

資料

横浜税関におけるX線分析装置の利用について

井 上 昭 朗

1 装 置

横浜税関にX線分析装置が整備されたのは、昭和39年3月に蛍光X線装置が、昭和39年9月にX線回析装置が、昭和41年3月に特殊試料用蛍光X線分析装置がそれぞれ整備された。

各装置の概要は次のとおりである。

(1) 蛍光X線分析装置⁽¹⁾

理学電機株式会社製 Geigerflex D 型で、X線管球はマクレット社製 (U.S.A.)、タングステンターゲット熱電子封入管球で $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の焦点、50KV50mA の負荷がかけられ、ターゲット水冷式である。水が止まったり、水圧が下ったり、50KV 以上の高圧がかかった時、過荷負の場合は安全装置が働き高圧が切れるようになっている。試料室及びX線管球保持部分は K-3 型試料台で、試料室に入る大きさは $50 \times 90 \text{ mm}$ が限度である。X線を回析する分光結晶部分と共に軽元素の分析のため

真空中に引いたり、(Ti^{22} は真空中にすると強度が倍加する。 $^{21}\text{SC} - ^{19}\text{K}$ は真空中で分析を行う。)ヘリウムを流せる ($\text{Cl}^{17} \sim \text{Mg}^{12}$ の分析) ように密べいされている。分光結晶及び計数管を回転させるゴニオメーターは SG-3 型、高圧発生部分はハイパワーユニット D-6C で上部はゴニオメーター、X線管球及び試料室の台となつている。高圧発生装置はケノトン管整流方式で 50KV、50mA までの能力を持ち、定格出力は 25kW となっている。50KV であると K 線は Sn^{50} 、L 線は U^{98} までの分析が可能である。蛍光X線を検出する計数管は K^{19} 以上はシンチレーション計数管それ以下はガスフロー型比例計数管 (アルゴン+メタン混合ガスを流す) が用いられ、元素によって交換するようになっている。分光結晶は弗化リウムが K^{19} 以上に、それ以下は A.D.P. ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、E.D.D.T. ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$) を用いている。(含まれている P の蛍光X線のため A.D.P. は主として Mg^{12} に用いられている。)

