

# 粉末試料におけるガラスビード法と加圧成形法の分析値比較

本間 寿\*

## 1. はじめに

ガラスビード法と加圧成形法は蛍光X線分析における粉末試料の前処理方法の代表例としてよく知られている<sup>(1),(2)</sup>など。ガラスビード法は試料を融剤とともに高温で融解し、ガラスビードを作成する試料調製方法である。均質な測定用試料を得ることができ、高精度な分析が期待できる反面、ガラスビードの作製にコストと時間が必要となる。高精度分析に使用するには同じ条件でガラスビードを作製する必要がある、これにはビードサンプラーの使用が不可欠でもある。加圧成形法は細粉した粉末試料を成形用リングやカップにつめダイスを用いてプレス機で加圧し測定用ペレットを作成する。作業が簡便で技術や経験がなくても作成できるのが特長である。短時間で試料調製が可能であることから迅速分析や測定用試料を多数作成する場合にも向く。しかし、加圧成形法は測定時に試料粉末の粒度や均質性の影響が生じやすい。特に土壌や岩石、鉱石など複数の種類の粒子で構成される粉末試料の場合、この不均質効果（上記試料品種では特に鉱物効果ともいう）の影響をキャンセルすることは本質的に困難である。そのため、場合によっては分析値と真値との間に大きな誤差を生じることがある。

このようにガラスビード法と加圧成形法はそれぞれメリット、デメリットがあり、一般的には要求精度やコスト、作業工数などを勘案して測定品種ごとに試料調製方法を選択している場合が多い。本稿では、一般に蛍光X線分析を用いて管理分析が行われる粉末試料品種の中から、鉄鉱石、珪酸塩岩石、セメントの3品種を選び、同一試料をガラスビード法、加圧成形法の両方法で分析し結果を比較した。これらの試料品種は実際にも分析目的に応じてガラスビード法、加圧成形法の両方法いずれかを用いて分析が行われている。

実験はそれぞれの試料調製方法で主成分元素の検量線を作成し、化学分析値を持つ同一試料（標準試料）の

定量分析を行った。その結果得られた個別の蛍光X線分析値と化学分析値とからそれぞれの試料調製法に対する正確度（Standard Error of the Estimate, 式(1)）を求め評価した。

$$\sigma_{est} = \sqrt{\frac{\sum (X - X')^2}{N}} \quad (1)$$

$X$ : 化学分析値（標準値）

$X'$ : X線分析値

$N$ : 試料数

本稿では、それぞれの分析結果が持つ誤差を試料調製法による違いとして評価したが、分析結果が持つ誤差は統計変動を含め様々な要因からなり、試料調製法の違いだけを反映しているわけではない。同じ試料調整方法でも調製条件が違えば結果に影響する。また、測定の際の条件や共存元素の補正方法などにも依存するため定量的な評価は容易ではない。本稿で示す結果は、あくまで“傾向”としてとらえる必要がある。

## 2. 鉄鉱石

鉄鉱石の標準試料には世界の各機関から供給されている市販の認証標準物質を用いた。これらは天然および処理鉄鉱石からなり、処理鉄鉱石には焼結鉱やペレットを含む。

ガラスビードは融剤（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）を用いて試料0.4 g、融剤4.0 gを精秤し作製した<sup>(3)</sup>。溶融にはビードサンプラーを用い、溶融温度は1150℃とした。はくり剤としてLiI 50%溶液を50  $\mu\text{L}$ 滴下し、酸化剤には硝酸ナトリウム（ $\text{NaNO}_3$ ）を0.24 g加えている。

ガラスビード法による検量線は26点の標準試料を使用して作成した。測定にはリガク製波長分散型蛍光X線分析装置ZSX Primus IVを用いた。共存元素補正はファンダメンタルパラメータ（FP）法を用いて補正係数を求め、適用している（理論マトリックス補正）。補正係数は、ガラスビード作製時の強熱減量および増

