

# 蛍光 X 線法による金属分析

—— 鉄鋼・ステンレス鋼および銅合金について ——

機械金属室 石原金盛

## 1 はじめに

X線を物質に照射すると、一部はそのままの波長で散乱し、他の一部は物質に吸収され、他の一部は物質から二次 X 線（蛍光 X 線）を発生させる。この二次 X 線（蛍光 X 線）は物質を構成する元素に固有な波長を有するので固有 X 線とも呼ばれるが、これを分光結晶によつて分光し、波長を測定して定性分析を行い、更にその強度を測定して定量分析を行うのが蛍光 X 線分析法である。蛍光 X 線分析法は非破壊迅速分析で、分析データに個人誤差がないことから、各種工業における管理分析をはじめ他の多くの分野での研究分析にも用いられている。

しかし、この分析法の本質的な短所はマトリックス効果の問題であり、正確な定量を行うためにはこれを正しく把握しておかなければならない。

本実験では蛍光 X 線分析法により、鉄鋼・ステンレス鋼および銅合金の各構成元素のうち、重元素の定量に関する実験を行い、マトリックス効果の補正についても考察を加えたのでその結果を報告する。

## 2 定量理論

蛍光 X 線分析における定量分析は次式が基礎となつている。

$$I_i = \frac{Q_i \cos \theta_1 I_0 W_i}{W_i A_i + \sum W_j A_j} \dots\dots\dots (A)$$

$$\begin{aligned} \text{但し } A_i &= \mu_i \cos \theta_1 + \mu_i \cos \theta_2 \\ A_j &= \mu_j \cos \theta_1 + \mu_j \cos \theta_2 \end{aligned}$$

$I_i$  :  $i$  元素の X 線強度

$Q_i$  : 一次 X 線が蛍光 X 線に変換する割合

$\theta_1$  : 一次 X 線が試料面となす角度

$\theta_2$  : 二次 X 線が試料面となす角度

$I_0$  : 入射 X 線の強度

$W_i, W_j$  : それぞれ  $i$  元素、 $j$  元素の重量濃度

$\mu_i, \mu_i'$  および  $\mu_j, \mu_j'$  : それぞれ  $i$  元素、 $j$  元素の一次 X 線および二次 X 線に対する質量吸収係数

$A_i, A_j$  : 総括質量吸収係数

A 式を二成分系に適用すると、 $W_j = 1 - W_i$  であるから次式となる。

$$I_i = \frac{Q_i \cos \theta_1 I_0 W_i}{W_i A_i + (1 - W_i) A_j} \dots\dots\dots (B)$$

B式から $A_i, A_j$  がちがえば $W_i$ が同じでも $I_i$ が異つてくることがわかる。いま、 $A_i \doteq A_j$  のときすなわち試料中の全元素の質量吸収係数がほぼ等しいときには

$$I_i = \frac{Q_i \text{Cosec} \theta_1 I_0 W_i}{A_i} \dots\dots\dots (C)$$

となつて、分析元素の含有量と蛍光 X 線強度とは直線関係が成り立つ。また  $A_i \doteq A_j$  のときは次式となり二つの場合にわかれる。

$$I_i = \frac{Q_i \text{Cosec} \theta_1 I_0 W_i}{(A_i - A_j) W_i + A_j} \dots\dots\dots (D)$$

すなわち、 $A_i > A_j$  のときは上に凸の曲線、 $A_i < A_j$  のときは下に凸の曲線となる。以上の関係は二成分系についてであるが、B式において $A_j$ のかわりに $A_j = \frac{\sum W_i A_j}{1 - W_i}$  において、共存元素全体のA値と考えれば、多成分系に一般化することができる。

このように質量吸収係数および共存元素の含有量によつて、測定成分の X 線強度に違いの出ることをマトリックス効果のうち吸収効果という。マトリックス効果にはこのほかに強調効果とよばれる現象がある。強調効果とは被測定元素がこれと共存する元素の二次 X 線を強く吸収した結果、そのエネルギーで励起され、単独の場合よりも X 線強度が強調される現象をいう。この現象は共存元素の蛍光 X 線波長が測定元素の吸収端波長よりごく短いような場合に起り得る。

### 3 実験方法

理学電気工業（株）製蛍光 X 線分析装置 GF-S 型を用いて、鉄鋼・ステンレス鋼および銅合金の重元素を分析した。分析条件を表 - 1 に示す。

表 - 1 分析条件

① 使用管球	W 管球	⑤ X 線通路	真 空
② 分光結晶	LiF	⑥ 測定方式	積分方式
③ 検出器	SC	⑦ BaSe Line	50 / 1000
④ 測定方法	定時法	⑧ Channel 幅	1000 / 1000

### 4 実験結果および考察

#### 4-1 鉄鋼

##### 4-1-1 検量線用専用鋼および軟鋼

検量線の作成に用いた標準試料の成分組成を表 - 2 に示す。これら構成元素の濃度と X 線強度の関係は図 - 1 から図 - 12 に示すように問題なく直線関係を示す。

