

蛍光X線によるけい酸塩の化学分析 (第2報)

—— 溶融法におけるマトリックス補正 ——

長谷川龍三 山崎達夫

Application of X-ray Fluorescence to the Chemical Analysis of Silicates (No. 2)

— Correction Method for Matrix Effect in a Fusion Technique

by

Ryūzo HASEGAWA and Tatsuo YAMAZAKI

蛍光X線分析における共存元素効果の補正について検討。溶融処理により粒子効果および鉱物効果は除去されるが、共存元素によるマトリックス効果を重回帰手法により数式補正したところ、広い範囲のけい酸塩試料に対して同一の補正式で精度良く分析可能となる。この補正で得られた精度は SiO_2 (0~100%)について0.38%, Al_2O_3 (0~100%)について0.24%, MgO (0~2.5%)について0.08%の推定定量誤差にとどまる。

1. ま え が き

溶融法が蛍光X線法によるけい酸塩分析において極めて有効な前処理法であることは、第1報¹⁾であきらかにした。この溶融処理によって、試料間の粒度の相違に基づく影響(粒子効果)および鉱物学的性状に基づく影響(鉱物効果)は除かれ、更に融剤による希釈で共存元素の影響(共存元素効果)も軽減される。しかし、共存元素効果は残存している。この共存元素効果をなくするために種々の方法が考えられる。

- i) 内部標準法
 - ii) 融剤をふやして、希釈率を高くする方法
 - iii) 類似組成(組成変動が小さい)別検量線を用いる方法
 - iv) 計算による算出法²⁾
- などである。

i), ii), iii)はいずれも個々の試料毎に試料の前処理あるいは検量線を考慮する必要がある。一方、iv)は前処理は一定で、X線強度に数式補正を加えるだけでよい。

本報では溶融処理により作成した54種類の標準試料円板を使って測定した、X線強度と含有量の関係とiv)の補正法および適用例について述べる。

2. 実 験

2.1 標準試料

蛍光X線分析に必要な標準試料として54種類準備した。

2.1.1 合成標準試料

各成分につき表1のように広範囲に組成が変動するなかで、X線強度—成分含有量の関係がどう変わるかをさぐるために、酸化物(Si , Al , Ti , Fe , Mg)試薬および炭酸塩(Ca , K , Na)試薬を用いて、合成標準試

料を25種類作成した。

表1 含有量変動範囲

成 分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	CaO	Na_2O	MgO
含有量変動(%)	0~100	0~100	0~12.5	0~2.5	0~12.5	0~2.5	0~12.5	0~2.5

2.1.2 化学分析値既知の天然窯業原料

合成標準試料との比較のため、天然窯業原料としてカオリン、蛙目粘土、雑粘土、陶石、長石、けい石等を選び26種類の試料とした。

J.C.S標準試料も3種類使用した。

2.2 溶融法ガラス円板作製方法(詳細は第1報参照)

- ①試料を1000℃で仮焼し、微粉砕する。
- ②仮焼試料に対して4倍量のほう酸リチウムを加え、均一混合する。
- ③混合物を白金—金合金ルツボに入れ、1000℃の電気炉で溶融する。
- ④溶融物を黒鉛の鑄型に流しこみ、断熱レンガ質の徐冷容器中で放冷する。

表2 蛍光X線の測定条件

元素	分析線	KV	mA	分光結晶	計数時間	雰囲気
Si	$K\alpha$	50	40	EDDT	40sec	Vacuum
Al	$K\alpha$	50	40	EDDT	40	Vacuum
Fe	$K\alpha$	50	40	LiF	40	Vacuum
Ti	$K\alpha$	50	40	LiF	40	Vacuum
K	$K\alpha$	50	40	EDDT	40	Vacuum
Ca	$K\alpha$	50	40	EDDT	40	Vacuum
Mg	$K\alpha$	50	40	RAP	80	Vacuum

