

FP—蛍光X線分析法の無機定量分析への活用

東 南 雅 尚
吉 田 智
岡 田 忠 司

Fluorescence Analysis Based on the Fundamental Parameter Method. Application to the Quantitative Analysis of Inorganic Substances

Masanao TONAN
Satoshi YOSHIDA
Tadashi OKADA

As part of our efforts to extend the application of the fluorescence analysis based on the fundamental parameter method (FP-XRF), several inorganic substances such as stainless steel, zirconia, zeolite, ITO and fly ash were analyzed using this method. The variations arising from three different calculation methods, selection of standard samples, and homogeneity of elements in samples were systematically examined and compared with the corresponding results obtained from chemical analysis. Among three calculation methods examined, the oxide-type calculation gave the best results for oxide samples, confirming that FP-XRF is comparable to chemical analysis in its accuracy when an appropriate standard sample is chosen.

1. 緒 言

無機化合物の主成分及び微量成分には、試料を一度溶解した後、その溶解液を原子吸光分析やICP発光分光分析等の分析機器で測定する湿式化学分析法（以下湿式法と記す）が一般に用いられる。この湿式法は本質的に溶液の測定であり、試料は必ず溶解しなければならない。しかし、無機化合物の中には焼却飛灰や石英ガラスのように溶解に長い時間を要するものやジルコニア焼結体やITO焼結体のようにそのままでは非常に溶解が困難な試料もある。

蛍光X線分析は軽元素（Be以下）を除き、殆どの元素に対して%から数100ppmの重量濃度を固体状態で分析できるため、前処理が容易で迅速性に優れた分析手段である。但し、蛍光X線分析において迅速に定

量分析できるのは検量線作成後である。検量線に使用する標準試料は測定試料とマトリックス成分が類似しかつ濃度既知でなければならないため、標準試料の調整に時間を要したり、標準試料を揃えること自体困難な場合がある。従って無機化合物の成分分析において、湿式法の前処理と蛍光X線分析法における検量線作成の難易度を比較して、より迅速に行える手法を選ぶ必要がある。通常、類似試料を多数測定するルーチン分析以外では検量線—蛍光X線分析法が選ばれるケースは極くまれである。

以上の問題を解決する手法としてファンダメンタルパラメータ法（以下FP法と記す）がある。FP法は試料濃度から理論的に蛍光X線強度（以下X線強度と記す）が計算できることを利用して、少ない標準試料で定量を行う方法である。従ってFP法が有効に活用で

きれば従来検量線作成の問題から湿式法を適応していた試料に対しても蛍光X線分析が活用でき分析の効率化がはかれる。

FP法は理論計算の部分をコンピュータの数値計算により行っている。プログラムは大型コンピュータ用として1968年Crissら¹⁾により初めて作られた。近年コンピュータの急速な進歩により市販の蛍光X線分析装置にはFP計算プログラムが付属するようになった。しかし計算プログラムおよびパラメータが公開されていないため、計算過程がブラックボックスとなっている。このため分析結果の誤差要因を考察することが困難となっている。一方、FP法の理論式及び各種パラメータは多数報告されているので、プログラム作成に適した環境にある。

本研究ではまずFP法の計算プログラムを作成することにより計算過程をオープンにした。作成プログラムはあらかじめ湿式分析したステンレス鋼及びジルコニア粉末を用いて検証した。また、市販付属のFPプログラムと計算精度を比較した。実試料への応用として、無機酸化物であるゼオライト、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$) 焼結体、及び焼却飛灰の組成分析へFP-蛍光X線分析を適応し、計算方法及び標準試料による分析誤差を検討した。

その結果、作成したFPプログラム（以下KAKENFPと記す）の計算精度は市販装置付属のFPプログラムと同程度であり、適切な標準試料を使用してFP法を適用すれば湿式法と同等の分析結果が得られることが明らかとなったので報告する。