図-1 専用鋼のNi

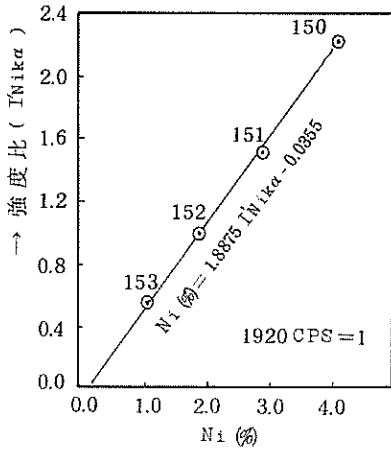


図-2 軟鋼中のNi

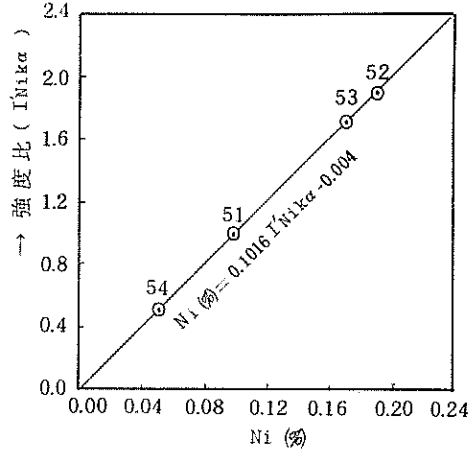


図-3 専用鋼中のCr

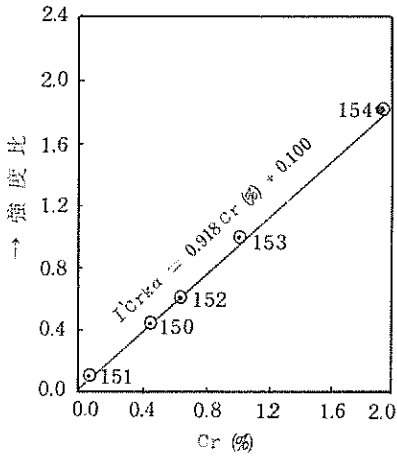


図-4 軟鋼中のCr

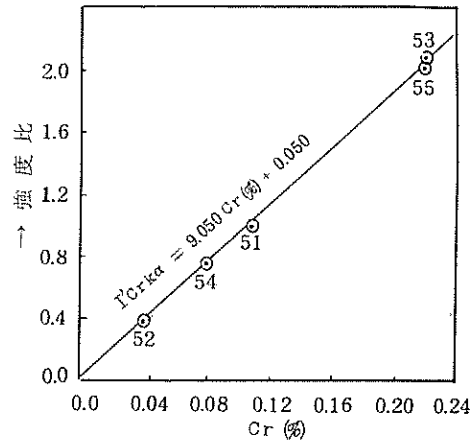


図-5 専用鋼中のMn

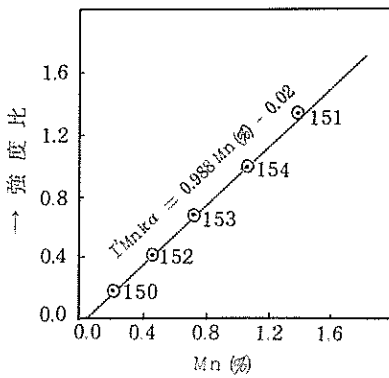


図-6 軟鋼中のMn

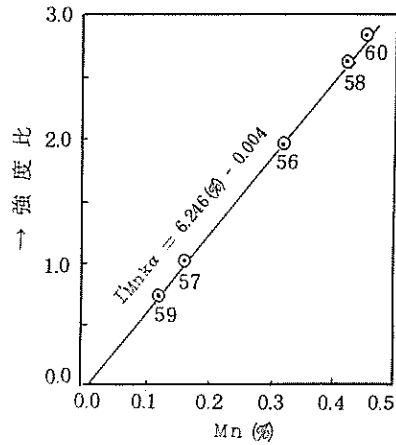


図-7 専用鋼中のCu

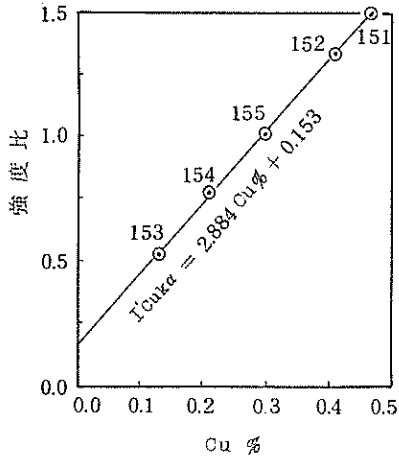


図-8 軟鋼中のCu

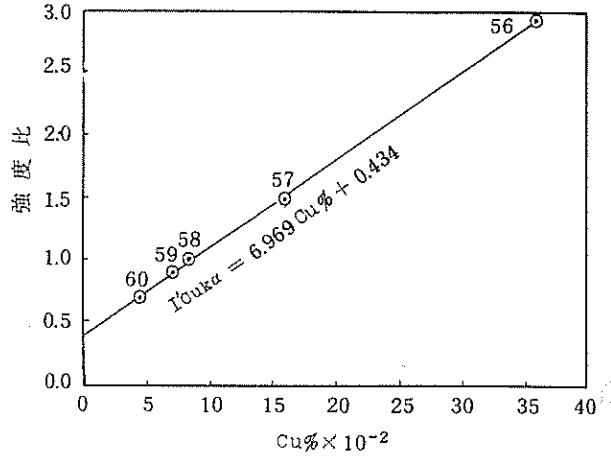


図-9 専用鋼中のMo

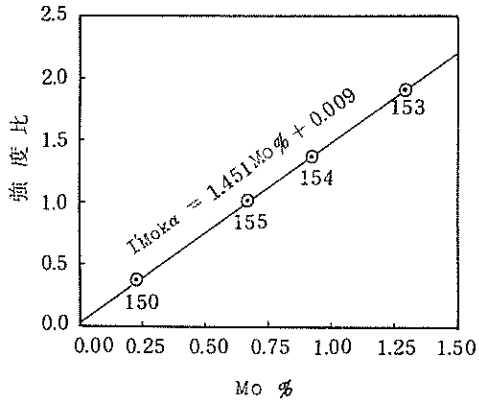


図-10 軟鋼中のMo

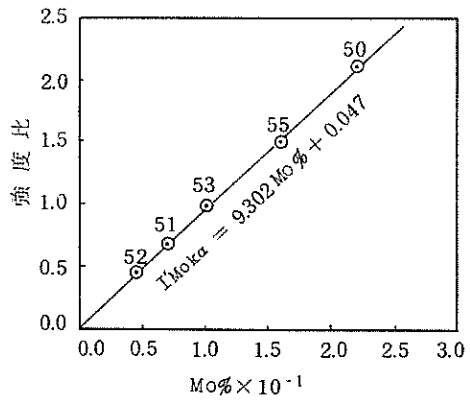


図-11 専用鋼中のV

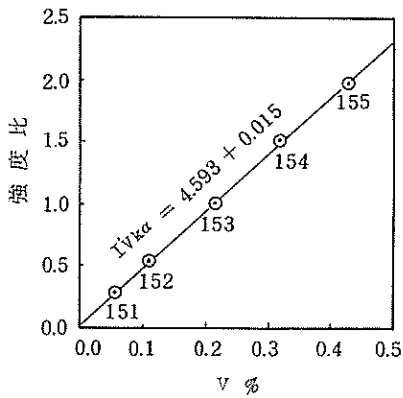
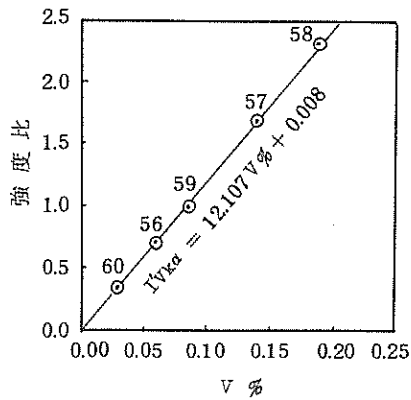


図-12 軟鋼中のV



#### 4-1-2 鑄鉄

NBS製ダクタイル鑄鉄標準試料を用いて検量線を作成し、工場でサンプリングしたダクタイル鑄鉄試料中のMnを分析した。結果は表-4に示すように、Mn含有量が0.45～0.55の範囲で湿式分析（原子吸光法）との誤差の標準偏差が0.02%であった。

表-2 標準試料の成分組成

##### (1) 機器分析用鉄鋼標準試料（日本鉄鋼協会製）

№	記号	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Mo %	V %
150	ASC 1	0.25	0.36	0.20	0.017	0.023	0.060	4.14	0.46	0.23	0.006
151	" 2	0.25	0.038	1.37	0.026	0.014	0.47	2.86	0.11	0.053	0.057
152	" 3	0.28	0.15	0.44	0.032	0.017	0.41	1.86	0.66	0.92	0.11
153	" 4	0.24	0.23	0.77	0.049	0.018	0.13	1.06	1.10	1.26	0.22
154	" 5	0.29	0.57	1.04	0.015	0.016	0.21	0.51	1.95	0.68	0.32
155	" 6	0.35	0.61	0.10	0.016	0.033	0.30	0.046	3.00	0.42	0.43

##### (2) 軟鋼用標準試料（英国BAS製）

S. S. №	Ni %	Cr %	Mo %	W %	Ti %	As %	Sn %	Al %	Sb %
50	0.022	0.131	0.22	0.17	0.022	0.031	0.085	0.013	—
51	0.099	0.106	0.068	0.077	0.13	0.003	0.014	—	—
52	0.194	0.039	0.045	0.048	0.043	0.012	0.24	0.093	—
53	0.172	0.22	0.100	0.25	0.018	0.058	0.024	—	—
54	0.050	0.077	0.17	0.106	0.034	0.084	0.13	—	—
55	0.23	0.22	0.16	0.12	0.013	0.013	0.046	0.028	0.002

##### (3) 軟鋼用標準試料（英国BAS製）

S. S. №	Mn %	Cu %	V %	Co %	Al %	Pb %	B %	Sb %
56	0.32	0.36	0.057	0.023	0.005	0.014	0.001	0.005
57	0.16	0.16	0.14	0.006	0.020	0.010	0.003	0.033
58	0.43	0.084	0.19	0.17	0.048	0.015	0.004	0.026
59	0.12	0.072	0.083	0.070	0.056	0.050	0.008	0.018
60	0.45	0.047	0.027	0.020	0.020	0.003	0.007	0.018

