

蛍光X線法による粘土の分析方法

長谷川龍三 * 横田文昭 *

Application of X-ray Fluorescence
to Clay Analysis
by

Ryūzō HASEGAWA and Fumiaki YOKOTA

粘土の蛍光X線分析法で特に問題となる試料の前処理方法について検討。試作開発した黒鉛質鋳型と断熱れんが質徐冷容器を用いて、溶融法によるガラス円板試料を作製することに成功した。このガラス板を用い蛍光X線分析したところ、蛍光X線分析法特有のマトリックス効果による妨害が除去でき、良好な検量線が得られた。本法により、粘土中の SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O 等が、精密かつ容易に定量分析できる。

1. ま え が き

窯業原料の化学分析の必要性、意義等については、今更こと新しく論ずるまでもないが、窯業技術の最近の進歩は、使用原料の化学組成を苛酷なまでに迅速かつ正確に要求するようになった。また一方では、利用する資源が次第に広範囲に拡大されつつあり、量的に増加するばかりか、微量成分の挙動も重要視されるようになり質的にも変化している。それに伴ない組成分析の機器化の必要性はますます高まっている。このような状況下において、ここでは、蛍光X線法による粘土の分析方法について検討した。

最近蛍光X線分析装置の性能は著しく向上し、自動化が進み、手作業による熟練をあまり必要としないため、工程管理用として利用する企業は多くなってきている、しかし、精密分析に用いる場合は、前処理、特に測定用試料を調製する方法がキーポイントで、個々の研究者によりいろいろの方法が提案されているが、いずれも実用化の面で多くの問題があり、検討の余地を残している。

試料調製の可否はそのまま測定精度、作業性に結びつく。本報では、蛍光X線分析法における各種試料調製方法の問題点と精密分析に必要な溶融法によるガラス円板試料の作成方法および実測例について報告する。

2. 各種試料調製法の問題点

すべての測定がそうであるように、測定する前の試料調製（前処理）は可能な限り厳密かつ慎重に行う必要がある。特に蛍光X線分析の場合は、前処理さえ、

うまく行えば、分析操作はほぼ完了したと云っても過言ではない。このことは換言すると、それだけ試料調製のむずかしさを物語るものであり、分析試料、要求される分析精度などにより各種の方法が提唱される所以である。

2.1 粉末プレス法

これは最も単純な試料調製方法で、微粉碎した試料を型枠あるいは、試料成形用リング等につめ、成形圧2000~400 kg/cm²の圧力でペレット状に加圧成形したものをそのまま分析試料として用いる方法である。

この方法については、試料成形用の結合剤あるいは試料の粉末度等による測定精度、作業性の向上について論じられているが、いずれも粉末法固有の欠点の根本的な解消にはならない。つまり粉末法では、

- 1) 各試料毎に固有のマトリックスの影響をそのまま受ける。
- 2) そのため、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値既知の標準試料を必要とする。
- 3) にもかかわらず、成形試料の保存性が悪い。
- 4) 試料の粉末度は、粉碎条件を同一にしても一定にならない。
- 5) 成形試料の表面状態が不均一になる。
- 6) そのため、再現性のよい試料を得ることは困難である。

等の欠点があり、粘土質試料の精密分析用の試料調製方法としては、ほとんど実用性がない。

2.2 溶融法

粉末法に固有の上記の欠点を解消しようとして試みられたのがこの方法である。これは、試料に適当なフラックスを混合し、ルツボ内で加熱溶解する方法であ

り、マトリックス効果の除去に特に有効である。その結果として、分析値既知の標準試料を用いることなく試薬による合成標準試料の調整が可能などの利点もある。

ルツボ内の溶融々解物は、冷却後微粉砕してプレス成形して試料とする方法、あるいは再加熱する方法、溶融物をそのままガラス円板にして試料とする方法などが報告されている。

2. 2. 1 溶融物粉末プレス法

これはルツボ内の溶融々解物を冷却後、微粉砕して必要な形状にプレス成形して試料とする方法で、前述の粉末プレス法と類似の操作が入る。そのためプレス表面の不均一性は解消できず再現性も悪い。しかも溶融物は一般に少量しか得られないので、粉碎工程において、試料汚染(コンタミネーション)の危険性がある。

