

## 全自動蛍光 X 線分析装置 理学/RIX3000

理学部 白木敬一・大和田正明  
機器分析センター 永尾隆志  
理学電機工業（株）山田康治郎・河野久征

### 1. はじめに

岩石の主成分や微量成分元素組成は、岩石の成因を考える上で不可欠なデータである。これらの組成を簡便に精度良く測定するために蛍光 X 線分析装置が使用されており、メーカーによる装置の改良や研究者による分析法の研究などが行われ、年々装置の性能や分析精度が向上している。

山口大学でも、ここ十数年間、日本電子株式会社製の蛍光 X 線分析装置 (JSX-60S7) を用いて各種岩石の化学組成を測定し、その結果は学会や学会誌などで報告してきた。

今回、文部省科学研究費一般研究 (A) (代表者 白木敬一) が採択されたので、その設備備品費で新たに理学電機工業株式会社製の全自動蛍光 X 線分析装置 理学/RIX3000 を購入した。この装置には Rh/Wデュアルターゲット X 線管球が装着されており Rh 管球の感度の劣る領域を W 管球でカバーし、全範囲にわたり精度良く測定できるように配慮されている。以下にこの装置の特徴と岩石の分析法について述べる。

謝辞：リガク九州営業所副所長 岡田光一氏には、本稿を草するにあたり、種々便宜を計っていただいた。また、岡山大学固体地球研究センターの角縁 進氏、福島大学教育学部の木村純一氏には、つねづね蛍光 X 線分析法について多くのご教示をいただいている。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

さらに、研究の意義をご理解いただき文部省科学研究費一般研究 (A) (代表者 白木敬一、課題番号 07404027) を採択していただいた当局と、煩雑な事務処理をしていただいた人文・理学部事務部の皆さんに深く感謝します。

### 2. 全自動蛍光 X 線分析装置 RIX3000 の概要

#### A. 装置の概要

全自動蛍光 X 線分析装置 RIX3000 の概要についてのべる。装置の外観を図1に、概要を図2に示す。

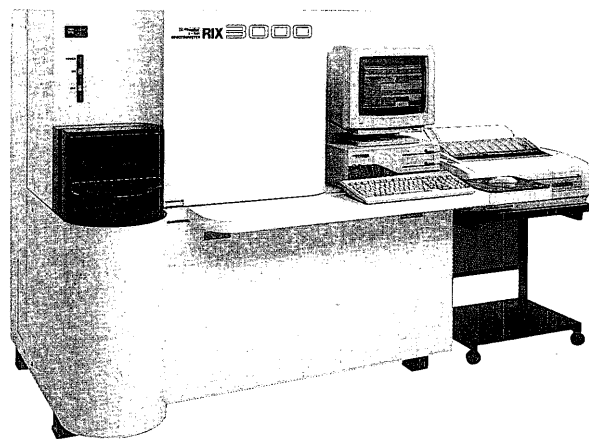


図1 装置の外観

#### B. 装置構成

- (1) 蛍光 X 線分析装置本体
- (2) 試料自動交換機
- (3) X 線計数部及び制御部
- (4) データ処理装置部

#### C. 構成品の性能

- (1) 蛍光 X 線分析装置本体

##### X 線発生装置部

- 1) 定格は 3 KW 以上で管電圧が 60KV 以上管電流が 100mA 以上である。
- 2) 安定度は入力電力 200V  $\pm$  1% に対して  $\pm$  0.0005% 以内である。
- 3) X 線管球は Rh (一般元素分析用) および W (希土類元素分析用) の特性 X 線を一本の管球で発生させ、切り替えはデータ処理装置の制御ソフトウェアで行う。詳細は後述する。
- 4) X 線管球の冷却装置は純水循環式である。
- 5) X 線発生装置の電圧、電流はコンピュータ制御で自動的に行える。

