

蛍光X線分析法における試料調製

第5回 ガラスビード法 応用編

渡辺 充*

1. はじめに

本シリーズ第4回で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について説明した⁽¹⁾。本稿では基礎編を踏まえ、ガラスビード作製が困難とされてきたフェロアロイ（合金鉄）、硫化物、炭化物試料のガラスビード作製方法について説明する。

従来、これらの試料は強酸と混合して酸化し、乾固処理を行い、試料を完全に酸化物とした後にガラスビードの作製を行ってきた。しかし、硝酸などの強酸は温度を上げるとその酸化力により、作業環境を悪化させ、周辺機器の腐食を起こす。このため、換気など作業環境に注意する必要があった。本手順は強酸を用

いず、酸化剤や酸化触媒を用いて、ガラスビード作製容器（以後、白金るつぼとする）内で緩やかに酸化反応を行うため、一般的なガラスビード作製と同じ換気を行うだけでよく、かつ短時間でガラスビードを得ることができるという利点がある。なお、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。

ただし、これらの酸化方法は試料粒度が粗いと酸化が不十分になり、また白金るつぼの底に融剤を敷き詰めずに作製すると、容器と試料が反応して損傷し、容器の改鑄が必要になるため、慎重に試料処理を行う必要がある。また、最後にガラスビード試料の測定における注意点を説明する。

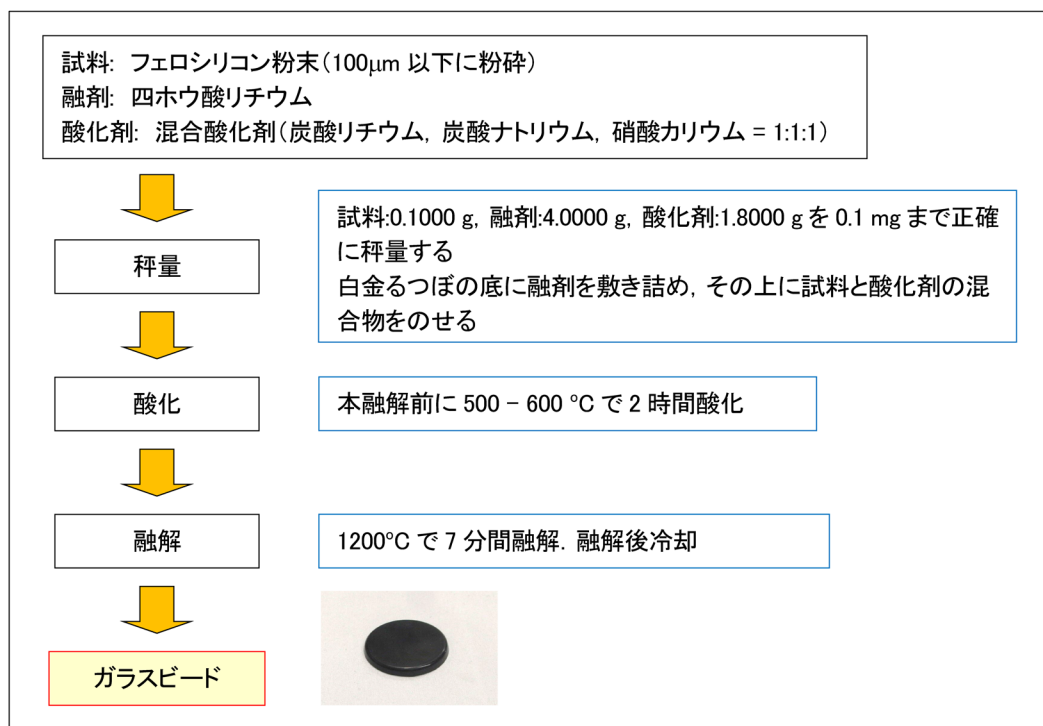


図1. フェロシリコンのガラスビード作製手順。

* 株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

2. ガラスビード作製手順

2.1. フェロアロイ（合金鉄）

フェロアロイは鉄とその他元素との合金で、合金鉄とも呼ばれる。製鋼で用いられる材料の一つで、鋼に元素を添加することで強度や靱性などの性質を加え、また脱硫や脱酸の目的でも使用される。今回紹介するフェロアロイの一つであるフェロシリコンは鉄とシリコンの合金で、シリコンの含有率が15～90%と含有率範囲が広く、鑄鉄や製鋼の製造過程においてシリコン添加剤、還元剤として使用される。

