Sn-Pb, Sb-Pb, Sn-Sb, Sn-Sb-Pb系合金の螢光 X線分析における計算法の応用と実際試料の分析*

広 川 吉 之 助**

Kichinosuke Hirokawa: The Application of Calculation Method to X-Ray Fluorescent Analysis of Tin-Lead, Lead-Antimony, Antimony-Tin and Tin-Antimony-Lead Alloys; Analysis of Practical Samples. (Determination of Alloying Elements in Binary and Ternary Alloys by X-Ray Fluorescent Spectroscopy, 2nd Report). The calculation method which had been proposed by Brissey, Sherman and others was applied to the determination of tin, antimony and lead in the subject binary and ternary alloys. For example the equation of determination of tin and lead in tin-lead alloys was obtained as $1.853 = W_{\text{Sn}}/W_{\text{Pb}}(I_{\text{Sn}}/I_{\text{Sn-Pb}} - 1)$, $W_{\text{Sn}} + W_{\text{Pb}} = 100$. Then this method and the calibration curve method were applied to the actual analysis of samples.

(Received February 26, 1960)

** 東北大学大学院工学研究科

* 1959年4月本会東京大会にて一部発表; 螢光X線法による二三元系合金の成分組成の定量(第2報)

I. 緒 言

前報における Sn, Sb, Pb 各二三元系合金の検量曲線の作製に引き続いて計算法の応用と、これら各方法の実際試料への応用について研究した。計算法はすでに Brissey ら⁽¹⁾⁽²⁾により提出されている方法である。本法は予め各 2 元系より実験値を使用して吸収のパラメーターを求め、これと各合金中の被分析元素の X 線強度、その純金属の X 線強度ならびに組成との関係を示す連立方程式を求め、これを用いて各成分を定量する方法である。さらに前報での検量曲線法ならびに計算法により Sn, Sb, Pb 二三元系の実際試料の分析を行った結果、非破壊かつ迅速に満足すべき結果を得たのでこれらをあわせ報告する。

II. 装置、試料ならびに実験方法

装置、試料ならびに実験方法はほとんど前報と同様なのでこれらは省略する。

III. 実験結果

検量曲線法は予め数多くの標準試料を用意しなければならないという欠点を持っている。この欠点をおぎなう一つの方法がこの計算法である。この方法はすでに Brissey⁽¹⁾, Sautier⁽²⁾ らによりくわしく述べられているのでここでは簡単に述べる。

Fig.1 にて強度 I_0 、波長 λ の X 線が深さ x 、厚さ dx の

Fig.1 X-ray fluorescence.

薄層に入る場合の強度 dI' は次のように示される。

$$dI' = kI_0NS dx e^{-\frac{\mu_i x}{\cos \alpha}} \quad (1)$$

ただし S は平面の面積、 N は単位体積当りの原子数、 k は入射 X 線の励起に関する項で、すなわちある元素の励起確率を示す。故に平面から得られる X 線強度 dI は

$$dI = kI_0NS e^{-x\left(\frac{\mu_i}{\cos \alpha} + \frac{\mu_F}{\cos \varphi}\right)} dx \quad (2)$$

ただし μ は線吸収係数で μ_i は入射、 μ_F は反射の場合を示す。

全厚さに対してはこれを x に関して 0 から ∞ まで積分すればよく、

$$I = \int_0^{\infty} kNSI_0 e^{-x\left(\frac{\mu_i}{\cos \alpha} + \frac{\mu_F}{\cos \varphi}\right)} dx$$

$$= \frac{kNSI_0}{\frac{\mu_i}{\cos \alpha} + \frac{\mu_F}{\cos \varphi}} \quad (3)$$

と示される。しかし k 、 I_0 、 μ_i は入射線の波長 (λ) に関する函数であるため λ_0 から λ' の間の積分をさらに k 、 I_0 、 μ_i について行うべきであるが、ここでは $I_0(\lambda)$ 、 $\mu(\lambda)$ 、 $k(\lambda)$ にもある一定の広い波長範囲を扱うものとし、さらにこれに X 線の質量吸収係数ならびに成分元素の含有量などを代入し、合金中の成分元素に関する X 線強度の式と、純金属に関する X 線強度の式との比を求めると最終的には次の (4) 式が得られる。

$$W_a \left(\frac{I_{aa}}{I_{ae}} - 1 \right) = \sum_{b \neq a} W_b A_{ab} \quad (4)$$