2. 2. 2 溶融ガラス円板法

これは、ルツボ内の溶融々解物をそのまま冷却してガラス円板として取り出す方法、あるいは融解物を鑄型に流し込んで測定に必要なガラス円板を作成する方法で、マトリックス効果の除去、でき上った試料の均質性など精密分析用として最も理想的な試料調整方法である。しかし、ガラス円板の作成方法については、いまだ確立された方法はなく、作業性の面などに問題が多い。また、市販されているガラス円板作製装置は数百万円もする非常に高価なものである。

3. ガラス円板試料の作製方法

次に筆者が試作検討し、現在実用しているガラス円板試料の作製方法について述べる。

3. 1 フラックス(融剤)の選定と混合比

3. 1. 1 フラックス………無水ほう酸リチウム

試料融解用フラックスとしては、ほとんどのアルカリ塩が使用可能である。いくつかの予備試験の結果、融解温度、溶融物の流動性、でき上ったガラス板の透明性、保存性などの点からほう酸リチウム単味を用いることにした。

試料は予め1000℃の酸化ふん囲気で仮焼してから用いるので、酸化剤は使用しない。フラックスとして炭酸リチウム、酸化ランタン……等の混合物を用いる例も報告されているが、フラックスの種類が増えれば、それだけ秤量回数が増し、誤差因子となるので、極力一種類にとどめるのがよい。その点、ほう酸リチウムは単独で十分多くの要求を満足してくれる。

3. 1. 2 試料フラックスの混合比(1:4)

試料とフラックスの混合比については、従来1:10ぐらいのものが一般化されている。しかし、フラック

ス量を増すことは、それだけ試料が希釈されることになり、分析感度は低下するため、安定したガラスを作るに必要な最少量がよい。そのためには、1:3位でも十分良好な結果を示す。しかし、試薬のアルミナ、シリカを用い、段階的に配合量を変えた合成標準試料による溶融試験を行ったところ、後述する溶融温度においては、アルミナ量が40%を越えると、溶融物の粘性が高くなり流し出しが困難になったり、一部難溶性の傾向を示す。また、シリカ量の多い試料では冷却中に結晶析出の恐れもあり、結局混合比は1:4に落ち着いた。

混合比を1:4にしておくと、すべての粘土に対して溶融可能になる。この混合比は、試料毎に変えることなく。常に一定にしておく方が将来未知試料を分析する時に役立つ。その意味において、広範囲の試料に適する混合比を合成試料により決定した。

3. 1. 3 混 合

精秤した試料とフラックスは均一になるよう混合する。この場合、フラックス粒子の周囲に試料粉末が付着するような混合方法がよい。そのためには、フラックスのほう酸リチウムは微粉末よりも顆粒の方がよく、試料は可能な限り微粉末の方がよい。この逆の粒度配合にしておくと、溶融過程の初期の段階において、試料集団のまわりを高粘性のガラスが取囲むような状態になり、一度このような状態になってしまうと、均一な溶融物を得ることはなかなか困難になる。

3. 2 溶 融

3. 2. 1 溶融容器………金-白金の合金ルツボ

溶融容器は、金(5%) - 白金(95%)の合金ルツボを用いると、溶融物の流し出しが容易であり、またルツボの底部の大きさを、必要とするガラス円板と同一寸法にしておくと、溶融物をそのままルツボ中で放冷して、ガラス円板を容易に取り出せるなどの利点がある。しかし、溶融物を鑄型(後述)に流し込む方法では、必ずしも合金ルツボの必要性はなく、化学的に安定な白金ルツボでもよい。

3. 2. 2 加熱方法

加熱は電気炉で行うと、温度制御が容易であるばかりかルツボ全体が均一温度になるなどの利点がある。昇温速度はほとんど問題がなく、連続操作の場合は、いきなり融解処理温度(1000℃)の雰囲気中にルツボを入れて差支えない。1000℃で約10分間保持すると内容物は溶解するので、2~3分間白金ヘラなどを用い、よく攪拌し、さらにその温度で5分間程保つ。

