

ノ ー ト

蛍光 X 線分析法による高純度ムライト中の主成分及び 微量成分の同時定量

丸田俊久[®], 横山 滋, 小林秀樹*, 山根 兵**

(1992 年 6 月 17 日受理)

1 結 言

近年, 高純度ムライトは高温構造材料や電子基板材料としての利用が増加している. その材料特性は主成分の含有量ばかりではなく, 微量成分による影響も少なからず受けることから, 製品ムライトの品質管理のうえで主成分と微量成分の分析は極めて重要である.

ムライトの分析方法として, 原田ら¹⁾はムライトをフッ化水素酸と硫酸で加熱分解し, 更にフッ化水素酸とリン酸で溶解した後 ICP-AES によって Al 及び微量成分を分析する方法を提案し, 精度の良い結果を得ているが, 分解に長時間を要し, 又 Si は別途定量するため操作性や迅速面で難点がある.

本研究では, 試料処理が比較的容易で多元素同時定量に適した蛍光 X 線分析法による高純度ムライト中の二酸化ケイ素, 酸化アルミニウム及び 9 元素の微量成分の迅速同時定量法を確立したので以下に報告する.

2 実 験

2・1 装置及び試薬

蛍光 X 線分析装置は波長分散型方式の理学電機工業製 3370E 型, Rh 対陰極縦型管球を使用した. 試料溶融装置には高周波加熱炉方式の日本サーモニクス製ビードサンプラー装置 NT1000 型を用いた. 融剤及びはく離剤は蛍光 X 線分析用試薬あるいは高純度試薬を用いた.

2・2 蛍光 X 線測定条件

蛍光 X 線測定条件を Table 1 に示す. 分析線として

は基本的に最強線を使用した, Hf は他元素の高次線が重なるため L_{β_1} 線を用い²⁾, スリットは Ti より重い元素は分解能を優先して FINE を使用した. 又, 分光結晶及び検出器は測定強度と P/B 比, 分解能を考慮して決定した. 管球出力は Zr や軽元素である Mg などを考慮して 45 kV-65 mA とした.

3 結果及び考察

3・1 試料調製法の検討

粉末試料の蛍光 X 線分析での試料調製法にはガラスビード法とブリケット法があるが, ブリケット法ではムライトの組成によっては成型性が悪く, 又バインダーを用いると混合の際のコンタミネーションや凝集の影響で分析精度が劣るため, ガラスビード法を検討した. ガラスビードの作製では, 通常は融剤を試料の 10 倍程度加えて融解し, ビードを作製する. 本研究では主成分と微量成分とを同時に分析するために, できるだけ融剤量を減らして試料量の割合を多くしたビードの作製について検討した.

被測定元素を含まない 3 種類の融剤 (メタホウ酸リチウム, 四ホウ酸リチウム, これら 1:1 の混合融剤) と試料との混合比を変えて融解時の粘性と気泡を調べた. 結果を Table 2 に示す. 融解時にはできるだけ粘性が小さく, 気泡はないことが望ましく, 融剤と試料との混合比は四ホウ酸リチウムで 5 以上, 混合融剤では 3 以上の場合に良好な結果が得られた. 前述のように微量成分を精度よく定量するためには, 混合比が小さくてもビード作製が可能な混合融剤の使用が適当と考えられる. 又混合融剤のメタホウ酸リチウムと四ホウ酸リチウムの割合を検討した結果, 1:1 が最も適当であった.

融解温度については, 温度が高いほど粘性は小さくなるが, 1200°C 以上では融剤や K が揮散するため Al や Si などの X 線強度は増加し, K の X 線強度は減少す

* 秩父セメント(株)中央研究所: 360 埼玉県熊谷市月見町 2-1-1

** 山梨大学教育学部化学教室: 400 山梨県甲府市武田 4-4-37

Table 1 Analytical conditions for XRF

Analytical line	Crystal	Detector	Slit	Counting time/s
Hf $L_{\beta 1}$	LiF(200)	SC	fine	60
Zr K_{α}	LiF(220)	SC	fine	45
Y K_{α}	LiF(220)	SC	fine	45
Fe K_{α}	LiF(200)	SC	fine	45
Ti K_{α}	LiF(200)	F-PC	fine	45
K K_{α}	LiF(200)	F-PC	coarse	45
Ca K_{α}	LiF(200)	F-PC	coarse	45
Si K_{α}	PET(002)	F-PC	coarse	45
Al K_{α}	PET(002)	F-PC	coarse	45
Mg K_{α}	TAP(001)	F-PC	coarse	60
Na K_{α}	TAP(001)	F-PC	coarse	60

