

エネルギー分散型蛍光X線分析法による微量銅合金試料の組成分析

清水彰子*¹ 横田文昭*¹

Compositional Analysis of Milligram Amounts of Copper Alloys by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis

Akiko SHIMIZU and Fumiaki YOKOTA

一点補正を用いたエネルギー分散型蛍光X線分析法による微量銅合金試料(青銅、黄銅、アルミニウム青銅)の組成分析を試み、それぞれの分析値の精度を相対標準偏差(RSD,%)で、正確さを保証値からの相対誤差(Relative Variance: RV,%)で評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 青銅においては、5mgの試料量があれば、Cuについては、RSD値1.5%以内、RV値 $\pm 2\%$ 、Znについては、RSD値2.5%以内、RV値 $\pm 7\%$ で測定できた。Sn、Pbについては、10mgの試料量があってもばらつきが大き(RSD値で17%以下) 正確さにも欠ける結果(RV値で-14.3~14.0%)となった。
- 2) 黄銅については、5mg以上の試料量があればCu、Znの定量において、RSD値で1.5%以内の精度及びRV値 $\pm 2\%$ 以内の正確さで定量を行うことができた。
- 3) アルミニウム青銅においては、微量試料はもとより、十分な試料量が入手できてもAlの分析値の信頼性は低かった(RSD値で20%以内、RV値で-14.8~-5.77%)。

1. はじめに

銅は、製錬が比較的容易で色合いが美しく、耐食性や加工性に優れている上に、熱や電気の伝導率も高く、電線をはじめとする導電材料及各種機械、化学装置などの部品として幅広い用途に用いられている。

銅には多くの実用合金が存在し、その用途によって、合金元素やその添加量、機械的特性が大きく異なる。したがって、銅合金を特徴づける上で、その組成は重要な意味を持ち、組成分析もまた重要な役割を担うこととなる。

一方で、近年の工業製品は、製品の小型化、軽量化が進み、これに伴いLSIに代表されるように機械部品等もますます微小化される傾向にある。しかし、実際にJIS法により組成分析を行う場合には、一般的に2~5g程度の試料量が必要となり、分析対象として十分な量が得られない場合が多いのが実状である。

金属の分析には様々な分析法が用いられているが、中でもエネルギー分散型蛍光X線分析法は、非破壊でしかも試料の前処理も不要であることから簡便且つ迅速な分析法として広く用いられている¹⁾。

そこで、本研究においては、10mg以下の青銅、黄銅、アルミニウム青銅の銅合金試料を用いて、エネルギー分散型蛍光X線分析法による組成分析を試み、その精度及び正確さの検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試標準試料

青銅、黄銅、アルミニウム青銅それぞれに分析保証値のついた2種の標準試料を用いた。青銅の供試標準試料としては、BAS製のBCS 183/2 BRONZE及びBCS 183/4 LEADED GUNMETAL、黄銅の供試標準試料としては、BAS製のBCS 385 LEADED BRASS及びNIST製の37E Sheet Brass、アルミニウム青銅の供試標準試料としては、BAS製のBCS 304/1 COPPER-ALUMINIUM及びMBH製のC32X ALB30 ALUMINIUM/BRONZEを用いた。表2、3、4にそれぞれの標準試料の保証値を示した。

2.2 測定試料、装置及び測定条件

測定試料は、供試標準試料を前処理を行わずそのままの状態でマイラー容器に量り取った。

エネルギー分散型蛍光X線分析装置は、セイコーインスツルメンツ(株)製卓上型蛍光X線分析装置SEA2010Lを用いた。その測定条件を表1に示す。青銅、

*1 材料部

黄銅においては、重金属を対象にしているために、X線管電圧を50kV、測定雰囲気は大気とした。アルミニウム青銅は10%程度のAlを含有しているために測定雰囲気を真空とし、X線管電圧50kVではAlの検出ができなかったために、15kVとした。

また、定量計算においては、ファンダメンタルパラメータ法を用い、既知の標準試料を一つだけ用いて補正を行う一点補正を施した²⁾。

表1 測定条件

	青銅・黄銅	アルミニウム青銅
対陰極物質	Rh	Rh
X線管電圧	50kV	15kV
X線照射径	10mm	10mm
測定雰囲気	大気	真空
測定時間	100秒	100秒