\*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

量の影響を受けない補正モデルを用いて算出した。また、秤量誤差を補正するため希釈率補正も適用した。

加圧成形法のペレットは、鉄鉱石粉末をタングステンカーバイド粉碎容器で湿式粉碎し、アルミニウムリングを用いて250 kNの圧力で加圧成形した。成形助剤は使用していない。測定はガラスビードと同じくZSX Primus IVを用いた。検量線の作成には30点の標準試料を使用した。Feの共存元素補正にはコンプトン散乱線内標準補正に理論マトリックス補正を加えた補正法を適用した<sup>(4),(5)</sup>。その他の成分についても理論マトリックス補正による共存元素補正を行っている。

ガラスビード法、加圧成形法それぞれで使用した標

準試料のうち両者に共通して用いた21点の試料を評価用試料（標準試料）として分析した。分析結果を用いて正確度を算出した結果を表1に示す。表2には作成した検量線の組成範囲と検量線正確度を示す。なお、ガラスビード法では、試料中成分は溶融後は酸化物として存在するため、通常各成分の分析結果は酸化物の形で得られる。そのため表1、表2のガラスビードのデータは、比較のために一部成分（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ）を酸化物含有率から元素含有率（total Fe, P, S）に換算してある。比較した成分のうちtotal Fe, CaO,  $\text{SiO}_2$ については、各試料の標準値に対する蛍光X線分析値

表2. 鉄鉱石検量線.

(mass%)

| (mass%)                 |         |        |
|-------------------------|---------|--------|
| 成分                      | ガラスビード法 | 加圧成形法  |
| T.Fe                    | 0.15*   | 0.20   |
| MnO                     | 0.0067  | 0.0072 |
| $\text{TiO}_2$          | 0.0039  | 0.011  |
| CaO                     | 0.063   | 0.087  |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0.0025  | 0.016  |
| S                       | 0.0082* | 0.0082 |
| P                       | 0.0034* | 0.0094 |
| $\text{SiO}_2$          | 0.099   | 0.74   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.028   | 0.43   |
| MgO                     | 0.044   | 0.50   |

| 成分                      | ガラスビード法   |         | 加圧成形法      |        |
|-------------------------|-----------|---------|------------|--------|
|                         | 範囲        | 正確度     | 範囲         | 正確度    |
| T.Fe                    | 20*–71*   | 0.091*  | 20–69      | 0.13   |
| MnO                     | (0)–1.3   | 0.0066  | (0)–1.0    | 0.0051 |
| $\text{TiO}_2$          | (0)–7.7   | 0.0057  | (0)–6.3    | 0.0065 |
| CaO                     | (0)–22    | 0.077   | (0)–19     | 0.11   |
| $\text{K}_2\text{O}$    | (0)–0.72  | 0.0047  | (0)–(0.67) | 0.010  |
| S                       | (0)–0.84* | 0.0076* | (0)–0.84   | 0.0099 |
| P                       | (0)–0.71* | 0.0040* | (0)–0.59   | 0.0067 |
| $\text{SiO}_2$          | (0)–53    | 0.12    | (0)–53     | 0.65   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | (0)–7.2   | 0.032   | (0)–6.4    | 0.42   |
| MgO                     | (0)–3.2   | 0.035   | (0)–3.4    | 0.13   |