フェロシリコンは金属であるため、そのままの状態ではガラスビード作製を行うと、白金るつぼは試料と合金化し、損傷する。図1にフェロシリコンのガラスビード作製手順を示す。

105℃で2時間乾燥した粉碎試料0.1000 gと混合酸化剤（炭酸リチウム：炭酸ナトリウム，硝酸カリウム＝1：1：1）1.8000 gを十分に混合し、あらかじめ秤量し白金るつぼに移しておいた四ホウ酸リチウム4.0000 gの上にのせる。白金るつぼ内の状態を図2に示す。このとき融剤は粒状ではなく粉末を用い、試料と混合酸化剤を白金るつぼに直接接触しないようにする。

白金るつぼを電気炉に入れ500℃1時間→550℃30分→600℃30分と緩やかに酸化反応させた後、溶融装置

で1200℃、7分間融解（静止2分，揺動5分），冷却5分（自然冷却2分＋強制冷却3分）を行い，ガラスビードを作製する⁽²⁾。

フェロマンガン，シリコマンガン，また，ダクタイル鑄鉄の鑄造に用いられる球状化剤（マグネシウムフェロシリコン）も同様の手順でガラスビードの作製が可能である。

2.2. 銅鉱石（硫化物）

銅鉱石は銅の原料で，黄銅鉱（ CuFeS_2 ），輝銅鉱（ Cu_2S ）といった硫化物を含む。金属成分の含有率が高く，また硫黄の含有率が高いため，従来は加圧成形や，硝酸乾固し酸化物にした後，ガラスビードを作製し分析を行ってきた。図3に銅鉱石のガラスビード作製手順を示す。

105℃で2時間乾燥した試料を0.2000 gと混合融剤（四ホウ酸リチウム：メタホウ酸リチウム＝35.3：64.7）4.0000 gを秤量し，十分混合する。混合後，白金るつぼに投入し，20%（w/v）硝酸リチウム溶液を0.9 mL