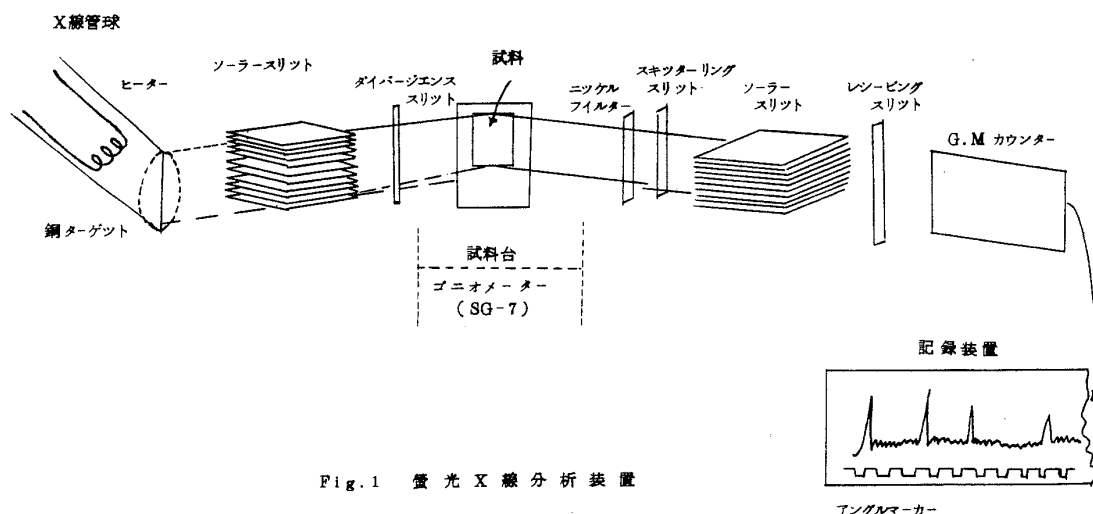


Fig. 1 蛍光X線分析装置

横浜税関におけるX線分析装置の利用について

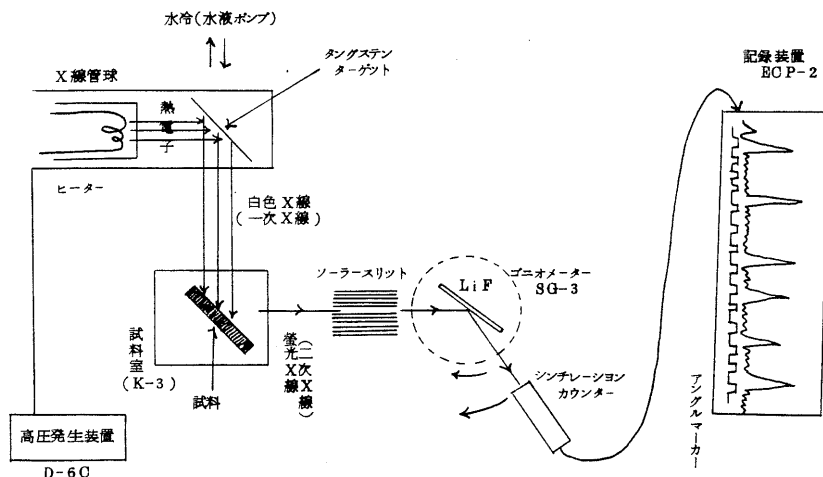


Fig.2 X線回析装置

(2) X線回析装置⁽²⁾

X線回析装置は、高圧発生装置、記録装置は蛍光X線分析装置と共用で蛍光X線分析装置との各切換は、前面パネルのプッシュボタン及びつまみにより切換えが行えるようになっていいる。そのため回析装置としては回析用X線管球、管球保持部分SL-7、回析用ゴニオメーター(SG-7)よりなっている。回析用X線管球は東芝製銅ターゲットで、№1、№2の左右2つの窓よりX線を取り出せる。またX線管球を90°回転させることにより点焦点(1×1mm²)、線焦点10×0.1mm²に切換えて使用出来る。鉄、クロム等の化合物は銅ターゲットでは蛍光X線を発生するので、回析強度が弱まり、またバックグラウンドが強くなるのでクロムターゲット、鉄ターゲット等を用いる。検出器としてはG.M計数管が用いられている。

(3) 特殊試料用蛍光X線分析装置⁽³⁾

関税中央分析所所報創刊号(資料)にのせたように、K3型試料室は試料の入る限度は50×90mmであってまたX線が当たる部分はそのうち40×23mmでありきわめて小さい。このため件数の主体をなすハンドバック類、同フレーム、さいふ類はこの試料台に入らず分析出来ないの、長崎税関が昭和37年分析担当官会議で紹介したいわゆる電池法や、発光分光分析等が用いられるが、非破かいの点で問題があり、文化財保護委員会の装置等を参考に、理学電機株式会社の出しているK-4型試料室を改良さらに大型にした特殊試料台を発注した。同装置は500×400×200mmで箱型である。この大きさでは分析出来なかったものは現在のところなかった。

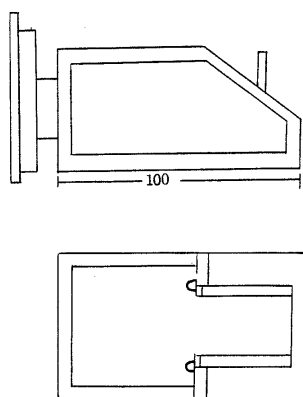


Fig.3. K-3 試料室

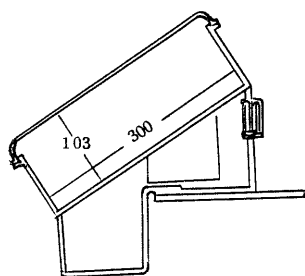


Fig.4. K-4 型特殊試料台 (略図)

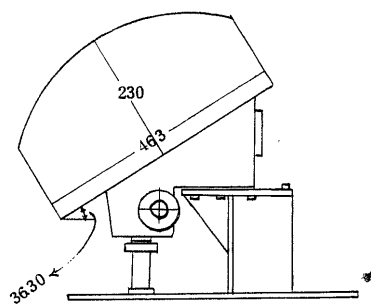


Fig.5. 文化財研究所蛍光 X 線装置 (略図)

