

蛍光X線分析法における試料調製

第4回 ガラスビード法 基礎編

渡辺 充*

1. はじめに

蛍光X線分析法による粉末試料の分析では、粒度効果、鉍物効果、偏析などの不均一性が蛍光X線強度に影響し、分析値の誤差要因となるため、本シリーズ第2回「粉末試料の粉碎方法」⁽¹⁾に記載したように、粉末試料は微粉碎を行って、分析を行うことが望ましい。しかし、粉碎による不均一性の影響の除去が不十分で、さらに正確な分析を必要とする場合、ガラスビード法による試料調製を行う(図1)。

1950年代に確立されたガラスビード法⁽²⁾は、近年のガラスビード調製技術の向上により、酸化物だけではなく、難しいとされていた金属、炭化物、硫化物などの非酸化物試料のガラスビードの調製も可能となった^{(3),(4)}。ガラスビード法の特長として、①粒度効果および鉍物効果による分析誤差を除去できる、②希釈により試料マトリックスの影響が小さい、③試薬調合による標準試料が作製できる、などが挙げられる。ガラスビード法と加圧成形法の分析上の比較を表1に示す。

本稿はガラスビード法の基礎編として、一般的なガラスビード作製手順、装置・試薬類、作製における注意点などに関して説明する。また次稿では応用編とし

て、フェロアロイ、炭化ケイ素、銅精鉱といった様々なガラスビード作製法について説明する。

なお、本稿ではガラスビード作製時の粉末試料の粒度、試料や試薬の乾燥温度など各種条件は、代表的な例で記述している。分析対象で分析規格がある場合は、その規格に合わせた条件で試料調製を行う必要がある。

2. ガラスビード作製手順

図2に一般的なガラスビード作製手順を示す。各項目の説明は以下の通りである。

2.1. 秤量

乾燥した試料、融剤、酸化剤等は0.1 mgの桁まで精秤する。

2.2. 混合

精秤した試料、融剤をガラスビード作製容器に移す前または移した後に十分に混合し、必要に応じて一定量の剥離剤を加える。酸化が必要な試料の場合、酸化剤も混合する。

2.3. 酸化・仮焼

金属、炭化物、硫化物などの試料は酸化剤と混合し、600～800℃で酸化させる。また、石灰石やセメント



図1. ガラスビード。

* X線機器事業部 SBU WDX 大阪分析センター

表 1. ガラスビード法と加圧成形法の比較.

	ガラスビード法	加圧成形法
粒度効果	影響なし	影響あり
鉱物効果	影響なし	影響あり
マトリックス効果	希釈効果により軽減	試料組成で影響を受ける
標準試料	試薬調合で作製可能	分析試料と同一品種が必要
試料粒度	106 μm (140 メッシュ) 以下	46 μm (330 メッシュ) 以下
X 線強度	希釈により X 線強度が低下	X 線強度低下なし
保存方法	潮解を避けるためデシケーターで保存	デシケーターで保存
試料の取り扱い	ガラス状試料のため取り扱いが容易	試料が崩れないように注意が必要
試料処理時間	秤量も含め 15～30 分	数分

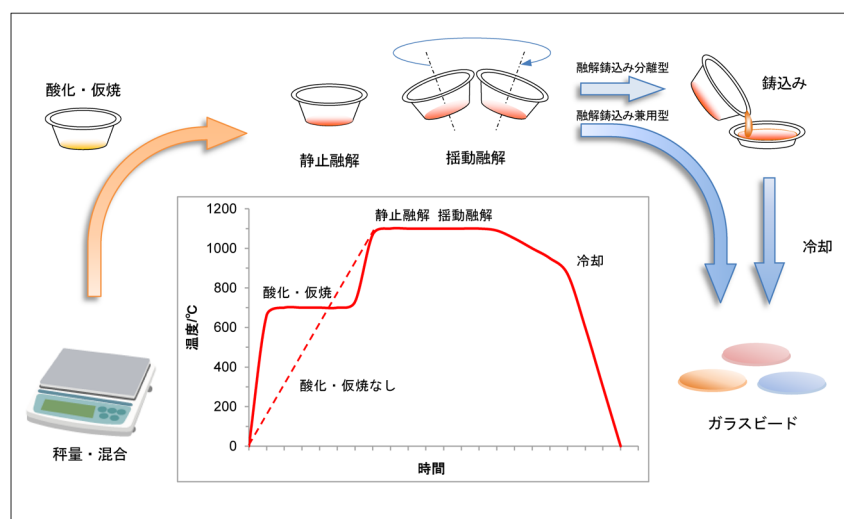


図 2. 一般的なガラスビード作製手順.