##### X 線分光本体部

- 1) 水平上面照射方式である。
- 2) 真空系は試料予備室、分光室を別々の真空ポンプで引く二重真空構造であり主室 240  $\mu$ /min, 予備

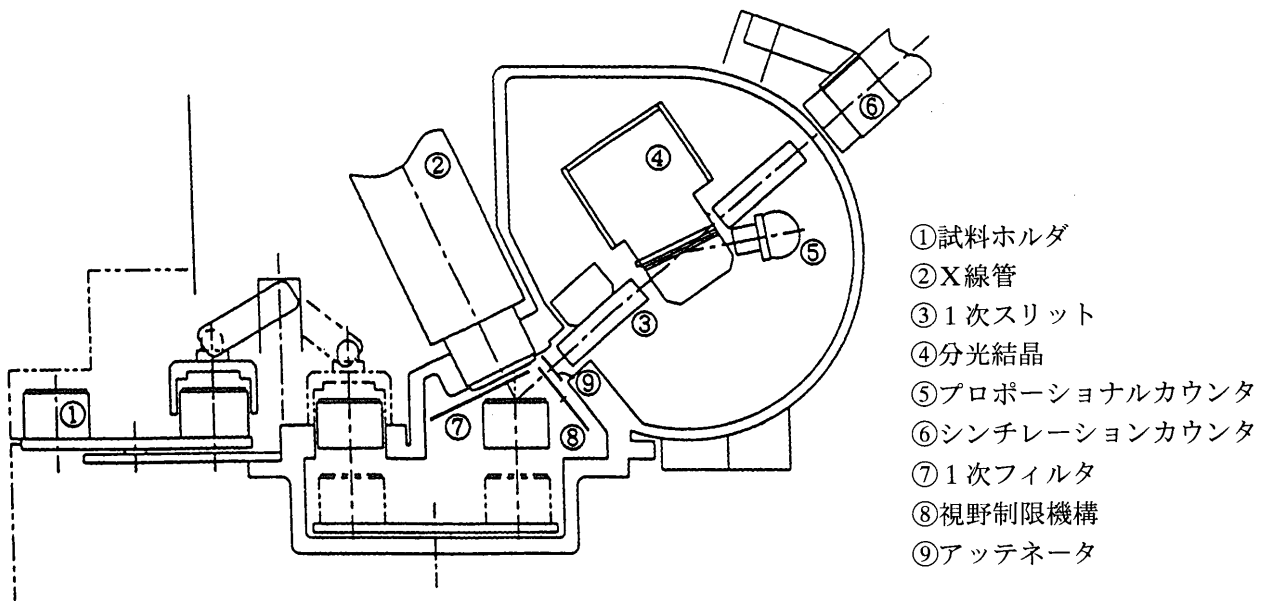


図2 装置の概要

室160 l/minで引ける。また、測定中に試料交換ができる。また、測定の際は真空度変化によりX線強度が変わらないように真空安定機構を設けている。

3) 一次X線フィルター4種 (Ti, Al, Zr, Ni) が自動交換できる。

4) 測定面積は5, 10, 20, 25, 30, 35mm φが自動で選択出来ると共に使用マスクの材料は全てSUS製である。

5) 高含有量のX線強度調整をアッテネータ機構によりデータ処理装置から自動的に制御できる。

6) 測定元素により適切な分解能を得る為に高分解能スリット (1S), 標準スリット (3S), 超軽元素スリット (5S) の3種が自動交換できる。超軽元素スリット (5S) の採用によって超軽元素の感度が3~5倍向上した。

7) 分光結晶はLiF (200) SC用およびF-PC用, LiF (220), Ge, PET, TAPを装着し結晶交換は8個以上の自動交換機構を備えている。

8) 検出器は重元素SC, 軽元素F-PCを装着すると共にガス密度安定化機構および芯線を自動クリーニングする機能がついている。

9) ゴニオメータの駆動方式は $\theta$ -2 $\theta$ 連動駆動とし停止再現精度 $\pm 0.0005^\circ$ 以内である。また、走査範囲SC 5~118° (2 $\theta$ ), PC 8°~148° (2 $\theta$ ) 以上である。

