoK}_{\alpha-2}$ of the powdered sample thus prepared are measured. From the ratio of the two intensities the content of calcium in the sample is determined using a calibration curve obtained by treating calcium carbonate in the same manner.

Interferences from the other elements were not observed, and satisfactory results were obtained for four kinds of samples; phosphate rock, gypsum, cement and glass. The contents of calcium in eight samples of fluorspar were also determined by the X-ray method, and the fluorine contents calculated from the calcium contents were nearly identical with those by a colorimetric method.

(Received Sept. 4, 1968)

☆

☆