3. 実験結果及び考察

3.1 青銅試料

2種の青銅供試標準試料(BCS 183/2及びBCS 183/4)の蛍光X線分析結果を表2に示す。表の左端の“標準試料”は、一点補正の際に補正用の標準試料として用いた標準試料名を示している。表3、表4も同様である。

分析値の精度は、相対標準偏差(RSD,%)で、正確さは保証値からの相対誤差(Relative Variance, RV,%)で評価した。ここで、

$$RV(\%) = \frac{\text{測定値} - \text{保証値}}{\text{保証値}} \times 100$$

である。

5mgの試料量があれば、Cuについては、RSD値1.5%以内、RV値±2%で、Znについては、RSD値2.5%以内、RV値±7%で測定できた。それに対してSn、Pbについ

表2 青銅標準試料の蛍光X線分析結果

BCS 183/2											
標準試料	元素	保証値	10mg ^{a)}			5mg			2mg		
			測定値	RSD(%)	RV(%) ^{b)}	測定値	RSD(%)	RV(%)	測定値	RSD(%)	RV(%)
BCS 183/2	Cu	85.00	85.50 ^{c)}	0.86	0.59	84.83	0.81	-0.20	84.23	0.59	-0.91
	Sn	5.03	5.08	9.75	0.99	4.49	15.3	-10.7	5.44	8.52	8.15
	Zn	5.16	5.08	1.28	-1.55	5.08	0.82	-1.55	5.29	0.98	2.52
	Pb	3.35	2.87	14.7	-14.3	4.18	17.1	24.8	3.55	6.07	5.97
	Ni	0.51	0.52	5.27	1.96	0.48	1.76	-5.88	0.54	3.53	5.88
BCS 183/4	Cu		85.07	0.70	0.08	86.54	0.35	1.81	85.71	0.56	0.84
	Sn		5.09	16.1	1.19	4.00	5.89	-20.5	4.94	8.58	-1.79
	Zn		5.09	1.43	-1.36	4.80	0.48	-6.98	4.93	1.04	-4.46
	Pb		3.32	11.2	-0.90	3.29	12.5	-1.79	2.94	7.91	-12.2
	Ni		0.69	4.34	35.3	0.64	3.11	25.5	0.74	3.53	45.1
BCS183/4											
標準試料	元素	保証値	10mg			5mg			2mg		
			測定値	RSD(%)	RV(%)	測定値	RSD(%)	RV(%)	測定値	RSD(%)	RV(%)
BCS 183/4	Cu	84.08	83.03	0.84	-1.25	84.19	0.58	0.13	83.34	1.05	-0.88
	Sn	7.27	7.88	4.60	8.39	7.21	5.31	-0.83	8.12	8.42	11.7
	Zn	3.47	3.47	1.71	0.00	3.25	2.49	-6.34	3.40	2.93	-2.02
	Pb	3.15	3.59	8.58	14.0	3.36	10.7	6.67	3.08	13.8	-2.22
	Ni	1.30	1.30	2.02	0.00	1.25	3.44	-3.85	1.33	3.79	2.31
BCS 183/2	Cu		83.80	0.17	-0.33	82.76	1.28	-1.57	81.83	1.13	-2.68
	Sn		7.70	3.12	5.91	8.06	9.91	10.9	8.91	8.27	22.6
	Zn		3.51	0.71	1.15	3.48	1.83	0.29	3.66	2.90	5.48
	Pb		3.04	4.83	-3.49	3.84	8.83	21.9	3.69	11.8	17.1
	Ni		1.00	0.56	-23.1	0.90	3.74	-30.8	0.96	3.97	-26.2

a) 試料量り取り量 b) Relative Variance(%)=[(測定値 - 保証値) / 保証値] × 100 c) 5回の測定の平均値

ては、10mgの試料量があってもばらつきが大きく(RSD値で17%以下)、正確さにも欠ける結果(RV値で-14.3~14.0%)となった。さらに試料量が5mg、2mgと少なくなるにつれ、ますます分析の信頼性が失われる結果となった。これは、エネルギー分散型蛍光X線分析法の分析精度の悪さ、不正確さに加えて、測定に用いた標準試料中の元素の偏析も原因であると考えられる³⁾。

