

## ノート

## 貴金属の非破壊分析

松井 清

## 1. 緒 言

貴金属製又はこれを用いた金属製品中の貴金属含有量を分析する事は関税率表、内国消費税附表、課税価格鑑定、外為法適用、等により必要な問題である。

然るに貴金属を用いた製品は高額なる故化学分析による場合は商品価値の低下を来す。

それ故、比重測定、試金石法、エレクトログラフ法等が行なわれるが此等では定量的に正確な値を期待する事は可成り問題がある。

蛍光 X 線分析装置を用いると、非破壊にて金属成分を調べ得る事(定性分析)は一般に知られているが、定量分析に用いる為には、試料の表面状態を標順合金と同じ平面に加工するか、或は又粉末状態にして粒度を揃える等の調整が必要となる。此等の定量方法のうち、広川・後藤氏の「二つの標順試料を使ふ非破壊分析法」を税関分析の必要性にかんがみ X 線強度の測定方法を改変する事によって、時計・身辺細貨等をそのまゝの形で非破壊定量を行なった。即ち主として改変した点は、

- (1)分析しようとするサンプルの表面状態を標順品と同じ形又は同じ平面状態に加工する必要がない。
- (2)X 線照射面積及び位置について同じ面積に照射する必要がない。即ちサンプルの形態に関係しない。更に X 線強度の測定は定時計数、定数計数を用いても良いが、より簡便なチャート高比を用いた。

## 2. 実 験

Fig.1 は 18 金 (金 75% 銀 10% 銅 15%)  
 14 金 (金 58.33% 銀 16.67% 銅 25%)  
 10 金 (金 41.7% 銀 23.31% 銅 35%)

の蛍光 X 線スペクトルである。

条件: SC = 850V

X 線管球 34kV 20mA TC = 1 LiF

定量には CU K 線 45.02 度

Au K 線 36.97 度

Ag K 線 16.01 度を用いた

Table 1 は 18K, 14K, を標準サンプルとして 10K を定量した場合 18K の X 線強度 44.76 を  $I_M$

14K の X 線強度 32.5 を  $I'_M$

10K の X 線強度 23.14 を  $I''_M$  として次式により計算した結果  $W''_m = 43.89\%$  実際値 41.66% + 2.23% の誤差

$$\frac{\frac{I_M \cdot W'_m}{I'_M \cdot W_m} - 1}{W' - W_m} = \frac{\frac{I_M \cdot W''}{I''_M \cdot W_m} - 1}{W''_m - W_m}$$

Table 2 は 18K, 10K を標準サンプルとして 14K を定量した場合 18K の X 線強度 44.76 を  $I_M$

10K の X 線強度 23.14 を  $I'_M$

14K の X 線強度 32.5 を  $I''_M$  として式により計算した結果は、 $W''_m = 56.69$  実際値 58.33%

- 1.64% の誤差を生じた。Table 3 は Cu K 線, Au K 線, AgK 線, の X 線強度であるが, AgK に対する CuK が金の含有量と共に低下しているのは CuK が Au によって励起されるためと考える。此の点が標順試料を選ぶ時に注意を要する。

次に Fig.2 は実際に輸入申告された Sapphire Band Ring について原子吸光による定量の依頼があったものを蛍光 X 線にかけたチャートである。その結果は分析月報 56 号(1969・5 月)に報告した。

原子吸光法 金 42.55%

蛍光 X 線 金 46.00%

インボイス表示 10K 41.66%

このように大きな誤差を生じた原因は Fig.2 で分るように銀の含有が多く銅が少ない。更にパラジウムを含みロジウムメッキがされて居る為銀パラジウムの K 線が金を励起して高い値を示したと思われる。比の場合は Fig.1 に示す標順品より更に銀含有量の多い Pd, Rh を含む標順品を用いれば精度は良くなると思われる。

