粉体及び塊状試料の全自動蛍光 X 線分析システム

生 川 章[®]， 小 田 功^{*}

(1988 年 6 月 28 日受理)

多種類の粉体又は塊状試料の高精度分析が可能な自動分析システムを開発した。粉碎装置による乾式粉碎と粉末成形法による XRF 分析を基本とするが、強熱減量も測定できる自動分析システムであり、多元素同時 XRF 分析装置、粉碎装置、成形装置、試料ひょう量装置、試料投入装置、試料移送装置、強熱減量測定装置及び全体を統括するミニコンピュータで構成される。フィーダー一体型容器による試料のひょう量、試料ごとに温水とアルコールで洗浄される振動ミル粉碎容器、パッチ式の試料投入装置、空気洗浄が容易な金属容器による粉碎済み試料の移送などによって試料間の汚染を確実に防止して多種類試料の高精度自動分析を実現した。開発した自動分析システムをセラミック用原料、調合物、焼結体の日常分析に適用したときの分析精度は、相対標準偏差 (%) として、主成分の分析で $\pm 0.15\%$ 、副次成分の分析で $\pm 0.5\%$ であった。

1 緒 言

セラミックス製造業では、日常分析として原料、調合物、焼結体の分析を行っている。原料の分析では、天然原料の枯渇化と人工原料が多用されるようになって分析試料の種類と数量が増加している。特に、人工原料では微量成分の管理が重要となっており、調合物、焼結体の分析では、製造技術や管理技術の進歩につれて分析の高精度化が要求されるようになってきている。又、ファインセラミックスの分野では組成の精密な管理を必要とすることが多い。わずかな組成の変化が製品の特性に大きく影響するからである。このように、セラミックス製造業の日常分析は、分析の迅速性に加えて、組成の全く異なる多種試料の多数分析への対応、高精度分析への対応が必要となった。

この要望に対応するため、XRF 分析による高精度迅速分析法¹⁾を基本として、多種類の試料を対象とした高精度かつ分析処理能力の大きい自動分析システムを開発した。

XRF 分析を使用する自動分析システムは、これまでに多く試みられており、石灰石、焼結鉱、スラグについて報告²⁾されている。今回開発した自動分析システムの特徴は、化学組成及び性状の全く異なる多種試料の高精度迅速分析が可能なことである。

2 自動分析システム開発の留意点

自動分析システム 開発に当たって、次の点に留意した。

- 1) 自動化によって分析精度の低下があってはならない。
- 2) 一つの自動分析システムで、組成の全く異なる多種類の試料の分析に適用できるようにするために、試料間の汚染を確実に防止する。
- 3) 自動分析システムは、自動運転中であっても、必要な装置だけ切り離した運転、いわゆる、割り込み運転ができるように柔軟性をもたせる。
- 4) 無人運転が可能なシステムとする

3 基本分析方法

今回開発した自動分析システムの基本は、高精度迅速分析法として当社で約 10 年間日常分析に適用されてきた信頼性の高い XRF 分析法である。分析手順は、Fig. 1 に示すように、ひょう量、粉碎、成形、XRF 分析の四つに大別される。ほとんどの分析試料は、ひょう量後粉碎助剤として炭素粉を加え $1\mu\text{m}$ 以下に粉碎するが、分析試料の成因や履歴に基づく XRF 分析への影響が微粉砕だけでは除けない試料では、その影響を除くため、粘土などの場合は強熱し、調合物、うわぐすりなどの場合はガラス化した後、粉碎する。ガラス化は、試料に四ホウ酸リチウムを混ぜ、ガラスビード作製装置で行う

^{*} 日本ガイシ(株)第一研究所 : 467 愛知県名古屋市長瑞穂区須田町 2-56

Fig. 1 Block diagram of fully automatic sample preparation and analysis system

が、粉碎するため、ガラスビードの表面状態、気泡などに関係なく精度の良い分析結果を得ることができる。

4 標準試料

XRF 分析法は、比較分析法であるから、3で述べた分析方法で、正確で精度の高い分析結果が得られるかどうかは、信頼性の高い標準試料の有無に依存する。

XRF 分析法の検量線作成に使用する標準試料としては、NBS の SRM などを用いたが、これらの種類と数は限られているので、必要な標準試料のほとんどは自作した。自作した標準試料は市販の標準試料を分析して正確なことが確認された原理の異なる二つ以上の化学分析法を用いて、熟練した分析者が繰り返し分析し、その平均値を標準値とした。

