

平成11年度に購入した蛍光X線分析装置を活用して化学分析の迅速化に取り組んだ。これまでの当センターの蛍光X線分析では主に粘土質系列の試料しか対応していなかったが、アルカリ成分が多い試料、鉄を多く含む試料、マグネシウムを多く含む試料およびジルコニアを含む試料など様々な標準試料を用意して、それぞれに検量線を作製した。それにより湿式分析では1週間以上掛かる試料の分析も蛍光X線分析では数日間で処理できるようになり、品質管理や原料評価に大きく役立てることができる。

1. はじめに

陶磁器製造において使用する原料は天然に産出するものが大半である。しかし、天然原料は産地やロットによって組成がばらつくことがある。組成が変化すると原料の特性が変わり、それが様々な欠陥として製品に現れる場合がある。そのため原料の化学分析は必要不可欠な評価項目である。さらに製品の品質管理の面でも化学分析は重要である。そこで当センターでも依頼試験として化学分析を受け付けている。しかし湿式分析など試料の溶液化が必要な分析法では分析に時間が掛かるので、原料や製品の分析評価をしていないところも見られる。そこで分析評価の認識を高めるために化学分析の迅速化を検討した。

2. 実験方法

2-1. 測定方法

化学分析の迅速な手法のひとつとして蛍光X線分析が挙げられる。蛍光X線分析での定量分析法としては検量線法やFP（ファンダメンタルパラメータ）法などがある。検量線法は予め化学分析値が分かっている標準試料群を準備してX線強度を測定し、それら既知試料のX線強

度と含有率の関係を検量線と呼ばれるグラフ（図1）にする。この検量線を利用して未知試料中の組成を知ることが出来る。未知試料中の

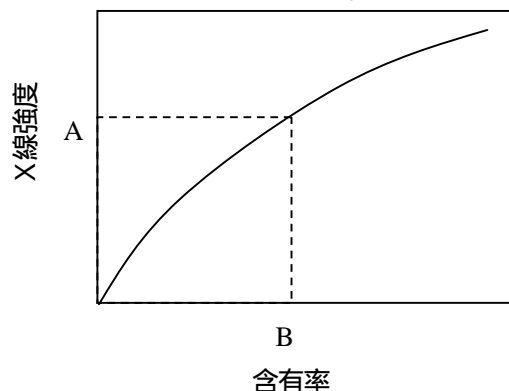


図1 検量線の例

測定元素のX線強度がAであれば、その測定元素の含有量はBとなる。FP法は検量線を用いずに全元素測定のX線強度から理論的に含有率を計算する方法である。標準試料を揃えるのが困難な特殊な試料の分析に適しているが、分析精度は検量線法に比べて一般的に劣るとされているため、今回は検量線法による迅速化に取り組んだ。

2-2. マトリックス効果について

測定する元素のX線強度は試料中に共存する

他の元素によって影響を受ける。図2にシリカ、マグネシアおよびジルコンをそれぞれ主成分とする試料群のアルミナの含有率とX線強度を示

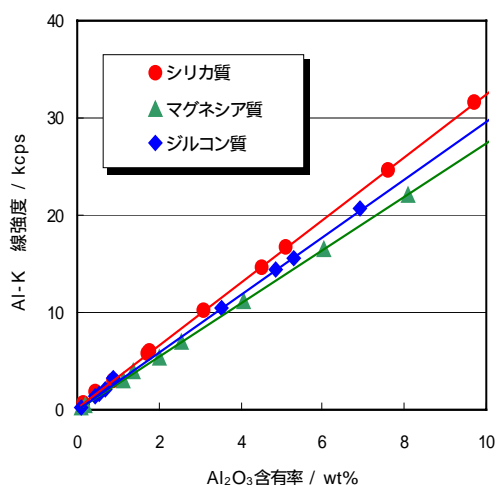


図2 共存元素がX線強度に与える影響（マトリックス効果）

す。同じ含有率でも共存する元素の種類や割合によってX線強度が異なる。これをマトリックス効果という。そのため検量線は含有率とX線強度の相関が認められる含有率範囲で作製しなければならない。

