

窯業資源調査

—エネルギー分散型蛍光 X 線装置による迅速分析法の検討—

花城可英、新里美寿々、中村英二郎

沖縄県内では沖縄島北部、離島などにおいて窯業資源の未調査の地域がある。このため新規陶磁器原料の確保のため離島を含めて調査を行い、数多くの試料を収集評価することにより安定的に窯業原料を確保することが求められており、平成 18 年度から窯業資源調査を実施している。本年度は窯業資源調査を効率的に進めるためにエネルギー分散型蛍光 X 線装置による迅速分析法の検討を行った。

その結果エネルギー分散型蛍光 X 線測定装置による迅速分析法はこれまで行ってきた ICP 分析法より精度は落ちるが、分析時間の短縮が可能であり、資源調査用の手法として有効であることがわかった。この分析方法を用いることに今後の資源調査の効率化が期待される。

1 緒言

沖縄県は琉球列島の島々からなり、亜熱帯気候に属し、鉄分を多く含む特有な赤土が大半を占めている。

沖縄本島内の陶器原料は、地質的にみて均質な原料が賦存していないため、量的にも質的にも安定した原料の確保ができない状況である。また各種開発、自然保護などのために陶磁器原料の採掘が困難になっている。そのため、壺屋焼陶器事業協同組合製土工場においては、複数の原料を経験と勘によりブレンドして坏土を生産しており、品質の安定化に苦心している状況にある。

沖縄県内では沖縄島北部、離島などにおいて窯業資源の未調査の地域があり、新規陶磁器原料の確保のため離島を含めて調査を行い、安定的に窯業原料を確保する必要がある。

このため頻繁に資源調査を行い、数多くの窯業原料を迅速に評価する必要がある。しかしながら重要な評価手段の一つである化学分析はかなりの時間を要してしまい、多くの試料を評価することが困難である。

そこで今回重要な評価項目である化学分析を迅速に行うため、これまで行ってきた ICP による化学分析法とエネルギー分散型蛍光 X 線装置による迅速分析法の比較検討を行ったので、報告する。

2 実験方法

2-1 試料

標準試料として独立行政法人産業技術総合研究所 岩石標準試料¹⁾ (以下標準試料) とこれまで沖縄県内で採取保存していた粘土試料を風乾後、メノウ乳鉢で粉碎し、110℃で1昼夜乾燥して試料とした。

2-2 ICP法

カオリン質、有機物の多い試料については Ig.Loss 測定後の試料をその他は生試料をフッ酸を用いて分解し、溶液として Perkin Elmer 製 ICP 装置 Optima 4300DV を用いて分析した^{2),3)}。なお試料の化学組成に近いいくつかのタイプの標準試料を用いて検量線を作成した。また標準液は5段階ほどの濃度に調整した。試料溶液の調製方法を図1に示す。なお分析値は JIS R2212 耐火物製品の化学分析方法⁴⁾に準じ2回ないし、4回測定し、許容差の範囲にある分析結果を採用した。

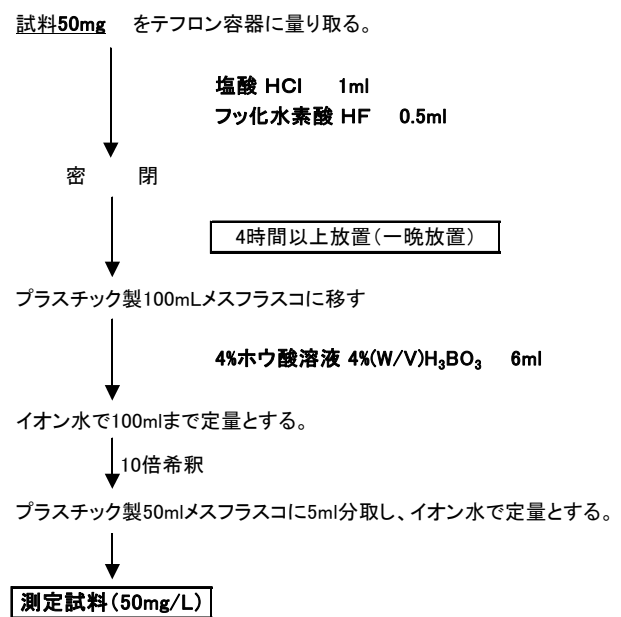


図1 ICP分析に用いる試料溶液調製方法

2-3 蛍光X線法

生試料を粉碎し、アルミリングを用いてプレス成形して測定試料とした。成形しにくい試料はポリスリレン系バインダー 10 %を加え、メノウ乳鉢で攪拌混合した後成形した。そして株式会社リガク製エネルギー分散型蛍光 X 線装置 SPECTRO XEPOS を用いて分析を行った。