試料中の CaO は、実際には CaCO_3 や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として存在し、急激に温度を上げた場合、 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ の分解反応により、 CO_2 や H_2O の気泡が大量に発生する。本融解前に 800℃ 程度で仮焼しておくことで、気泡による吹きこぼれを抑えることができ、ガラスビードに気泡が残留しにくい。

2.4. 融解

1000～1200℃ で一定時間、融解を行う。試料と融剤が融解するまでガラスビード作製容器を静置し、その後、融解物の均質化や気泡を放出させるためガラスビード作製容器を揺動させる。融解温度が高いほど流動性は高いが、融剤や定量成分の揮散が増え、ガラスビード作製容器の損傷を早めることがあるので注意する。融剤の揮散は温度と時間を一定にすることによってその影響をほとんど除くことができるが、試料中の揮散成分は試料の組成などによってその割合が変化するため、揮散の影響が少ない低い温度での融解が望ましい。

融解終了後、融解鑄込み兼用型のガラスビード作製容器は底面が水平になるように静置させる。分離型の場合、鑄型に融解物を流し込む。

2.5. 冷却

融解物をガラス状態のまま冷却することが重要であるが、急冷するとガラスビードが割れる。一方で冷却が遅すぎるとガラス化せず結晶化することがある。このため、冷却の初期は自然空冷により緩やかに温度を下げ、その後、強制空冷により急激に温度を下げるのが望ましい。冷却時間は試料、融剤の種類、希釈率等によって変わる。図 3 に融解試料の冷却時の温度変化を示す。

3. 装置

3.1. ガラスビード作製装置

ガラスビード作製装置の加熱方式は、高周波誘導式、電気炉式、ガスバーナー式の 3 種類がある。溶融可能温度は装置により若干異なるが、通常 1000～

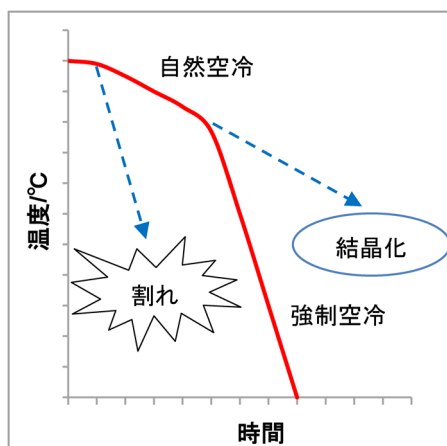


図3. 融解試料の冷却時の温度変化.



図4. 卓上型高周波ビードサンプラー.

1250℃程度に加熱でき、揺動・冷却機構を持つ。酸化剤や剥離剤を用いて多数のガラスビードを作製する場合、換気することが望ましい。リガク製装置は高周波誘導式を採用している（図4）。

①高周波誘導式

高周波コイルが発生する渦電流による直接加熱のため加熱効率が良く、急速に加熱できる⁽⁵⁾。

②電気炉式

電気炉式はマッフル炉のタイプとそうでないタイプがある。使用前に電源を投入し、昇温するまで時間が必要である。

③ガスバーナー式

ガス流量を調整することで温度制御を行う。プロパンガスなどを燃焼して使用するため、作業環境に注意する必要がある。

3.2. ガラスビード作製容器（るつぼ、鋳型）

ガラスビード作製容器はるつぼと鋳型を兼用するタイプとるつぼと鋳型が分離するタイプがある。上記（図4）のビードサンプラーは兼用型を採用している（図5）。



図5. 融解鋳込み兼用型容器.

①融解鋳込み兼用型

るつぼで融解し、そのまま冷却し鋳型としても使用する。

②融解鋳込み分離型

るつぼで融解し、融解物を鋳型に鋳込んでガラスビードを作製する。分離型の場合は800℃程度に加熱した鋳型に鋳込むとガラスビードの割れなどを軽減できる。

ガラスビード作製容器の材質はビードの剥離性向上のため、白金-金（95-5 mass%）を用いたものが多い。容器の強度を上げ変形しにくい特長を持つロジウム添加した白金合金や強化白金などもある。いずれの場合も、鋳込みに用いられるガラスビード作製容器は剥離性を確保するために常に容器内部底面を平滑、かつ鏡面に保つ必要がある。

