

実験計画法を用いたガラスの分析条件の確立

Establish of analyzing method for glass using experimental design

材料技術部 分析・化学科 矢内誠人 伊藤弘康 高橋歩弓

応募企業では、ガラスの組成分析を年に一度湿式化学分析で定量している。一方で、生産条件を変更した場合、エネルギー分散型蛍光エックス線分析 (EDXRF) により定量値を求めている。これらの結果は分析方法が異なるため、定量結果に差が生じている。そこで、EDXRF の測定条件を検討した。EDXRF の測定条件の組み合わせは膨大になるため、実験計画法を用い測定条件の組み合わせを最適化した。実験の結果、標準物質を登録することで誤差を小さくすることができた。

Key words: 湿式化学分析、蛍光エックス線分析、実験計画法

1. 緒言

製品の品質検査の一つとして、構成する元素の組成比を定期的に測定することがある。構成元素の組成比を求める方法はいくつかあり、大きく破壊試験と非破壊試験に大別される。一般的に、破壊試験は対象とする製品の平均的な値が得られ、代表値として採用されている。一方、非破壊試験は短時間で測定結果が得られるため、予備試験 (スクリーニング試験)、全数検査などで採用されている。測定方法が異なるため、測定値は異なることが多く、検査結果として使用する場合は注意が必要である。

応募企業はガラス製品を製造しており、年に一度ガラスの組成を破壊試験 (湿式化学分析) により分析し、品質を確認している。一方、製造条件が変わる際には、当日中に定量結果が得られる非破壊試験 (蛍光エックス線分析) で組成比を求めている。しかし、非破壊試験の分析結果は破壊試験の結果と一致しない場合があり、そのまま品質管理に使用するのが難しい。

本研究では、非破壊検査である蛍光エックス線分析の分析条件を最適化し、破壊試験の結果に、より近い結果が得られるような分析条件を確立することを目的とした。非破壊試験である蛍光エックス線分析は、波長分散型蛍光エックス線 (以下 WDXRF と略す) 及びエネルギー分散型蛍光エックス線 (以下 EDXRF と略す) の二種類があるが、迅速で簡便な EDXRF の分析条件を確立することとした。

2. 実験

2. 1. 実験試料

実験に使用したガラス製品は応募企業より入手した。入手したガラス製品を切断、粉碎し実験に使用した。

2. 2. 破壊試験 (湿式化学分析)

試料は、JIS^{1),2)}に規定されている方法でガラスを溶解し、定量に用いた。二酸化けい素は重量法と吸光度法 (ICP 分析) の併用、硫黄は塩化バリウム重量法、その他の元素は吸光光度法により定量した。湿式化学分析は試料の溶解から定量結果を得るまで1週間以上時間を要した。

度法 (ICP 分析) の併用、硫黄は塩化バリウム重量法、その他の元素は吸光光度法により定量した。湿式化学分析は試料の溶解から定量結果を得るまで1週間以上時間を要した。

2. 3. 非破壊試験 (蛍光エックス線分析)

WDXRF 分析 (株式会社リガク製 ZXS Primus II) は、試料を直接測定することができず、事前に切断、粉碎する必要がある。WDXRF 分析は測定結果を得るまで、試料の前処理を含め1~2日間要した。

EDXRF 分析 (株式会社日立ハイテクサイエンス製 EA6000VX) は、前処理せずにそのままガラス製品を装置に入れ、各測定条件で行った。本装置は標準物質の登録が可能で、標準物質のデータは湿式化学分析の結果を用いた。湿式化学分析の定量結果の合計は100[%]とならないため、ガラスを構成する元素のうち、含有割合の高い二酸化けい素の定量値を調整し、100[%]となるようにした。EDXRF 分析は事前の試料調整が不要であり、1時間以内に測定結果を得た。

3. 結果

3. 1. 試験方法による定量結果の比較

破壊試験である湿式化学分析と、非破壊試験である蛍光エックス線分析 (WDXRF、EDXRF) の測定結果を表1に示した。EDXRF は未知物質を定量する場合の条件で測定した。

WDXRF 分析の結果は湿式化学分析の結果とほぼ一致

表1 同一試料のガラスの成分分析結果 (一部抜粋)