測定結果は標準試料を用いた検量線法及びファンダメンタルパラメータ法 (FP法) により、化学組成を計算して求めた。なお JIS R2216 耐火物製品の X 線分析方法⁵⁾に準じ、許容差の検定を行った。

測定試料の成形方法を図 2 に示す。

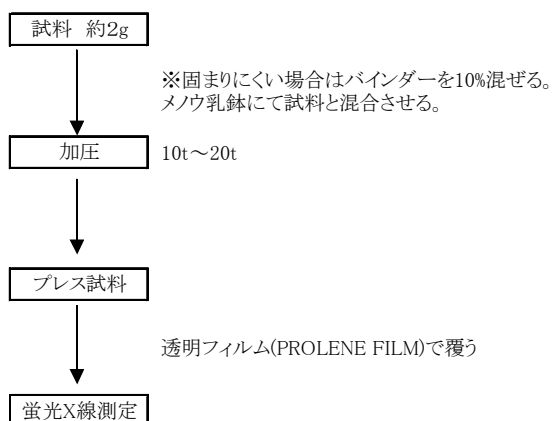


図 2 蛍光X線分析用プレス試料作成方法

3 実験結果と考察

標準試料の ICP 法による化学分析結果とエネルギー分散型蛍光 X 線分析法 (以下蛍光 X 線分析法) の検量線法と FP 法の計算結果及び標準試料の標準値を表 1 に示す。

また沖縄島等で採取保存していた試料の分析結果を表 2 に示す。

表 1 標準試料の分析結果

試料名		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	Ig.loss	Total
JA-3	ICP法	64.7	16.5	6.51	0.71	6.90	4.05	2.84	1.36	0.10	0.07	103.7
	蛍光X線 検量線法	60.0	15.3	6.62	0.73	6.31	2.22	3.10	1.38	0.11	0.07	95.8
	蛍光X線 FP法	62.6	14.6	6.50	0.67	6.87	2.56	2.93	1.55	0.11	0.07	98.5
	標準値	62.27	15.56	6.60	0.70	6.24	3.72	3.19	1.41	0.104	0.07	99.86
JF-2	ICP法	73.9	20.5	0.08	0.01	0.1	0.0	2.33	14.15	0.0	0.40	111.5
	蛍光X線 検量線法	67.3	18.9	0.0	0.0	0.1	0.02	2.08	12.74	0.0	0.40	101.5
	蛍光X線 FP法	65.9	16.5	0.07	0.02	0.09	0.02	1.65	14.22	0.0	0.40	98.8
	標準値	65.30	18.52	0.06	0.005	0.09	0.004	2.39	12.94	0.001	0.40	99.71
JG-2	ICP法	77.7	12.4	0.97	0.04	0.70	0.04	3.36	4.71	0.0	0.34	100.2
	蛍光X線 検量線法	76.5	12.9	1.04	0.04	0.67	0.02	3.67	4.82	0.02	0.34	100.1
	蛍光X線 FP法	76.8	11.1	1.00	0.05	0.74	0.02	3.33	5.45	0.02	0.34	98.8
	標準値	76.83	12.47	0.97	0.044	0.70	0.037	3.54	4.71	0.016	0.34	99.66
JG-3	ICP法	69.3	15.6	4.04	0.53	3.70	1.73	3.89	2.84	0.10	0.80	102.5
	蛍光X線 検量線法	65.0	15.1	3.59	0.56	3.65	2.19	3.81	2.75	0.08	0.80	97.6
	蛍光X線 FP法	66.6	13.9	3.61	0.48	3.99	2.42	3.60	3.03	0.07	0.80	98.5
	標準値	67.29	15.48	3.69	0.48	3.69	1.79	3.96	2.64	0.071	0.80	99.89
JGb-1	ICP法	44.0	17.3	14.90	1.60	12.00	7.74	0.09	0.26	0.10	0.72	98.7
	蛍光X線 検量線法	43.1	15.9	14.80	1.58	12.47	7.16	1.23	0.17	0.19	0.72	97.4
	蛍光X線 FP法	43.0	16.1	14.64	1.53	12.79	8.09	0.83	0.24	0.19	0.72	98.1
	標準値	43.66	17.49	15.06	1.60	11.9	7.85	1.20	0.24	0.189	0.72	99.91
JH-1	ICP法	46.6	5.3	9.82	0.64	13.70	15.70	0.61	0.5	0.20	1.96	95.0
	蛍光X線 検量線法	47.5	5.7	8.80	0.65	14.86	16.61	0.89	0.53	0.19	1.96	97.7
	蛍光X線 FP法	46.6	4.8	10.03	0.66	15.36	17.67	0.57	0.56	0.18	1.96	98.4
	標準値	48.18	5.66	10.27	0.67	15.02	16.73	0.71	0.53	0.19	1.96	99.92

