

WDX 小型蛍光 X 線分析装置 Supermini による酸化物粉末のガラスビード法分析

山田 康治郎*

1. はじめに

ガラスビード法は、蛍光 X 線分析法で粉末試料等の分析において、粒度効果・鉱物効果等の不均質効果を除去して正確な分析結果を得ることのできる有効な試料処理法である。

本報告は、WDX 小型蛍光 X 線分析装置 Supermini を用い、ガラスビード法とガラスビード補正方法を利用して多種の天然鉱物・鉱石を主とする酸化物粉末を分析可能とする手法について報告する。

2. 課題と解決方法

蛍光 X 線分析法は、品種ごとに用意した標準試料をもとに検量線を作成して分析を行う。ところが、多品種の鉱物・鉱石の分析を行う場合、品種ごとの市販標準試料の数は限られている。

また、ガラスビード法において、品種により適した溶融条件が異なり、品種ごとに検量線を作成するためには、標準試料の入手が困難である。たとえば、試料と融剤の混合比は、一般的には、1:10 を使用するが、遷移金属を多く含む試料では、この混合比を 1:20 と大きな希釈比で溶融しなければ、正常なガラスビードの調製ができない。また、クロムマグネシア系耐火物の試料では、ガラスビード調製時に酸化剤の添加を要する。

結晶水や炭酸塩などは H_2O や CO_2 が溶融中に揮散し強熱減量を生ずる、一方鉄鉱石のように試料中の成分が酸化増量して強熱増量を生ずる場合もある。

その他の課題としては、品種の違いによる X 線の吸収の影響であるマトリックス効果がある。

以上の課題をまとめると次のようになる。

- ①融剤・酸化剤、試料の混合比の違い
- ②強熱減量（強熱増量も含む）
- ③マトリックス効果

そこで、これらの課題を下記の補正式を適用して補正を行った。

$$C_i = (A_i I_i + B_i) \left(1 + \sum_j \alpha_j C_j + K_i + \alpha_F R_F + \alpha_X R_X \right) \quad (1)$$

- C_i : 分析成分の含有率
- α_j : マトリックス補正係数
- C_j : 試料内成分の含有率
- K_i : 融剤および残存酸化剤と試料との重量比の補正定数
- α_F : 融剤・試料重量比補正係数
- α_X : 残存酸化剤・試料重量比補正係数
- R_F : 融剤・試料重量比
- R_X : 残存酸化剤・試料重量比
- I_i : 分析成分の X 線強度
- A_i, B_i : 検量線定数

補正係数 $\alpha_j, \alpha_F, \alpha_X$ は、装置付属のデータ処理システム搭載のファンダメンタルパラメータ (FP) 法を用いて計算した係数を使用する。

この補正式で、 $K_i + \alpha_F R_F + \alpha_X R_X$ の項で、融剤・残存酸化剤と試料との重量比の補正が行える。したがって、融剤と試料の混合比が異なる試料でも補正が行え、また、酸化剤を添加有無も補正が可能である。 $\alpha_j C_j$ は、試料内成分のマトリックス効果の影響を補正するので、異なる品種の分析も可能となる。また、この補正係数は、強熱減量を残分とした補正モデルを使用しているので、強熱減量、強熱増量の補正が自動的に行える。

3. 標準試料と試料調製

前述のとおり入手可能な市販標準試料は限られている場合が多くある。ガラスビード法の利点の一つとして試薬を用いて標準試料を作成することができる。

そこで、検量線の濃度範囲を拡張するため、試薬で追加標準試料を作成した。本方法では、共存元素の補正も行えることから、単一元素の試薬を用いてガラス

* 株式会社リガク X線解析事業部 SBU WDX グループ

ビードを調製し、定量含有率範囲の拡張をした。追加試薬標準試料の調製法を下記に示す。

[Na₂O]

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) を 230°C で乾燥後、試料：融剤の混合比 1:10 として残存する Na₂O が 25 mass% となるように秤量し、残りの 75% は強熱減量として扱った。

[Al₂O₃]

アルミナ (Al₂O₃) を 1050°C にて焼成し、試料：融剤の混合比 1:10 でガラスビードを調製した。

[P₂O₅]