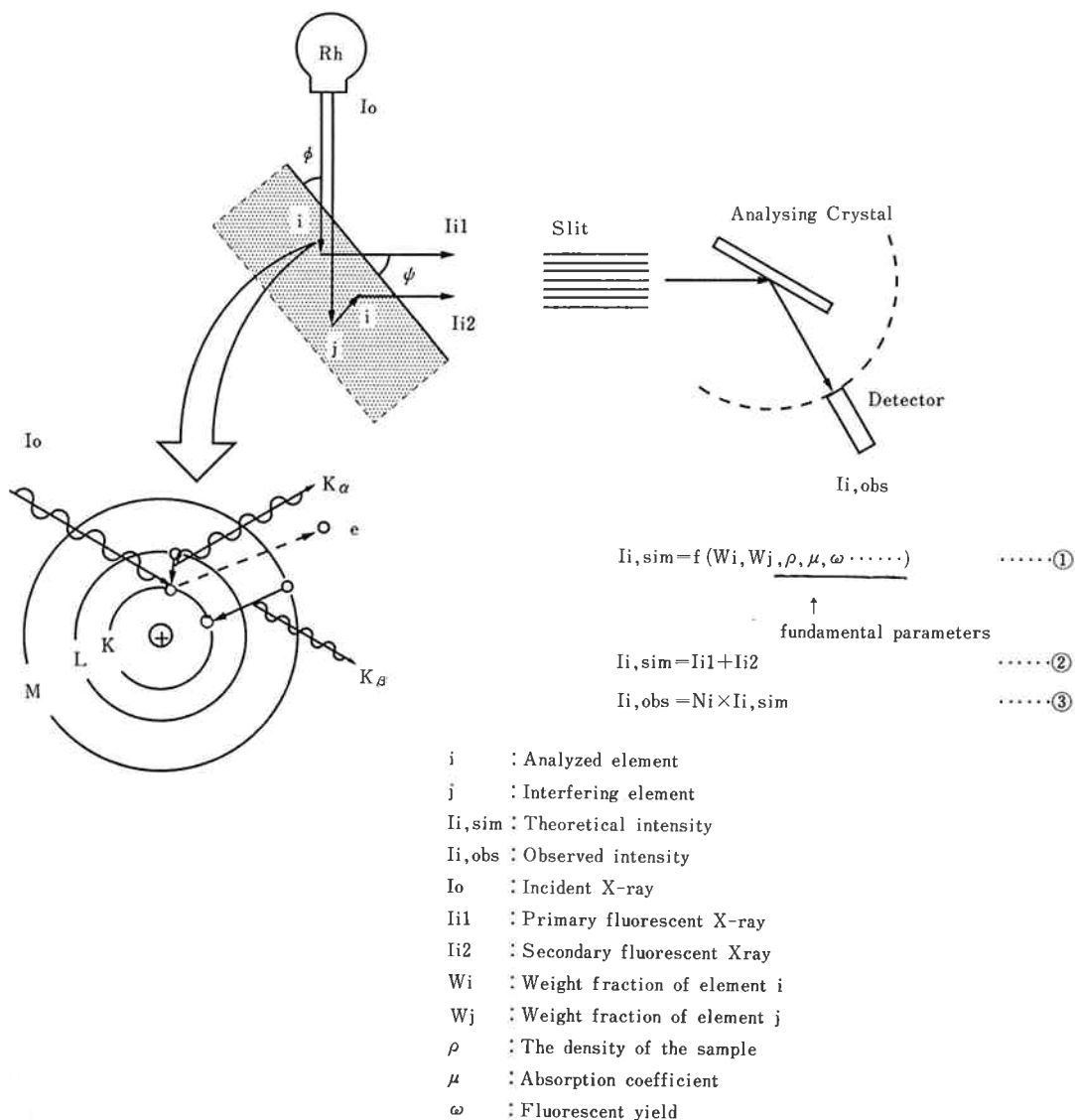


Fig. 1 Schematic diagram of FP theory.

2. FP法の原理

〔1〕 理論X線強度

Fig. 1 に蛍光X線の発生原理及び理論X線強度と実測X線強度の関係を簡単に示す。試料表面から発生するX線強度は式①で示される様に試料の構成元素濃度と各種パラメータの関数として理論的に計算できる。白岩・藤野ら²⁾により導き出された詳細な理論式はAppendixに示す。パラメータは蛍光X線の発生原理に基づく元素固有のパラメータ（質量吸収係数、ジャンプ比、蛍光収率など）と装置パラメータ（入射X線強度、入射角、取り出し角など）とに分けられ、これらはファンダメンタルパラメータと呼ばれている。理論X線強度計算ではFig. 1の式②で示される様に入射X線により発生した1次蛍光X線強度と共存元素の1次蛍光X線で間接的に発生した2次蛍光X線強度までを考慮している。尚、式①は試料中の元素分布がX線的に均一かつ試料厚さが臨界厚さ以上という条件で成立する。臨界厚さは対象試料表面からの分析深さに相当し、発生X線の種類や試料構成元素により異なるが、通常数 μm ~100 μm と言われている。

理論X線強度は試料表面から発生するX線強度であ

り、スリット、分光結晶などX線検出部の影響は考慮に入っていない。スリットの透過率、分光結晶の反射率、検出器の検出効率などは装置により異なるため、計算で求めるのは困難である。そこで、実際には適当な標準試料を測定し、式③により実測X線強度と理論X線強度を関係づける感度係数 N_i (Empirical Factor) を求める。この感度係数 N_i は装置および元素固有のものであり、試料中の元素分布がX線に対して均一であれば試料組成や元素状態に依存しない定数である。

従ってこの感度係数 N_i を用いることにより試料濃度から実測X線強度を計算することが可能となる。

〔2〕 逐次近似計算—X線強度から濃度への変換

試料濃度が分かればX線強度が計算できる。しかし、X線強度から試料濃度を直接求めることはできない。この様な場合、逐次近似計算が使用される。

Fig. 2 にCrissら¹⁾の逐次近似計算の手順を示す。まず第1に、元素ごとに実測X線強度と単一元素からなる試料の理論X線強度との比から初期濃度を決定する。濃度は、全元素の総和が100%になるように規格化する。第2に、この濃度の時の理論X線強度を元素ごとに計算する。第3に、この理論X線強度と実測X線強度から元素ごとに濃度を修正し、修正前後の濃度

