

氏 名	廣 川 吉之助 ひろ かわ きちのすけ
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 35 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項
研 究 科 ， 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 金 属 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	螢 光 X 線 法 に よ る 金 属 迅 速 分 析 の 研 究 と そ の 応 用 に つ い て
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 後 藤 秀 弘
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 後 藤 秀 弘
	東 北 大 学 教 授 大 日 方 一 司
	東 北 大 学 教 授 加 藤 多 喜 雄

論文内容要旨

蛍光X線法による金属迅速分析の研究とその応用について

第1章 総 説

蛍光X線を用いる分析法はここ数年間に著しい進歩を見せ諸外国ではかなりの研究がなされているが、^{(2)~(30)} 我国ではほとんど研究が行われていない。

本研究は蛍光X線法により各種金属を非破壊または非分離のまま迅速定量する方法の確立を目的とした。従来金属に対し蛍光X線法の一大特長である非破壊性を応用した研究は少なく大部分の研究は^{(5)~(9)(30)} 鉱石関係などで粉末試料または液体試料を扱つたものである。^{(11)~(28)}

それで著者は非鉄地金、二三元系合金、スラッグそれに実用多元系合金として特殊鋼のおおこの場合について例をとり、それらについて基礎的な検討を行つた後、定量法を確立し、第2章以下で述べるような結果を得た。

さらに各章で得た定量法は他のどのような金属に応用できしかも、それが金属の研究および製錬上にどのように使用できるかなどにも言及した。

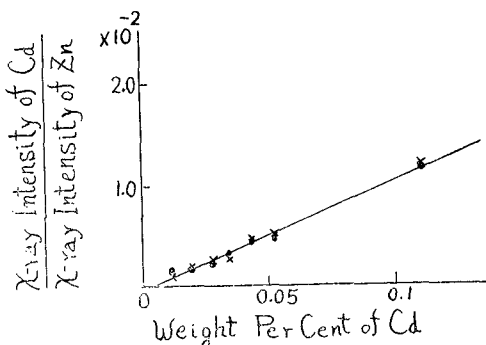
第2章 二三の非鉄地金中の不純物の定量法とその応用について

従来ほとんど研究されていなかった多くの非鉄地金中の不純物として亜鉛中の鉄、鉛、砒素、カドミウムなど、錫地金中の鉛、砒素、鉄、銅さらに金属チタン中の鉄の定量法を研究した。亜鉛や錫地金のように試料が塊状で得られるものについてはバイト仕上げでX線照射面を出し主成分を標準とする比較法を確立した。その結果これらの地金中の0.01%前後以上の鉛と砒素、鉄などの不純物が定量できることが認められた。なお銅は装置から生ずる蛍光X線のためバックグラウンドが高くなり、約0.02%前後以下は定量できなかつた。

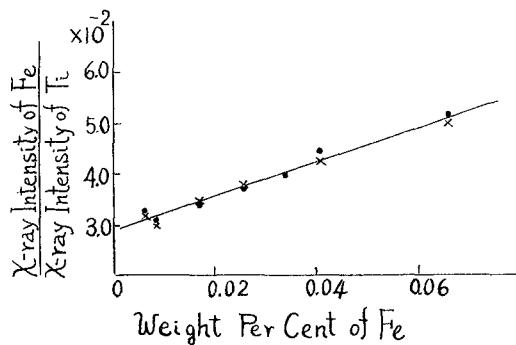
また亜鉛地金の場合全不純物のX線強度(全カウント数)と亜鉛のX線強度(カウント数)の間に相関々係があることが認められた。これらの場合X線照射面が清浄でないと思わぬ誤差が入ることが認められた。

金属チタンのように試料がスポンジ状の場合には試料を弗酸などで溶解後、炭素粉末に吸着乾燥せしめる方法を創案し、この方法が溶液法などより多くの利点を持ち、しかも応用範囲の広い方法であることが認められた。これらはいずれの場合もマトリックスを分離しなければ本装置 G. E. XRD-5 型(空気通路)についてはその定量限界は $0.01 \pm 0.005\%$ すなわち100ppm前後であつた。

