

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 X線ではかる

August 1994 ■ No.9

蛍光X線分析装置MESA-500による
各種試料中元素の定量分析

Quantitative Analysis of Elements in Various
Samples by X-ray Fluorescence Analyzer
MESA-500

吉良昭道・大石 誠・千代 光彦

Akimichi KIRA, Makoto OISHI, Mitsuhiro CHISHIRO

(Pages 39-43)

株式会社 堀場製作所

蛍光X線分析装置MESA-500による各種試料中元素の定量分析

Quantitative Analysis of Elements in Various Samples by X-ray Fluorescence Analyzer MESA-500

吉良 昭道・大石 誠・千代 光彦
Akimichi KIRA, Makoto OISHI, Mitsuhiko CHISHIRO

【要旨】

固体、粉体、液体などあらゆる形態の試料に含まれる元素の量を、非破壊でしかも標準試料を用いることなく、きわめて容易にかつ高精度で分析することができるエネルギー分散形蛍光X線分析装置MESA-500の特長と応用例を紹介する。

Abstract

Features and an example of application of the energy dispersive fluorescent X-ray analyzer MESA-500, which allows to analyze the amounts of elements contained in a sample in every phase, e.g. solid, powder and liquid, very easily and to a high precision non-destructively and without using a standard sample, are introduced.

1. はじめに

税関、繊維検査協会、消費者センターなどの公的検査機関、大学、工業高校などの教育機関、廃棄物処理など環境関係、その他、食品、薬品、ゴム、石油、メッキ、石灰、セラミックス、触媒、家電、半導体、電子材料、金属など、あらゆる産業分野において、手軽な元素分析のニーズが高まっている。これには、設置場所を選ばない小型の装置であることと、前処理が不要で試料をそのままの形で分析できるエネルギー分散形蛍光X線分析装置が適している。特に、当社のMESA-500は、分析を専門としない人でも安心して操作できる元素分析装置で、条件と判断をすべて機械に任せる自動測定、記憶させたルーチン作業をその通り実行するプログラム測定などがワンキー操作で実行できるなど、操作する人に注意力を消耗させないというコンセプトを徹底した製品である。

2. MESA-500の特長

エネルギー分散形の蛍光X線分析法が原理的にもっている測定の簡便さに加えて、MESA-500にはさらに操作を簡単にするため、以下のような機能が測定のみさまざまな段階に盛り込まれ、極めて調和のとれた形で統一的に働くようになっている。

①スタンダードレス定量ソフト

標準試料による校正、スペクトル登録などの事前準備が一切不要。

②自動定性機能

測定元素の指定不要。

③管電圧自動切り換え機能

試料と測定元素に応じて管電圧を選択する作業が不要。

④管電流自動調整

試料に応じて管電流を選択する作業が不要。

⑤真空度をモニターして自動的にスペクトル測定開始する機能

測定スタートのタイミングに対する注意が不要。

⑥分析時のみの液体窒素による検出器の冷却

保管時には液体窒素で常時冷却する必要がなく、装置管理が簡便。

⑦付属の試料を使った自動メンテナンス

付属のメンテナンス試料を設置し、画面メッセージにしたがった数回のキー操作で自動的に装置校正(2ヶ月に一回程度)。

以上の機能によって、試料に応じて装置の条件を選択するという作業が不要となり、未知の試料を事前の検討や準備なしに、だれもが元素分析できるようになった。結局、測定者は最低限⑥⑦だけを行ってれば、あとは装置に電源を入れることだけである。ただし、生物、液体、密閉容器など、真空にしてはならない試料に対しては注意が必要である。一見、真空にできそうなライターなどは特に注意が必要である。

