- Spectrographic Analysis", ASTM Special Technical Publication, No. 157, p. 43 (1953), (A. S. T. M.).
- 5) G. E. Noakes: *ibid.*, p. 57.
 - 6) H. J. Beattie, R. M. Brissey: *Anal. Chem.*, 26, 980 (1954).
 - 7) E. Gillan, H. T. Heal: *Brit. J. Appl. Phys.*, 3, 353 (1952).
 - 8) K. Sagel: "Tabellen zur Röntgenstruktur-analyse", p. 123 (1953), (Springer-Verlag, Berlin).
 - 9) K. Sagel: Tabellen zur Röntgen-Emission- und Absorption-Analyse", p. 54 (1959), (Springer Verlag, Berlin).
 - 10) N. Spielberg: *Philips Research Reports*, 14, 215 (1959).
 - 11) 日本金属学会編: "金属便覧", p. 866 (1960).

☆

Determination of copper and nickel. (X-ray fluorescence analysis of copper-nickel alloy. I.) Tsutomu FUKASAWA*, Tsugio TAKEUCHI* and Akinari ICHIRYU** (* Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University and **Sumitomo Light Metal Industries, Co.)

Non-destructive X-ray fluorescence analysis of

copper-nickel alloy for Cu and Ni was studied. The spectrum of $\text{CuK}\alpha$ or $\text{NiK}\alpha$ was recorded on a chart, and the intensity of the spectrum was measured as the peak height, followed by a necessary correction with the corresponding spectrum on the standard sample. Variation of the primary-ray intensity did not give any significant effect for corrected intensity. The working line obtained by plotting $I_{\text{CuK}\alpha}$ on Cu % was straight, but the line for $I_{\text{NiK}\alpha}$ on Ni % was a convex curve. The cause of these characteristics of working line was discussed.

Correction for iron content was needed in case of determination of nickel in monel metal which contained higher quantities of iron. The other minor elements did not interfere. The main error was apt to come from the intensity measurement itself, and the standard deviation (σ) was 0.5% for both Cu and Ni when the intensity measurement was carried out on a cutting face by lathe. It seemed that finishing of the surface of specimen should follow the regular course, because the state of the surface was very much improved by means of simple finishing by sandpaper, by which the variation of the corrected intensity was reduced.

(Received Mar. 31, 1961)

銅-ニッケル合金中のコバルトおよび鉄の蛍光X線分析*

深 沢 力, 武内 次夫**, 一柳 昭成***

記録法により実験し, 検量線はいずれも蛍光X線強度-含有量の関係で示した。コバルトの定量: 白銅の場合と洋白の場合とでは別々の検量線が必要であった。白銅は0.06~0.34%のコバルトを $\sigma=0.006\%$ 程度の精度で簡便に定量できた。洋白は銅含有量の差異による影響が大きく, 銅含有量の同じものごとに検量線を作成しておく必要があった。鉄の定量: 白銅, 洋白とも同一の検量線で定量でき, 0.4~3.3%の鉄を $\sigma=0.04\%$, 0.14%以下の鉄でも $\sigma<0.005\%$ 程度の精度で迅速簡易に定量できた。記録法による定量限界はコバルト, 鉄とも0.01~0.005%程度であった。

前報¹⁾において銅-ニッケル合金の主成分である銅, ニッケルの非破壊分析について述べた。今回は微量成分であるコバルトおよび鉄の非破壊分析について述べる。試料および装置は一切前報と同じであった。

蛍光X線分析の際強度測定は多くは計数法によっているようであるが, X線スペクトルを記録紙に記録させて

そのピークの高さより強度を求める記録法もつぎのような利点, または特徴をもっていると思われる。測定結果をそのまま保存でき, 試料によるバックグラウンドの強さやその形の違い, 実験中の装置の異常など発見しやすい。

また, 強度の読み取りに間違いがあっても読み直しが可能であり, 計数法より気軽に実験できるように思われる。したがって記録法によって検討し, 定量の際の種々な問題点, 精度などを明らかにするとともに記録法の適用限界などを知ることとした。

* 銅-ニッケル合金の蛍光X線分析 (第2報)

