

蛍光X線分析装置による 岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析

山崎 徹*・大和田正明*・今岡照喜*・白木敬一*

Major and trace element analyses of rock samples by X-ray fluorescence spectrometry

Toru Yamasaki*, Masaaki Owada*, Teruyoshi Imaoka* and Keiichi Shiraki*

I. はじめに

蛍光X線分析法は岩石試料の全岩化学組成の定量分析に広く利用されている。近年、機器分析法および分析機器の進歩により、単一のガラスビードを用いて主成分および微量成分を迅速・簡便かつ精度よく行うことができるようになった。

山口大学機器分析センターでは理学電器工業社製蛍光X線分析装置RIX3000を用いて各種分析法による岩石試料の定量分析を行ってきた（白木ほか¹⁾、永尾ほか²⁾、角縁ほか³⁾）。

本報告では、試料と融剤の重量比1：5のガラスビードを用いた検量線法による岩石中の主成分元素と微量成分元素（Ba, Cr, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr）の広範な組成範囲に対応した分析手法およびその分析結果について報告する。

II. 標準試料と試料調整法

(1) 標準試料

検量線の作成には通産省工業技術院地質調査所で調整された標準岩石試料を用いた。主成分元素測定用に標準岩石試料15試料（JB-1a, JB-2, JB-3, JA-1, JA-2, JA-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JGb-1, JP-1, JF-1, JF-2）とSiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃*, CaOの高濃度およびSiO₂の低濃度試料として標準岩石試料に試薬を適量混合した合成試料を3試料作成した。微量元素測定用には上記の標準岩石試料15試料を用いた。

合成試料は以下の方法で調合した。SiO₂の高濃度試料としてJGb-1に試薬の二酸化ケイ素（SiO₂）

を添加し、実測した重量から全岩の主成分元素含有量を再計算した。同様に、Fe₂O₃の高濃度試料としてJGb-1に酸化鉄 [III] (Fe₂O₃) を、Al₂O₃, CaOの高濃度およびSiO₂の低濃度試料としてJP-1に試薬の酸化アルミニウム（Al₂O₃）、炭酸カルシウム（CaCO₃）を添加した。ただし、炭酸カルシウムは熔融の過程でCO₂が放出されるため、CO₂の減量分を考慮して秤量した。

(2) 試料調整法

蛍光X線分析法においてはガラスビードを用いることにより、岩石粉末試料中の鉱物効果や粒度効果を除去することができる。その際に、均質なガラスを作成することが最も重要である（角縁ほか³⁾）。ガラスビード作成のための、試料と融剤の混合・熔融法は以下の通りである。

融剤はドイツMerk社製、四ホウ酸リチウム（Li₂B₄O₇; Lot No. 5699）を使用した。融剤は吸着水を除去するため使用前に110℃のエアバス内で12時間以上乾燥させた。さらに、完成したガラスビードの試料と融剤の重量比が正確に1：5になるようにビードサンプルでの融剤の灼熱減量（LOI）を求めた。6回秤量して平均した結果から、試料と融剤の混合の際に試料の5倍の重量の融剤にLOIとして1.045を乗じることとした。

岩石試料はタンガロイ乳鉢で粒径約1.0mm以下にまで砕いた後、めのう製のボールミルで約10分間粉碎し、ガラスビード作成用の粉末試料とした。粉末試料約1.2gを磁性るつぼに計り取り、それをマッフル炉を用いて900℃で2時間灼熱した。

*理学部 化学・地球科学科 Faculty of Science

灼熱した粉末試料をデシケーター内で1時間冷却した後計量し、灼熱減量分を試料のLOIとした。

マッフル炉にて灼熱した粉末試料1.0gとその5倍の重量に1.045を乗じた四ホウ酸リチウムを正確に計り取り、酸化剤として硝酸リチウム(LiNO₃)、剥離剤としてヨウ化リチウム(LiI)を微量加えた。これらを薬包紙上で軽く混合した後、白金るつぼ(蓋付き)に移し、東京科学社製ビードサンプリング装置(NT-2100)で溶融してガラスビードを作成した。

ビードサンプリング装置による溶融条件は、初期加熱: 800℃(120秒)、本加熱: 1200℃(150秒)、揺動加熱: 1200℃(200秒)である。

Ⅲ. 測定装置と測定条件

本装置の概要については白木ほか¹⁾に述べられている。本装置にはエンドウインドー型Rh/WデュアルターゲットX線管球が装着されており、Rh管球とW管球両者の長所を利用して広範囲の組成を精度よく分析可能である。また、Rh/W特性X線は1本の管球で発生させ、その切り替えや分析結果はオンラインコンピュータで制御・処理され、全自動分析を行うことができる。管電圧・管電流は50kV-50mAで、測定元素に応じてターゲットをRhまたはWに切り替えて使用した。そ