ただし W は成分元素の含有量、 I_{ae} は合金中の a に関する X 線強度、 I_{aa} は純金属 a に関する X 線強度である。 A は吸収に関するパラメーターで元素の種類、励起条件などで定まり、化学分析などにより組成を決定してある試料から実験的に求める。(4) 式は 2 元系合金については

$$A_{ab} = \frac{W_a}{W_b} \left(\frac{I_{aa}}{I_{ab}} - 1 \right), \quad A_{ba} = \frac{W_b}{W_a} \left(\frac{I_{bb}}{I_{ba}} - 1 \right), \quad W_a + W_b = 100 \quad (5)$$

多元系ならば

$$\left. \begin{aligned} -(R_a - 1)W_a + A_{ab}W_b + A_{ac}W_c + \dots &= 0 \\ A_{ba}W_a - (R_b - 1)W_b + A_{bc}W_c + \dots &= 0 \\ A_{ca}W_a + A_{cb}W_b - (R_c - 1)W_c + \dots &= 0 \\ W_a + W_b + W_c + \dots &= 100 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

の連立方程式を作製しておけばよいわけである。これらの (5) (6) 式を Sn-Pb, Pb-Sb, Sb-Sn, Sn-Sb-Pb の各合金に応用した。すなわち Sn-Pb, Pb-Sb, Sn-Sb の組み合わせに対し A_{Sn-Pb} , A_{Pb-Sb} などを求めておき、これら 2 元系ならびに 3 元系合金について連立方程式を作製し、X 線強度比を求めるならば成分含有量が計算で求められるわけである。Table 1 にはこの吸収のパラメーターを求めるため

Table 1 Chemical composition and X-ray intensity ratio I_{ae}/I_{aa} used to calculate absorption parameters.

Alloy	Element	Chemical analysis (%)	Intensity ratio I_{ae}/I_{aa}
Sn-Pb	1 Sn	30.89	0.195
	Pb	bal.	0.763
	2 Sn	49.96	0.359
Sb-Pb	Pb	bal.	0.563
	3 Sn	bal.	0.555
	Pb	29.33	0.362
Sn-Sb	1 Sb	19.72	0.151
	Pb	bal.	0.788
	2 Sb	40.40	0.348
Sn-Pb	Pb	bal.	0.545
	3 Sb	bal.	0.599
	Pb	32.32	0.282
Sn-Sb	1 Sn	bal.	0.789
	Sb	26.28	0.282
	2 Sn	44.50	0.537
Sn-Sb	Sb	bal.	0.572
	3 Sn	24.97	0.375
	Sb	bal.	0.746

に使用した各 2 元系の化学組成と純金属 Sn, Sb, Pb からの X 線強度と合金中のそれらの元素から来る X 線の強度比

(1) R.M.Brissey, H.J.Beathie: Anal. Chem., **26** (1954), 980.

(2) C.Sautier: Rev. Mét., **54** (1957), 1.

を示す。ただし Sn-Sb 系の測定は前報で報告した K_a の一次線を使用するバックグラウンド補正法によつた。

Table 2 にはそれより求められた各吸収のパラメーター

Table 2 Absorption parameters.

Radiating element	Absorbing element		
	Sn	Sb	Pb
Sn	1.000	0.666	1.853
Sb	0.946	1.000	1.351
Pb	0.735	1.181	1.000

を示す。これらの結果より、たとえば Sn-Pb 合金については

$$1.853 = \frac{W_{\text{Sn}}}{W_{\text{Pb}}} \left(\frac{I_{\text{Sn}}}{I_{\text{Sn-Pb}}} - 1 \right), \quad W_{\text{Sn}} + W_{\text{Pb}} = 100$$

Sn-Sb-Pb 合金については

$$\begin{cases} -\left(\frac{I_{\text{Sn}}}{I_{\text{Sn-Sb-Pb}}} - 1 \right) W_{\text{Sn}} + 0.666 W_{\text{Sb}} + 1.853 W_{\text{Pb}} = 0 \\ 0.946 W_{\text{Sn}} - \left(\frac{I_{\text{Sb}}}{I_{\text{Sb-Sn-Pb}}} - 1 \right) W_{\text{Sb}} + 1.351 W_{\text{Pb}} = 0 \\ W_{\text{Sn}} + W_{\text{Sb}} + W_{\text{Pb}} = 100 \end{cases}$$

の連立方程式を解けば合金の組成が求められる。なお Table 2 での吸収のパラメーターが 1.000 より大であるか否かにより 2 元系合金の検量線が上に凸か下に凸かも知れるわけである。

IV. 実 験 試 料 へ の 応 用

前報告での検量曲線法ならびに本報告での計算法を実際試料に応用した。測定法、測定条件は前報ならびに本報と全く同様であり、その結果は **Table 3** のようになった。

Table 3 Determination of Sn, Sb and Pb in these binary and ternary alloys.

