

ガラスビード蛍光X線分析法による Co-La-Sr 複合酸化物の組成分析*

川崎製鉄技報
21 (1989) 2, 124-128

XRF Analysis on Multiple Oxide of Cobalt, Lanthanum, and Strontium by Glass Bead Technique



満尾 勝

Masaru Mitsuo

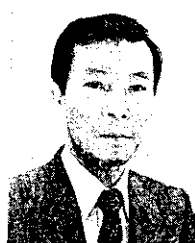
川鉄テクノリサーチ
(株) 総合検査・分析セ
ンター総括技術室



杉原 孝志

Takashi Sugihara

川鉄テクノリサーチ
(株) 総合検査・分析セ
ンター水島事業所 主
任研究員



小石 想一

Souichi Koishi

川鉄テクノリサーチ
(株) 総合検査・分析セ
ンター水島事業所 事
業所長

1 緒 言

近年、超電導材料を始めとした酸化物機能性材料が注目を集めているが、これら材料の高性能化が進むにしたがい、材料中の不純物元素だけでなく、主成分元素の定量に対する要求精度もますます厳しくなっている。従来利用されてきた湿式化学分析は精度の良い方法ではあるが、操作に時間がかかり熟練を要するなどの点から、多量の試料を短時間で処理する工程分析などに用いる手法としては不適当である。

蛍光X線分析法は、試料の前処理の容易さ、迅速性、装置の安定性、熟練を要しないなどの理由で、スラグや鉄鉱石の工程分析などに広く利用されてきた。本研究では、複合酸化物系試料の一例として Co-La-Sr 複合酸化物の組成比決定のための定量分析法として、蛍光X線分析法を適用することにより迅速かつ精度の良い分析方法の検討を行った。

蛍光X線分析における粉体の試料調製法には、四ほう酸ナトリウムなどの融剤を用いるガラスビード法、バインダーを混合し加圧成型するブリケット法および溶液法などがある。ブリケット法は粉体の粒径および粒度分布の試料間のばらつき、鉱物効果によるX線強度の変化などの問題¹⁾がある。また、溶液法は一旦試料を溶液化するため前処理過程が長くなるなどの問題点がある。一方、ガラスビード法は粒子径効果や鉱物効果による影響が、融解によって取り除かれ均一になることや前処理も比較的簡便に行えるため、鉄鉱石の蛍光X線分析法として JIS 法²⁾に採用されている。そこで、ガラスビード法による試料前処理を本法に適用することにした。

また、共存元素の影響に関しては、各種の補正定数法³⁾が提唱さ

要旨

Co-La-Sr 複合酸化物の組成比を決定するため、ガラスビード蛍光X線分析法を適用した。検量線用試料は高純度化合物の合成によるガラスビード試料を用いた。また、共存元素の影響は d_j 補正法により補正し、補正係数は個別三元法によって決定した。実際試料を本法を用いて定量した結果、ICP-AES による結果と良好一致を示した。本法におけるくり返し精度は相対標準偏差で 1% 以内と良好であり、Co-La-Sr 複合酸化物の迅速な組成分析に十分対応できることを確認した。

Synopsis:

X-ray fluorescence analysis by glass-bead techniques was applied to determining the composition of multiple oxide (cobalt, lanthanum, and strontium). Standard synthetic glass-bead samples prepared with pure compounds were used for providing calibration curves. Interference by coexistent elements was corrected by the d_j correction method, and correction coefficients were determined by the individual method. Application of this method to practical samples showed good agreement with the ICP-AES method. The relative standard deviation in our method was 0.4~0.7%.