	湿式化学分析 [%]	WDXRF [%]	EDXRF 未知物質条件 [%]
Na ₂ O	11.6	11.5	14.4
Al ₂ O ₃	2.02	2.11	2.37
K ₂ O	1.03	1.25	0.51
CaO	11.0	13.1	5.40

した。一方 EDXRF 分析の結果は湿式化学分析の結果と一致しない成分がいくつか見られ、なかにはカリウムやカルシウムのように二倍以上ずれている元素も見られた。この EDXRF 分析による定量値のずれが測定条件で調整できるかどうか検討した。

3. 2. EDXRF 測定条件の最適化

EDXRF 測定では、エックス線の照射範囲、低電圧測定時の試料室内の雰囲気、測定時のフィルターなど、分析対象によって調整するパラメータがある。パラメータの設定によって測定結果が異なるため、これらを最適化する実験を行った。パラメータが多く、それらの組み合わせで実験結果が異なるため、実験計画法³⁾により条件を設定した。結果に影響を及ぼしそうなパラメータを6つ選定し、L8直交表に条件を割り付けた。設定したパラメータを図1に、設定した条件を表2に示した。設定した条件で実験を行い、得られた結果を用いて、湿式化学分析結果からのずれ量(Diff²)を求めた。求めた Diff² から SN 比を計算した。Diff²、SN 比の計算方法をそれぞれ式1、式2に示した。得られた SN 比をパラメータごとに平均し、水準別 SN 比を得た。得られた水準別 SN 比を図2に示した。水準別 SN 比が大きいことは Diff² を小さくする効果が大きいことを示している。図2より、標準物質の登録の有無が Diff² に最も影響を及ぼし、次いで低電圧測定時の雰囲気、フィルターの種類であることが分かった。

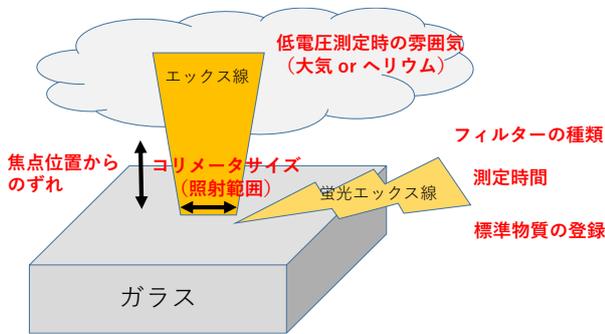


図1 EDXRF のパラメータ

表2 実験したパラメータの組み合わせ

実験No	コリメータ	15 kV 雰囲気	15 kV フィルタ	標準物質の登録	積算時間	試料位置
実験1	□0.5mm	大気	Cr	あり	100s	指定位置
実験2	□0.5mm	大気	Cr	なし	50s	オフセット
実験3	□0.5mm	He	Cl	あり	100s	オフセット
実験4	□0.5mm	He	Cl	なし	50s	指定位置
実験5	□1.2mm	大気	Cl	あり	50s	指定位置
実験6	□1.2mm	大気	Cl	なし	100s	オフセット
実験7	□1.2mm	He	Cr	あり	50s	オフセット
実験8	□1.2mm	He	Cr	なし	100s	指定位置

$$\text{Diff}^2 = \sum_{\text{Elem}} (\text{C}_{\text{WCA,Elem}} - \text{C}_{\text{EDXRF,Elem}})^2 \quad \dots \text{式1}$$

C_{WCA,Elem}:対象元素の湿式化学分析結果[%]