標準試料は、日常分析の信頼性の管理のほかに、検量線作成及び校正に使用するので、組成を 10 水準前後変化させたものをグループとして、一つの標準試料系列とした。

5 自動分析システム

自動分析システムの構成を Fig. 2 に示す。自動分析システムは、試料ひょう量装置、試料投入装置、粉碎装置、移送装置-1、成形装置、移送装置-2、多元素同時 XRF 分析装置、強熱減量測定装置及びリアルタイムコンピュータで構成される。試料ひょう量装置と試料投入装置の間の試料移送は、現在のところ分析者の手で行うが、これ以降の工程は測定が終了して分析結果のデー

タベースへのデータ転送まで完全に自動化されている。

強熱減量測定装置は、Ig. loss 分析値が分析試料の種類によって、XRF 分析時のマトリックス補正に必要となるので、自動分析システムの構成要素の一つとし、20 試料ごとにパッチで自動測定できるようにした。

自動分析システムを構成している各装置は、ミニコンピュータ、マイクロコンピュータ又はプログラマブルコントローラーで制御されている。リアルタイムコンピュータは、これら各装置付属のコンピュータやコントローラーと接続され、かつ小規模データベースを使用して自動分析システム全体を一括して管理、運転する。

リアルタイムコンピュータ、多元素同時 XRF 分析装置、粉碎装置、成形装置は市販のものをそのまま、又は必要に応じて一部を改造した。試料ひょう量装置、試料投入装置、移送装置、強熱減量測定装置などは、今回新たに製作した。

5.1 リアルタイムコンピュータと応用ソフトウェア

リアルタイムコンピュータは、ヒューレット・パッカード製の HP1000/ μ 29 であり、自動分析システム全体を一括して管理、運転すると共に、上位のホストコンピュータとオンラインで分析情報の授受をする。マルチユーザー環境で、これが可能なソフトウェアを開発した。

ソフトウェアの処理機能は次のとおりである。

Fig. 2 Fully automatic sample preparation and analysis system

① weigher; ② grinding mill; ③ sample loader-1; ④ conveyer-1; ⑤ press; ⑥ conveyer-2; ⑦ sample loader-2; ⑧ simultaneous XRF spectrometer; ⑨ X-ray generator; ⑩ ignition loss determinator; ⑪ realtime computer

- 1) 小規模データベースによる分析情報の管理
- 2) 自動分析システム運用プログラムの作成
- 3) 自動分析システムの運転
- 4) 標準試料による自動分析システムのチェックなど自動分析システム全体の管理
- 5) F, N, O, C など自動分析システムで分析できない成分の分析結果に対する補正
- 6) ホストコンピューターとの分析情報のオンラインデータ転送

この操作は、操作のスピードを重視し、アルファベット3文字以内のコマンドモニターを用いて行う。

5.2 試料ひょう量装置

試料ひょう量装置は、分析試料、粉碎助剤及びガラス化用の融剤を自動的にひょう量する装置である。1 mgのけたまで正確にひょう量でき、かつ分析試料間の汚染のない試料ひょう量装置を新たに開発した。この装置は、原試料容器とひょう量後の試料を入れる容器を収容、移載する移送部、電子化学はかりから成るひょう量部、プログラブルコントローラーから成る制御部から構成される。原試料容器をガラス製ひょう量瓶と試料フィーダーを一体形成した構造として試料ごとに用いることで試料間の汚染が防止できた。

開発した試料ひょう量装置による各種原料のひょう量

例を Table 1 に示した。又、四ホウ酸リチウムを用いて20回繰り返しひょう量した結果、平均値 5.00008 g (目標値 5.000 g)、相対標準偏差 0.007% であった。この結果は開発した試料ひょう量装置が性状の異なる各種の試料を正確に精度良くひょう量できることを示している。

