

報 文

低希釈・低温融解ガラスビード/蛍光 X 線分析法による
ケイ酸カルシウム-フッ化物複合材料中のフッ素の定量朝倉 秀夫^{®*}, 池上 克重^{*}, 脇田 久伸^{**}Determination of fluorine in calciumsilicate-fluoride composite
materials by X-ray fluorescence spectrometry using low-dilution
glass beads prepared under low temperatureHideo ASAKURA, Katsushige IKEGAMI^{*} and Hisanobu WAKITA^{**}^{*}Research Center, Shinagawa Refractories Co., Ltd., 707, Imbe, Bizen-shi, Okayama 705-8577^{**}Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0133

(Received 31 May 1999, Accepted 10 August 1999)

A glass-bead technique has been prepared under low temperature using a low flux-to-sample ratio molten mixture for the determination of the fluorine in calciumsilicate-fluoride composite materials by X-ray fluorescence spectrometry, because fluorides lose unnegligible amounts of fluorine at high temperature and the analytical line $FK\alpha$ for fluorine has low sensitivity. In the case of a 1 : 1 flux($LiBO_2$)-to-sample, the test piece of this mixture began to contract at $640^\circ C$, became globular at $710^\circ C$ and became transparent glass at over or around $760^\circ C$. A glass bead of a 1:1 flux-to-sample was successfully obtained by melting at $780^\circ C$ for 10 minutes. Under these conditions, the reproducibility of the preparation of glass beads for samples containing artificial cryolite, which lost fluorine at high temperature, was found to be 0.154% as the relative standard deviation. In spite of the kinds of fluoride which were in the fluorine source, the samples could be homogenized by the glass-bead technique. The fluorine calibration equation can be regarded as a $CaO-CaF_2$ binary calibration according to the JIS correction model, making it possible to calculate the theoretical matrix correction coefficients(d_j). The calibration also necessitated an overlapping correction for $FeL\alpha$ and $MnL\alpha$. The fluorine calibration equation showed good precision, with 0.017 mass% as the standard deviation; it was possible to determine the fluorine from 0.2 to 12 mass% in many kinds of calciumsilicate-fluoride composite materials.

Keywords : fluorine; X-ray fluorescence spectrometry; low dilution glass bead prepared under low temperature; calciumsilicate-fluoride composite.

^{*} 品川白煉瓦(株)技術研究所: 705-8577 岡山県備前市伊部 707

^{**} 福岡大学理学部化学科: 814-0133 福岡市城南区七隈 8-19-1

1 緒 言

ガラスビード (GB)/蛍光 X 線分析 (XRF) 法は、試料をガラス化することにより、試料中の鉱物相によって

生じる不均質効果^{1)~4)}に基づく分析誤差因子を取り除き、不均質試料では難しかった共存成分の影響補正などのデータ処理をも可能にした方法である。この方法は、XRF法が本来持つ迅速性に加えて正確性をも兼ね備え、既に多くの分野で活用されており、著者らも、この方法を耐火物分析^{5)~11)}に適用してきた。しかし、このような本法の適用の多くは、周期表第3周期ナトリウム(Na)以上の原子番号を持つ元素の酸化物を主体とするもので、フッ素(F)への適用となると、特殊なX線分光系の装置を用いた佐藤らの製鋼スラグへの適用例¹²⁾はあるものの、はなはだ難しいとされてきた⁵⁾。その理由としては、Fの高温での揮散問題³⁾⁵⁾、F分析線FK α (1.832 nm)が超軟X線であるため、検出感度が低いことなどが挙げられる。

GB用融剤に関しては、各種の報告があるが^{5)~16)}、多くは四ホウ酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)を用いており^{6)~12)}、融解温度はFの分析を目的とした佐藤ら¹²⁾の場合で950℃、その他では1000℃以上である。また、試料と融剤比は、佐藤らも含めて1:10と高希釈率である。一方、Eastell¹⁵⁾や山田ら¹⁶⁾は、メタホウ酸リチウム(LiBO_2)と $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を4:1の比で混合した混合融剤を用いて、融剤比1:2の低希釈GBを実現しているが、融解温度は1100から1200℃と高い。このように、通常のGBの融解温度は、融剤 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及び LiBO_2 の融点917℃及び845℃に比べ相当高いのが実情である。しかし、 Li_2O - B_2O_3 - SiO_2 系相平衡図¹⁷⁾によれば、 SiO_2 と LiBO_2 の共融物は、融剤の融点よりも相当低温で生成している。また、 LiBO_2 - LiF 系相平衡図¹⁸⁾によれば LiF (F源)の増加によって液相生成温度が低下している。

著者らは、以上のような経緯の基に、今回製鋼用フラックスとして国内で年間約4万トンが生産されているケイ酸カルシウム-フッ化物複合材料中のF(1~10 mass%)を対象に、低希釈・低温融解GB/XRF法の適用化研究を行うことにした。

本報では、まず、フッ化物で最も注意すべき熱間での揮散などに関する検討及び感度を確保する必要性から、融剤比と融解温度の関係について検討し、低希釈・低温融解GB/XRF法の実現を図るとともに、4 kW-ロジウムX線管と人工累積膜分光素子を装備したXRF装置で、ファンダメンタルパラメーター(FP)法を用いて検量線の検討を行い、Fの定量を高精度に行うことに成功したので以下に報告する。

2 実験

2.1 装置及び器具

フッ化物及び炭酸塩含有試料の加熱質量変化の測定には、理学電機製示差熱分析装置(TGA/DTA) Thermo Plus2/8401Dに、雰囲気ガスとして空気400 ml/minを流して用いた。フッ化物の加熱による結晶相の変化の測定には、同社製超高温X線回折装置(H-XRD) RINT 2200に白金-ロジウム合金製発熱体兼用試料ホルダーを取り付け、雰囲気ガスとして空気50 ml/minを流し、横窓型2 kW銅X線管を40 kW-40 mAに印加して用いた。また、試料と融剤混合物の融解状況の観察は、ユニオン光学製融動連続観察装置HM-4122に、モリブデンホイールヒーターを取り付けアルゴン雰囲気下で行った。