本実験で作製されしかも実際試料の分析に使用した検量線の一例として亜鉛地金中のカドミウ



第2.1図 亜鉛地金中のカドミウムの検量線



第2.2図 金属チタン中の鉄の検量線

ムならびに金属チタン中の鉄についての検量線を〔第2.1図〕，〔第2.2図〕に示す。この場合微量成分のX線強度とその含有量がほとんど直線関係を示すことが第3章で使用した ⁽⁷⁾⁽⁸⁾ Brissey らの式 $A_{ab} = \frac{W_a}{W_b} \left(\frac{I_{aa}}{I_{ab}} - 1 \right)$ を Taylor 展開することにより理論的にも確められた。

これらの検量線を使用して二三の実際試料を分析した。その結果を〔第2.1表〕に示す。

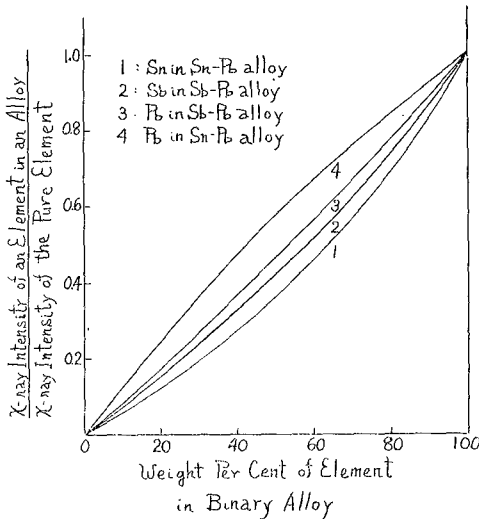
〔第2.1表〕 亜鉛，錫地金ならびに金属チタン中の不純物の定量

不純物	亜鉛地金				錫地金				金属チタン			
	A		B		A		B		A		B	
	本法 (%)	化学分析 (%)	本法 (%)	化学分析 (%)	本法 (%)	化学分析 (%)	本法 (%)	化学分析 (%)	本法 (%)	化学分析 (%)	本法 (%)	化学分析 (%)
Fe	0.16	0.19	0.18	0.17	/	/	/	/	0.025	0.025	0.029	0.034
Cd	0.042	0.043	0.033	0.034	/	/	/	/	/	/	/	/
Pb+As	0.62	0.60	0.89	0.84	0.025	0.025	0.072	0.067	/	/	/	/

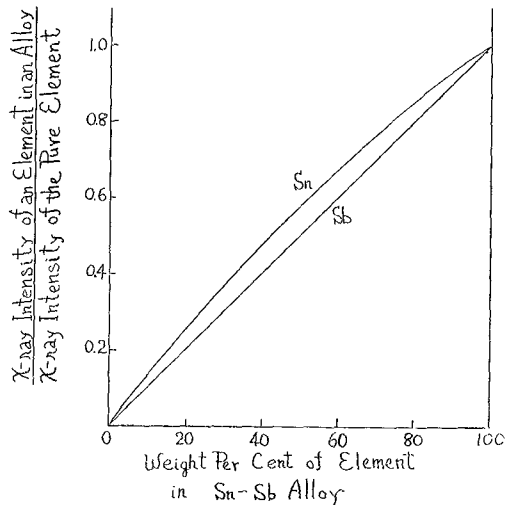
第3章 二三元系合金の成分組成の定量法とその応用について

本章では二三元系合金の成分組成の定量法を確立するために比較的広範囲にわたり実用化されている鉛—錫，錫—アンチモン，鉛—アンチモン，鉛—錫—アンチモン合金を例にとつて研究した。定量法はいずれも各成分の純金属を標準とする比較法であるが検量曲線法と計算法について研究を行った。

まず検量曲線法については鉛—錫，鉛—アンチモン合金の検量曲線は〔第3.1図〕のように求めた。錫—アンチモン合金のようにスペクトル線のピークが $\text{Sn } K_{\alpha}$ は $0.492A^{\circ}$ ($2\theta_{LRF} = 14.04^{\circ}$) と $\text{Sb } K_{\alpha}$ は $0.472A^{\circ}$ ($2\theta_{LRF} = 13.48^{\circ}$) と接近している場合にも面積々分法より簡便に