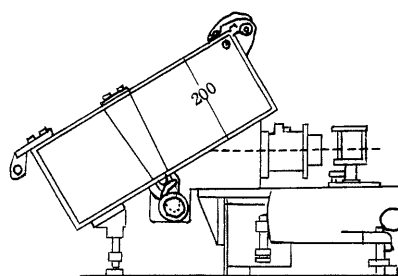
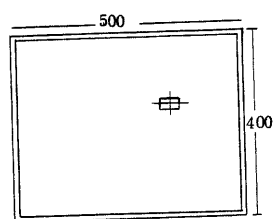


Fig.6. 横浜税関特殊試料用蛍光 X 線装置 (略図)

2 蛍光 X 線の利用状況

蛍光 X 線分析装置は、そのスペクトルの簡単なこと、操作の簡単なこと、試料の状態に限られないこと、非破かい分析のため試料がそのまま他の分析に使用出来るこ

と等の数多くの利点があり、 Ti^{2+} 以上の元素の定性、分析、確認分析に広く用いているほか (Ti^{2+} 以下は主として分光写真によっている。) 特に関税率表に特掲されている貴金属メッキ等の分析に用いている。

横浜税関におけるX線分析装置の利用について

貴金属を張つたりメッキしてあるものが特掲されている税番は次のように多種類にわたっている。⁽⁴⁾

税 番	品 目		税 率
4 2 . 0 2	トランク、スーツケース、ハンドバック	1 貴金属使用	40% ($\frac{\text{ガット}}{25}$)
		2 その他	25%20% ($\frac{\text{ガット}}{20}$)
4 2 . 0 3	革製衣類、その他の附属品	1 貴金属使用	40
		2 その他	25
4 4 . 2 7	しよく台、その他の照明具、その他	1 貴金属使用	40
		2 その他	30, 20
6 1 . 0 2	女子用又は乳児用の外衣類	1 貴金属使用	40
		2 その他	30, 25
6 1 . 0 6	シヨール、スカーフ、マフラー等	1 貴金属使用	40
		2 その他	30, 20
6 1 . 1 1	ドレスシールド、肩パッド、ベルト	1 貴金属使用	40
		2 その他	30, 20
6 5 . 0 3	フェルト製帽子	1 貴金属使用	40
		2 その他	25
6 5 . 0 4	帽子	1 貴金属使用	40
		2 その他	25
6 6 . 0 2	つえ	1 貴金属使用	40
		2 その他	20
6 6 . 0 3	かさ、つえの部分品	1 貴金属使用	40
		2 その他	20
6 7 . 0 5	扇子、うちわ	1 貴金属使用	25
		2 その他	20
7 0 . 2 1	その他のガラス製品	1 貴金属メッキしたもの	15
		2 その他	15
7 1 . 1 2	身辺細貨類（貴金属製及び貴金属を張つたものに限る。）		40%
7 1 . 1 3	細工品、その部品（ " " ）		40%
7 1 . 1 4	その他の製品（ " " ）		40%（理化学用 10%）
7 1 . 1 6	模造身辺細貨	1 貴金属メッキ	40
		2 その他のもの	25
7 4 . 1 3	銅製のくさり及び部品	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
7 4 . 1 4	銅製のくぎ、びょう等	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
7 4 . 1 8	家庭用物品	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
7 4 . 1 9	その他の銅製品	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
7 5 . 0 6	その他のニッケル製品	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
8 2 . 0 9	ナイフ	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
8 2 . 1 3	その他の刃物	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
8 2 . 1 4	スプーン、フォーク、台所用具	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
8 2 . 1 5	卑金属製の柄	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
8 3 . 0 1	錠	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20

井 上 昭 朗

税 番	品 目		税 率
8 3 . 0 2	卑金属製の取付具	1 貴金属メッキ	40%
		2 その他	20%
8 3 . 0 6	卑金属製の小像，室内装飾品	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
8 3 . 0 9	卑金属製の留金	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
8 3 . 1 0	卑金属製のビーズ，スパンゲル	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
8 3 . 1 2	卑金属製の額縁	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
9 0 . 0 3	めがねの柄，わく	1 貴金属使用	40
		2 その他	20
9 0 . 0 4	視力矯正用めがね	1 貴金属使用	40
		2 その他	20
9 0 . 0 5	双眼鏡	1 貴金属使用	40
		2 その他	20
9 1 . 0 2	時計	1 貴金属使用	40
		2 その他	30
9 1 . 0 4	その他の時計	3 (1) 貴金属使用	40
		(2) その他	30
9 1 . 0 9	携帯時計の側，部分品	1 金製，白金製	40
		2 その他	30
9 1 . 1 0	時計のケース	1 貴金属使用	40
		2 その他	30
9 6 . 0 2	ほうき，ぶらし	1 貴金属使用	40
		2 その他	20，15
9 6 . 0 5	化粧用のパフ及びパッド	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
9 8 . 0 1	ボタン，カフスボタン	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20，15free
9 8 . 0 3	万年筆	1 貴金属使用	40
		2 その他	20
9 8 . 1 0	メカニカルライター，ライター	1 貴金属使用	40
		2 その他	20
9 8 . 1 1	パイプ	1 貴金属使用	40
		2 その他	20
9 8 . 1 2	くし	1 貴金属メッキ	40
		2 その他	20
9 8 . 1 4	香水用噴霧器	1 貴金属使用	40
		2 その他	20

