

蛍光X線分析法による粘土の定量分析

窯業室 照屋善義

1. まえがき

珪酸塩鉱物とりわけ窯業原料を蛍光X線分析法により化学組成を分析する方法は分析試料の調製法を中心に検討され多くの研究報告がある。試料調製の主な方法は粉末プレス法と熔融法に分類される。この二つの手法はいずれも長所と短所があり、分析試料の種類によって使い分けているようである。すなわち粉末法では各試料毎に固有のマトリックス効果の影響を受けるため各試料毎に鉱物組成あるいは化学組成の差異に応じた分析既知の標準試料を必要とすること、また粉碎による試料の粒度分布の影響を受けると同時に成形試料の表面状態が不均一になりやすく試料の保存性も悪い、その結果再現性のよい試料を得ることが困難であるなどの難点はあるが成形作業が簡便であり高価な装置を必要としないなどの利点がある。

熔融法は融剤を用いて試料をガラス化し粉末法の種々な欠点を解消するために試みられた方法であるがガラス化試料を作成するのに熟練を要すること、あるいはガラス化試料作製装置が高価であるなどの難点がある。

本研究では試料熔融装置を設置した機会にこの装置を用いてガラス円板試料を調製するときの成形性（または脱型性）と溶融剤の希釈率の違いによる蛍光X線分析法について検討し、今後の場内分析の指針とした。

2. 装 置

2・1 蛍光X線測定装置

使用した蛍光X線装置の概要は次のとおりである。

装 置：理学電機ガイガーフレックス

測定範囲：F～U

X線管球：Cr (2.7 kW)

管電圧、管電流：最高負荷60 kv、50 mA

分光結晶：LiF、EDDT、ADP、Ge、RAP、

検 出 器：S.C.、P.C.

試料室数：6

X線照射面：上面照射、32 mm φ

2・2 試料熔融装置

試料熔融装置の概要は次のとおりである。

装置名：理学/ビードサンプラー

高周波発振部：出力3 kW、周波数400 KHz、水冷式

ルツボ：白金合金製、基底34 mm φ、上部55 mm φ、高さ20.6 mm

試料冷却機構：コントローラー付

3. 標準試料

標準試料として地質調査所の地球化学的標準試料 (JG-1、JB-1)、窯業協会作成の標準粘土試料 (Y-C-1、Y-C-3) 近工連作成の標準粘土試料 (K-77-4) それに陶石 (TW-1) および雑粘土 (T-1、T-2) を用いた。各試料の化学組成を表-1 に示した。

表-1 蛍光 X 線標準試料と化学組成

試料No.	試料名	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	MnO %	Ig.Loss %
JG-1	Granodiorite	72.67	14.31	2.18	0.27	2.18	0.73	3.98	3.40	0.06	0.57
JB-1	Basalt	52.88	14.73	9.08	1.36	9.36	7.84	1.46	2.84	0.15	1.33
Y-C-1	窯協粘土-1	57.44	37.56	1.32	0.63	0.20	0.33	1.96	0.13	(0.02) ²	12.36
Y-C-3	"-3	52.72	42.36	0.74	0.11	1.92	0.33	0.46	0.98	(0.02) ²	12.66
K-77-4	近工連粘土-4	61.21	33.99	1.50	1.30	0.16	0.20	1.41	0.14	(0.01) ²	11.29
TW-1	陶石	77.65	17.41	0.06	0.35	0.02	0.03	1.30	0.18	—	3.09
A-1	雑粘土-1	70.50	15.83	3.82	0.59 ⁵	0.49 ⁶	0.73 ⁵	2.68 ¹	1.34 ³	—	4.28
A-61	雑粘土-61	66.97	17.33	4.68	0.66	0.54 ⁴	0.91 ⁰	2.69 ⁴	1.24 ⁵	—	5.24

標準試料の化学組成の範囲は SiO₂ 52.72 ~ 77.65%、Al₂O₃ 14.31 ~ 42.36%、Fe₂O₃ 0.06 ~ 9.08%、TiO₂ 0.11 ~ 1.36%、CaO 0.02 ~ 9.36%、MgO 0.03 ~ 7.84%、K₂O 0.46 ~ 3.98%、Na₂O 0.13 ~ 3.40%、Ig. Loss 0.57 ~ 12.66% である。