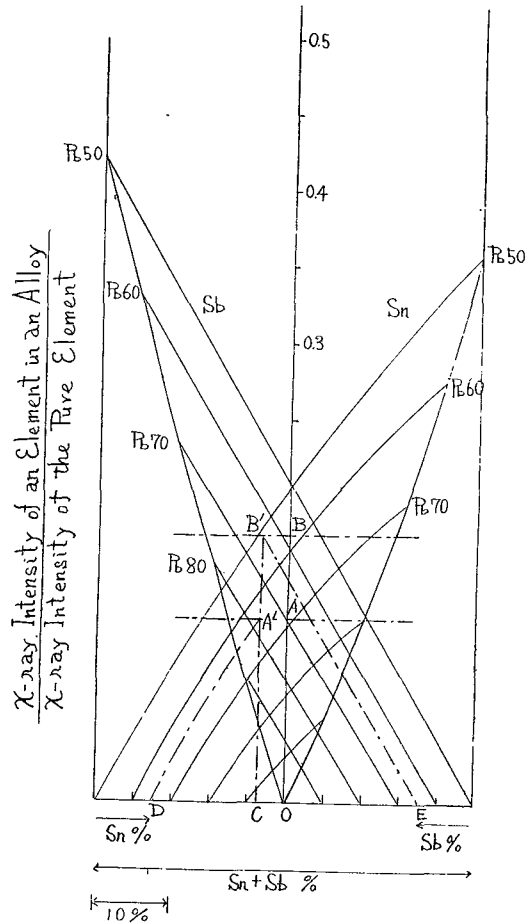


第3.1図 錫—鉛およびアンチモン—鉛合金の検量曲線



第3.2図 錫—アンチモン合金の検量曲線 (バックグラウンド補正法による)

使用できるバックグラウンド補正法(仮称)を創案した。それにより作製した検量曲線を〔第3.2図〕に示す。また広範囲の組成にわたり三元系合金が定量できる検量線の一例をも作製した。こ



第3.3図 錫-アンチモン-鉛合金の検量曲線

れを第3.3図に示すが使用方法は省略する。

一方 ⁽⁷⁾⁽⁸⁾Brissety らにより提出されている吸収のパラメーターを実験的に求め、それより計算式を作製し、X線強度を測定することにより成分組成を算出する方法を研究し、次のような式を得た。すなわち例として鉛-錫合金の錫および鉛については

$$1.853 = \frac{W_{sn}}{W_{pb}} \left(\frac{I_{sn}}{I_{sn-pb}} - 1 \right), \quad W_{sn} + W_{pb} = 100$$

の二元連立方程式をさらに錫-アンチモン-鉛合金については

$$\begin{cases} -\left(\frac{I_{sn}}{I_{sn-sb-pb}} \right) W_{sn} + 0.666 W_{sb} + 1.853 W_{pb} = 0 \\ 0.946 W_{sn} - \left(\frac{I_{sb}}{I_{sb-sn-pb}} - 1 \right) W_{sb} + 1.351 W_{pb} = 0 \\ W_{sn} + W_{sb} + W_{pb} = 100 \end{cases}$$

の三元連立方程式を解くことにより合金の組成が求められることを確めた。ただし前式にては W は成分含有量、 I はX線強度を示す。これらの検量曲線法ならびに計算法を実際試料に応用した結果を〔第3.1表〕に示す。

このようにここで研究した諸法のうち計算法は検量曲線法より実際的ではないが金属の基礎的研究などに応用範囲の広い方法であることが認められた。応用の一例としてはジルコニウム中のハフニウムについて行つた。

〔第3.1表〕 錫，アンチモン，鉛各二三元系合金中の錫，アンチモン，鉛の定量結果

合 金	元素	化学分析 (%)	検量曲線法 (%)	計 算 法 (%)	
Sn—Pb	A	Sn	58.74	58.1	58.84
		Pb	38.36	38.6	37.80
	B	Sn	59.41	59.3	59.79
		Pb	残	41.0	41.04
Sb—Pb	A	Sb	39.18	39.4	39.58
		Pb	残	60.8	60.69
	B	Sb	52.30	52.0	51.84
		Pb	残	47.8	48.00
Sn—Sb	A	Sn	41.92	42.0	41.01
		Sb	残	58.0	57.62
	B	Sn	残	93.8	93.53
		Sb	5.28	5.3	5.33
Sn—Pb—Sb	A	Sn	4.69	4.8	6.38
		Sb	10.86	10.8	9.49
	B	Sn	15.33	13.7	16.30
		Sb	5.09	5.0	4.85
	C	Sn	16.09	15.8	17.78
		Sb	21.70	21.8	21.06

