

ノート

蛍光X線によるセラミックカラー中の金の定量について

各務和宏

1 緒言

4 実験 I

輸入されるセラミックカラーには、金を含有するものがあるが、その場合に、セラミックカラーの価格に占める金の価格の割合が $1/2$ 以上になるとき、外国為替及び外貨貿易管理法規のもとで規制をうけることになる。

従来、セラミックカラー中の金の定量分析については、試料を溶解してから硝酸で金を還元し、重量法によって求める方法をとってきたが、金の含有量は通常小数位一ヶタ以下のパーセントであるため、なるべく多量の試料について処理する必要があり、分析操作に長時間を要し、精度についても問題があったので、蛍光X線による定量方法について検討を加えた。

2 セラミックカラーについて

関税率表第3208-1に分類されるセラミックカラーは、通常、各種金属の酸化物を混合し、或いはこれにフラックスを加えて調製したものである。金の含まれているセラミックカラーは、Purple, Pink, Maroon系統のものであり、用途的には陶磁器の上絵具に用いられるものが多いので、フラックスが加えてあり、多量の鉛や硼素が共存しているのが普通である。

3 蛍光X線による定量法について

蛍光X線の強さは、原則的には元素の含有量に比例するから、その強さを測定して元素の含有量と関係づけて定量することができる。しかしX線が物質中を通過するさい、共存する各種元素によって吸収や励起効果をうけるので、組成が複雑なほどこの吸収効果の関係がいり込んで、理論的な取扱いがむずかしくなる。

こゝに報告する実験では、まず検量線法による定量の可否について検討し、ついで添加法についてこゝろみた。

4.1 試料

Sample A . Ceramic Color, Glaze

Stain Coral E (Si^{++} , Fe^{++} , Mg^+ , Al^+ , V^+ , Ca^+)

B . Ceramic Color, Brown

$\text{M}(\text{B}^{++}, \text{Si}^{++}, \text{Pb}^{+++}, \text{Or}^{++}, \text{Al}^+, \text{Zn}^+)$

C . 国産含金試料 Pink N (B ,

$\text{Si}^+, \text{Pb}^{+++}, \text{Sn}^{+++}, \text{Na}^{++}, \text{Al}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+) \text{Au} = 0.07\%$

4.2 測定試料の準備

試料A, Bに塩化金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)水溶液を加え、金がかたよらぬようよく混合しながら乾燥し、金の含有量のことなる次の試料を調製した。

試料	金の含有量 (%)
A ₀ , B ₀	0.
A ₁ , B ₁	0.087
A ₂ , B ₂	0.261
A ₃ , B ₃	0.433
A ₄ , B ₄	0.649
A ₅ , B ₅	0.863

上の含金試料と既知試料Cを各々7g精秤し、これに固形パラフィン1gを精秤して加え、混合機にかけて約30分混合する。つぎに成型盤に入れ5ton/cm²で加圧成型して円盤状の測定用ブリケットを作成する。安定化させるために、電気乾燥器に入れ、55° ~ 56°で一夜放置する。

4.3 測定

4.3.1 測定装置

理学電機製 蛍光X線分析装置 E.C.P - 2型

蛍光X線によるセラミックカラー中の金の定量について

4.3.2 測定条件

30KV, 20mA, 結晶 LiF, 検出器シンチレーションカウンター, 定時法 20sec, $2 = 36.97^\circ$ (AuL₁) 波高分析 - Base Line 4, Channel Width full, Gain 16, Multi $1/_{16}$

測定は、試料 A_{0.5}, B_{0.5}, C のほかに、名古屋市工業研究所で調製された含金珪砂試料 (SiO₂ 92.09% の珪砂について 4.2 と同じ方法で金を加え作成したもの)についても同時に測定を行い検量線を作成した。(Fig 1)