GBの作製には、JIS R 2216⁶⁾のFig. 1に準ずる形状の白金-金(95%-5%)合金製容器と、自作の上ぶた開閉式の炭化ケイ素発熱体電気炉(電気炉)を用いた。FのXRF分析には、理学電機工業製走査型XRF装置RIX3100に、人工累積膜分光素子RX35と端窓型4 kWロジウムX線管を取り付け用いた。

2.2 試薬

融剤は、Merck製 LiBO_2 を650℃で4時間乾燥して用いた。フッ化物は、加熱性状の調査と実験試料の調製のために、NIST180(CaF_2 98.80 mass%)を110℃で2時間、橋本化成工業製フッ化ナトリウム(NaF 99.99 mass%, JIS K 8005 容量分析用標準試薬)及び片山化学製合成氷晶石[Na_3AlF_6 , F = 53.45 mass% (化学分析値)]を各々600℃で1時間乾燥したものを用いた。

別に、実験試料の調製のために、高純度化学研究所製酸化ケイ素(IV)(SiO_2 = 99.999 mass%)を1050℃で1時間、同社製炭酸カルシウム(CaCO_3 = 99.99 mass%)を200℃で2時間、和光純薬製ケイ酸カルシウム(CaSiO_3)を1050℃で1時間、ナカライテスク製リン酸リチウム(Li_3PO_4)を650℃で2時間、及びMerck製炭酸ナトリウム(suprapur, Na_2CO_3)を600℃で1時間乾燥したものを、また標準物質として耐火物技術協会製JRRM203(けい石)、410(マグネシア)、ドイツ製マンガン鉱石633-1及び英国製鉄鉱石BCS682-1を各々1050℃で1時間加熱したものを用いた。

2.3 標準操作

2.3.1 実験試料の調製方法 実験試料には、試薬及び標準物質を配合した合成試料を用いた。実験試料

Table 1 Composition of test sample A

Reagent	Weight/ g	Composition, mass%
Calcium carbonate	0.7139	40.00 (as CaO)
Silicon dioxide	0.3500	35.00 (as SiO_2)
Sodium carbonate	0.1710	10.00 (as Na_2O)
Artificial cryolite	0.1500	8.018 (as F) ^{a)}

a) Other components contained in the artificial cryolite: 3.29 mass% as Al_2O_3 , 5.25 mass% as Na_2O

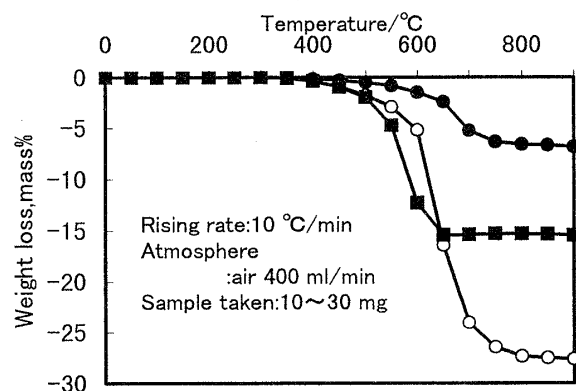


Fig. 1 TGA curves of carbonate containing samples

○: test sample A ($\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$), ●: $\text{CaSiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$, ■: test sample A + LiBO_2 (rate, 1:1)

は, 0.1 mg まで正確に読み取れる電子てんびんを用いてこれら試薬を量り取り, めのう乳鉢で十分混合して調製した. Table 1 に実験試料 A の配合例を示す. 添加した炭酸塩は, Fig. 1 に示すように 800°C 以下で理論量の CO_2 を分解して酸化物となる. なお, 本報では, 実験試料 A を基本配合として評価実験に用いた.

2.3.2 GB の調製及び XRF 測定方法 後述の検討結果を基に試料 3.000 g と同量の融剤を正確に量り取り, めのう乳鉢で十分混合した後, GB 調製容器に移し入れ, 電気炉中で融解し, 冷却して GB を作製した. 得られた GB (直径 34 mm, 厚み 3 mm) は, 容器底面側を X 線照射面として専用試料ホルダーに装着し, XRF 装置の試料室に入れ, Table 2 に示す測定条件で $\text{FK}\alpha$ の X 線強度 (I_s) を測定し, 実験試料 A の GB の X 線強度 (I_A) 及び試薬 CaSiO_3 のみ (実験試料 B) の GB の X 線強度 (I_B) から X 線強度比 [$I = (I_s - I_B) / (I_A - I_B)$] を求めた. 得られた X 線強度比と別に求めた共存成分の含有率, FP 法によって求めた理論共存成分補正

Table 2 Experimental condition of x-ray fluorescence measurements for the determination of fluorine

Spectrum	$\text{FK}\alpha$ (1.832 nm)
X-ray tube	Rh target of end window type
kV-mA	30-130
Dispersion device	RX35 (LSA ^{a)})
Pulse height analyzer	100 ~ 300
Detector	Gas flow proportional counter
2 θ angle/degree	40.10
Measuring time/s	300

a) LSA: layered structure analyzer

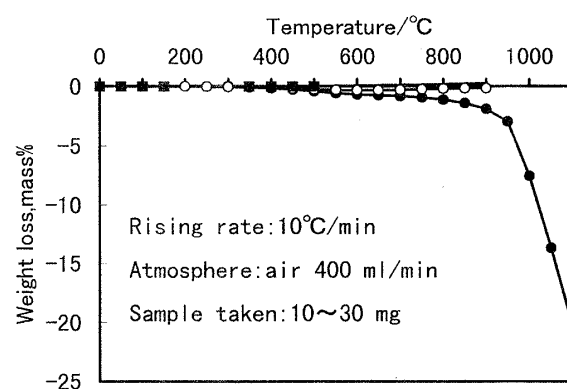


Fig. 2 TGA curves of fluorides

○: CaF_2 , ●: Na_3AlF_6 , ■: NaF

係数 (d_j), 及び実験から求めた重なり補正係数 (l_j) を式 (1) の JIS 補正検量線式に代入して F 含有率を計算した.

