

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月に螢光X線装置が、昭和39年9月にX線回析装置が、昭和41年3月に特殊試料用螢光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) 螢光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.)、タンク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。水が止まつたり、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

真空に引いたり、(Ti²²は真空中にすると強度が倍加する。²¹SC - ¹⁹Kは真空中で分析を行う。)ヘリウムを流せる(Cl¹⁷ ~ Mg¹²の分析)ように密閉されている。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ロン管整流方式で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Sn⁵⁰、L線はU⁹⁸までの分析が可能である。螢光X線を検出する計数管はK¹⁹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K¹⁹以上に、それ以下はA.D.P.(NH₄H₂PO₄)、E.D.D.T.(C₆H₁₄N₂O₆)を用いている。(含まれているPの螢光X線のためA.D.P.は主としてMg¹²に用いられている。)

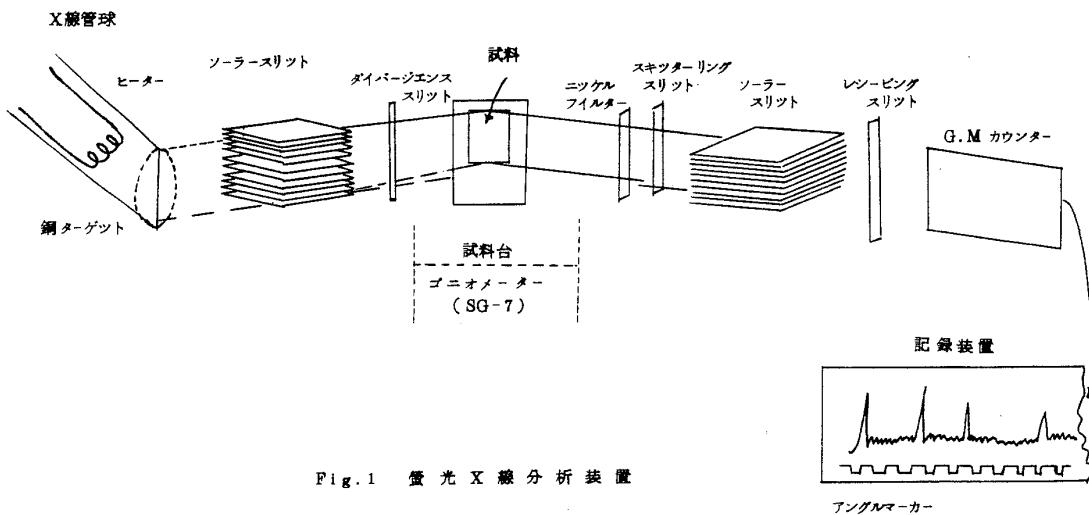


Fig. 1 螢光X線分析装置

横浜税関におけるX線分析装置の利用について

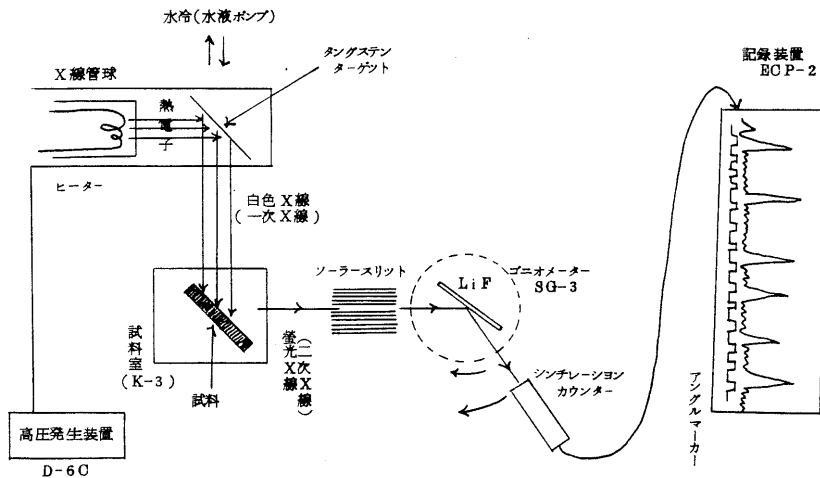


Fig.2 X 線回析装置

(2) X 線回析装置⁽²⁾

X 線回析装置は、高圧発生装置、記録装置は螢光 X 線分析装置と共に用で螢光 X 線分析装置との各切換えは、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 ($1 \times 1\text{mm}^2$)、線焦点 $10 \times 0.1\text{mm}^2$ 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螢光 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) 特殊試料用螢光 X 線分析装置⁽³⁾