の測定条件を表1に示す。なお、測定条件は土谷・長谷中⁴⁾、本吉・白石⁵⁾、本吉ほか⁶⁾を参考にし、一部は今回新たに決定した。

Nb-K α は低角度側でピーク/バックグラウンド比が著しく低いため、バックグラウンドの測定点を高角度側の1点だけとした。マトリックス補正は主要・微量元素ともに本装置付属のソフトウェアプログラムを用いて行った。マトリックス補正計算は、以下の式で表される。

$$W_i = W_i(1 + \sum_j A_{ij}W_j) + \sum_j B_{ij}W_j$$

W_i : 分析元素(i)の未補正定量値

W_j : 分析元素(i)の補正定量値

W_j : 共存元素(j)の含有率

A_{ij} : 分析元素(i)に対する共存元素(j)の吸収・励起補正係数

B_{ij} : 分析元素(i)に対する共存元素(i)の重なり補正係数

微量元素の分析では近接したスペクトルの重なりが問題となる。今回は1)BaL α に対するTiK α 、2)ZrK α に対するSrK β 、3)NbK α に対するYK β について、マトリックス補正同様本装置付属のソフトウェアプログラムを用いて補正を行った。なお、本装置の補正計算プログラムによる補正係数が、人工試料の実測による補正係数とよい一致を示すことは本吉・白石⁶⁾で報告されている。

表1. 各元素の測定条件

Element	Line	Angle(2 θ)			Target	Filter	Crystal	Detector	Collimator	PHA	Counting time(s)	
		peak	BG1	BG2							peak	BG
Si	K α	109.000	106.250	111.500	Rh	-	PET	PC	Coarse	125-300	40	20
Ti	K α	86.120	85.220	86.840	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	40	20
Al	K α	144.700	141.000	147.000	Rh	-	PET	PC	Coarse	100-300	40	20
Fe	K α	57.500	56.800	58.180	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	40	10
Mn	K α	62.960	62.120	63.620	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	40	20
Mg	K α	45.250	42.850	47.250	Rh	-	TAP	PC	Coarse	100-300	100	40
Ca	K α	113.060	111.440	114.340	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	40	20
Na	K α	55.150	52.650	57.200	Rh	-	TAP	PC	Coarse	100-300	100	40
K	K α	50.650	48.600	51.900	Rh	-	PET	PC	Coarse	100-300	40	20
P	K α	141.050	138.650	143.600	Rh	-	Ge	PC	Coarse	150-300	40	20
Ba	L α	87.115	85.120	88.290	W	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	100	50
Cr	K α	69.285	68.600	69.980	W	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	100	50
Nb	K α	21.400	21.600	-	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	200	100
Ni	K α	48.645	47.700	49.650	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	200	100
Rb	K α	26.600	25.980	26.995	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	100	50
Sr	K α	25.135	24.820	25.710	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	100	50
V	K α	76.905	76.000	78.200	W	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	100	50
Y	K α	23.760	23.300	24.200	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	200	60
Zn	K α	41.760	41.000	42.270	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	100	50
Zr	K α	22.480	22.220	22.940	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	100	50

IV. 検量線と分析結果

上記の標準試料および合成試料を用いて作成した主成分元素の検量線を図1に、微量成分元素の検量線を図2に示す。検量線は以下の式で表される。

$$X=AI^*+Bi+C$$

X: 重量%等の標準値

I : X線強度

A, B, C: 検量線定数

図中のACCとA, B, Cはそれぞれ検量線正確度と検量線定数を示している。検量線は全元素について1次式を用いて作成した。表2に本検量線の測定範囲を示す。

表3に本検量線を用いて測定した標準岩石試料15試料の測定値と推奨値を示す。また、JB-1aの10回の繰り返し測定結果とその平均値を表4に示す。結果はいずれの試料・元素においても推奨値とほぼ一致しており、また繰り返し測定における変動も小さい。

本吉ほか⁶⁾は、エンドウインドー型Rh/CrデュアルターゲットX線管球を装着したRIX3000においてCr, Cu, Ni, Znの妨害X線が発生することを指摘している。本装置はRh/WデュアルターゲットX線管球を装着しているため、Crの妨害X線は問題とならない。また、管球からの妨害X線が予想されるWと上記の元素のうちのCuは測定しないので、今回はNiとZnの妨害X線について