表-3 Ductile Iron Standards

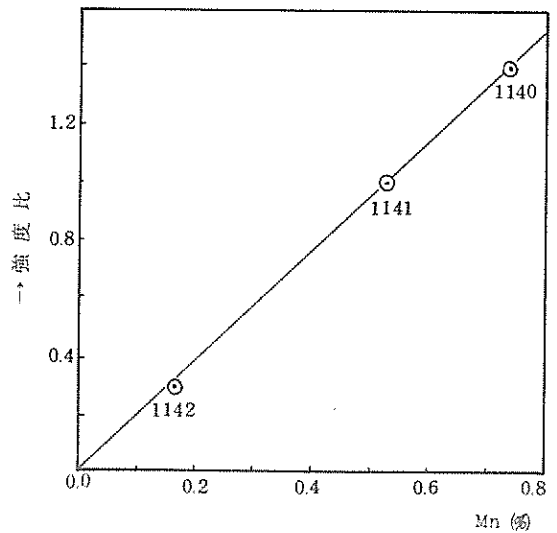
SRM №	1140a Ductile Iron 1	1141a Ductile Iron 2	1142a Ductile Iron 3
Element	Percent by weight		
Carbon	3.34	2.98	2.72
Manganese	0.74	0.53	0.17
Phosphorus	.015	.070	.18
Sulfur	.013	.013	.015
Silicon	2.12	1.22	3.19
Copper	0.089	0.212	1.02
Nickel	.048	.57	1.69
Chromium	.034	.150	0.051
Vanadium	.034	.010	.004
Molybdenum	.153	.052	.022
Titanium	.13	.012	.007
Aluminum	(.014)	(.013)	(.088)
Arsenic	.080	.03	(.01)
Magnesium	.017	.042	.116
Cerium	(.06)	(.04)	(.02)
Yttrium	(<.002)	.040	.012
Lead	(.013)	(.0004)	(.0003)
Bismuth	(.003)	(.00006)	(.00002)

表-4 Mn 分析結果

№	湿式分析値 (%)	X-RAY (%)	d
1	0.49	0.49	0.00
2	0.50	0.48	-0.02
3	0.50	0.48	-0.02
4	0.46	0.48	+0.02
5	0.46	0.48	+0.02
6	0.45	0.47	+0.02
7	0.45	0.48	+0.03
8	0.47	0.49	+0.02
9	0.48	0.48	0.00
10	0.55	0.55	+0.05
11	0.54	0.56	+0.02
12	0.50	0.48	-0.02
13	0.49	0.49	+0.01

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-2}} = 0.024$$

図-13 ダクタイル鑄鉄中の Mn



4-2 ステンレス鋼

4-2-1 マンガン

ステンレス鋼中のマンガン分析に際してはCrkβ線(2.08 Å)がMnka線(2.10 Å)に近接しているため、これによる効果を補正しなければならない場合が多く報文も多い。桃木は(1)式により、杉本は(2)式によつて精度のよい補正結果を報告している。

$$Mn(Cps) = aMn(\%) + bCr(\%) \dots\dots\dots (1)$$

$$Mn(\%) = K(I_{Mnka} - \alpha I_{Crka}) + C \dots\dots\dots (2)$$

本実験では(1)式による補正を試みるため、測定データを最小自乗法により処理し、次式を得た。

$$Mn(\%) = 0.933 I_{Mnka} - 0.0034Cr(\%) \dots\dots\dots (1')$$

表-6中におけるX線分析値は、測定されたマンガンのX線強度比(I<sub>Mnka</sub>)を(1)式に代入して得られた結果である。本表および図-14からわかるように、補正後はX線分析値と化学分析値とがよく対応し、分析精度は補正前の0.049%から0.016%と3倍以上向上した。

表-5 ステンレス鋼標準試料の成分組成

(1) ステンレス鋼用標準試料(日本鉄鋼協会製)

No	記号	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ni%	Cr%	Mo%	Co%
650	Sus 24	0.055	0.66	0.37	0.023	0.005	0.080	0.24	16.45	0.011	—
651	" 27	0.067	0.47	1.78	0.040	0.005	0.084	8.86	18.65	0.072	0.23
652	" 32	0.062	0.54	1.94	0.037	0.008	0.22	11.79	17.44	2.46	—
653	" 41	0.068	0.72	1.61	0.038	0.006	0.055	13.67	22.50	0.081	—
654	" 42	0.053	0.70	1.54	0.021	0.010	0.066	19.80	24.71	0.069	—
655	" 43	0.055	0.60	1.58	0.033	0.006	0.089	11.53	18.54	0.052	—

(2) オーステナイト耐食鋼標準試料(英国BAS製)

No	C%	Si%	S%	P%	Mn%	Ni%	Cr%	Mo%	Co%	Ti%	Nb%	Ta%	Pb%
61	0.062	0.42	0.016	0.016	0.78	6.26	15.20	—	0.040	—	—	—	—
62	0.063	0.44	0.020	0.015	0.80	12.45	12.80	—	—	—	—	—	—
63	0.066	0.45	0.020	0.016	0.79	9.49	18.70	—	—	—	—	—	—
64	0.079	0.45	0.022	0.012	0.85	20.60	25.60	—	0.052	—	—	—	0.0011
65	0.093	0.67	0.023	0.018	0.94	9.47	18.45	—	0.034	0.46	—	0.0017	0.0015
66	0.083	0.51	0.023	0.020	0.81	9.48	17.60	2.43	0.063	—	—	—	0.0007
67	0.081	0.50	0.018	0.016	0.87	9.52	17.80	—	—	—	1.02	0.048	0.0012
68	0.161	1.42	0.028	0.027	1.59	9.33	18.50	—	—	—	—	—	—

寸法  $1 \frac{3}{4} \phi \times \frac{1}{2}$

(3) フェライト耐食鋼標準試料(英国BAS製)

S. S. №	C %	Si %	S %	P %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %
69	0.29	0.36	0.022	0.022	0.41	0.37	12.40	—
70	0.18	0.35	0.020	0.024	0.38	0.40	16.35	—
71	0.105	0.31	0.024	0.016	0.43	0.56	24.00	—
72	0.18	0.92	0.026	0.030	0.91	2.16	16.15	0.69

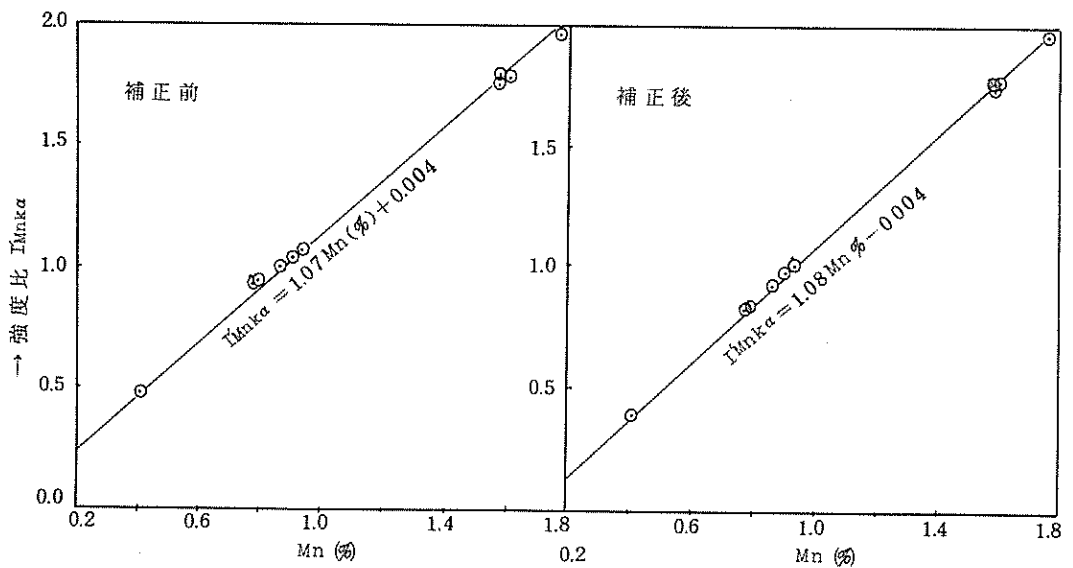
寸法  $1\frac{3}{4}\phi \times \frac{1}{2}$