$$W = (aI^2 + bI + c)(1 + \sum d_j W_j) + \sum l_j W_j \quad (1)$$

$$X = aI^2 + bI + c$$

ここに, W : F 含有率 (mass%), X : 基準検量線, I : F の X 線強比, d_j : j 成分の共存成分補正係数, W_j : j 成分の含有率 (mass%), l_j : j 成分の重なり補正係数, a, b, c : 検量線係数

3 結果と考察

3.1 フッ化物の加熱安定性の検討

F を揮散させることなく GB を作製するための温度を把握するために, フッ化物の加熱特性を調べた. Fig. 2 に試薬 NaF , Na_3AlF_6 及び NIST/ CaF_2 の熱重量分析 (TGA) 測定結果を示す. NaF 及び CaF_2 が加熱によってほとんど質量変化していないのに対し, Na_3AlF_6 はか

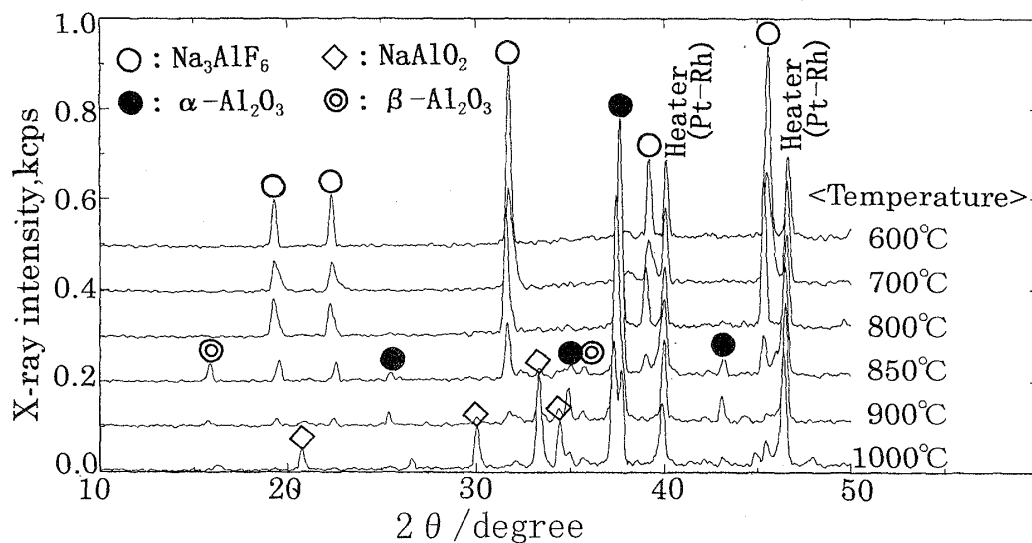


Fig. 3 XRD patterns of cryolite at each elevated temperature

なり低温から質量減少を始め、900℃以上でその減少が急激になっており、明らかに加熱によってなんらかの変化を起こしている。そこで、H-XRDによって試薬 Na_3AlF_6 の加熱による相変化を測定した (Fig. 3)。800℃以下では、 Na_3AlF_6 以外に結晶相が認められないが、850℃では、 α 及び β - Al_2O_3 のピークが現れ、更に1000℃では Na_3AlF_6 のピークが完全に消えて新しい結晶相 NaAlO_2 が現れている。

このような試薬、 Na_3AlF_6 の加熱変化の量的関係を求めるために、その1gを白金のつばに量り取り、電気炉中で850℃と1000℃で各2時間ずつ加熱して、その減量を求めたところ、それぞれ0.9 mass%と11.2 mass%であった。これらの加熱後の試料を分析したところ、1000℃加熱後試料からはFが11.2 mass%、Alが1.3 mass%及びNaが0.5 mass%減少していた。一方、850℃の試料ではほとんど成分変化が見られなかった。また、同様にして1000℃で30分間加熱した場合の加熱減量は、2.4 mass%であり、明らかに加熱減量には、加熱温度とともに加熱時間が大きく関与していることが確認された。これに対し、前述のTGAの場合、毎分10℃の速度で一定温度に保持することなく昇温しているにもかかわらず、質量減少が500℃近くから始まり、850℃で1.4 mass%、1000℃で7.5 mass%と顕著であった。Fの分解反応の一つに熱加水分解¹⁹⁾が知られているが、TGAのこのような顕著な加熱減量の一部は、雰囲気ガスとして流している空気中の湿分(水分)によって起こった熱加水分解の可能性をうかがわせる。なお、この反応は、電気炉加熱でもその量的多寡は別として十分

考えられるので、試料の融解に当たっては、加熱温度と加熱時間とともに、加熱雰囲気中の湿分についても配慮する必要があると考えられる。

以上の結果から、以下のGB作製条件の検討では、空気移動の少ない電気炉を用い、800℃以下の低温で短時間の融解を前提に進めて行くことにした。

3・2 試料融剤比と融解温度に関する検討

実験試料Aと融剤(LiBO_2)の1:1から1:10の混合物を $\phi 3 \times \text{H}3 \text{ mm}$ に成形した試験片を融動連続観察装置の炉体に入れ、毎分5℃の速度で昇温させながら試験片の変化を観察した。Fig. 4に一例として1:1混合物の加熱変化を観察した結果を示す。試験片は、640℃付近から収縮を始め、段々と上部の角が取れ丸くなり(690℃)、710℃ではほぼ融解して球状になっている。この間、試料と融剤の界面で共融物の生成が進み、710℃においてほぼ融解状態になったものと考えられる。更に加熱すると、760℃付近から球の中心部に明るい部分が生じ、800℃になると更に鮮明になっている。この明るい部分は、試験片が融解して透明なガラス状になり、ガラス化した試験片がレンズのように照明光を収光して生じたものである。Fig. 5に実験によって得られた融剤比と収縮温度、融解温度及び透明化温度の関係を示す。融解温度は融剤比とともに高くなっている。また、1:7及び1:10では、試料保持台(白金製)とのぬれ性が良過ぎて、融成物がおわんを伏せたような半球状となり、透明化温度を求めることができなかった。なお、実験後冷却された試験片は、1:1から1:4まではガラス

