

技術論文

蛍光X線分析法を用いた微量粉体試料の分析精度向上に関する研究

近藤 千尋^{*1)}Study on Improving the Accuracy of X-ray Fluorescence Analysis
for Small-amount Powder SamplesKONDO Chihiro^{*1)}

蛍光X線分析法は、物質を構成する元素情報が迅速に得られることから、バルク試料のみならず、粉末試料を対象にした分析においても精度や正確度の点で優れている。高い分析精度を得るためには平坦な分析面が必要であるため、粉体試料の場合は、加圧成形法により分析用ペレットを作製して分析を行うことが多い。

本研究では、十分な量の粉体試料が得られないために分析用ペレットの作製が困難な場合の対策として、バインダーを加えて希釈する方法に着目した。しかしながら、バインダーの添加が粉体試料の分析精度に与える影響については、これまでに十分な知見が得られていない。そこで、成分が既知の粉体試料に、異なる割合のバインダーを添加した場合の定量値を検証し、微量粉体試料の分析精度の向上について考察を行った。その結果、バインダーの添加割合が増えるにつれて分析誤差が拡大する傾向がみられたものの、予め微細化した粉体試料とバインダーを用いて分析用ペレットを作製することで分析誤差を抑制でき、通常の2割量の粉体試料でも、スタンダードレスFP分析の誤差の範囲内で主成分の定量値が得られる可能性を見いだした。

1. 緒言

元素分析は、材料の化学的な性質を知るうえで最も基本となる分析項目であり、工業材料の研究開発や品質管理をはじめ、食品のミネラル成分の分析、医薬品の不純物分析、宝石や貴金属の鑑定など多方面で応用されている。一口に元素分析といっても、蛍光X線分析法、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法など、原理の異なる手法があり、試料の形態、対象となる元素や感度特性、検出限界が異なるため、所望の分析結果を得るには、最適な手法や装置の選択が肝要となる。

筆者自身、分析試料や目的に応じて分析手段を使い分けており、とりわけ粉体試料では、分析精度や正確度の点から波長分散型の蛍光X線分析法を選択している。ただし、当該手法はφ20 mmないしφ30 mmの平坦な分析面が必要で、粉体試料においては、プレス成形して分析用ペレットを作るために最低でも数gを要するため、粉体試料が足りない場合は、分析精度が劣る別の方法に頼らざるを得ない。一方で、蛍光X線分析法による微量粉体試料の分析方法として、成形助剤に用いられるバインダーを加えて希釈する方法²⁾があるが、バインダーの添加が粉体試料の分析精度に与える影響については、まだ十分な知見が得られていない。そこで、本報では、成分が既知の粉体試料に、異なる割合のバインダーを添加した場合の定量値を検証し、微量粉体試料の分析精度の向上について考察したので報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

粉体試料には、JIS Z 8091「試験用粉体及び試験用粒子」³⁾に準拠している試験用粉体1の8種(関東ローム焼成品)を用いた。関東ロームは、関東地方の地表に広く分布する火山灰土壌で、路上や屋外のダストを想定して規格化されており、回転電気炉により800℃で焼成後に粒子径調整されたものを用いた。JISで定められた化学成分値と粒子径分布を表1に示す。

表1 粉体試料の化学成分値と粒子径分布

成分	含有量 (mass%)	粒子径 (μm)	オーバーサイズ (質量基準) (%)
SiO ₂	34~40	5	61±5
Al ₂ O ₃	26~32	10	43±3
Fe ₂ O ₃	17~23	20	27±3
MgO	0~7	30	15±3
TiO ₂	0~4	40	9±3
CaO	0~3	75	3以下

バインダーは、粉体試料に含まれない元素から構成されるものが望ましいため、安価に入手可能なホウ酸(富士フイルム和光純薬(株)、特級)を選定した^{4),5)}。

なお、粉体試料およびバインダーは、使用前に真空乾燥機(アズワン(株) AVO-250V)により110℃で1時間、常圧乾燥させたのち、次節の前処理や分析用ペレットの作製に用いた。

^{*1)} 環境技術支援科(現:環境・機能材料グループ)

2.2 材料の前処理と分析用ペレットの作製方法

粉体試料とバインダーの混合粉体は、それぞれ秤量してスクリー瓶に入れて密閉し、目視で均質になるまで振り混ぜることで調製した。

材料の粉碎には、秒速粉碎機（安井器械(株) マルチピーズジョッカー® MB3200NIP）を用い、ポリカーボネート製の粉碎容器に、ステンレス製の粉碎媒体と粉碎する材料を入れて、回転数 2,000 rpm で 15 秒間、乾式粉碎を行った。