2-3 . 標準試料の選定

これまでの分析件数が多い試料、湿式分析での溶液化が難しい試料についてグループ化して検量線を作製することにした。石灰質系列の試料も分析件数が多いが溶液化が比較的容易なものと炭酸ガスなどの吸着による強熱後の試料の汚染が心配されるため今回は除外した。標準試料については常温保存で組成に変化がない安定したもので定量が入手可能という条件で選定した。蛍光X線分析用として耐火物技術協会が認証している試料と当センターで湿式分析により定量を行った試料とを用いた。

2-4 . 試料の前処理

粉体試料の測定用の成形法としてはブリケット法やガラスビード法がある。ブリケット法は単味若しくはバインダーを添加した試料を塩化ビニールリング中に充填して加圧成形する方法である。ガラスビード法は試料を融剤と混合したものを白金のつぼ中で溶融しガラス状に成形する方法である。試料の粒度や結晶構造なども測定X線強度に影響を与えるため、それらの要因を排除できるガラスビード法を用いた。融剤は測定元素を含まないものとして無水四ほう酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) を使用した。

2-5 . 測定条件

各測定元素のX線強度はハフニウムのみL線、それ以外の元素はK線のピークより求めた。X線管球の管電圧は50kV、管電流は50mAで行った。分光結晶はけい素とアルミニウムがPETを用い、鉄、チタン、カルシウム、カリウム、ジルコニウムおよびハフニウムがLiF、マグネシウムとナトリウムはTAPを用いた。

3 . 結果と考察

3-1 . アルミノ珪酸質試料の検量線

まず、分析実績の大半を占めるアルミノ珪酸塩を主成分とするシリカとアルミナの含有率が広範囲の検量線を作製した。測定元素はけい素 (Si)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、チタン (Ti)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、ナトリウム (Na)、カリウム (K) の8成分で含有率は全て酸化物換算で表示した。各成分の検量線を図3に示す。全体としては良い相関性が見られたが、一部の組成範囲でばらつきが大きいものが見られ、さらにけい素と鉄では直線性が得られなかったため、精度を上げるために表1の成分範囲で分割した。

