溶液法による Alnico 磁石材料中の鉄, コバルト, ニッケルおよび銅のケイ光 X 線分析*

後 藤 秀 弘** 前 田 富士雄***

Hidehiro Gotô and Fujio Maeda : X-ray Fluorescence Analysis of Iron, Cobalt, Nickel and Copper in Alnico Alloys by an Aqueous Solution Method. A simple, rapid and accurate method is proposed for the determination of iron, cobalt, nickel and copper in alnico alloys.

Samples are dissolved in nitric and hydrofluoric acid, and diluted with saturated boric acid solution to mask the excess of hydrofluoric acid. The X-ray intensities of $\text{FeK}\alpha$, $\text{CoK}\alpha$, $\text{NiK}\alpha$ and $\text{CuK}\alpha$ were measured with an identical sample, and substituted into I_i in simultaneous equation ($I_i = \sum \alpha_{ij} C_j$). The concentrations of these element in the sample can be obtained by solving the equation by use of a computer. Application of this method resulted in the success of the rapid analysis of the sample within 15 minutes.

The reproducibility were 0.85, 0.36, 0.32 and 1.3% for iron, cobalt, nickel and copper, respectively.

(Received June 30, 1969)

I. 緒 言

高保磁力を有する Alnico 磁石はアルミニウム, チタン, 鉄, コバルト, 銅から成る合金であるが, この合金の成分元素の分析を従来からの化学分析法で行なうには, どの元素の分析方法を見ても共存元素の分離を必要とし大変煩雑である。そこで溶液法によるケイ光 X 線分析法を検討した。

この方法における利点は (1) 均一な測定試料が得られるので偏析による誤差がない, (2) 試料および標準試料を簡単に調製できる, (3) 同一試料溶液から, 鉄, コバルト, ニッケル, 銅を迅速に高精度に定量できる, (4) 希釈することにより元素相互間の吸収効果または強調効果を低減できることである。しかしながら (4) の条件は希釈により分析元素のケイ光 X 線強度は低下し, 低濃度の元素の定量には十分に希釈できずある程度の共存元素の影響はやむを得ないことである。このためケイ光 X 線の吸収効果, 強調効果について補正式を用いる計算法により鉄, コバルト, ニッケル, 銅の定量を試み迅速分析法として良好な結果を得た。

また酸の種類や濃度の変化によって起こる吸収効果やバックグラウンドの変化について種々の検討がなされているが^{(1)~(5)}, 最も吸収効果の少ないと思われる硝酸-フッ化水素酸溶解により試料調製を行なった。

II. 実験ならびに結果

1. 試薬および装置

鉄, コバルト, ニッケル, および銅の標準溶液: 純度 99% 以上の金属を硝酸に溶解し, 水でうすめてそれぞれ 5.00 mg/mL の水溶液とし, 低濃度の標準溶液が必要な場合にはこの溶液を正確に希釈して使用した。

試料溶解酸: 特級硝酸, 特級フッ化水素酸

飽和ホウ酸水溶液: 特級ホウ酸を温湯に溶かし冷却後上澄み液を用いた。

装置ならびに溶液用の試料セルは前報⁽⁶⁾と同型のものを用い Table 1 に本装置の運転条件を示した。

連立方程式の計算は東北大学計算センターに依頼し大型電子計算機 NEAC 2200 型を用いた。

Table 1 Operating condition of X-ray spectrometer

X-ray tube	Cr target
X-ray tube voltage and current	40 KV, 10 mA
Spectral line used	$\text{FeK}\alpha$, $\text{CoK}\alpha$, $\text{NiK}\alpha$, $\text{CuK}\alpha$
Analyzing crystal	11"-Quartz
Detector	Kr-Multitron
Counting method	Fixed time method
Counting time	30 sec

2. 試料調製法

試料 0.500 g をポリエチレン製ビーカーに秤取り硝酸 5 mL, フッ化水素酸 1 mL を加え湯浴中で加熱溶解する。試料が完全に溶解した後飽和ホウ酸水溶液 20 mL を加え, 100 mL のメスフラスコに移し水で標線を合わせる。この

** 東北大学金属材料研究所, 現在: 富山大学 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai. Present address: Toyama University, Toyama)

*** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1969 年 3 月本会東京大会に発表

(1) W. W. Houk and L. Silverman: Anal. Chem., **31** (1959), 1069.

(2) R. W. Jones and R. W. Ashley: Anal. Chem., **31** (1959), 1629.

(3) B. J. Mitchell and H. J. Oheer: Anal. Chem., **34** (1962), 1620.

(4) 嶋貫, 広川, 後藤: 金属学会誌, **26** (1962), 443.

(5) 浅田, 松田: 分析化学, **15** (1962), 1104.