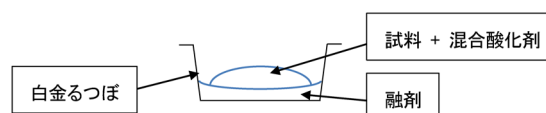


図2. フェロシリコンのガラスビード作製における試料と融剤のセッティング。

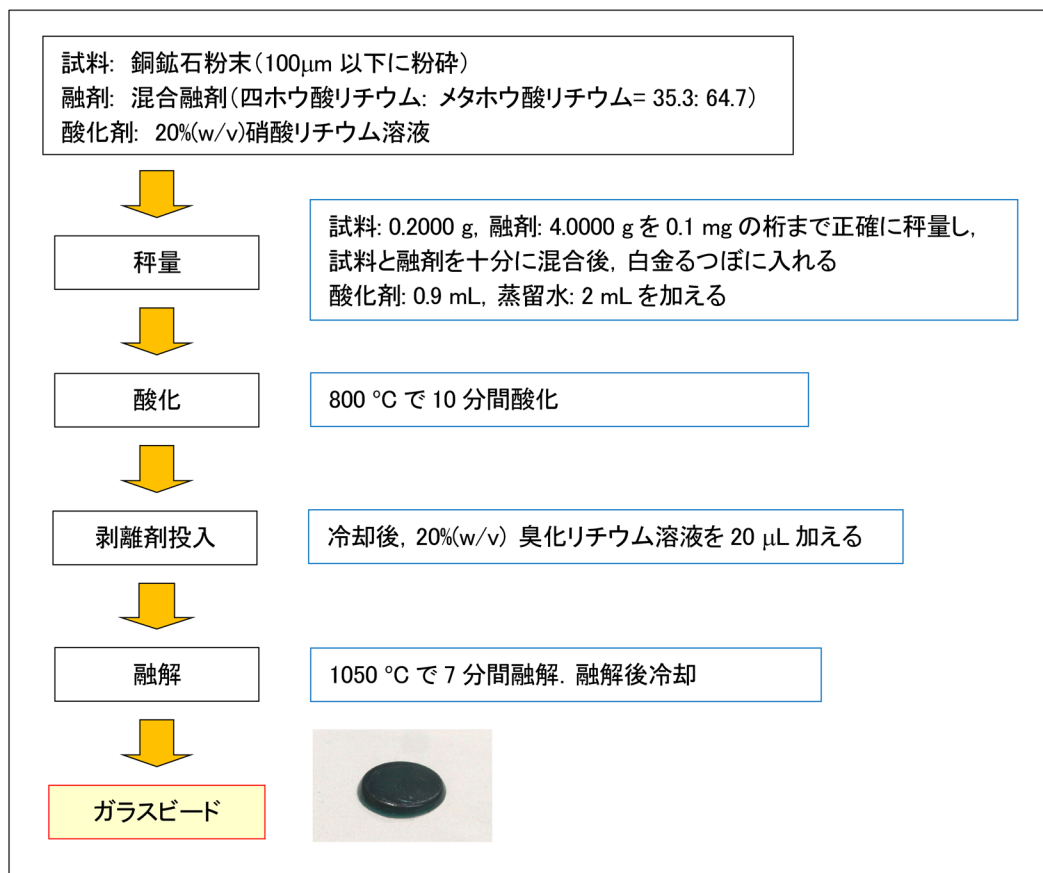


図3. 銅鉱石のガラスビード作製手順。

と蒸留水 2 mL を加え、試料が完全に浸るようにする。

試料中の硫化物の硫黄を酸化させるため、溶融装置で 800°C で 10 分間酸化させ、一旦冷却する。冷却後、20% (w/v) 臭化リチウム溶液を 20 μ L 加え、1050°C で 7 分間融解する。最後に冷却 5 分（自然冷却 2 分＋強制冷却 3 分）を行い、ガラスビードを得る⁽³⁾。

2.3. 炭化ケイ素（炭化物）

炭化ケイ素はダイヤモンド、炭化ホウ素に次いで硬度が高く、耐摩耗性に優れている。また、800°C 以上の大気中で酸化が始まるが、表面に生成する酸化ケイ素が被膜となり内部への酸化進行を抑える。他にも化学的に非常に安定しているため、耐薬品性にも優れ、酸やアルカリに侵されにくく、熱伝導性が良いという特徴を持ち、研磨材料、切削工具、耐熱部品、耐火材、発熱体、半導体の基板として用いられている。

しかし、高硬度、耐摩耗性により一般的な粉碎容器では微粉化が困難で、粒度・鉍物効果の影響で分析誤差が大きくなり、試料容器からの汚染が増える。また、耐熱性、耐酸化性、化学的安定性により、セラミックスの一般的なガラスビード作製手順では酸化反応に長時間かかる。JIS R2011 附属書 3（炭素および炭化ケイ素含有耐火物の蛍光 X 線分析方法）に記載されているガラスビード作製手順を図 4 に示す⁽⁴⁾。

