

# 分析センターとしての展開 - 蛍光X線分析と湿式分析 -

## 1. はじめに

昨年10月、OCCでは、「湿式分析の充実を図り、分析センターとしての機能強化に努め」始めたことをご報告した。今回は、分析上の注意点及びこの間の進展状況についてご報告する。

## 2. 蛍光X線ガラスビード法 (XRF法)

耐火物の化学分析のほとんど（7～8割）はXRF法に依存し、残りが湿式分析である点で、XRF法の重要性に変わりはない。まず、XRF法に関する注意点を示し、XRF法の扱い方についてコメントしたい。

図1はある月のXRF法の分析内容を調べた図である。検量線法を用いて定量分析した割合が全体の約60%、FP法（ファンダメンタル・パラメーター法）を用いて半定量分析した割合が約40%であった。また、半定量分析の約75%（3/4）が耐火物の分析が占め、残り約25%（1/4）を原料分析が占めていた。実際は、検量線法がほとんどを占めて欲しいところである。原料分析が、その後の製品の成分割合の決定に影響することを考えると、原料分析は、すべて検量線法が望ましい。一方、耐火物の分析では、特に、使用後品などの未知試料の分析では、半定量のFP法を適用して成分と量の概要を把握することはやむを得ない。それで十分とする場合もある。しかし、できればその後の検量線法による分析も行うべきと考える。

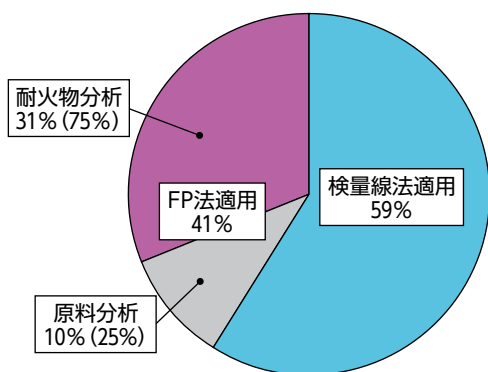


図1 蛍光X線分析法の定量分析と半定量分析

### 1) 検量線法とFP法との比較

実際の試料について、両方法による差がどの程度なのかを調べた。

ここで前提になるのは、検量線法を正とすることである。より正しい分析結果を得るためには、検量線法による定量分析が必須である。その根拠は、検量線が絶対法によって分析された標準物質から作成されていること、また、この方法がJIS規格になっていることである。したがって、検量線法を用いたXRF法が基準になる。

一方、FP法は含有率が分かれば、理論蛍光X線強度を計算できることを利用して、感度校正用試料と仮に設定した含有率から収束演算によって理論強度を算出し、含有率を真値に近づける方法である。精度を高めるためには、試料を原子レベルで均一にすること、含有成分がすべて検出されていることなど装置条件も含め、考慮すべきことがある。

表1は原料試料の分析結果である。同じガラスビード同じリガク製の波長分散走査型の蛍光X線装置 (ZSX Primus IV) を用いて分析した。

今回の分析については、次のことが言えそうだ。

- ・主成分が1つの場合は、概ね、両者の結果は合っている。しかし、高純度原料で規格値を問題にする場合は、わずかな差が受け入れ可否に影響するので注意が必要である。(表1のブラウンアルミナ、天然マグネサイト)
- ・主成分が2つの場合は、分析上の差が認められる。許容できる差の範囲かどうかは、当事者間の協議による。(表1のバン土頁岩、焦寶石)
- ・微量成分の差は、今回の分析では、ほとんどなく良好である。

以上から、XRF分析では、FP法を排除するのではなく、検量線法とうまく使い分けていくことを推奨したい。

### 2) 今後の展開

OCCでは、検量線法による分析件数を増やすために、現有の検量線の定量範囲を広げる検討を始めた。例えば、粘土質標準物質系列のCaOの分析範囲は現状は0.035～2.8%であるが、それを0.035～12.0%に拡張する。近々、常用できることを期待してもらいたい。

表1 実際の原料試料を用いて分析した結果

原料	ブラウンアルミナ			バン土頁岩			焦寶石			天然マグネサイト		
	検量線法	FP法	差	検量線法	FP法	差	検量線法	FP法	差	検量線法	FP法	差
SiO <sub>2</sub>	0.72	0.82	0.10	28.31	29.88	1.57	52.05	54.29	2.24	4.80	5.03	0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96.03	95.37	-0.66	62.23	60.71	-1.52	45.75	43.00	-2.75	0.87	0.82	-0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.15	-0.05	5.62	5.65	0.03	0.60	0.71	0.11	1.29	1.29	0.00
CaO	0.52	0.46	-0.06	0.14	0.17	0.03	0.07	0.08	0.01	2.87	3.08	0.21
MgO	0.26	0.22	-0.04	0.16	0.14	-0.02	0.12	0.12	0.00	89.98	89.33	-0.65
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.00	0.07	0.05	-0.02	0.04	0.02	-0.02	0.01	0.05	0.04
K <sub>2</sub> O	0.02	0.07	0.05	0.33	0.38	0.05	0.12	0.13	0.01	0.01	0.02	0.01
TiO <sub>2</sub>	2.28	2.54	0.26	2.58	2.57	-0.01	1.16	1.36	0.20	0.03	0.03	0.00
MnO	0.04	0.02	-0.02	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.01	0.01	0.12	0.12	0.00