物品税には次の規定がある。

- 第一種 3 - 1 貴金属製品，金又は白金いた製品室内装飾用品，その他 20%
- 2 貴金属メッキ又は張った製品 20%

以上の各税番を見ても，貴金属を使用していると，普通 40%の関税がかかるため鑑査現場で判定が困難なものが分析に送付されている。

昭和 39 年 4 月以降分析を行って気づいた点は，ロジウムメッキが多いこと，黄色のものは金メッキが多いこと，ハンドバックフレーム，ハッドバッグ等の大型の試料の多い点である。また注意しなくてはならないのは，各部品の熔接に銀ろうを使用しているために，接着部分より銀が検出されることである。そのため特に銀色のものの分析には

注意がいている点である。

現在までに分析を行った件数は表1にかゝらてある。

	ハンドブック型 (42類)	同フレーム等 (83類)	身辺細貨類 (71類)	その他	計
39 4	0	0	3 1	0	3 1
5	5	7	6 5	3	8 0
6	1	1 5	2 0	1	3 7
7	7	2	7 0	3	8 2
8	3 3	5	4 4	5	8 7
9	2	4	5 9	0	6 5
10	1 0	4	3 5	6	5 5
11	2 0	0	3 7	3	6 0
12	7	2	3 3	5	4 7
40 1	2	3	4 5	3	5 3
2	4	1	1 4	1	2 0
3	9	1 5	2 1	0	4 5
4	1 5	6	5	0	2 6
5	5	9	2 0	0	3 4
6	2 6	3	1 2	0	4 1
7	2 2	2 4	1 2	1 3	7 1
8	1 8	1 9	2 0	3	6 0
9	3 5	1 5	5 1	2 7	1 0 3
10	2 4	3	4 6	1 8	9 1
11	1 5	1 1	2 6	0	5 2
12	2 2	4	1 2	2	4 0
41 1	1 5	2 0	2 5	0	6 0
2	8	0	1 2	6	2 8
3	1 1	1	6	7	2 5
4	4 2	8	1 5	2	6 7
5	4 0	7	1 7	2	6 6
6	5 0	1 0	2 0	0	8 0
7	3 4	9	2 8	1	7 2
8	5 5	1 7	1 7	3	9 2
9	5 6	2 1	4 4	2	1 2 3
10	2 8	1 2	2 3	9	7 2
11	9 9	4	7	9	1 1 9
12	4 4	1 5	4	2 6	8 9

3 X線回析装置の利用状況

X線回析装置による分析は構造が判るという点、及びいままでの他の分析機器で出来なかったことが出来ると云う点で画期的なものである。現在までに用いたものをいくつかあげると次のようなものがある。

(1) 澱粉の分析

澱粉は三種のX線回析像を示し、A図形、B図形、C図形と呼ばれている。A図形を示すものはAデンプン、B図形を示すものはBデンプン、C図形を示すものはCデンプンと呼ばれている。それぞれは表に示される。CデンプンはAデンプンとBデンプンとの混合物と考えられている。これによつて米澱粉がジャガイモ澱粉であるか等の定性分析を行うことができる。(5)

以上の天然の澱粉は結晶性(β澱粉)であるが、これを煮たりして熱を加えると結晶がくずれて、回析像がぼけてくる。(α澱粉)