105°C で 2 時間乾燥した炭化ケイ素粉末 0.3000 g、四ホウ酸リチウム 3.0000 g を秤量後、薬包紙上で十分に混合する。白金るつぽに混合物を投入後、溶融装置で 840°C、約 30 時間加熱し、緩やかに酸化し、最終的には 1150°C まで昇温して酸化反応を終える。一旦、冷却後、剥離剤として 50% (w/v) ヨウ化リチウム溶液を 50 μ L 加え、1150°C で 5 分間融解（静止 2 分＋揺動 3 分）、冷却 5 分（自然冷却 2 分＋強制冷却 3 分）を行い、ガラスビードが完成する。

しかしこの手順は、酸や酸化剤等を使わないため良い方法ではあるが、酸化反応速度が遅く、ガラスビード作製に 30 時間以上要する。そこで、より迅速にガラスビード作製ができる方法として、酸化剤を用いた手順を図 5 に示す。

105°C で 2 時間乾燥した試料 0.2000 g、混合酸化剤（炭酸リチウム、酸化バナジウム、硝酸ストロンチウムを等量混合したもの）2.5000 g を秤量し、十分に混合する。白金るつぽには秤量した四ホウ酸リチウム 4.0000 g を先に投入し、底に敷き詰めておく。その上から混合酸化剤と試料の混合物をのせ、この混合物が直接容器に触れないように注意する。800°C で 20 分間酸化処理後、昇温し 1200°C で 7 分間（静止 2 分＋揺動 5 分）で融解させ、冷却 5 分（自然冷却 2 分＋強制冷