C_{EDXRF,Elem}:対象元素のEDXRF分析結果[%]

$$\text{SN比} = 10 \log \frac{1}{\text{Diff}^2} \quad \dots \text{式2}$$

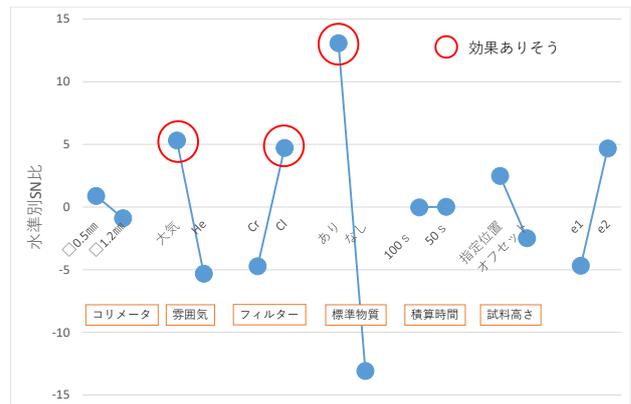


図2 各パラメータの水準別平均 SN 比

図2から Diff² を最小にする条件を選択し、計算すると 0.73 となった。この条件で再度 EDXRF による実験を行い、Diff² を計算すると 0.58 となり、予測値とほぼ一致する結果となった。実験により得られた測定結果を表3に示した。最適条件での測定結果は湿式化学分析結果とほぼ同等の結果が得られた。

表3 最適条件での EDXRF 分析結果

	湿式化学分析 [%]	EDXRF 最適条件 [%]	EDXRF 未知物質条件 [%]
Na ₂ O	11.6	10.8	14.4
Al ₂ O ₃	2.02	2.04	2.37
K ₂ O	1.03	1.09	0.51
CaO	11.0	11.1	5.40

また、図2の積算時間を見ると、50秒と100秒では SN 比に影響を及ぼさないことが分かった。これにより、測定時間が短縮できる可能性が高いことが示唆された。

4. 考察

4. 1. 標準物質の登録について

本実験において、標準物質の登録の有無が定量結果に大きな影響を及ぼすことが分かった。これについて考察した。図3に低電圧測定時の蛍光エックス線スペクトルを示した。EDXRF 分析では、試料から発生する元素由来のエックス線の強度(積分値)比から組成比を求めている。図3の色分けされている部分は各元素

の積分範囲を示している。対象となる元素が近接している場合、他の元素由来のエックス線が対象元素の積分範囲に入り込んでしまう（図3中 Al Ka 部）。これにより、積分値が過剰に計算され、組成比に影響を及ぼす。標準試料を登録する際は、類似の組成を持ち、組成比が既知の試料を EDXRF で測定した結果を使用する。この定量結果にはエックス線のピークの重なりの影響が含まれている。類似の組成であれば、標準物質の登録により、得られる定量結果はピークの重なりの影響を加味した補正がされていると考えられる。今回の事例のように同一製品の定期的な品質管理を行う場合、標準物質の登録による補正が有効であると考えられる。

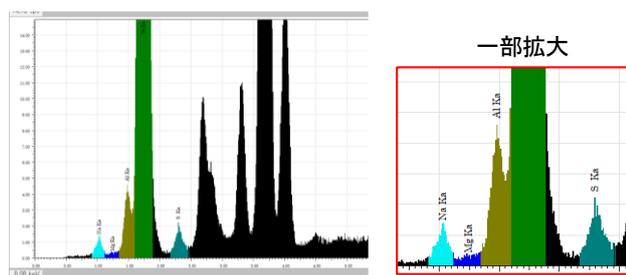


図3 低電圧測定時のEDXスペクトル

5. 結言

生産現場においてガラスの組成比を把握するためには、前処理が少なく、迅速な測定が可能な蛍光エックス線分析が有効である。蛍光エックス線分析のうち、WDXRF 分析は湿式化学分析とほぼ同等の結果を得られるが、前処理に1～2日要する。一方、EDXRF 分析は前処理が不要のため、1時間以内で組成比を得ることができる。しかし、試料により湿式化学分析の結果と一致しない場合がある。そこで、EDXRF の分析条件を検討した。EDXRF 分析では測定時の設定パラメータが多いため、実験計画法により組み合わせを検討し、実験を行った。その結果、標準物質を登録することで、EDXRF 分析の定量誤差を小さくすることができ、短時間で湿式化学分析の結果と十分近い組成比が得られることが分かった。

参考文献

- 1) JIS R 3101:1995. ソーダ石灰ガラスの分析方法
- 2) JIS M 8853:1998. セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法
- 3) 広瀬健一, 上田太郎. Excel できるタグチメソッド解析入門. 同友館. 2003, 246p.