5.3 試料投入装置

試料投入装置は、粉碎装置へ分析試料を正確に、自動

Table 1 Results of automatic weighing of various samples

Material	Weight/g		Error/g
	Specified	Taken	
Sand	6.0000	6.0002	+0.0002
Feldspar	6.0000	6.0000	0
Talc	10.0000	10.0004	+0.0004
Clay	6.0000	5.9997	-0.0003
Raw mixture	2.0000	2.0000	0
Glaze	2.0000	2.0003	+0.0003
Zirconia	8.0000	7.9999	-0.0001
Cement	8.0000	8.0001	+0.0001
Alumina	5.0000	5.0000	0
Zircon sand	8.0000	7.9997	-0.0003
Ferric oxide	6.0000	6.0002	0.0002
Kaolin	10.0000	10.0004	+0.0004

的に投入するための装置である。粉碎装置は HERZOG 製 HSM-F80 型を使用した。付属の試料投入部では分析試料の性状によっては正確に試料投入ができない場合があったので新たに試料投入装置を開発した。

新開発の試料投入装置は、プログラマブルコントローラー制御の 80 試料まで収容する試料テーブルとテーブルから特定の試料を取り出し、粉碎機のホッパーに投入する機構から成る。分析者が手動で分析試料を粉碎装置へ投入するときの動作を忠実に自動化し、かつ粉碎装置の振動が投入装置へ伝わらない構造としたので、あらゆる性状の試料に対して正確な試料投入ができた。

5.4 粉碎装置

粉碎装置は、HERZOG 製 HSM-F80 型で一部を改造して使用。分析試料を粉碎助剤と共に平均粒径約 0.5 μm まで微粉碎する。一試料当たりの粉碎時間は約 15 分である。この粉碎装置は、100 cm^3 タングステンカーバイド製粉碎容器を持つ振動ミルで、試料を供給するホッパーと粉碎後の試料を自動的に排出する機構、更に粉碎容器を自動洗浄する機構を有する。ホッパーは新たに製作し試料が粉碎容器へ落下しやすいうように形状を工夫、かつ内側を鏡面研磨して、容易に空気洗浄されるようにした。粉碎容器は、一つの試料を粉碎するごとに温水、続いてアルコールで洗浄した後、清浄な乾燥空気を吹きつけて乾燥することで試料間の汚染を防止するが、汚染防止を一層確実にするため、試料の種類が変わるごとに捨て試料を粉碎する。

5.5 移送装置-1

移送装置-1 は、微粉碎された試料をステンレス製容器を使用して成形装置へ移送する。容器は内面を鏡面研磨することで空気洗浄が容易にできた。又、移送の途中で電子化学はかりにより試料の重量を量りあらかじめ設定されている上下限值と比較し異常の場合停止して作業者に警報を出す。移送装置-1 は、微粉碎された試料を 3 試料まで保管できる構造になっていて、成形装置の割り込み運転及びシステム全体の柔軟な運転を可能にすると共に、保守が容易になった。

5.6 成形装置

成形装置は、HERZOG 製 HSTP 型を移送装置-1 との試料の受け渡し自動化できるように改造し、更に成形用スチールリングを再利用するため、XRF 分析後の分析試料成形体を自動的にスチールリングから打ち抜く機構を設けた。この打ち抜きは分析終了後、自動的に後

述の移送装置-2 の試料保管ケースに収納されている分析試料成形体をケースごと移送装置-2 から成形装置へ移し実行される。なお、この作業は成形装置の空き時間を利用して実行されるようになっている。

成形装置は、圧力 30 t で、圧力の上昇と解放、特に圧力の解放をゆっくりして、圧力解放時のショックによる分析試料成形体のクラック発生を防止した。1 試料当たりの成形時間は、約 3 分である。又、成形装置は、試料間の汚染を防止するため、試料容器、成形用金型、ホッパーのブラッシング、空気洗浄を試料ごとに行う。

5.7 移送装置-2

移送装置-2 は、分析試料成形体を成形装置から受け取り、XRF 分析用試料ホルダーに装着し、更に試料ホルダーをトレイに移して、サンプルローダー-2 に渡す。又、分析済みの試料をトレイ、試料ホルダーごとサンプルローダー-2 から受け取り、試料を試料ホルダーから分離し、試料保管ケースへ収納して保管する。更に、この装置のコンベア部の上に分析試料成形体を 40 試料まで保管できるようにして、XRF 分析装置の割り込み運転ができる構造とした。