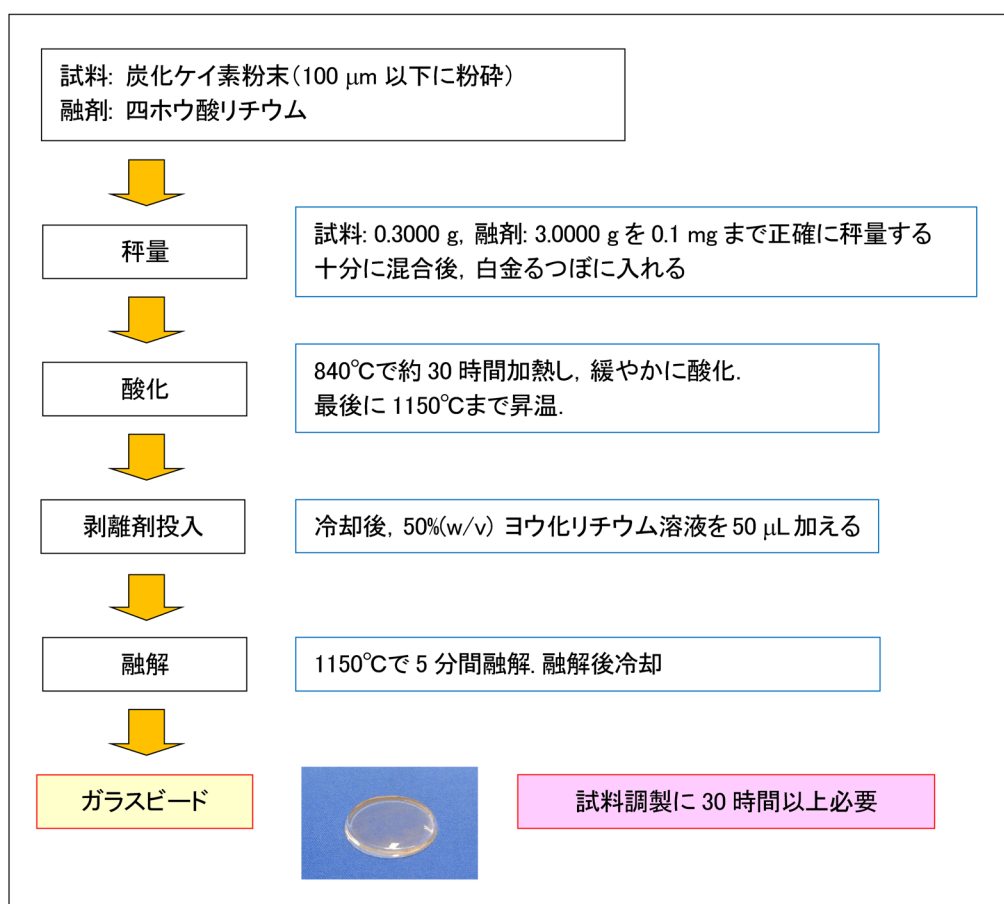


図 4. 炭化ケイ素のガラスビード作製手順（JIS R2011 附属書 3）。

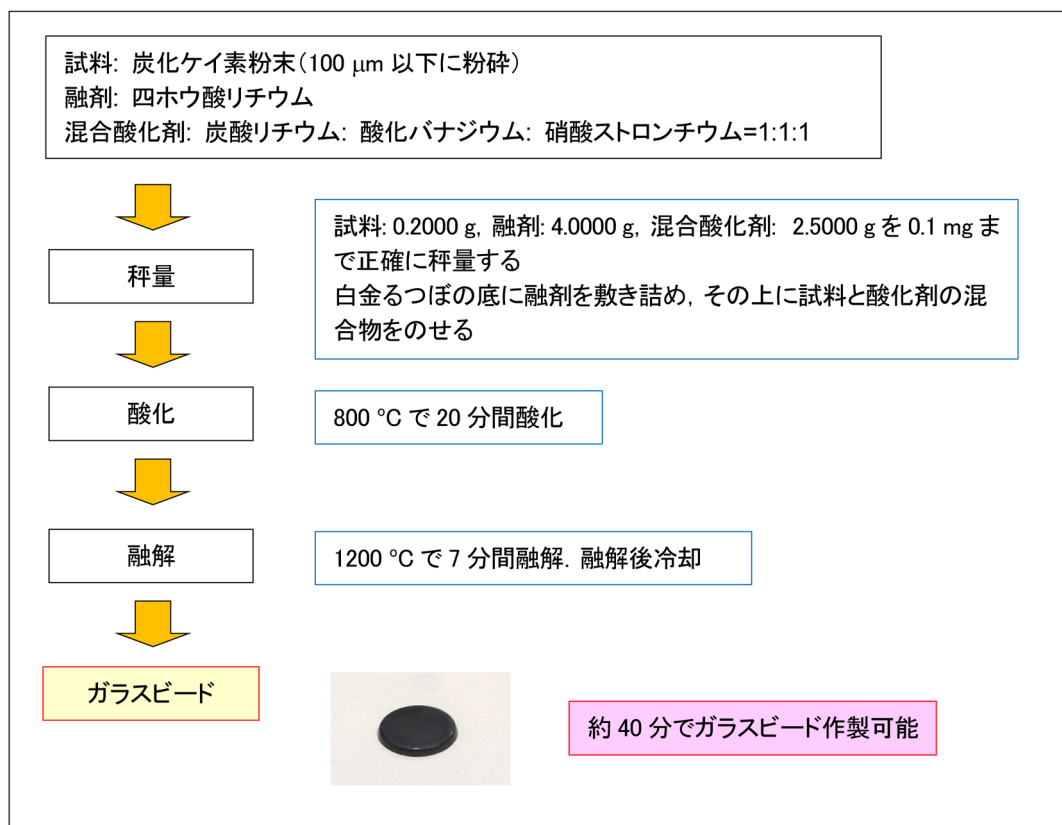


図5. 酸化剤を用いた炭化ケイ素のガラスビード作製手順.

却3分) でガラスビードが完成する. 本法を用いると秤量・混合を含め約40分程度でガラスビードを作製できる⁽⁵⁾.

3. 分析における注意点

3.1. 希釈率

希釈率(融剤重量/試料重量)について, 分析規格が規定されている場合は記載されている内容に従うが, 規格がない試料については試料の融剤への溶解度で決定する. しかし前号でも記載したように, ガラスビードは希釈による強度低下が起こるため, 希釈率を下げる(試料重量の割合を上げる)ことが可能であれば, 分析精度の向上が期待できる.