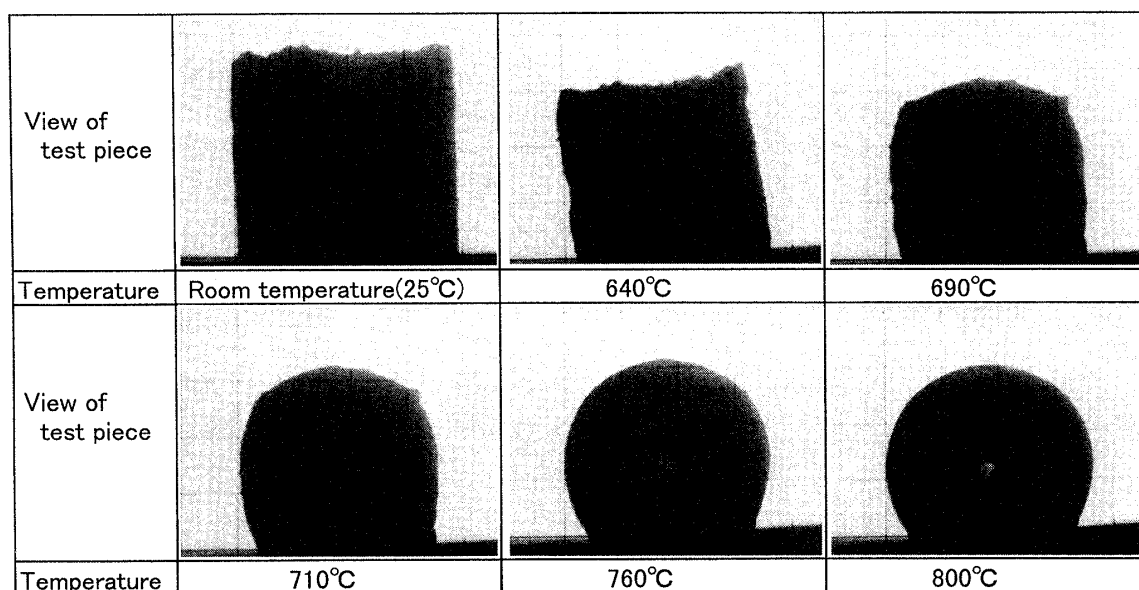


Fig. 4 View of fusion process at various temperatures
Size of test piece is $\phi 3 \times H 3$ mm.

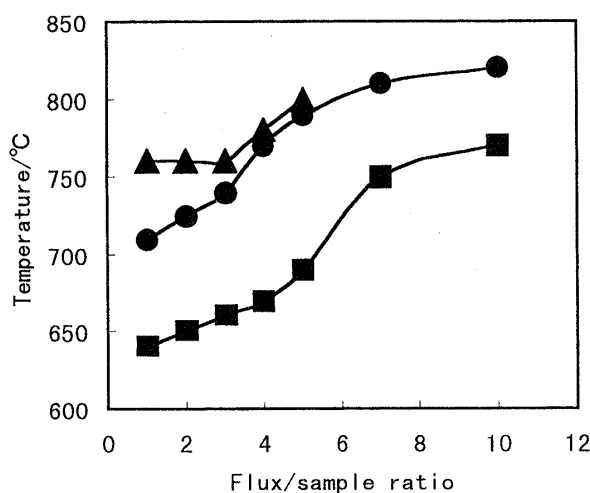


Fig. 5 Relationship among flux/sample ratios, temperatures and molten states
■: contraction beginning point, ●: fusion beginning point, ▲: point of glass transparency

状であったが, 1:5 以上では失透して結晶化していた。

これらの結果を基に, 融剤比は分析線 $\text{FK}\alpha$ の感度の面からも最も低希釈の 1:1 が最適と結論された。また, GB 作製温度と融解時間は, 1:1 の希釈条件で多くの試料を融解してみて, ほとんどの試料に適用できることが確認された 780°C-10 分間に決定した。

Table 3 Reproducibility of glass beads

Glass bead	X-ray intensity, kcps ^{a)}	F content ^{b)} , mass%	Weight/g
S1	3.1245	8.036	5.9964
S2	3.1188	8.022	5.9965
S3	3.1123	8.005	5.9956
S4	3.1137	8.008	5.9954
S5	3.1176	8.019	5.9944
Mean	3.1174	8.018	5.9957
SD ^{c)}	0.0048	0.012	0.0009
RSD (%) ^{d)}	0.154	0.154	0.014

a) cps: count per second, b) Content: calculated value as follows; $F(\text{mass}\%) = X \cdot 8.018 / 3.1174$ [X : X-ray intensity, 8.018: fluorine content in test sample A], c) SD: standard deviation, d) RSD: relative standard deviation

3・3 GB 作製再現精度の検討

Table 3 に実験試料 A の GB5 個の繰り返し作製精度を示す。GB の作製再現精度は相対標準偏差 RSD で 0.154%, F 換算標準偏差 SD で 0.012 mass% である。一方, 積算 X 線計数値は $3117 \text{ cps} \times 300 \text{ s} = 935100$ カウントであるから, 統計誤差は 967 カウント (F 換算 0.008 mass%) である。統計誤差は, 同一試料の単純繰り返し測定に伴う統計的なばらつきであり, X 線測定上避けられない誤差である。この統計誤差と X 線測定によって得られた 5 個の GB の作製再現精度の値がほぼ同

程度ということは、X線測定ではその差が検出できないほど個々のGBが安定して作製されていることを意味し、このように安定したGBが得られていることは、取りもなおさず実験試料A中の Na_3AlF_6 からのFの逸散が起きていないことを裏付けるものと言える。Table 4に実験試料Aを10, 30及び60分間で融解して作製したGBの測定結果を示す。融解時間が長くなってもF回収量が安定しており、低温での融成物が比較的安定なことが分かる。