のみ検討した。

これらの元素がどの程度検出されるのかをチェックするため、融剤である四ホウ酸リチウムのみで作成したBlank試料をスキャンさせた。図3に示すようにZnK α についてはピークは認められないものの、NiK α については明らかなピークが認められた。このネット強度を濃度に換算すると約50ppmに相当する。この妨害X線のピークはFeフィルターを使用することにより完全に除去することができるが、標準・未知試料のピークも著しく低下するためFeフィルターを使用する事はできない。本吉ほか⁶⁾では、標準・未知試料のネット強度から妨害X線のネット強度を差し引くことにより補正を行っているが、本測定では同様の補正を行うとネット強度がマイナスの値となるため特に補正を行っていない。したがって、本検量線ではNiの含有量が50ppm以下の未知試料において妨害X線の影響を受ける可能性があり、他の測定法を用いて確かめる必要がある。なお、Niの妨害X線はNiを含まないガラスビードを用いて認められたため、本吉ほか⁶⁾が指摘しているように試料ホルダー、試料マスクからの影響である可能性が高い。

試料調整時間を除けば、1:5希釈ガラスビードを用いた20元素の分析時間は1試料につき60分である。

表2. 検量線範囲

Major elements		Trace elements	
Element	Calibration range(wt%)	Element	Calibration range(ppm)
SiO ₂	90.21~21.99	Ba	1760~33
TiO ₂	1.61~0.00	Cr	2796.6~0.7
Al ₂ O ₃	30.49~0.678	Nb	32.1~0.3
Fe ₂ O ₃ *	30.09~0.076	Ni	2285.5~1.5
MnO	0.22~0.00	Rb	308.5~1.2
MgO	46.21~0.00	Sr	442~4
CaO	19.98~0.50	V	651~2
Na ₂ O	4.07~0.01	Y	89~2
K ₂ O	10.05~0.00	Zn	106.4~6.1
P ₂ O ₅	0.29~0.00	Zr	150~4

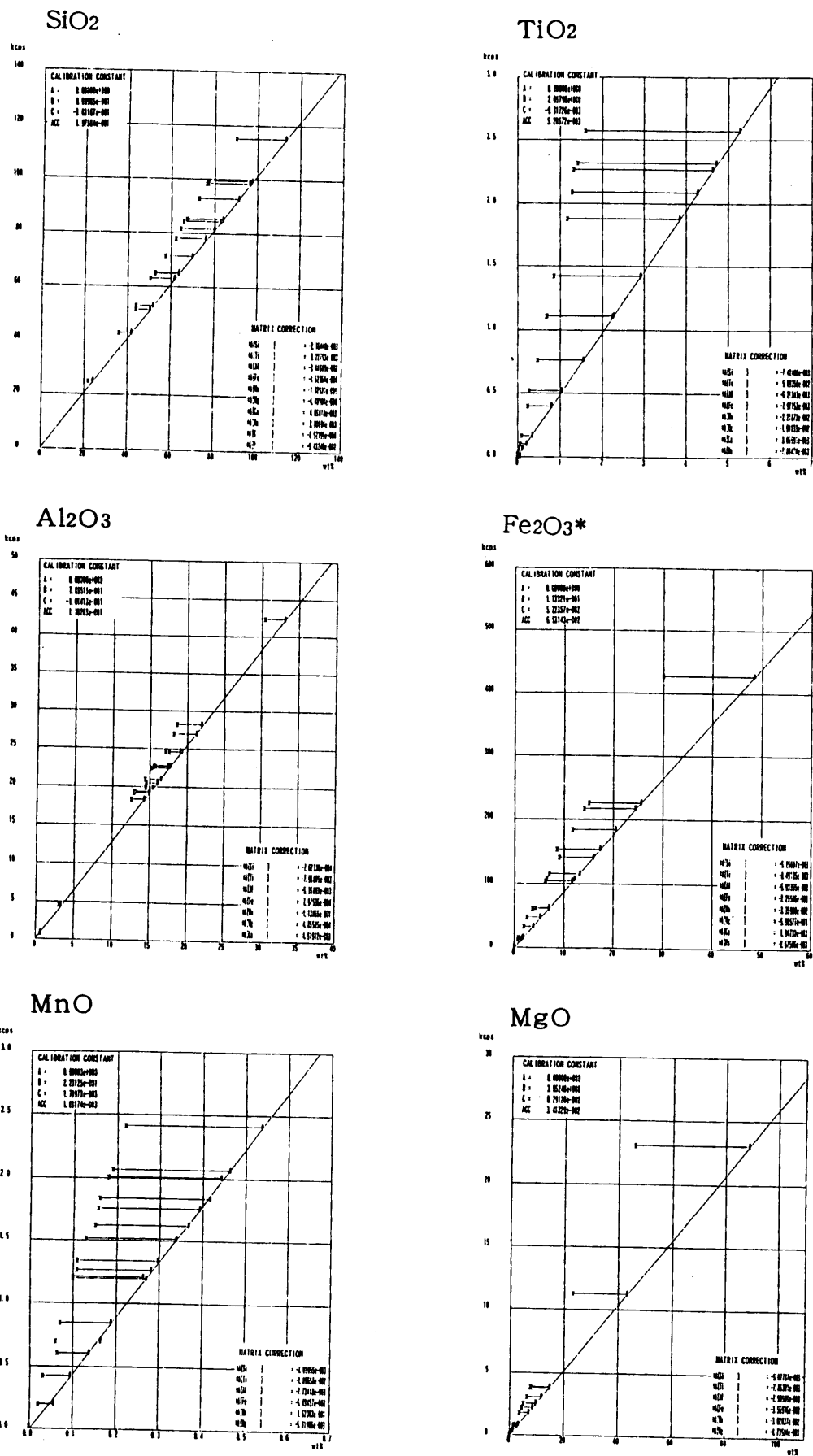
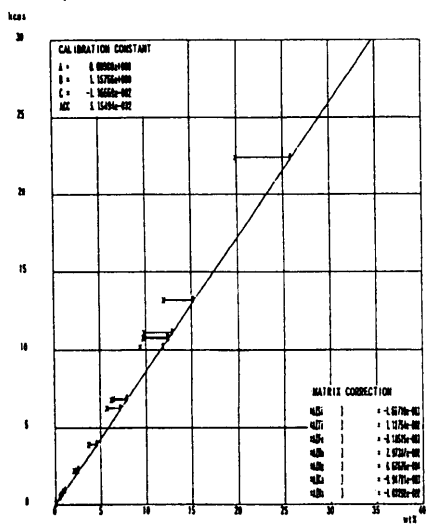
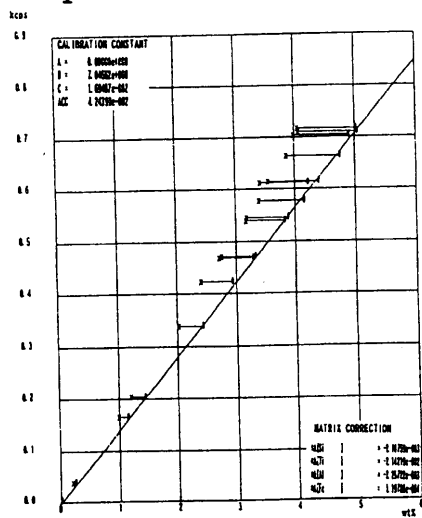