X-Ray tube: Rh target(45 kV, 65 mA); F-PC: gas flow proportional counter; SC: scintillation counter

Table 2 Effect of the flux to the sample ratio on the property of fused flux

Flux/Sample	Flux (g)	Sample (g)	LiBO ₂		Li ₂ B ₄ O ₇		Mixed flux [†]	
			Viscosity	Bubble	Viscosity	Bubble	Viscosity	Bubble
1.4	3.5	2.5	△	×	×	×	△	○
2.0	4.0	2.0	○	×	△	○	△	○
3.0	4.5	1.5	○	×	△	○	○	○
5.0	5.0	1.0	○	×	○	○	○	○
11.0	5.5	0.5	○	×	○	○	○	○

Viscosity (○: low △: moderate ×: high); Bubble (○: non ×: found). [†] Mixed flux (LiBO₂: Li₂B₄O₇ = 1:1)

る傾向が著しくなる。作製したガラスビードの状態及び X 線強度の再現性などから、融解条件は 1100°C で 6 分が適当であった。この融剤では、ガラスビードが融解するつばからはがれないため適当な離剤の添加が必要である。はく離剤としてハロゲン化合物を検討した結果、ガラスビードの成形性などにおいて 50 w/v% 臭化リチウム溶液 75 μ l 添加が最も良好であった。

3・2 検量線及び正確さ

検量線用ムライト標準試料 13 点を合成し、X 線強度と原田らの方法¹⁾で得られた各成分の分析値とで検量線を作成して正確度について検討を行った。ムライト標準試料の成分範囲及び得られた正確度を Table 3 に示す。酸化アルミニウムの正確度はやや悪いが、その他の成分は X 線強度と含有量とに良好な関係が認められ、正確度も満足できるものであった。

3・3 酸化アルミニウムに対する共存元素の影響

検量線の正確度が劣る酸化アルミニウムの定量では、Al の蛍光 X 線に対する吸収係数が比較的大きい Na、

Table 3 Concentration range and accuracy in calibration curves

Component	Concentration range, %	Accuracy [†]
Al ₂ O ₃	56.9~78.9	0.48
SiO ₂	18.9~43.1	0.11
ZrO ₂	0.00~2.00	0.006
MgO	0.00~0.93	0.012
TiO ₂	0.00~0.65	0.007
Na ₂ O	0.00~0.48	0.006
CaO	0.00~0.13	0.004
Y ₂ O ₃	0.00~0.12	0.001
Fe ₂ O ₃	0.00~0.10	0.002
K ₂ O	0.00~0.09	0.002
HfO ₂	0.00~0.06	0.001

[†] Accuracy = $\sqrt{|\sum (X_i - C_i)^2 / (n-1)|}$, where C_i = analysis values by referred method¹⁾ and X_i = values by the proposed method

Ti, Mg, Zr の影響が考えられる。Al の X 線強度に対する共存元素の影響について、Mg の例を Fig. 1 に示す。Mg 含有量が多くなるに従い、Al の蛍光 X 線が吸

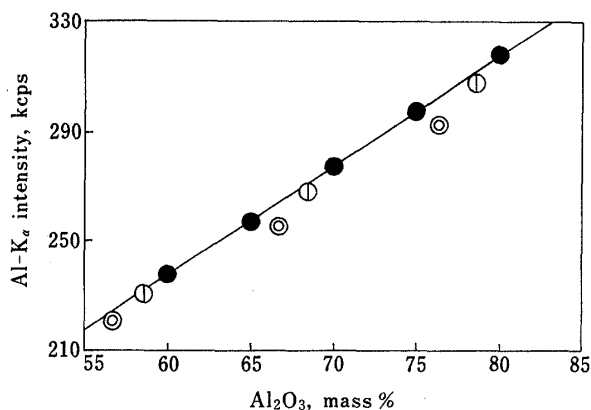


Fig. 1 Effect of Mg on X-ray intensity of Al
 ●: SiO₂-Al₂O₃; ○: SiO₂-Al₂O₃-MgO (2%); ◎: SiO₂-Al₂O₃-MgO (5%)