4. ガラス円板試料の調製法

4.1 試料の前処理

微粉碎した標準試料を 105℃ で乾燥し、そのなかから約 1g を精秤する。それを白金ルツボに入れ 1,000℃ の電気炉中で 1 時間仮焼し灼熱減量 (Ig. Loss) として処理する。固着する傾向のある仮焼試料は再び微粉碎し 110℃ で乾燥後実験に供した。

4.2 融剤と希釈率

融剤はメルク社製の無水ホウ酸リチウム (特級) Li₂B₂O₇ を用いた。希釈率は表-2 に示すように仮焼標準試料に対し Li₂B₂O₇ をそれぞれ 10 倍、7 倍、4 倍量添加し熔融ガラス試料とした。

表-2 希釈率と試料・融剤量

希釈率	試料重量	融剤量	合計量
11 倍	0.3000 (g)	3.000 (g)	3.3000 (g)
8 倍	0.6000 (g)	4.000 + La ₂ O ₃ 0.200 (g)	4.8000 (g)
5 倍	0.8000 (g)	3.2 (g)	4.000 (g)

4・3 成形性（または脱型性）の検討

無水ホウ酸リチウムを融剤とし白金合金皿を用いてガラス円板試料を作成する場合、ガラス円板試料中に気泡が残存したり成形用白金合金皿壁に溶融物が油滴状に付着する傾向がある。特に油滴溶融物が残存し成形皿周縁が清浄でないとき溶融試料の脱型性が悪くなる。試料の溶融過程で気泡を消去する方法は白金線を用いるか白金 tong で試料皿を持ち回転させるなどして脱泡することができるが完全に消去することは困難である。これらの欠点を解消するためにヨウ化リチウム ($\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の飽和溶液をはく離剤として使用したところ、ガラス円板試料中の脱泡と成形皿からの脱型性が容易になり、はく離効果の大きいことがわかった。