使用した管球はCr。

2.3 X線装置の測定条件

溶融法により作成したガラス円板を用い、蛍光X線分析する。測定条件は表2のとおりである。

3. 結果と考察

3.1 SiO_2 - Al_2O_3 2成分系について

図1は SiO_2 の検量線を示す。これは2次曲線で近似される。これは $\text{SiK}\alpha$ が $\text{AlK}\alpha$ の吸収端よりわずかに短波長側にあるため、Alによる吸収効果をかなり受けることから生じた。一方、 Al_2O_3 の検量線は図2に示すようにほぼ直線に近似される。これは本実験で採用したガラス円板作成方法に従えば、 $\text{SiK}\alpha$ による $\text{AlK}\alpha$ の強調効果をほとんど受けないことを示している。従って、 SiO_2 の定量分析する場合は、 Al_2O_3 量の変動に注意しなければならないが、 Al_2O_3 の定量分析する場合は、 SiO_2 にはほとんど影響されないことを示している。

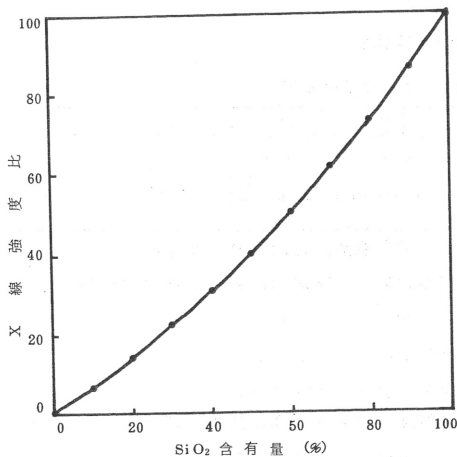


図1 Al_2O_3 中の SiO_2

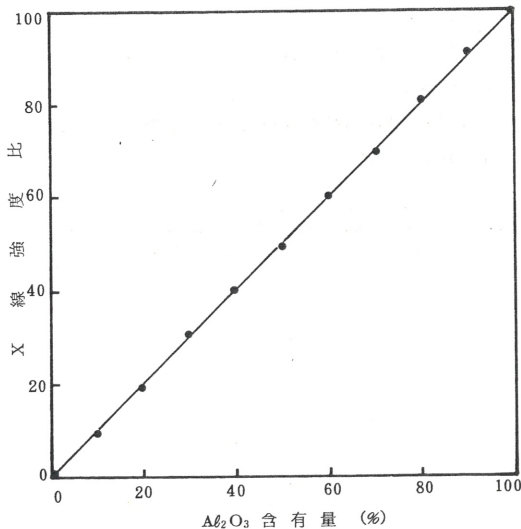


図2 SiO_2 中の Al_2O_3

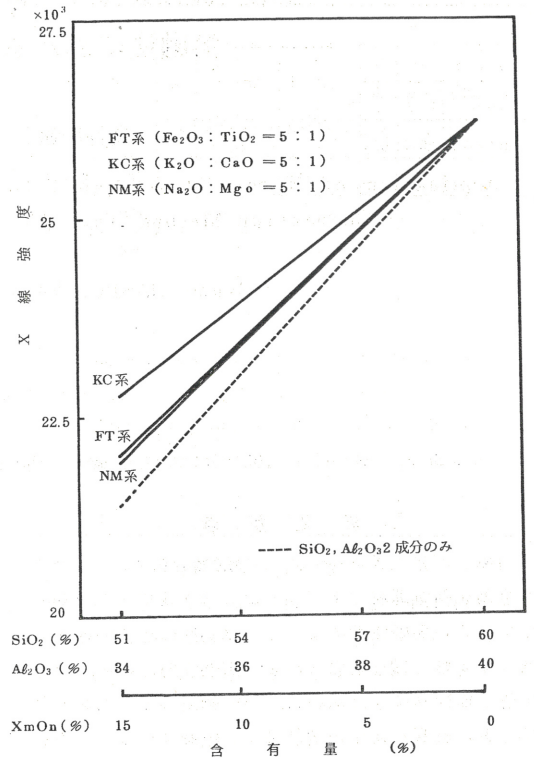


図3 $\text{SiK}\alpha$ に及ぼす第三成分の影響

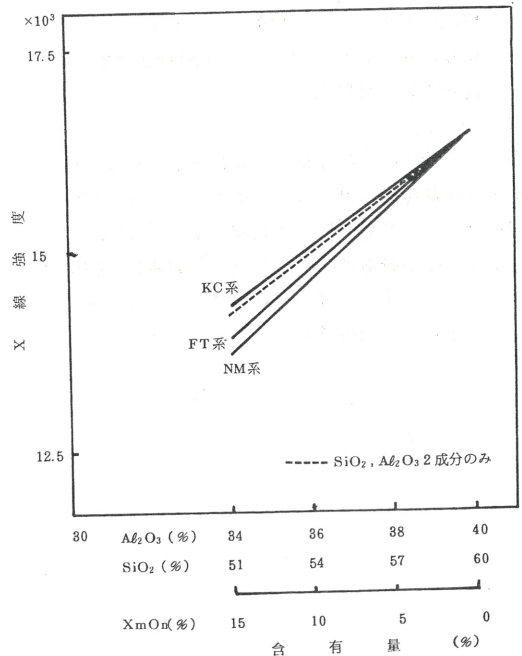


図4 $\text{AlK}\alpha$ に及ぼす第三成分の影響

3.2 SiO₂-Al₂O₃系におよぼす第三成分の影響

図3, 図4はSiO₂:Al₂O₃比を3:2に保ちつつ, 第三成分としてFT系(Fe₂O₃:TiO₂=5:1), KC系(K₂O:CaO=5:1), NM系(Na₂O:MgO=5:1)各組成混合物を0~15%まで添加したときのSiKa, AlKa強度の変動を示したものである。

SiKaは第三成分が入ると, 見かけ上強調効果をうけ, SiO₂量は正の誤差を生じる。