リン酸リチウム (Li₃PO₄) を 700°C で乾燥後、試料：融剤の混合比 1:10 とし、残存する P₂O₅ が 25 mass% になるように秤量し調製した。

[K₂O]

炭酸カリウム (K₂CO₃) を 230°C で乾燥後、試料：融剤の混合比 1:10 とし、残存する K₂O が 50 mass% になるように秤量し調製した。

[CaO]

炭酸カルシウム (CaCO₃) を 230°C で乾燥後、試料：融剤の混合比 1:10 とし、残存する CaO が 100 mass% になるように、炭酸カルシウムを多く秤量し調製した。

[TiO₂]

酸化チタン (TiO₂) を 1000°C で乾燥後、試料：融剤の混合比 1:10 で TiO₂ が 10 mass% になるように秤量し調製した。

表 1 に使用した標準物質の一覧と品種名を示す。滑石、高純度シリカ、長石、ドロマイト、ボーキサイト、鉄鉱石、セメント、リン鉱石等の種々の 39 の標準物

表 1. 標準物質一覧。

BAS 製		NIST 製		TARJ	
番号	品種	番号	品種	番号	品種
BAS203a	Talc	NBS98a	Plastic Clay	JRRM511	クロムマグネシア質耐火物
BCS313-1	High Purity Silica	NBS120c	Florida Phosphate Rock	JRRM602	ジルコンジルコニア質耐火物
BCS314	Silica Brick	SRM 1c	Argillaceous Limestone	JRRM701	アルミナ・ジルコン・シリカ質耐火物
BCS315	Fire Brick	SRM 69b	Bauxite (Arkansas)	JCA	
BCS368	Dolomite	SRM 696	Bauxite, Surinam	番号	品種
BCS369	Magnesite Chrome	SRM 697	Bauxite, Dominican	RM-611	Portland cement
BCS370	Magnesite Chrome	SRM 698	Bauxite, Jamaican	RM-612	Portland cement
BCS375	Soda Feldspar	SRM 70a	Feldspar, Potash	RM-613	Portland cement
BCS376	Potash Feldspar	SRM 99a	Feldspar, Soda	ECISS	
BCS358	Zirconia	NIST81a	Glass Sand	番号	品種
BCS389	High Purity Magnesite	NIST1413	Glass Sand(High Alumina)	ECISS782	Dolomite
BCS393	Limestone	NBS694	Phosphate Rock, Western	ECISS776	Fire Brick
BCS394	Calcined Bauxite	日本標準試料委員会製		JSS	
BCS395	Bauxite	番号	品種	番号	品種
BAS 683	Iron Ore	R-603	粘土	JSS009-2	純酸化鉄(III)
		R-701	長石		
		R-801	ろう石		

表 2. 標準物質含有率範囲と検量線含有率範囲。

(単位:mass%)					
組成	標準試料含有率範囲	検量線含有率範囲	組成	標準試料含有率範囲	検量線含有率範囲
Na ₂ O	0.003~10.4	0.003~ <u>25.0</u>	MnO	0.000~0.596	0.000~0.596
MgO	0.001~96.7	0.001~96.7	Fe ₂ O ₃	0.012~99.84	0.012~99.84
Al ₂ O ₃	0.036~88.8	0.036~ <u>100</u>	Cr ₂ O ₃	0.001~52.51	0.001~52.51
SiO ₂	0.2 ~99.78	0.2 ~99.78	ZrO ₂	0.034~92.7	0.034~92.7
P ₂ O ₅	0.004~33.34	0.004~33.34	HfO ₂	0.00~1.63	0.00~1.63
K ₂ O	0.004~11.8	0.004~ <u>50.0</u>	SO ₃	0.001~6.07	0.001~6.07
CaO	0.006~66.25	0.006~ <u>100</u>	SrO	0.003~0.28	0.003~0.28
TiO ₂	0.004~4.961	0.004~ <u>10.0</u>	強熱減量	0.00~47.4	0.00~90

表 3. 測定条件一覧.