10) ゴニオメータ走査速度は1000°/min以上で、測定時の走査速度は0.1°~120°/min可変であり、ま

たステップスキャン幅は0.005°, 0.01°, 0.02°, 0.05°, 0.1°で設定できる。

11) 恒温化機構を装備して分光室内 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内で温度制御できる。

#### (2) 試料自動交換機

50個の試料ホルダが装填ができ、1個ごとに定性・定量について任意にプログラムできる (図3)。

#### (3) X線計数部及び制御部

1) 波高分析器は2 $\theta$ パルスハイト連動方式でピークシフト補正, 数え落とし補正, ドリフト補正付である。

2) 積分時間は0.1~999秒の設定ができる。

#### (4) データ処理装置部

1) ハードウェアはPentium 90MHz相当の処理スピードで、主記憶16MB, ハードディスク728MBであり、フロッピーディスクは3.5" (1.44MB) が使用できる。

2) CRTは17", プリンタは15インチ巾である。

3) ソフトウェアは装置制御ソフトウェアおよびデータ処理のソフトウェアである。

4) ソフトウェアは日本語で表示できる。

5) ソフトウェアはマルチタスク, マルチジョブで基本ソフトはOS.2で動作する。

6) 定性同定機能はK $\alpha$ , K $\beta$ , L $\alpha$ , L $\beta$ 1, L $\beta$

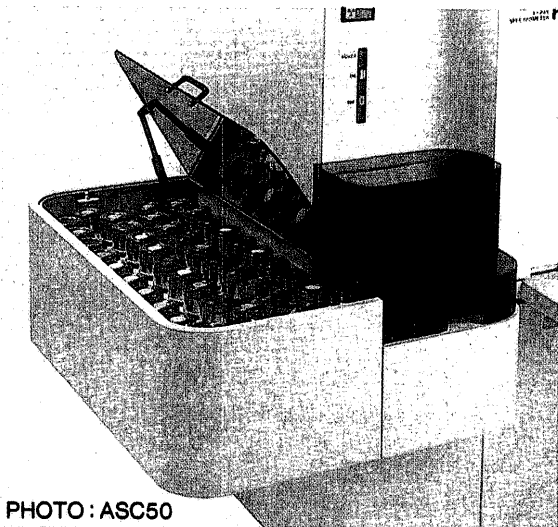


PHOTO: ASC50

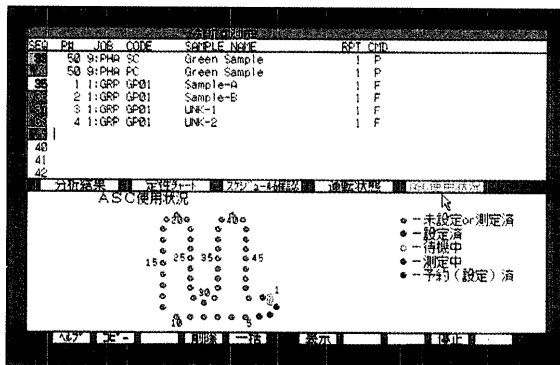


図3 自動試料交換機

- 2,  $L\beta 3$ ,  $L\gamma 1$ を判別の上自動解析する。
- 7) 検量線は2次式3分割方式である。
- 8) マトリックス補正は非線形回帰計算ができる。
- 9) バックグラウンドは多点で行えフィッティングは3次関数の他にローレンツ, 双曲線ができネット強度の精密測定ができる。
- 10) ガラスビード試料に対して試料の強熱減量及び酸化増量さらに融剤の揮発に対応できるソフトウェアである。
- 11) 装置制御としてX線管球のエージング→PHA調整→標準化→測定サンプル登録→X線OFF迄ソフトウェア上でプログラムできる。
- 12) 外部伝送としてASCII (アスキー) ファイルで出力ができる。

### 3. Rh/W デュアルターゲットX線管球について

蛍光X線分析法において, 微量の ${}^4\text{Be}\sim{}^{92}\text{U}$ を分析するため各種の改良が行われている。その1つにX線管球の改良があげられる。Be $\sim$ Uを1種のRh