希釈率と X 線強度(相対強度)の関係を図6に示す. なお, X 線強度については FP 法で求めた理論強度で, 試料は一般的なポルトランドセメント, 融剤は四ホウ酸リチウムを用い, ガラスビードの密度を 1.72 g/cm^3 , 40 kV 励起として理論計算を行った. また X 線強度は加圧成形試料の強度を 100 とした相対強度として表している.

表1より Ti-K α では, 希釈率10のガラスビードは加圧成形試料に比べ約半分の強度となる. 分析線が長波長になるに従い, 融剤である四ホウ酸リチウムの吸収の影響を受け, 強度が低下の割合が大きくなることに注意する.

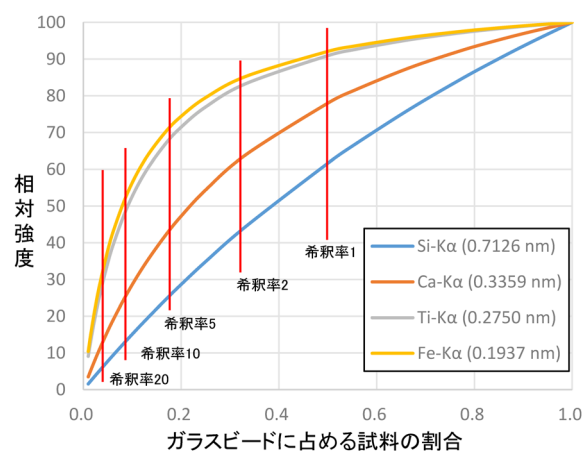


図6. ガラスビードに占める試料の割合と X 線強度の相関 (ポルトランドセメント).

表1. 希釈率と相対強度.

希釈率	相対強度			
	Si-K α	Ca-K α	Ti-K α	Fe-K α
1	62	78	91	92
2	45	64	83	85
5	24	42	67	70
10	14	27	50	54
20	7.4	15	33	38

(相対強度は加圧成形試料の強度を 100 とした時の値)

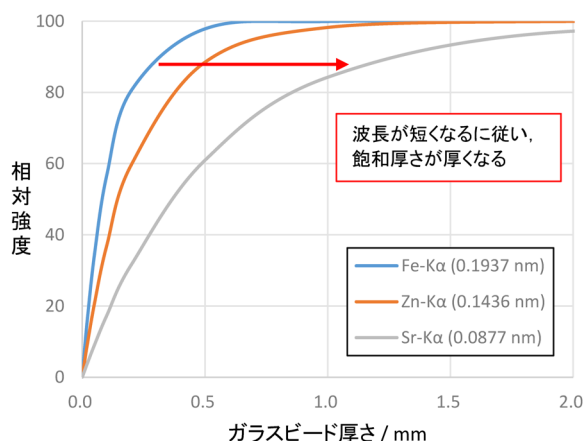


図7. ガラスビード厚さとX線強度の相関.

 表2. 各分析線の飽和厚さ.
(単位: mm)