第 4 章 スラッグ中の全鉄・全マンガンの定量とその応用について

本章では製鋼過程などで必ず分析が必要なスラッグについて、その中の全鉄・全マンガンの定量法を研究した。この場合スラッグ中に多量に存在するカルシウムや珪素は装置の性能上定量が不可能であるので全鉄・全マンガンについて研究した、この場合は第2、第3章と異なり試料として均一かつ緻密な塊状試料を得ることが困難なので粉末試料を使用して検討した。定量を行うにあたっては共存元素が広範囲の組成にわたり、しかも多種存在するため、それらの影響が考えられる。そのためこれらの共存元素の影響が少い標準添加法と内標準法について主として検討した。

その結果、共存物質の影響が少なく経費などの点からも標準添加法がよいことが認められた。ただし標準添加物質としては硬度、圧縮率、粒度などが試料に近いものが好結果を与えることが実験的に確められた。〔第4.1表〕には標準添加法により高炉滓中の全鉄を定量した結果を示す。

ただし、この場合は 0.284%の鉄を含む高炉滓を添加標準として使用した。励起条件は 30KV 15maで試料1.00gに対し添加標準を1.00g加えたものである。

一方他の方法として考えられる内部標準法は内標準の選択が非常に困難であつたりするので、

第4.1表 高炉滓中の全鉄

試料	化学分析 (%)	標準添加法 (%)
1	0.48 0.52	0.47 0.53
2	0.29 0.31	0.28 0.34
3	0.50 0.55	0.47 0.51
4	/	0.47 0.45

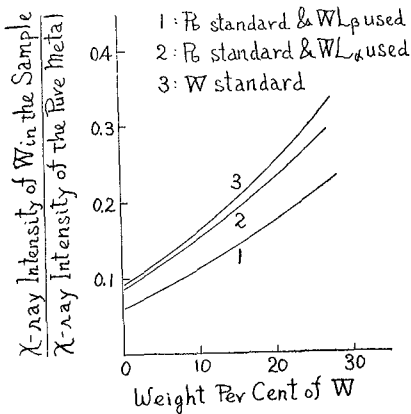
(18)(19)
むしろ検量線法に稀釈法を加味した方法がよいのではないかと考えられた。これらの方法は試料の性質上、扱いが容易な粉末試料を使用したため非破壊ではなくなつたが、その反面各種合金も酸溶解後・灼熱して酸化物などにすればこれらの方法をそのまま応用できる。

第5章 特殊鋼中の合金成分の定量法とその応用について

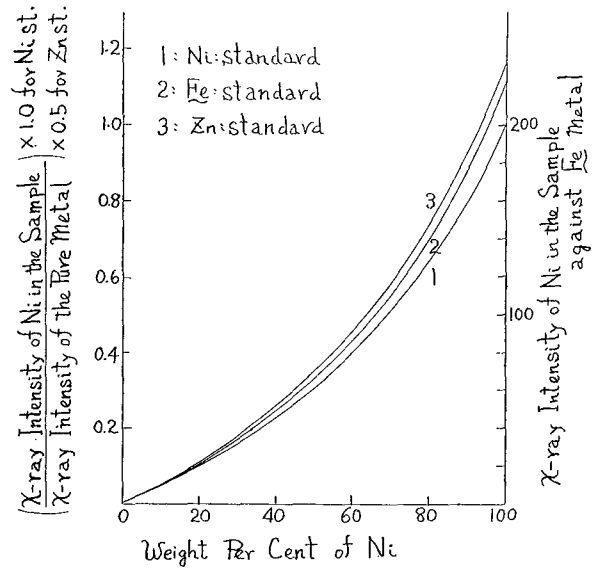
本章では実用多元系合金として特殊鋼を例にとり、それらの組成成分の定量法を研究した。本研究では従来検量曲線を作製する場合、外部標準として成分元素⁽³⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾の純金属が適当な組成の試料を使用していたのに対し試料保持板を標準とする方法を研究し満足すべき結果を得た。

特殊鋼としてはタングステン鋼（高速度鋼）ニッケルクロム鋼などを例にとつた。

これらの研究の結果被分析元素が高速度鋼中のタングステン、ニッケルクロム鋼中のニッケルのように共存元素のうちでもつとも大きい影響を示すものが多量に存在する鉄である場合は、タングステン—鉄系の検量線〔第5.1図〕、ニッケル—鉄系の検量線〔第5.2図〕などを単にそのまま使用しても大きな誤差は認められなかつた。しかしニッケル—クロム鋼中のクロムなどのようにニッケルや微量のモリブデン、チタンなどによる影響が大きいものではできるだけ分析試料に近い組成の標準試料を用いることにより迅速かつ正確に定量できることを次に述べるように半理論的ならびに実験的に確めた。すなわち、これらの多元系合金についてはその共存元素の影響を半定量的に求める方法を研究した。