ターゲットで励起する方式に代え, 2極のターゲットでRhの感度の劣る領域をカバーし, 全範囲にわたり効率良く励起できるデュアルターゲットが考案された。本装置には, Rh, Wの2種のターゲットを取り付けたX線管球が装着されている。

#### A. X線管の概要

形式: DTS - 68H (Rh / W)

形状: 図4に示すものでOEG - 76Hと同じ。

仕様: [Rh] 最大負荷: 3kW

[W] 最大負荷: 3kW

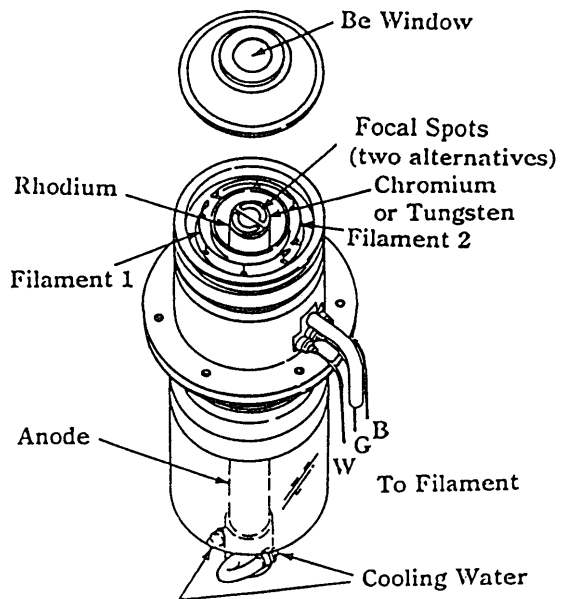


図4 Rh/W デュアルターゲットX線管球の構造図

#### B. 特徴

この端窓型X線管球はRh X線管球の長所とW X線管球の長所を兼ね備えたものである。

Rh X線管球ではRh - Kスペクトル (特性X線) の励起により, As $\sim$ MoおよびAu $\sim$ Uを高感度, 低バックグラウンドで分析でき, Rh - Lスペクトルは軽元素の励起に最適であり他のターゲットに比べ数倍の感度がある。Wターゲットは, W - Lスペクトル (特性X線) により遷移元素及び希土類元素の励起が特に優れており, 岩石中の希土類等の分析に広く利用される。各元素 (波長) に対する端窓型Rh / WデュアルX線管のWターゲットと端窓型Rh X線管の使用時とのX線強度を比較したものを図5に示す。これらをまとめると表1のようになる。

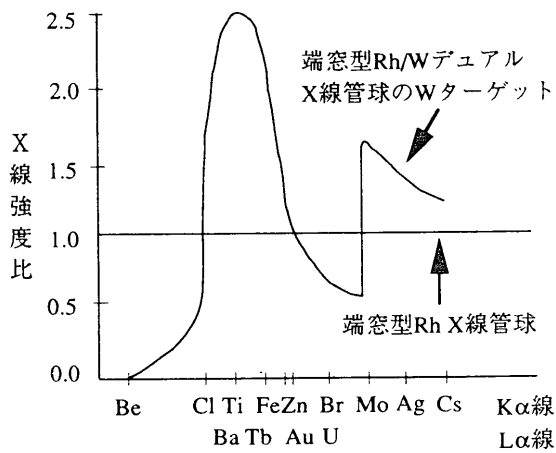


図5 X線管球と蛍光X線強度比較

C. 岩石分析への応用

現在、岩石の主成分およびRb, Zr等の微量元素の分析は蛍光X線分析法の迅速、簡便、高精度という利点が評価され分析法の主流となっている。また、希土類元素の分析は、岩石の成因を考える上で重要であるが、一般的にその含有率が低く蛍光X線分析法にかわり、より希土類元素に対して感度の良い質量分析法が利用されているのが現状である。しかし、質量分析法は分析に長時間が必要で、また操作上も複雑であり、蛍光X線分析法で他の元素と同様に希土類を簡便に精度良く分析出来ないかという要求が高まっていた。

