

## F P法による窯業原料の高精度迅速分析方法\*

酒井 晃二\*\*、吉田 敏裕\*\*、橘 秀一\*\*

窯業原料の迅速な化学分析法として fundamental parameter (FP) 法を用いた蛍光X線分析法を検討した。湿式分析値既知試料からそれぞれのFPを求め、同種または異種の原料に適用させた。その結果、同一組成試料のFP法による分析値と湿式分析の値は良く一致した。FP法は同一試料の変化測定を高精度かつ迅速に行うのに非常に有用である。

キーワード：窯業原料、蛍光X線分析、化学分析

## The Accurate and Rapid Analysis of Raw Porcelane Materials by using X-ray Fluorescence Analysis with the Fundamental Parameter(FP) Correction Method

SAKAI Koji, YOSHIDA Toshihiro, TACHIBANA Syuichi

The accurate and Rapid chemical analysis of raw materials for porcelanes has been performed by X-ray fluorescence analysis with the fundamental parameter (FP) correction method. The FP was calculated from standard materials which were known chemical consists and applied for same and the other raw materials. The analytical results in same raw materials were good agreement with the value of chemical analysis with wet process. The FP-method was very adequate for the accurate and rapid analysis of the changing of same raw materials consists.

key words : raw porcelane materials, X-ray fluorescence analysis, chemical analysis

### 1 緒 言

粘土鉱物を窯業原料へ利用するためには、鉱物組成、化学成分等性状を的確に把握する必要がある。化学組成分析法は一般的に湿式分析法によるが長時間を要し、効率的でない。窯業製品製造ラインで原料配合、焼成等諸条件を追跡する場合、出来るだけ短時間で分析値を得る必要がある。

そこで、より正確により迅速な分析方法が望まれるが、現在のところ湿式分析法以上に基礎的な信頼を得ている方法は存在しない。一般に、蛍光X線分析により大まかな化学組成比を得ているものの、分析精度は検量線に用いる標準物質とマトリックス効果の補正計算に用いるモデルとに支配される<sup>1)</sup>。しかしながら、新規または未知原料には標準物質が存在しないことが多い。

そこで、標準物質には湿式分析値既知試料を、マトリ

ックス効果の補正にはファンダメンタルパラメーター(FP)法<sup>2) 3)</sup>を用いる蛍光X線分析方法について検討した。試料には、県内3事業所の湿式分析値既知試料を用いて蛍光X線分析法で得られた値との間にファンダメンタルパラメーターを求めた。また、その他の試料に適用させることも検討した。

### 2 実験方法

#### 2-1 試料

県内3事業所において現在使用されている坯土A、B、Cを使用した。

#### 2-2 分析方法

##### 2-2-1 湿式分析

J I S M 8852-1976 けい石分析方法に準拠した。

\* 県産資源の利用化事業に関する報告 (第2報)

\*\* 化学部

2-2-2 蛍光X線分析

試料調整：500 μ のふるいを全通させた坯土を 105 ~ 110 °C のオーブンで乾燥し、恒量に達したものをさらにめのう乳鉢で細粉した。これを事前焼成して鉱物的影響を除去し、プリケット法で供試試料を調整した。

使用装置：蛍光X線分析装置 理学 3270

2-3 fundamental parameter (FP) 法について

蛍光X線分析には湿式分析法などと比較して下記のような特徴<sup>2)</sup>がある。

(1) 利点

(a) 迅速分析

測定精度との関連はあるが、通常では1試料の1元素測定で10~100秒程度。

(b) 非破壊分析

測定による試料の変化が少なく反復測定が可能であり、測定結果の客観的再現性がある。

(c) 物質の状態によらない

試料の化学的な結合状態には無関係であり、固体、液体、結晶質、非晶質などの状態によらない。

(d) 試料調整が容易

(2) 欠点

(a) 絶対値分析不能

定量分析には標準試料を必要とする。

従来の蛍光X線における定量分析では、被検試料とマトリックスが類似した標準試料により、検量線を作成するという方法が用いられている。この場合、分析手順は次のようになる。