表-6 補正式による Mn 含有量の計算結果

項目 №	化学分析				X線分析 (1)'式	差 d	備考	項目 №	化学分析				X線分析 (1)'式	差 d	備考
	Mn (%)	I <sub>Mnka</sub>	Cr (%)	I <sub>Crka</sub>					Mn (%)	I <sub>Mnka</sub>	Cr (%)	I <sub>Crka</sub>			
61	0.78	0.90	15.20	13.17	0.79	0.01	△	69	0.41	0.48	12.40	11.35	0.41	0.00	△
62	0.87	0.90	12.80	11.07	0.80	0.00		70	0.38	0.47	16.35	14.22	0.38	0.00	
63	0.79	0.92	18.70	15.41	0.79	0.00	△	71	0.43	0.54	24.00	19.00	0.42	-0.01	
64	0.85	1.04	25.60	18.94	0.88	+0.03		72	0.91	1.04	16.15	13.75	0.92	+0.01	△
65	0.94	1.07	18.45	15.08	0.94	0.00	△	650	0.37	0.44	16.45	14.20	0.35	-0.02	
66	0.81	0.90	17.60	13.82	0.78	-0.03		651	1.78	1.98	18.65	15.40	1.78	0.00	△
67	0.87	1.00	17.80	14.65	0.87	0.00	△	653	1.61	1.78	22.50	17.48	1.58	-0.03	△
68	1.59	1.78	18.50	15.14	1.60	+0.01	△	655	1.58	1.76	18.54	15.12	1.60	+0.02	△

注) △は補正式の算出に用いた試料、I<sub>Mnka</sub>、I<sub>Crka</sub>は№67(1328CPS)を1.00とした値

図-14 補正前後の Mn 検量線





4-2-2 クロム

Cr $\alpha$ 線強度はマンガン、ニッケル、モリブデン等の含有量によって影響をうけるのでこれを補正する必要がある。俣野らは測定成分のX線強度と共存元素の質量吸収係数との関係から、次式による補正法を報告している。

$$Cr(\%) = aI'_{Cr} + b\sum\hat{\mu}_j\Delta W_j + c$$

但し、 $I'_{Cr}$  : CrのX線強度比

$\mu_j$  : Cr $\alpha$ に対するj成分の質量吸収係数

$\Delta W_j$  : j成分濃度の基準値からの偏差

a、b、cは定数

Crについては本法による補正を行うため、測定値を最小自乗法によって処理し次式を得た。

$$Cr(\%) = 23.862I'_{Cr} + 1.216 \times 10^{-3} \sum\hat{\mu}_j\Delta W_j - 5.530$$

表-7に $\sum\hat{\mu}_j\Delta W_j$ の算出経過を示し、表-8に上式による補正結果を示す。本式による補正の結果、図のようにCr $\alpha$ 強度比と化学分析およびX線分析値と化学分析値とはよく対応し、分析精度は1.26%から0.27%と5倍以上向上した。

表-7 Cr(%)補正用 $\sum\hat{\mu}_j\Delta W_j$ 算出経過

	Cr (%)	I'Cr	$\Delta Mo$	$\Delta Ni$	$\Delta Mn$	$\hat{\mu}_{Mo\Delta Mo}$	$\hat{\mu}_{Ni\Delta Ni}$	$\hat{\mu}_{Mn\Delta Mn}$		$\sum\hat{\mu}_j\Delta W_j$
61	15.20	0.899	0	- 3.26	-0.09	0	-186	- 2		- 188
64	25.60	1.293	0	11.08	-0.02	0	632	0		632
65	18.45	1.030	0	- 0.05	0.07	0	- 3	1		- 2
66	17.60	0.943	2.43	- 0.04	-0.06	865	- 3	1		863
69	12.40	0.775	0	- 9.15	-0.46	0	-522	-10		- 532
67	17.80	1.000	—	—	—	—	—	—		—
72	16.15	0.948	0.69	- 7.36	0.04	246	-420	1		- 173
651	18.65	1.051	0.072	- 0.66	0.91	26	- 38	19		7
652	17.44	0.935	2.46	2.27	1.07	876	129	22		1027
653	22.50	1.193	0.081	4.15	0.74	29	237	16		282
654	24.71	1.246	0.069	10.28	0.67	25	586	14		625

図-15 Cr強度比とCr含有量の関係

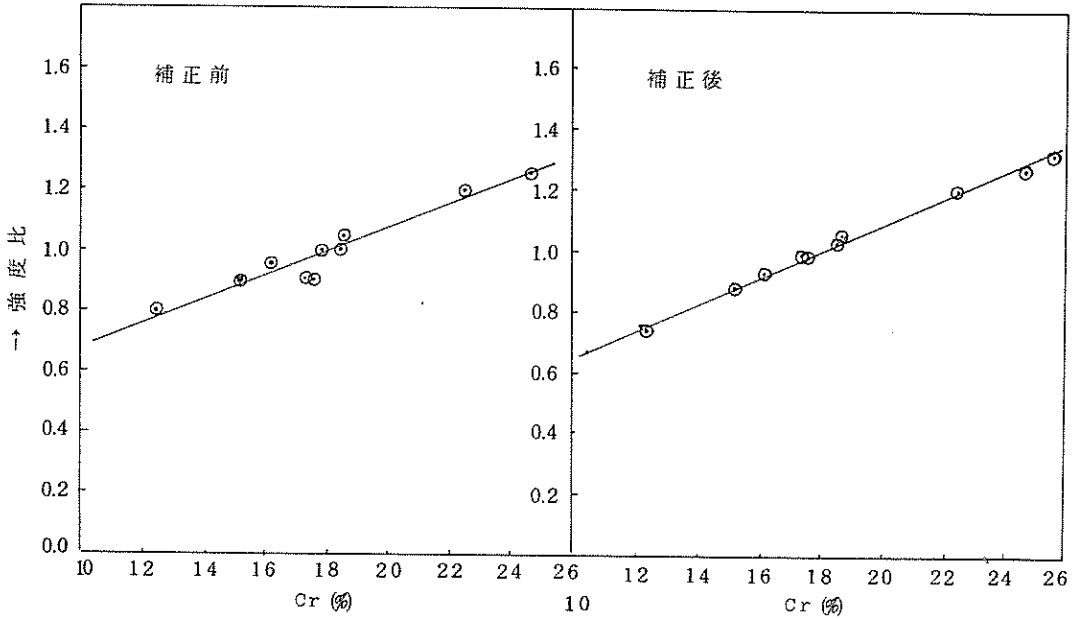
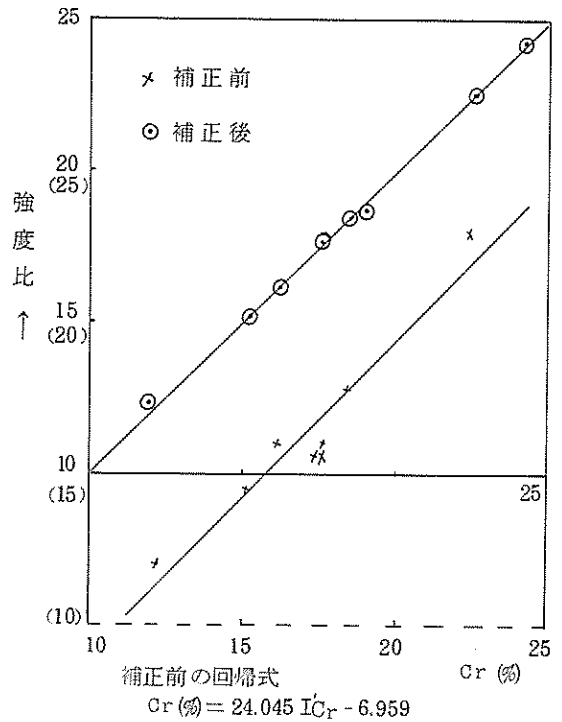