Alloy	Element	Chemical analysis (%)	X-ray analysis (%)	
			Calibration curve method	Calculation method
Sn-Pb	A	Sn	58.74	58.84
		Pb	38.36	37.80
	B	Sn	59.41	59.76
		Pb	bal.	41.04
Sb-Pb	A	Sb	39.18	39.53
		Pb	bal.	60.69
	B	Sb	52.30	51.84
		Pb	bal.	48.00
Sn-Sb	A	Sn	41.92	41.01
		Sb	bal.	57.62
	B	Sn	bal.	93.8
		Sb	5.28	5.33
Sn-Sb-Pb	A	Sn	4.69	6.38
		Sb	10.86	9.49
	B	Sn	15.33	16.30
		Sb	5.09	4.85
	C	Sn	16.09	17.78
		Sb	21.70	21.06

以上のように実際試料については 2 元系は化学分析、X 線分析いずれもよく一致しており、迅速分析として所要時間は数分以内、しかも非破壊分析であるという利点があ

る。

3 元系合金については計算法で Sn の値が高めに出ているほかは比較的よい一致を示している。この Sn が高めに出、Sb がやや低く出ている原因としては測定法(バックグラウンド補正法)が必ずしも正確な測定法でないためか、または計算法にて計算式の作製上二三の仮定が入り込んでいるため計算法が必ずしも正確でないのか、今後種々の場合について検討を行うつもりである。いずれにせよ共存元素の影響が X 線により非破壊分析を行う場合もつとも考慮されるべきものであると思われる。

以上、検量曲線法と計算法のうち検量曲線法は迅速性においてすぐれている。しかし計算法は標準試料が少なくすみ、最少 1 箇の標準試料からパラメーターを求めればその 2 元系合金の全組成にわたり分析が可能になるという利点がある。しかもこの計算法は金属試料のみでなく粉末試料や溶液などに応用できる。今ここで一例として Zr 中の Hf について行つた結果を簡単に付け加えておく。試料はスポンジ状のものであつたので次のように処理をして X 線を照射した。試料を弗酸で溶解後灼熱して酸化物としこれを試料入れにつめ X 線を照射した。使用スペクトル線は Hf の $L_{\alpha 1\alpha 2}$ 線として 2θ で 46.03° , $L_{\beta 1\beta 2\beta 3\beta 4}$ 線として 2θ で 40.0° としてバックグラウンドとして 41.5° をチャートなどより検討して決定した。励起電圧は Zr の K 線の最低励起電圧 18.0 kV 以下を使用して Zr のスペクトル線による Hf の妨害を除去した。すなわち励起電圧電流として 17kV, 20 mA を使用し、Hf の標準として純 HfO_2 ならびに 2.6% の Hf を含む Zr を前述のように処理して用いた。これらから吸収のパラメーターを求めたところ Hf の L_a 列に対しては 0.352, L_β 列に対しては 0.284 と求まつた。これらのパラメーターを使用して同一処理、同一条件で他の Zr 金属中の Hf を定量したところ 0.4% 前後と分析ができた。このように計算法は試料の数が少なかつたり、また他の物質で稀釈ができない場合などに応用できる有効な分析法であることが認められた。

V. 結 言

Brissey ら⁽¹⁾⁽²⁾ により提出された計算法を Sn, Sb, Pb の二三元系合金に応用し、各二三元系について X 線強度と成分含有量との関係を示す連立方程式を得ることができた。本研究での計算法ならびに前報で研究した検量曲線法で実際試料を分析した結果、化学分析による値とかなりよく一致した値が各方法について得ることができた。

なお計算法を Zr 中の Hf について応用した結果について簡単に触れた。

以上の研究を行うに当り終始御指導を賜つた後藤秀弘先生に深謝するとともに X 線装置の使用に際して御援助下さつた東北大金研の小川四郎先生ならびに共通 X 線室の方々に感謝いたします。