5.8 多元素同時 XRF 分析装置

多元素同時 XRF 分析装置は、フィリップス製 1600 型をそのまま使用した。この装置は波長分散型の 24 元素の固定チャンネルと一つのスキャンニングチャンネルを持つ。X線管球は、軽元素分析に重点を置いたので 3 kW の Rh 管球を使用した。一試料当たりの測定時間は 100 秒とした。マトリックス補正は、フィリップス製のソフトウェアで De Jong 法を用いて行う。

5.9 強熱減量測定装置

強熱減量は、試料の種類によっては XRF 分析の補正項として用いるので XRF 分析と同時に測定する必要がある。従って強熱減量測定も自動分析システムの一部として自動化した。この装置は、試料ひょう量装置と原理が同一の試料とるつぼのひょう量部、二つの電気炉から成る強熱部、冷却部、るつぼ移送機構とプログラマブルコントローラーから成る。

本法と従来法の測定値の比較を Table 2 に示すが、両者はよく一致した。分析時間は、最初の 20 試料が約 4 時間であり、以後、20 試料ごとに約 3 時間である。

なお、この装置は、粘土など一部の試料の XRF 分析に必要な強熱処理も強熱減量測定と混在させて実施することができる。

Table 2 Results of the determination of ignition loss

	Clay		Raw mixture	
	This work	Convent. method†	This work	Convent. method
Repetitions	8	6	8	8
Average, wt%	12.70	12.76	4.69	4.65
Range, wt%	0.18	0.25	0.09	0.09
S.D., wt%	0.060	0.085	0.028	0.033
R.S.D., %	0.5	0.7	0.6	0.7

† Conventional method, JIS M 8854 (1974)

6 自動分析システムの運転

自動分析システムは、リアルタイムコンピューターに接続されている CRT 端末からコマンドを入力することによって起動され、リアルタイムコンピューターのディスクファイルに記憶されている運転プログラムに従って運転される。これらの運転プログラムは、分析試料の内容や分析順序など自動分析システムの自動運転に必要な情報をすべて含むもので、運転に先立って、簡単なコマンドを使用して分析者によって作成され、ディスクファイルに格納される。

分析試料は、Fig. 1 に示したように、試料の種類によりそのまま自動分析システムへ移すもの、強熱処理又はガラス化処理が必要なものがある。強熱後分析する試料は強熱後の試料を、そのほかの試料は乾燥後の試料をガラス製ひょう量瓶のまま試料ひょう量装置に移し、先

の運転プログラムで装置を起動、試料を粉碎助剤、又は四ホウ酸リチウムと共にひょう量する。ガラス化の必要な試料は、ガラスビード作製装置でガラス化処理をした後、ガラスビードをそのまま又は破碎後、所定容器に入れトレイに載置、トレイごと試料投入装置に移す。その他の試料は、試料ひょう量装置でひょう量後の試料をトレイごと試料投入装置に移す。次に、自動分析システムの試料投入装置を起動する。以後、粉碎→成形→測定→分析のデータベースへの転送の工程が自動的に進行して分析が終了する。

強熱減量測定は、乾燥後の試料を強熱減量測定装置に挿入し、運転プログラムを使用して装置を起動することで自動的に実行される。測定値は 20 試料ごとにリアルタイムコンピューターのデータベースへ自動転送されて測定が終了する。

分析試料の必要量は、通常、4~10 g で、一日当たり分析処理能力は 70 試料（ただし強熱減量測定の部分が 60 試料）である。

7 自動分析システムによる分析例

自動分析システムによる分析例として、日本標準試料及び自作標準試料の分析結果を Table 3 に示した。分析例は、これらの標準試料を未知試料として日常分析の中に定期的に挿入、自動分析システムの全工程を通し、繰り返し分析して求めたものである。

Table 3 に示した値は、自動分析システムによる分析

Table 3 Analytical results of standard samples (wt%)