そこで本装置は、Rh/WデュアルターゲットX線管球のWターゲットを用いることで、Rh X線管

表1 ターゲットの有効範囲と強度比

元素	B -- S	Cl	K -- Zn	Ga -- Mo	Rh -- Cs	Ba -- Hf	Ta -- U
スペクトル	———— K series			———— L series			
Rhターゲット	————			————			————
Wターゲット		————	————		————	————	
Iw/Iph	0.5以下*	0.1	1.6-2.5	0.80-1.0	1.6-2.5		0.8-1.0

\* : 実用的にはRh使用

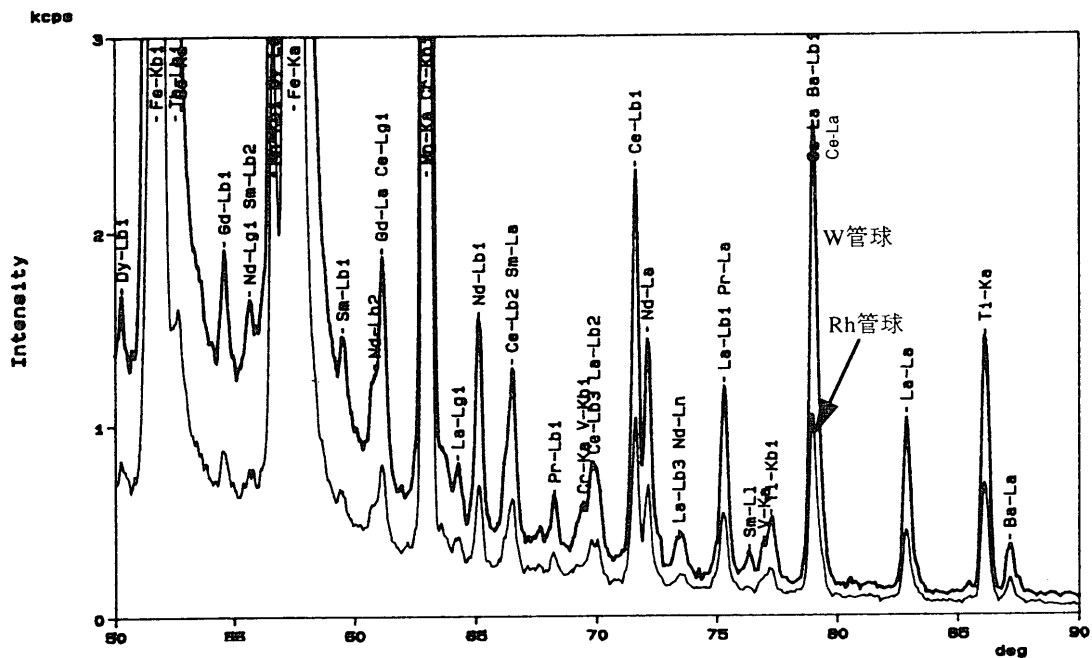


図6 Rh/WデュアルターゲットX線管球を使用した希土類元素の定性分析チャート

球に比べより高い感度で希土類を分析出来る。また、Rb, Zr等の分析は従来通りRhターゲットに切り換えることで精度良く分析でき、一本のRh/WデュアルターゲットX線管で希土類を含む微置元素と主成分を最適の条件で分析出来るようになった。

図6にカナダの岩石標準試料CCRMP SY-3 (閃長岩)をRh/WのWターゲットとRhターゲットを用いて分析した場合の希土類元素の定性チャートを比較して示す。この定性チャートよりWターゲットを用いることで感度が大幅に向上していることが明らかである。

また、正確に定量分析を行うには単に感度(検出限界)だけでなく、S/N比および分解能(スペクトルの分解)を考慮した装置でなければならない。Wターゲット使用時のNd-L $\alpha$ , Ce-L $\beta$ 1のピーク分離した部分拡大図を図7に示す。Nd-L $\alpha$ , Ce-L $\beta$ 1のチャートを見ると本装置の光学系では高分解能スリットにしなくても標準のコーススリットでも十分に分離しており正確な分析が期待できる。