ここで認められた強調効果は, 実際にはAl₂O₃量が減り, Alによる吸収効果が減じたために, SiKaの強度が強くなったということである。この傾向はKC系において特に顕著になり, 正長石, 雲母などK₂Oを多量に含むけい酸塩試料をとり扱う際, 十分注意する必要がある。

AlKaはFT系あるいはNM系が入ると, 吸収効果をうけAl₂O₃は負の誤差を生じる。鉄分を多く含んだ試料あるいは曹長石を多く含む試料の化学分析においては, 十分注意する必要がある。

3.3 SiO₂-Al₂O₃系における第三成分の挙動

けい酸塩試料における副成分(Fe, Ti, Ca, K, Na, Mg)の各Kaは一般的にはあまり影響されることがない。しかし, 中には影響をうける例があり, くわしくは3.4項で述べる。

3.4 重回帰分析による共存元素補正

組成変動が小さい試料群の場合, 検量線は十分直線としてとりあつかえる。カオリンおよび蛙目粘土について, 検量線からえられたX線推定値と化学分析値との比較をSiO₂, Al₂O₃, MgOについて表3に示す。

	SiO ₂			Al ₂ O ₃			MgO		
	化学分析	X線分析	差	化学分析	X線分析	差	化学分析	X線分析	差
1	52.7	52.4	-0.27	42.4	42.5	0.10	0.45	0.43	-0.023
2	52.9	53.1	0.18	44.7	45.0	0.25	0.30	0.28	-0.021
3	52.3	52.2	-0.12	44.3	43.9	-0.37	0.27	0.27	0.000
4	54.5	54.6	0.10	41.8	41.8	-0.02	0.28	0.27	-0.010
5	58.7	58.1	-0.07	37.0	37.1	0.05	0.34	0.36	0.020
6	61.8	61.6	-0.24	33.5	33.5	-0.02	0.33	0.34	0.016
7	57.4	57.8	0.42	37.4	37.4	0.00	0.32	0.33	0.016
σ_{f-w}	0.27			0.21			0.02		