分析成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO
分析線	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α
一次フィルタ	out	out	out	out	out	out	Al	out
分光結晶	RX25	RX25	PET	PET	PET	PET	PET	PET
検出器	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC
測定時間 Peak (秒)	20	20	20	20	20	20	20	20
B.G. (秒)	20	20	20	20	20	20	20	20

分析成分	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	ZrO ₂	HfO ₂
分析線	K α	K α	K α	K α	K α	L α	L β 1
一次フィルタ	Out	Out	Out	Out	Out	Out	Out
分光結晶	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	PET	LiF(200)
検出器	SC	SC	SC	SC	SC	F-PC	SC
測定時間 Peak(秒)	20	20	20	20	20	20	20
B.G. (秒)	20	20	20	20	20	20	20

質を用いた。表 2 に使用した標準物質および前記の試薬標準試料を含めた含有率範囲を示す。MgO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂ 等は微量領域から 90 mass% 以上まで、P₂O₅, CaO, Cr₂O₃ が 30~60 mass%, また、強熱減量は約 90 mass% までの範囲である。

ガラスビードの調製において、融剤は 675°C で事前に乾燥させた四ホウ酸リチウム (Li₂B₄O₇) とし、酸化剤は硝酸リチウム (LiNO₃) とした。

試料：融剤の混合比は、クロムマグネシア質系耐火物は、1:20 し、それ以外は 1:10 とした。

酸化剤は、クロムマグネシア質系耐火物のみに用い、試料重量 1 に対して酸化剤重量 10 とした。なお硝酸リチウムはガラスビード調製中に 2LiNO₃→Li₂O+5/2O₂↑+N₂↑の反応をするため、ガラスビード中への酸化剤残存分は Li₂O となる。クロムマグネシア質系耐火物の試料と酸化剤残存分との重量比は、2.1668 となる。

ガラスビードの調製は、リガク製卓上型ガラスビードサンプラーを使用した。溶融温度は、ポルトランドセメントにて硫黄の揮散を抑えるため 1075°C とし、その他の試料は 1200°C とした。

4. 測定装置・測定条件

測定装置として、卓上波長分散型蛍光 X 線分析装置 Supermini を用いた。X 線管は、End-window 型 Pd ターゲット 200W を搭載しており、管電圧-管電流は 50kV-4.0mA、測定径 30mm とし真空雰囲気下で測定した。詳細な測定条件は表 3 に示す。15 成分の測定について、1 試料当たり約 12 分の測定時間とした。

本装置は、卓上型ながら波長分散型の利点を活かし軽元素の高感度と高いスペクトル分解能が得られることを特長とした装置である。

5. 検量線と結果の考察

作成した検量線を図 1~15 に示した。各成分の検量線の含有率範囲と検量線正確度を表 4 にまとめて示した。

表 4. 検量線含有率範囲と正確度.

組成	検量線含有率範囲 (mass%)	正確度 (mass%)	図
SiO ₂	0.2~99.78	0.27	1
Al ₂ O ₃	0.036~100	0.26	2
MgO	0.001~96.7	0.18	3
Na ₂ O	0.003~25.0	0.075	4
CaO	0.006~100	0.30	5
K ₂ O	0.004~50.0	0.032	6
P ₂ O ₅	0.004~33.34	0.049	7
TiO ₂	0.004~10.0	0.043	8
MnO	0.000~0.596	0.067	9
Fe ₂ O ₃	0.012~99.84	0.26	10
Cr ₂ O ₃	0.001~52.51	0.038	11
ZrO ₂	0.034~92.7	0.34	12
HfO ₂	0.00~1.63	0.035	13
SO ₃	0.001~6.07	0.031	14
SrO	0.003~0.28	0.003	15

多品種の標準物質および追加試薬標準試料について、すべての成分について良好な検量線を得ることができた。

検量線作成時の重要な点としては、妨害線の重なり補正を適切に行うことである。本検量線作成にあたり、次の妨害線について重なり補正を行った。

分析線	妨害線
P-K α	Zr-L α
Mn-K α	Cr-K β 1
Zr-L α	P-K α
S-K α	Zr-L γ 1

以下に、5 成分の検量線について解説をする。

[SiO₂]

図 1 に SiO₂ の検量線を示す。高純度ケイ砂の標準試料も含め、定量範囲が 0~100 mass% 近くまでと高含有率範囲としたが、正確度は 0.27 mass% と優れた結果を得ることができた。図中に代表的な品種を示した。強熱減量の高いライムストーンやドロマイト、融剤・試料の混合比が大きく異なるクロムマグネシアについても、良好な補正が行われていることがわかる。