溶融温度は、試料を完全に融解し、均質透明なガラス円板を作成するに最少限必要な流動性を与える温度でよく、あまり高温(例えば1200℃)にすると再現性

のある試料板を得難いことがある。

3. 3 鑄込み一冷却

溶融々解物はそのままルツボ中で放冷してもよいが、鑄型に流し出す方が効率が良い。鑄型に流し込んだ融解物はそのまま放冷するとクラックの発生する恐れがある。試作した鑄型と徐冷容器について述べる。

3. 3. 1 黒鉛質鑄型

(鑄型の作り方)

材料としては、70mm ϕ $\times$ 5mmh の黒鉛板を2枚用意する(例えば、荷重軟化試験に用いる試験体保持用の炭素板など、手近にあるもの何でもよい)。1枚はそのまま用い、もう1枚の方には内径48mm ϕ の穴をあけ、黒鉛リングにする。

(鑄型の使用方法)

図1に示すように黒鉛板の上に黒鉛リングを置き、その中にルツボ溶融物を流し込む。

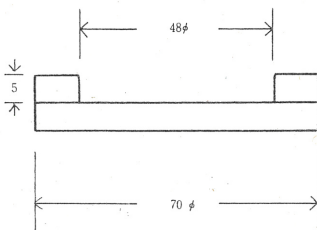


図1 試作した黒鉛質鑄型(mm)

もちろん金一白金の合金鑄型(皿)があればそれを用いてもよいが白金製品はどうしても高価につく。その場合は金メッキした鑄型を用いてもよいし、クロム系の合金鑄型でもよい。この場合、鑄型の底面をやや厚手にしておくと、その後の取扱いがいろいろ便利である。

ここでは、手近かな材料により鑄型を自作した。材料費はほとんどかからないので溶融試料数に応じて幾組か用意しておくとな率がよい。また、分析用試料が少量で十分大きなガラス板を作るに必要な溶融物が得られない場合などは、内径のやや小さい黒鉛リングを作ることで、最小限度の大きさのガラス板を作ることも可能になり、合金鑄型にはない長所もある。

また、黒鉛リングは、黒鉛板の上にのせてあるだけで冷却試料の脱型也容易である。流し込んだ時、溶融物がリングと板の隙間から漏れる心配は全くない。これは、溶融物は流し込むと同時に急速に温度が低下し、粘度が急激に高まり、黒鉛板とのぬれ角度が大きくなる性質を応用したものである。

このようにして作成した黒鉛鑄型は、約100回以上の耐用回数があるが、万一使用中に凸凹ができた場合

は研磨したり、黒鉛粉末を摺り込むことにより、さらに耐用回数を延ばすことができる。

3. 3. 2 ガラス板徐冷容器

(徐冷容器の作り方)

断熱れんがを半裁し、中心に約75mm ϕ $\times$ 35mmh の凹部を作り、これを容器とする。もう一方の半裁れんがは、中心に約70mm ϕ $\times$ 5mmh の凸部を作り、これを容器の蓋とする。

(徐冷容器の使用方法)

容器の凹部に前述した黒鉛板および黒鉛リングをセットし、溶融物を流し込んだ後ただちに断熱れんがの蓋をする。この状態で約15分間ほど放置すると、強固なガラス円板が得られ、その後は空冷してもクラックは入らない。

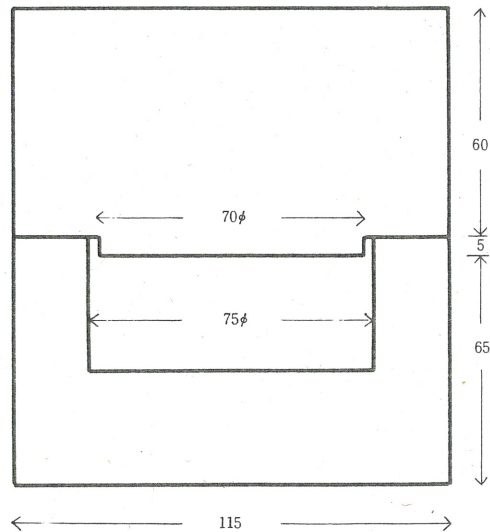


図2 試作した徐冷容器(mm)