図1. 主成分元素の検量線
 縦軸：X線強度，横軸：岩石標準試料の濃度

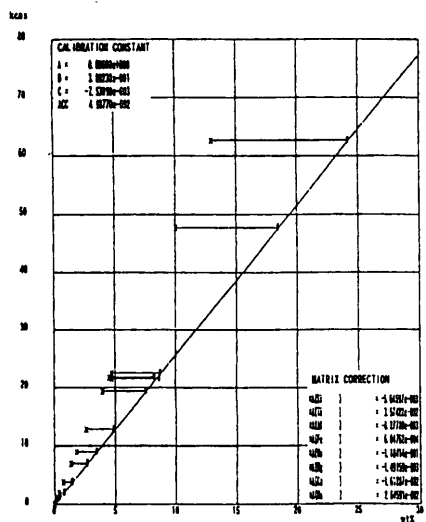
V



Y



Zn



Zr

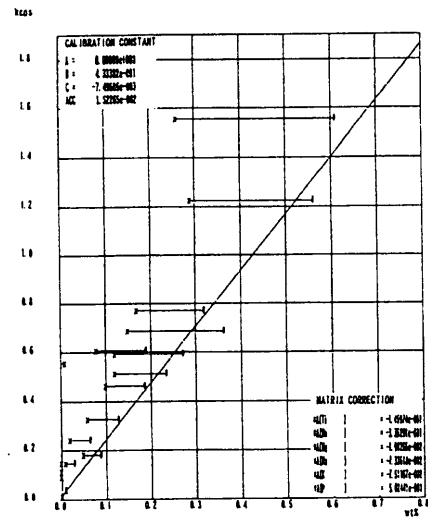


図1. (続き)