Method	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
JSSC R701									
Certified value	0.48	67.98	17.31	0.09	0.01	—	—	10.41	3.35
This work†	0.47 (0.007)	67.95 (0.088)	17.35 (0.027)	0.09 (0)	0.01 (0)	—	—	10.51 (0.016)	3.28 (0.009)
JSSC R602									
Certified value	12.66	45.92	37.26	0.69	0.12	1.41	0.37	0.58	0.57
This work†	12.70 (0.063)	46.01 (0.069)	37.36 (0.056)	0.68 (0)	0.11 (0)	1.43 (0.003)	0.38 (0)	0.58 (0.002)	0.58 (0.002)
Feldspar									
Wet chemical	0.52	69.64	16.44	0.19	0.013	0.18	0.034	9.66	3.19
This work†	0.51 (0.006)	69.68 (0.069)	16.45 (0.041)	0.19 (0)	0.011 (0)	0.16 (0.004)	0.033 (0.001)	9.69 (0.014)	3.19 (0.011)
Clay									
Wet chemical	12.76	49.67	33.81	1.45	0.91	0.22	0.29	0.64	0.09
This work†	12.78 (0.060)	49.73 (0.049)	33.82 (0.047)	1.46 (0)	0.90 (0)	0.21 (0.005)	0.28 (0)	0.64 (0.003)	0.083 (0.003)
Raw mixture									
Wet chemical	5.50	67.06	22.96	0.73	0.34	0.28	0.16	1.13	1.66
This work†	5.51 (0.041)	67.10 (0.093)	22.99 (0.062)	0.75 (0.024)	0.35 (0.007)	0.29 (0.007)	0.15 (0.006)	1.12 (0.007)	1.67 (0.010)

† Repetitions, 10; () standard deviation

値が、保証値、認証値又は化学分析値と良く一致、かつ高い分析精度で分析できていることを示した。

8 効 果

自動分析システムは、当所で各種セラミックス、セメント、ガラス及びそれらの原料や調合物の日常分析に幅広く適用され、日常分析全体の約 80% を処理しており、分析結果は、1 日以内に報告されている。この自動分析システムを、がいし製造の管理分析に適用した場合の効果について述べる。

- 1) 分析部門での効果
 - a) 分析処理能力が約 3 倍向上した。
 - b) 基本とした XRF 分析法のもつ高い分析精度を維持したままで、分析結果が 1 日以内に報告できるようになった。
 - c) 分析値のオンライン転送と標準試料による分析システムのきめ細かな管理で、分析値の信頼性が向上した。
 - d) 分析の安全性と作業環境が向上した。
- 2) 製造・管理部門での効果
 - a) 製造工程への対応がより迅速化すると共に、品質管理の精度が向上してがいの品質が向上した。
 - b) 山元における原料の生産対応が迅速化、山元の原料在庫の減少に寄与した。
 - c) 分析の迅速化と信頼性の向上により、これまで使用できなかった低品位の原料も原料ロットの組み合わせで使用できるようになって、原料の有効

利用が可能となった。

自動分析システム開発に当たって、装置の製作に種々御協力頂いた日本フィリップス株式会社、北田スケール株式会社に感謝します。

文 献

- 1) 生川 章：第 117 回 X 線分析研究懇談会資料，(1981)。
- 2) 杉原孝志，斎藤啓二，合田明弘，畑 俊彦：鉄鋼，72，16，2287，(1986)。

☆

Fully automatic sample preparation and XRF analytical system for powdered and crushed materials. Akira NARUKAWA and Isao ODA (Materials Research Laboratory, NGK INSULATORS, Ltd., 2-56, Sudacho, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 467)

A computer controlled automatic sample preparation and analysis system for laboratory automation is described. The system is based on XRF analysis with grinding and pressing techniques. The apparatus consists of the weigher, disc mill, press, conveyers, simultaneous XRF spectrometer, ignition loss determinator and realtime computer. The consecutive analysis of various kinds of materials differing in chemical composition has been achieved by this system without any contamination. In automatic analysis of raw materials, raw mixtures and ceramics, the system has provided precise and accurate analytical results. The relative standard deviation was $\pm 0.15\%$ for major elements and $\pm 0.5\%$ for minor elements.

(Received June 28, 1988)

Keyword phrases

sample preparation; laboratory automation; XRF analysis; ignition loss; ceramics and raw materials.