この徐冷容器を用いる以前は、ヒーターで保温しつつ徐冷したこともあるが、作業能率が悪かった。しかしこの方式を採用すると、溶融物の自熱と断熱れんがによる保温とのバランスがうまくつり合い、蓋をして放置しておくだけでよかった、なお、使用した断熱れんがは通常のもので、特に良質の断熱れんがを使用したわけではない。断熱れんがは、場合によっては、予め電気炉中で加熱してから鑄型をセットして使用してもよい。

また、作成したガラス円板が失透するとの報文もあるが、以上の方法で作成する限り、我々はその経験を持たない。失透の原因は使用するフラックスの種類と量、加熱方法等にも支配されるが、冷却方式が最も主要な因子で、極端な徐冷はよくないようである。ここ

に示した方法によると、最初比較的急冷で、ガラス板にクラックが入る温度付近のみが徐冷されていることになる。

3. 4 研 磨

上述した方法により作成したガラス円板は、ほとんどそのまま測定用試料として用いることができる。特に、この方法では、試料の大きさは、X線が実際に照射する面積よりも約2.5倍の大きさになるので、溶融物を流し込んだ時に十分大きな平滑自由表面が得られている。しかし、必要に応じ、また作成した試料保存中に表面が汚染したりすることもあるので、この場合試料表面を研磨する。

研磨装置および器具材料はすべて顕微鏡の薄片試料作成用のものを用いる。1次研磨、2次研磨は、それぞれ炭化けい素粒（#800, 1500）、酸化アルミ粉末を用いるが、最後の鏡面仕上げは、酸化クロム粉末で行う。これは表面が平滑に仕上がるばかりか、1次、2次研磨で用いたけい素、アルミニウム等の混入を未然に防ぐものである。

4. 溶融ガラス円板による蛍光X線分析の実測例

前述の3項に述べた溶融法により作成したガラス円板試料を用い、蛍光X線分析した実測結果を次に示す。

これらは、ガラス円板を作成した時、肉眼判定で、表面は平滑均質と思われたので研磨することなく、そのまま分析試料とした。また、測定条件は各元素毎に特に考慮したわけではなく、可能な限りすべてを同一条件で計数させたため、これらの点を厳密に考慮すると、測定結果はさらに向上するかも知れない。

4. 1 分析試料

分析に供した試料は、No. 1はカオリンでNo. 2～No. 4

は粘土である。それぞれの化学組成を表1に示す。この化学組成は、図3の分析操作系統図に従って、少なくとも2回以上分析した時の分析結果であり、特に、No. 1, No. 2については、同一試料を30機関以上の窯業関係の分析室で2回以上共同分析した測定結果のうち、信頼のおける分析結果を平均した値であり、その信頼性はきわめて高い。表2には1000～1050℃で加熱処理し、IgLossを除いた各試料の化学組成を示す。

4. 2 検量線

図4に、表2の試料による測定結果を示す。なお、測定条件は表3のとおり。

表3 蛍光X線の測定条件
(クロム管球)

	分析線	分光結晶	KV	mA	計数時間 sec
SiO ₂	Kα	EDDT	50	40	80
Al ₂ O ₃	Kα	EDDT	50	40	80
Fe ₂ O ₃	Kα	LiF	50	40	80
TiO ₂	Kα	LiF	50	40	80
K ₂ O	Kα	EDDT	50	40	80
CaO	Kα	EDDT	50	40	80
MgO	Kα	RAP	50	50	100

4. 3 測定結果の検討

(1) 図4の実測値による検量線が示すように、SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, K₂O, CaOについては、十分信頼度の高い測定結果を示し、精密分析として実用可能なことを示している。