以上より、JISに定められた材質の同定には10mgの試料が必要となるが、この場合でもSn、Pbの定量値に多少の誤差が生じる。

3.2 黄銅試料

2種の黄銅供試標準試料(BCS 385及び37E)の蛍光X線分析結果を表3に示す。

黄銅の場合、Cu、Znの定量において、5mg以上の試料量があれば、RSD値で1.5%以内の精度及びRV±2%以内の正確さで定量を行うことができた。

黄銅については、Cu及びZnを正確に定量できれば、JISに定められている材質の同定をほぼ行うことができる。したがって、5mg以上の試料量があれば、一点補正法を用いたエネルギー分散型蛍光X線分析で材質の同定が可能であることがわかった。

3.3 アルミニウム青銅試料

2種のアルミニウム青銅供試標準試料(BCS 304/1及びC32X ALB 30)10mgの蛍光X線分析結果を表4に示す。

表3 黄銅標準試料の蛍光X線分析結果

BCS 385											
標準試料	元素	保証値	10mg ^{a)}			5mg			2mg		
			測定値	RSD(%)	RV(%) ^{b)}	測定値	RSD(%)	RV(%)	測定値	RSD(%)	RV(%)
BCS 385	Cu	58.70	58.63 ^{c)}	0.13	-0.12	58.83	0.20	0.22	58.02	0.68	-1.16
	Zn	38.50	38.59	0.25	0.23	38.30	0.34	-0.52	38.13	1.33	-0.96
	Pb	2.24	2.34	2.67	4.46	2.28	4.99	1.79	1.90	8.57	-15.2
	Sn	0.27	0.17	51.2	-37.0	0.24	40.7	-11.1	1.67	50.5	519
	Fe	0.15	0.15	13.1	0.00	0.23	31.2	53.3	0.17	40.6	13.3
	Ni	0.13	0.12	18.8	-7.69	0.12	8.00	-7.69	0.12	40.4	-7.69
NIST 37E	Cu		59.35	0.14	1.11	58.97	0.24	0.46	58.42	0.58	-0.48
	Zn		38.39	0.29	-0.29	38.16	0.27	-0.88	38.36	0.70	-0.36
	Pb		2.00	2.14	-10.7	2.62	5.08	17.0	3.04	8.35	35.7
	Sn		0.09	34.5	-66.7	0.06	47.0	-77.8	0.06	60.6	-77.8
	Fe										
Ni		0.17	6.14	30.8	0.19	7.39	46.2	0.13	49.1	0.00	
NIST 37E											
標準試料	元素	保証値	10mg			5mg			2mg		
			測定値	RSD(%)	RV(%)	測定値	RSD(%)	RV(%)	測定値	RSD(%)	RV(%)
NIST 37E	Cu	69.61	70.04	0.11	0.62	69.51	0.21	-0.14	69.72	0.37	0.16
	Zn	27.85	27.75	0.23	-0.36	28.01	0.93	0.57	28.37	0.90	1.87
	Pb	1.00	0.70	11.7	-30.0	0.95	10.2	-5.00	1.11	18.4	11.0
	Sn	1.00	1.02	3.00	2.00	0.98	15.9	-2.00	0.39	37.9	-61.0
	Fe	0.004									
	Ni	0.53	0.48	6.10	-9.43	0.55	6.46	3.77	0.41	30.4	-22.6
BCS 385	Cu		69.17	0.27	-0.63	68.23	0.32	-1.98	63.55	3.83	-8.71
	Zn		27.88	0.48	0.11	27.40	1.15	-1.62	25.78	4.29	-7.43
	Pb		0.82	12.3	-18.0	0.74	7.29	26.0	0.47	35.5	-53.0
	Sn		1.77	4.53	77.0	3.27	14.8	227	9.78	35.0	878
	Fe		0.000	---	-100	0.001	224	-75.0	0.004	187	0.00
	Ni		0.36	4.87	-32.1	0.36	7.40	-32.1	0.42	27.0	-20.8