4. 分析試料、試薬類

4.1. 分析試料

106 μm （140メッシュ）を全通する程度になるまで微粉碎した試料を110±5℃の空気浴中で2時間以上乾燥し、デシケーター中で放冷、保存する。

4.2. 融剤

融剤は粉末、粒状、球状など様々な形状があり、剥離剤を混合したものも市販されている。融剤はいずれも無水物を使用し、分析目的に合わせた純度のものを用いる。

融剤のロットが変わると不純物濃度の変化が測定X線強度に影響し、定量値に誤差を与えることがあるので、同一ロットの融剤を適正量確保することが望ましい。融剤は吸湿性があるため、使用前に乾燥を行う。白金皿に融剤を入れ、電気炉で融点より200～250℃低い温度で約4時間乾燥し、デシケーター中で放冷、保管する（例えば、四ホウ酸リチウムの場合、650～700℃で4時間乾燥を行う。）。融解温度は流動性を考慮し、融点より200～250℃高めに設定することが多い。以下に各種融剤について説明し、表2に各種融剤

表 2. 各種融剤の物性.

	四ホウ酸リチウム	メタホウ酸リチウム	混合融剤	四ホウ酸ナトリウム
化学式	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	LiBO_2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{LiBO}_2$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
融点	930°C	845°C	875°C (66 : 34) 870°C (50 : 50) 825°C (12 : 22) 840°C (20 : 80)	741°C
酸・塩基	酸性	塩基性	弱酸～弱塩基	酸性
最適試料	石灰石, セメント	ケイ酸塩, 岩石, 耐火物	ケイ酸塩, 岩石, 耐火物	金属, 鋳石
備考	融点が高い 塩基性酸化物の溶解度 が高い	単独で融解すると 冷却時に結晶化する	融点が高い 酸性酸化物の溶解度が 高い	融点が最も低い 潮解性高い ナトリウムの分析不可

の物性を示す⁽⁷⁾.

①四ホウ酸リチウム $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 = \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

蛍光 X 線分析用として最も多く用いられている. メタホウ酸リチウム (LiBO_2) と比較すると相対的に酸性化合物であるため, 塩基性酸化物 (CaO , MgO , Na_2O , K_2O など) を多く含有する石灰石, セメントなどの試料を溶解しやすい. また, 4 種の融剤の中では融点が 930°C と最も高く, 融解温度を高めに設定する必要があることから, 試料・融剤の揮散, ガラスビード作製容器の損傷に注意する.

②メタホウ酸リチウム $\text{LiBO}_2 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

四ホウ酸リチウムと比較すると相対的に塩基性化合物であるため酸性酸化物 (SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 など) を多く含有するケイ酸塩, 岩石, 耐火物などの試料を溶解しやすい. 融点は 845°C と低い. 冷却時にガラス化せず結晶化しやすいため, 蛍光 X 線分析用として単独で用いることはなく, 四ホウ酸リチウムとの混合融剤として用いる.

③混合融剤 (四ホウ酸リチウム $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, メタホウ酸リチウム LiBO_2)

四ホウ酸リチウムとメタホウ酸リチウムの混合物であるため, 比率により弱酸～弱塩基の中間の性質を持つ. また融点が低いため四ホウ酸リチウムと比べて融解しやすい利点がある.

混合融剤としては, 四ホウ酸リチウム 66% メタホウ酸リチウム 34%, 四ホウ酸リチウム 50% メタホウ酸リチウム 50%, 四ホウ酸リチウム 35.3% メタホウ酸リチウム 64.7% (12 : 22 Flux), 四ホウ酸リチウム 20% メタホウ酸リチウム 80% などが用いられることが多く, 12 : 22 Flux の融点は 825°C と混合融剤の中では最も低い.

④四ホウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

酸性化合物で融点は 741°C と最も低く, 融解しやすい. 潮解性が高いためガラスビードの長期保存が難

表 3. 剥離剤由来の妨害線例.

剥離剤	分析線	妨害線
臭化物 (Br)	Al-K α (0.8340 nm)	Br-L α (0.8375 nm)
ヨウ化物 (I)	Ti-K α (0.2750 nm)	I-L β_2 (0.2752 nm)

しい. Na は融剤の構成元素であるため, Na を分析する試料の分析には使用しない.