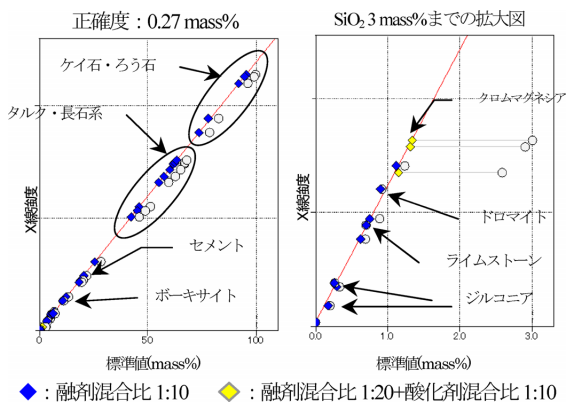


図 1. SiO₂ 検量線。

[Al₂O₃]

図 2 に Al₂O₃ の検量線を示す。SiO₂ と同様に試薬 Al₂O₃ の標準試料も含め、定量範囲を 0~100 mass% で、正確度として 0.26 mass% を得ることができた。

SiO₂ と同様に融剤・試料混合比、強熱減量が適切に補正されていることがわかる。

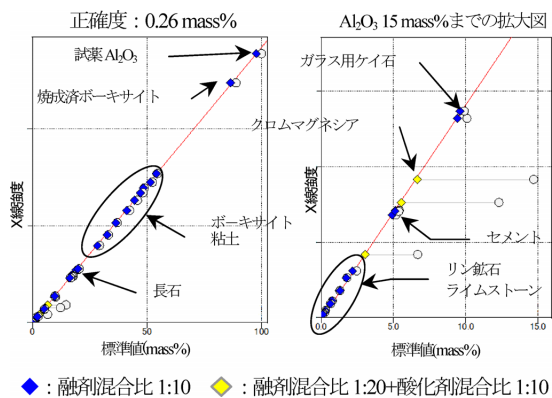


図 2. Al₂O₃ 検量線。

[MgO]

図 3 に MgO の検量線を示す。高純度マグネシアを含め約 97 mass% までの定量範囲で、正確度が 0.18

mass% とが得られた。低濃度から高濃度までの直線性が良い検量線が得られている。

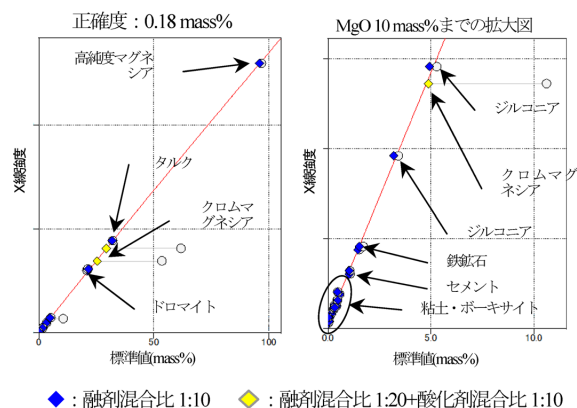


図 3. MgO 検量線。

[Na₂O]

図 4 に Na₂O の検量線を示す。炭酸ナトリウムの試薬で作成した Na₂O 25 mass% のガラスビード (Na₂O 25 と表記) は標準物質と同じ直線上にプロットされており、単一成分の試薬を用いても容易に検量線範囲が拡張ができ、実際の標準物質と同一検量線として扱うことができることがわかる。

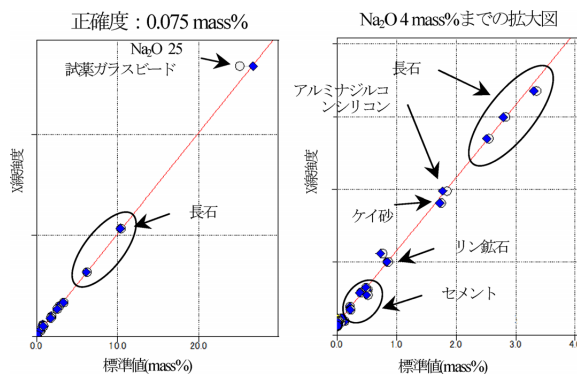


図 4. Na₂O 検量線。

[CaO]