4・4 ビードサンプラーによるガラス円板試料調製の実際

ビードサンプラーによりガラス円板試料を作成するときの操作フローチャートを図-1に示した。

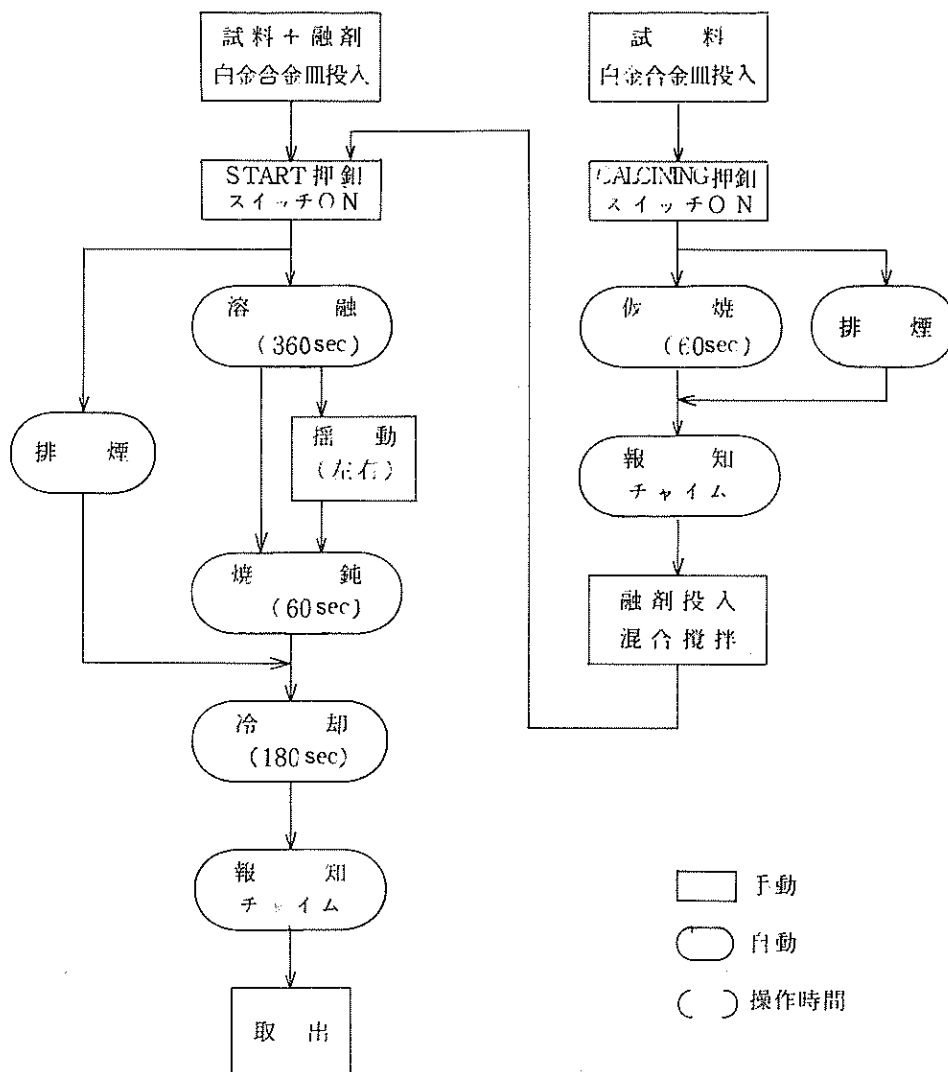


図-1 操作フローチャート

(1) 先ず白金ルツボを用いて表-2に示す試料重量を計り取る。それに所定のホウ酸リチウムを追加秤量し、試料と融剤が均一となるまで攪拌混合する。

(2) この混合試料を白金合金成形用皿に移し試料が密充填とするために軽く皿底をたたいた後ビードサンプラーにセットし図-1に示す操作を行なう。操作にあたっては表-3に示すスライダックス表示と温度との関係を参考にしながらはじめのうちに低温域(1,040℃)で熔融する。試料皿中央部の試料が熔融し終えたころスライダックスで1,230℃まで昇温し試料を完全に熔融する。

表-3 スライダックス表示と温度との関係

スライダックス	プレート電流(mA)	グリッド電流(mA)	プレート電圧(KV)	温度(℃)
140	0.35	80	4.5	1,030
160	0.39	92	5.0	1,120
180	0.44	105	5.7	1,230
190	0.46	110	6.0	1,280

(3) 融液中には、気泡がありまた皿壁には油滴状の融液が付着しているのでその部分にヨウ化リチウム飽和溶液(ヨウ化リチウムは吸湿性が高いので使用しているうちに飽和溶液となる)を白金線を用いてかがし脱泡と試料融液を整える。その後も均一な融液となるようになおヨウ化リチウム液をかがし続ける。

(4) ビードサンプラーが自動的に冷却過程に移行すると試料は強化ガラス状態に固化し、白金合金皿からはく離する現象が見られる。その後完全な冷却を待って白金合金皿を取り出し机上の薬包紙の上で皿を逆にして軽くたたくと試料が簡単にとれる。この方法で調製した試料は気泡のない透明なガラス円板試料である。

5. 測定条件

4・4の操作をくり返し行ない同一試料、同一希釈率につき3個のガラス円板試料を作成し、蛍光X線測定に供した。測定はプログラムユニットを用いてオートで操作し、それぞれの試料についてくり返し3回連続的に測定した。測定条件を表-4に示す。

表-4 測定条件

成分	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂
X線管球	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
電圧-電流 (KV) (mA)	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40
結晶系	ADP	EDDT	EDDT	EDDT	EDDT	LiF	RAP	LiF
検出器	P. C.	P. C.	P. C.	P. C.	P. C.	S. C.	P. C.	S. C.
2θ (°)	136.77	142.77	108.10	50.32	44.87	57.55	54.25	86.18
計数時間(Sec)	100×3	40×3	40×3	10×3	10×3	20×3	100×3	20×3