分析線	飽和厚さ
Fe-K α	0.65
Zn-K α	1.15
Sr-K α	2.8

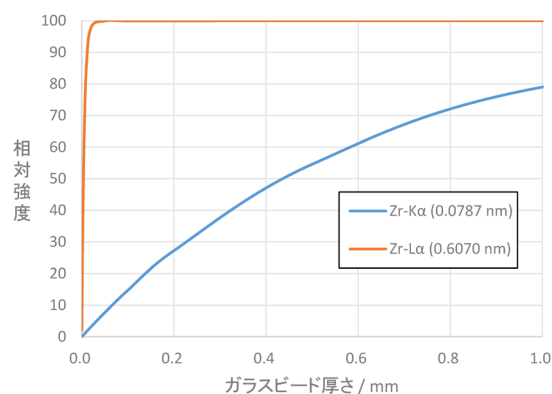
3.2. 分析線の選択

ガラスビードはリチウム、ホウ素、酸素等の軽元素から構成される融剤（四ホウ酸リチウム、メタホウ酸リチウム等）が大半を占めるため、短波長の分析線を選択する場合、試料厚さに注意する必要がある。融剤を四ホウ酸リチウムとしてX線強度が飽和する厚さを求め、Fe, Zn, Sr各元素のK α 線の試料厚さと相対強度の相関を図7に、各分析線の飽和厚さを表2に示す。なお、X線強度についてはFP法で求めた理論強度（相対強度）で、ガラスビードの密度を1.72 g/cm³、40 kV励起として計算を行った。

飽和厚さを相対強度99%以上とした場合、各分析線の飽和厚さはFe-K α で0.65 mm、Zn-K α で1.15 mm、Sr-K α で2.80 mmである。試料と融剤の重量や、白金るつぼ、鑄型の形状にもよるが、一般的にガラスビード試料の厚さは数mm程度であることが多いため、Zn-K α より短波長の分析線を選択する場合は注意が必要で、厚さが一定になるようにガラスビードを作製する必要がある。実際に、剥離剤の添加量や白金るつぼの損傷度合いで厚さが変わる場合がある。

ガラスビード厚さが飽和厚さに達せず、均一な厚さのガラスビード作製ができない場合、長波長の分析線を選択する。一例として、酸化ジルコニウムのガラスビード（希釈率10）の厚さとX線強度の相関を図8に示す。

Zr-K α の飽和厚さは約3.8 mm、Zr-L α の飽和厚さは約30 μ mである。前述のとおり、均一な厚さのガラスビードが作製できない場合、Zr-L α 線を選択すること


 図8. ガラスビード厚さとX線強度の相関 (Zr-K α , Zr-L α).

が望ましい。ただし、ガラスビード試料のL α 線はK α 線に比べ強度が低下するため、必要分析精度が得られるように測定時間を設定する。また、L α 線は長波長の分析線のため、ガラスビード表面の汚染、潮解性にも注意する。

4. まとめ

ガラスビード法は粒度、鉱物効果の影響がなく、希釈によるマトリックスの影響が小さいため正確な分析が可能で、これまでは耐火物やセメント等の一般的な酸化物に対して用いられてきた。

今回紹介した手法を用いることにより、フェロアロイ（合金鉄）、硫化物、炭化物試料といったこれまでガラスビード法では敬遠されてきた試料に対して短時間でガラスビードが作製できることを示した。

本手法は従来の酸を用いる手法と比べると簡便な手順ではあるが、試料粒度が粗く酸化が不十分になった場合や、フェロアロイや炭化ケイ素で白金るつぼの底に融剤を敷き詰めずに作製した場合、白金と反応して白金るつぼが損傷し、改鑄が必要となる場合がある。このため十分に作業内容を確認し、慎重に作業する必要がある。

しかしながら、幅広い品種でガラスビードが作製できたことにより、分析の正確さが向上し、精度の良い蛍光X線分析の応用範囲が広がったと考える。

参考文献

- (1) 渡辺 充：リガクジャーナル, **45**, (2014), No. 2, 19–24.
- (2) M. Watanabe, H. Inoue and Y. Yamada, M. Feeney, L. Oelofse and Y. Kataoka: *Adv. in X-ray Anal.*, **56**, (2013), 177–184.
- (3) JIS R 2011:2007炭素および炭化ケイ素含有耐火物の蛍光X線分析方法.
- (4) H. Homma, H. Inoue, M. Feeney, L. Oelofse and Y. Kataoka: *Adv. in X-ray Anal.*, **55**, (2012), 242–251.
- (5) M. Watanabe, Y. Yamada, H. Inoue and Y. Kataoka: *Adv. in X-ray Chem. Anal. Japan*, **44**, (2013), 253–259.