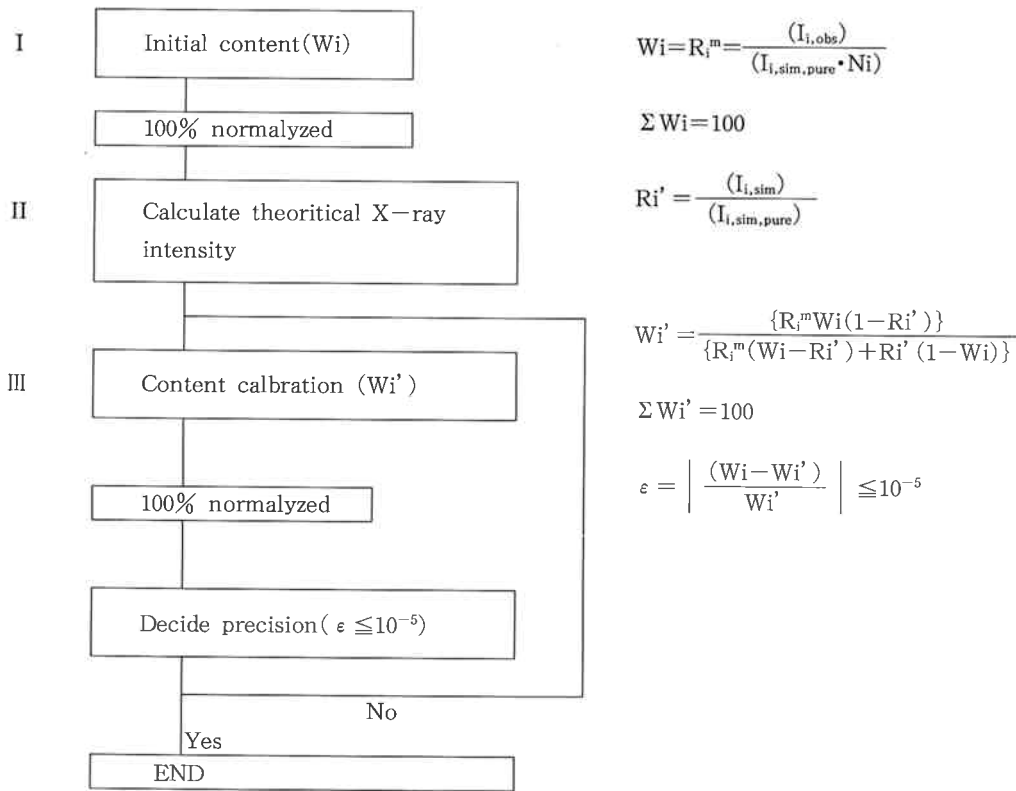


Fig. 2 Flow chart of iteration method by Criss¹⁾.

Table 1 XRF operating conditions

System3080	
X-Ray tube	Rh 50kv-50mA
Crystal	LIF (Cr, Mn, Fe, Ni, Zr, Y, Hf, Cu, In, Sn) PET (Al) RX-4 (Si) RX-40 (Na, O)
Analytical area	10mm ϕ
JSX3200	
X-Ray tube	Rh 30kv-0.3mA
Analytical area	20mm ϕ

Table 2 ICP (Optima3000) operating conditions

RF power	1100	W
Nebuliser flow	1.0	l/min.
Auxiliary flow	1.0	l/min.
Plasma flow	15	l/min.
Pump rate	1.0	ml/min.
Analytical wavelength line (nm)		
Cr	267.716	Mg 279.553
Mn	257.610	P 213.618
Fe	259.940	S 180.669
Ni	232.003	K 766.491
Y	371.030	Ca 317.933
Hf	277.336	Ti 334.941
Al	396.152	Zn 213.856
Si	251.611	Pb 283.306
Na	588.995	
Cu	324.754	
Sn	189.989	

Table 3 Analyzed sample

Sample	Analyzed element
Stainless steel	Cr, Mn, Fe, Ni
Zirconia	Zr, Y, Hf
Zeolite	Si, Al, Na, Cu
ITO	In, Sn
fly ash	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti Mn, Fe, Cu, Zn, Pb

の相対値から収束しているかを判断する。収束していなければ、第2のステップに戻り収束するまで繰り返し計算を行う。条件により異なるが、通常数回～十数回で収束すると言われている。

FP法では、以上述べた理論X線強度計算と逐次近似計算の組み合わせにより、感度係数算出用の少数の標準試料だけで未知試料の定量（実測X線強度から濃度への変換）が可能となる。

3. 実験

[1] 装置

蛍光X線分析装置は理学電気工業製SYSTEM3080（波長分散型）と日本電子製JSX3200（エネルギー分散型）を使用した。

また、ガラスビード作製装置は日本サーモニクス(株)製高周波ビードサンプラーNT-1000を使用した。蛍光X線強度の測定条件はTable 1に示す。

FP計算はAppendixに示す白岩・藤野らに²⁾より導き出された理論式①とCriss¹⁾の逐次近似計算および各種公開パラメータ^{3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10)}から作成したFPプログラム“KAKENFP¹¹⁾”を使用した。尚JSX3200にはメーカー作成のFP計算プログラムが付属しているのでこれを使用した。

湿式法の分析装置としてパーキンエルマー社製ICP発光分析装置Optima3000を使用した。ICP発光分析装置の測定条件をTable 2に示す。

[2] 試料および試料調整法

本研究で用いた分析対象試料および分析対象元素をTable 3に、また定量対象元素の標準試料として使用したものをTable 4へ示す。作成したKAKENFPの検証はステンレス鋼及びZrO₂粉末を用いて行った。その他の実試料として、ゼオライト、ITO焼結体、焼却飛灰を使用した。

粉末状態の試料はブリケット化、もしくはガラスビード化し、焼結体はそのまま、もしくは粉碎後ブリケット化して測定試料とした。

Table 4 Standard samples for empirical factor

Element	Sample	State
Cr, Mn, Fe, Ni	SUS304	Plate(No.240)
Zr, Hf, Y	ZrO ₂ standard	Briquette
In, Sn	ITO standard	Sintering
In	In ₂ O ₃	Briquette
Sn	SnO ₂	Briquette
	Sn(metal)	Plate(No.240)
Si, Al, Na	Zeolite(Na-A)	Briquette or glass bead
	Zeolite(Na-ZSM-5)	Briquette or glass bead
Si, Al, Cu	Zeolite(Cu-ZSM-5)	Briquette
Na	Na ₂ CO ₃	Briquette
Cu	CuO	Briquette or glass besd