\*酸化物含有率を元素含有率に換算

\*酸化物含有率を元素含有率に換算

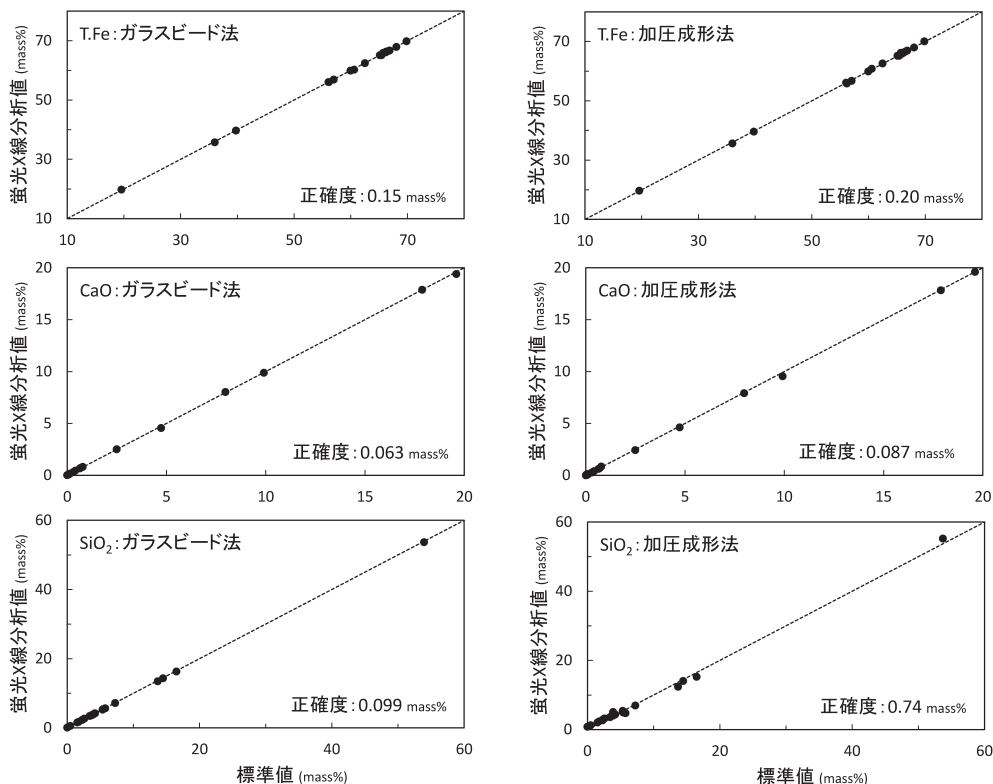


図1. 鉄鉱石分析結果比較.

をプロットした (図1)。

正確度はSが同等であることを除きすべての比較成分でガラスビード法のほうが良好な結果を示した。特に軽元素ほどその差は大きい。

### 3. 珪酸塩岩石

珪酸塩岩石は国立研究開発法人産業技術総合研究所地質調査総合センターの地球化学標準試料を用いて検量線を作成した。今回用いた標準試料は超塩基性岩から酸性岩までの火成岩で構成されている。分析方法の比較に使用した試料についてもすべて地質調査総合センターの標準試料を用いた。

ガラスビードは混合融剤 (Spectroflux 100B) を用い

て希釈率1:2 (試料:融剤) の低希釈率ガラスビードを作製した。

測定は波長分散型蛍光X線分析装置ZSX Primus IVを用い、標準試料14点を用いて検量線を作成した。共存元素補正は鉄鉱石ガラスビードと同様に理論マトリックス補正を適用した。なお、補正係数は、強熱減量の影響を受けない補正モデルで計算した。

加圧成形試料は乾燥機で乾燥後そのまま塩ビリングを用いて150 kNで加圧成形した。粉碎は行っていない。使用した地質調査総合センターの標準試料は最初期に調製されたものを除き、平均粒径が10  $\mu$ m以下と報告されており<sup>(6)</sup>、今回加圧成形に使用した標準試料

表4. 珪酸塩岩石検量線。

(mass%)

| 成分                             | ガラスビード法 | 加圧成形法  |
|--------------------------------|---------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.050   | 0.37   |
| MnO                            | 0.0019  | 0.0031 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.0078  | 0.056  |
| CaO                            | 0.067   | 0.088  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.030   | 0.074  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.0044  | 0.010  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.35    | 0.62   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.068   | 0.53   |
| MgO                            | 0.048   | 0.81   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.033   | 0.15   |

| 成分                             | ガラスビード法<br>範囲 | ガラスビード法<br>正確度 | 加圧成形法<br>範囲 | 加圧成形法<br>正確度 |
|--------------------------------|---------------|----------------|-------------|--------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.77-15       | 0.050          | 0.77-15     | 0.42         |
| MnO                            | 0.016-0.21    | 0.0019         | 0.016-0.21  | 0.0039       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.044-1.6     | 0.0078         | 0.0060-1.6  | 0.055        |
| CaO                            | 0.093-14      | 0.067          | 0.093-14    | 0.16         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.030-4.7     | 0.030          | 0.0030-4.7  | 0.071        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.0020-0.29   | 0.0044         | 0.0020-0.29 | 0.011        |
| SiO <sub>2</sub>               | 44-76         | 0.35           | 43-76       | 0.58         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12-23         | 0.068          | 0.66-23     | 0.64         |
| MgO                            | 0.037-9.6     | 0.048          | 0.040-44    | 0.85         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.92-4.7      | 0.033          | 0.021-4.7   | 0.15         |