6. 検量線

希釈率の違いガラス円板試料について各成分の含有率とX線強度 (CPS) との関係を図-2 から図-9 に示した。

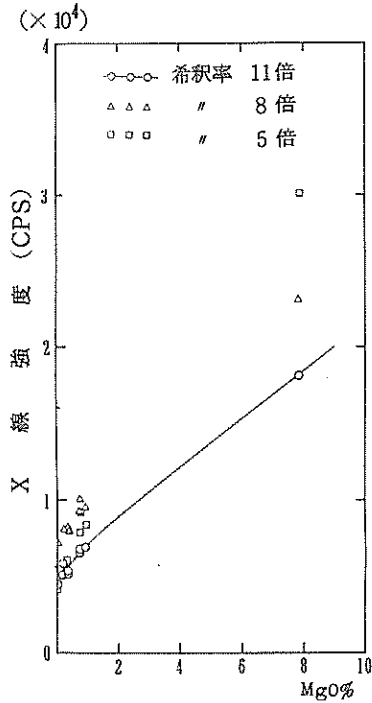


図-2 MgO 検量線

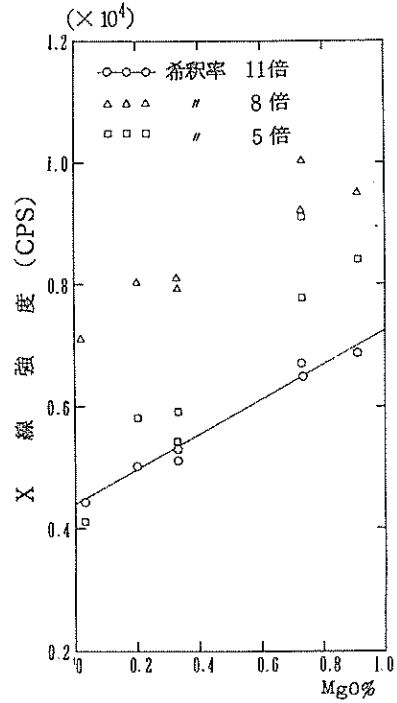


図-2* MgO 検量線

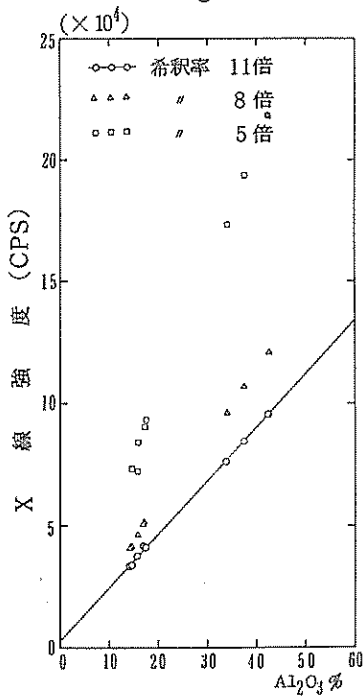


図-3 Al_2O_3 検量線

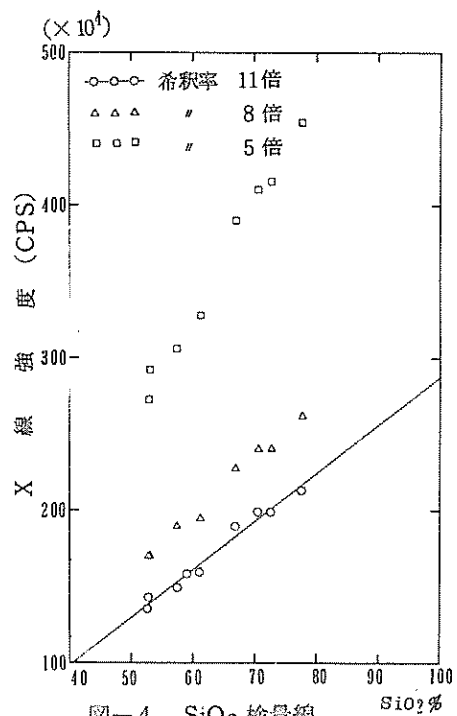


図-4 SiO_2 検量線

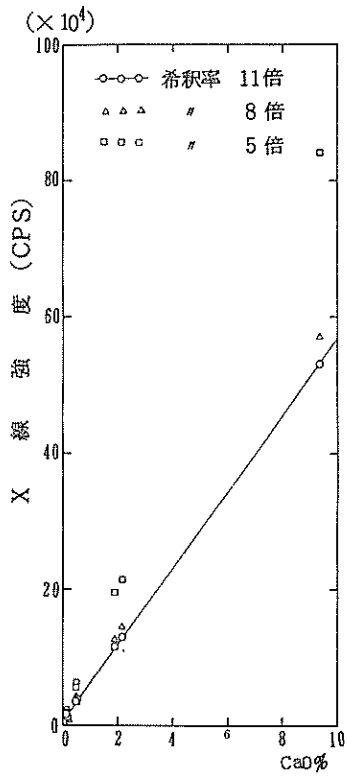


图-5 CaO 檢量線

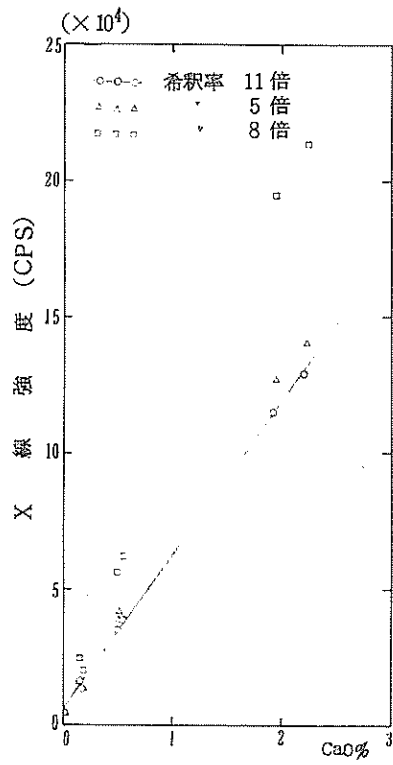


图-5* CaO 檢量線

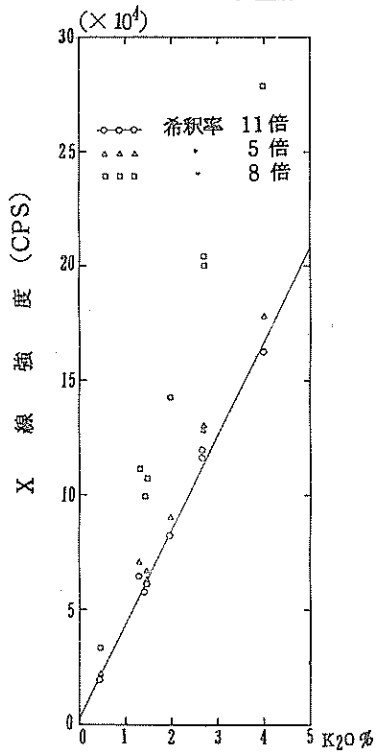


图-6 K₂O 檢量線

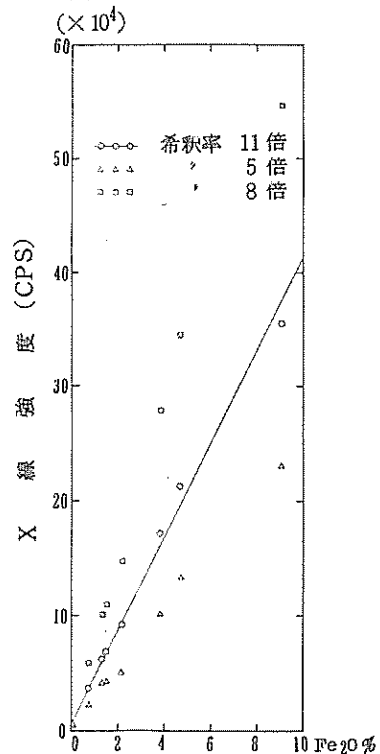


图-7 Fe₂O₃ 檢量線

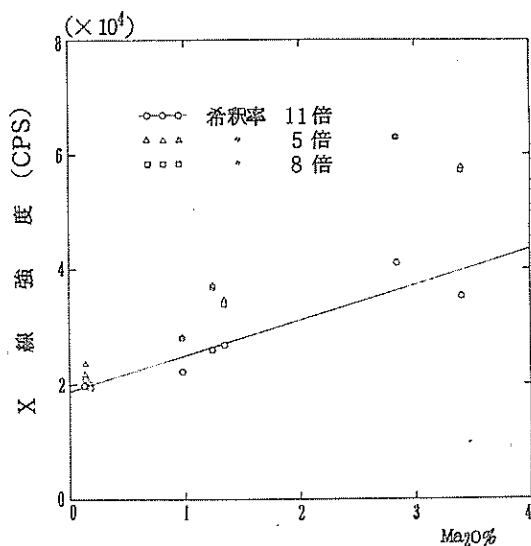


図-8 Na₂O検量線

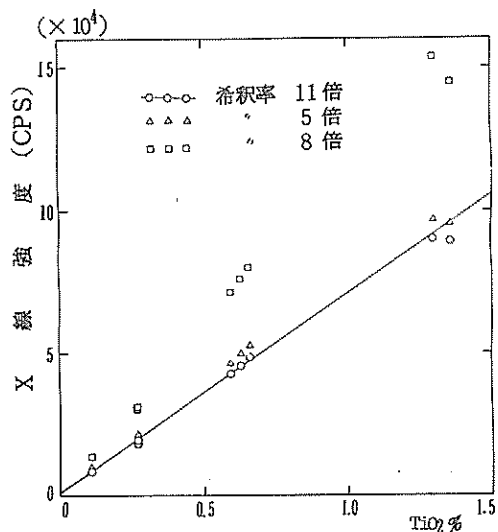


図-9 TiO₂検量線

MgOとNa₂Oは他の成分と比較してSN比が小さく、感度が悪くなっている。希釈率の違いによる各成分の検量線の回帰式とX線強度比から成分含有量を推定する式を表-5に示した。

表-5 各成分の検量線の回帰式

測定成分	検量線の回帰式	y からxを推定する式
MgO	$\hat{y}_{11} = 0.2621x + 0.7553$	$\hat{x}_{11} = 3.82\hat{y} - 2.88$