分析用ペレットの作製は、加圧成形法で行った。平板型ダイスの上に内径 $\phi 31$ mm の塩化ビニル製リングを置き、リング内に各種粉体（約 3.2 g）を充てんし、その上にもう 1 枚の平板型ダイスを載せて挟み込み、錠剤成型圧縮機（(株)前川試験機製作所 BRE-53）により約 160 kN で 1 分間プレスすることで、分析用ペレットを作製した²⁾。

2.3 装置と分析方法

分析には、蛍光 X 線分析装置（(株)リガク ZSX Primus IV）を用いた。図 1 に装置の外観を、表 2 に主な仕様を示す。原理や内部構成については前著⁹⁾で紹介したため、本報では省略する。



図 1 装置の外観

表 2 蛍光 X 線分析装置（ZSX Primus IV）の主な仕様

分析元素範囲	$_{55}\text{B} \sim _{96}\text{Cm}$ (定性分析の場合)
蛍光 X 線分光方式	波長分散型
X 線管	Rh ターゲット 4 kW (60 kV, 150 mA)
X 線照射方式	上面照射型
一次 X 線フィルタ	Al125, Al25, Ni40, Ni400, Be30
分光結晶	LiF (200) (K $\sim$ Cm), GeH (P $\sim$ Ca), PETH (Al, Si), RX26 (O $\sim$ Mg), RX35 (O), RX45 (N), RX61 (C), RX85 (Be, B)
検出器	シンチレーションカウンタ (SC), プロポーションナルカウンタ (PC)

分析は、スタンダードレス FP (Fundamental Parameter) 分析⁷⁾により行った。FP 法とは、分析対象の構成元素の種類と量から理論的に蛍光 X 線強度が計算できることを利用して、実測した蛍光 X 線強度に一致するように元素組成を推定する方法である。スタンダードレス FP 分析では、標準試料を準備する必要がなく、定性分析で検出された元素とその蛍光 X 線強度から、装置に登録されている感度ライブラリと FP 法を用いて定量値を求めることができる。

2.4 測定条件

測定は、(株)リガク ZSX Guidance ソフトウェアの EZ スキャンにより行った。測定径を $\phi 30$ mm, $\phi 20$ mm, $\phi 10$ mm から選択し、測定元素をホウ素 ($_{5}\text{B}$) からキュリウム ($_{96}\text{Cm}$) (スカンジウム ($_{21}\text{Sc}$) を除く.) に設定し、サンプルスピンをかけずに、真空雰囲気下、約 12 分かけて測定を行った。EZ スキャンの主な測定条件を表 3 に示す。

表 3 EZ スキャンの主な測定条件

元素	電圧 (kV)	電流 (mA)	一次 X 線 フィルタ	分光 結晶	開始角度 (deg)	終了角度 (deg)	ステップ (deg)	検出器
Heavy	50	48	Al25	LiF(200)	5.000	90.000	0.020	SC
Heavy(1)	50	48	Ni400	LiF(200)	13.000	19.000	0.020	SC
Ca-K α	40	60	Al25	LiF(200)	110.000	116.000	0.050	PC
K-K α	40	60	Al25	LiF(200)	133.000	140.000	0.050	PC
Cl-K α	30	80	Be30	GeH	89.020	96.020	0.050	PC
S-K α	30	80	Be30	GeH	107.020	114.020	0.050	PC
P-K α	30	80	Be30	GeH	137.980	143.980	0.050	PC
Si-K α	30	80	Be30	PETH	106.040	112.040	0.050	PC
Al-K α	30	80	Be30	PETH	139.090	148.000	0.050	PC
Mg-K α	30	80	Be30	RX26	35.010	41.010	0.050	PC
Na-K α	30	80	Be30	RX26	43.030	49.030	0.050	PC
F-K α	30	80	Be30	RX26	70.070	77.070	0.050	PC
O-K α	30	80	Be30	RX35	47.340	55.340	0.050	PC
N-K α	30	80	Be30	RX45	26.390	40.390	0.100	PC
C-K α	30	80	Be30	RX61	23.460	41.460	0.100	PC
B-K α	30	80	Be30	RX85	29.710	49.710	0.100	PC

2.5 測定結果の解析方法

スタンダードレス FP 分析の定量値は、酸化物計算で算出し、粉体試料の 6 つの主成分 (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , CaO) を検証対象とした。バインダーを添加した粉体試料については、バインダーの組成情報（ホウ酸の分子式： H_3BO_3 ）と、粉体試料とバインダーの質量混合比を、スタンダードレス FP 分析の計算に用いた。また、今回用いた粉体試料は 800 °C 焼成品であることを鑑み、検出された炭素は除外して定量値を算出した。なお、次章の表中の定量値は、単一の分析用ペレットにおける 5 回繰り返し測定との平均値とした。