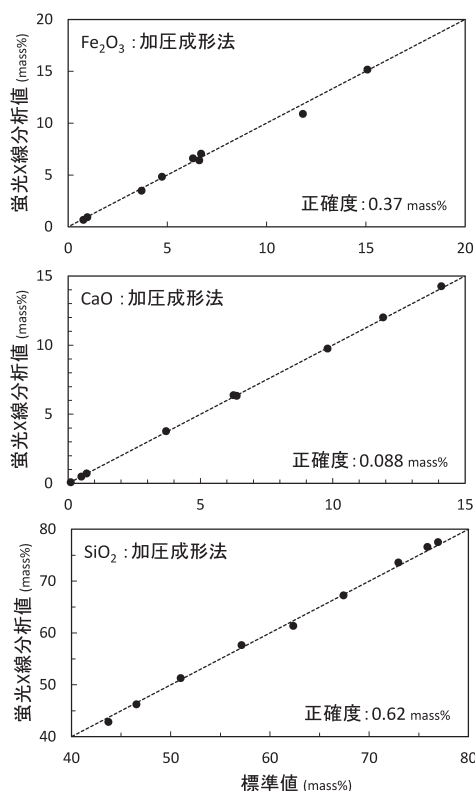
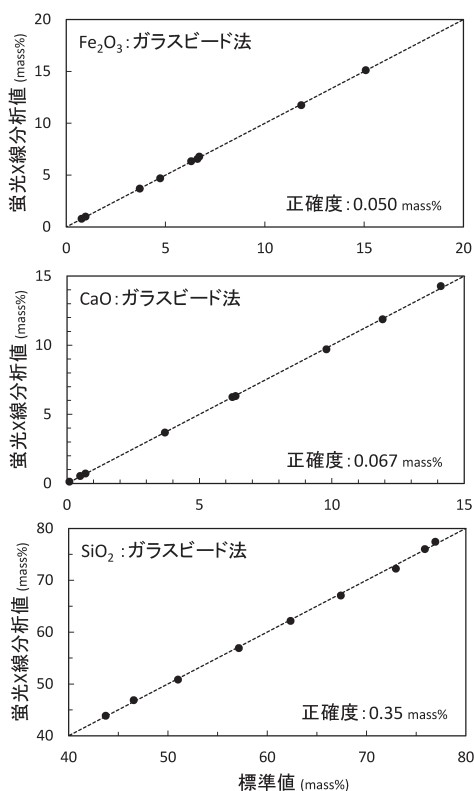


図2. 珪酸塩岩石の分析結果比較。

は最初期に調製された試料を含まないことからそのまま使用した。測定はZSX Primus IVを用い、13点の標準試料を用いて検量線を作成した。

評価には9点の試料を使用した。分析値から求めた正確度を表3に示す。作成した検量線の正確度は表4に示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SiO<sub>2</sub>については各分析結果をプロットし図2に示した。

正確度の比較ではすべての成分についてガラスビードが良好な結果を示し、鉄鉱石に比べても加圧成形法とガラスビード法の差は顕著に認められる。

#### 4. セメント

セメント試料にはアメリカ国立標準技術研究所(NIST)のセメント標準試料を用いた。

ガラスビードは試料を950°Cで焼成した後、試料1.0 gと融剤(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) 4.0 gを精秤した。よく混合した試料を1200°Cの溶融条件でビードサンプラーを用いて溶融した<sup>(7)</sup>。9点の検量線用ガラスビードを準備し、ZSX Primus IVを使用して検量線を作成した。検量線作成の際、理論マトリックス補正法を用いて共存元素補正を行っている。試料を事前に焼成しているため検

表5. 分析結果の正確度比較 (セメント: 7試料)。

| 成分                             | (mass%) |        |
|--------------------------------|---------|--------|
|                                | ガラスビード法 | 加圧成形法  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.021   | 0.022  |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.0010  | 0.0008 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.0023  | 0.0031 |
| CaO                            | 0.13    | 0.12   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.025   | 0.0042 |
| SO <sub>3</sub>                | 0.074   | 0.056  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.0014  | 0.0022 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.034   | 0.092  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.035   | 0.099  |
| MgO                            | 0.030   | 0.049  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.0087  | 0.0063 |