	$\hat{y}_8 = 0.2131x + 0.8274$	$\hat{x}_8 = 4.69\hat{y} - 3.88$
	$\hat{y}_5 = 0.1640x + 0.7729$	$\hat{x}_5 = 6.10\hat{y} - 4.71$
Al ₂ O ₃	$\hat{y}_{11} = 0.0524x + 0.0707$	$\hat{x}_{11} = 19.1\hat{y} - 1.35$
	$\hat{y}_8 = 0.0542x + 0.0363$	$\hat{x}_8 = 18.5\hat{y} - 0.67$
	$\hat{y}_5 = 0.0566x + 0.0099$	$\hat{x}_5 = 17.7\hat{y} - 0.18$
SiO ₂	$\hat{y}_{11} = 0.0199x - 0.1856$	$\hat{x}_{11} = 50.3\hat{y} + 9.33$
	$\hat{y}_8 = 0.0134x + 0.2027$	$\hat{x}_8 = 74.6\hat{y} - 15.13$
	$\hat{y}_5 = 0.0215x - 0.2827$	$\hat{x}_5 = 46.5\hat{y} + 13.15$
K ₂ O	$\hat{y}_{11} = 0.4968x + 0.0471$	$\hat{x}_{11} = 2.01\hat{y} - 0.09$
	$\hat{y}_8 = 0.4948x + 0.0512$	$\hat{x}_8 = 2.02\hat{y} - 0.10$
	$\hat{y}_5 = 0.4945x + 0.0514$	$\hat{x}_5 = 2.02\hat{y} - 0.10$