また、Table 3に示したGB質量も非常に安定した結果を与えており、780℃・10分の融解条件を支持している。

3・4 共存成分の重なりと重なり補正係数の算出

共存成分の重なり補正係数は、分光系及び測定条件によって決定される係数であるため、実験試料A、実験試料B及び CaSiO_3 に各共存成分を添加したGBを測定して算出した。重なり補正成分としては、製品及びその実際の溶炉での使用後品中に含有される成分で、FK α の近傍にスペクトルが存在するものを選んだ。Fig. 6にこ

れらGBのプロフィールを示す。FK α ($2\theta = 40.100^\circ$)の近傍にはFeL α 及びMnL α の比較的大きなピークが存在し、試料によってベースラインに変動が認められる。Table 5に実験結果及び重なり補正係数の計算結果を示す。Fig. 6から予測されたように、FeL α 及びMnL α の影響は大きい。一方、ZrL α 及びPK α は三次線、MgK α は二次線であるため、波高分析計によって重なりの影響がほとんど無視できるほど小さくなっている。また、FK α のピークから14.34°離れたNaK α の影響が認められた。Naは、 Na_2CO_3 、NaF及び Na_3AlF_6 として試料中に比較的多く存在するので、重なり補正を行うことにした。

3・5 検量線の検討

一般にケイ酸カルシウム-フッ化物複合材料中のFは、測定元素の酸化物換算値と併記して表示される。フ

Table 4 Measured results of glass beads after being molten at 780℃ in a electric furnace for 10, 30 and 60 min

Melting time/min	10	30	60
X-ray intensity, kcps	3.1097	3.1089	3.0946
X-ray intensity ratio	1.0000	0.9997	0.9951
Calculated F value, mass%	8.018	8.016	7.979

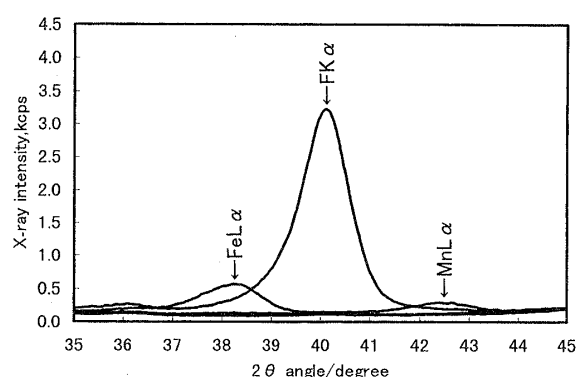


Fig. 6 X-ray profiles of FK α (40.10 degree) area

Table 5 Overlapping spectrum around FK α obtained from spectrum table of RX35 (LSA), and overlapping coefficient obtained from actual measured data

Component		Spectrum		Results of overlapping	
Oxide	Addition, mass%	Spectrum (order)	2 θ angle/degree	X-ray intensity ratio ^{a)}	Coefficient (I_j)
Na_2O	10.0	NaK α (1)	25.77	0.0025	0.0020
Fe_2O_3	3.0	FeL α (1)	38.45	0.0082	0.0219
ZrO_2	3.0	ZrL α (3)	39.32	-0.0009	-0.0024
P_2O_5	3.0	PK α (3)	39.91	0.0012	0.0032
MnO	3.0	MnL α (1)	42.71	0.0116	0.0310
MgO	5.0	MgK α (2)	42.96	0.0001	0.000

a) X-ray intensity ratio was calculated with the following equation.

Where; I is X-ray intensity ratio.

$$I = \frac{I_S - I_B}{I_A - I_B}$$

I_S is X-ray intensity (cps) of sample.

I_A is X-ray intensity (cps) of bead of test sample A.

I_B is X-ray intensity (cps) of bead of test sample B.

Table 6 Chemical composition of calibration samples using chemical reagents and results of measured x-ray intensity ratio

No.	Chemical composition, mass%						X-ray intensity ratio
	SiO_2	Na_2O	CaF_2	(F)	CaO	(T. CaO)	
NF1	46.55	8.69	4.650	(2.263)	40.11	(43.45)	0.2660
NF2	43.97	12.38	9.298	(4.525)	34.36	(41.04)	0.5454
NF3	41.38	16.07	13.948	(6.788)	28.60	(38.62)	0.8403
NF4	38.79	19.76	18.596	(9.050)	22.85	(36.21)	1.1555
NF5	36.21	23.45	23.246	(11.313)	17.10	(33.79)	1.4805
CF1	46.55	8.00	1.977	(0.962)	43.45	(44.87)	0.1119
CF2	45.52	5.00	6.917	(3.366)	42.48	(47.45)	0.3868
CF3	42.93	5.00	11.856	(5.770)	40.07	(48.58)	0.6674
CF4	41.38	3.00	16.796	(8.174)	38.62	(50.68)	0.9502
CF5	36.21	8.00	21.736	(10.578)	33.79	(49.40)	1.2667

<note> These calibration samples were made using the reagent CaSiO_3 as the source of SiO_2 and CaO , reagent Na_2CO_3 as the Na_2O source, and reagent NaF (NF1 – NF5) and reagent CaF_2 (CF1 – CF5) as the F source. The CaF_2 figures were calculated from the F content, and the CaO figures were obtained by the following equation. $\text{CaO} = \text{T. CaO} - 0.7183 \cdot \text{CaF}_2$, where, T. CaO is CaO calculated from CaSiO_3 and reagent CaF_2 .