第5.1図 鉛の試料保持板ならびに純タングステンを標準としたタングステンの検量曲線(鉄—タングステン系)



第5.2図 ニッケルの検量曲線(鉄—ニッケル系)

まず ⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾Brissey らの式を変形して行くと最終的には

$$I_{aa} = \mathbf{K} W_a / \sum_b W_b (\mu_b / \rho_b)$$

の式が一定の励起条件の場合成立することが導びかれた。ただし W は成分含有量、 I は X 線強度 μ/ρ は質量吸収係数を示す。

この \mathbf{K} の値を c, p, s 単位でニッケルとクロムについて求めた結果は [第 5.1 表] のようになり、あまり広くない組成範囲 (10%前後)

[第5.1表] 鉄—ニッケル系のニッケル、鉄—クロム系のクロムのパラメーター \mathbf{K} (c.p.s.単位)

Ni %	\mathbf{K}_{Ni}	Cr %	\mathbf{K}_{Cr}
10.97	5.93×10^5	3.44	16.3×10^4
19.71	$5.43 \times \text{ク}$	9.53	$14.3 \times \text{ク}$
38.46	$5.23 \times \text{ク}$	18.38	$12.4 \times \text{ク}$
49.78	$4.68 \times \text{ク}$	28.90	$11.1 \times \text{ク}$
59.74	$4.45 \times \text{ク}$	40.50	$10.2 \times \text{ク}$
69.70	$4.02 \times \text{ク}$	48.52	$9.18 \times \text{ク}$
79.76	$3.54 \times \text{ク}$	59.96	$8.80 \times \text{ク}$
89.41	$3.01 \times \text{ク}$		

(励起電圧電流: 20kv, 15ma ニッケル \mathbf{K}_a 線, クロム \mathbf{K}_a 線使用)

内なら、この式のパラメーター \mathbf{K} の値はほとんど一定であることが実験的に確められた。

そのため \mathbf{K} の値を実験的に求めるかまたは計算上消去することにより従来 try and error で求めていた共存元素の影響を前以つて規制したり、また各元素の定量限界を求めたりすることができた。その結果適当な標準試料のある組成範囲にわたり、ととのいることができるならばその組成範囲内に入る試料は誤差何パーセント以内しかも測定時間を定めるなら何秒以内で定量できるかが明確に知られるようになった。

これを25%クロム—20%ニッケル耐熱鋼中のクロムに応用した例について述べると [第5.2表] の標準試料を使用した場合このような組成範囲内に入るクロムは絶対誤差0.05%以内で定量できることが計算で知られた。そして実際試料に応用した結果は [第5.3表] のようであり化学分析値とよい一致を示した。

[第5.2表] 25—20耐熱鋼中のクロムの定量に使用した標準試料の組成

試料	Ni (%)	Cr (%)	他の主な共存元素(%)
A	19.98	18.91	Mn: 0.48
B	21.15	24.16	Mn: 0.38, Si: 0.79
C	20.08	24.78	Mn: 1.4, Si: 1.84

さらにこのパラメーター \mathbf{K} を求めて共存元素の影響を見る方法をアルミニウム—銅合金中の銅について応用した結果について触れた。

第5.3表 25—20耐熱鋼中のクロムの定量結果

試料	化学分析(%)	X線分析(%)
a	24.76	24.72 24.63
b	24.29	24.25 24.28

一方本章においては試料を溶解後炭素粉末に吸着乾燥せしめそれに更に内部標準法を併用する方法についても検討したが、本論文の主目的である非破壊分析から遠ざかり、かつ内標準の選択が困難であるなどの欠点が認められたのでここで、述べることは省略する。

第6章 続 括

以上非鉄地金中の不純物・二三系合金の組成分、スラッグ中の全鉄・全マンガンならびに実用多元系合金の成分と各々の場合に应用範囲の広い非破壊での蛍光X線分析法を確立した。これらの各実験における同一試料のくり返し再現性は標準偏差率にして0.5%前後であつた。