4.3. 剥離剤

剥離剤にはヨウ化物もしくは臭化物などのハロゲン化物を用いる. 剥離剤を添加すると, ハロゲンがガラスビード表面に残ることで表面張力が増加し, ガラスビード作製容器へのガラスビードの接触面積が少なくなる. その結果, 貼り付きが抑えられ, 冷却後, ガラスビードはガラスビード作製容器から剥がれやすくなる. また流動性が高くなるため気泡が抜けやすくなる効果もある. 代表的なヨウ化物の剥離剤は LiI , NaI , KI , NH_4I , 臭化物としては LiBr , NaBr , KBr などがある.

臭化物はヨウ化物に対して剥離性が高く, 剥離剤の使用量は少量で済むが, ガラスビードに残留しやすい. 残留したハロゲンは分析線に対する妨害となる. 表 3 に臭化物とヨウ化物の剥離剤由来の妨害線の例を示す.

剥離剤は加熱前, または融解後にガラスビード作製容器に投入するが, 少量 (1 mg 以下) しか用いないため等量を添加することが難しい. このためあらかじめ 5～50% (w/v) の剥離剤の水溶液を調製し, マイクロピペットを用いると等量の添加が容易である. ヨウ化物は空気酸化や光によりヨウ素を遊離する性質を持つものが多いため, 水溶液にした場合も遮光瓶中に保存する. また, フッ化リチウムは剥離剤としても働

くが、後述するように融解物の粘性を下げる性質も持つ。

剥離剤が少ないと表面張力が小さいため反りが大きく、ガラスビード作製容器からの剥離性が悪くなる。また、剥離剤が多すぎると表面張力が大きく、ガラスビード作製容器の底全面に溶融物が広がらないため、ガラスビードが球状や三日月状となる。剥離剤の量による表面張力の効果を図6に示す。剥離剤の適量は試料の種類、希釈率、ガラスビード作製容器底面の表面状態による。

4.4. 酸化剤

金属や炭素、硫黄などを含む試料は融解時に白金と合金化し、ガラスビード作製容器を損傷させるため、酸化剤を入れて融解を行う。硝酸などの強酸を用いて試料を酸化・乾固した後にガラスビードの作製を行う方法もあるが、融解前の仮焼時に酸化剤を用いて酸化させることで簡単に金属試料のガラスビード作製ができる場合もある。代表的な酸化剤としては LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4NO_3 などの硝酸塩が多く、いずれも高温で酸化反応が起こる。硝酸塩の種類により分解温度が異なることから、複数の硝酸塩を混合して用いることもある。

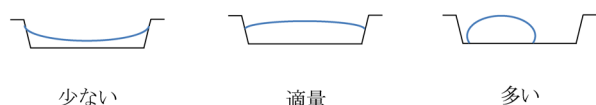


図6. 剥離剤の量による表面張力の効果。

硝酸アンモニウムを除いていずれも酸化作用後の分解物がビード内に残留するため、等量添加が望ましい。硝酸塩は一般に潮解性が高く、水によく溶けるため、あらかじめ水溶液を調製しておくことで、マイクロピペットで等量添加することができ、試料と均一に混合することができる。

他の酸化剤として、炭酸塩を用いることもある。炭酸塩は硝酸塩に比べ融点・分解温度が高いため、フェロアロイや金属試料の酸化に用いられることが多い。また五酸化バナジウムは大気中の酸素で試料を酸化させる酸化触媒の働きがある。表4に各種酸化剤の物性をまとめる⁽⁸⁾。

4.5. その他試薬

①フッ化リチウムLiF

フッ化リチウムは剥離剤としての働き以外にも粘性を下げ、融点を下げる働きもある。四ホウ酸リチウム90%、フッ化リチウム10%の混合融剤の場合、融点が780℃と低く、試料、融剤の揮散を大幅に低減できる。流動性が非常に高く、ガラスビード作製容器へのガラスの付着が少ない。

②重元素酸化物

地質系試料など含有率範囲が広い場合、重元素の酸化物（ La_2O_3 、 CeO_2 など）を添加することでマトリックスによる吸収励起の影響がさらに低減し、検量線の直線性が向上する（重元素希釈効果）⁽⁹⁾。

表4. 各種酸化剤の物性。

酸化剤	硝酸リチウム	硝酸ナトリウム	硝酸カリウム	硝酸ストロンチウム
化学式	LiNO_3	NaNO_3	KNO_3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
融点	264℃	306.8℃	339℃	570℃
分解温度	600℃	380℃	400℃	570℃
潮解性	あり	あり	あり	あり
備考	NO_2 発生	NO_2 発生	NO_2 発生	NO_2 発生