表6. セメント検量線。

| 成分                             | (mass%)     |        |             |        |
|--------------------------------|-------------|--------|-------------|--------|
|                                | ガラスビード法     |        | 加圧成形法       |        |
|                                | 範囲          | 正確度    | 範囲          | 正確度    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.078–14    | 0.023  | 0.16–3.0    | 0.024  |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.0030–0.26 | 0.0051 | 0.0070–0.25 | 0.0010 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.020–1.7   | 0.0030 | 0.084–0.36  | 0.0038 |
| CaO                            | 30–68       | 0.14   | 58–67       | 0.14   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.014–1.2   | 0.026  | 0.093–1.2   | 0.0051 |
| SO <sub>3</sub>                | 0–4.6       | 0.089  | 2.1–4.6     | 0.068  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.0030–0.31 | 0.0015 | 0.022–0.30  | 0.0026 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.24–22     | 0.037  | 19–22       | 0.18   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.9–70      | 0.039  | 3.9–7.0     | 0.12   |
| MgO                            | 0.19–4.5    | 0.040  | 0.82–4.4    | 0.058  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.021–1.0   | 0.0091 | 0.021–1.0   | 0.0073 |

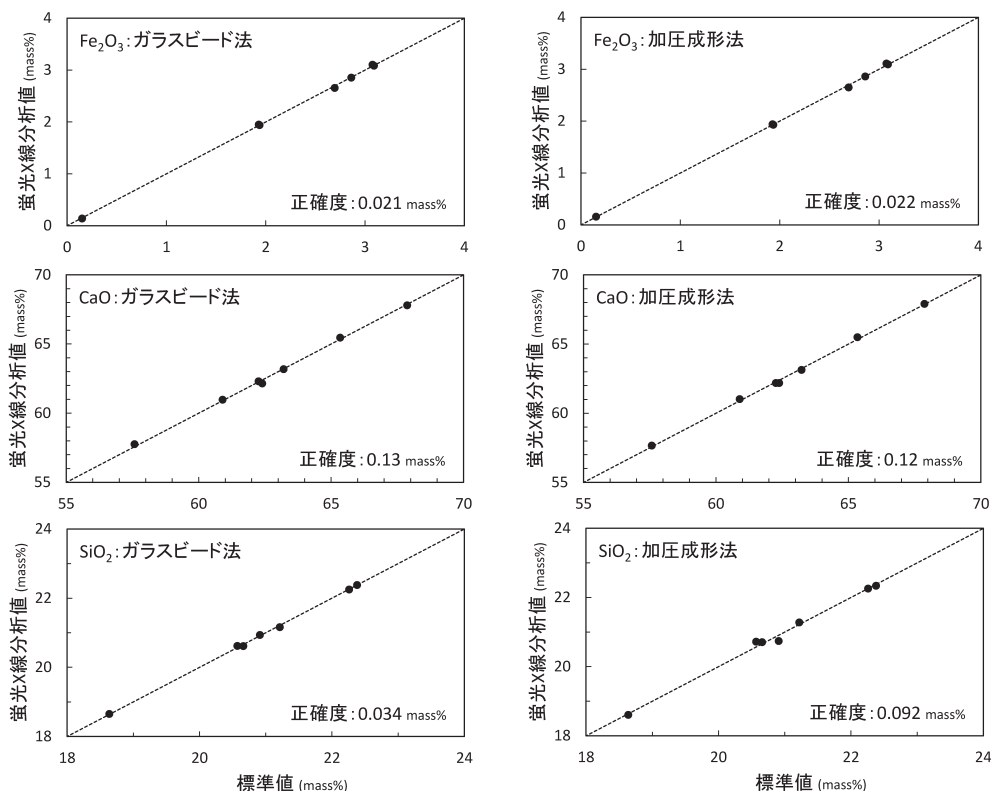


図3. セメント分析結果比較。

量線用標準値は強熱減量分を除いて再計算した値を使用した。

加圧成形試料はタングステンカーバイト粉砕容器で粉砕を行った。粉砕の際にはn-ヘキサンを粉砕助剤として加えている(湿式粉砕)。粉砕後はよく乾燥し、アルミニウムリングを用いて150 kNで加圧成形した<sup>(8)</sup>。7点の検量線用ペレットを作成し、ZSX Primus IVを使用して検量線を作成した。共存元素補正には理論マトリックス補正を適用している。