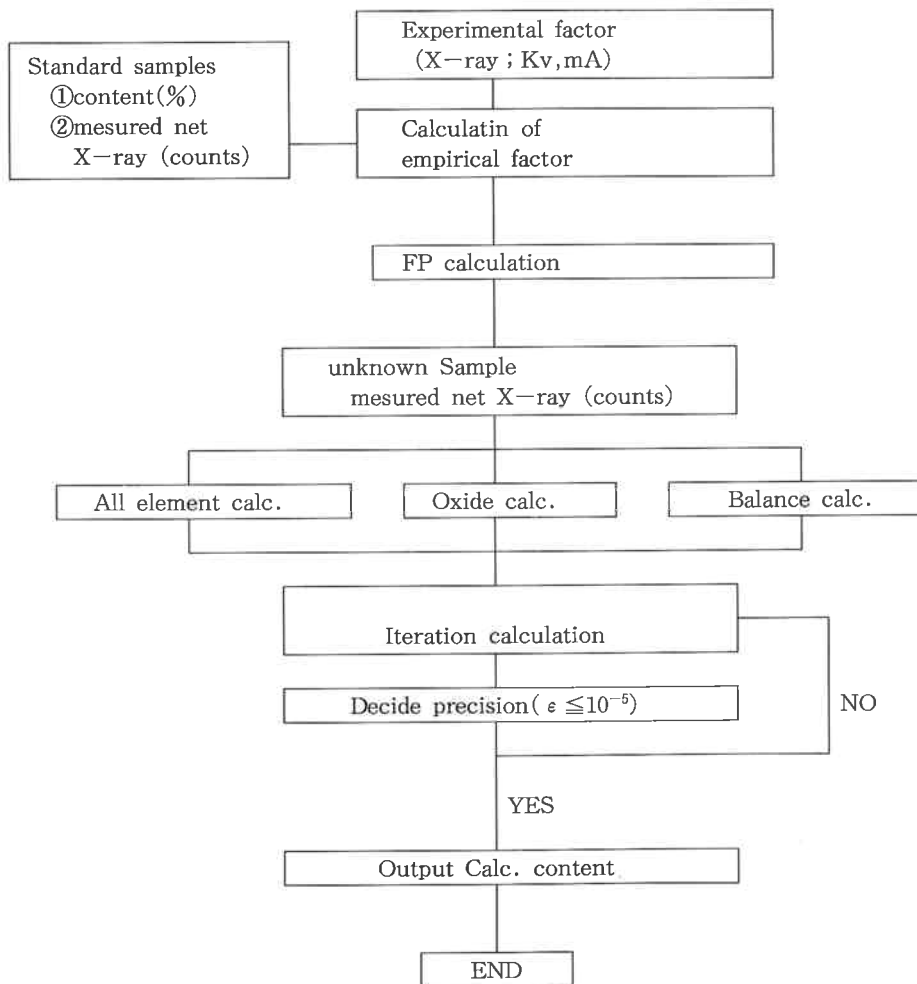


Fig. 3 Flow chart of KAKENFP calculation.

湿式法の試料溶解液として、ゼオライトは常温で HF 溶解したもの、焼却飛灰は混酸溶解後アルカリ溶解したもの、ITO 焼結体は HCl による加圧酸分解溶解したものを使用した。

4. 結果及び考察

[1] FP 計算プログラム

作成した KAKENFP の計算フローを Fig. 3 に示す。

一般にFP計算には全元素計算、酸化物計算、バランス計算の3種法がある。全元素計算は試料を構成する元素全てのX線強度を元に計算し、全体を100%として規格化する手法で、ステンレス鋼の様な合金系の試料に対して用いられる方法である。酸化物計算は含有成分を全て酸化物として計算し、全体を100%として規格化する手法である。バランス計算はX線強度の測定が不能もしくは困難な元素(C, H, O等)をバランス成分として計算する手法で100%の規格化は実施しない。この手法は主に有機物マトリックスの試料に対して使用される。

KAKENFPの計算ルーチンのうち、全元素計算及び酸化物計算の2手法について湿式法であらかじめ分析したステンレス鋼及びジルコニア試料を用いて検証した。

(1) 全元素計算の検証

SUS304を標準試料として、湿式分析値と実測X線強度から感度係数を算出した。得られた感度係数を用いて他のステンレス鋼のFP分析を行った結果をTable 5に示す。いずれの試料も湿式法の結果と良く一致して

おり、相対誤差は最大6.7%でCriss¹⁾らの報告7.0%と同程度であった。以上のことからKAKENFPの全元素計算ルーチンに問題ないことが確認できた。なおFP計算に要した時間は1試料あたり約2分であり、全分析時間は測定時間を含めても1試料あたり10分以内であった。従来ステンレス鋼等の材質決定は約30分かけて湿式法により分析していた。従ってFP-蛍光X線分析法を適用すれば合金系の材質分析を効率的に行うことが可能となる。

(2) 酸化物計算の検証

3つのZrO₂試料のうちの1つを標準試料として感度係数を算出し、他の2試料のFP分析した結果をTable 6に示す。相対誤差は最大で4.3%であり、ステンレス鋼の場合よりも小さな値となった。このことからFP計算の酸化物計算ルーチンも正常に作動しているものと判断される。

ZrO₂試料は難溶性試料であり、湿式法の場合、試料の溶解に16時間を要する。湿式法で2日要していた分析がFP法により10分以内で組成分析可能となった。

Table 5 Results of FP-Analysis (All element calc.) of stainless steels (%)

Element	Std Chem.	SUS304L			SUS310S			SUS347		
		Chem.	FP	Diff.	Chem.	FP	Diff.	Chem.	FP	Diff.
Cr	18.4	18.7	18.6	0.5	25.1	25.5	1.6	18.3	18.3	0.0
Mn	0.8	1.0	1.0	0.0	1.8	1.7	5.5	1.5	1.4	6.7
Fe	71.8	69.0	69.1	0.1	52.6	53.2	0.1	69.1	68.8	0.1
Ni	9.0	11.3	11.3	0.0	20.5	19.6	4.4	11.1	11.4	2.7