れているが、本法では鉄鋼の JIS⁴⁾に採用されている d_j 補正法を適用することにした。 d_j 補正法において、補正係数は二元系試料および三元系試料を用いて算出する個別三元法、多元系試料を用いて算出する重回帰法および理論計算法等⁵⁾により算出することができる。しかしながら、ガラスビード法による Co-La-Sr 複合酸化物の蛍光X線分析における補正係数値は報告された例がないため、各元素間の影響を確実に把握できる個別三元法により算出した結果を用いて検討した。実際試料の定量に本法を適用した結果、未補正の場合に比べ正確さ (sd) が向上し補正による効果を確認することができた。また、本法による定量値と ICP-AES による定量値を比較した結果良好一致を示した。

2 実 験

2.1 装置および試薬

蛍光X線分析装置は島津製作所 VXQ 150 型、X線管球は Rh 対陰極環型管球を使用した。蛍光X線分析における測定条件を Table 1 に示す。また分光器は Co が波長固定型であり Sr, La はスクリー型分光器により測定を行った。

ガラスビード作製装置は竹田理化学工業製 TR-Auto-Bead 1 000 M

* 平成元年2月10日原稿受付

Table 1 Operating conditions of XRF

X-Ray tube	Rh
Voltage (kV)	40
Current (mA)	70
Integral time (sec)	50
Crystal	LiF (200)
Detector	SC
Peak angle (2 θ)	
Co K α	52.80°
La L α	82.91°
Sr K α	25.15°

を使用した。融解容器は Pt-Au (5%) の合金皿を用いた。本装置は合金皿を最大 6 個設置することができ、自動で揺動・回転を行い試料の攪拌および気泡抜きを行う方式になっている。

融剤は無水ほう酸ナトリウムを用いた。検量線用合成標準ガラスビード試料および補正係数決定用ガラスビード試料の作成に用いた酸化物や炭酸塩は、市販の高純度試薬 (99.99%) を使用して調製した。

2.2 分析操作

2.2.1 分析試料調製法

試料は電気炉を用いて 1000°C で強熱し (強熱減量を算出し重量補正をおこなう)、0.6 g を正確にはかりとり、融剤 6.0 g と混合したものをガラスビード成型機により作製した。放冷後、合金皿からはく離れた試料の底面を分析面として、X 線強度を測定する。得られた X 線強度は装置ドリフトの補正を施してから、あらかじめ作成した検量線により、目的とする元素の定量を行う。

2.2.2 検量線用試料調製法

検量線用合成ガラスビード試料は、実際試料の主成分である Co, La, Sr 各元素の酸化物や炭酸塩を混合し、その全量が酸化物に換算して 0.6 g となるように合成した。合成した試料を 2.2.1 の操作にしたがってガラスビード試料を作製した。またこの時合成に用いた試薬は Co₂O₃, La₂O₃, SrCO₃ で、Co₂O₃, SrCO₃ は 105°C, La₂O₃ は 1000°C で乾燥後使用した。これらの試料の化学組成は配合値より計算した値を用いることにした。合成標準試料の化学組成を Table 2 に示した。

また、装置のドリフト補正用試料として各元素の検量線範囲の低含有量および高含有量に調製した試料 2 個を用いて装置の校正を行った。ただし、この場合の融剤には試料の安定性を考慮し、無水は

Table 2 Chemical composition of synthetic standard samples for calibration curves

Sample No.	Chemical component, %		
	Co ₂ O ₃	La ₂ O ₃	SrO
STD-1	43.7	38.5	17.8
STD-2	46.8	32.7	20.5
STD-3	27.9	29.8	42.3
STD-4	17.6	34.6	47.7
STD-5	33.1	23.3	43.6
STD-6	42.4	31.0	26.6
STD-7	46.3	26.9	26.8
STD-8	22.8	32.7	44.5

う酸リチウムを用いることにした。

3 結果および考察

3.1 ガラスビード試料作成

3.1.1 試料成型精度

各元素の標準物質を一定量はかりとり、2.2.1 の操作にしたがってガラスビード試料を 5 個作成し、試料前処理におけるくり返し精度を調べた。5 個のガラスビード試料の X 線強度を 10 回測定し、Table 2 に示した検量線用試料による検量線から読み取った含有量を用いて、平均値および標準偏差を求めた結果を Table 3 に示す。

試料 5 個の測定精度は成型精度と蛍光 X 線測定における誤差を含んでいる。蛍光 X 線測定における誤差を差し引いて、成型精度を求めた結果、各元素とも相対標準偏差で 1% 以内と良好な結果を得ることができた。