イ. 分析対象と同種の標準試料を準備。

ロ. 標準試料を測定し、得られたX線強度と含有率の相関から、検量線を回帰する。

ハ. 共存元素の含有範囲が広く、マトリックス補正を必要とする場合、より多くの標準試料からマトリックス補正定数を求める。

ニ. 未知試料を測定し、そのX線強度からイ~ハで求めた検量線定数、マトリックス補正定数を用いて含有率を算出する。

上記のように、従来の検量線法では標準試料の多少・良否が分析精度のキーポイントになっており、イ~ハの準備作業に多大な労力が必要であった。また、新規な素材や材料などには標準試料がない場合が多く、蛍光X線分析を適用する上での障害になっていた。

表1 試料Aの理論X線強度と実測X線強度

スペクトル	理論X線強度 Y	実測X線強度 X	装置感度更正値 Y/X
Si-Kα	52.3432	131.7500	0.39729E+000
Al-Kα	10.9942	1.8095	0.60758E+001
Fe-Kα	14.1570	81.0050	0.17477E+000
Ti-Kα	1.8121	3.8313	0.47296E+000
Mn-Kα	0.0594	0.6828	0.87037E-001
Ca-Kα	0.3050	3.4031	0.89633E-001
Mg-Kα	0.2106	0.4071	0.51723E+000
Na-Kα	0.0696	0.0432	0.16117E+001
K-Kα	2.3627	25.1300	0.94020E-001
P-Kα	0.0162	0.4023	0.40337E-001

表2 試料Bの理論X線強度と実測X線強度

スペクトル	理論X線強度 Y	実測X線強度 X	装置感度更正値 Y/X
Si-Kα	50.7147	55.2060	0.91864E+000
Al-Kα	11.8479	0.5082	0.23314E+002
Fe-Kα	13.3479	78.5790	0.17661E+000
Ti-Kα	1.8383	3.7099	0.49551E+000
Mn-Kα	0.0603	0.6082	0.99217E-001
Ca-Kα	0.2953	3.2518	0.90804E-001
Mg-Kα	0.1958	0.0779	0.25133E+000
Na-Kα	0.0652	0.0150	0.43441E+001
K-Kα	2.1776	19.8470	0.10972E+000
P-Kα	0.0219	0.3412	0.64046E-001

FP法は、質量吸収係数、蛍光収率、X線源のスペクトル分布などの物理定数 (fundamental parameter) を用いて、蛍光X線強度理論式より理論X線強度を求め、測定X線強度との対比を行って含有率を算出する方法である<sup>3) 4)</sup>。

3 結果と考察

3-1 理論X線強度と測定X線強度

表1から表3に試料AからCのFP法によって得られた理論X線強度と測定X線強度を示す。

理論X線強度と測定X線強度の比から各元素における装置感度更正値 (質量吸収係数、蛍光収率、X線源のスペ

F P 法による窯業原料の高精度迅速分析方法

表3 試料Cの理論X線強度と実測X線強度

スペクトル	理論X線強度 Y	実測X線強度 X	装置感度修正値 Y/X
Si-Kα	53.0526	167.8700	0.31603E+000
Al-Kα	10.8911	2.7437	0.39695E+001
Fe-Kα	13.1741	67.9480	0.19388E+000
Ti-Kα	1.6070	3.3683	0.47708E+000
Mn-Kα	0.1191	0.6049	0.19691E+000
Ca-Kα	0.2630	2.9037	0.90589E-001
Mg-Kα	0.1858	0.7593	0.2447E+000
Na-Kα	0.0785	0.1264	0.62074E+000
K-Kα	2.3590	24.9290	0.94627E-001
P-Kα	0.0108	0.3552	0.30420E-001

表5 試料B分析結果

成分	通常 蛍光X線分析	F P 法 蛍光X線分析	湿式分析法
SiO <sub>2</sub>	46.0	74.00	74.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.00	19.52	19.47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.0	1.80	1.80
TiO <sub>2</sub>	6.90	0.75	0.76
MnO	0.095	0.01	0.01
CaO	1.90	0.22	0.23
MgO	-	0.56	0.57
Na <sub>2</sub> O	-	0.49	0.49
K <sub>2</sub> O	13.0	2.55	2.55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.088	0.04	0.04
OTHERs	2.364	-	-
計	100.347	99.94	99.99

表4 試料Aの分析結果

成分	通常 蛍光X線分析	F P 法 蛍光X線分析	湿式分析法
SiO <sub>2</sub>	63.0	74.91	74.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.0	18.19	18.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.60	1.94	1.92
TiO <sub>2</sub>	3.00	0.77	0.75
MnO	0.039	0.01	0.01
CaO	0.96	0.24	0.23
MgO	0.23	0.62	0.62
Na <sub>2</sub> O	-	0.51	0.53
K <sub>2</sub> O	8.20	2.78	2.77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.045	0.03	0.03
OTHERs	0.822	-	-
計	99.896	100.00	99.99