酸化剤	硝酸アンモニウム	炭酸リチウム	炭酸ナトリウム	五酸化バナジウム
化学式	NH_4NO_3	Li_2CO_3	Na_2CO_3	V_2O_5
融点	169.6℃	618℃	851℃	690℃
分解温度	210℃	618℃	851℃	1750℃
潮解性	あり	なし	なし	なし
備考	NH_3 、 NO_2 発生	CO_2 発生	CO_2 発生	酸化触媒

5. ガラスビード作製の注意点

5.1. 気泡の残留

上述のように石灰石、セメントなど Ca の含有率が高い試料は、融解時の熱分解により大量に気泡が発生しガラスビードに気泡が残ることがある。本融解より低い温度で仮焼しておくことで気泡の残留を減らすことができる。

5.2. 試料の溶け残り

高けい石質のような石英を多く含む試料は溶解しにくく、溶け残りがあると分析誤差が生じる。この場合、融解前に試料と融剤をよく混合するとよい。溶け残りが生じた場合は、酸塩基を考慮して別の種類の融剤を用いるか、再融解を行う。また、試料の粒度が粗いと融解に時間を要するので所定の粒度以下に粉碎した試料を使用する。

6. ガラスビード作製容器のメンテナンス

ガラスビード作製容器に付着したガラス片は、30% (w/v) クエン酸溶液に浸すことで溶解する。加熱したクエン酸溶液や、希塩酸を用いるとより早くガラスの除去ができる。

ガラスビード作製容器を繰り返し使用すると熱的要因により底面がモザイク状になり、試料・酸化剤・剥離剤が白金に直接接触したまま加熱すると白い汚れが残る。これらは冷却時にガラスビードが割れたり、剥離性が悪くなったりするだけでなく、分析誤差の要因となる。この場合、布あるいは繊維性の円柱状のパフに 1 μm 以下のアルミナ粉末、ダイヤモンドペーストをつけて容器底面のパフ研磨を行う。

ガラスビード作製容器は研磨することで繰り返し使用できるが、次第に底面が湾曲し、平滑なガラスビードを作製できなくなる。また底面の傷が大きくなるとガラスビードの割れ、気泡の残留、ガラスビードの剥離性が悪くなる。この場合、ガラスビード作製容器の改鋳を行う。

7. 規格

ガラスビード法による蛍光 X 線分析に関しては以下の規格が公開されており、作製手順についても詳細に記載されている⁽¹⁰⁾。

JIS M 8205:2000 鉄鉱石—蛍光 X 線分析方法
JIS R 2216:2005 耐火物製品の蛍光 X 線分析方法
JIS R 5204:2002 セメントの蛍光 X 線分析法

ISO 4503:1978 Hardmetals—Determination of contents of metallic elements by X-ray fluorescence—Fusion method

ISO 9516-1:2003 Iron ores—Determination of various elements by X-ray fluorescence spectrometry—Part 1: Comprehensive procedure

ISO 12677:2011 Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF)—Fused cast-bead method

ISO 29581-2:2010 Cement—Test methods—Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence

8. まとめ

本稿では、ガラスビード法の基礎編として、一般的な操作、機器・試薬類、注意点について説明した。次稿では、応用編としてアプリケーション例を挙げ様々なガラスビード作製法について示す。

参考文献

- (1) 森川敦史：リガクジャーナル, **44** (2013), No. 2, 35–39.
- (2) F. Claisse: *Norelco Reporter*, **3** (1957), No. 1, 3–7.
- (3) M. Watanabe, H. Inoue, Y. Yamada, M. Feeney, L. Oelofse and Y. Kataoka: *Adv. in X-ray Anal.*, **56**, (2013), 177–184.
- (4) M. Watanabe, Y. Yamada, H. Inoue and Y. Kataoka: *Adv. in X-ray Chem. Anal. Japan*, **44** (2013), 253–259.
- (5) 蛍光 X 線分析の手引 第 5 版, 株式会社リガク, (2008), 101–103.
- (6) H. Bennett and G. Oliver: *XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Allied Materials*, John Wiley and Sons Ltd., (1992).
- (7) F. Claisse and J. S. Blanchette: *Physics and Chemistry of Borate Fusion—For X-ray Fluorescence Spectroscopists*—, Fernand Claisse Inc., (2004).
- (8) 日本化学会編：改訂 5 版 化学便覧 基礎編 I, 丸善, (2004), 113–363.
- (9) K. Norrish and J. T. Hutton: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33** (1969), 431–453.
- (10) 中井 泉編：蛍光 X 線分析の実際, 朝倉書店, (2005), 70–71.