また、試料深さ方向の偏差を調べるため、EPMA でガラスビード試料の断面の線分析を行った結果を Fig. 1 に示す。各元素とも偏析はなくガラスビード成型機により十分な混合が行われ、均一な試料が得られていると考えられる。

Table 3 Reproducibility of glass-bead samples (%)

Element	Average $\bar{x}$	Reproducibility σ	Machine precision σ_M	Sampling precision σ_S	Relative standard deviation RSD
Co	12.59	0.062	0.004	0.062	0.492
La	14.92	0.080	0.050	0.062	0.416
Sr	10.53	0.070	0.017	0.068	0.646

Note (1) $\sigma_S = \sqrt{\sigma^2 - \sigma_M^2}$

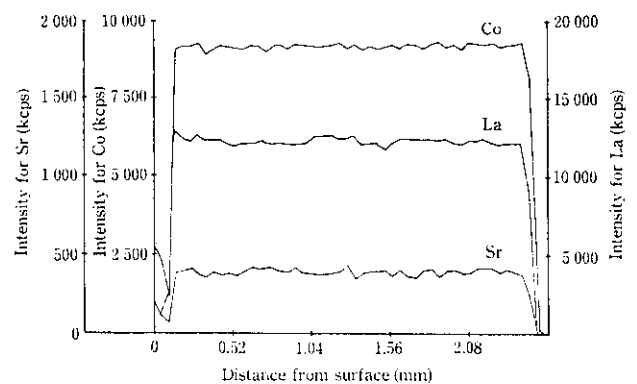


Fig. 1 Line analysis of glass-bead sample by EPMA

3.1.2 試料の揮散・損失

試料融解時における分析元素の揮散・損失の有無を確認するため含有量既知の試料 5 個を用いて影響を調べた。試料前処理の前後で Co, La, Sr の含有量を ICP-AES で定量し回収率を求めた。Table 4 の結果より各元素ともほぼ 100% の回収率が得られ、実質上、分析元素の揮散・損失がないことを確認し、試薬合成による試料調製においても化学組成の変化はないと考えられる。

3.2 合成ガラスビード試料による検量線

Table 2 に示した合成標準ガラスビード試料 8 個を用いて各元素

Table 4 Recovery of analytical element during glass-bead samples preparation (%)

Sample No.	Element		
	Co	La	Sr
1	100.2	98.2	98.8
2	99.2	98.9	100.9
3	99.5	99.7	98.9
4	102.2	103.0	102.5
5	99.4	100.1	98.9
$\bar{X}$	100.2	100.0	100.0
σ	1.23	1.84	1.65
CV*1	1.23	1.84	1.65

*1 CV: Coefficient of variation

の X 線強度を測定し、含有量との関係を調べた結果を Fig. 2 に示す。検量線を一次回帰式によって表したときの、回帰式からの各測定点のずれを正確さで示すと、各元素ともばらつきが大きく、共存元素の影響を補正する必要があることがわかる。

また、検量線のばらつきの原因が共存元素の影響によることを確認するため、共存元素を含まず、分析元素のみを段階的に添加したガラスビード試料によって検量線を作成した。その結果を Fig. 3 に示す。共存元素が存在しないことにより検量線の回帰精度が向上していることがわかる。したがって、検量線のばらつきは共存元素の影響であり、分析精度向上のためには補正定数法の適用が不可欠である。

3.3 d_j 補正法

一般にガラスビード法は融剤で試料を希釈するため、マトリックス（主成分）以外の成分を定量する場合は、共存元素の影響を低減することができた。すなわち、共存元素の影響はマトリックスが共存元素と入れ替わることにより引き起こる分析線に対する吸収量・励起量の変化によるものであり、ガラスビード法では、融剤による希釈効果によってその変化量が小さくなり、分析線に対する影響は大部分がマトリックスの影響だけとなるからである。しかし、分析元素がいずれも主成分でありその含有量範囲が広い場合には、ガラスビード法においても共存元素の影響を完全に除去することができない。このことは 3.2 の結果からも判断できる。