Chem.: Chemical analysis (ICP-AES)

FP : FP-XRF analysis

Diff. : Relative error (%) = $100 \times |(\text{FP}) - (\text{Chem.})| / (\text{Chem.})$

Table 6 Results of FP-Analysis (Oxide calc.) of ZrO₂ (%)

Element	Std Chem.	ZrO ₂ -1			ZrO ₂ -2		
		Chem.	FP	Diff.	Chem.	FP	Diff.
Zr	54.5	67.9	68.6	1.0	61.2	62.4	2.0
Hf	1.3	1.6	1.6	0.0	1.5	1.5	0.0
Y	3.3	4.2	4.3	2.4	11.5	11.0	4.3
Al	11.0	—	—	—	—	—	—
O*	29.9	26.3	25.5	3.0	25.8	25.1	2.7

O* : Calculate $100 - (\text{Zr} + \text{Hf} + \text{Y} + \text{Al})$

Chem.: Chemical analysis (ICP-AES)

FP : FP-XRF analysis

Diff. : Relative error (%) = $100 \times |(\text{FP}) - (\text{Chem.})| / (\text{Chem.})$

〔2〕 ゼオライトの組成分析

(1) 水分の影響

ゼオライトは一般に $[M]_mO \cdot nSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ で表され、通常10~20%程度の水分を含んでいる。Fig. 4 は各種ゼオライト中の水分含有率と主成分元素であるSiのK α X線強度の関係を理論計算したものである。水分含有率の増加と共にX線の吸収効果が現れSi-K α のX線強度が減少している。Fig. 4 より同一組成のゼオライトであっても水分含有率が異なると、X線強度が異なり、FP計算で誤差を生じる事が推察

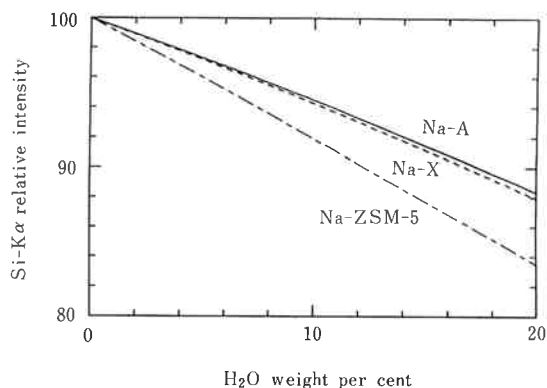


Fig. 4 Simulated relation between H₂O weight per cent and relative intensity of fluorescent Si-K α X-rays.

される。

Fig. 5 は一般式 $n = 2$ のNa-Aを標準試料としてNa-X ($n = 2.5$) 及びNa-ZSM-5 ($n = 23.3$) についてFP計算した時の水分含有率と相対誤差の関係を理論計算したものである。Na-Xでは水分含有率が20%まで変化してもSiO₂, Al₂O₃, Na₂Oの相対誤差は1%未満である。一方Na-ZSM-5はNa-Xに比べ各元素とも相対誤差は大きく、Na₂Oの相対誤差は水分20%で約7%となっている。

ここでFig. 4の含有水分量とSiK α X線強度の関係を再度考察すると、 n 値が近いNa-AとNa-XについてはX線強度の減少割合が類似しており、 n 値が離れたNa-ZSM-5では前者2つに比べX線強度減少割合が大きい。よって標準試料Na-Aと n の値が近いNa-Xでは水分による吸収効果が同程度で計算上相殺され相対誤差が小さくなると考えられる。一方Na-ZSM-5では吸収効果の違いが相対誤差の大きさとして現れていると考えられる。

さて、実際にゼオライト中の含有水分量を変化させて、構成元素であるSi, Al, NaのX線強度を測定するとFig. 6のようにほとんど変化は見られない。先の考察では右下がりのグラフとなるはずであるが、実測値はほとんど一定と見なされる。蛍光X線の測定室は

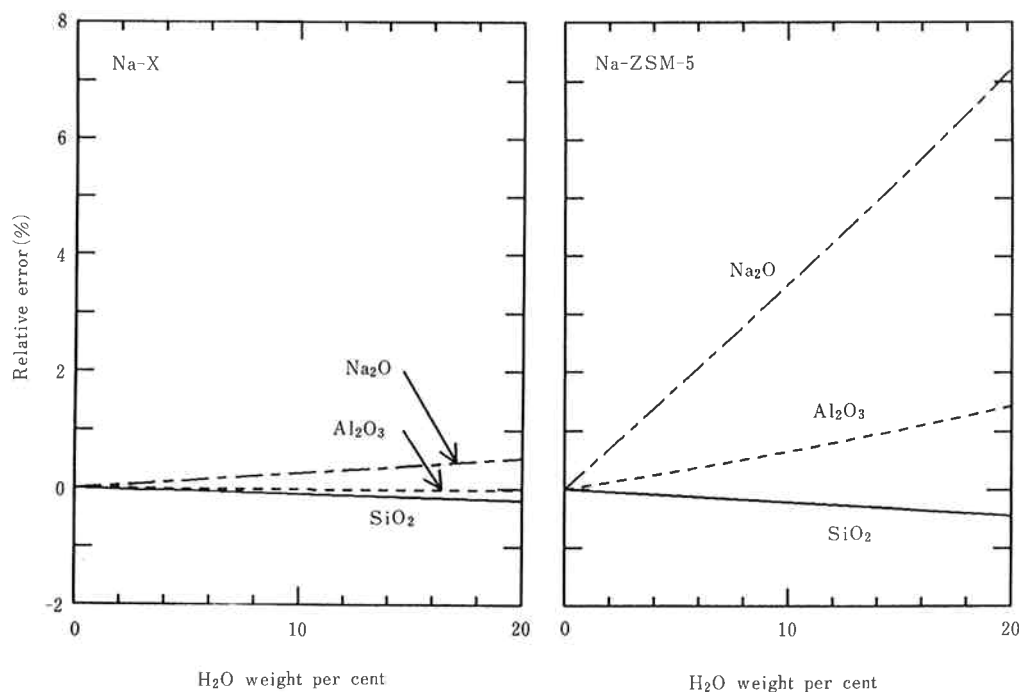


Fig. 5 Simulated relation between H₂O weight per cent and relative error for zeolite analysis.