この表の σ_{f-w} は次式で表わされる推定定量誤差を示す。

$$\sigma_{f-w} = \sqrt{\frac{\sum (X_f - X_w)^2}{n - p}} \left(\begin{array}{l} X_f: \text{蛍光X線分析値 } n: \text{試料数} \\ X_w: \text{化学分析値 } p: \text{説明変数の数} \end{array} \right)$$

一方, 組成変動が大きい試料群には組成変動の補正をしなければならないことは3.1, 3.2, 3.3よりあきらかである。この組成変動の補正式は重回帰手法に

よって求めることができる。補正式のデータ構造は次式で近似される。

$$I_i = a_0 + a_1 W_1 + a_2 W_2 + \dots + a_i W_i + \dots + a_p W_p + \epsilon \dots (1)$$

但し I_i : i 元素のX線強度

W_i : i 元素の含有率

β_i : 定数

$$W_i = \beta_0 + \beta_1 I_1 W_1 + \dots + \beta_i I_i W_i + \dots + \beta_p I_p W_p + \epsilon \dots (2)$$

但し I_i : i 元素のX線強度

W_i : i 元素の含有率

β_i : 定数

1) 式はAl₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, K₂O, CaO, MgOの場合に適用する。

2) 式はSiO₂の場合に適用する。当初SiO₂の場合も(1)式で重回帰分析を行ったが, 推定定量誤差が大きく実用上問題が生じた。これはインプットしたデータのSiO₂変動が0から100%と大幅なことから発生したと思われる。そこで, SiO₂は(2)式に基づいて解析を進めた。ここで使われた試料は2.1に述べた標準試料(52種類)である。解析結果を次に示す。

SiO₂の場合

第1ステップ

$$\text{SiO}_2(\%) = 7.892 + 1.918 I_{\text{Si}}$$

第2ステップ

$$= 0.100 + 1.966 I_{\text{Si}} + 0.008 I_{\text{Si}} W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

第3ステップ

$$= -1.342 + 1.983 I_{\text{Si}} + 0.009 I_{\text{Si}} W_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.009 I_{\text{Si}} W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

第4ステップ

$$= -1.977 + 1.985 I_{\text{Si}} + 0.010 I_{\text{Si}} W_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.011 I_{\text{Si}} W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.007 I_{\text{Si}} W_{\text{Na}_2\text{O}}$$

Al₂O₃の場合

第1ステップ

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = -0.315 + 2.475 I_{\text{Al}}$$

第2ステップ

$$= -0.532 + 2.482 I_{\text{Al}} + 0.112 W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

第3ステップ

$$= -0.785 + 2.488 I_{\text{Al}} + 0.138 W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.128 W_{\text{Na}_2\text{O}}$$

Fe₂O₃の場合

第1ステップ

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = -0.084 + 0.0559 I_{\text{Fe}}$$

第2ステップ

$$= -0.064 + 0.0559 I_{\text{Fe}} - 0.001 W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

TiO₂の場合

第1ステップ

$$\text{TiO}_2 (\%) = -0.012 + 0.0356 I_{\text{Ti}}$$

第2ステップ

$$= -0.014 + 0.0373 I_{\text{Ti}} - 0.013 W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

K₂Oの場合

第1ステップ

$$\text{K}_2\text{O} (\%) = -0.257 + 0.0465 I_{\text{K}}$$

第2ステップ

$$= -0.25 + 0.0465 I_{\text{K}} + 0.003 W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