3. 実験結果と考察

3.1 実験結果

3.1.1 測定径の違いによる定量値の検証

測定径を $\phi 30$ mm, $\phi 20$ mm, $\phi 10$ mm と小さくするほど、必要となる試料の量は、 $\phi 30$ mm の場合の約 9 分の 4, 9 分の 1 に減量できることから、まずは、粉体試料のみの分析用ペレットを作製し、測定径を変えて分析した場合の定量値を確認した。分析結果を表 4 に示す。

表 4 測定径ごとの定量値

成分	JIS規格範囲 (mass%)	粉体試料100 % $\phi 30$ mm (mass%)	粉体試料100 % $\phi 20$ mm (mass%)	粉体試料100 % $\phi 10$ mm (mass%)
SiO_2	34 $\sim$ 40	36.5 (0.9)	37.1 (0.4)	37.6 (2.4)
Al_2O_3	26 $\sim$ 32	33.3 (0.5)	33.0 (0.3)	32.1 (2.1)
Fe_2O_3	17 $\sim$ 23	21.2 (1.5)	21.5 (0.4)	21.0 (3.4)
MgO	0 $\sim$ 7	2.8 (0.7)	2.8 (0.4)	2.8 (2.3)
TiO_2	0 $\sim$ 4	2.3 (1.3)	2.3 (1.8)	2.2 (8.6)
CaO	0 $\sim$ 3	1.4 (1.3)	1.4 (0.9)	1.4 (5.1)

※()は相対標準偏差(%)

測定径 $\phi 10$ mm では、 $\phi 20$ mm や $\phi 30$ mm の場合と比べて相対標準偏差が大きくなったものの、測定径によらず各成分の定量値は概ね安定していた。また、 Al_2O_3 の定量値は JIS 規格から外れているが、スタンダードレス FP 分析で生じる分析誤差に加え、粉体分析では避けられない粒度効果や鉱物効果などの不均一効果⁸⁾も誤差要因であると考えら

れる。以下のバインダー添加検討では、粉体試料 100 % における定量値を基準に分析結果の考察を行った。

3.1.2 バインダー添加による定量値の検証

バインダーを成形助剤として使用する場合は、粉体試料に対して 10 wt% から 20 wt% 程度のバインダーを添加することが推奨されているが²⁾、微量粉体試料の分析に応用するため、さらにバインダーを増量することとした。なお、以下の検証は、全て測定径を $\phi 30$ mm とした。

粉体試料に対してバインダーを質量比で 20 %, 40 %, 60 %, 80 % 添加し、粉体試料の割合が 80 %, 60 %, 40 %, 20 % となる 4 種類の分析用ペレットを作製した。定量値は、材料の粒子径や混合度の影響を強く受けることを想定し、未粉碎のバインダーを粉体試料と混合した場合（ケース A）、バインダーのみを秒速粉碎機で粉碎し、粉体試料と混合した場合（ケース B）、粉体試料とバインダーを合わせて秒速粉碎機で粉碎混合した場合（ケース C）について分析を行った。分析結果を表 5、表 6、表 7 に示す。

表 5 ケース A におけるバインダー添加時の定量値

成分	粉体試料 80 % (mass%)	粉体試料 60 % (mass%)	粉体試料 40 % (mass%)	粉体試料 20 % (mass%)
SiO ₂	37.2 (0.3)	37.8 (0.2)	38.4 (0.2)	39.9 (0.6)
Al ₂ O ₃	34.7 (0.2)	35.9 (0.2)	37.3 (0.3)	39.4 (0.5)
Fe ₂ O ₃	19.5 (0.9)	17.6 (0.6)	15.8 (0.4)	12.8 (0.8)
MgO	3.0 (0.9)	3.2 (1.0)	3.2 (0.9)	3.3 (1.0)
TiO ₂	2.1 (1.8)	2.0 (2.0)	1.8 (2.7)	1.5 (1.8)
CaO	1.4 (0.4)	1.3 (0.7)	1.2 (1.2)	1.0 (1.7)

※()は相対標準偏差 (%)