Relative error(%) calculated by $100 \times \{(\text{Chem. Anal.}) - (\text{FP Anal.})\} / (\text{Chem. Anal.})$.
Na-A used as standard sample.

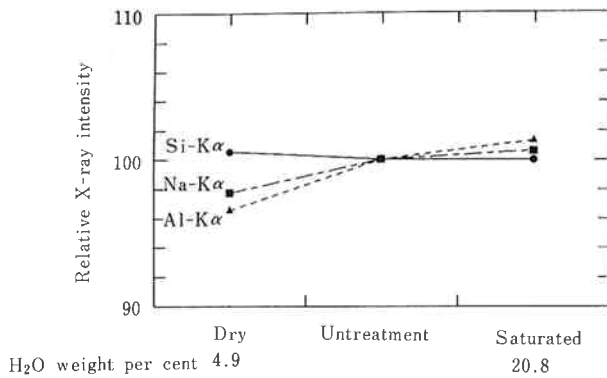


Fig. 6 Relation between H₂O weight per cent and relative intensities of fluorescent Si-K α , Al-K α , Na-K α X-rays in type A zeolite analysis.

通常 10^{-1} Torrの真空度であり、かつゼオライト構成元素の臨界厚さはいずれも約 $30\mu\text{m}$ 程度であることから考えて、水分含有率20%のゼオライトも真空系の測定室内では表面 $30\mu\text{m}$ までの水分含有率は4.9%以下になっていると推察される。

以上のことから、ゼオライト試料の場合、測定時の含有水分量はFP計算に影響を及ぼすが、実測時には測定領域の水分が計算上無視できる量まで減少するため、ほとんど問題とはならないことが判明した。

(2) 計算方法による精度

FP法の計算方法による精度の違いをゼオライト試料で検討した。ゼオライト試料におけるFP法の3種の計算方法をTable 7に示す。

各種ゼオライト試料のX線強度測定後、Table 7の

Table 7 Calculation methods of FP (Na-Zeolite Sample)

	Observed element	component	normalized
Oxide method	Si, Al, Na	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O	100%
Balance method	Si, Al, Na	Si, Al, Na, balance(O)	non
All element method	Si, Al, Na, O	Si, Al, Na, O	100%

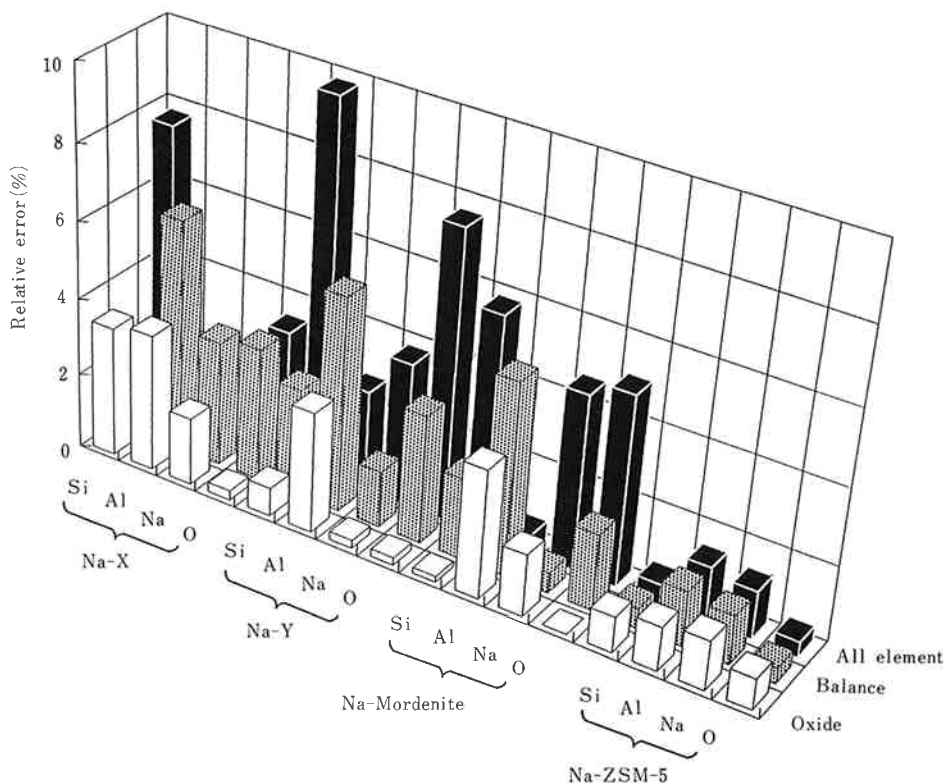


Fig. 7 Comparison among three FP calculation methods.

Na-A used as standard sample.

Relative error(%) calculated by $100 \times |(\text{Chem. Anal.}) - (\text{FP Anal.})| / (\text{Chem. Anal.})$.