比較評価は検量線試料のうちポルトランドセメント試料7点を用いた。各方法による分析結果から求めた正確度を表5に示す。検量線正確度は表6に示した。なお、ガラスビード法による分析結果は、比較のためX線分析値に強熱減量分を戻す再計算を行ったものを使用した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ については各分析結果をプロットし図3に示した。

セメントは原子番号がP以下の軽元素についてはガラスビード法のほうがよい傾向が認められる。Pより重い元素ではほぼ同等で加圧成形法とガラスビード法で鉄鉱石や珪酸塩岩石のような差はない。

## 5. 分析結果について

鉄鉱石と岩石はガラスビード法と加圧成形法とで差が認められた。これに対しセメントでは一部軽元素を除きほとんど差がなかった。試料品種によるこのような結果の差異に関して主要な要因を鉱物効果に求める場合、次のように解釈できる。

セメント(ポルトランドセメント)は石灰石、粘土、珪石、鉄原料を焼成してカルシウム鉱物からなるクリンカーをつくり、ここに石膏を加えて製造する<sup>(9)</sup>。クリンカーを構成する主要鉱物は珪酸三カルシウム( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )、珪酸二カルシウム( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )、アルミン酸三カルシウム( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )、鉄アルミン酸四カルシウム( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の4鉱物であり、基本的にはこれら鉱物の量比の違いで特性の異なるセメントを得るが、どのセメントも7~8割ほどは珪酸三カルシウム+珪酸二カルシウムで占められている<sup>(9)</sup>。今回比較に使用したセメントはすべてポルトランドセメントであり、岩石や鉄鉱石と異なり鉱物組み合わせがほとんど同じで量比のバリエーションも小さいため、鉱物効果の影響が小さかったと考えることができる。

一方、岩石を構成する珪酸塩鉱物は多様な種類があり、鉱物グループは固溶体を形成して組成の変化も大きい。これら珪酸塩鉱物は岩石のタイプや全岩組成とともに鉱物組み合わせが変化し、鉱物効果の影響も著しい。鉄鉱石は岩石と比較して構成鉱物の種類は少ないが、鉱石タイプによって主成分の含鉄鉱物の種類が全く異なるため、加圧成形法の場合、基本的には同タイプの鉱石でなければ良好な検量線を得ることは難しい。

## 6. まとめ

同一試料についてガラスビード法による定量分析結果と加圧成型法による定量分析結果の比較を行った。その結果、岩石および鉄鉱石ではガラスビード法のほうが正確度がよいという結果が得られた。一方、セメントでは一部軽元素を除いて両方法での違いは認められなかった。ガラスビード法は鉱物効果・粒度効果の影響を解消することは事実であるが、今回の結果は粉末試料の試料調製方法として試料品種や元素によらず常にガラスビード法が分析精度の点で優れるというわけではないことを示している。

今回検討した3品種でもP、Si以降の軽元素については共通してガラスビード法が良好な結果を示しており、これら軽元素についてはガラスビード法による分析精度の優位性が期待できると考えられる。

## 参考文献

- (1) 河野久征：蛍光X線分析 基礎と応用, 株式会社リガク, (2011)。
- (2) 中井 泉編：蛍光X線分析の実際 第2版, 朝倉書店, (2016)。
- (3) Homma, H. Inoue, L. Oelofse and Y. Kataoka: *Adv. In X-ray Anal.*, **55** (2012), 242–251.
- (4) H. Homma, H. Inoue, T. Moriyama and Y. Yamada: AXAA-2017 Workshops, Conference and Exhibition, (2017)。
- (5) 本間 寿：リガクジャーナル, **48**, (2017) No. 1, 26–32.
- (6) 寺島 滋, 今井 登, 氏家真澄：分析化学, **44** (1995), 965–969.
- (7) XRF1046: Application Note, 株式会社リガク, (2013), 1–4.
- (8) XRF1045: Application Note, 株式会社リガク, (2013), 1–4.
- (9) セメントの常識, (社)セメント協会, (2014)。