** 名古屋大学工学部工業分析化学教室: 名古屋市千種区不老町

*** 住友軽金属工業株式会社: 名古屋市港区千年口ノ割

1 コバルトの定量

通常白銅、洋白などの銅-ニッケル合金中にはコバルトが0.06~0.6%程度含まれているのでこの範囲について検討した。管球電圧および電流をそれぞれ35 kV, 20 mA とし, Sf: 8×4 (すなわち波高分析器の Sf: 8, レートメーターの Sf: 4), m: 1, t. c.: 4 sec, 波高分析器はスナップスイッチを Int. の側に倒して用いた。微量成分の分析であるから十分強い蛍光X線をうため、試料の一次X線被照射面積はできるだけ広い方が望ましい。したがって、試料の一次X線被照射面積を特別に制限するためのマスク²⁾はしなかった。その他の条件は特記しない限り前報と同じであった。検量線作成のために蛍光X線分析した一例を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 Spectrum of CoK α line

1.1 強度の測定

CoK α 線強度は記録紙上で CoK α 線のピークの高さからバックグラウンドを差引いたものを記録紙の目盛数で表わした。バックグラウンドは斜または水平にとる方法が考えられる。バックグラウンドがこの部分で傾斜しているのは NiK α 線が非常に強く、そのピークの裾の一部が FeK β 線とともに CoK α 線のピークと重なっていることに基づく。したがって、バックグラウンドを水平にとって CoK α 線強度を求めると真のものより大にな

り、NiK α 線強度 (すなわちニッケル含有量) の差異による影響も大きいのではないかと思われた。このような理由から両方法により強度測定を行ない、その結果を比較した。

強度補正も前報と同様な方法によることとし、コバルト含有量の多い試料 K の CoK α 線強度を標準にした。検量線作成のための一連の実験の間に試料 K について4回蛍光X線分析したが、その CoK α 線強度は (バックグラウンドを水平にとった場合) 61.2~59.5 (目盛) で差は 1.7 (目盛) であった。これは微量成分の分析としては十分な精度と考えられたので、一次X線強度の変動もなく、装置も安定していたものとして強度補正を省いた。

1.2 検量線および定量の精度

バックグラウンドを水平あるいは斜にとって CoK α 線強度を求め、検量線を作成した結果は Fig. 2 のようであった。両方の場合ともコバルト含有量 0.35% 以下のものは一つの直線上にのったが、それ以上はこの直線にのらなかった。コバルト含有量が 0.35% 以下のものは白銅で、それ以上のは洋白であった。したがって白銅の分析と洋白の分析とに分けて述べる。

Fig. 2 Calibration curves for Co

100 Div.=1,600 cps

- × Intensity obtained by subtraction of back ground (inclined) from peak height
- Intensity obtained by subtraction of back ground (horizontal) from peak height

1.2.1 白銅中のコバルトの定量 この場合測定値は一つの直線にのったので $\text{CoK}\alpha$ 線強度を y 軸, コバルト含有量を x 軸として最小二乗法により回帰直線を求め, 各点のこの直線からのバラツキを求めた.

① バックグラウンドを斜にとった場合

$$y = 164.0x + 1.38, \sigma_y = 1.01(\text{目盛}), \sigma_x = 0.006\% \text{ Co}$$

② バックグラウンドを水平にとった場合

$$y = 163.6x + 4.23, \sigma_y = 1.26(\text{目盛}), \sigma_x = 0.008\% \text{ Co}$$

両検量線は大体平行でバラツキも大差なく, 0.35% 以下のコバルトを $\sigma = 0.006 \sim 0.008\%$ 程度で定量できることを示した. また $\text{NiK}\alpha$ 線強度の差異による影響も少ないことがわかった.

1.2.2 洋白中のコバルトの定量 コバルト含有量の多い部分では 1.2.1 に述べた検量線に全く一致せず, 一見 K, M, N などの試料は別の系統の一つの検量線 (Fig. 2 に点線で示した) に属し, L のみが大きく偏っているかのように思えた. しかしながら K, N, M などが一つの検量線に属しているということにすると, この検量線は原点よりはるかに離れた x 軸上の P 点を通るので理解できない. ニッケル含有割合の多い合金でコバルト含有量が 0.5% 以下の試料を準備できず十分な実験的証明はできなかったが, つぎのような考え方が妥当ではないかと思われる.