収されて X 線強度は減少する傾向にある。そこで、JIS 法³⁾に従い Al-Si 二元系基準検量線における各共存元素の総合吸収補正係数を重回帰にて求め、酸化アルミニウムの測定値を次式によって補正することとした。その結果、正確度は 0.48 から 0.15% へと大幅に改善された。

$$W_i = X_i \{1 + \sum (d_j \cdot W_j)\}$$

ここで、 W_i : 補正定量値(%); X_i : 未補正定量値(%); d_j : 総合吸収補正係数; W_j : 共存元素(j)の含有率。

3・4 実試料の分析

本法により高純度ムライト微粉末分析を行い、原田らの方法¹⁾で得られた値と比較した結果を Table 4 に示す。主成分の RSD は 0.2% 以下であり、主成分及び微量成分分析値とも湿式分析値とよく一致し、良好な結果が得られた。

4 ま と め

本蛍光 X 線分析法は、高純度ムライト微粉末中の主

Table 4 Analytical results of high-purity mullite by the proposed method

Component	Proposed method		Referred method ¹⁾ (Av.)
	Av.	S.D.	
Al ₂ O ₃	71.3	0.09	71.2
SiO ₂	27.8	0.04	27.9
ZrO ₂	0.291	0.005	0.293
MgO	0.004	0.001	0.004
TiO ₂	0.111	0.003	0.110
Na ₂ O	0.005	0.001	0.005
CaO	0.007	<0.0005	0.008
Y ₂ O ₃	0.025	0.001	0.025
Fe ₂ O ₃	0.002	<0.0005	0.002
K ₂ O	0.001	<0.0005	0.001
HfO ₂	0.004	<0.0005	0.003

Av.: average values(%)($n=5$); S.D.: standard deviation

成分である二酸化ケイ素と酸化アルミニウム及び微量成分の同時迅速定量が可能であり、煩雑な操作を必要とせず約 30 分で分析が終了することから簡便性においても優れたものと考えられ、精度も満足すべき結果が得られた。

本法は、高純度ムライト微粉末の品質管理に有効な分析方法と考えられる。

(1992 年 10 月, 第 23 回中部化学
関係学協会支部連合秋季大会に
おいて一部発表)

文 献

- 1) 原田芳文, 倉田奈津子, 古野義一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 77 (1991).
- 2) 大野勝美, 俣野宣久: 分析化学, **18**, 213 (1969).
- 3) JIS G 1256, 鉄及び鋼の蛍光 X 線分析方法 (1982).



Simultaneous determination of the major and minor elements in high-purity mullite by XRF analysis. Toshihisa MARUTA, Shigeru YOKOYAMA, Hideki KOBAYASHI* and Takeshi YAMANE** (*Central Research Laboratory, Chichibu Cement Co., Ltd., 2-1-1, Tsukimi-cho, Kumagaya-shi, Saitama 360; **Department of Chemistry, Faculty of Education, Yamanashi University, 4-4-37, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400)

A simple, rapid method for the simultaneous determination of the major and minor elements in high-purity mullite by XRF analysis is presented. The preparation of glass-bead samples with a lower dilution factor was studied in detail in order to improve the

stability of XRF measurements and analytical sensitivity. A 1.5 g sample was fused with a 4.5 g flux (mixture of LiBO_2 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in a 1 : 1 ratio) in a platinum crucible containing 5% Au at 1100°C for 6 min. Lithium bromide (75 μl of 50% solution) was added into a flux as a removing additive. The proposed method was applied to the simultaneous determination of Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , Na_2O , CaO , Y_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , HFO_2 in high-purity mullite; the results agreed well with those obtained by an ICP-AES analysis.

(Received June 17, 1992)

Keyword phrases

XRF analysis using glass bead method; simultaneous determination of Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , Na_2O , CaO , Y_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , HFO_2 in high-purity mullite; simple and rapid determination.