図1にMESA-500の試料室、図2にMESA-500のシステム構成、表1に主な仕様を示す。



図1 MESA-500の試料室
MESA-500's sample chamber

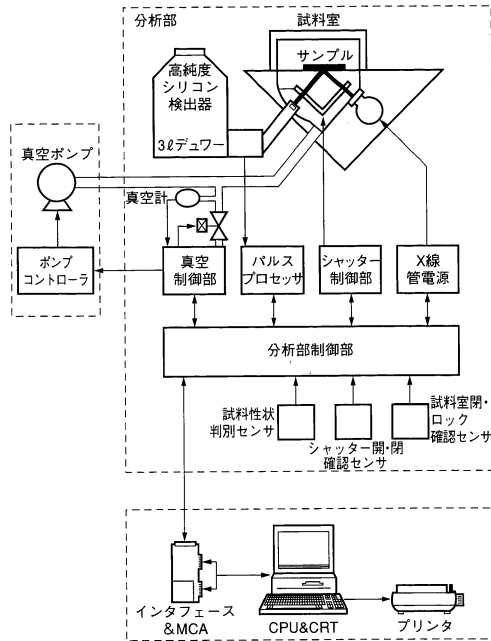


図2 MESA-500のシステム構成
MESA-500 system composition

| | |
|----------|---|
| 試料形状 | 最大径 φ150mm~φ125mm (試料厚により変化) 最大厚 75 mm |
| 試料室雰囲気 | 大気、真空 |
| 照射面積 | φ5mm |
| X線管ターゲット | Rh (ロジウム) |
| X線管電圧 | ①15kV ②50kV |
| X線管電流 | 1~500 μA (15kV) 1~240 μA (50kV) |
| 検出器 | 高純度シリコン検出器XEROPHY |
| デフュー容量 | 3リットル |
| 液体窒素消費量 | 1リットル/日以下 |
| 定性分析 | 自動定性およびマニュアル |
| 定量分析 | (1) 基礎パラメータ法 ①スタンダードレス ②1点校正 (2) 検量線法 |
| プログラム機能 | 操作手順の記憶により任意の自動操作可能 |
| 周囲温度 | 10~35℃ |
| 周囲湿度 | 20~80% (相対湿度) |
| 電源 | AC100, 120, 220, 240V±10%, 50/60Hz, 1kVA (ユーティリティとしてアース付コンセントが2個必要です) |
| 外形寸法 | 450 (W) × 600 (D) × 295 (H) mm |
| 分析部 | 265 (W) × 350 (D) × 305 (H) mm |
| ポンプ | 分析部 約55kg ポンプ 約13kg |
| 重 | |

表1 MESA-500の主な仕様
Major specifications of MESA-500

3. 応用例

MESA-500は、さまざまな分野で、いろいろな使われ方をしている。分析室から飛び出して現場での分析が可能になった例など、その一部を紹介する。

3.1 スクラップの分析

金属回収品には、銀塊、銀の薄板片、銀線、金合金、白金線、白金塊、ニッケル合金、錫タンタル合金、タングステンなどのように、高価な金属が混在しているものがあり、その正確な組成分析によって商品価値が生まれる。回収品はさまざまな形状をしているが、MESA-500は表面の凹凸影響を受けにくいいため、そのままの形で簡便に分析することができる。

トラックで運ばれてきた鉄、ダイス、特殊鋼、連続鋳造の端部の鋼片などのスクラップ材は、電気炉で再溶解する際に、特殊元素が混入しないように事前の組成確認が必要である。組成の確認は、従来、分析室に持ち込んで行われていたが、MESA-500の使用によって、受け入れ現場で直ちに実施することが可能となり、スクラップ材料の分類管理が簡便・迅速になった。