(6) 後藤, 斎藤: 金属学会誌, **32** (1968), 390.

溶液の一部を溶液用試料セルに取り Table 1 の条件でそれぞれの元素のケイ光 X 線強度を測定する。

3. 検量線および共存元素の影響

溶液法のケイ光 X 線分析法におけるケイ光 X 線強度と濃度との基礎的な理論についてはすでに報告があり⁽⁷⁾、試料溶液を希釈して行くことによって共存元素の影響を減少または無視し得ることができる。しかしながら Alnico 合金のように組成が著しく変化する多成分系試料中の低濃度の成分元素を定量する場合に、高濃度成分の影響を無視できるほど希釈すると感度が著しく低下する欠点がある。このため試料は 0.5 g を秤取し 2. の操作に従い 100 mL に希釈した場合に、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の検量線が共存元素の濃度変化より受ける影響について検討した。今ニッケルの検量線の一例を Fig. 1 に示した。検量線 (a) はコバルト 200 mg、鉄 150 mg、銅 20 mg、(b) はコバルト 150 mg、鉄 200 mg、銅 20 mg 共存した場合の例であり共に原点を通る直線となるが、ニッケルのケイ光 X 線におよぼす影響が大きいと思われる鉄の量が多くなるにつれて勾配は小さくなり一本化しない。他の元素の検量線の場合においても類似した結果が得られた。

Fig. 1 Calibration curves for nickel

a: Co 200 mg, Fe 150 mg,
Cu 20 mg containing
b: Co 150 mg, Fe 200 mg,
Cu 20 mg containing

次に共存元素から受ける吸収効果についてはニッケル 100 mg を取り、これに鉄、コバルトおよび銅を添加して 2. の操作に従って 100 mL としニッケルのケイ光 X 線強度におよぼす他元素の影響を検討しその結果を Fig. 2 に示した。この結果から他の元素の影響はその濃度に対し直線的に増加すると考えることができる。また鉄、コバルトおよび銅の場合についても同様の結果が得られた。以上の結果から試料 0.5 g を 100 mL に希釈した場合においては共存元素の影響は軽減されるとしても無視し得ないことが明らかとなった。

さらに内標準法においてはこれらの元素の定量に適当な

内標準元素が見当たらない。そのため補正係数法による定量方法を検討した。

Fig. 2 Absorption effects of Fe, Co and Cu for NiK α line

4. 補正式の検討

3. の結果から溶液試料中の各元素のケイ光 X 線強度 I_i は

$$I_i = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \cdot C_j \quad (1)$$

I_i : 元素のケイ光 X 線強度

α_{ij} : 元素のケイ光 X 線が j 元素から受ける補正係数

C_j : j 元素の重量パーセント

(1) 式で表わされる。今アルミニウム、チタンから受ける影響は、これらが軽元素であり且つ溶液試料であることから無視できると考えると鉄、コバルト、ニッケルおよび銅のケイ光 X 線強度は (1) 式より

$$\left. \begin{aligned} I_{Fe} &= \alpha_{FeFe} \cdot C_{Fe} + \alpha_{FeCo} \cdot C_{Co} + \alpha_{FeNi} \cdot C_{Ni} \\ &\quad + \alpha_{FeCu} \cdot C_{Cu} \\ I_{Co} &= \alpha_{CoFe} \cdot C_{Fe} + \alpha_{CoCo} \cdot C_{Co} + \alpha_{CoNi} \cdot C_{Ni} \\ &\quad + \alpha_{CoCu} \cdot C_{Cu} \\ I_{Ni} &= \alpha_{NiFe} \cdot C_{Fe} + \alpha_{NiCo} \cdot C_{Co} + \alpha_{NiNi} \cdot C_{Ni} \\ &\quad + \alpha_{NiCu} \cdot C_{Cu} \\ I_{Cu} &= \alpha_{CuFe} \cdot C_{Fe} + \alpha_{CuCo} \cdot C_{Co} + \alpha_{CuNi} \cdot C_{Ni} \\ &\quad + \alpha_{CuCu} \cdot C_{Cu} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(2) 式のような連立 1 次方程式で表わされる。今各々の吸収係数が既知であるならば同一試料溶液から各元素のケイ光 X 線強度を測定し (2) 式の連立方程式を解くことによって濃度が求められる。

5. 吸収係数

(2) 式における 16 個の吸収係数 α_{ij} を求めるのに、今鉄のケイ光 X 線が鉄および他の元素から受ける吸収係数 α_{FeFe} , α_{FeCo} , α_{FeNi} , α_{FeCu} を例にとると、濃度既知の 4 個の試料より I_{Fe1} , I_{Fe2} , I_{Fe3} , I_{Fe4} を測定して連立方程式 (3) を解くことによって求められる。