図 5 に CaO の検量線を示す。試薬 CaCO₃ を用いて CaO 100 mass% として調製したガラスビード (CaO 100 と表記) が追加されている。

6. まとめ

強熱減量・強熱増量や融剤・酸化剤と試料の混合比の影響を補正するガラスビード補正法を適用することにより、多種の天然鉱物・鉱石を主とする各種酸化物粉末による広含有率範囲を一つの検量線にまとめることが可能であることが分かった。このことは、ガラスビード法の最大の特徴である鉱物効果・粒度効果等の不均質効果を除去できる効果によるところが大きく起因している。従って、数多くの標準試料を準備せずに多種多様な酸化物試料の分析が可能である。また、単一成分の試薬で標準試料を作成することにより簡便に検量線範囲を拡張できることがわかった。

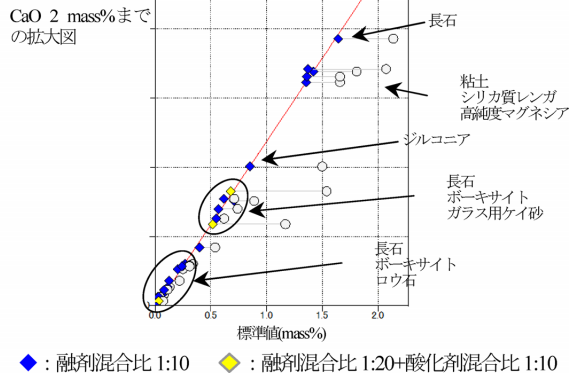
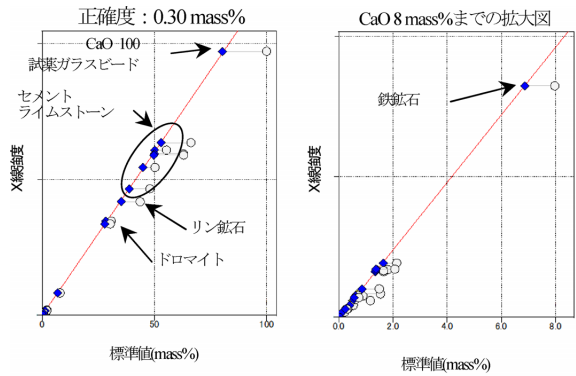


図 5. CaO 検量線.

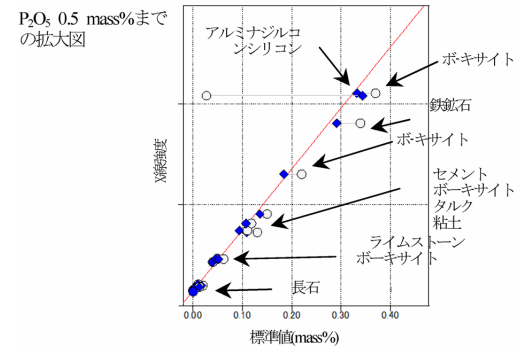
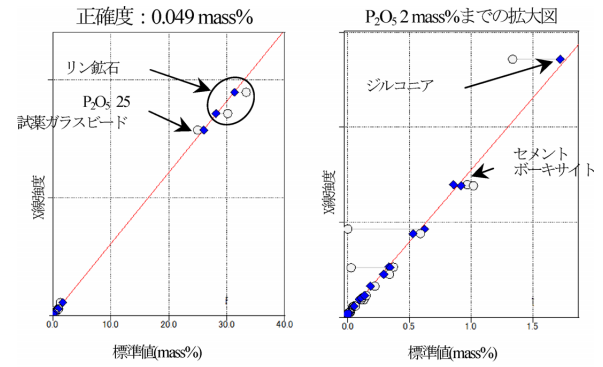


図 7. P₂O₅ 検量線.