(2) MgOについては、計数値が少く、やや難点があるが、測定条件により十分実用可能である。

(3) Na₂Oについては、ここには図示しなかったが、バックグランドが高く、今回の粘土のようにNa₂O含有量の少い試料に対しては、クロム管球による蛍光X

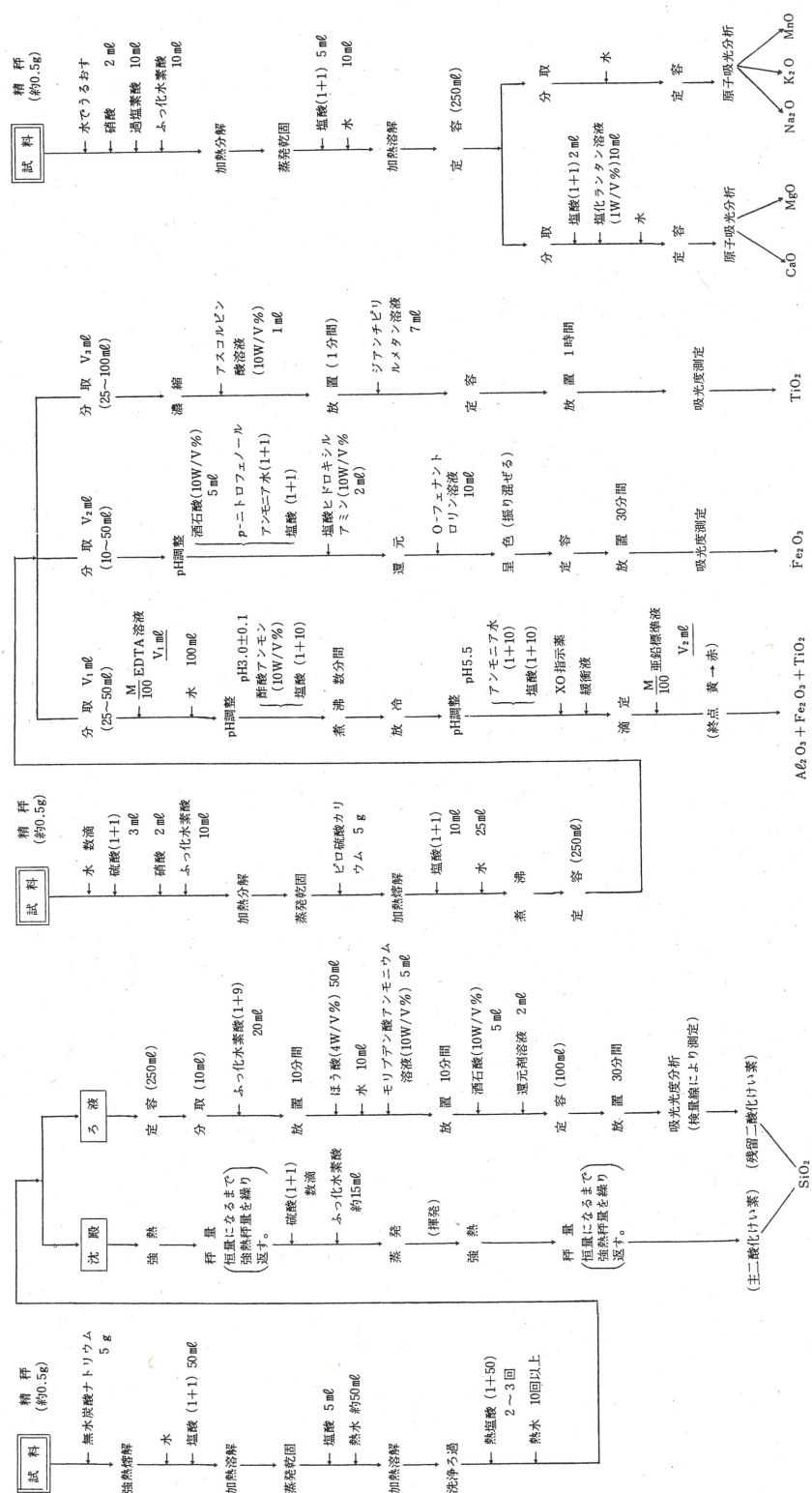
表1. 化学組成 (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	IgLoss
No. 1	46.1	37.08	0.756	0.138	1.38	0.392	0.484	0.572	12.7
No. 2	50.4	32.75	1.22	0.59	0.139	0.297	1.82	0.123	12.1
No. 3	48.6	30.9	1.83	1.12	0.27	0.28	0.80	0.17	16.5
No. 4	54.6	29.6	1.27	0.83	0.16	0.23	1.99	0.14	11.6