関税中央分析所報創刊号(資料)にのせたように、K3 型試料室は試料の入る限度は $50 \times 90\text{mm}$ であってまた X 線が当る部分はそのうち $40 \times 23\text{mm}$ 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パック類、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で、長崎税關が昭和 37 年分析担当官会議で招致したいわゆる電池法や、発光分光分析等が用いられるが、非破壊の点で問題があり、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 $500 \times 400 \times 200\text{mm}$ 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。

井 上 昭 朗*

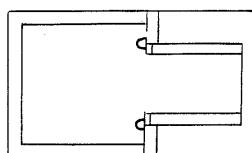
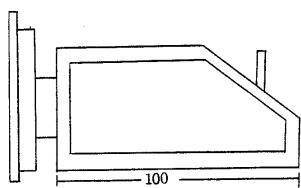


Fig.3. K-3 試料室

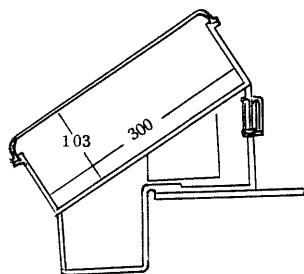


Fig.4. K-4型特殊試料台 (略図)

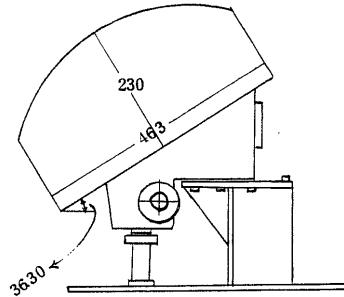
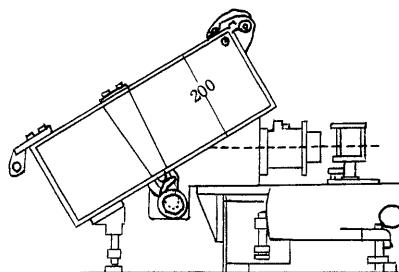
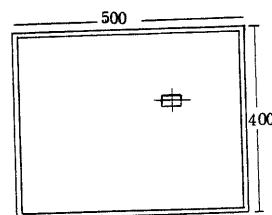


Fig.5. 文化財研究所螢光X線装置 (略図)

Fig.6. 横浜税關特殊試料用螢光X線装置
(略図)

2 螢光X線の利用状況

螢光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、試料の状態が限られないこと、非破壊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つている。)特に関税率表に特掲されている貴金属メツ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つてゐる。⁽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% (ガット 25) 2 その他 25%20% (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	しょく台 , 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	ショール , 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	フエルト製帽子	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 , びよう等	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，スパングル	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 (2) その他	40 30
9 1 . 0 9	携帯時計の側，部分品	1 金製，白金属製	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	ぼうき，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

横浜税関におけるX線分析装置の利用について

注意がいる点である。

現在までに分析を行った件数は表1にかゝげてある。

	ハンドパック含ふ類 (42類)	同フレーム等 (83類)	身辺細貨類 (71類)	その他の 計		
39	4	0	0	31	31	
5	5	7	65	3	80	
6	1	15	20	1	37	
7	7	2	70	3	82	
8	33	5	44	5	87	
9	2	4	59	0	65	
10	10	4	35	6	55	
11	20	0	37	3	60	
12	7	2	33	5	47	
40	1	2	45	3	53	
2	4	1	14	1	20	
3	9	15	21	0	45	
4	15	6	5	0	26	
5	5	9	20	0	34	
6	26	3	12	0	41	
7	22	24	12	13	71	
8	18	19	20	3	60	
9	35	15	51	27	103	
10	24	3	46	18	91	
11	15	11	26	0	52	
12	22	4	12	2	40	
41	1	15	20	25	0	60
2	8	0	12	6	28	
3	11	1	6	7	25	
4	42	8	15	2	67	
5	40	7	17	2	66	
6	50	10	20	0	80	
7	34	9	28	1	72	
8	55	17	17	3	92	
9	56	21	44	2	123	
10	28	12	23	9	72	
11	99	4	7	9	119	
12	44	15	4	26	89	