一定のマトリックス中の微量の元素の蛍光X線分析においては, 種々の波長のX線に対する吸収の条件, 定量元素の励起に関する条件など常に一定である. したがって, 蛍光X線強度と元素の含有量との間には直線関係が成り立つものと思われる*. しかもバックグラウンドを正しく差し引き, 真の蛍光X線強度によって検量線を作成するならば, その検量線は原点を通るはずである. この場合, X線分析において問題になるマトリックスの成分は主成分である銅およびニッケルである. したがって, Fig. 2 において銅含有量のほとんど等しい試料 K, L および N, M などの測定値を結ぶと, それぞれ原点を通る一つの直線上にほぼのっていることがわかる. すなわち, 洋白中のコバルトを定量する場合は, 銅またはニッケルの含有割合によって $\text{CoK}\alpha$ 線の強度が影響を受ける. したがって, 銅またはニッケルの含有量による補正, または銅-ニッケルの割合の異なるものごとに検量線を作成しておく必要があることを示しているものと思われる.

なお, 銅含有量の少ないものほど $\text{CoK}\alpha$ 線の強度は弱い, このような現象についてはつぎのように説明できる.

$\text{CuK}\alpha$ 線の波長は CoK 吸収端よりも短くこれに近い**. したがって, $\text{CuK}\alpha$ 線はコバルトを励起し, $\text{CoK}\alpha$ 線に対し強調効果を示す. $\text{NiK}\beta$ 線も同様な理由によって $\text{CoK}\alpha$ 線に対し強調効果を示す. しかしながら, コバルトの $\text{CuK}\alpha$ 線および $\text{NiK}\beta$ 線に対する吸収係数, $\text{CuK}\alpha$ 線および $\text{NiK}\beta$ 線の強度などを考え比較すると, $\text{CuK}\alpha$ 線による強調効果の方がはるかに大きいと考えられる. このような理由から, 銅:ニッケル比が変化した場合, $\text{CuK}\alpha$ 線による強調効果の減少は $\text{NiK}\beta$ 線による強調効果の増加により多少は補われはするが, $\text{CuK}\alpha$ 線による強調効果の変化または相違が $\text{CoK}\alpha$ 線強度に強く影響を与えるのではないかと思われる. さらに, コバルトのK励起は $\text{WL}\alpha_1$ 線によっても行なわれるが, ニッケルの $\text{WL}\alpha_1$ 線に対する吸収係数はきわめて大きいはずである. したがって, ニッケル含有量の多いものほど $\text{WL}\alpha_1$ 線による励起は減少するので $\text{CoK}\alpha$ 線強度は弱くなる.

なお, 白銅中のコバルトの定量の場合は, 以上に述べたような銅含有量の差異による影響が現われていなかった. これは白銅中の銅含有量がきわめて大きいので, 洋白のときのように銅含有量の差異が鋭敏に影響しないのかも知れない.

1.3 本法によるコバルトの定量限界

1.2.1 において求めた回帰直線からの各点のバラツキは, バックグラウンドを斜にとった場合 $\sigma_x = 0.006\% \text{ Co}$ であった. このバラツキを極微量のコバルトの定量に際して可能な強度測定之最もよい精度と考え, 定量限界を 3σ とするならば, 本法のような記録法による定量限界は $0.018\% \text{ Co}$ となる. しかしながら, $\sigma_x = 0.006\%$ は後述 2.2 の鉄の定量のように, 特に微量のものを分析して得た値ではないので, そのまま定量限界の根拠とするには適さない. コバルト含有量の最も少なかった試料 H ($\text{Co} : 0.062\%$) について蛍光X線分析した結果 (Fig. 3-a), 2.3 に述べる鉄の定量限界に対する考察なども比較して検討すると, コバルトの場合も鉄と同程度の微量まで本法によって迅速簡便に定量できるものと思われる. すなわち管球電圧, 電流を多少変えてもバックグラウンド対ピークの関係はあまり変わらないので, 本法によるコバルトの定量限界は $0.01 \sim 0.005\%$ 程度と思われる.

なお, Fig. 3-b に試料Hについて波高分析して蛍光X線分析した場合を示した. Fig. 3 において a と b を比較すると, 波高分析した場合バックグラウンドの減少

* 文献 1) の (1) 式, (2) 式およびその理論参照.