a) 試料量り取り量 b) Relative Variance(%)=[(測定値 - 保証値) / 保証値] × 100 c) 5回の測定の平均値

表4 アルミニウム青銅標準試料の蛍光X線分析結果

BCS 304/1						C32X ALB30					
標準 試料	元 素	保証値 (%)	10mg ^{a)}			標準 試料	元 素	保証値 (%)	10mg		
			測定値	RSD(%)	RV(%) ^{b)}				測定値	RSD(%)	RV(%)
BCS 304/1	Cu	80.23	77.31 ^{c)}	3.14	-3.64	C32X ALB30	Cu	76.98	79.93	3.48	3.83
	Al	9.71	12.79	20.6	31.7		Al	11.46	8.78	38.2	-23.4
	Fe	4.64	4.58	1.98	-1.29		Fe	5.08	4.98	3.52	-1.97
	Ni	4.82	4.59	4.45	-4.77		Ni	3.84	3.79	5.02	-1.30
	Mn	0.12	0.18	54.0	50.0		Mn	0.29	0.24	17.7	-17.2
	Sn	0.03	0.03	53.0	0.00		Sn	0.19	0.09	54.2	-52.6
	Zn	0.31	0.41	40.5	32.3		Zn	1.73	1.77	5.47	2.31
	Pb	0.01	0.01	33.9	0.00		Pb	0.09	0.16	65.9	77.8
	Si	0.08	0.11	54.3	37.5		Si	0.34	0.26	98.8	-23.5
C32X ALB30	Cu		83.64	4.35	4.25	BCS 304/1	Cu		70.02	5.38	-9.04
	Al		5.68	69.9	-41.5		Al		19.65	21.0	71.5
	Fe		4.75	3.05	2.37		Fe		4.61	5.96	-9.25
	Ni		4.71	3.41	-2.28		Ni		3.54	5.90	-7.81
	Mn		0.04	103	-66.7		Mn		0.55	40.8	89.7
	Sn		0.20	59.6	567		Sn		0.01	44.3	-94.7
	Zn		0.43	11.5	38.7		Zn		1.54	4.35	-11.0
	Pb		0.26	21.0	2500		Pb		0.00	61.1	-100
	Si		0.29	105	263		Si		0.07	104	-79.4

a) 試料量り取り量 b) Relative Variance(%)=[(測定値 - 保証値) / 保証値] × 100 c) 5回の測定の平均値

Alの定量において精度が悪く(RSD値で20%以上)正確さに欠ける(RVの絶対値で20%以上)結果となった。ファンダメンタルパラメータ法においては検出された元素の分析値の合計を100%とする。そのため、Cuの測定値の不正確さはAlの測定値の影響によるものと考えられる。

そこで、試料量を増やしてX線の照射面全体に試料が隙間なく存在するようにマイラー容器に試料を入れ、10mgの時と同様に測定を行った。その結果、Alにおける測定値の信頼性は多少改善された(RSD値で20%以内、RV値で-14.8~-5.77%)ものの10mgの場合と同じく、Alの測定値がCuなど他の元素の測定値にも影響を及ぼし信頼性に欠ける結果となった。したがって、アルミニウム青銅の定量分析は、一点補正法を用いたとしてもエネルギー分散型蛍光X線分析法では難しいことが明らかとなった。

4. 結び

一点補正法を用いたエネルギー分散型蛍光X線分析法による10mg以下の銅合金試料(青銅、黄銅、アルミ

ニウム青銅)の組成分析を試み、分析に必要なそれぞれの銅合金の最小試料量及び微量試料を分析する場合の注意点を明らかにすることができた。

青銅は10mg程度あればJISによる材質の同定が可能であるが多少の誤差を考慮に入れる必要がある。黄銅は5mgの試料量があれば一点補正法を用いて材質の同定が可能であると考えられる。アルミニウム青銅については、十分な量の試料が入手できてもエネルギー分散型蛍光X線法を用いた定量は難しいことがわかった。

本研究が未知の微量銅合金試料のエネルギー分散型蛍光X線分析法による分析値の精度及び正確さに一つの指標を与えたことで、微量銅合金試料の組成についての迅速かつ正確な情報を得ることが可能となり、事故原因解明、品質管理、研究開発等において大きく貢献するものと考えられる。

参考文献

- 1)たとえば、永嶋仁ほか：鉄と鋼、85(2)、1(1999)
- 2)H.Sakata:Adv.X-rayChem. Anal., Jpn.,24,27(1993)
- 3)横田、清水：分析化学49(12)、1043(2000)