Table 7 Matrix correction coefficient (d_j) calculated by FP method

Component	Composition	d_j
SiO_2	35.0	-0.00170
Al_2O_3	5.0	-0.00207
Fe_2O_3	0.5	-0.00305
MnO	0.5	0.00144
CaO	30.0	
MgO	5.0	-0.00260
Na_2O	10.0	-0.00351
K_2O	2.0	-0.00061
ZrO_2	0.5	-0.00610
P_2O_5	0.5	-0.00133
CaF_2	12.0	

ッ素源が複数のフッ化物にわたるためである。しかし、この表示法では、フッ化物に相当する量だけの酸素が過剰に表示され、試料組成の総計が大幅に 100% を上回る。そのため、試料組成が 100% になるように収束演算することを基本とする FP 法を用いた理論 d_j などの計算には、この表示値をそのまま利用することができない。一方、GB 中での F は添加されたフッ化物の種類に関係なく均一に分散しているので、GB/XRF 法における F の形態は、フッ素源にかかわらず GB 中に多量に含まれる Ca との化合物 CaF_2 として問題ないと考えられる。すなわち、検量線用理論 d_j は、 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 二元系を想定して FP 法によって算出できる。

Table 6 にフッ素源として試薬 NaF 及び NIST/ CaF_2

を用いて作製した検量線用試薬合成試料 (GB) の組成及びその X 線測定結果を示す。また、Table 7 に FP 法によって求めた $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 二元系検量線の理論 d_j を示す。JIS 法による理論 d_j の特徴は、ベース成分の CaO が係数値を持たない ($d_{\text{CaO}} = 0$) 点である。そのため、JIS 法による補正検量線式では、Ca を定量対象成分 F (= CaF_2) へ配分し、残りの Ca を CaO へ換算するなどの必要がなくなり非常に都合が良い。Table 8 は、上述の検量線用試料に JIS 法による補正検量線などを適用した結果をとりまとめたものである。検量線式は、実用に合わせ CaF_2 を F に換算して示した。

結果を見ると、未補正検量線 (②) の精確さが 0.2776 mass% であるのに対し、FP 法によって求めた理論 d_j (Table 7) 及び実験値として得た d_j を用いた補正検量線式 (③) の精確さは 0.0580 mass% と大幅に改善されている。しかし、よく見ると試薬 NaF を添加した NF1 ~ NF5 に正の誤差が、また NIST/ CaF_2 を添加した CF1 ~ CF5 に負の誤差が認められる。Table 6 に見られるように、NF 系列は NaF 添加に伴い Na_2O が多く、CF 系列は Na_2O が少ない。この Na_2O 含有率の差が両系列に正・負の誤差を生じさせる要因となったのではないかと考えられる。すなわち、誤差の要因としては、 Na_2O にかかわる次の二つの可能性が考えられる。一つは、ガラス中での Na の均質性の問題である。Na は、ガラス表面から内部に向けての濃度勾配が問題とされることがある。このような場合、試料は不均質であるから理論 $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ は適応できない。もう一つの可能性は、理論 $d_{\text{Na}_2\text{O}}$

Table 8 Determined fluorine content in calibration samples calculated by calibration equation obtained from actual measured data

Standard value		Value calculated by uncorrected and corrected calibration equations								
(Addition value)		Uncor. value	Diff. ^{a)}	Correc. value	Diff.	Regres. $d_{\text{Na}_2\text{O}}$	Diff.	Measu. $d_{\text{Na}_2\text{O}}$	Diff.	
①		②	②-①	③	③-①	④	④-①	⑤	⑤-①	
$d_{\text{Na}_2\text{O}}$				-0.00351		-0.00440		-0.00464		
Equation coefficient	a	-1.0757		-0.6076		-0.4112		-0.3579		
	b	9.4696		9.8948		9.7680		9.7323		
	c	-0.1549		-0.0161		0.0227		0.0335		
Accuracy ^{b)} mass%		0.2776		0.0580		0.0171		0.0219		
Calibration samples	NF1	2.263	2.288	0.025	2.273	0.010	2.270	0.007	2.269	0.006
	NF2	4.525	4.690	0.165	4.560	0.035	4.527	0.002	4.518	-0.007
	NF3	6.788	7.043	0.255	6.840	0.052	6.788	0.000	6.773	-0.015
	NF4	9.050	9.351	0.301	9.136	0.086	9.075	0.025	9.059	0.009
	NF5	11.313	11.507	0.194	11.341	0.024	11.296	-0.017	11.284	-0.029
	CF1	0.962	0.891	-0.071	0.951	-0.011	0.968	0.006	0.972	0.010
	CF2	3.366	3.347	-0.019	3.357	-0.009	3.358	-0.008	3.356	-0.010
	CF3	5.770	5.686	-0.084	5.735	-0.041	5.744	-0.026	5.747	-0.023
	CF4	8.174	7.872	-0.302	8.117	-0.057	8.180	0.006	8.197	0.023
	CF5	10.578	10.114	-0.464	10.492	-0.086	10.583	0.005	10.608	0.030

① Addition value is fluorine content in calibration samples. ② Uncor. value is fluorine value calculated by uncorrected calibration equation. ③ Correc. value is fluorine value calculated by corrected calibration using d_j in Table 7. ④ Regres. d_j is fluorine value calculated by corrected calibration using d_j in Table 7 and $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ obtained from multiple regression equation. ⑤ Measu. $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ is fluorine value calculated by corrected calibration using d_j in Table 7 and $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ estimated from measured data.

a) Diff. is the difference. b) Accuracy was calculated with the following equation.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (W - \hat{W})^2}{n - \phi}}$$

Where; σ is the accuracy of fluorine. n is the number of samples used for the calibration curve. ϕ is the number of coefficients obtained (here, $n = 3$). W is the fluorine content (mass%). $\hat{W}$ is the fluorine content (mass%) from calibration curve.