** 文献 1) の Fig. 5 参照.

率は約 1/10 程度であり、波高分析の効果はきわめて少なかった。したがって、波高分析器の条件の選定のわずらわしさなどを考えるならば、分析法としては波高分析しない方が簡便でよいように思われた。

Fig. 3 Effect of pulse height discrimination

Co: 0.062%; 35kV, 20mA; Sf: 8×2; t. c.: 2 sec
a: Without pulse height discrimination
b: With pulse height discrimination

2 鉄の定量

白銅、洋白などの銅-ニッケル合金中には鉄が 0.02~3% も含まれている場合がある。したがって 0.2~3% 程度と、0.14% 以下の鉄を定量する場合について検量線を作成して検討した。

2.1 0.2~3% 程度の鉄の定量

管球電圧および電流をそれぞれ 35 kV, 20 mA とし、波高分析はせず Sf: 8×16, m: 1, t. c.: 2 sec とし、蛍光 X 線分析した。またコバルトの定量の場合と同様に試料の一次 X 線被照射面積を制限するためのマスクをせず、その他の条件も特記しない限り前節コバルトの定量の場合と同じであった。蛍光 X 線分析結果を Fig. 4 に示した。

強度測定法も前節コバルトの定量の場合と同じであり、この場合も一連の実験中一次 X 線強度も比較的安定しており、微量成分の定量でもあるので、強度補正を行

なわなかった。

検量線を Fig. 5 に示した。検量線は直線であると仮定して FeK α 線強度を y 軸、鉄の含有量を x 軸として回帰直線を求め、その直線よりの各点の偏差を求めた。その結果はつぎのようであった。

$$y = 21.60x + 1.18, \sigma_y = 0.89(\text{目盛}), \sigma_x = 0.041\% \text{ Fe}$$

Fig. 4 Spectrum of FeK α line

Fe: 1.42%; 35kV, 20mA; Sf: 8×16; t. c.: 2 sec

Fig. 5 Calibration curve for Fe (<3%)

100 Div.=6,400 cps

すなわち, この場合は特別に障害になるような問題もなく, 白銅, 洋白を通じ銅-ニッケル合金中の鉄を一つの検量線で, 化学分析と同程度の精度で迅速簡便に定量できた。

2.2 0.14% 以下の鉄の定量

この場合は $\text{FeK}\alpha$ 線に対する波高分布曲線を求め, その半価幅 (W) の約2倍 ($2W$) を window 幅とし, 波高分布曲線に対し対照的に window をセット³⁾して波高分析した ($\text{FeK}\alpha$ 線によってカウンター内に生じたパルスの90%以上を計数する条件⁴⁾)。強度のきわめて弱いX線を測定するのであるから scale factor を 1×16 または 1×8 としてピークを記録させた。強度補正した場合はすべて scale factor : 1×16 の場合の目盛数に換算し, 強度補正しない場合は図示した場合わかりやすいように scale factor 1×8 に換算して表わした。また微量成分の分析であるので多少精度を悪くしても迅速簡便に分析することを考え, ゴニオメーターの走査速度を $2\theta = 2^\circ/\text{min}$ とした場合について検討した。その他の条件は2.1と同じであった。

scale factor を 1×16 または 1×8 として蛍光X線分析した例を Fig. 6 に示した。scale factor を小さくしたのでジッターは大きくなり, バックグラウンドの強度は 2θ とともに次第に変化した。したがって, バックグラウンドを Fig. 6 の点線のようにジッターの中央を通る直線とし, $\text{FeK}\alpha$ ピークの先端の高さより差引いたものを $\text{FeK}\alpha$ 線強度とした。検量線作成のための一連の実験中, 試料 I を強度補正のための標準として各試料の間に入れ6回蛍光X線分析した。その際の試料 I の $\text{FeK}\alpha$ 線強度の測定結果はつぎのようであった。

$\text{FeK}\alpha$ 線強度の平均値 ($\bar{I}_{\text{Fe}}$) = 62.57 (目盛), 標準偏差 (σ) = 1.11, 標準偏差の相対値 ($\epsilon = \sigma / \bar{I}_{\text{Fe}}$) = 1.8%

試料 I の $\text{FeK}\alpha$ 線強度により強度補正した場合 i) と, しない場合 ii) について検量線を作成した結果は Fig. 7 のようであった。