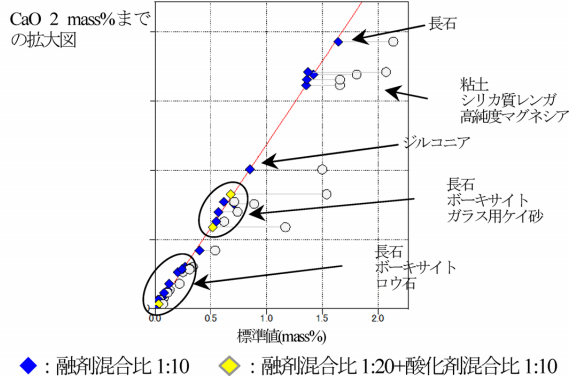
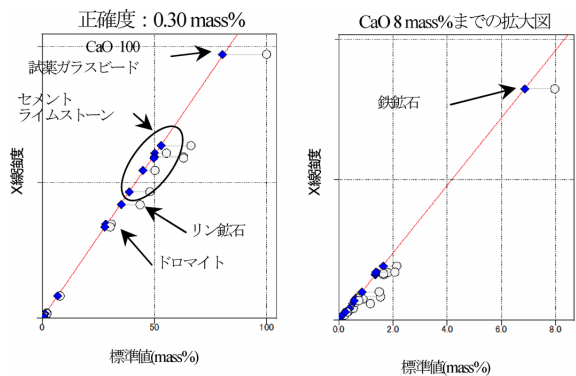


図 6. K₂O 検量線.

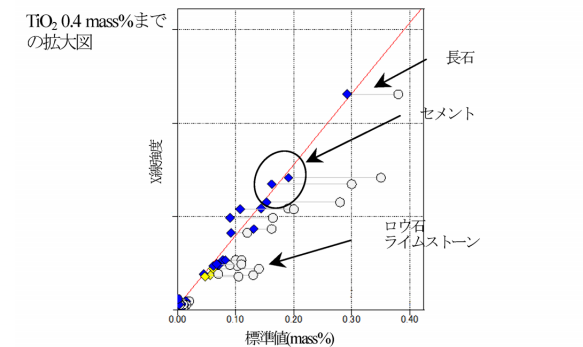
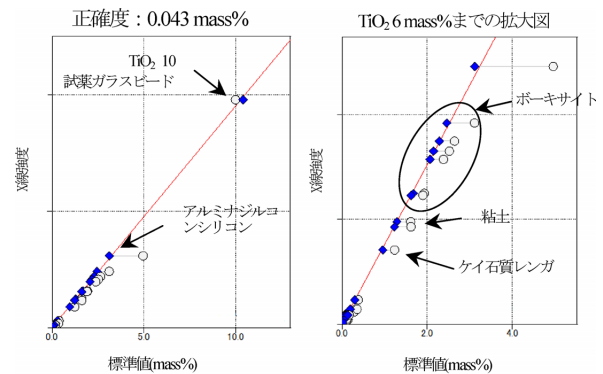


図 8. TiO₂ 検量線.

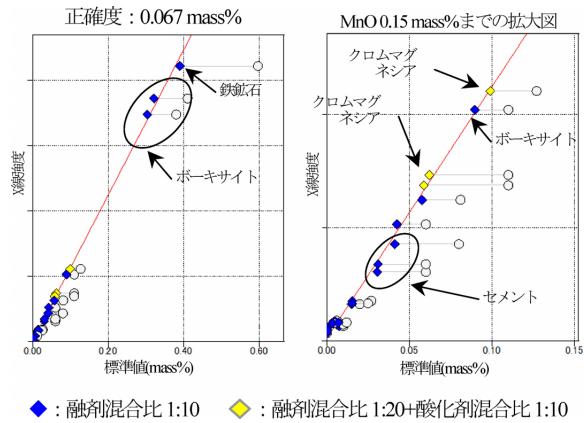


図 9. MnO 検量線.

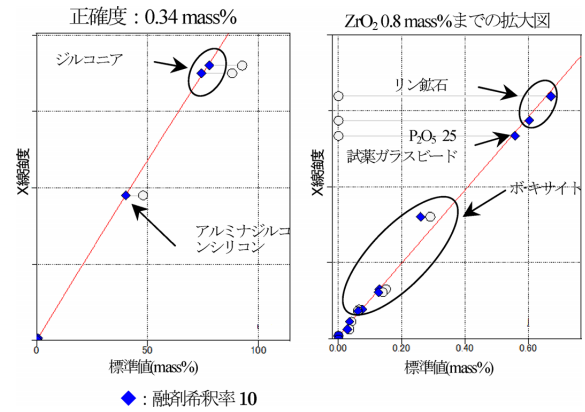


図 12. ZrO₂ 検量線.