共存元素の影響を補正するための d_j 補正法は、式 (1) に示される補正式を用いる。

$$\hat{W}_i = X_i(1 + \sum d_j \cdot W_j) - l_j \cdot W_j \quad \dots\dots\dots (1)$$

$\hat{W}_i$: i 元素（分析元素）の補正定量値

W_j : j 元素（共存元素）の含有量

X_i : i 元素の未補正定量値

d_j : i 元素に対する j 元素の総合吸収・励起補正係数

l_j : i 元素に対する j 元素の重なり補正係数

ここで、補正係数 d_j , l_j はあらかじめ算出された値であり、算出方法としては重回帰法、個別三元法および理論計算法などがある。本研究では実用性の高い個別三元法により算出した補正係数を用いることにした。

個別三元法は式 (1) を変形して得られる式 (2) を用いて補正係数 d_j を求める。

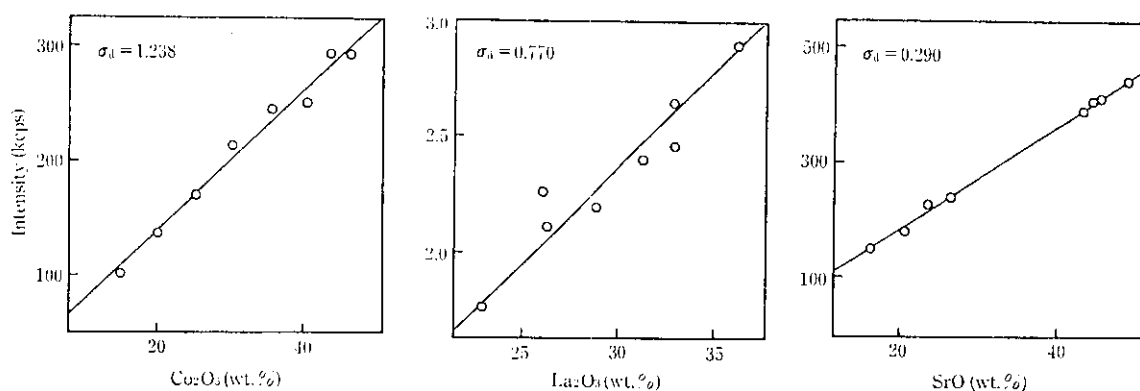


Fig. 2 Calibration curves on synthetic standard glass-bead samples

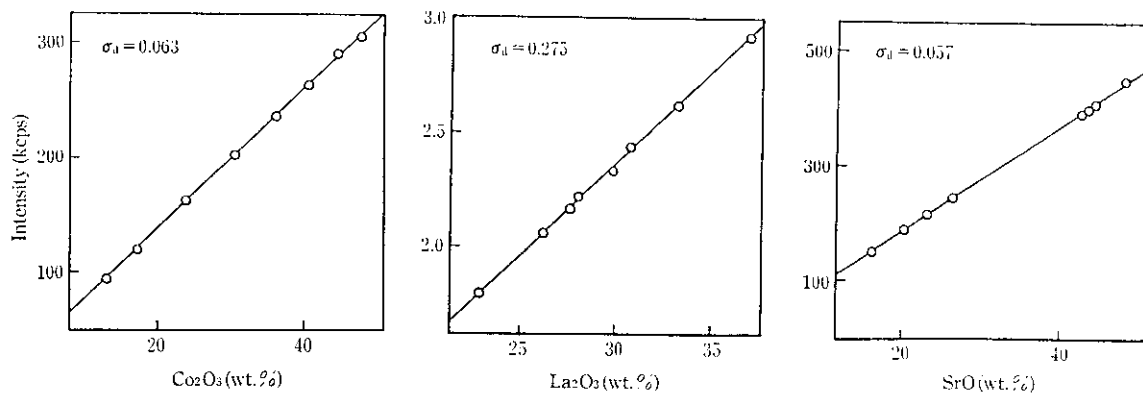


Fig. 3 Calibration curves on synthetic standard samples without coexistent element

$$d_j = \frac{(W_i + l_j \cdot W_j) - X_i}{X_i \cdot W_i} \dots \dots \dots (2)$$