CaOの場合

第1ステップ

$$\text{CaO} (\%) = -0.032 + 0.0322 I_{\text{Ca}}$$

第2ステップ

$$= -0.077 + 0.0319 I_{\text{Ca}} + 0.013 W_{\text{K}_2\text{O}}$$

MgOの場合

第1ステップ

$$\text{MgO} (\%) = -0.555 + 0.566 I_{\text{Mg}}$$

第2ステップ

$$= -1.158 + 1.196 I_{\text{Mg}} - 2.526 W_{\text{CaO}}$$

第3ステップ

$$= -1.295 + 1.334 I_{\text{Mg}} - 0.298 W_{\text{CaO}}$$

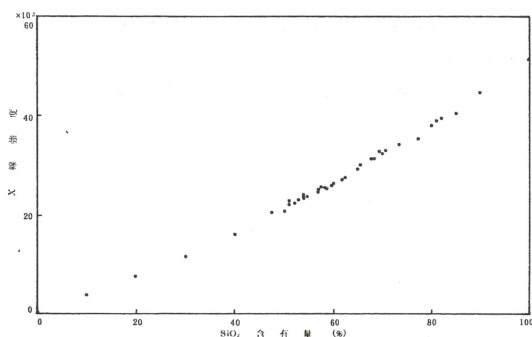
$$- 0.150 W_{\text{K}_2\text{O}}$$

これらの補正式にもとづいて、 σ_{f-w} を計算した結果が表4となる。

表4 補正式と σ_{f-w}

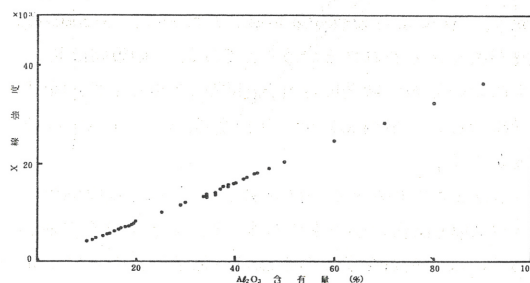
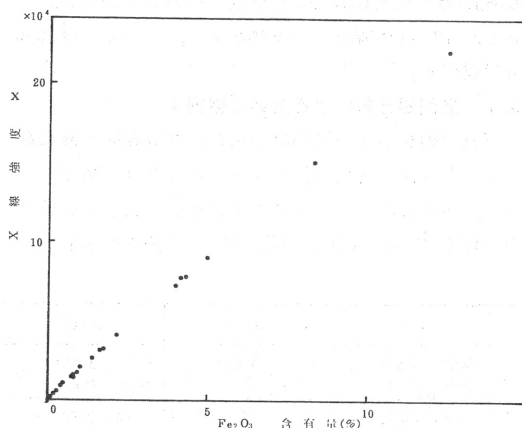
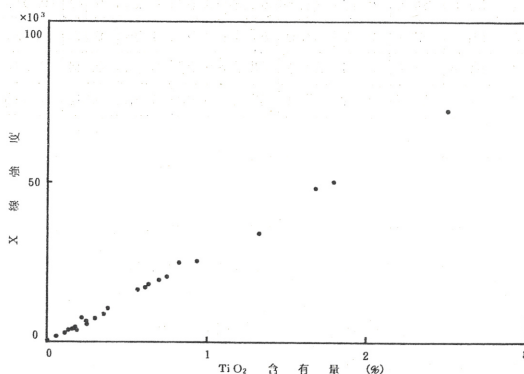
成分 ステップ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O
1	2.15	2.15	0.04	0.04	0.06	0.45	0.04
2	0.61	0.37	0.0	0.01	0.01	0.17	0.01
3	0.51	0.24	—	—	—	0.08	—
4	0.38	—	—	—	—	—	—

スラップが進むにつれて σ_{f-w} が小さくなっていき、共存元素の影響が軽減されていくことがわかる。この様子は図5～13に示す。改善されていく様子がはっきりする。(図5～11は補正前の散布図である。)