さらに今後の問題としては精度の向上など二三の問題が残されているが非破壊で金属分析を行う場合には従来からの方法に第2章から第5章にかけて確立した諸法を加味することにより広範囲にわたり応用できるものと考えられる。

文 献

- (1) G. v. Hevesy, J. Böhn et al: Z. Phys. **63** (1930) 74
- (2) L. S. Birks et al: Rev. Sci. Inst. **19** (1948) 323
- (3) P. K. Koh et al: J. Appl. Physics **23** (1952) 427,
J. Despujols: J. de Physic Rad. **13** (1952) 31A
- (4) R. M. Brissey: Anal. Chem. **25** (1953) 190
- (5) J. R. Mihalism: Iron Age **174** (1954) 108
- (6) A. M. Reith, E. D. Weiser: Metel Progress (1956) 83
- (7) R. M. Brissey et al: Anal. Chem. **26** (1954) 980
- (8) C. Sautier: Rev. M'et. **54** (1957) 1
- (9) H. D. Brunham et al: Anal. Chem. **29** (1957) 1827
- (10) L. S. Birks et al: Anal. Chem. **22** (1950) 1017
- (11) W. J. Campbell et al: Anal. Chem. **28** (1956) 960
- (12) J. Adler, J. M. Arelrod: Anal. Chem. **27** (1955) 1002
- (13) G. R. Webber: Can. Min. Met. Bull. **60** (1957) 137
- (14) W. J. Campbell, H. F. Care: Anal. Chem. **29** (1957) 1009
- (15) G. J. Lewis, E. D. Goldberg: Anal. Chem. **28** (1956) 1282
E. N. Davis, R. A. Nordstrand: Anal. Chem. **26** (1954) 973
- (16) F. W. Lytle, J. I. Botsford, H. A. Heller: Bureau. Mines. Rept. Invest 5378 (1957)
- (17) F. W. Lytle et al: Anal. Chem. **31** (1959) 809
- (18) E. L. Gunn: Anal. Chem. **29** (1957) 184
- (19) C. M. Davis et al: Appl. Spectro **12** (1953) 123
- (20) B. J. Mitchell: Anal. Chem. **30** (1958) 1894
- (21) L. S. Birks et al: Anal. Chem. **23** (1951) 707
- (22) L. S. Silverman: U. S. AEC NAA-SR-1848 (1957) 11
- (23) H. G. Pfeiffer: Nature: **174** (1954) 397
- (24) R. C. Hirf et al: Anal. Chem. **28** (1956) 1649
- (25) W. H. MacNevin et al: Anal. Chem. **29** (1957) 1019

- (26) H. A. Liebhafsky et al: Anal. Chem. **30** (1958) 1918
 (27) D. S. Flikkema, R. V. Schablaske et al: Progress in Nuclear Energy, Analytical Chemistry,
 (28) C. H. Hendee et al: Rev. Sci. Inst. **27** (1956) 531
 (29) C. M. Johnson et al: Anal. Chem. **30** (1958) 1921
 (30) P. D. Zemany, H. A. Liebhafsky: J. Electrochem. Soc. **130** (1956) 157,
 P. S. Goodwin et al: Plating **46** (1959) 41

参 考 論 文 要 旨

吸光光度法による金属分析の研究

参考論文として現在分析法でもつとも広く用いられている吸光光度法を研究をした

吸光光度法として多量成分に対しては示差吸光光度法を **I**, **II** と二報にわたり微量成分に対しては各種色素を用いる光度法を **III** から **VI** の数報にわたり研究報告した。

まず **I** として示差吸光光度法による銅合金中の銅の定量法⁽¹⁾を研究し、各種銅合金の試料を 6 N 一塩酸溶液となし一定量の銅を含む溶液を対照液とし 950m μ で吸光度を測定する方法を確立した。この結果銅—亜鉛、銅—錫など各種銅合金中の銅が比較誤差 0.3% 以内で定量できることが認められた。

II としては各種クロム鋼中のクロムを示差法で迅速分析するため試料を 1 N 一過塩素酸溶液となし一定量のクロムを含有した溶液を対照液として 350m μ でその吸光度を測定する方法⁽²⁾を創案し満足な結果を得た。

III においては微量成分の光度法として電解マンガ、フェロマンガ中の鉛を多量のマンガから予め分離することなくジチゾン—四塩化炭素溶液で抽出するジチゾン法⁽³⁾を研究した。これにより電解マンガ中に含まれる 0.01% 前後の鉛を定量することが可能となった。