表-8 補正式による計算結果

No	化学分析値	X-RAY分析	差 d	No	化学分析値	X-RAY分析値	差 d
61	15.20	15.24	+0.04	653	22.50	22.68	+0.08
64	25.60	25.45	-0.15	654	24.71	24.34	-0.37
65	18.45	18.53	+0.08	62	12.80	12.30	-0.50
66	17.60	17.55	-0.05	63	18.70	19.04	+0.34
69	12.40	11.93	-0.47	68	18.50	18.63	+0.13
72	16.15	16.41	+0.26	70	16.35	16.49	+0.14
651	18.65	19.03	+0.38	71	24.00	24.14	+0.14
652	17.44	17.56	+0.12	650	16.45	16.47	+0.02

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-2}} = 0.27 (\%)$$

図-16 X-RAY分析値と化学分析値



補正前の回帰式  
 $Cr (\%) = 24.045 I_{Cr} - 6.959$

4-2-3 ニッケル

測定に用いた標準試料(表-8)では、Ni含有量 8.86%~19.80%の範囲でNiのX線強度は共存元素による影響をうけず、検量線が直線になる。この検量線を用いてオーステナイト耐食鋼中のNiを分析した結果は表-9のとおりである。

図-17 ステンレス鋼中のNi検量線

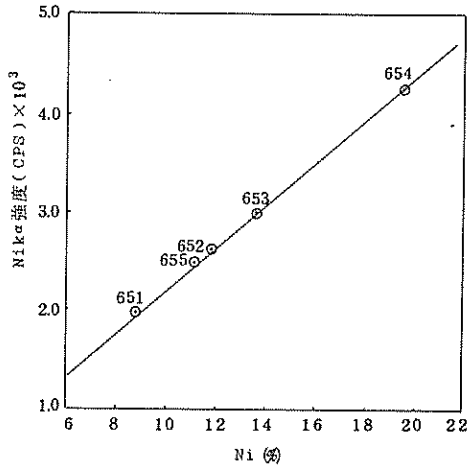


表-9 ニッケル分析結果

分析値 %	X-RAY 分析値	化学 分析値	差
61	6.13	6.26	-0.13
62	12.38	12.45	-0.07
63	9.66	9.49	+0.17
64	21.72	20.60	+1.12
65	9.24	9.47	-0.23
66	9.39	9.48	-0.09
67	9.37	9.52	-0.15
68	9.82	9.33	+0.49

4-2-4 銅

Cu $\alpha$ (1.54Å)はNi $\beta$ (1.50Å)と近接しておりステンレス鋼におけるその蛍光X線スペクトルは図のようであった。そこでNikaによってCu含有量を補正するため、測定値から次式を導き、CuのX線強度比( $I_{Cu\alpha}$ )を補正して図-18を作成した。図から補正の効果は明らかである。  

$$Cu(\%) = 0.110(I_{Cu\alpha} - 0.0013I_{Nika}) - 0.067$$

図-18 ステンレス鋼中のCu補正効果

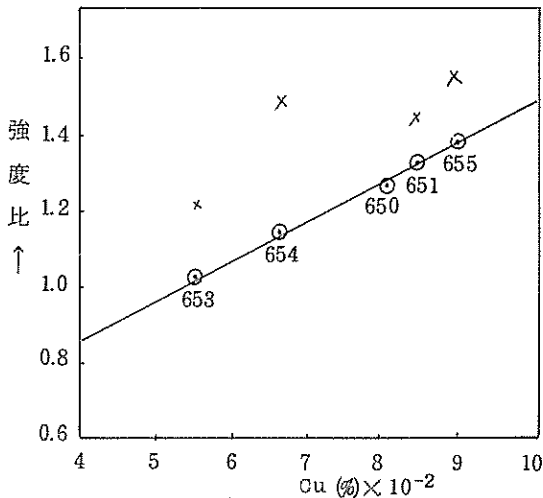


図-19 CuのX-RAY分析値と化学分析値

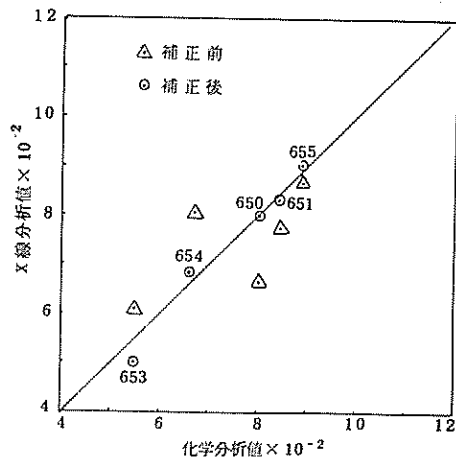
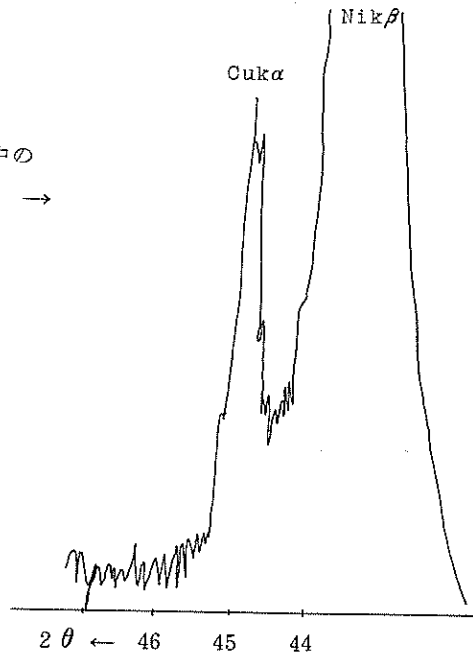


図-20  
ステンレス鋼中の  
Cu スペクトル →



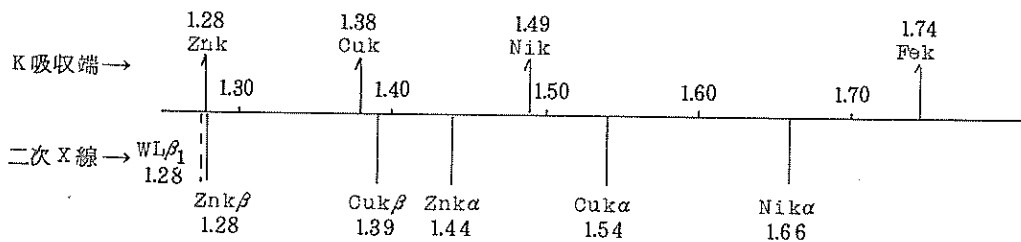
#### 4-3 銅合金

##### 4-3-1 銅

表-10 に示す 16 個の銅-亜鉛合金において、その主成分である Cu の X 線強度 (K $\alpha$ 線強度) と含有量との関係を見ると、図-25 のようになり、No. 2, 4, 5, 6, 7, が直線からはずれる。これらの試料はどれも Zn 濃度が高く、これによる影響が考えられるため、次の L. Bäckcrud の方法を試みた。

L. Bäckcrud は銅-亜鉛合金中の銅の現場分析において CuK $\beta$  と ZnK $\alpha$  の X 線強度比を用いる方法を報告している。これは CuK $\beta$  と ZnK $\alpha$  とが図-21 に示すように近接しているので、試料の表面状態、装置の変動およびマトリックスによる影響などがほぼ同程度と考えて、次式により銅の定量を行い良い結果を得ている。ただし、本式による定量は、銅および亜鉛の濃度が殆んど一定し、その濃度比が大きく変化しないということが条件であつた。

