

蛍光X線分析の精度に及ぼす原料種の影響

大光炉材(株) Dilip PANDEY, 松江 隆, 大庭康宏

Effect of Different Raw Materials on X-ray Fluorescence Analytical Accuracy

Dilip PANDEY, Takashi MATSUE and Yasuhiro OBA

1 緒言

化学分析の一種である蛍光X線(XRF)分析は、試料にX線を照射し、各元素特有の蛍光X線を測定することで、その波長から元素を同定し、強度から含有量を定量する手法である。XRFの主な定量法として、検量線法とファンダメンタルパラメーター(FP)法が挙げられる。本研究で用いたFP法は、蛍光X線の理論式に基づいて濃度を算出するもので、標準試料なしでの定量が可能であるが、検量線法に比べ精度がやや劣る傾向がある。試料調製法は分析精度に大きく影響し、ガラスピード法は成分が均質化され高精度が得られるが、粉末圧縮法は調製が容易な反面、密度のばらつきや粒子の空隙によりX線の吸収や散乱の影響を受けやすく、精度がやや低下する。本報では、原料種の違いがFP法によるXRF分析に与える影響を検討した。

2 実験方法

供試試料として、XRF分析結果に対する主鉱物相、微量元素量、原料ソースの違いや焼成工程の有無の影響を検討可能な原料を選定した。具体的には、ばん土頁岩85、ムルコア60、andalusiteの相当品入手し、試料名をボーキサイト、ムライト、およびandalusiteとした。参考までに、これらの原料の品質例¹⁾を表1に示す。

選定した3種の原料を用いてガラスピード試料と粉末圧縮試料を作製した。粉末圧縮試料は、原料をD₅₀が約10 μmとなるように粉碎した後、圧縮成形を行い、成形体とした。原料粉末については、X線回折(XRD)により鉱物相を同定し、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置(SEM-EDS)を用いて組織観察を行った。各試料の定量分析は、蛍光X線分析装置を用いてFP法により行った。

また、SiO₂値が15%になるように秤量した電融アルミナと珪石、および電融アルミナとムライトを混合・粉碎し、ガラスピード試料および粉末圧縮試料を作製した。これら

Table 1 Chemical composition of representative raw materials¹⁾

Chemical composition / mass%	Chinese bauxite 85	Mulcoa 60	Purusite Andalusite
L.O.I.	0.16	-	0.40
SiO ₂	6.50	35.80	38.9
Al ₂ O ₃	86.98	60.50	59.4
Fe ₂ O ₃	0.96	1.31	0.68
TiO ₂	4.40	2.25	0.15
CaO	0.12	0.04	0.10
MgO	0.05	0.05	0.10
K ₂ O	0.56	0.03	0.16
Na ₂ O	0.04	0.02	0.19

の試料についても、蛍光X線分析を行った。

3 結果

供試原料のXRD測定結果より、ボーキサイト原料はコランダム、ムライト、ルチル、チタン酸アルミからなる混合相であった。ムライト原料はムライトを主相とし、これに加えて少量のルチルとコランダムが検出された。andalusite原料からは、andalusiteおよび石英のピークが確認された。

表2に各試料のXRF分析結果を示す。表中の値は、主要な化学成分について、測定精度の高いガラスピード試料

Table 2 Differences in oxides content between powder compacted samples and glass bead samples obtained from XRF results

	Bauxite	Mullite	Andalusite
Al ₂ O ₃ / %	-6.09	-0.28	-1.65
SiO ₂ / %	+3.86	-0.36	+0.56
TiO ₂ / %	+0.84	+0.37	+0.25
Fe ₂ O ₃ / %	+0.33	+0.16	+0.20

を基準とし、粉末圧縮試料との各成分量の差を示している。この差が大きいほど、試料作製方法の影響が大きいことを意味し、正の値は粉末圧縮試料の成分値がガラスピード試料よりも高いことを示している。3種の原料を比較すると、ムライトおよびアンダルサイトでは、ガラスピード試料と粉末圧縮試料の成分値の差は小さかったが、ボーキサイトでは明らかに大きな差が認められた。ボーキサイトは3種の中で微量成分含有量が最も多いことから、微量成分の量またはその存在形態がXRF分析結果に影響を与えている可能性が考えられる。また、ムライトとアンダルサイトは主にアルミナ-シリカ質鉱物で構成されているのに対し、ボーキサイトはアルミナ質のコランダム相を主鉱物としているため、この主鉱物の違いも分析結果に影響を及ぼしている可能性がある。

表3に、アルミナ-珪石試料およびアルミナ-ムライト試料のXRF定量分析結果を示す。ここでは、表2と同様に、ガラスピード試料を基準とし、粉末圧縮試料との SiO_2 量の差分に基づいて比較を行った。その結果、いずれの試料においても、粉末圧縮試料の方が高い SiO_2 値を示した。特にアルミナ-珪石試料ではその差が顕著であり、ムライトに比べて珪石の方がXRF定量分析結果に与える影響が大きいことがわかった。また、ムライト試料やアンダルサイト試料との比較から、化学組成が同じであっても、複数の相から構成される試料の場合には、XRF定量分析結果に及ぼす影響が大きくなることが示唆された。

Table 3 Differences in SiO_2 content between powder compacted samples and glass bead samples obtained from XRF results

	Alumina - Quartz	Alumina - Mullite
$\text{SiO}_2 / \%$	+10.3	+2.92

4 考察

FP法によるXRF定量分析において、粉末圧縮試料を用

いてボーキサイトを測定した際に、定量精度の低下が確認された。そこで、この精度低下の要因について考察した。

この精度低下の要因として、マトリックス効果が考えられる。マトリックス効果には吸収効果と励起効果があるが、ボーキサイトの定量分析においては主に吸収効果が影響する。特にTiやFeなどの重元素がAlやSiのような軽元素のX線を吸収し、検出強度を低下させる。その結果、XRF定量分析では軽元素の含有率が過小評価され、重元素が過大に見積もられる傾向がある。コランダムを主成分とする試料では、粉末圧縮法で測定すると TiO_2 が多く、 Al_2O_3 が少なく出たことから、吸収効果が定量精度に影響していると考えられる。したがって、ボーキサイト試料におけるXRF分析の精度低下の主な要因は、主成分鉱物であるコランダム相が原子番号の小さい元素で構成されていることに加え、微量成分として原子番号の大きい TiO_2 や Fe_2O_3 を比較的多く含有している点にあると考えられる。さらに、組織観察の結果から、粉末圧縮試料では粒度のばらつきや試料内部の不均質性が存在し、これらの物理的特性も分析精度に影響を及ぼす根本的な要因と考えられる。

次に、石英を含む試料はムライトを含む試料よりもXRF定量精度が低いことが明らかとなった。これは鉱物相の密度差に起因すると考えられ、密度が大きいムライト中では $\text{Si-K}\alpha$ 線がより吸収され、Siの定量値が過小評価される。一方、密度が小さい石英では吸収が少なく、Siの定量値が過大になる傾向がある。このような密度による吸収の違いは、FP法による補正が難しく、鉱物構成によって SiO_2 の定量に誤差をもたらす要因となる。

文献

- 1) 耐火物技術協会：耐火物手帳改訂12版、耐火物技術協会（2015）pp.295-302.