両検量線について $\text{FeK}\alpha$ 線強度を y 軸とし, 鉄含有量(平均値)を x 軸として回帰直線を求め, その直線よりの各点のバラツキを求めた結果はつぎのようであった。

i) $y = 4170x + 8.45, \sigma_y = 1.96$ (目盛), $\sigma_x = 0.004\%$ Fe

ii) $y = 5230x + 10.59, \sigma_y = 2.54$ (目盛), $\sigma_x = 0.004\%$ Fe

i) の場合測定値は $I_{\text{Fe}} = 14 \sim 63$ (目盛) の範囲でその平均値 $\bar{I}_{\text{Fe}} = 31.85$ に対し $\sigma_y = 1.96$, すなわち $\epsilon = 6.2\%$, ii) の場合 $I_{\text{Fe}} = 17 \sim 80$ (目盛), $\bar{I}_{\text{Fe}} = 39.91$ に対し $\sigma_y = 2.54$, $\epsilon = 6.4\%$ であって, 試料 I の $\bar{I}_{\text{Fe}} = 62.57$,

Fig. 6 Spectrum of $\text{FeK}\alpha$ line and effect of pulse height discrimination

a, b, c : With pulse height discrimination
c' : Without pulse height discrimination

Fig. 7 Calibration curves for Fe (<0.13%)

$\times, \circ$ Mean value obtained by chemical analyses
① 100 Div.=800 cps, Intensity was corrected.
② 100 Div.=400 cps, Intensity was not corrected.

$\epsilon = 1.8\%$ に比べバラツキはきわめて大きい。また, 検量線はほぼ原点を通るべきものと思われるが通っていない。これらは前報¹⁾ Table I から明らかなように化

学分析結果のバラツキが特に大きいこと、またカタヨリがあることなどによるものと思われる。

2.3 本法による鉄の定量限界

鉄含有量の最も少なかった試料H (0.020% Fe) について、2.2で述べた条件で蛍光X線分析した結果はFig. 6-c のようであった。2.2において求めた回帰直線からの各点のバラツキ $\sigma_x = 0.005\%$ Fe から定量限界を 3σ と考えるならば、本法による鉄の定量限界は0.015% Fe となるが、0.005% Fe 程度の存在は確認できる。また $\sigma_x = 0.005\%$ Fe には化学分析のバラツキも影響していることを考えると、鉄の定量限界は0.01~0.005% と思われる。

なお、Fig. 6-c' に試料Hについて波高分析しないで蛍光X線分析した場合を示したが、波高分析した場合cのバックグラウンドの減少率が約1/6であり大きくない。したがって、波高分析しなくても分析法として顕著な差がないものと思われる。

終りに臨み御懇切な御指導を賜った野田稲吉先生に深謝申し上げます。

(昭和36年4月1日、日本化学会第14年会で講演)

文 献

- 1) 深沢 力, 武内次夫, 一柳昭成: 本誌, 10, 1070 (1961).
- 2) D. J. Dodds, L. C. Von de Veld: *Norelco Reporter*, 2, 87 (1955).
- 3) P. H. Dowling, G. F. Hendee, T. R. Kohler, W. Parrish: *Philips Tech. Rev.*, 18, 262 (1956/57).
- 4) D. C. Miller: *Norelco Reporter*, 4, 37 (1957).

☆

Determination of cobalt and iron. (X-ray fluorescence analysis of copper-nickel alloy. II.) Tsutomu FUKASAWA*, Tsugio TAKEUCHI* and Akinari ICHIRYU** (* Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University and ** Sumitomo Light Metal Industries Co.)

A nondestructive analysis with the measurement of X-ray fluorescence intensity from its spectrum taken on the recording paper has been investigated. Throughout the experiment, the calibration curves were drawn from the X-ray fluorescence intensity and the content of each component.

Determination of cobalt: Independent calibration curve was necessary for estimation of cobalt in cupronickel and of it in monel metal. In case of cupronickel, the intensity was not affected by the difference in the ratio of copper and nickel, and a simple determination of 0.06~0.34% of cobalt with an error of $\sigma = 0.006\%$ was possible. In case of monel metal, however, the difference in copper content affected greatly the fluorescence intensity and it was necessary to prepare each calibration curve for each range of copper content of the alloy.

Determination of iron: A simple and rapid determination of iron was possible by using a calibration curve for cupronickel and monel metal. 0.4~3.3% of iron could be estimated with an error $\sigma = 0.04\%$, and even below 0.14% could be estimated an error $\sigma < 0.005\%$.

The limit of determination by use of the recording method was about the same both in the case of cobalt and iron, and seemed to be 0.01~0.005%. The variation of X-ray fluorescent intensity due to instability of the apparatus was so little that any correction was unnecessary for micro-analysis with sufficient accuracy. In the nondestructive analysis of cobalt and iron, the effect of pulse height analysis was extremely small.

(Received Apr. 26, 1961)

☆

☆

☆