W_i : i 元素 (分析元素) の含有量

この時, X_i は三元系試料中の i 元素に対し, 二元系試料による検量線を用いて分析した定量値である。

ところで, ガラスビード法においては蛍光 X 線測定時の条件を統一するため, 融剤と試料との混合比 (希釈率) を一定にしている。しかし, 二元系試料を作成する場合, 分析元素の含有量を固定して共存元素の含有量を変化させると, 希釈率がそれぞれ異なる。このため, 実際試料に適用できない。そこで, 二元系, 三元系試料における希釈率の変化の影響を取り除くため, 分析元素含有量および共存元素含有量をガラスビード中の含有量として表すことにした。Table 2 の試料をガラスビード中の含有量として表した結果を

Table 5 Standard value of synthetic standard samples for calibration curves

Sample No.	Standard value (%)		
	Co ₂ O ₃	La ₂ O ₃	SrO
STD-1	2.72	2.87	1.31
STD-2	3.10	2.59	1.61
STD-3	1.75	2.24	3.16
STD-4	1.10	2.60	3.55
STD-5	2.07	1.75	3.24
STD-6	2.42	2.12	1.80
STD-7	2.92	2.03	2.01
STD-8	1.43	2.46	3.32

Table 6 Correction coefficients for interference

Element to be determined	Interfering element	d_j	l_j
Co	La	0.2493	nothing
	Sr	0.0548	nothing
La	Co	nothing	nothing
	Sr	0.0522	nothing
Sr	Co	0.2955	nothing
	La	0.3334	0.0052

Table 5 に示す。また, 三元系試料も同様に作成することが可能である。補正係数の算出には 27 種類の三元系試料を用意し, バックグラウンド強度補正を行った後各試料から求めた d_j 値の平均値を補正係数とした。

なお, 式 (2) における l_j 補正係数は各元素の二元系試料によってスペクトル線の重なり量をあらかじめ算出した結果, Sr に対する La の影響のみ認められ, 補正が必要であることがわかった。

個別三元法による補正係数の算出結果を Table 6 に示す。これらの補正係数を用いて Table 5 の試料に対して補正法を適用した結果, Fig. 4 に示す推定基準検量線が得られた。補正法の適用により検量線の回帰精度が向上することがわかる。

3.4 実際試料の分析

3.4.1 定量結果

実際試料 5 本を用いて, 2.2.1 の操作にしたがい調製した試料を本法により定量を行った。Table 7 に, 比較のため試料を直接酸分

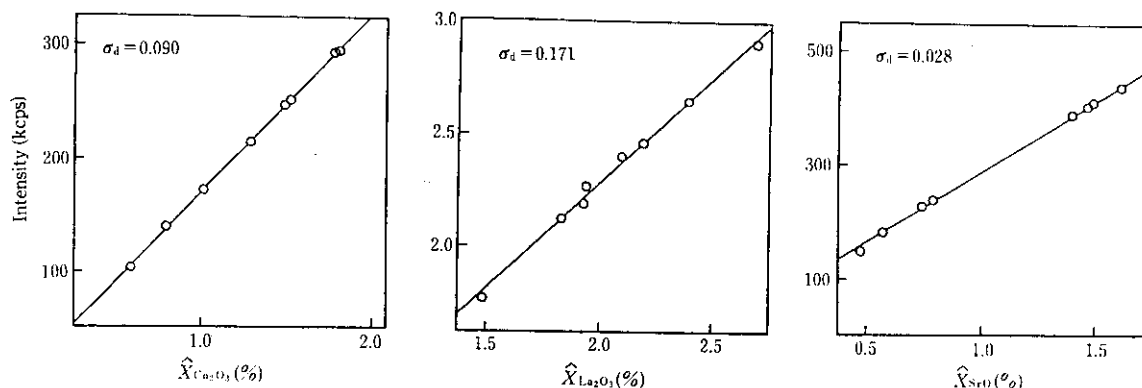


Fig. 4 Presumed basic calibration curves with d_j correction method

Table 7 Comparison of X-ray analysis and ICP analysis

(%)