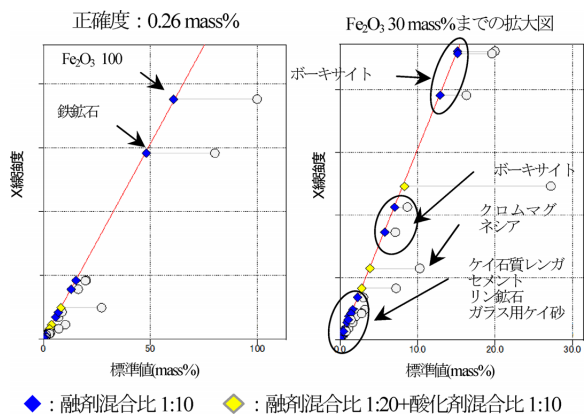


図 10. Fe₂O₃ 検量線.

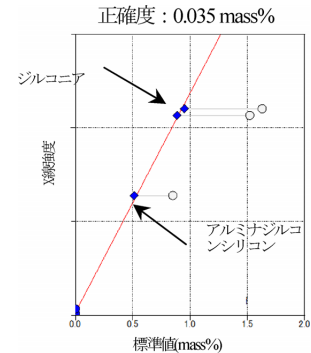


図 13. HfO₂ 検量線.

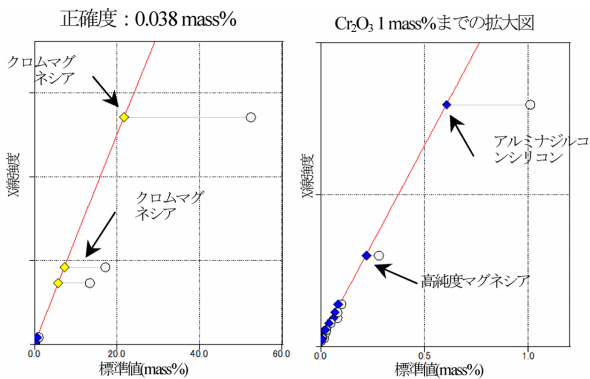


図 11. Cr₂O₃ 検量線.

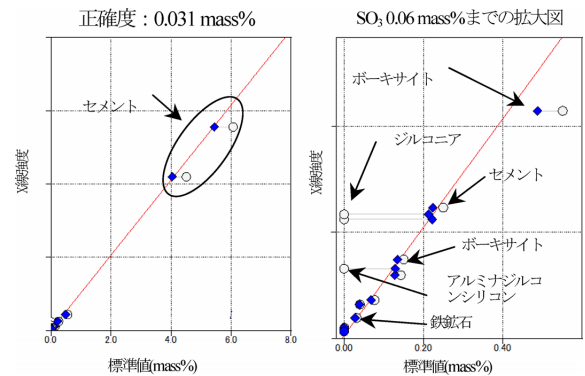


図 14. SO₃ 検量線.

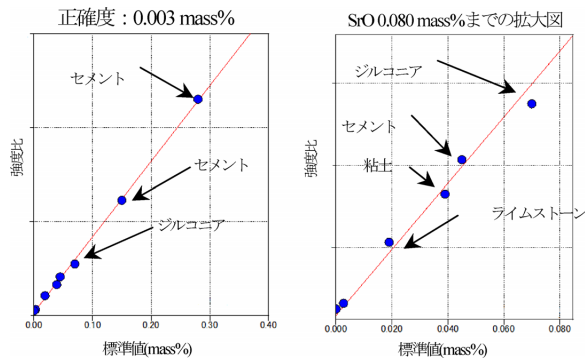


図 15. SrO 検量線.

分析線 Sr-K α はエネルギーが高く、ガラスビードの厚みの影響を受けるため、Sr-K α 線とそのバックグラウンドの強度比を用いた内標準法を用い、厚みと共存元素効果の補正を行った。