自体の問題である。理論 $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ を求めるために用いられる $\text{FK}\alpha$ に対する質量吸収係数は、高エネルギー波長の場合と異なり、文献によって異なった値が与えられていたり、特定の関数から推計した値が用いられていたりして、必ずしも完全とは言えないのが実状のようである。この二つのいずれの理由にしろ、 $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ 値が試料に適合していない可能性が考えられる。そこで、統計的手法である非線型回帰計算と、実験的手法によって $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ を検討した。Table 8 ④は、 Na_2O 以外は理論 d_j を用い $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ のみを非線型回帰計算で求めたものである。理論 $d_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.00351$ を -0.00440 に変更することによって、精確さも $0.0171 \text{ mass\%}$ まで改善されている。また、Table 8 ⑤は、実験的に求めた $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ とそれ以外は理論 d_j を用いて計算した例である。実験値 $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ は、 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 二元系におけるベース成分 CaO の一部を Na_2O と置きかえる方法によって求めることができる。ここでは、実験試料 A 中の Na_2O 量を $20 \text{ mass\%}$ 増量 (CaO

を同量減量) した GB と低減可能最大量の $10 \text{ mass\%}$ 減量 (CaO を同量増量) した GB を作製し、F の X 線強度を測定して実験試料 A の GB との X 線強度の差を求め、その差を F 含有率に換算した上で Na_2O の増減量を除して Na_2O の単位含有率当たりの値 ($d_{\text{Na}_2\text{O}}$) を求めた。このようにして得られた $20 \text{ mass\%}$ 増量及び $10 \text{ mass\%}$ 減量の $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ は、 -0.00480 及び -0.00447 であった。Table 8 ⑤の $d_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.00464$ は、これら実験値の平均値であり、非線型回帰計算での $d_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.00440$ と近似しており、⑤の実験値 $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ を用いた補正検量線式の精確さも $0.0219 \text{ mass\%}$ と良好である。

以上の結果を基に本報では、 $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ についてのみ FP 法による理論値に代えて、非線型回帰計算によって得られた -0.00440 を採用することにした。なお、 d_{SiO_2} については、理論値と非線型回帰計算及び実験値が良く一致することを確認している。また、ほかの成分は含有率が低いので、それぞれの d_j に偏りがあったとしても影響は

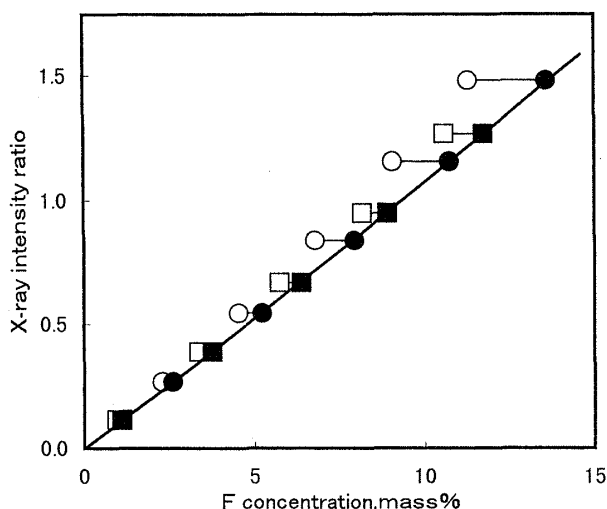


Fig. 7 Calibration curve for fluorine in calcium-silicate-fluoride composite materials

The presumed basic value ($\hat{X}$) of fluorine was calculated by substituting $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ in Table 8-④, d_j in Table 7, the chemical composition in Table 6 and the l_j in Table 5 into the following equation²⁰⁾.

$$\hat{X} = \frac{W - \sum l_j W_j}{1 + \sum d_j W_j}$$

A presumed basic calibration curve was expressed as follows; $X = -0.4112 I^2 + 9.7680 I + 0.0227$ (Table 8-④). ○ is the fluorine content (W) in calibration samples (NF1-NF5). □ is the fluorine content (W) in calibration samples (CF1-CF5). ● is the $\hat{X}$ of NF1-NF5. ■ is the $\hat{X}$ of CF1-CF5. ○—● and □—■ are the difference between W and $\hat{X}$, [$\hat{X} \cdot \sum d_j W_j + \sum l_j W_j$].

小さいと考え、理論値を用いた。Fig. 7に Table 8 ④による補正検量線を示す。この補正検量線式は、上述したように精度さ 0.017 mass% であり満足できるものと言える。

3.6 検量線による F の定量

得られた検量線を検証するために、試薬 Na_3AlF_6 を配合した系及び複数のフッ化物を配合した系各 5 種の合成試料 (Table 9) と、スウェーデン製スラグ標準物質 2 種に Fig. 7 の検量線を適用して F を分析した。結果を Table 10 に示す。検量線は、各種ケイ酸カルシウム-フッ化物複合材料中の 0.2~12 mass% の F を精度良く定量し、また各種不純物を多量含有するスラグの分析にも適用できている。

ケイ酸カルシウム-フッ化物複合材料中の F の定量を目的として、低希釈・低温融解 GB/XRF 法の検討を行い、以下の結論を得た。

(1) Na_3AlF_6 には比較的低温で F の一部を逸散させる性質が認められるので、これらを含む試料の加熱はできるだけ低温で行う必要がある。(2) 低希釈・低温融解 GB は、試料: 融剤 (LiBO_2) 比 1:1 の混合物を 780°C で 10 分間融解することによって実現できた。この条件での Na_3AlF_6 を配合した試料の GB 作製再現精度は $\text{RSD} = 0.154\%$ であり、F の揮散はほとんど認められない。(3) 低希釈 GB での共存成分の影響補正には、JIS

Table 9 Chemical composition of synthetic samples and reference materials

Sample name ^{a)}	Chemical composition, mass%									Addition fluoride ^{b)}		
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	F	NaF	CaF_2	AF
AF1	50.00	0.73	40.00	8.33	0.00	0.00	0.00	0.00	1.604	—	—	○
AF2	45.00	1.94	45.00	5.54	0.00	0.00	0.00	0.00	4.276	—	—	○
AF3	45.00	3.16	35.00	12.76	0.00	0.00	0.00	0.00	6.949	—	—	○
AF4	40.00	4.37	40.00	9.97	0.00	0.00	0.00	0.00	9.621	—	—	○
AF5	30.00	5.58	40.00	17.19	0.00	0.00	0.00	0.00	12.294	—	—	○
NCA	35.00	3.27	39.86	11.15	0.73	0.05	5.37	0.10	7.339	○	○	○
NC	30.64	1.80	49.54	13.91	0.64	0.04	0.45	0.09	4.667	○	○	—
NA	39.33	3.52	21.61	31.18	0.81	0.05	0.34	0.11	4.935	○	—	○
CA	39.37	3.53	49.94	2.491	0.82	0.05	0.50	0.11	5.077	—	○	○
N	30.64	1.80	45.99	20.09	0.64	0.04	0.45	0.09	0.226	○	—	—
S7	20.5	2.1	44.0	0.1	$\text{FeO} = 18.7$	5.3	6.7	0.04	1.05	$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.46$		
S8	39.9	6.8	36.5	0.1	$\text{FeO} = 0.8$	4.7	5.7	0.3	2.0	$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 3.7$		

a) Synthetic samples, AF1-AF5, were made using reagents SiO_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 and Na_3AlF_6 . Others synthetic samples were made using reagent Na_2CO_3 , reference materials and fluorides. S7 and S8 are Swedish reference materials. b) AF means Na_3AlF_6 , ○ means addition, — means none.