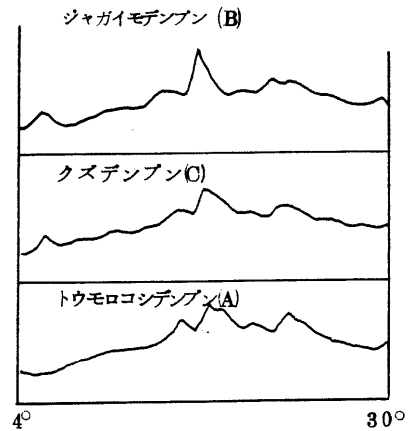


Fig.7

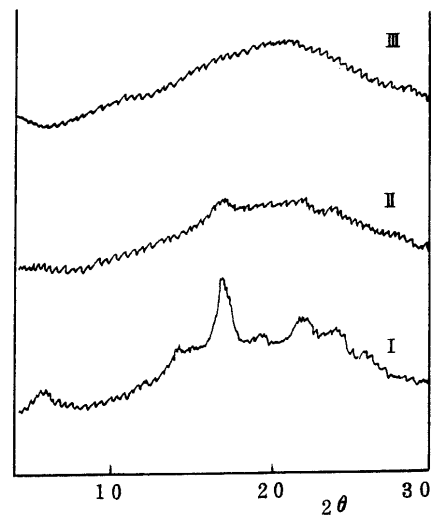


Fig.8 α化によるX線回析
加熱前
粘度上昇が始まつた前
粘度が最高になつたとき
(デンプンハンドブック)

Oat Flakes という品名で輸入されたものについて、天然物か、穀粉の調整品かの分析にX線回析を使って分析を行い、試料はα化されているとの結論を得た。

(昭和40年分析番号2014,以後年度-分析番号を40-2014と略記する。)

(2) 黒鉛, 無煙炭の分析

無煙炭, 黒鉛は炭素の同来体であるが, 無煙炭→土状黒鉛→結晶質黒鉛と黒鉛化(結晶化)が進んで行くが, その変化は連続的であるが, X線回析(002面)の強度から黒鉛化度を測定して, その間の区別ができる。(6)(7)黒鉛は暫定税率が適用されて, 15%, 10%, 1kgにつき課税価格と49円50銭との差等の関税がかかる, 無煙炭は無税である。

(002)面の回析線強度と半値値の比(H/W), 及び回析線強度とバックグランドとの比(H/B), は分析条件によりその値は異なるが, 結晶質黒鉛, 土状黒鉛, 無煙炭でそれぞれ, ある特定の値を与える。

当関で分析を行った例では,

	H / W	H / B
結晶質黒鉛	下記条件ではピークが切り取れて計算出来ない	
土状黒鉛	30 附近	10 附近
無煙炭	20 以下	2 以下

条件 CuK α 使用 30KV 20mA, 800°C / s. Full Scal, Slit ダイバージェンススリット 1° スキャタリングスリット 0.15°, レシーピングスリット 1°, chart speed 2 cm / mi, scanning speed 2° / min

(3) 珪藻土の分析⁽⁸⁾

珪藻土はいれそうの殻が地下にたい積したもので主として無水珪酸よりなっており, 耐火物, 断熱材, 濾過助材, 触媒担体として用いられている。

天然けいそう土は関税が無税(2512), アルカリ等で熔融したものの即ち活性珪藻土は10%である(3803)。

天然けいそう土は無定形シリカである。熱を加えると1000 附近よりガラス化が始まり, 無定形シリカが結晶化する。また, Na₂CO₃の結晶化剤と熔融すると, 結晶化は更に促進される。

X線回析で珪藻土をとってみると, 3つのグループに分けられる。

Fig.9のものは α -Quartzのものと認められる弱いピーク以外のものは現われず, 天然珪藻土と認められる。

Fig.10は, クリスタライズ化したものであるが, 図11のものより各ピークがやや弱く α -Quartzのものも残っており, 高温に加熱されたもので, 単に加熱された珪藻土である。以上が税番2512に分類されるものである。Fig.11のグループのものはASTM-card 11-695のクリスタライズのピークが完全に現われ, α -Quartzのものは完全に消失する。これは珪化剤