## 3. 考 察

以上の実例に用いた計算式について考察して見

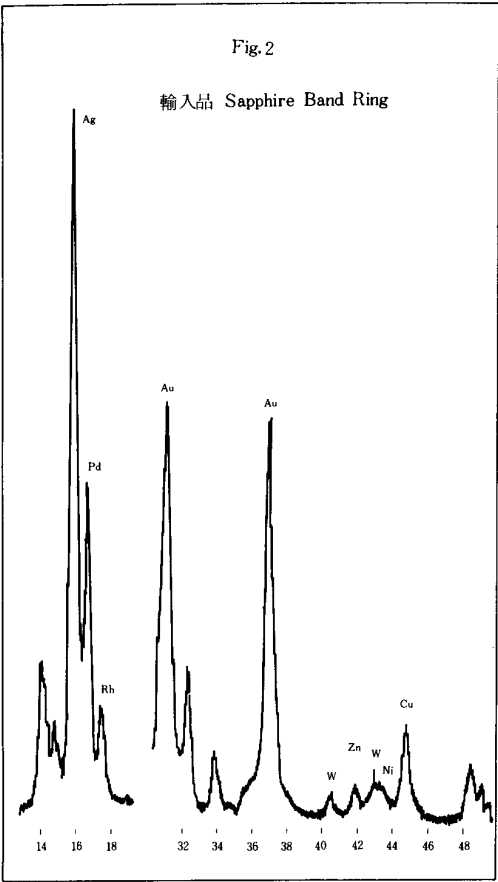
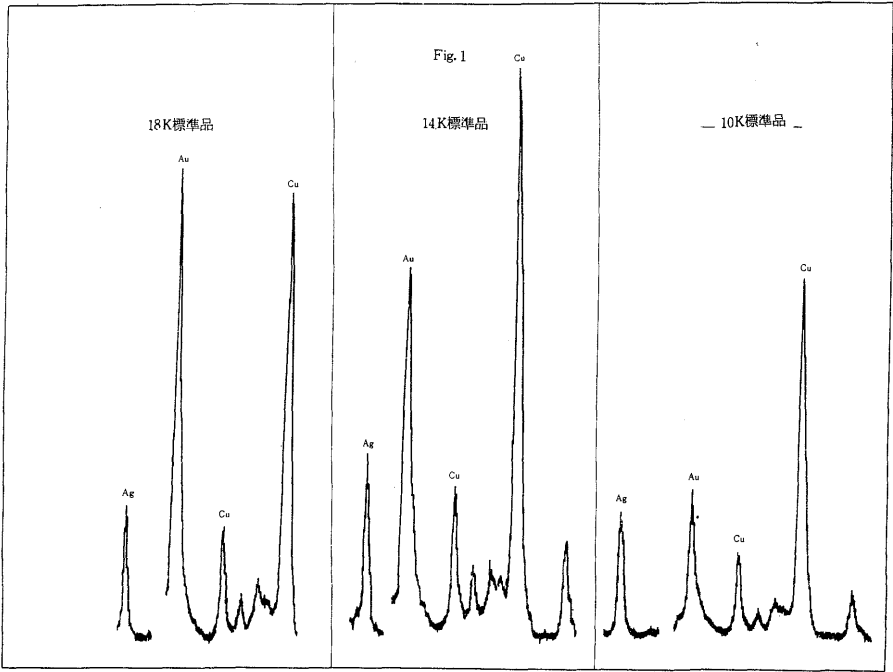


Table 1

|         | X 線強度                 | 金重量                 |        |
|---------|-----------------------|---------------------|--------|
| 18K 標順品 | I <sub>M</sub> =44.76 | W <sub>M</sub> =75% |        |
| 14K 標順品 | I' M=32.5             | W' M=58.33%         |        |
| サンプル10K | I'' M=23.14           | W'' M=43.89         | +2.23% |

Table 2

|         |                       |                     |        |
|---------|-----------------------|---------------------|--------|
| 18K 標順品 | I <sub>M</sub> =44.76 | W <sub>M</sub> =75% |        |
| 10K 標順品 | I' M=23.14            | W' M=41.67%         |        |
| サンプル14K | I'' M=32.5            | W'' M=56.69         | -1.64% |

Table 3

|     | CuK $\alpha$ /AgK $\alpha$ | CuK $\alpha$ 強度 | AuK $\alpha$ | AgK $\alpha$ |
|-----|----------------------------|-----------------|--------------|--------------|
| 18K | 3.489                      | 42.93           | 44.76        | 12.3         |
| 14K | 3.154                      | 51.25           | 32.5         | 16.25        |
| 10K | 2.826                      | 56.77           | 23.14        | 20.09        |

或る標順物質中、分析される元素の重量比を W<sub>m</sub> とする。その X 線強度 I<sub>M</sub> 他の標順物質中それに相当する元素の重量比

$$W'_m = (W_m + m)$$

その X 線強度 I'<sub>M</sub> 此の場合分析されない他方 n なる元素の重量比は低下する。

$$W_n \quad W_m - m = W'_n$$

$$W_m \quad W_m + m = W'_m$$

未知サンプルの分析される元素  $m$  の重量比を  $W^m_m$  とする。その X 線強度  $I^m_M$  とする。

$I_M$  と  $W_M$  の関係は

$$I_M = \frac{K_m W_m}{\sum_a W_a M_a^m} \quad (1)$$

$$I'_M = \frac{K_m W'_m}{\sum_{a+m} W_a M_a^m + (W_m + \omega_m) M_m^m + (W_n - \omega_n) M_n^m} = \frac{K_m W'_m}{\sum_a M_a^m W_a + (W'_m - W_m)(M_m^m - M_n^m)} \quad (2)$$