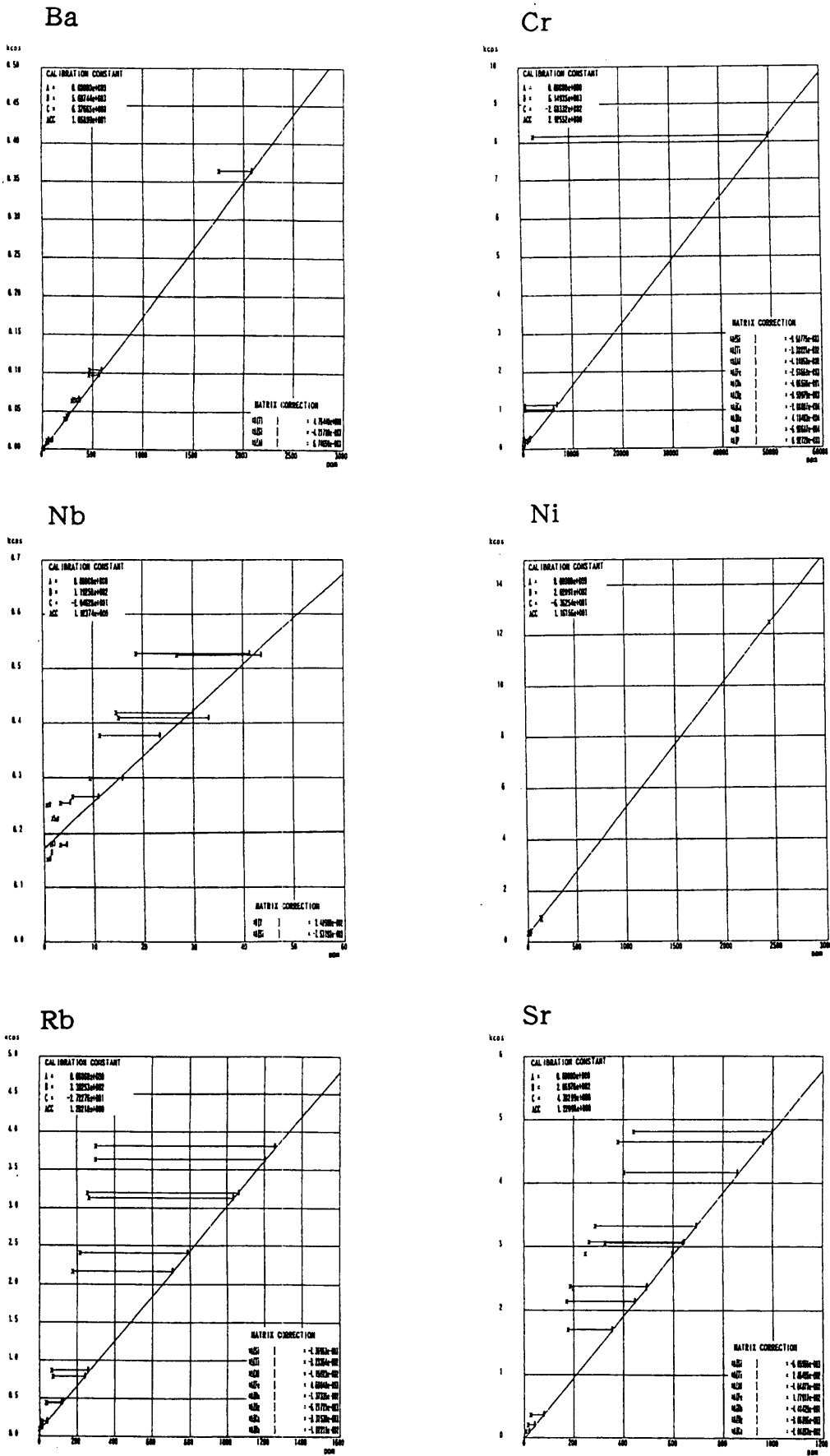
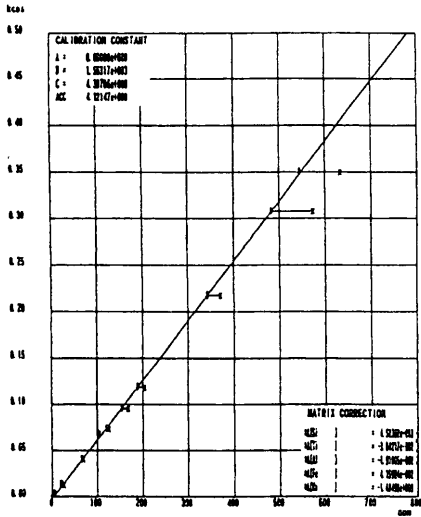
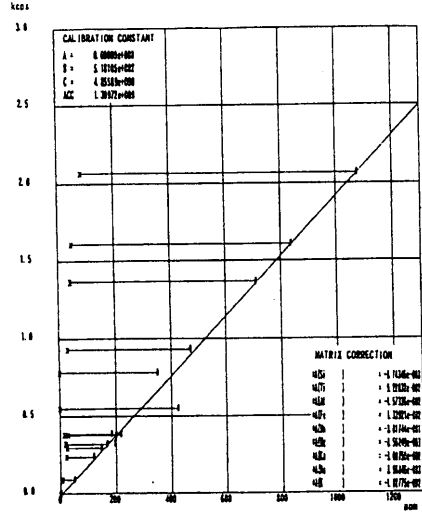