(7) 深沢：化学と工業，16 (1963)，1139。

$$\begin{aligned} I_{Fe1} &= \alpha_{FeFe} \cdot C_{Fe1} + \alpha_{FeCo} \cdot C_{Co1} + \alpha_{FeNi} \cdot C_{Ni1} + \alpha_{FeCu} \cdot C_{Cu1} \\ I_{Fe4} &= \alpha_{FeFe} \cdot C_{Fe4} + \alpha_{FeCo} \cdot C_{Co4} + \alpha_{FeNi} \cdot C_{Ni4} + \alpha_{FeCu} \cdot C_{Cu4} \end{aligned} \quad (3)$$

同じ4個の試料よりコバルト, ニッケルおよび銅のケイ光X線強度を測定し鉄の場合と同様にして求めた吸収係数 α_{ij} をTable 2に示した。

Table 2 Estimation value of α_{ij}

i	j			
	Fe	Co	Ni	Cu
Fe	12.46	4.43	- 0.81	-72.64
Co	0.31	17.79	5.79	-22.55
Ni	- 0.02	0.64	25.42	2.75
Cu	- 0.45	- 0.39	2.06	39.36

6. 実際試料の分析結果

本法を実際試料の分析に適用し, 従来からの化学分析値と比較した結果をTable 3に示した。鉄, コバルト, ニッケルおよび銅の定量値はいずれも化学分析値と良く一致した満足な結果を得た。

Table 3 Comparison of chemical and proposed method of alnico alloy

Sample	Fe (%)		Co (%)		Ni (%)		Cu (%)	
	Proposed method	Chemical method*1	Proposed method	Chemical method*2	Proposed method	Chemical method*3	Proposed method	Chemical method*4
Alnico A	35.3	35.7	33.8	33.7	11.8	11.8	3.83	3.90
Alnico B	32.0	31.8	39.8	38.1	12.1	12.0	4.00	4.09
Alnico C	17.2	17.1	46.3	46.3	10.8	10.8	3.65	3.64
Alnico D	27.1	27.0	42.5	42.5	11.0	11.1	3.96	3.75
Alnico E	28.5	28.4	39.8	39.8	11.4	11.3	4.07	4.05
Alnico F	48.5	48.5	25.7	25.7	11.8	11.9	3.88	3.87

*1 Potassium dichromate volumetric method

*3 Dimethyl grioxime gravimetric method

*2 α -nitroso β -naphthol gravimetric method

*4 Sodium thiosulphate volumetric method

7. 再現性の検討

試料を9回処理し鉄, コバルト, ニッケルおよび銅のケ

Table 4 Reproducibility

No.	Fluorescence X-ray intensity (cps)			
	FeK α	CoK α	NiK α	CuK α
1	226.7	691.3	324.9	155.4
2	227.5	690.6	325.5	157.0
3	221.9	688.3	326.3	158.5
4	224.1	695.5	326.0	154.5
5	225.7	691.1	323.6	155.2
6	225.0	687.2	326.9	155.6
7	225.5	692.2	326.3	159.4
8	225.3	688.3	326.0	154.0
9	222.0	689.0	324.8	159.5
Mean	224.9	690.4	325.6	156.6
S.D.	1.91	2.54	1.04	2.10
C.V.(%)	0.85	0.36	0.32	1.3

Sample; Al: 4.47, Ti: 12.7, Fe: 28.4, Co: 39.8, Ni: 11.3, Cu: 3.87%

イ光X線強度を測定して得られた再現性をTable 4に示した。いずれも良好な値が得られた。

III. 考 察

以上のように Alnico 合金の分析に溶液法における補正係数法を検討したが, 2元合金, 3元合金における成分元素の定量には検量線法も簡単, 便利であり且つ応用範囲も広く迅速分析法として重量分析, 容量分析にとって代る有効な方法と考えられる。Table 5中のA欄には検量線法ですでに実施している応用例を示した。アルミニウム合金は水酸化ナトリウム溶解後硝酸で酸性溶液とし, またニオブ, タンタルを含むフッ化物錯塩が不安定な試料では酒石酸あるいはシュウ酸の一定量を加え試料調製をおこなった。B欄には応用可能と思われる合金試料をまたC欄には内部標準法が適当と思われる試料について示した。

IV. 結 言

溶液法によるケイ光X線分析法において, 検量線法および内標準法による定量例は数多い。しかし試料が多元合金

でありマトリックス元素の濃度が大きく変化する場合には, 検量線法では検量線の一本化に, 内標準法では内標準元素の選定に問題がある。この点で補正係数法は簡単, 便利な方法である。本法によると Alnico 合金 - 試料の処理に要する時間はおよそ15分程度であり, 試料中の各種元素からのケイ光X線相対強度を測定してこれを電子計算機にかけると計算機はただちに数式を解いて答えを重量パーセントで与えることができる。しかも計算時間はわずか10秒以下という短いものであり, 従来長時間を要していた Alnico 試料の分析法として精度, 迅速性のすぐれた有効な方法であるといえる。また試料セルを改良することによりアルミニウム, チタンの軽元素の同時定量も可能である。さらに本法は粉末稀釈法においても応用できることと思われる。

(8) 石原, 古賀, 横倉, 内田: X線工業分析第2集, (1965), p.165.