表 6 ケース B におけるバインダー添加時の定量値

成分	粉体試料 80 % (mass%)	粉体試料 60 % (mass%)	粉体試料 40 % (mass%)	粉体試料 20 % (mass%)
SiO ₂	36.5 (0.0)	36.5 (0.5)	36.1 (0.2)	35.2 (0.5)
Al ₂ O ₃	34.1 (0.1)	34.7 (0.3)	35.1 (0.1)	34.2 (0.5)
Fe ₂ O ₃	20.6 (0.2)	20.2 (0.8)	20.3 (2.0)	21.9 (2.7)
MgO	2.9 (1.3)	3.0 (0.4)	2.9 (0.8)	2.7 (1.4)
TiO ₂	2.2 (1.6)	2.2 (2.6)	2.1 (2.1)	2.1 (2.0)
CaO	1.4 (0.7)	1.3 (1.3)	1.3 (0.8)	1.3 (1.7)

※()は相対標準偏差 (%)

表 7 ケース C におけるバインダー添加時の定量値

成分	粉体試料 80 % (mass%)	粉体試料 60 % (mass%)	粉体試料 40 % (mass%)	粉体試料 20 % (mass%)
SiO ₂	36.8 (0.2)	37.2 (0.4)	37.1 (0.6)	37.0 (1.0)
Al ₂ O ₃	34.9 (0.2)	36.0 (0.3)	36.2 (0.8)	36.1 (1.3)
Fe ₂ O ₃	19.7 (0.3)	18.5 (0.7)	18.6 (2.2)	18.3 (2.9)
MgO	2.9 (0.8)	2.9 (0.5)	2.8 (0.8)	2.8 (1.6)
TiO ₂	2.1 (2.1)	2.0 (1.4)	2.0 (2.8)	1.9 (2.5)
CaO	1.3 (0.8)	1.3 (1.0)	1.2 (2.5)	1.2 (1.6)

※()は相対標準偏差 (%)

3.2 考察

表 4 の粉体試料 100 % ($\phi 30$ mm) の定量値と、表 5 から表 7 の粉体試料 80 % の定量値を比較すると、一部の成分で 10 % 程度の乖離がみられるものの、スタンダードレス FP 分析で生じ得る誤差の範囲である。

粉体試料 80 % の定量値をもとに考えると、ケース A では、バインダーの増加に伴い定量値が発散する傾向がみられたが、ケース B や C では、定量値の発散は抑制された。

この結果は、バインダーの粉碎により不均一効果が改善されたことによるものと考えられる。ケース B と C の比較では、混合粉碎したケース C で分析誤差がより抑えられることを期待したが、処理時間が不十分であったためか、ケース C の優位性は認められなかった。

また、ケース A、B、C で共通して、バインダーの増加とともに炭素の蛍光 X 線強度が増加し、バインダーに含まれる炭素系不純物が分析誤差の拡大要因になっていることが示唆された。実際、バインダーのみの分析用ペレットを作製して分析したところ、主成分であるホウ素と酸素のほかに、炭素と極微量のケイ素が検出された (H₃BO₃: 98.8390 mass%, C: 1.1603 mass%, Si: 0.0007 mass%)。

3.3 機器分析による検証

3.3.1 材料の粒子径分布評価

3.1.2 の結果に材料の粒子径が影響していることを確認するために、レーザ回折・散乱式の粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル(株) MT3300II）を用いて、粒子径分布を測定した。当該装置は湿式仕様であり、測定対象が不溶の分散媒を用いる必要があることから、粉体試料の測定時には水を、バインダーの測定時には *n*-ヘキサンを使用した。体積基準で示した測定結果を図 2 に示す。