ICP 法は試料によってはフッ酸による分解操作において残酸がみられる場合があり、分析値にばらつきが生じる場合あった。しかしながら分析結果は標準値と大幅な違いはほとんどなかった。

これに対し、予想通り蛍光 X 線分析法は若干精度が落ちる傾向が見られたが、分析値の許容差に問題はみられなかった。

アルミナ分の標準試料標準値と蛍光 X 線分析法のそれぞれの分析値の関係を図 3 に示す。

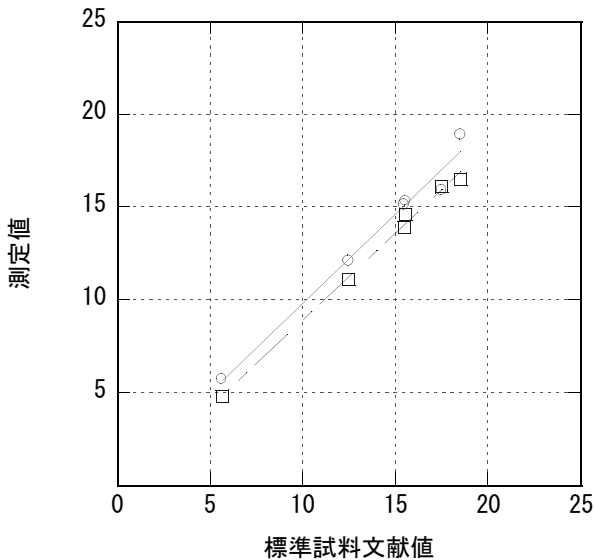


図 3 標準値と蛍光X線測定結果 (Al₂O₃)

図に示したアルミナ分その他、ナトリウム分も FP 法を

用いた場合若干低い値を示し、検量線法の方が標準値に近い値になっている。

カリウム分の標準試料標準値と蛍光 X 線分析法のそれぞれの分析値の関係を図 4 に示す。

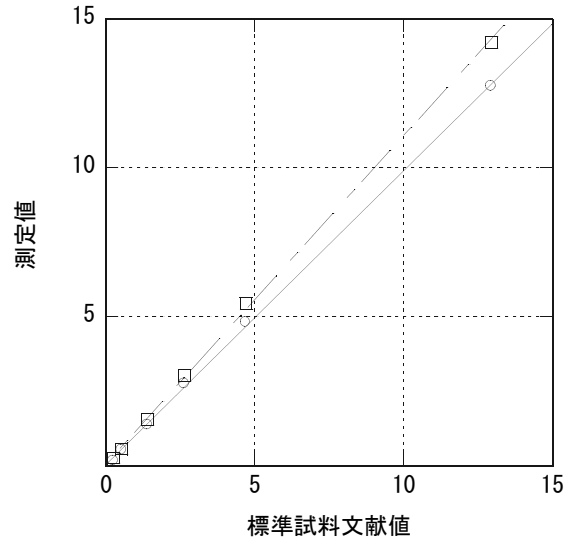


図 4 標準値と蛍光X線測定結果 (K₂O)