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、及び今まで他の分析機器で出来なかつ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) 濬粉の分析

濬粉は三種の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。これによつて米濬粉かジャガイモ濬粉であるか等の定性分析を行うことができる。⁽⁵⁾

以上の天然の濬粉は結晶性(濬粉)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。(濬粉)

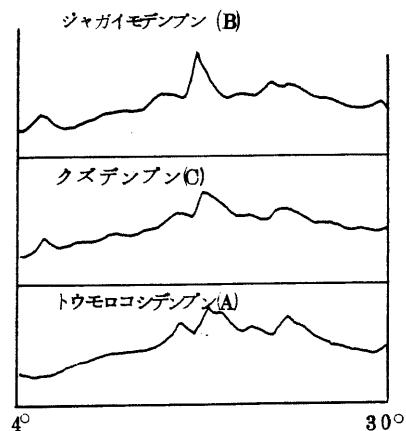


Fig.7

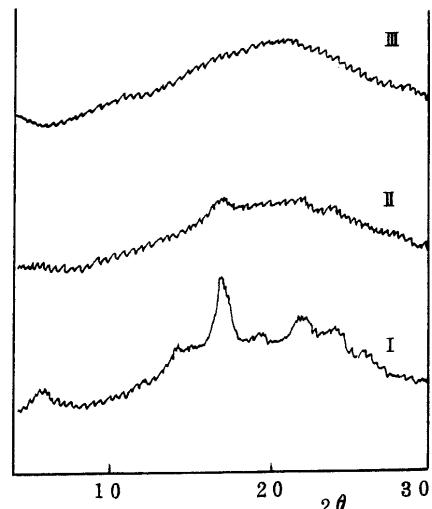


Fig.8 化によるX線回析

加熱前

粘度上昇が始まった前

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。)

井 上 昭 朗

(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り, 無煙炭は無税である。

(002)面の回析線強度と半価値の比(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ぶつかりて計算出来ない
-------	-----------------------

土状黒鉛	30 附近
------	-------

無煙炭	20 以下
-----	-------

条件 CuK 使用 30KV 20mA, 800°C / s . Full Scal , Slit ダイバージェンススリット 1°, スキヤッターリングスリット 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⁾

珪藻土はけい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 - 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, クリストバライト化したものであるが, 図 11 のものより各ピークがやゝ弱く - 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 のクリストバライトのピークが完全に現われ, - Quartz のものは完全に消失する。これは鉱化剤

(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。

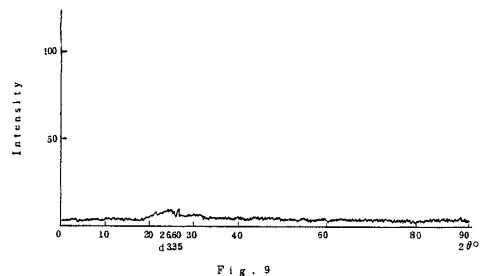


Fig. 9

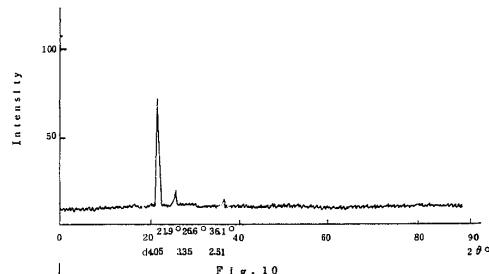


Fig. 10

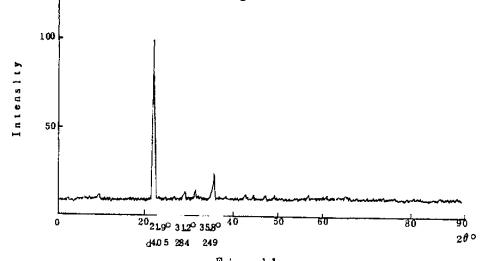


Fig. 11

(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 (Fe₂O₃) 及び Talc の混合物, Cosmetic Tan C - 33 - 130 (分析

昭 40 - 2426) は goetite(-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 Broun 6 - 60 (41 - 3921), Golden Valley Colous mid