### 3. XRF法以外の化学分析（湿式分析など）

湿式分析への展開を図って1年半になる。半年の準備期間を設け、正式には、昨年10月から、湿式分析の受注を開始した。この1年、多くの分析依頼を受け、潜在的な要求が多数あることが伺えた。依頼者数は延べ約60、報告した成分数は550以上（報告数550に対して、検量線作成、N数などを考慮すると溶液作成数は1000を超える）に上り、精力的に湿式分析を進めてきた。

湿式分析では、使用頻度の比較的高いICP装置、原子吸光光度計が用いられ、紫外可視分光光度計なども使用される。これらの使用状況を表2、3にまとめた。ICP装置では、Fe、Alの分析が非常に多い。Feの分析では分離鉄（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F-Fe、FeO）と

して分析され、Alは微量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び金属Alの分析が主である。メルマガで配信している湿式分析の事例紹介は、ご依頼の参考になるので（表4）、詳細はメルマガ（ホームページから登録可）を参照して頂きたい。また、湿式分析等の全体像は、図2が参考になる。各装置（方法）と分析元素との関連が分かるように以前掲載した図を修正している。

#### 今後の展開

OCCとしては、湿式分析を持続していくことが各位の期待に応えようと、人材育成に注力している。また、経験の少ない成分の分析は、意図的に取り組む必要があり、各位のご協力（試料提供など）をお願いする。

（副所長 内田 茂樹）

表2 ICP装置で分析した成分と件数

分析元素	分析数	分析元素	分析数
Fe	98	Mg	7
Al	92	Ca	6
Cu	60	P	5
Cr	58	Zn,Co,Ni	各3
Si	40	K,Zr,Y	各2
B	33	Ti,Sn,Ba	各2
Li	15		

表4 当財団が発行している分析関係のメルマガ一覧

発行No. (日付)	タイトル	概要	該当装置 (方法)
No.2 (21/11/12)	高純度原料中のNa,K不純物の分析	高純度原料中のNa, K分析は、蛍光X線ガラスビード法が不得意とする分析。湿式分析の原子吸光光度計法で高精度の結果を得て、原料受入れ可否を判断する。	原子吸光光度計
No.3 (21/12/10)	耐火物中の有害物質の高精度分析	・ロウ石原料中のAs, Pb, Cdの分析。 ・マグフロれんが中のCr <sup>6+</sup> の分析。	・原子吸光光度計 ・紫外可視分光光度計
No.4 (22/1/14)	耐火物中の鉄(Fe, FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )の分析	鉄は形態により耐火物への影響の仕方が異なるので、Fe, FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> に分けた分離鉄分析が必要になる。	ICP装置、紫外可視分光光度計、滴定法
No.6 (22/3/11)	Si分析。 塩酸可溶Al分析。	・耐火物、SiC原料中の少量の遊離Siの分析 ・金属シリコン原料では、全Siの分析を行うことがある。 ・金属Alと変性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> は塩酸可溶のAlとして分析される。	・水素発生—ガス容量法装置 ・重量法+ICP装置 ・ICP装置
No.7 (22/4/8)	使用後耐火物中の塩化物イオンの分析	新規に導入した装置の紹介を兼ねた、使用後耐火物中の塩化物イオンの分析	自動滴定装置（塩素分析）
No.9 (22/6/10)	ボロン(B)の分析	炭化ホウ素原料中の遊離ホウ素、酸化ホウ素などを分析し、炭化ホウ素の純度を推定する分析を紹介。	ICP装置
No.12 (22/8/12)	りん(P)の微量分析	微量範囲での蛍光X線ガラスビード法と湿式分析（紫外可視分光光度計法）との比較。	紫外可視分光光度計
No.13 (22/9/9)	炭化ケイ素原料の分析	種々の分析方法を適用して、SiC量、遊離炭素、遊離けい素、全鉄などを分析する。	炭素分析 水素発生—ガス容量法装置 紫外可視分光光度計

表3 原子吸光光度計で分析した成分と件数

分析元素	分析数	分析元素	分析数
Na	29	Pb	7
K	19	Cd	4
		As	3



図2 XRF法以外の化学分析の全体像