図に示したカリウム分その他、カルシウム分、マグネシウム分は FP 法を用いた場合若干高い値を示し、検量線法の方が標準値に近い値を示している。

次にこれまで沖縄県内で採取した試料を ICP 法、蛍光 X 線分析法によって分析した結果を表 2 に示す。

表 2 沖縄採取試料の分析結果

試料名		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	Ig.loss	Total
伊芸赤色	ICP法	63.2	20.7	3.79	0.26	0.24	0.58	0.0	2.97	0.01	6.11	97.9
	蛍光X線 検量線法	58.7	22.4	5.60	1.01	0.03	0.69	0.12	3.20	0.02	6.11	97.9
	蛍光X線 FP法	62.1	21.1	3.98	0.84	0.01	0.85	0.10	3.68	0.02	6.11	98.8
喜瀬粘土	ICP法	71.8	19.6	0.92	0.14	0.29	0.37	0.04	2.11	0.0	5.79	101.0
	蛍光X線 検量線法	63.6	22.7	1.36	0.43	0.06	0.39	0.12	2.32	0.0	5.79	96.8
	蛍光X線 FP法	65.3	23.5	0.67	0.46	0.03	0.61	0.12	2.07	0.0	5.79	98.5
クチャ	ICP法	53.5	17.0	6.41	0.47	2.80	2.56	0.92	3.01	0.10	7.81	94.6
	蛍光X線 検量線法	53.0	16.9	7.24	0.98	2.82	2.67	0.93	3.33	0.12	7.81	95.8
	蛍光X線 FP法	55.8	16.5	6.98	0.88	3.17	2.99	0.52	3.73	0.11	7.81	98.4
大湿帯粘土	ICP法	66.8	18.3	4.80	0.21	1.41	0.65	0.07	3.08	0.0	5.66	101.0
	蛍光X線 検量線法	58.9	20.2	7.10	1.04	0.10	0.71	0.12	3.46	0.0	5.66	97.4
	蛍光X線 FP法	62.8	19.1	4.99	0.90	0.09	0.88	0.12	4.10	0.01	5.66	98.7
川平陶石	ICP法	78.1	15.5	0.75	0.05	0.40	0.06	0.32	4.62	0.01	3.40	103.2
	蛍光X線 検量線法	74.4	18.4	1.00	0.15	0.05	0.02	0.37	4.58	0.01	3.40	102.3
	蛍光X線 FP法	72.9	17.7	0.50	0.08	0.02	0.08	0.17	3.92	0.01	3.40	98.8

沖縄県内で採取した試料の分析結果をみると ICP 法と蛍光 X 線検量線法は鉄分、チタン分、カルシウム分を除くと近い値を示している。これに対し、FP 法はナトリウム分が若干低くなる傾向を示している。

エネルギー分散型蛍光 X 線装置による化学分析の前処理法は試料を単に乾燥、粉砕し、場合によってはバインダーを混ぜて、プレス成形すればよく、多量の試料があっても対応可能である。これに対し、ICP 分析法はフッ酸による溶解操作が必要で、高価なテフロン容器が必要となる。テフロン容器を必要量確保することは予算的に難しく、限られた容器を使い回すため多量の試料を溶解するためには日数を必要とする。

粘土試料は同じ地域でも採取場所により化学組成には違いがみられる。このため窯業資源調査において絞り込みを行う段階では多量の採取試料を評価するためその精度よりも処理時間を優先した方が望ましいと考える。そのためエネルギー分散型蛍光 X 線装置による化学分析法の分析精度を考慮し、窯業資源調査の化学分析法として活用していくべきと考える。資源調査用の手法として蛍光 X 線分析装置による化学分析は有効であると考えられる。

4 まとめ

窯業資源調査を効率的に進めるためにエネルギー分散型蛍光 X 線装置による迅速分析法の検討を行った。その結果以下の点が明らかとなった。

1. ICP 法は試料によっては分析値にばらつきが生じる場合あった。しかしながら分析結果は文献値に近い値を示した。これに対し、蛍光 X 線分析法は若干誤差を生じた。
2. 蛍光 X 線分析法 FP 法において Al_2O_3 、 Na_2O は標準値より低い値を示し、 K_2O 、 CaO 、 MgO は高い値を示した。これに対し、蛍光 X 線分析法検量線法は ICP 分析法に近い値を示した。
3. 蛍光 X 線分析法は単に試料を乾燥、粉砕し、プレス成形することにより、測定可能であり、分析精度は落ちるが、迅速分析法として数多くの試料を評価する窯業資源調査に有効である。

参考文献

- 1) <http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostand/welcomej.html>
- 2) ICP 発光分析(化学の領域増刊 127号) 1980
- 3) ICP 発光分析の基礎と応用
- 4) JIS R2212 耐火物の化学分析方法
- 5) JIS R2216 耐火物の蛍光 X 線分析方法

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。