図5 SiO₂ 散布図

これらのことから、次のようなことがいえよう。

1) SiO₂はAl₂O₃, Fe₂O₃, Na₂Oの影響を強くうける。組成変動が小さいときは、単回帰としてあつかえるが、組成変動が大きいときは、単回帰モデルとして扱うと σ_{f-w} は2.15%もあり、実用にたえない。しかし、重回帰分析の第4ステップの補正式を用いると σ_{f-w} は0.38%となり、共存元素の影響が減じて、湿式法による化学分析値と匹敵する結果となる。図5、図12はこの様

図6 Al₂O₃ 散布図図7 Fe₂O₃ 散布図図8 TiO₂ 散布図

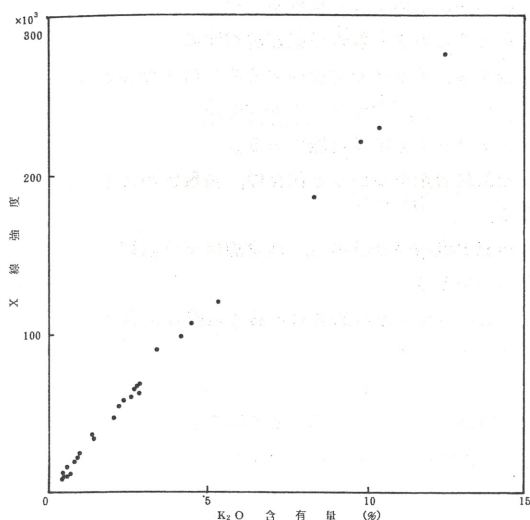
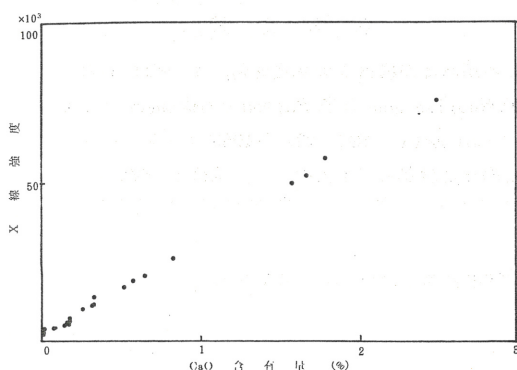

 図9 K₂O 散布図


図10 CaO 散布図

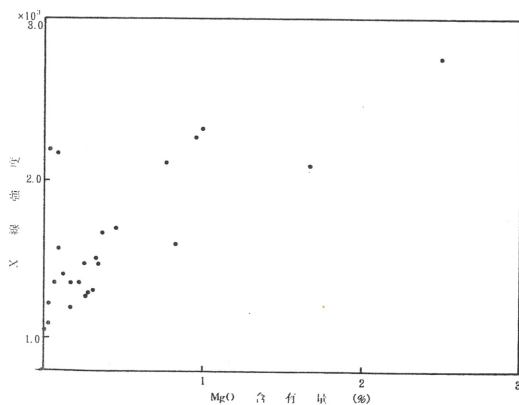


図11 MgO 散布図

子を図示したもので、補正されていく様子が明白にわかる。

ii) Al_2O_3 は Fe_2O_3 、 Na_2O の影響を受ける。単回帰モデルとしてとりあつかうと、 $\sigma_{f-w} = 0.46\%$ となり、実用

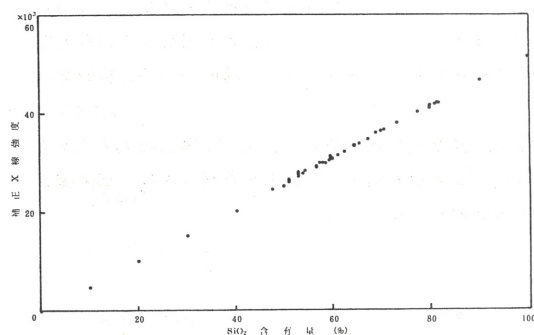
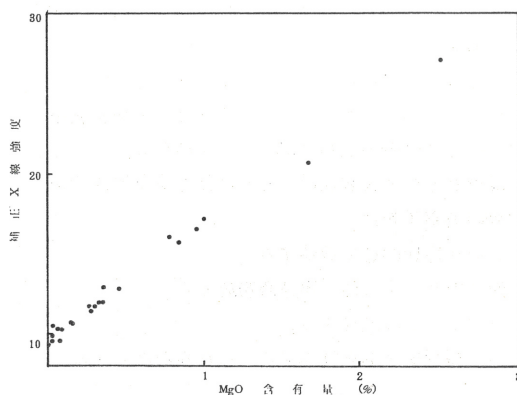