図-21 元素の X 線波長と吸収端波長 (Å)



$$C_{Cu} (\%) = (100 - \sum X) / 1 + K'R$$

$$100 - \sum X : C_{Cu} (\%) + C_{Zn} (\%)$$

$$R : I_{ZnK\alpha} / I_{CuK\beta}$$

$$K : [C_{Zn} / C_{Cu}] / R$$

$$K' : K \text{ の平均値}$$

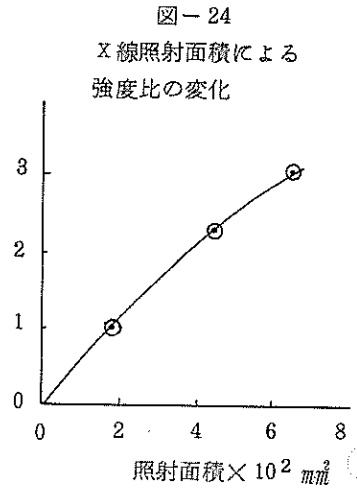
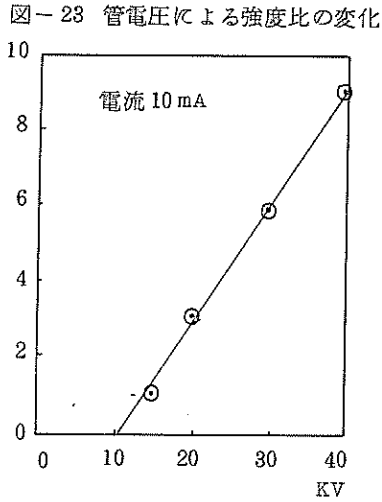
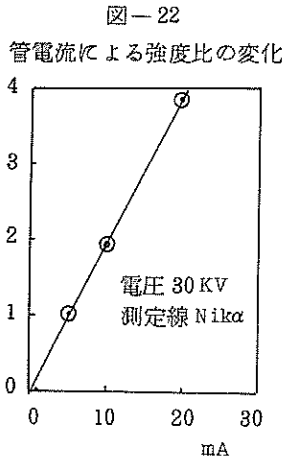
表-10 NBS 銅合金成分組成表

単位 (%)

名 称	№ 元素	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Ni	Mn	その他
Cartridge Brass	1101	69.60	30.26	0.05	0.037	0.016	0.013	0.0055	As 0.009
" "	1102	72.85	27.10	0.02	0.011	0.006	0.005	0.0045	As 0.004
Free Cutting Brass	1103	59.27	35.72	3.73	0.26	0.88	0.15		
" "	1104	61.33	35.31	2.77	0.088	0.43	0.070		
" "	1105	63.7	34.0	2.0	0.044	0.21	0.043		
Naval Brass	1106	59.08	40.08	0.032	0.004	0.74	0.025	0.005	
" "	1107	61.21	37.34	0.18	0.037	1.04	0.098		
" "	1108	64.95	34.32	0.063	0.050	0.39	0.033	0.025	
Red Brass	1109	82.22	17.43	0.075	0.053	0.10	0.10		
" "	1110	84.59	15.20	0.033	0.033	0.051	0.053		
Gilding Metal	1114	96.45	3.47	0.012	0.017	0.027	0.021		
Commercial Bronze	1115	87.96	11.73	0.013	0.13	0.10	0.074		
" "	1116	90.37	9.44	0.042	0.046	0.044	0.048		
" "	1117	93.01	6.87	0.069	0.014	0.021	0.020		
Aluminum Brass	1118	75.1	21.9	0.025	0.065				Al 2.80 As 0.007
" "	1119	77.1	20.5	0.050	0.030				Al 2.14 As 0.040
" "	1120	80.1	18.1	0.105	0.015				Al 1.46 As 0.09

表-11 Bäckcrud の方法による Cu 含有量の算出経過

№	Cu %	Zn %	Zn/Cu	$100 - \sum X$ %	$I_{CuK\beta}$ (CPS)	$I_{ZnKa}$ (CPS)	R 値	K 値	Cu % 計算値
1101	69.60	30.26	0.435	99.86	18,176	46,088	2.536	0.1714	69.72
1102	72.85	27.10	0.372	99.95	19,472	43,352	2.226	0.1671	72.45
1103	59.27	35.72	0.603	94.99	15,760	43,328	2.749	0.2192	64.68
1104	61.33	35.31	0.576	96.64	16,680	43,704	2.620	0.2197	66.80
1105	63.7	34.0	0.534	97.7	16,976	42,624	2.511	0.2126	68.41
1106	59.08	40.08	0.678	99.16	16,000	57,944	3.622	0.1873	61.30
1107	61.21	37.34	0.610	98.55	16,396	55,130	3.362	0.1814	62.64
1108	64.95	34.32	0.528	99.27	17,348	52,258	3.012	0.1754	65.52
1109	82.22	17.43	0.212	99.65	21,633	29,530	1.365	0.1553	80.84
1110	84.59	15.20	0.180	99.79	21,917	25,864	1.180	0.1523	83.08
1114	96.45	3.47	0.036	99.92	24,363	6,578	0.270	0.1332	95.52
1115	87.96	11.73	0.133	99.69	22,644	20,373	0.895	0.1490	86.49
1116	90.37	9.44	0.104	99.81	23,033	16,495	0.716	0.1459	88.95
1117	93.01	6.87	0.074	99.88	24,265	12,694	0.523	0.1412	91.70
1118	75.1	21.9	0.292	97.0	20,363	36,584	1.797	0.1622	74.25
1119	80.1	20.5	0.256	100.6	20,665	34,226	1.656	0.1545	78.45



本実験では Cu および Zn 濃度がそれぞれ 59~96%、3.5~40% の範囲にわたる試料について Backerud の方法による分析を試みた。その結果、Bäckerud の式による Cu% の計算には、K の範囲を限定する必要があった。図-25 に Cu 検量線としての  $C_{zn}/C_{cu} - I_{zn\alpha}/I_{cu\beta}$  の関係を示す。これを K 値との関係でみると直線にのる試料の K 値は 0.13~0.18 の範囲となる。

また、本法は  $I_{zn\alpha}/I_{cu\beta}$  を用いるため、管電圧-管電流の設定条件が Cu 濃度の計算結果に及ぼす影響を予測して、実験によりこれを確認した。結果は表-12 に示すように、Cu 含有量が 61% の試料では 20KV - 5mA、73% 以上の試料では 20KV - 5mA、73% 以上の試料では 20KV - 10mA が最も精度のよい分析結果を与えた。

本法による実際試料の分析にあたっては  $I_{zn\alpha}$  と  $I_{cu\beta}$  を測定してその比を求め、検量線から  $C_{zn}/C_{cu}$  を求める。別に用意した  $I_{zn\alpha} - Zn(\%)$  の検量線から Zn(%) を求めれば Cu % が求まる。

表-12 管電圧・管電流による  $C_{cu}$  % (計算値)

試料 KV-mA	① (61.21%)					② (72.85%)				
	(CPS) $I_{cu\beta}$	(CPS) $I_{zn\alpha}$	R	$C_{cu}$ %	誤差	(CPS) $I_{cu\beta}$	(CPS) $I_{zn\alpha}$	R	$C_{cu}$ %	誤差
20-5	3,496	12,664	3.622	60.93	-0.28	4,168	9,608	2.305	71.75	-1.10
25-5	6,160	21,512	3.492	61.77	0.56	7,400	16,496	2.229	72.43	-0.42
30-5	8,784	30,360	3.456	62.01	0.80	10,512	23,392	2.225	72.46	-0.39
35-5	11,032	38,416	3.482	61.84	0.63	13,256	29,688	2.240	72.34	-0.51
40-5	13,336	45,640	3.422	62.24	1.03	16,000	35,440	2.215	72.55	-0.30
20-10	6,984	23,648	3.386	62.48	1.27	8,296	18,096	2.181	72.86	0.01
25-10	11,904	40,616	3.412	62.30	1.09	14,224	31,328	2.202	72.67	-0.18
30-10	16,396	55,180	3.362	62.64	1.43	19,472	43,352	2.226	72.45	-0.40
35-10	21,144	66,488	3.145	64.15	2.94	25,096	54,504	2.172	72.94	-0.01
40-10	25,184	75,832	3.011	65.12	3.91	29,912	63,792	2.133	73.29	0.44