(Na₂CO₃, Na₂SO₄等のもの)と熔融したもので活性珪藻土である。税番3803-2に分類されるものである。

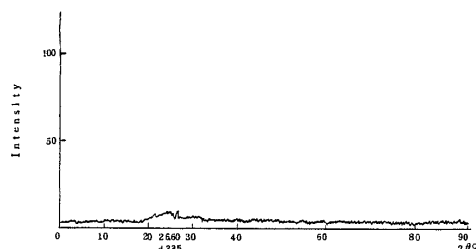


Fig. 9

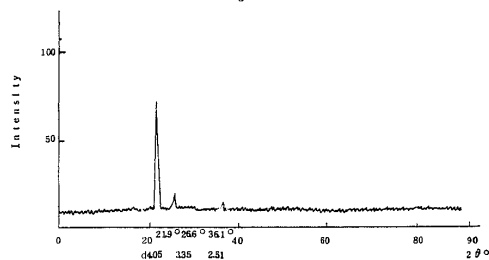


Fig. 10

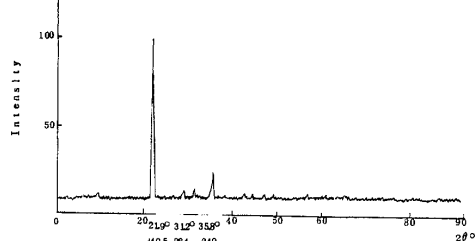


Fig. 11

(4) 無機顔料の分析

税番3207に特掲される各顔料はその回析線より判定可能であり, 分析例も多い。

Cosmetic Russet C-33-128(分析№40-2425)は, hematite(α -Fe₂O₃)及びTalcの混合物, Cosmetic Tan C-33-130(分析№昭40-2426)は goetite(α -Fe₂O₃·H₂O) Kaolinite 及び Talc の混合物であった。(9)油絵具用顔料 mars Brown(40-2606), mars Red(41-2605)は Fe₂O₃, BaSO₄, SrSO₄よりなっていた。Synthetic Pearl pigment(41-3641)はX線回析の結果 ASTM Card 6-0249の BiOClよりなっていた。Golden Valley Colours Cinnamon 147(41-3920), Golden Valley Colours, Light Brown 6-60(41-3921), Golden Valley Colours mid

横浜税関におけるX線分析装置の利用について

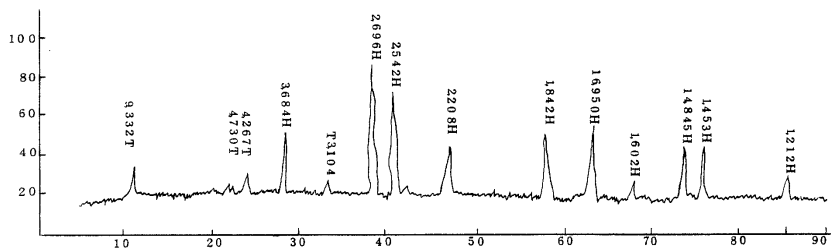


Fig.12

Sample Cosmetic Russet コバルト管球 25kW 10mA

C - 33 - 128

Time Constant Scanning Speed 2° / min

Chart Speed 20mm / min multi 8 × 1.

H : Hematite

T : Talc

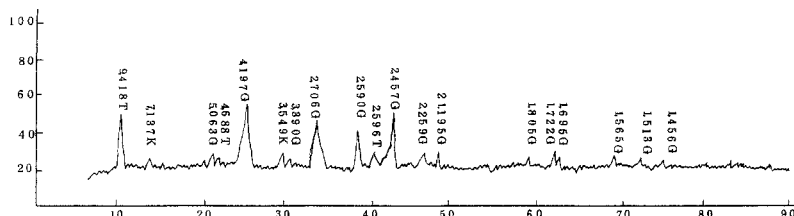


Fig.13 Cosmetic Tan C - 33 - 130

コバルト管球 25kW 10mA Multi

G : Golthite

Scanning Speed 2° / min T : Talc

Chart Speed 2 mm / min K : Kaolinite

Brown B - 61, (41 - 3922), Golden Valley Coloars Stone 1 - 42 (41 - 3918) はいずれも α - Fe_2O_3 を主体とした顔料であった。Pigment for oil colors (41 - 3673) も X 線回析より α - Fe_2O_3 , SiO_2 よりなることがわかった。

(5) その他の無機物質及びその他の分析

モリブデン精鉱の X 線回析についての大阪税関八丁技官の報文にくわしく述べられている。(10)

当関ではモリブデン精鉱については分析例もあるが、いずれも X 線回析よりは Mo_2O_3 であり, Phasec といわれるモリブデン酸塩は分析されていない。(41 - 3916, 3915)