図3にスクラップの蛍光X線分析例を示す。

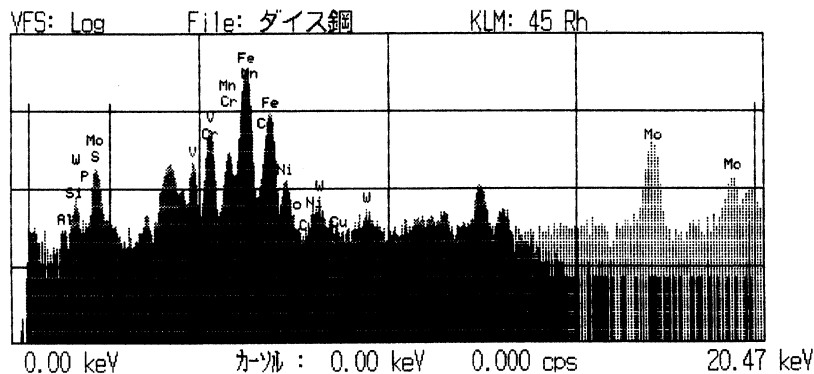


図3 スクラップの蛍光X線分析例
Example of analysis of scrap

| 測定条件 | #1 | | #2 | | 記号 | 元素名 | 判定 |
|-------|----------|-----------|----|-----------|------|--------|----|
| | 日付 | '94/02/22 | 時刻 | '94/02/22 | | | |
| 時刻 | 11:49:10 | 11:49:10 | | | 16S | 硫 | 黄 |
| 電圧 | 15kV | 50kV | | | 23V | バナジウム | ○ |
| 電流 | 52 μA | 5 μA | | | 24Cr | クロム | ○ |
| 時間 | 50秒 | 50秒 | | | 25Mn | マンガン | ? |
| D T % | 22% | 21% | | | 26Fe | 鉄 | ○ |
| 試料セル | なし | なし | | | 28Ni | ニッケル | ? |
| 試料室 | 真空 | 真空 | | | 42Mo | モリブデン | ○ |
| | | | | | 13Al | アルミニウム | |
| | | | | | 14Si | けい素 | |
| | | | | | 15P | りん | |
| | | | | | 27Co | コバルト | |
| | | | | | 29Cu | 銅 | |
| | | | | | 74W | タングステン | |

| 鋼種 | Si | Mn | Ni | Cr | Mo | W | V | Co |
|---------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| SUS316 | 0.43 | 1.41 | 9.65 | 17.41 | 2.12 | | | |
| SKS31 | 0.00 | 0.91 | | 1.08 | | 1.29 | | |
| SKH4 | 0.02 | 0.23 | | 3.81 | | 17.34 | 1.17 | 9.34 |
| SUS403 | 0.28 | 0.82 | | 11.74 | | | | |
| SUS416 | 0.94 | 1.11 | | 12.41 | | | | |
| SKS94 | 0.51 | 0.64 | | 0.20 | | | | |
| SKH51 | 0.04 | 0.26 | | 4.22 | 5.21 | 6.16 | 1.88 | |
| SUS430F | 0.64 | 1.05 | | 16.38 | | | | |

測定条件：真空、管電圧-50kV、測定時間-100秒、(単位：wt%)
 定量法：FPM-1点校正

表2 鋼種判別測定例
 Example of steel type judging measurement

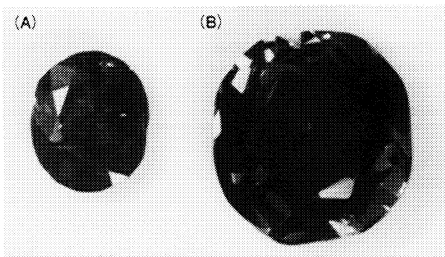


図4 ブルーサファイア
 (A) 天然品 (B) 合成品
 (A) Natural blue sapphire
 (B) Synthetic blue sapphire

| 成分 | 天然品 | | 合成品 | |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | (1) | (2) | (1) | (2) |
| Al ₂ O ₃ | 99.66 | 99.76 | 99.76 | 99.74 |
| TiO ₂ | 0.02 | 0.04 | 0.11 | 0.10 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.32 | 0.20 | 0.13 | 0.16 |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

(単位：wt%)

測定条件：真空、管電圧：50kV、定量法：FPM、測定時間：200秒

表3 天然・合成ブルーサファイアの分析例
 Example of analysis of natural and synthetic blue sapphire

再現精度(場所を変えて測定)、FPM1点校正定量
 HORIBA MESA-500 定量結果平均値

コメント：真空 200秒 15kV

測定数 10

| 成分 | 濃度平均値 | 標準偏差 |
|--------------------------------|----------|--------|
| Fe ₂ O ₃ | 1.05270 | 0.1010 |
| SiO ₂ | 44.66980 | 0.0946 |
| CaO | 33.86610 | 0.1719 |
| Al ₂ O ₃ | 10.94480 | 0.1743 |
| MgO | 4.63850 | 0.1419 |
| MnO | 4.82770 | 0.0276 |