$$I''_M = \frac{K_m W''_m}{\sum_a M_a^m W_a + (W''_m - W_m)(M_m^m - M_n^m)} \quad (3)$$

$$\frac{I_M}{I'_M} = \frac{K_m W_m}{\sum_a W_a M_a^m} \times \frac{\sum_a W_a M_a^m + (W'_m - W_m)(M_m^m - M_n^m)}{K_m W'_m} = \left\{ \frac{1 + (W_m - W_m')(M_m^m - M_n^m)}{\sum_a W_a M_a^m} \right\} \frac{W_m}{W'_m} \quad (4)$$

$$\frac{I_M}{I'_M} \cdot \frac{W'_m}{W_m} - 1 = \frac{(W'_m - W_m)(M_m^m - M_n^m)}{\sum_a M_a^m W_a}$$

$$\frac{I_M}{I''_M} \cdot \frac{W''_m}{W_m} - 1 = \frac{(W''_m - W_m)(M_m^m - M_n^m)}{\sum_a M_a^m W_a}$$

$M$  を消去する

$$\frac{\frac{I_M}{I'_M} \cdot \frac{W'_m}{W_m} - 1}{W'_m - W_m} = \frac{\frac{I_M}{I''_M} \cdot \frac{W''_m}{W_m} - 1}{W''_m - W_m} \quad (5)$$

(5)式において

未知、及び標準の三試料共に同じ金属を含んでいる事。

被分析元素以外に共存する元素のうち一元素が被分析元素の変化に従って変化すると云う仮定

又は '被分析元素( $m$ )

以外に共存する元素の組成が各々類似した( $n$ )なる合金であって( $m$ )の増減に従って( $n$ )も変化すると云う条件が入って来る。

故に二元合金並びに組成変化の少ない同一系統の実用合金に適用出来る。

条件 は未知試料の定性的蛍光 X 線分析により知り得る。条件 'は( $m$ )以外の金属  $n$   $n'$ ...等のピーク比率の類似する( $m$ )を含む合金を比較標準試料とすれば精度が上る。

(2)式に於て  $n$  が合金であった場合には次の式により利用出来る事がわかる。

$$(W_m + \omega_m) M_m^m + (W_n - \omega_n) M_n^m \text{ の右辺は } W_m + W_n = 100 \text{ の時 } (W_n) M_n^m = (X) M_n^m + (n - X) M_n^m$$

$$W'_m + W'_n = 100 \text{ の時 } (W_n - \omega_n) M_n^m =$$

$$\frac{W_n - \omega_n}{W_n} \left\{ (X) M_n^m + (n - X) M_n^m \right\}$$

$$\text{同じく左辺は } W_m M_m^m \\ W'_m M'_m = \frac{W_m + \omega_m}{W_m} (W_m) M_m^m$$

試金石に試料をこすりつけ濃硝酸による条痕の有無による金の判別は感度が良く微量の金を検出する。しかしエレクトログラフ法では 9 金程度で金の呈色反応は非常に弱くなり判別が困難となって来る。

エレクトログラフ法に於て金の定性に鋭敏な方法として飽和塩化アンモニウム溶液を一滴ろ紙にしみこませ約 2 秒電解し  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  12g 濃 HCl 17g 量 100cc の試薬一滴加える時明瞭な紫色が濾紙に広がる。

貴金属をメッキした金属の場合メッキ層に微小のヤスリを切り込み、ルーペによる観察、又は濃硝酸を一滴加える時直ちに青色を呈してベース金属が溶解する事によって貴金属メッキが判別する。

またメッキ層は貴金属の濃度が高いエレクトログラフ法により銅、銀、亜鉛、ニッケル、等の定性を行ない此等に比して X 線チャートに表われる卑金属の有無から判定出来る 税関分析月報第 41 号 4 頁

ホワイトゴールドにおいてはエレクトログラフ法又は蛍光 X 線法によってニッケル・銅の含有が金品位に大きく影響する。即ち銅を含まず Ni を含むもの 18K 程度その反対が 14K 以下のものと考える。

小稿は science Reports of the INSTITUTES

Tohoku UNIVERSITY series A vol 15 No6 : simple

Non-Destructive Analysis by Fluorescent X-ray

Spectroscopy : HIROKAWA, GOTŌ を参考にして昭和 40 年 2 月分析研究発表会での原稿を使った。猶此の方法の精度を 1% 以下にする為には X 線強度の測定を定時計数にし、更に実用合金の標順品(今回のものは東洋貴金属製のメーカー調製品で若干誤差がある)で分析値の正確なものを使う必要がある。が時間的余猶もない故そのまゝ使用した。

Non-Destructive Analysis of Precious Metals

Kiyoshi MATSUI

Tokyo Customs Laboratory

5-5-30, Konan Minatoku, Tokyo

Received Sep. 30, 1969