表2. IgLossを除いた化学組成 (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
No. 1	52.81	42.47	0.866	0.158	1.58	0.449	0.554	0.655
No. 2	57.3	37.26	1.39	0.67	0.158	0.338	2.07	0.14
No. 3	58.2	37.0	2.19	1.34	0.32	0.335	0.958	0.203
No. 4	61.8	33.5	1.44	0.93	0.18	0.26	2.25	0.158

図 3 分析操作系統図



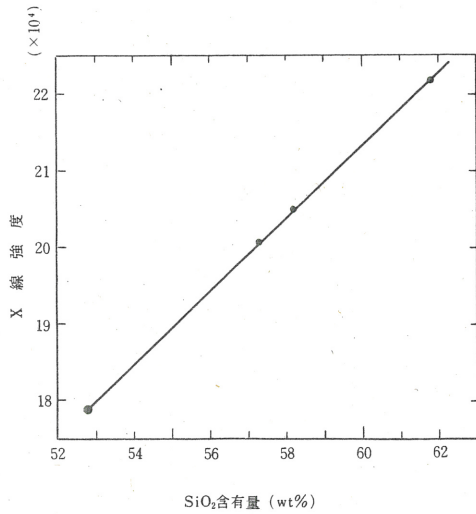


図4-1 SiO₂検量線

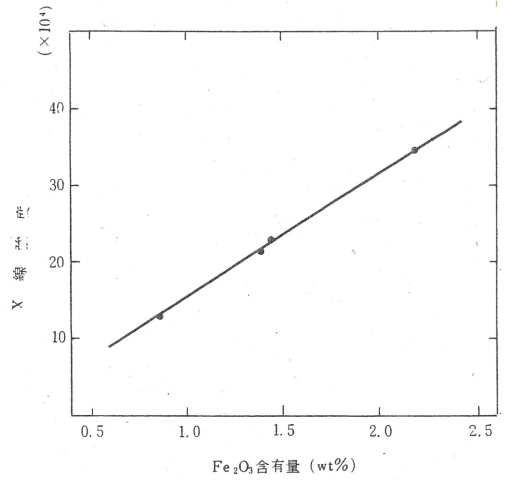


図4-3 Fe₂O₃検量線

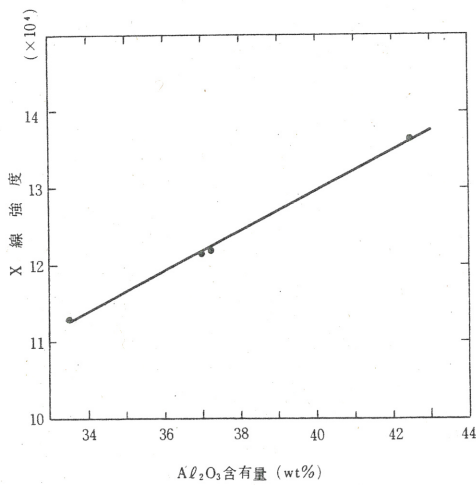


図4-2 Al₂O₃検量線

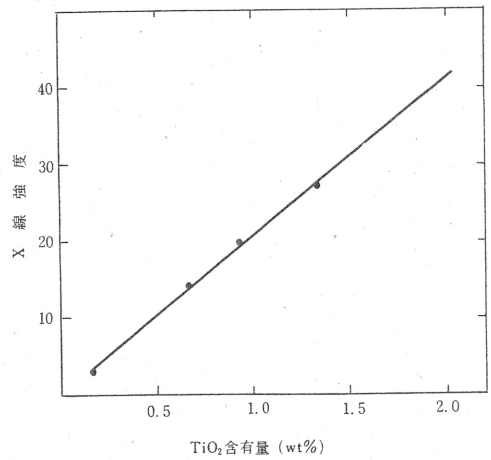


図4-4 TiO₂検量線

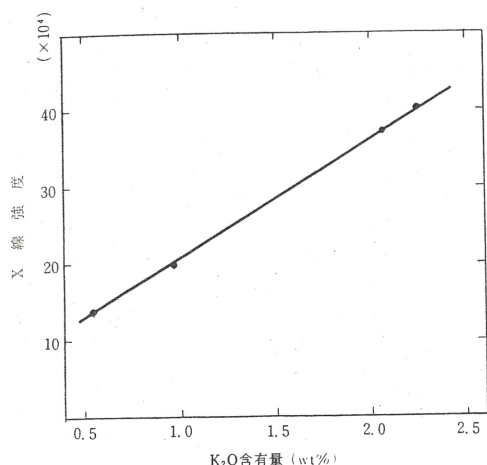


図4-5 K₂O検量線

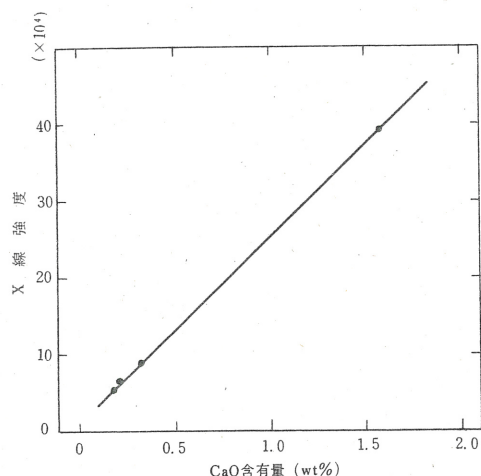


図4-6 CaO検量線

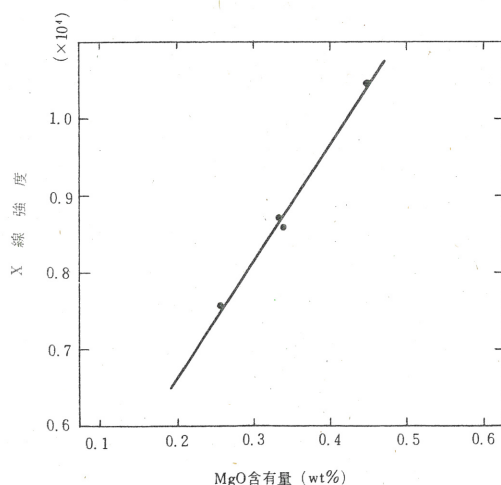


図4-7 MgO検量線

線分析法は不適当と云える。