Table 8 Comparison of FP-calculation methods in zeolite samples analysis

Calculation Methods	Oxide	Balance	All element
Average Relative error (%)	1.9	3.1	4.6

Average Relative error (%) ¹²⁾

$$= \sqrt{[(1/n) \sum \{100 \times ((\text{Chem. anal.}) - (\text{FP Anal.})) / (\text{Chem. Anal.})\}^2]}$$

n=16

Table 9 Results (in relative error) of Cu-ZSM-5 by fundamental parameter method using glass beads and briquette standards

Component	Chemical analysis (wt%)	FP Relative error* ¹⁾ (%)		
		Na-ZSM-5+CuO* ²⁾		similar-std* ³⁾
		Glass bead	Briquette	Briquette
SiO ₂	91.20	0.4	1.5	0.0
Al ₂ O ₃	3.86	2.3	6.2	0.8
CuO	4.94	8.9	33.0	0.0

- * 1) $100 \times |(\text{XRF analysis}) - (\text{chemical analysis})| / (\text{chemical analysis})$
- * 2) Glass bead : Mixed sample of Na-ZSM-5 and CuO was used as standard for empirical factor of Si, Al, and Cu ; CuO=7.89wt%
 Briquette : Na-ZSM-5 used as standard for empirical factor of Si and Al
 Pure CuO used as standard for empirical factor of Cu
- * 3) Cu-ZSM-5 used as standard for empirical factor of Si, Al and Cu
 CuO=3.66wt% (by chemical analysis)

方法により計算し、湿式法に対する相対誤差をFig. 7に示す。Fig. 7より酸化物計算の相対誤差は各元素とも4%以下であり、他の2つの計算手法に比べて最も小さな値である。

3つの計算手法の精度を比較するためFig. 7の相対誤差の平均を下記式により算出したものをTable 8に示す。

相対誤差の平均(%)¹²⁾

$$= \sqrt{[(1/n) \sum \{100 \times (\text{湿式分析値} - \text{FP分析値}) / (\text{湿式分析値})\}^2]}$$

Table 8より計算精度は酸化物法が最もよく、次にバランス計算、最後が全元素計算になっている。全元素計算の精度が悪い原因として、軽元素である酸素の各種計算パラメータ及び測定X線強度の精度が影響していると考えている。

以上のことよりゼオライトのような無機酸化物試料については酸素濃度を間接計算する酸化物計算のFP法が適していることがわかった。

(3) 標準試料の影響

FP法では元素の感度係数算出のための標準試料と

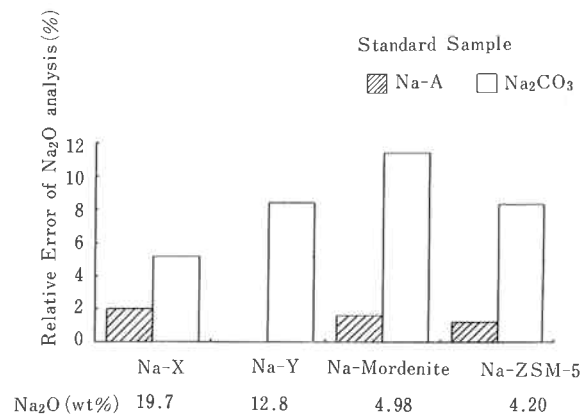


Fig. 8 Difference in accuracy caused by standard samples on the determination of sodium content in zeolites.

Relative error(%) calculated by $100 \times |(\text{Chem. Anal.}) - (\text{FP Anal.})| / (\text{Chem. Anal.})$.

して1元素につき1試料あれば良い。Fig. 8はゼオライト中のNa分析において、Naの標準試料としてNa₂CO₃及びNa-Aを用いた場合の相対誤差を示したものである。Na₂CO₃に比べてNa-Aの方が誤差が小さ

い。

またTable 9はCu-ZSM-5試料について標準試料の種類及び状態、さらに分析試料の状態による定量値の違いを示したものである。Cuの標準試料にCuOを使用しブリケット状態で分析した場合、相対誤差は33%と非常に大きい。この標準試料と分析試料の組み合わせで、両者をガラスビード状態にすると相対誤差は8.9%とかなり小さくなった。最後に標準試料として類似のCu-ZSM-5を使用すると相対誤差はSi、Al、Cuのいずれも1%以下となり非常に良好な結果が得られた。

このように標準試料によるNaやCuの相対誤差の違いはFP計算原理の仮定である

“試料中の元素分布がX線的に均一”という条件からのずれによるものと考えられる。

つまり、前者のNa分析において炭酸ナトリウム及びゼオライトの粒子径はそれぞれ100~200 μ m及び数 μ mであり、この粒径差がFP計算上の誤差として反映されたと考えられる。また後者のCu分析において、ゼオライト中のCuは粒子表面に凝集しておりミクロ的には不均一に存在する。従って標準試料としてCuO粉末を用いた場合、Cuの分布が標準試料と分析試料で異なり、FP計算上の誤差となる。ここで測定試料をガラスビード化すると、ゼオライト粒子表面に凝集したCuが均一化され標準試料のCu分布に近づいて相対誤差が小さくなったものと推察される。

(4) 再現性

Table10はゼオライト試料によるFP法の繰り返し再現性を調べた結果である。Na-Aを標準試料としてNa-Xを分析した時、各元素の相対標準偏差は1%以下となり非常に良好であった。