 図12 SiO₂ 補正図


図13 MgO 補正図

上さしつかえない（補正前の散布図6を参照のこと）。精密な分析値を必要とする場合、補正式を用いなければならない。

iii) Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 K_2O は Al_2O_3 の場合と同様である。補正されていない散布図は図7, 8, 9, #10に示す。

iv) MgO の場合 $\text{MgK}\alpha$ の強度が弱いので、蛍光X線で定量分析することは比較的困難とされている。 MgO の多量に含まれているマグネシアクリカーの場合実用化³⁾されているが、ここでは2～3%以下の MgO の定量を対象とする。

2.3項で述べたように、組成変動が小さい試料群の場合は単回帰モデルとしてあつかえる。しかし、組成変動が大きい試料群の場合、図11に示すように各点が大幅にばらつき $\sigma_{f-w} = 0.45\%$ となる。

ここで MgO の第3ステップの補正式に従って計算補正した値を図示すると図13で明白のように図12の散在していた各点がほぼ直線上に集ってくる。 $\sigma_{f-w} = 0.08\%$ でばらつきも少く良好な分析結果が得られる。

4. ま と め

標準試料を使って、回帰分析する場合、組成変動が

小さいときは、検量線は十分直線と見なせる。しかし、組成変動が大きいときは、補正式を用意して共存元素の影響をうけさなければ、高精度の化学分析値を期待することはできない。

また、標準試料を試薬から合成する場合図1,2,3,4あるいは3.4項の補正式の結果を考慮に入れ、試薬調合する必要がある。

付 記

けい酸塩試料の蛍光X線分析法における課題の一つは、試料の前処理方法であり、第1報および本報にも述べたように、熔融ガラス円板法は極めて有効な前処理法である。しかし、残った問題点として試料希釈による微量ナトリウムの定量困難性があげられる。

そこで我々は“仮焼試料の真空成形法”を新たな前処理法として検討している。この方法は、試料希釈をしないため、けい酸塩試料に必要な分析項目は、ほとんど全成分とも蛍光X線法のみで精度よく定量可能である。試料の調整手順は

- ①試料を約1000℃で仮焼する。
 - ②仮焼物を一定条件で再び微粉砕する。
 - ③真空下で加圧成形する。
- なお、樹脂結合剤を添加すると保存性がよくなる。

この方法は次のような特徴をもつ。

- ①仮焼するので、鉍物効果が軽減する。
- ②仮焼後一定条件で再粉砕するので粒子効果が弱くなる。
- ③ナトリウムも定量可能である。
- ④樹脂結合剤をつかうと保存性、再現性がより良好になる。
- ⑤組成変動が小さい場合、検量線は十分直線としてとりあつかえる。

なお、共存元素の影響は本報と同様な計算手順で数式補正すればよい。

謝 辞

本実験にあたり、適切な御指導をいただいた名工試山本隆一研究企画官に深謝致します。

参 考 文 献

- 1)長谷川および横田：愛窯技報告，3，33（1972）
- 2)K.Norrish and J.T.Hutton：Geochem. Cosmochim. Acta，33，431（1969）
- 3)山内および宗宮：耐火物，25，222（1972）

〔 昭和48年10月中部化学関係学協会支部連合秋季大会
昭和48年11月第8回窯業技術担当者会議および昭和49年度化学連合部会分析分科会にて発表 〕

（昭和48年度研究）