Sample No.	Element											
	Co				La				Sr			
	ICP	XRF			ICP	XRF			ICP	XRF		
		$\bar{X}$	σ	CV		$\bar{X}$	σ	CV		$\bar{X}$	σ	CV
1	21.0	21.1	0.16	0.757	29.5	28.7	0.12	0.418	18.8	18.2	0.10	0.578
2	22.7	22.7	0.16	0.706	29.3	28.6	0.16	0.559	18.1	17.4	0.08	0.461
3	14.0	14.0	0.06	0.429	27.6	27.4	0.14	0.493	26.5	25.8	0.04	0.175
4	19.0	19.4	0.12	0.619	23.8	24.2	0.10	0.433	14.8	14.7	0.11	0.750
5	19.3	19.2	0.07	0.368	23.9	23.6	0.11	0.478	15.1	14.5	0.04	0.244

Note $n=5$.

解し ICP-AES により定量した結果と本法による定量結果を示す。本法と ICP-AES による定量値はよい一致を示した。また、本法における繰り返し分析精度は相対標準偏差で 1% 以内と良好な結果であった。

3.4.2 補正効果

Co-La-Sr 系複合酸化物の定量分析において、補正定量法の適用による本法の効果を確認するため、補正定量法を適用しない場合、すなわち、Fig. 2 の検量線をそのまま用いて定量した結果と、補正定量法を適用した場合の結果のそれぞれにつき、ICP-AES による定量値との差により正確さを求めた。また、重回帰法により算出した補正係数および回帰式による定量結果についても同様に正確さを求めた。それらの結果を Table 8 に示す。

Table 8 Comparison of accuracy σ_d between this method (individual method), multiple regression method, and non-correction method

Element	Concentration range	σ_d (%)		
		Non-correction method	Multiple regression method	Individual method
Co	17.6~46.3	0.733	0.466	0.192
La	23.3~38.5	0.873	0.486	0.476
Sr	17.8~53.0	0.797	0.287	0.251

重回帰法による定量結果は個別三元法による定量結果と比較すれば正確さがやや劣るものの、いずれの場合も補正しない場合より正確さが向上する。特に、本法における（個別三元法により算出した

補正係数を用いた場合）定量値の正確さは良好であり、補正定量法の有効性を確認することができた。

また、重回帰法による定量結果の正確さの悪い原因としては、補正係数決定に用いた多元系試料が少なかったため、補正係数の信頼性が低いことに起因していると考えられる。

4 結 言

ガラスビード蛍光 X 線分析法を Co-La-Sr 複合酸化物の組成分析に適用し以下の結果を得た。

- (1) 検量線用試料に試薬による合成標準ガラスビード試料を用いることにより、広範囲な化学組成の試料を任意に作成することができる。また、試料内の偏析調査を EPMA で行った結果、均一で偏析のない試料であることを確認した。
- (2) 融剤をマトリックスと仮定し分析元素の含有量をガラスビード中の含有量として評価することにより、二元系試料および三元系試料の作成が可能となり、 d_f 補正法における個別三元法により補正係数を決定することができる。この時、バックグラウンド強度の補正を考慮する必要がある。
- (3) 本法において決定した補正係数は、本法と ICP-AES による定量値がよい一致を示すことから、信頼性が高いといえる。以上のことから試薬合成により検量線用試料を作成し、本法によって算出した補正係数および d_f 補正法を適用することにより、Co-La-Sr 複合酸化物の組成分析を迅速かつ十分な精度で定量することが可能である。また、本法は他の複雑な組成の酸化物への応用も可能と考えられ、適用範囲の拡大により広く利用されていくと考えている。

参 考 文 献

- 1) 白石俊男, 藤野允克, 原田武男: 鉄と鋼, 60 (1974) 1, 174
- 2) 川村和郎: 鉄と鋼, 58 (1972) 9, 1317
- 3) JIS M 8205 (1983)
- 4) JIS G 1256 (1982)
- 5) 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会蛍光 X 線分析分科会: 「鉄鋼の工業 X 線分析方法」, (1973), 99, [日本鉄鋼協会]