CaO	$\hat{y}_{11} = 0.4811x + 0.0547$	$\hat{x}_{11} = 2.08\hat{y} - 0.11$
	$\hat{y}_8 = 0.4761x + 0.0571$	$\hat{x}_8 = 2.10\hat{y} - 0.12$
	$\hat{y}_5 = 0.4707x + 0.0573$	$\hat{x}_5 = 2.12\hat{y} - 0.12$
Fe ₂ O ₃	$\hat{y}_{11} = 0.4247x + 0.1217$	$\hat{x}_{11} = 2.35\hat{y} - 0.29$
	$\hat{y}_8 = 0.4294x + 0.1145$	$\hat{x}_8 = 2.33\hat{y} - 0.27$
	$\hat{y}_5 = 0.4233x + 0.1258$	$\hat{x}_5 = 2.36\hat{y} - 0.30$
Na ₂ O	$\hat{y}_{11} = 0.2287x + 0.7093$	$\hat{x}_{11} = 4.37\hat{y} - 3.10$
	$\hat{y}_8 = 0.2066x + 0.7343$	$\hat{x}_8 = 4.84\hat{y} - 3.55$
	$\hat{y}_5 = 0.2525x + 0.6653$	$\hat{x}_5 = 3.96\hat{y} - 2.63$
TiO ₂	$\hat{y}_{11} = 1.3839x + 0.0416$	$\hat{x}_{11} = 0.72\hat{y} - 0.03$
	$\hat{y}_8 = 1.3411x + 0.0600$	$\hat{x}_8 = 0.75\hat{y} - 0.04$
	$\hat{y}_5 = 1.3539x + 0.0535$	$\hat{x}_5 = 0.74\hat{y} - 0.04$