図2. 微量成分元素の検量線
 縦軸：X線強度，横軸：岩石標準試料の濃度

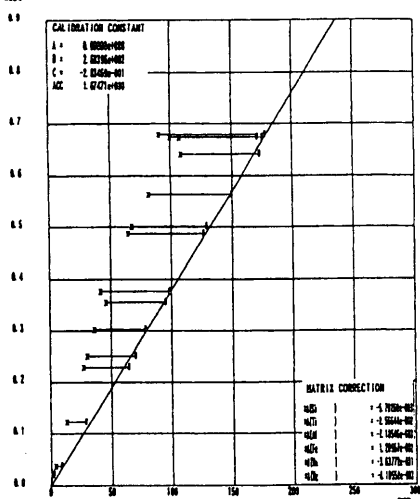
CaO



Na₂O



K₂O



P₂O₅

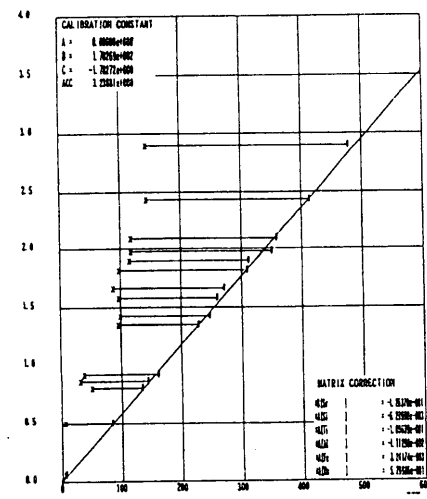


図 2. (続き)

表 3. 岩石標準試料の分析値

	JA-1	r. v.	JA-2	r. v.	JA-3	r. v.	JB-2	r. v.	JB-3	r. v.	JG-1a	r. v.
SiO ₂	64.41	64.55	57.71	57.80	62.33	62.46	52.96	52.96	50.77	51.11	67.25	67.33
TiO ₂	0.86	0.85	0.68	0.67	0.70	0.70	1.18	1.19	1.43	1.42	0.01	0.02
Al ₂ O ₃	15.32	15.29	15.76	15.70	15.57	15.75	14.56	14.59	17.13	17.17	18.23	18.11
Fe ₂ O ₃ *	7.12	7.12	6.35	6.36	6.61	6.57	14.17	14.15	11.78	11.76	0.08	0.08
MnO	0.16	0.16	0.11	0.11	0.10	0.10	0.22	0.22	0.18	0.18	0.00	0.00
MgO	1.58	1.55	7.77	7.83	3.72	3.65	4.59	4.62	5.17	5.20	0.01	0.00
CaO	5.74	5.76	6.43	6.40	6.25	6.29	9.77	9.75	9.75	9.70	0.94	0.91
Na ₂ O	3.87	3.84	3.18	3.20	3.19	3.16	2.03	2.02	2.72	2.75	3.40	3.34
K ₂ O	0.78	0.80	1.85	1.85	1.41	1.38	0.42	0.40	0.78	0.78	10.07	10.05
P ₂ O ₅	0.17	0.17	0.15	0.14	0.12	0.11	0.10	0.10	0.29	0.29	0.01	0.02
Ba(ppm)	311	333	321	347	323	318	222	239	245	269	1750	1760
Cr	14.6	14.3	436.0	431.3	66.2	59.3	28.1	26.8	58.1	51.4	5.5	8.5
Nb	15.2	15.0	9.5	8.4	3.4	3.4	1.6	0.3	2.5	22.0	0.7	4.9
Ni	7.0	6.8	130.0	121.3	32.2	30.1	16.6	20.0	36.2	31.3	1.4	2.8
Rb	12.3	13.4	72.9	74.9	36.7	35.1	7.4	7.3	15.1	13.5	266.0	267.5
Sr	261	259	248	251	287	282	178	182	403	403	172	175
V	107	116	126	129	169	162	575	563	372	375	5	2
Y	31	27	18	18	21	17	25	27	27	26	3	2
Zn	91.0	91.5	64.7	62.5	67.7	68.7	108.0	10.2	100.0	103.2	4.4	6.1
Zr	89	93	116	119	118	113	51	51	98	95	39	36