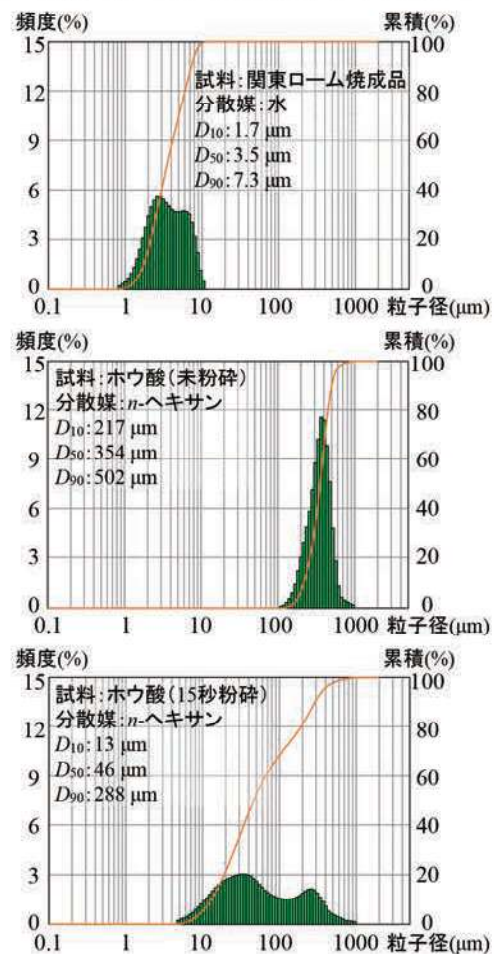


図 2 分析用ペレットに用いた各材料の粒子径分布

不均一効果を抑制するため、蛍光X線分析に用いる粉体は、300メッシュから400メッシュ程度に微粉砕する必要がある²⁾。今回用いた粉体試料はメジアン径 (D_{50}) が数 μm であるため、そのまま用いて問題ないが、未粉砕のバインダーの D_{50} は数百 μm と大きく、不均一効果による誤差要因となる。秒速粉砕機で15秒間粉砕したバインダーでも一部粗い粒子が残っていることから、粉砕時間や回転数の最適化により、定量値のさらなる改善が期待できる。

3.3.2 分析用ペレットの表面粗さ評価

3.1.2での秒速粉砕機による粉砕や混合の結果、分析用ペレットの表面が平滑化していることを確認するために、ワンショット3D形状測定機((株)キーエンス VR-3200)を用いて、ケースA, B, Cにおける粉体試料20%の分析用ペレットの算術平均高さ S_a を計測した。計測にあたっては、倍率12倍で画像を取り込み、分析用ペレットの中心付近20mm角を範囲指定し、カットオフ値をLフィルタ4mmとして、ガウシアンフィルタ処理を行った。デジタルマイクロスコープ画像と計測結果を図3に示す。

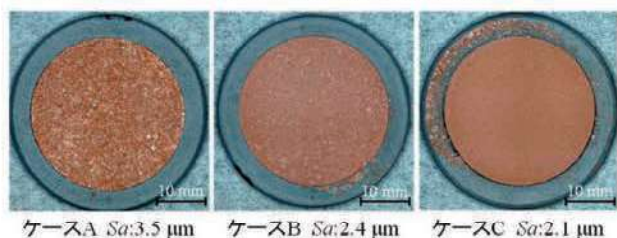


図3 分析用ペレットのデジタルマイクロスコープ画像と算術平均高さ

ケースA, B, Cの順に S_a が小さくなる、すなわち、表面が平滑化している傾向が認められ、蛍光X線分析用試料として好ましい状態に近づいていることが示唆された。

4. 結言

波長分散型の蛍光X線分析装置による微量粉体試料の分析知見を増やす目的で、成分が既知の粉体試料(関東ローム焼成品)に異なる割合のバインダー(ホウ酸)を添加した場合の、スタンダードレスFP分析の定量値を検証した。

今回用いた粉体試料においては、予め微細化した粉体試料やバインダーを用いて分析用ペレットを作製することで、通常の2割量の粉体試料でも、スタンダードレスFP分析の誤差の範囲内で主成分の定量値が得られる可能性を見いだした。一方で、バインダーの添加割合が増えるにつれて、炭素の蛍光X線強度が増加し、バインダーに含まれる炭素系不純物が分析誤差の拡大要因になっていることが示唆された。引き続きバインダーの純度や種類を含めた検証を行うことで、さらに分析精度の向上が図れるよう知見の蓄積に努めたい。

なお、本研究で使用した秒速粉砕機、錠剤成型圧縮機、蛍光X線分析装置、粒子径分布測定装置およびワンショット3D形状測定機は、公益財団法人JKAの「機械振興補助事業」により導入、設置したものである。



参考文献

- 1) 桜井健次, リファレンスフリー蛍光X線分析入門, pp.1-5, 講談社, 2019
- 2) 中井泉, 蛍光X線分析の実際 第2版, pp.79-81, 朝倉書店, 2016
- 3) 日本産業規格, 試験用粉体及び試験用粒子, JIS Z 8091, pp.1-23, 2006
- 4) 高橋学人, リガクジャーナル, 45, No.1, pp.19-23, 2014
- 5) 池田智, リガクジャーナル, 46, No.2, pp.12-15, 2015
- 6) 近藤千尋: 波長分散型蛍光X線分析装置による液体分析, 奈良県産業振興総合センター研究報告, No.49, pp.38-41, 2023
- 7) 片岡由行, 河野久征, 河原直樹, 越智寛友, 西埜誠, 中村秀樹, 分析化学, vol.69, No.7・8, pp.363-371, 2020
- 8) 中井泉, 蛍光X線分析の実際 第2版, pp.70-73, 朝倉書店, 2016