試料 KV—mA	③ (84.59%)					④ (96.45%)				
	(CPS) ICu $\kappa\beta$	(CPS) IZn $\kappa\alpha$	R	Ccu %	誤差	(CPS) ICu $\kappa\beta$	(CPS) IZn $\kappa\alpha$	R	Ccu %	誤差
	20—5	4,744	5,560	1.172	83.17	-1.42	5,224	1,328	0.254	95.77
25—5	8,424	9,640	1.144	83.50	-1.09	9,280	2,328	0.251	95.82	-0.63
30—5	11,976	13,840	1.156	83.36	-1.23	13,208	3,400	0.257	95.73	-0.72
35—5	15,088	17,632	1.169	83.21	-1.38	16,624	4,368	0.263	95.63	-0.82
40—5	18,184	21,120	1.161	83.30	-1.29	20,016	5,288	0.264	95.62	-0.83
20—10	9,472	10,592	1.118	83.81	-0.78	10,392	2,576	0.248	95.87	-0.58
25—10	16,112	18,640	1.157	83.35	-1.24	17,720	4,632	0.261	95.66	-0.79
30—10	21,917	25,846	1.179	83.09	-1.50	24,363	6,578	0.270	95.52	-0.93
35—10	28,376	33,136	1.168	83.22	-1.37	31,256	8,488	0.272	95.49	-0.96
40—10	33,952	40,112	1.181	83.06	-1.53	37,440	10,376	0.279	95.41	-1.04

図-25 銅合金中のCu検量線

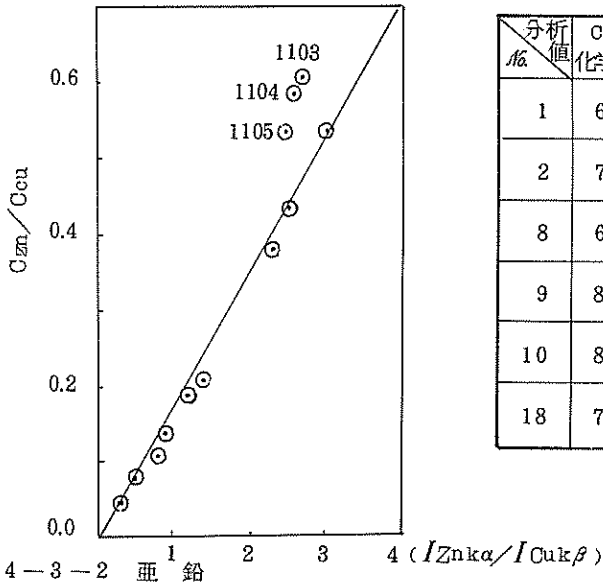


表-13 Cu分析結果

分析 No	Cu %	Cu %	差 d	R 値	K 値
	化学分析	計算			
1	69.60	70.53	0.93	2.54	0.17
2	72.85	73.22	0.37	2.23	0.17
8	64.95	66.45	1.50	3.01	0.17
9	82.22	81.42	-0.80	1.37	0.16
10	84.59	83.61	-0.98	1.18	0.15
18	75.10	74.92	-0.18	1.80	0.16

$$\sigma_d = 1.10\%$$

Znの検量線は図のように上に凸の曲線となる。深沢らは、銅-ニッケル合金中のNi定量に際し、Ni検量線が上に凸になる原因をWLaの励起効率によるものとして推論しているが、この場合も使用管球(W)からWL $\beta$ (1.282Å)がZn $\kappa$ 吸収端(1.283Å)に接近していることによりZn $\kappa\alpha$ の励起効率が増大するためではないかと考えられる。

#### 4-3-3 ニッケル

Niの検量線からZnおよびCuの含有量がNiのX線強度に影響を与えていることが推定された。ZnについてみるとNo. 14, 16はZn(%)がそれぞれ3.47および9.44%と比較的低く、逆にNo. 7, 8, 9はおよそ17%~40%と高い。

これをX線波長との関係において見ると、  
 図-21に示したように、NiK吸収端(1.49Å)  
 はZnKa(1.44Å)およびCuKβ(1.39Å)より  
 長波長側にあり、したがって、NiはZnKaお  
 よびCuKβによって励起され強調されること  
 になる。この場合のNi濃度の補正は既述の  
 質量吸収係数法により、ZnKaおよびCuKβ  
 による補正を行った。

測定データを用いて求めた補正前後の回帰  
 式は次のとおりであり、補正を行うことによ  
 って、分析精度が0.007%から0.004%と約2  
 倍向上した。

$$\begin{aligned} \text{補正前 } Ni(\%) &= 0.0442I_{NiKa} + 0.003 \\ \text{補正後 } Ni(\%) &= 0.0447I_{NiKa} - 7.613 \\ &\quad \times 10^{-5} \sum \Delta_j \triangle W_j + 0.005 \end{aligned}$$

図-26 Zn検量線

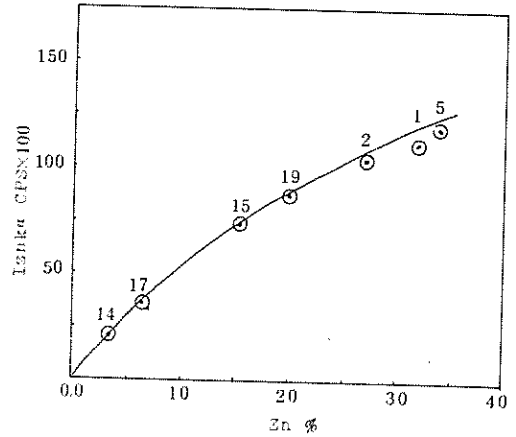


図-27 Ni強度比の補正効果

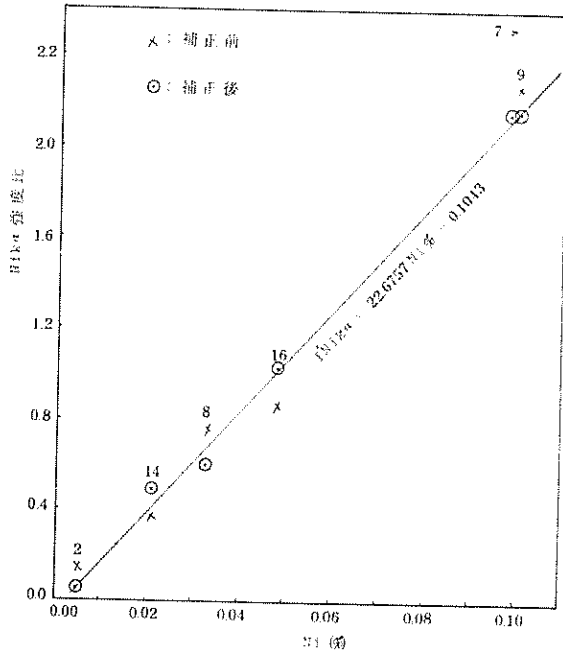


表-14 Ni分析結果

分析 No	化学 分析値	X線分析値	
		補正前	補正後
1107	0.098	0.106	0.101
1109	0.100	0.099	0.100
1116	0.048	0.042	0.046
1108	0.033	0.036	0.032
1114	0.021	0.020	0.027
1102	0.005	0.003	0.007
1106	0.025	0.029	0.023

分析精度

$$\text{補正前 } \sigma_{d1} = 0.007$$

$$\text{補正後 } \sigma_{d2} = 0.004$$

#### 4-3-4 スズ

図-28においてNo.3, 4, 5はPbの含有量が他の試料に較べて高く、これに対応してスズのX線  
 強度比が低下していることがわかる。測定値とPbのSnKa(0.49Å)に対する質量吸収係数との関  
 係から次式を導いた。Sn(%) = 0.8688 I'SnKa + 3.7850 × 10<sup>-4</sup> W<sub>Pb</sub> - 0.1125