Pyrochlore { (Ca, Ce, Na, K)₂ } (Nb, Fe)₂O₆ (O, OH, F) の確認も行われている。(41 - 4064) A.O.Abrasine M309W white Ro

uge, (41 - 3472) MIN - U - SIL (41 - 4100) は α - Quartz よりなる。Microdoll (41 - 3229) はドロマイトであった。Lithurin Concrete Floor Hardener (40 - 2155) は X 線回析よりは, $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ASTM Cards 1 - 0284) と認められた。Tungsten titanium Carbide (40 - 2459, 40 - 2560) X 線回析より複合炭化物と考えられる。

その他税番 3813 - 2 に属する金属表面処理剤, 3402 - 2 に分類される無機洗条等の分析に用いている。Oakite 30 (41 - 4022) は Na_2CO_3 , NaOH が認められ, Altrex 1097 (41 - 3330) は $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ と Na_2CO_3 Fosbond 75 (41 - 3092) は $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を主体とし, K - Wipe material (41 - 3296) は X 線回析より NaCl, KCl,

井 上 昭 朗

Na_3AlF_6 よりなっていた。Cleaner AX - 10 (41 - 3707) は無機物は Na_2SO_4 及び $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ であった。(以上税番 3813 - 2), Cleaner A - 32 (41 - 3706) は $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が存在し, Cheaner K - 7 (41 - 3754) は NaOH , Na_2CO_3 よりなる。Finish (41 - 3606) は無機部分は $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ であった。Electra Sol (41 - 3604) は Na_2CO_3 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Soilax A は NaHCO_3 , Perform (Super machine Washing) (41 - 3883) 及び Kolo Kol (41 - 3886) は, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Na_2CO_3 Sprex (41 - 3892) は無機質は Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , D - Tarnish (41 - 3888) は $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , Dupan (41 - 3885) は Na_2SO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 よりなることがわかった。

その他金属の粉末化合物かの分析に用いられ, Carion powder E (41 - 4019) は α - Fe, Copper residues (42 - 3043) は Cu_2O , CuO , Cu 粉末よりなることが分析されている。その他無機化合物, 無機物質の構造分析に広く用いられている。Phos check 202 (41 - 4071) (NH_4) $_2\text{HPO}_4$, (NH_4) H_2PO_4 , Liquid heat 300 (41 - 4059) KCl , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, IRI - OITE (41 - 3394) CrO_3 , Cr_2O_3 , Barium azide (41 - 3482) $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, Sinvalco Solutin 26 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sauereisen

Cement NOP - 78 (41 - 3332) α - Quartz 及び Talc, IRIOITE 4P - 4 (41 - 3395) CrO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sinvalco Solutior 19, (41 - 3403) CuCl_2 , Techni - Strin - Au (41 - 3401) KCN , Closepailletes (41 - 3078) NaOH , $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ VX - 6 Cadmium Batteng additine (41 - 3262) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, 等

有機物質は数少ないが, パラフィンワックスの結晶性の判定の他, Seal Salt AS (41 - 2581) が酢酸ニッケルであるとの結果を得ている。

(6) 生糸の分析

税番 5002 に分類される生糸は, 野蚕のものは無税であるが, 家蚕糸は 15% の関税がかけられる。

野蚕糸は結晶部分の主要構造が Alanyl Alanine が交互に排列した Glycyl Alanine 結合するため, その X 線回析像が異なり, 容易に判別ができるのである。

今回はその X 線写真である。



Fig.14 天蚕糸、柞蚕糸

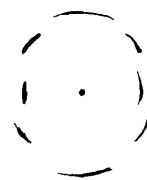


Fig.15 家蚕糸

35KV - 25mA

as K2

L = 40 mm

E × P 1

参 考 文 献

- (1) 井上昭朗 税関分析月報 1 21 (1964)
- (2) " " 5 42 ('64)
- (3) " 関税中央分析所所報 1 117 ('65)
- (4) 日本関税協会 実行関税率表 ('66)
- (5) デンプンハンドブック
- (6) 八丁直義 税関分析月報 6 45 ('64)
- (7) 完戸俊助, 本間治男 日本化学雑誌 86 798 ('65)
- (8) 井上昭朗 税関鑑査資料 15 36 ('65)
- (9) 井上昭朗 税関分析月報 14 22 ('65)
- (10) 八丁直義 関税中央分析所所報 3 39 ('66)