横浜税関におけるX線分析装置の利用について

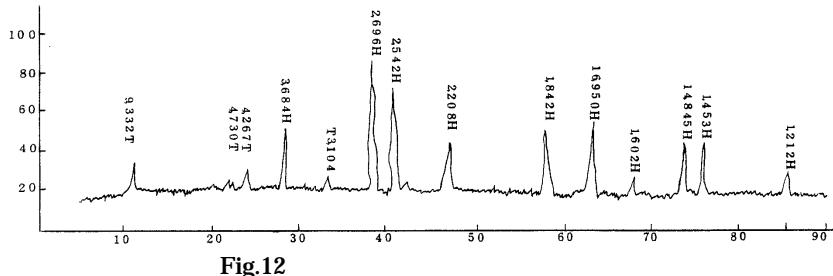


Fig.12

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 : Hematita

T : Talc

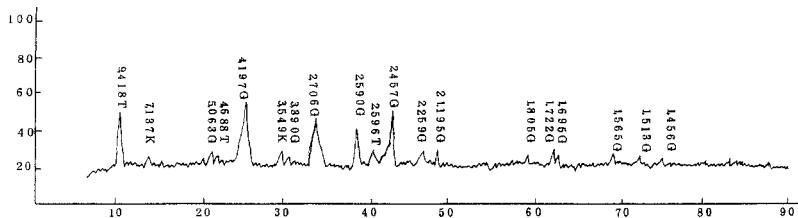


Fig.13 Cosmetic Tan C - 33 - 130

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) はいづれも - Fe₂O₃ 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 - Fe₂O₃ , SiO₂ 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坂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、いづれも X 線回析よりは Mo₂O₃ であり、Phasenc 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 , F e)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 - Quartz よりなる。Microdol(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 , MgSiF₆ · 6H₂O (ASTM Cards 1 - 0284) と認められた。Tungsten tiuanium 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剤等の分析に用いている。Oakite 30(41 - 4022) は Na₂CO₃ , NaOH が認められ , Altrex 1097(41 - 3330) は Na₂P₂O₇ と Na₂CO₃ Fosbond 75 (41 - 3092) は Zn₂P₂O₇ · 3H₂O 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 ,Cleaner K - 7 (41 - 3754) は NaOH , Na_2CO_3 よりなる。Finish (41 - 3606) は無機部分は $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ であつた。Electra Sol(41 - 3604) は , Na_2CO_3 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, SoilaxA は NaHCO_3 , Perform (Super machine Washing) (41 - 3883) 及び Klolo 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つた。

その他金属の粉末か化合物かの分析に用いられ , Carion powder E (41 - 4019) は - 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)₂HPO₄ , (NH_4) H₂PO₄ , 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) CrO₃ , Cr_2O_3 , Barium azide (41 - 3482) Ba(N₃)₂ , Sinvalco Solutin 26 FeCl₃ · 6H₂O , Sauereisen

Cement NOP - 78 (41 - 3332) - Quartz 及び Talc , IRIOITE 4P - 4 (41 - 3395) CrO₃ , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sinvalco Solutior 19 , (41 - 3403) CuCl₂ , Techni - Strin - Au (41 - 3401) KCN , Closepailletes (41 - 3078) NaOH , NaOH · H₂O , NaOH · 2H₂O VX - 6 Cadmium Batteng additine (41 - 3262) Al₂(SO₄)₃ · 14H₂O , 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。

次回はその X 線写真である。

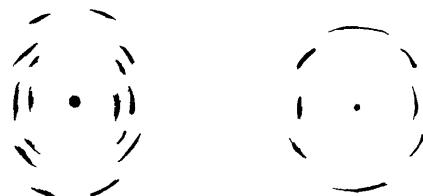


Fig.14 天蚕糸、柞蚕糸

35KV - 25mA

as K2

L = 40 mm

E × P 1

参 考 文 献

- (1) 井上昭朗 税關分析月報 1 21 (1964)
- (2) " " 5 42 ('64)
- (3) " 関稅中央分析所所報 1 117 ('65)
- (4) 日本關稅協会 實行關稅率表 ('66)
- (5) デンブンハンドブック
- (6) 八丁直義 税關分析月報 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 税關鑑査資料 15 36 ('65)
- (9) 井上昭朗 税關分析月報 14 22 ('65)
- (10) 八丁直義 関稅中央分析所所報 3 39 ('66)