補正式による計算結果は化学分析値とよく対応し、分析精度は0.033から0.007と約4倍向上した。

図-28 Snの検量線

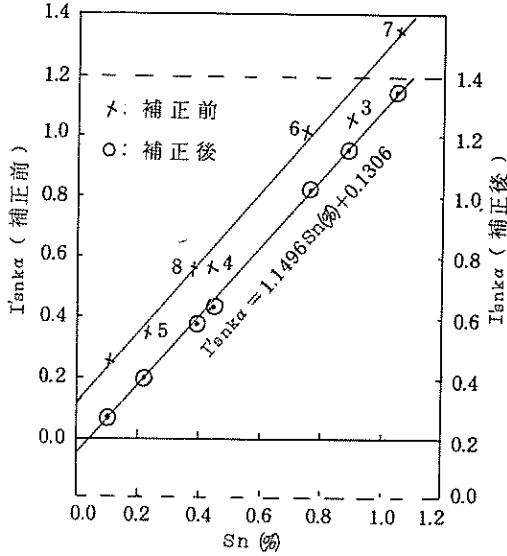


表-15 Sn分析結果

No	I <sub>SnKa</sub> 補正前	Sn % 化学分析	Sn % 補正前	Sn % 補正後	I <sub>SnKa</sub> 補正後
3	1.07	0.88	0.84	0.88	1.14
4	0.57	0.43	0.40	0.43	0.62
5	0.35	0.21	0.21	0.22	0.39
6	1.00	0.74	0.78	0.74	0.98
7	1.33	.04	.07	.04	1.33
8	0.57	0.39	0.40	0.38	0.57
9	0.24	0.10	0.12	0.10	0.24

4-3-5 鉄

深沢らは銅-ニッケル合金中の0.14%以下の鉄を波高分析によつて定量し、その定量下限値をおよそ0.010%としている。

本実験ではFe含有量が0.011%~0.088%の試料を積分方式により測定して、図のような検量線を作成した。検量線の回帰線は次のとおりで、本式による分析精度は0.002%であつた。

$$Fe (\%) = 0.009_3$$

図-29 Fe検量線

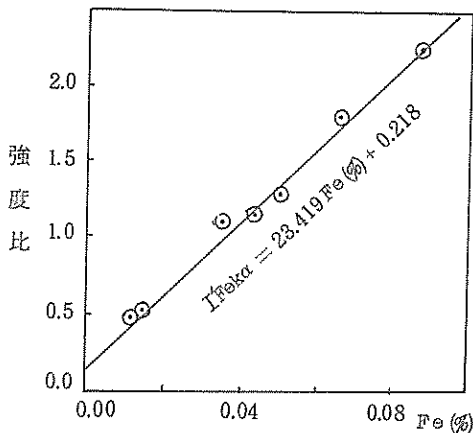


表-16 Fe分析結果

分析 No	Fe (%)			X-RAY 分析値	分析 No	Fe (%)		
	Fe (%)	I <sub>FeKa</sub>	X-RAY 分析値			Fe (%)	I <sub>FeKa</sub>	X-RAY 分析値
1107	0.037	1.06	0.036	1104	0.088	2.25	0.087	
1108	0.050	1.33	0.047	1105	0.044	1.15	0.040	
1109	0.053	1.50	0.055	1110	0.033	1.00	0.033	
1117	0.014	0.48	0.011	1118	0.065	1.77	0.066	
1101	0.037	1.14	0.039	1119	0.030	0.88	0.028	
1102	0.011	0.45	0.010	1120	0.015	0.49	0.012	

## 5 むすび

鉄鋼、ステンレス鋼および銅合金のうち重元素の定量実験を行った。これらのうち、マトリックス効果の補正を要する元素についての実験結果を要約すると次に列挙するとおりである。

1. ステンレス鋼中のMn、Cr、Cuは次式によつて補正し定量する。

$$(1) \text{Mn (CPS)} = a\text{Mn} (\%) + b\text{Cr} (\%)$$

$$(2) \text{Cr} (\%) = a\text{ICr}k\alpha + b\sum \mu_j \Delta W_j + C$$

$$(3) \text{Cu} (\%) = K(\text{Icu}k\alpha - a\text{In}k\alpha) + C$$

2. 銅—亜鉛合金中のCu、Zn、Ni、Snの定量は次のとおりである。

(1) 主成分銅の定量は亜鉛と銅の濃度比とX線強度比の関係である  $C_{zn}/C_{cu} = I_{zn}k\alpha / I_{cu}k\beta$  を検量線として定量する。

(2) Znの検量線は上に凸の曲線となる。

(3) SnはPbの質量吸収係数によつて補正する必要がある。

(4) NiはそのK吸収端より極く短い波長のZn $k\alpha$ およびCu $k\beta$ による補正を行う必要がある。

## 6 あとがき

本報告は昭和51年度中小企業技術指導員養成研修の一環として、昭和51年9月13日～12月11日までの3ヶ月にわたり、九州工業技術試験所において、垣山仁夫博士並びに安田誠二技官のご指導の下に行つた実験結果である。研修期間中の両先生のご懇切なるご指導に心から敬意を表するとともに、本報告の「業務報告」への登載をご快諾いただきましたことに対しても深く感謝申し上げます。また、研修期間中種々のご指導ご援助をいただきました化学部の皆様にも心からお礼を申し上げます。

## 参考文献

- 1) 浅田ほか2名 : X線分析、基礎分析化学講座24、共立出版
- 2) 桃木、内川 : X線工業分析法、機器分析実験法講座(5)、オーム社
- 3) 分析化学会 : X線分析の進歩Ⅲ、X線工業分析第7集、サイエンスプレス
- 4) 新井、押田 : けい光X線分析法の鉄鋼への応用、分析機器VOL. 11 № 11
- 5) 河島礎志ほか : 蛍光X線分析による鉄鋼分析法の研究、日本金属学会誌(1965)、第29巻第12号
- 6) 杉本正勝 : ケイ光X線分析法における地の成分の影響に対する補正法(その1)、(その2) 分析化学、VOL. 11 (1962)、1168、VOL. 12 (1963)、475
- 7) 杉本正勝 : ケイ光X線分析法による二重線の補正法—ステンレス鋼中のマンガン定量—
- 8) 桃木弘三 : 蛍光X線分析法による低合金鋼中のマンガン定量、分析化学、VOL. 10 (1961)、36
- 9) 桃木弘三 : ノモグラフを利用した蛍光X線日常分析方法、分析化学、VOL. 10 (1961)
- 10) 俣野ほか2名 : 高合金鋼のけい光X線分析におけるマトリックス効果の補正法、分析化学、VOL. 16 (1967)、299
- 11) 足立、伊藤 : 蛍光X線による鉄鋼分析法(4)—吸収励起効果の補正係数の変動について—

電気製鋼、第36巻、第2号

- 12 L. Bäckerud : Determination of Copper in Complex Brasses by X-Ray  
Fluorescence Spectroscopy, Applied Spectroscopy  
VOL. 21, No. 5 1967
- 13) 深沢ほか2名 : 銅-ニッケル合金中の銅、ニッケルの蛍光X線分析、分析化学、VOL. 10  
(1961)、1070
- 14) 深沢ほか2名 : 銅-ニッケル合金中のコバルトおよび鉄の蛍光X線分析、分析化学、  
VOL. 10 (1961)、1078
- 15) 一柳、沢田 : 銅、ニッケル合金中の亜鉛の定量、分析化学、VOL. 14 (1965)、7
- 16) 一柳、沢田 : ケイ光X線による銅-ニッケル合金の主成分の定量、分析化学、VOL. 13  
(1964)、860

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。