X 線強度比は、B₅ を基準にすることとし、各試料とも 6 回計数をくりかえして平均値を出した。

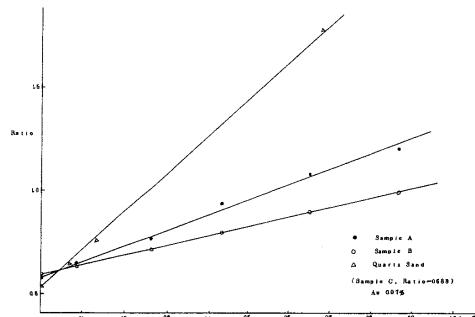


Fig 1. セラミックカラー及び珪砂中の金の検量線

4.4 実験結果

Fig 1 でみるとおり、測定値は A にわずかにバラツキがみられるほかは、直線の上にのっている。しかし 3 本の検量線の間には、X 線のあらわれ方に大きな相違がある。同じ量の金が、無鉛試料 A については、見掛け上、含鉛試料 B の 20% 強く、珪砂にいたっては B の 90% 強くあらわれる。バックグラウンドを差し引いて計算すると、この相違は一層いちじるしいものがある。

ところで、国産既知試料 C は鉛を多く含んでいるが、X 線強度と金含有量を対比すると、ほど珪砂の検量線にのっていることがわかる。とすれば、鉛に限らず、各元素間の相互作用による影響は予想以上に大きいものといわねばならない。

5 実験

5.1 試料

Ceramic Color, Pink N (Si⁺⁺, Fe⁺, Al⁺⁺, Ti⁺, V⁺, Au⁺) 金含有量未知。

5.2 測定試料の準備

試料を三分し、そのうちの二つに塩化金酸水溶液を加えて、金の含有量を増加させ、一つは何も加えない。

4.2 の方法で測定用プリケットを作成した。

金の含有量は次のとおりである。

$$\begin{aligned} \text{Pink N}_0 &\dots x \% \\ \text{N}_1 &\dots (x + 0.12)\% \\ \text{N}_2 &\dots (x + 0.28)\% \end{aligned}$$

5.3 測定

4.3 と同一装置、同一条件で行なう。

5.4 実験結果と計算

X 線強度は、N₀ = 1.414, N₁ = 1.635, N₂ = 1.887 となった。

N₀ の含有量を求めるには次式による。

$$\frac{Ix}{Ix + a} = \frac{x}{x + a}$$

Ix 被検元素の強度

Ix + a a% 被検元素の増加したときの強度

x 被検試料中の含有量

x + a a% 被検元素の増加したときの含有量

この式を用いるとき、X 線強度は、バックグラウンドの強度を除いた値でなければならない。そこで、便宜、実験 4.3 で測定した A₀ と珪砂のバックグラウンドの平均値をとり、本試料のバックグラウンドの値とする。

補正後の X 線強度は、N₀ = 0.836, N₁ = 1.057, N₂ = 1.309 となる。

いま、N₁ の測定値にもとづいて上式により計算すると、
 $x = 0.45\%$ となる。

同様に、N₂ から計算すると、

$x = 0.49\%$ となる。

添加法は、被検元素の増加に伴って強度が比例的に増加するという事実の上になりたつものであり、添加量が多量に過ぎると検量線の直線性の仮定がくずれるので、通常添加量は被検元素の $1/_{5}$ 前後がよいとされている。従って上の実験についていえば、N₁ の試料だけを二三点用意し、試料準備上の誤差や、測定上の統計誤差をおぎなう方法をとるべきであろう。

ノート：各務和宏

6 結語

検量線法は、基質の成分がきまっており、その上共存元素がよく分っているときに有効であり、工程管理上の分析に適している。セラミックカラーのように多成分系からなっており、さらに、いかなる物品が輸入されるか予想できないから輸入品の特色が加わる場合、検量線法による定量はむずかしい。

一方添加法は、理論的には非常にすっきりしており、

組成の変化に富むセラミックカラー中の金の定量には適合しているといえよう。たゞバックグラウンドを補正するしかたに少し問題が残る。

おわりに、本実験は、名古屋市工業研究所でX線に関する研修をうけたさいに行なったものであり、御指導いただいた同研究所化学課長椎尾一博士および同研究所山口正美氏に対し厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 日本分析化学会近畿支部編
“機器分析実験法（下）” 化学同人(1965)
- 2) 理学電機ジャーナル Vol 3 - 2(1961)

X-ray Flourescence Determination of Gold in Ceramic Color

K.KAGAMI
NAGOYA CUSTOMS LABORATORY
5 - Kaigandori Minato - Ku Nagoya City

- Received Jan.30, 1967 -