この場合、蛍光X線装置、特にX線管球あるいは計数管等の改善により克服できると聞いているが、Na₂Oについては優れた分析手段が他にも多くあるので、精度を重要視する場合は現在のところ別手段（炎光、原子吸光等）に依存する方がよさそうだ。

5. ガラス円板法の検討事項

最後にガラス円板法による蛍光X線分析における問題点、検討事項について述べる。

5. 1 試料仮焼温度の決定

粘土質試料中には、水分、有機物、塩類など揮発性物質が含まれるので、予め試料を仮焼して用いると都合がよい。この仮焼操作については、示差熱、熱天秤など熱分析の結果から1000—1050℃電気炉焼成恒量物を用いることにした。

仮焼温度の設定については、試料に応じて焼成温度を変える方がよいとの報告もあり、その温度については確定されていない。しかし、あまり高温で仮焼することは、一部アルカリ類が気化することを忘れてはならない。さらに、IgLossの測定を1000—1050℃焼成恒量法により実施することが確立された経緯を振り返った場合、蛍光X線法だからといって、こと新しく仮焼温度まで変更する必要はなさそうだ。

5. 2 フラックス量と熔融温度

フラックス量を増せば当然熔融温度は低下させることができるが、それだけ希釈により感度は低下する。従って熔融温度とフラックス量は、その兼ね合いで決定されるものであり、作業性の面からも考えて、1:4がよい。

熔融温度1000℃は、熔融法に関する既報の報文中では最も低い温度に属する。高温にすればするほどガラス溶融物の粘度は低下し、平滑自由面は容易に得られるが、高温にすることにより、アルカリ類の気化、冷却中のイオン移動等の問題があり、不必要な高温は慎まなければならない。もし、流し出しが困難な場合は、溶融物の量を多くしたり、溶融ルツボの保温などにより解決できる。