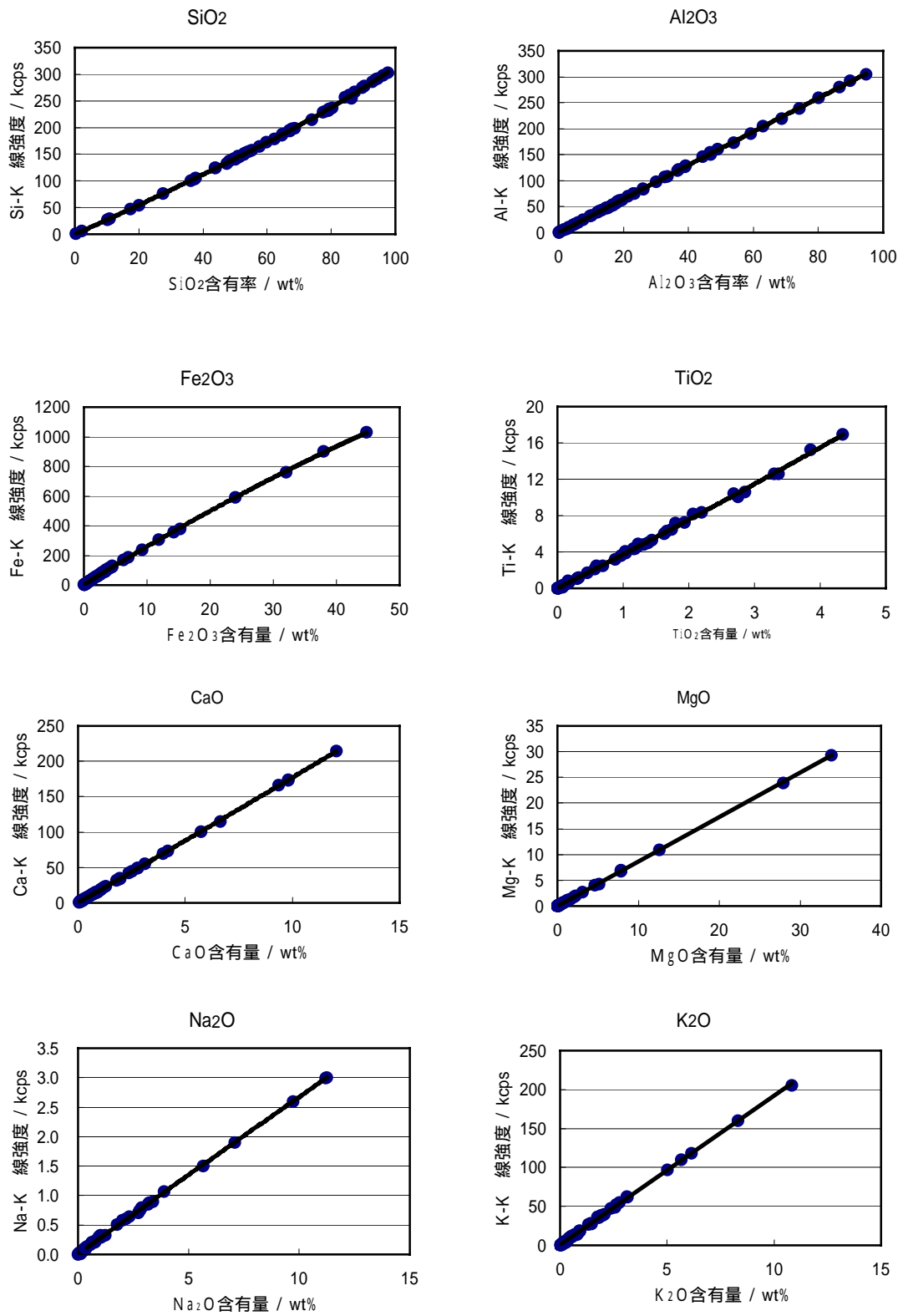


図3 アルミノ珪酸質試料群の検量線

表1 分割した各検量線の測定範囲

wt%	A	B	C	D	E
SiO ₂	84~99	0~45	35~90	45~80	40~85
Al ₂ O ₃	0~10	45~99	6~50	0~40	2~40
Fe ₂ O ₃	0~4	0~5	0~5	0~5	4~45
TiO ₂	0~1	0~5	0~4	0~4	0~5
CaO	0~4	0~2	0~3	0~3	0~13
MgO	0~1	0~1	0~3	7~35	0~8
Na ₂ O	0~1	0~2	0~12	0~4	0~4
K ₂ O	0~1	0~4	0~12	0~4	0~4

A: シリカを主成分とする試料群
 B: アルミナを主成分とする試料群
 C: 粘土・長石質試料群
 D: マグネシウムを多く含む試料群
 E: 鉄を多く含む試料群

その結果、よりばらつきが小さく、よい直線性を持つ検量線が得られた。

3-2. ジルコニア質試料の検量線

ジルコン (ZrSiO₄) などジルコニウムを多く含む試料は分析件数ではさほど多くないものの酸やアルカリに強く溶液化が容易ではない。そのため湿式分析法では分析に時間が掛かる。そこでジルコニア質試料の検量線も作製した。測定元素はアルミノ珪酸質試料の検量線で挙げた8元素にジルコニウム (Zr) とハフニウム (Hf) を加えた10元素とした。標準試料は耐火物技術協会の蛍光X線分析用耐火物標準物質系列のジルコン - ジルコニア質標準物質系列 (第1種) を用いた。各成分とも直線性のよい検量線が得られた。

4. まとめ

本研究で作製した検量線は陶土、長石、粘土および珪石などの主な陶磁器原料から高アルミナ、ジルコニアなどのファインセラミックス原料まで幅広い試料の分析に対応できる。これまで湿式分析で数週間要していた分析時間が2~

3日に短縮でき研究や企業の製品開発に多大な効果が期待される。



平成11年度技術指導支援設備費補助金を受け購入した蛍光X線分析装置
 (理学電機工業製: ZSX100e)