\hat{y} : X線強度比 $\hat{y}_{11}, \hat{y}_8, \hat{y}_5$ はそれぞれ希釈率11倍、8倍、5倍における回帰式 $\hat{x}_{11}, \hat{x}_8, \hat{x}_5$ も同様な意味

\hat{x} : 成分含有量

各成分について

MgO：バックグラウンドが高く原点を通らない。バックグラウンドがLa₂O₃添加の8倍希釈率において極端に高くなっているのが特徴的であるが、いずれもほぼ直線性を示す。標準試料の化学成分が1.70%以下にかたよっているため図-2*は1.70%以下について拡大して示した。

Al₂O₃：いずれの希釈率においても原点付近を通り良好な直線となる。

SiO₂：SiO₂ 52～77%の範囲内においていずれもほぼ直接関係を示す。

K₂O：原点付近を通り良好な直線を示す。

CaO：ほぼ原点を通り良好な直線関係を示す。図-5*にはCaO成分2.70%以下の試料について拡大して示した。

Fe₂O₃：ほぼ原点を通り直線を示すが8倍希釈率のFeK_α線はLa₂O₃の吸収効果によりX線強度が低下している。

Na₂O：SN比が小さくいずれもバラツキが大きい。原点を通らない。

TiO₂：原点付近を通りいずれも直線性を示す。

同法により化学分析値既知の県内試料（石川粘土C）を分析した結果を表-6に示した。蛍光X線分析値と化学分析値の差はMgOとNa₂Oに見られるが、県内窯業原料の実用分析には充分耐え得るものと考えられる。

表-6 石川粘土(C)の化学分析値と蛍光X線分析値との比較

分析法	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	K ₂ O %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	TiO ₂ %	Ig·Loss %
化学分析値	0.93	17.68	64.47	3.61	0.01	5.92	0.60	0.90	5.05
蛍光X線分析値	1.29	17.71	63.92	3.39	tr.	5.22	1.66	0.92	5.05

7. まとめ

蛍光X線分析法を県内窯業原料の定量分析に適用するためガラス溶融法によって種々検討した結果つぎの結果を得ることができた。

(1) 希釈率の違いによるガラス円板試料はガラス溶融装置を用いてLiI·3H₂Oの飽和溶液をかかす程度で気泡のない透明なガラス化試料とすることができる。

(2) 希釈率の違いによる各化学成分の検量線はMgOとNa₂Oを除く成分ではほぼ原点を通り良好な直線関係を示している。県内原料への適用分析では検量線の回帰式から求めた結果はMgOとNa₂Oには多小の難点が認められるが、主成分を中心とした成分分析には本法の蛍光X線分析法は充分使用に耐え得るものと考えられる。

なお、希釈率の11倍法は地質調査所の大森らの方法、8倍法は名古屋工業試験所の金岡の方法、5倍法は常滑窯技センターの長谷川らの方法を参考にさせていただいた。また本研究にあたり標準試料を提供していただいたうえ、種々御指導下さった地調の大森氏、名工試の金岡氏、常滑窯技センターの長谷川氏らに対し感謝する。

参考文献

- (1) 大森貞子、大森江い(1976)岩石および鉱物中の主成分の蛍光X線分析法——第1報 ガラス円板作成について——地調月報、Vol、27、P 195～211
- (2) 大森貞子(1976)岩石および鉱物中の主成分の蛍光X線分析法——第2報 ガラス円板を使用した検量線法による定量分析——地調月報 Vol、27、P 425～442
- (3) 金岡繁人 蛍光X線による窯業原料の定量分析法、X線分析法講習会テキスト P 125～131
- (4) 長谷川龍三、横田文昭(1972) 蛍光X線法による粘土の分析法 第7回窯技担会議研究報告 P1～15
- (5) 長谷川龍三、山崎達夫(1976)、蛍光X線によるけい酸塩の化学分析(第2報)——熔融法におけるマトリックス補正——愛知県窯業技術センター報告 P29～34
- (6) 伊藤政己、山田義和、藤田直枝(1973)、窯業原料の蛍光X線分析法の研究、第8回窯技担会議研究報告 P1～10
- (7) リーブハウスキーファイファー、ウィンスロー・セマン—共著(柴田和秀、新井智也訳)(1964) X線分光分析法、理学電気図書出版社
- (8) 浅田栄一、貴家怒夫、大野勝美著 X線分析、基礎分析化学講座24、共立出版(株)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。