	JG-2	r. v.	JG-3	r. v.	JGb-1	r. v.	JP-1	r. v.	JR-1	r. v.	JR-2	r. v.
SiO ₂	77.36	77.22	67.83	67.63	43.99	44.07	43.82	43.81	76.51	76.52	76.96	76.86
TiO ₂	0.04	0.04	0.48	0.48	1.61	1.61	0.01	0.01	0.11	0.11	0.07	0.06
Al ₂ O ₃	12.56	12.54	15.60	15.54	17.62	17.46	0.68	0.68	13.01	13.06	12.93	12.87
Fe ₂ O ₃ *	0.98	0.95	3.72	3.72	15.17	15.19	8.65	8.63	0.90	0.93	0.78	0.78
MnO	0.02	0.02	0.07	0.07	0.19	0.19	0.13	0.13	0.10	0.10	0.11	0.11
MgO	0.04	0.05	1.80	1.81	7.91	7.93	46.12	46.21	0.12	0.13	0.04	0.06
CaO	0.70	0.67	3.72	3.65	11.99	11.92	0.57	0.57	0.68	0.71	0.51	0.50
Na ₂ O	3.56	3.57	3.99	4.05	1.21	1.21	0.02	0.02	4.08	4.03	4.06	4.07
K ₂ O	4.74	4.78	2.66	2.71	0.24	0.23	0.00	0.01	4.47	4.58	4.52	4.66
P ₂ O ₅	0.00	0.02	0.12	0.12	0.06	0.06	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02
Ba(ppm)	81	70	466	449	64	101	20	33	50	39	40	36
Cr	6.4	4.0	22.4	24.0	57.8	59.8	2807.0	2796.6	2.8	1.8	3.1	0.7
Nb	14.7	17.3	5.9	9.4	3.3	32.1	1.5	20.7	15.2	15.4	18.7	17.2
Ni	4.4	12.6	14.3	14.7	25.4	24.6	2460.0	2285.5	1.7	1.5	2.0	15.3
Rb	301.0	301.1	67.3	70.7	6.9	9.0	0.8	1.2	257.0	256.9	303.0	308.5
Sr	18	16	379	384	327	328	3	4	29	31	8	5
V	4	7	70	68	635	651	28	34	7	6	3	4
Y	87	89	17	15	10	13	2	2	45	41	51	51
Zn	13.6	16.0	46.5	46.5	109.0	106.4	41.8	42.6	30.6	30.0	27.8	26.7
Zr	98	100	144	150	33	33	6	4	100	97	96	95

r. v. :Recommended values

表4. 岩石標準試料JB-1aを繰り返し測定した結果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average	r. v.
SiO ₂	52.71	52.99	52.93	52.90	52.83	53.02	52.94	52.93	52.72	52.71	52.87	53.01
TiO ₂	1.29	1.28	1.29	1.29	1.29	1.27	1.29	1.29	1.30	1.30	1.29	1.29
Al ₂ O ₃	14.6	14.6	14.6	14.7	14.5	14.6	14.6	14.5	14.6	14.6	14.6	14.6
Fe ₂ O ₃ *	9.04	9.07	9.16	9.18	9.08	9.07	9.07	9.08	9.05	9.05	9.09	9.15
MnO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
MgO	7.92	7.95	7.94	7.89	7.95	7.94	7.94	7.95	7.95	7.93	7.94	7.92
CaO	9.46	9.37	9.34	9.55	9.35	9.35	9.31	9.35	9.51	9.42	9.40	9.42
Na ₂ O	2.73	2.72	2.75	2.72	2.75	2.75	2.75	2.73	2.70	2.71	2.73	2.76
K ₂ O	1.42	1.44	1.45	1.44	1.45	1.46	1.45	1.45	1.42	1.43	1.44	1.42
P ₂ O ₅	0.28	0.30	0.26	0.31	0.29	0.30	0.30	0.30	0.28	0.28	0.29	0.26
Ba(ppm)	540	507	511	503	520	512	542	517	511	544	521	504
Cr	394	402	406	398	419	411	412	409	389	384	402	392
Nb	26.1	25.3	25.1	27.6	26.9	27.1	25.6	26.6	26.9	26.1	26.3	26.9
Ni	140	118	150	139	117	117	118	117	135	138	129	139
Rb	42.0	40.2	39.5	42.0	42.0	39.7	40.3	40.4	43.1	41.6	41.1	39.2
Sr	442	440	442	444	447	443	444	443	439	442	443	442
V	210	203	197	204	205	206	204	204	211	212	206	205
Y	23.9	24.8	25.8	25.5	27.4	24.9	25.2	25.4	24.4	23.0	25.0	24.0
Zn	80.8	80.3	83.5	79.6	80.2	79.2	79.9	82.3	78.2	79.7	80.4	82.1
Zr	148	146	144	144	146	144	146	144	147	145	146	144