IV では塩酸性においてアリザリンスルホン酸ナトリウムと塩化第一錫を用いる新しい光度定量法を鉄鋼ならびに各種フェロアロイ中の微量チタンの定量法に応用した、その結果鉄鋼ならびにフェロアロイ中の 0.2~0.002% のチタンを多量の鉄から分離することなく、またフェロタングステンなどの場合は、その中の鉄をチタンの捕集剤として用いることにより定量することが可能となった。

V ではさらにアリザリン系の色素としてアリザリン青を発色剤として用いシクロヘキサノン抽出剤に選ぶことにより各種金属の定量が可能となった。亜鉛、錫、カドミウムなどがこの色素と錯塩を作つて前記の有機溶媒に抽出されるが銅鉄などは沈澱を作ることを検討した後亜鉛の新しい光度定量法を創案し、それを鉛および錫、地金に応用した。その結果これら地金中の 0.001~0.005% の亜鉛が定量可能であつた。

さらに **VI** として、この色素を用いる錫の新光度法を創案し、それを鉄鋼および非鉄合金に応用し、それらの中に含有される、0.001~0.1% の錫を満足すべき結果で定量することができた。

- (1) 広川: 日本金属学会誌 **22** (1958) 181
 (2) 広川: 日本金属学会誌 **23** (1959) 371
 (3) Gotô, Hirokawa : Sci. Rept. RITU. A-10 (1958) 11
 (4) Gotô, Kakita, Hirokawa : Sci. Pept. RITU. A-10 (1958) 356
 (5) 広川: 日本金属学会誌 **23** (1959) 686
 (6) 広川: 日本金属学会誌 **23** (1959) 701

終りに本研究を行うにあたり御指導を賜つた後藤秀弘先生に感謝いたします。

審査結果要旨

近年機器分析の進歩は著しいものがあるがX線を利用した分析法の研究の進歩は極めて最近である。殊に蛍光X線分析法は化学分析に代つて迅速かつ非破壊分析法である点が勝れている。著者は未だ余り研究されていない蛍光X線分析法を実用化せんとする目的で本研究を行い、各種の金属に対する分析法を確立した。

本論文は6章より成り第1章において従来の研究を展望し研究目的とその範囲を示した。第2章は非鉄地金の不純物の分析法の研究結果である。錫地金および亜鉛地金中の各種の不純物の定量法の研究を行い、試料を被照射体とし主成分を標準とする定量法を創案した。さらにスポンジチタンの如き試料の不純物は、酸溶解後炭素粉末に吸着乾燥せしめたる後照射することにより定量が可能なることを不純物の鉄について示した。第3章は合金の組成成分の定量法を確立するため、鉛、錫、アンチモンよりなる二元合金、三元合金成分の定量法の研究結果である。まずスペクトル線が接近している場合、簡便なバツクグランド補正法を創案した。つぎに広範囲にわたり三元合金の組成が決定出来を検量線図を作成した。またX線強度を測定することより成分組成を算出する方法について研究し、計算式を作成した。これらの検量線法ならびに計算法を実際試料に応用した結果、化学分析とよく一致した。第4章はスラツグ中の全鉄、全マンガンの定量法の研究結果である。

この場合粉末試料を用いて定量法を研究した。スラツグは共存元素の含有量が広範囲にわたりしかも多種類存在するので、主として標準添加法と内部標準法について検討し、その結果前者が勝れていることを認めた。第5章は多元系実用合金の例として各種の特殊鋼をとり組成成分の定量法を研究した結果である。本研究では新しい方法である試料保持板を標準とする方法を研究し満足すべき結果を得た。主成分である鉄に大きく影響されるタングステンの如き元素は、タングステン—鉄系について作成した検量線が使用出来ることを示した。クロムのように微量のモリブデン、チタンなどによる影響の大きいものは、できるだけ分析試料に近い組成の標準試料を用いることにより正確に定量出来ることを、理論的ならびに実験的に確めた。本法によるとき同一試料のくり返しの再現性は標準偏差率にして約0.5%であつた。第6章は以上述べた結果についての総括である。

以上の研究は分析学の未開拓であつた一分野即ち蛍光X線分析法による金属材料の全般にわたる分析法を確立したものである。

よつて、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。