表6 試料Cの分析結果

成分	通常 蛍光X線分析	F P 法 蛍光X線分析	湿式分析法
SiO <sub>2</sub>	47.0	75.52	75.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.10	17.79	17.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.0	1.80	1.78
TiO <sub>2</sub>	6.20	0.68	0.67
MnO	0.10	0.02	0.02
CaO	1.70	0.20	0.20
MgO	0.048	0.56	0.54
Na <sub>2</sub> O	-	0.60	0.59
K <sub>2</sub> O	14.0	2.79	2.77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.044	0.02	0.02
OTHERs	2.514	-	-
計	99.706	99.98	99.99

クトル分布などの物理定数の複合値) が得られた。これは、各試料における固有データとして登録され、定量分析計算に用いられる。

### 3-2 通常蛍光X線分析とF P法の比較

表4から表6に各試料の通常蛍光X線分析値とF P法による値を示す。それぞれの湿式分析値との比較から、F P法によるものがより高精度の分析値が得られること

が分かる。通常法においては、選択した元素以外の定量も行ってしまうため全く未知のサンプルを測定する場合には有効であるが、一定元素群を定期的に測定するルーティンワークには不向きである。

もちろん、F P法によって得られた値は絶対値ではな

表7 FP法分析結果

成分	湿式分析法	FP法		
		FP-A	FP-B	FP-C
SiO <sub>2</sub>	74.97	74.91 (-0.06)	70.90 (-4.07)	75.64 (+0.67)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.16	18.19 (+0.03)	25.34 (+7.18)	15.83 (-2.33)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.92	1.94 (+0.02)	0.69 (-1.23)	2.73 (+0.81)
TiO <sub>2</sub>	0.75	0.77 (+0.02)	0.29 (-0.46)	1.04 (+0.29)
MnO	0.01	0.01 (0)	0.00 (-0.01)	0.03 (+0.02)
CaO	0.23	0.24 (+0.01)	0.09 (-0.14)	0.31 (+0.08)
MgO	0.62	0.62 (0)	1.00 (+0.38)	0.40 (-0.22)
Na <sub>2</sub> O	0.53	0.51 (-0.02)	0.45 (-0.08)	0.27 (-0.26)
K <sub>2</sub> O	2.77	2.78 (+0.01)	1.22 (-1.55)	3.71 (+0.94)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.03 (0)	0.02 (-0.01)	0.03 (0)
計	100	100	100	100

いため、標準試料との比較にのみ有効である。

### 3-3 装置感度更正值の他試料への応用

化学組成比の異なる標準試料で作成した装置感度更正值が他の試料に応用できれば、ただ1つの標準試料によって数多くの試料の定量が行えることになり、新規な材料の開発や未知成分の化学組成分析に有効である。そ

こで試料Aに対して試料B、試料Cで作成した装置感度更正值(それぞれFP-B、FP-C)を応用した例を表7に示す。表7より通常蛍光X線分析よりは精度よく試料Aの値を再現していることがわかるがJIS規格を考慮した場合、分析値としての差違は大きい。しかしながら、分析元素群を規定しているため試料BまたはCを基準値とした比較値として用いることが可能である。

## 4 結 言

窯業原料を迅速に分析する方法として、蛍光X線分析装置によりFP法を用いた測定を行い、湿式分析法と比較検討した。その結果以下の結論が得られた。

- (1) 標準分析法である湿式分析値との分析精度は各元素とも2%以内であった。
- (2) FP法は同一試料の成分安定性を定期的に確認するのに有効である。
- (3) FP法は試料調整が容易でかつ高精度迅速分析法である。
- (4) 他の原料との比較には有効であるが絶対値は求まらない。

以上のように本法は今後広範囲の分析に応用できると思われる。

## 文 献

- 1) 多田格三:セラミックス,29(12),1102-1105(1994)
- 2) 大野勝美: X線分析の進歩:8,91(1977), 科学技術社
- 3) 佐藤幸一、郡宗幸、井出邦和、堀田宏、大河原春乃:分析化学,44(2),143-150(1995)
- 4) 「蛍光X線分析の手引」:7, 理学電機株式会社(1990)