Table 10 Analytical results of synthetic samples and reference samples by XRF method

Sample name	X-ray int. ratio	Std.value ^{a)} , mass%	Found, mass%	Difference (Fnd-Std) ^{b)}
AF1	0.1860	1.604	1.584	-0.020
AF2	0.5018	4.276	4.303	0.027
AF3	0.8485	6.949	6.880	-0.069
AF4	1.1788	9.621	9.625	0.004
AF5	1.5732	12.294	12.346	0.052
NCA	0.9070	7.339	7.386	0.047
NC	0.5709	4.667	4.684	0.017
NA	0.6642	4.935	4.890	-0.045
CA	0.5859	5.077	5.083	0.006
N	0.0329	0.226	0.218	-0.008
S7	0.1944	1.05	1.06	0.01
S8	0.2515	2.0	2.0	0.0

a) Std.value shows addition values or certified values.

b) Fnd - Std shows Found - Std. value.

補正モデルによる CaO-CaF₂ 二元系検量線の適用が有効である。また、重なり補正は、FeL α , MnL α 及び NaK α について必要である。(4) 得られた検量線の精確さ (SD) は 0.017 mass% であり、各種ケイ酸カルシウム-フッ化物複合材料中の F 0.2~12 mass% の定量に適用できる。

本稿を取りまとめるに当たり、理学電機工業(株)応用技術センター山田康治郎氏に多くの助言をいただいた。お礼を申し上げる

(1999年3月, 日本化学会)
第74春季年会で一部発表

文 献

- 1) 塚本裕二: 日本セラミックス協会原料部会講演会

要旨集, p. 22 (1994).

- 2) 理学電機工業: “蛍光 X 線分析の手引”, 第 4 版, p. 90 (1993).
- 3) 鶴田恭子, 高 竜磨, 阪本 博: 第 8 回窯業関係分析技術者研究発表会予稿集, p. 27 (1995).
- 4) 内川 浩, 沼田全弘, 大川時夫, 砂田鷹一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **19**, 1476 (1970).
- 5) H. Bennett, G. J. Oliver: “*XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Allied Materials*”, (1992), (J. Wiley & Sons, Chichester).
- 6) JIS R 2216, 耐火れんが及び耐火モルタルの蛍光 X 線分析方法 (1995).
- 7) ISO/DIS 12677, Chemical analysis of refractory products by XRF fused cast bead method (1997).
- 8) 朝倉秀夫, 三橋 久: X 線分析の進歩, **21**, 93 (1990).
- 9) 朝倉秀夫, 山田康治郎, 脇田久伸: X 線分析の進歩, **30**, 73 (1999).
- 10) 石渡 宏, 三橋 久, 朝倉秀夫: 耐火物, **40**, 696 (1988).
- 11) 市川健治, 藤原禎一, 朝倉秀夫: 品川技報, **27**, 87 (1983).
- 12) K. Sato, I. Tanaka, T. Otuki: *X-ray Spectrom.*, **8** (2), 68 (1979).
- 13) 栗原甲子郎, 荻野直彦: X 線分析の進歩, **3**, 243 (1972).
- 14) 服部 仁: X 線分析の進歩, **3**, 250 (1972).
- 15) J. Eastell, J. P. Willis: *X-ray Spectrom.*, **19**, 3 (1990).
- 16) 山田康治郎, 河野久征, 村田 守: X 線分析の進歩, **26**, 33 (1995).
- 17) B. S. R. Sastry, F. A. Hummel: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 24 (1960).
- 18) I. I. Kitaigorodskii, T. A. Popova, O. K. Botvinkin, *Izv. Sektora: Fiz.-Khim. Analiza, Inst. Obshch. Neorgan. Khim., Akad. Nauk SSSR*, **6**, 139 (1933).
- 19) H. Bennett, R. A. Reed: “*Chemical Methods of Silicate Analysis —A Handbook—*”, (1971), (Academic Press, London).
- 20) 安部忠廣, 成田正尚, 佐伯正雄: X 線分析の進歩, **17**, 143 (1986).

要 旨

ケイ酸カルシウム-フッ化物複合材料中のフッ素の定量に低希釈・低温融解ガラスビード/蛍光 X 線分析法の適用を図った。試料とメタホウ酸リチウムの質量比 1:1 から 1:10 の混合物について融解状況を観察した結果、1:1 が最も低温で融解することが分かった。1:1 では、640℃ 近辺から徐々に融解が進み、メタホウ酸リチウムの融点 (845℃) よりも低い 780℃ で 10 分間融解することによってガラスビードを作製することができた。この条件によれば、フッ素の揮散が確認された水晶石を含有する試料のガラスビードを試料作製再現精度 (RSD) 0.154% で作製できた。試料中には各種のフッ化物が存在するが、ガラスビード化することによって JIS の補正計算モデルを適用することができ、CaO-CaF₂ 二元系検量線としてフッ素の補正検量線式を求めることができた。検量線では、FK α の近傍に存在する FeL α 及び MnL α の重なり補正が必要であった。得られた補正検量線式は、フッ素含有率 0.2~12 mass% の試料に適用でき、検量線の精確さ (SD) は、0.017 mass% と高精度であった。