5. 3 イオン拡散と不均質性

ガラス板は冷却中に表面層と内部層のあいだに一部イオンの移動が生じる。これはガラス製造上回避できない。本法においても、この点やや懸念されるので、一、二実験を試みた。

まず再現性テストを行なった。これは同一処理方法によりそれぞれ別々に調製した2枚のガラス板について両者の計数値の比較を行う方法である。その結果によると、たとえば、試料Na₂のAlK_α線の80秒間の計

測値は、それぞれ125455、125680でその差 225となり変動率0.18%で、再現性は非常に良好と云える。

次に1000℃で作製した試料について、研磨しないものと、表面研磨し試料内面を露出させたものについて比較したところ、この場合も計数値変動率は0.1%で計数誤差範囲内にある。

これらの結果から、試料熔融操作さえ厳密に行なえば、表面と内面との差は、原料分析の立場からは全く無視できるほど微量なものと考えて差しつかえない。

また、これとは別に、ガラス板試料にX線を照射させるとナトリウム、カリウムを含む試料では褐色に変色する。これは試料中の原子のイオン化によるものであり、着色中心の生成を意味する。従って、ガラスの網目構造中に酸素イオンあるいはアルカリイオンの抜け出た欠陥が存在することを示している。しかし、これらも、窯業原料の化学分析という立場から考えると問題はなさそうに思う。図3の検量線がそれを証明している。

5. 3 ガラス円板試料の使用面

一般にX線の照射面は、作製したガラス板の下面を用いているが、われわれはガラス板の上面を使用した。これは熔融物を流し出した時に得られる自由表面が最も平滑に仕上がるからである。鋳型に流し出す場合は、鋳型の材質に何を選んでも底部はわずかに波打つ。鋳型を予め熔融物と同一温度に加熱することにより、ある程度良好な面が得られるが、鋳型の肌荒が起る毎に鏡面加工する必要性がでてくる。

自由表面に優る平滑面は、他の方法ではなかなか得難いが手吹法などは有望である。

また、くもりの出ないように研磨するのは、手間がかかるので極力研磨の操作は省きたい。それには熔融物を必要量よりやや大目にしておき、流し出す時、熔融物の一部をルツボ内に残すようにすればよい。

5. 4 そ の 他

均質なガラス円板試料を作製する方法については、その他いくつかの検討事項があるが、多くは一般のガラス製法技術と類似してくるので、ここでは省略する。

6. む す び

最近の科学技術が飛躍的に進歩発展しているように分析分野も日進月歩が続けている。われわれは常に時代に即応した方法で、時代の要求に応じられるよう新しい分析技術の導入を考えていなくてはならない。われわれが歩んだ過去10年間の珪酸塩分析の歴史を振り返ると、重量法にはじまり、キレート法、比色法、蛍光法、原子吸光法と目まぐるしく変遷し、現在は蛍光X線法がその王座を占めようとしている。今後も新たな分析法の出現により、その座は移り変わるであろう。

従来、化学分析は手間と時間の要するものということで、陶磁器界では必ずしも化学組成値本来の役目を十分果たしてきたとは云えず、原料管理は勢い簡便な物性試験に依存してきたきらいがあるのではなかろうか。しかしこのことは、かえって原料特性の把握には、回り道になっていたのかも知れない。

われわれは、陶磁器原料の諸特性は、①鉱物組成、②化学組成（吸着イオンも含む）③粒子の形状の3因子により、ほぼ決定されるものと信じている。幸いなことに、鉱物組成、粒子径などは、機器化がすすみ、ごく短時間のうちに容易に計測されるようになった。ここに化学組成の精密分析の機器化が急務とされるゆえんである。

大量試料の迅速精密分析の出現は、陶磁器技術を大きく変貌させるものと信ずる。なお、このような量的要求の他に、粘土について云うなら、吸着イオン量、あるいは可溶性塩類量など目的に応じて異なった分析値の要求も増加している。これらの点については別報に譲りたい。