[3] ITO焼結体のSnO₂分析

ITO焼結体はIn₂O₃とSnO₂の固溶体で、難溶性酸化物の1つである。

通常、湿式分析ではITO焼結体の溶解操作に16時間を要する。

Table10 Reproducibility(n=5) in zeolite analysis by FP

	Si	Al	Na	O
Ave. concent. (%)	23.3	16.8	13.8	46.2
R.S.D.(%)	0.5	0.8	0.8	0.1

n : Repeat of experiment

R.S.D. : Relative standard deviation

O : Calculated from Si, Al, and Na

また、蛍光X線法のガラスビード検量線法では湿式法に匹敵する精度で分析可能であるが、検量線作成及び試料のガラスビード化に時間を要する。

焼結体表面は平滑度も高くそのまま蛍光X線測定可能であるため、FP法が適用できれば分析速度は著しく向上する。

(1) 標準試料の影響

ゼオライト試料と同様に標準試料による定量値の違いをTable11に示す。

先のゼオライト試料の場合と異なり、Sn及びInの標準試料として金属、酸化物、粉末のいずれを用いても定量値に差は見られない。従ってITO中のSn及びInは均一に分布しており、ミクロ的な偏在もないと考えられる。

以上ゼオライト及びITO分析における標準試料の影響検討からFP法で分析精度を上げるためには分析試料中の元素分布により適切な標準試料を選択する必要があることが判明した。

(2) 各種分析法の比較

同一のITO試料中のSnをFP法とガラスビード法で分析した結果をFig. 9に示す。正確さの高いガラスビード法とはほぼ等しい分析値が得られ、相対誤差も最大で6.2%と良好であった。次にFP法、湿式法、ガラスビード法の3種法で分析した結果をTable12に示す。いずれの方法でもSnO₂分析値はほぼ等しい値が得られ、FP-蛍光X線分析の分析値に問題ないことがわかった。ここでこれら3分析法を比較したものをTable13に示す。3手法の大きな違いは前処理時間で、FP法が最も短い。

Table11 Relative results of ITO analysis with FP method by standard sample

	In std.		
	ITO* ¹⁾	Mixed powders* ²⁾	In ₂ O ₃
Sn std			
ITO* ¹⁾	100* ³⁾	101	103
Mixed powders* ²⁾	97	98	99
SnO ₂	98	99	100
Sn	98	99	100

* 1) SnO₂=10.2% In₂O₃=89.8%

* 2) SnO₂ powder and In₂O₃ powder mixed at the rate of 1 : 9

* 3) SnO₂=10.8% In₂O₃=89.2%

従ってFP-蛍光X線分析法が最も迅速な分析法である。

〔4〕 焼却飛灰の組成分析

焼却飛灰は様々な元素が含まれ、湿式法の溶液化はジルコニアやITO同様時間を要する。%レベルの構成元素は10~20あり、濃度の変動も大きく通常の蛍光X線-検量線法による分析は難しい。また、シーケンシャルタイプの波長分散型蛍光X線では測定元素数が増えると時間を要するためマルチ検出のエネルギー分散型蛍光X線によるFP法（以下FP-EDXと記す）が迅速

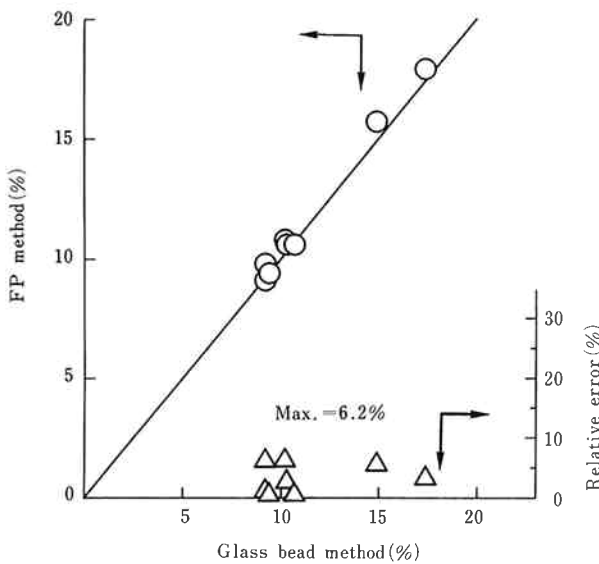


Fig. 9 Correlation between the glass bead method and the FP method in the determination of SnO₂ content in ITO.

ITO (SnO₂=10.2% In₂O₃=89.8%) used as standard sample in FP method.

Relative error(%) calculated by $100 \times |(\text{Glass. Anal.}) - (\text{FP Anal.})| / (\text{Glass. Anal.})$.

である。ある焼却飛灰のFP-EDXによる分析結果をFig. 10に示す。湿式法との相対誤差は最大で33%であった。先のゼオライトやITOと比較すると相対誤差が大きくなっている。焼却飛灰は試料の不均一さ、未燃C等の有機成分の存在が誤差を大きくしている原因と推定される。しかし、FP-EDXは分析元素数に関係なく、測定時間を含めてもわずか10分で定性、定量結果が得られるという利点がある。従って未知試料の定性、半定量分析法としてFP-EDXは迅速かつ有用な方法と考えられる。

ここで焼却飛灰試料に対してエネルギー分散型蛍光X線装置で得られたX線強度を用いてKAKENFPにより計算した結果をFig. 11に示す。

両者の計算結果はよく一致しておりKAKENFPの計算精度は市販装置付属のFPプログラムと同等と判断される。

5. 結 論

今回の検討により以下の事が明らかとなった。

Table12 Comparison of results from three different analysis methods at the determination of SnO₂ in ITO [wt%]

Sample	Analysys Methods		
	FP	Glass besd	Chem. (ICP)*1)
A	9.1	9.2	9.3
B	10.6	10.3	10.2
C	10.6	10.7	10.1
D	15.7	14.9	15.1
E	17.9	17.4	17.2

* 1) Chemical analysis

Table13 Comparison of time consumption for analysis

	Dry analysis		Wet analysis
	FP	Glass bead	ICP
Sample preparation	~minutes	minutes~hours	day
Mesure	minutes		
Satndard preparation	minutes	hours	minutes
Accuracy	good		
Trace analysis	difficult		easy

minutes : few or sevral minutes