r. v. :Recommended values

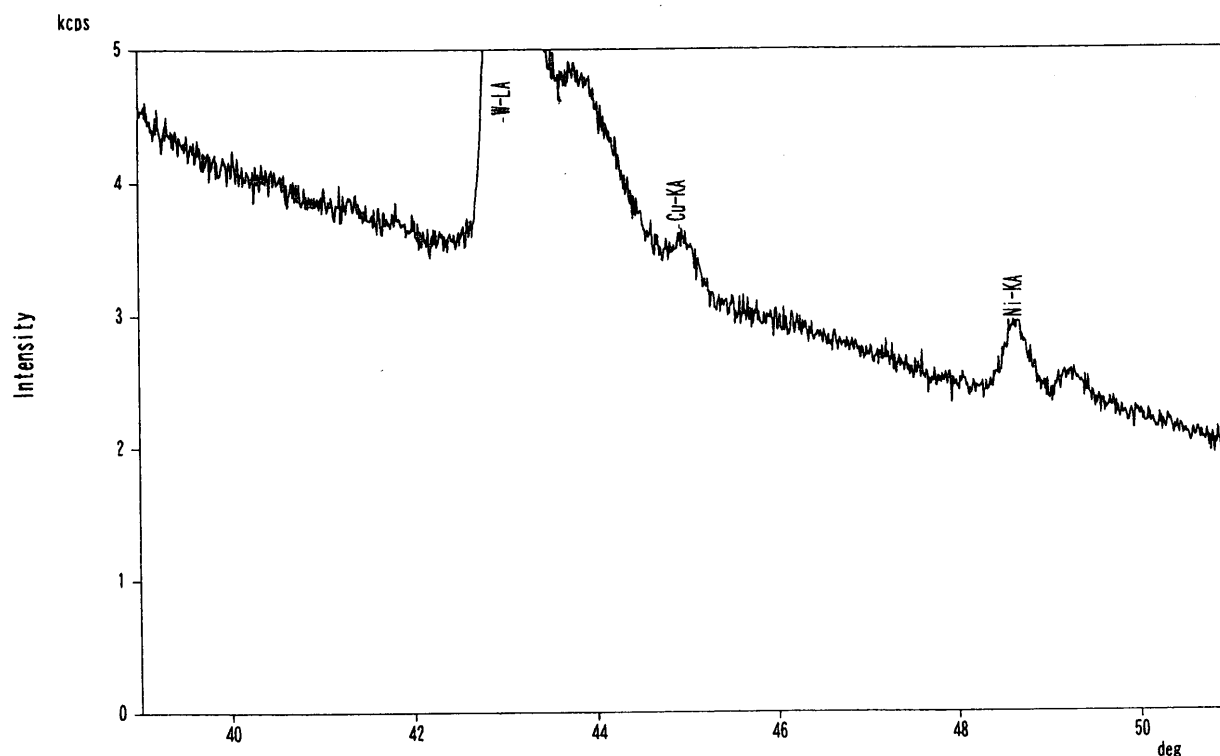


図3. 四ホウ酸リチウムBlank試料のスペクトル
W-LA : $W\text{-}L\alpha$, Cu-KA : $Cu\text{-}K\alpha$, Ni-KA : $Ni\text{-}K\alpha$

V. まとめ

本測定法では、LOIの測定を行った試料による1:5希釈の単一のガラスビードを用いて主成分元素、微量成分元素あわせて20元素が60分で精度よく測定可能となった。また、主成分元素の検量線の作成に標準岩石試料15試料と標準岩石試料に試薬を適量混合した合成試料を用いることにより検量線法でSiO₂ (90.21~21.99wt%), Al₂O₃ (最高30.49wt%), Fe₂O₃* (最高36.25wt%), CaO (最高19.98wt%) の組成範囲での分析が可能となった。

謝 辞

山口大学機器分析センターの永尾隆志助教授、岡山大学教育学部の小山内康人助教授には蛍光X線法および試料調整法についての助言をいただいた。記して感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 白木敬一, 大和田正明, 永尾隆志, 山田康治, 河野久征 (1996); 全自動蛍光X線分析装置理学/RIX3000. 山口大学機器分析センター報告, 4, 7-19.
- 2) 永尾隆志, 角縁進, 白木敬一 (1997); 全自動蛍光X線分析装置 (理学/RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. 山口大学機器分析センター報告, 5, 10-15.
- 3) 角縁進, 永尾隆志, 山田康治郎, 河野久征, 白木敬一 (1997); 低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量. 山口大学機器分析センター報告, 5, 16-25.
- 4) 土谷信高, 長谷中利昭 (1995); Rh管球を用いた蛍光X線分析法による岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析. 岩手大学教育学部研究年報, 55, 89-110.
- 5) 本吉洋一, 白石和行 (1995); 蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析(1) 主要元素. 南極資料, 39, 40-48.
- 6) 本吉洋一, 石塚英男, 白石和行 (1996); 蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析(2) 微量元素. 南極資料, 40, 53-63.