(9) 西村, 河崎: X線工業分析第2集, (1965), p.173.

(10) 後藤, 広川, 前田: 分析化学, 13(1964), 402.

Table 5 Some examples of binary and ternary alloys which is applicable X-ray fluorescence solution method

Sample	Analytical elements and spectral line	Applicable range (%)	Sample solution prepared		Sample	Analytical elements and spectral line	Applicable range (%)	Sample solution prepared
Fe-Ni	FeK α NiK α	0.5~50 "	HNO $_3$	A	Al-Mg-Fe	FeK α	"	"
Fe-Co	FeK α CoK α	" "	"		Al-Fe	FeK α	0.5~50	NaOH, HNO $_3$
Fe-Cu	FeK α CuK α	" "	"		Al-Cu-Si	CuK α	"	"
Fe-Mn-Ni	FeK α NiK α MnK α	" " "	"		Al-Zr-Mg	ZrK α	0.5~50	HNO $_3$, HF, H $_3$ BO $_3$
Fe-Ni-Co	FeK α NiK α CoK α	" " "	"		Ti-Co	CoK α	"	"
Co-Zn	CoK α ZnK α	" "	"		Ti-Zr	ZrK α	"	"
Co-Ga	CoK α GaK α	" "	"		Ti-Ni-Cu	NiK α CuK α	" "	"
Ni-Co	NiK α CoK α	" "	"		Zr-Fe-Cu	ZrK α FeK α CuK α	" " "	"
Ni-Cu	NiK α CuK α	" "	"		Fe-Nb	NbK α	0.5~50	HNO $_3$, HF, tartaric acid, H $_3$ BO $_3$
Cu-Co	CuK α CoK α	" "	"		Fe-Ta	TaL α		"
Cu-Zn	CuK α ZnK α	" "	"	B	Nb-Zr-Ta ⁽¹¹⁾	ZrK α	0.5~50	HNO $_3$, HF, citric acid, H $_3$ BO $_3$
Cu-Zn-Mn ⁽⁸⁾	CuK α ZnK α MnK α	" " "	"		Ti-Mo	MoK α	0.5~50	HNO $_3$, HF, H $_3$ BO $_3$
Cu-Zn-Pb	CuK α ZnK α PbL α	" " "	"		Mo-Zr	MoK α ZrK α	" "	"
Cu-Ni-Zn	CuK α NiK α ZnK α	" " "	"		Ni-Mo-Fe	NiK α MoK α FeK α	" " "	"
Cu-Ni-Si	CuK α NiK α	" "	"		Nb-Zr	NbK α ZrK α	" "	"
Cu-Ni-Co	CuK α NiK α CoK α	" " "	"		Nb-Ti	NbK α	"	"
Cu-Ni-Fe ⁽⁸⁾	CuK α NiK α FeK α	" " "	"		Nb-Mo	NbK α MoK α	" "	"
Ni-Cu-Al	NiK α CuK α	" "	"	C	Cu-concentrate ⁽⁹⁾	CuK α (NiK α) *	10~15	HNO $_3$, H $_2$ SO $_4$
Al-Cu-Zn	CuK α ZnK α	0.5~50 "	NaOH, HNO $_3$		Zn-concentrate ⁽⁹⁾	ZnK α (NiK α) *	20~66	"
					Pb-concentrate ⁽⁹⁾	PbL α (BrK α) *	15~66	HNO $_3$, CH $_3$ CO $_2$ H-CH $_3$ CO $_2$ NH $_4$
					Iron-ore ⁽¹⁰⁾	FeK α (CoK α) *	5~70	H $_3$ PO $_4$
					Cu-Sn-U ⁽¹²⁾	CuK α (ZnK α) * SnK α (InK α) * UL α (InK α) *	40~60 40~60 1~10	HCl, H $_2$ O $_2$
					Ti-Mo-Sn-Zr ⁽¹³⁾	MoK α (NbK α) * SnK α (SbK α) * ZrK α (NbK α) *	11~40 3~10 6~20	HCl, HNO $_3$, HF

() * : Internal standard element

(11) 大野, 阿部: 基礎分析化学講座, 24 (1968), p.162.

(12) 桃木, 内川: X線工業分析法, (1965), p.181.

(13) G.L.Vassilaros and J.P.McKaveney: Talanta, 16 (1969), 195.