表4 スラグ測定例
 Example of measurement of slag

3.2 鋼種判別

ステンレスなどの線材コイル製造工場では、製品の検査に使用されている。溶鋼時の波長分散形蛍光X線分析法による分析値と比較して、目的の鋼種であることを最終チェックするもので、従来は火花分析(グラインダーから飛び出す火花の長さや形と色から定性的に鋼種判別)で特別な資格者が巡回測定していた。MESA-500の使用によって、コイルの端を切断して置くという操作だけで、3~15mmとさまざまな径の線材が、現場担当者で分析可能となり、同時に外部出力によるデータ転送で品質管理データの蓄積が自動化できるようになった。一部表面部分に黒被があるものについては、簡単に削り落とすだけで良い結果が得られた。表2に鋼種と分析例を示す。

3.3 天然・合成ブルーサファイアの鑑別

ブルーサファイアの魅力的な青色はサファイア中に含まれているチタンおよび鉄に由来するものであり、その色の濃さは両者の含有量に依存する。図4にブルーサファイアの写真を示す。(A)は天然品で、(B)が合成品である。天然品は合成品と比較して、鉄の含有量が多く、チタンの含有量が少ないという特徴が分かってきた¹⁾。それらをMESA-500を使用し定量することにより、非破壊で簡単・迅速に天然品と合成品の鑑別ができるようになると思われる。表3に分析例を示す。おもに宝石の特徴的な色は、含まれている元素の種類とその割合によって決まるため、それら元素を宝石の原石、あるいはカボションカットやファゼットカットのような研磨された宝石、もしくは指輪やネックレスなどの製品そのままの姿で簡単に測定できるMESA-500の利用が期待できる。

3.4 スラグ分析

鉄鋼スラグの元素分析は、製鉄製鋼工程の管理およびスラグの再資源化への品質管理などのために重要である。従来、スラグの元素分析は波長分散形蛍光X線分析法で行われていた。この分析法は試料の前処理が重要で粉末ブリケット法や溶融ガラスビード法が使われている。しかし、製鉄製鋼の工程管理には、迅速性が最優先されるため、現場分析が可能なMESA-500が検討された。結果は、従来約30分かかっていた分析時間が、約5分と大幅な短縮化となった。また、精度は、変動係数(CV値)が0.2~3%と、製鉄製鋼工程の管理用として十分なものであった。場所を変えて測定した10回の統計データをプリントアウトした例を表4に示す。Fe₂O₃の標準偏差が大きいのは偏析の影響であろうと考えている。

3.5 タイヤゴムの無機成分測定

タイヤゴムには各種配合剤が添加されている。加硫剤として硫黄や酸化亜鉛が、充填剤としてシリカやチタン、クレー、炭酸カルシウムなどが、またゴムとスチールコードの接着剤としてコバルト塩が使用されている。

これら無機成分の測定にあたり、従来は灰化処理後、酸処理をして原子吸光法や赤外分光法などで測定していたが、灰化処理などの前処理には非常に時間がかかっていた。MESA-500により、ゴム中に配合されているMg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Co, Znなどの配合元素が、簡便で迅速しかも正確に定量できるようになった²⁾。

4. おわりに

従来の元素分析装置は、測定原理を熟知した専任の分析者のためのものになりがちであったが、MESA-500はこの先入観を取り払い、堅牢・簡便でだれもが安心して使える分析装置として、さまざまな分野から注目を集めている。今後、より多くの試料での可能性を試し、幅広い分野でお使いいただく基礎資料としていきたい。

参考文献

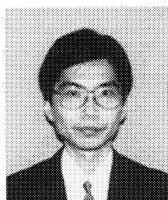
- 1) 林政彦, 丸茂克己, “FT-IRとEDSによるコランダムおよび合成ダイヤモンドの分析例” 平成6年度宝石学会(日本)講演会発表論文要旨集.
- 2) 小谷真理奈, 田村育代, 石井啓子, “タイヤゴムの元素分析” 日本ゴム協会誌, 第66巻, 第12号(1993).



吉良 昭道

Akimichi KIRA

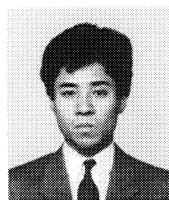
製品開発部 係長
1974年入社
X線分析装置の開発企画に従事



大石 誠

Makoto OISHI

テクニカルプラザ 主任
1990年入社
分析機器のデモンストレーション
および分析技術の研究開発に従事



千代 光彦

Mitsuhiro CHISHIRO

分析センター 主任
1986年入社
分析機器のデモンストレーション
および分析技術の研究開発に従事