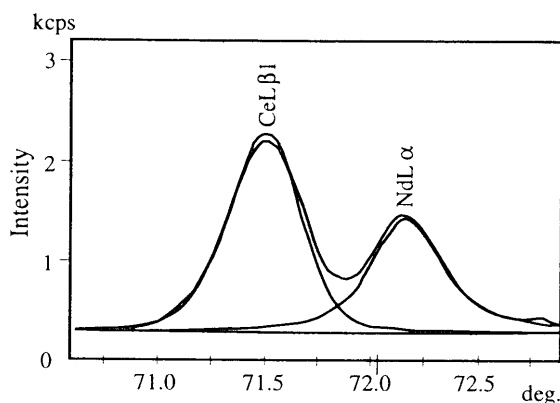


図7 Nd-L $\alpha$ とCe-L $\beta$ の分離

次に、La, Ce, Nd, Ba, Rb, Sr, Thの検出限界を表2に示す。

表2 La, Ce, Nd, Ba, Rb, Sr, Thの検出限界

元 素	La	Ce	Nb	Ba	Rb	Sr	Th
スペクトル	K $\alpha$	L $\beta$ 1	L $\alpha$	L $\alpha$	K $\alpha$	K $\alpha$	L $\alpha$
ターゲット	W	W	W	W	Rh	Rh	Rh
LLD(ppm)*	1.3	4.1	2.5	2.2	0.3	0.3	1.0

\*100sec

#### 4. 岩石学への応用—分析の実際例—

##### A. 測定法と測定条件

測定には、Rh/WのデュアルターゲットX線管球を用いた。主成分は、10倍希釈のガラスビード、微量成分は、2倍希釈の加圧ペレット、希土類元素は、岩石粉末のみの加圧ペレットを用いた。融剤および加圧ペレットのバインダーにはメルク社製の無水四ホウ酸リチウムを用いた。使用マスクの材料は全てSUS製で、視野制限機構でマスク等からの散乱を除去している。

主成分、微量成分の測定条件を表3に、希土類元素のそれを表4に示す。主成分の測定時間は、ピーク角度が20秒、バックグラウンド角度がそれぞれ10秒、微量成分はピーク角度が100秒、バックグラウンド角度がそれぞれ50秒で各1回測定を行った。また、微量成分分析時には、1次X線フィルタ(Fe)を使用した。印加電圧・電流は50kV・50mAである。また、希土類元素は、ピーク角度が200秒、バックグラウンド角度がそれぞれ100秒で各1回測定を行った。印加電圧・電流は60kV・50mAである。なお、Smについては多点バックグラウンドフィッティングを使用し、ローレンツ関係はピーク角度が200秒、バックグラウンド角度はそれぞれ50秒で各1回測定した。

##### B. 検量線法による主成分および微量成分の分析

地質調査所発行の標準岩石試料を用いて検量線を決定し測定を行った。ピークの重なり補正、マトリックス補正を行ったが、詳しくは多くの論文に述べられている<sup>2)3)4)5)6)</sup>のでここでは結果のみを図8, 9に示す。

図中の検量線は、 $X=AI \cdot I+BI+C$  で表され正確度は、ACCと表示してある。正確度( $\sigma$ )は以下の式で表される。

$$\sigma = [(\sum W_i - X_i)^2 / \{n - (m+1)\}]^{1/2}$$

$W_i$ ; 標準値,  $X_i$ ; X線分析値,  $n$ ; 試料個数,  $m$ ; マトリックス補正項数,  $l$ ; 自由度(1次式の場合 $l=1$ , 2次式の場合 $l=3$ )である。

また、マトリックス補正を行ったものはその元素と係数も示してある。

ちなみにマトリックス補正は、共存元素による吸収・励起効果や、測定スペクトルの重なりによ

表3 主成分および微量成分元素の測定条件

Major element

Component	Line	Turget	AC	C	2θ (degree)			PHA	Slit
					peak	background			
SiO <sub>2</sub>	Kα	Rh	PET	PC	109.04	110.04	106.54	100-300	C
TiO <sub>2</sub>	Kα	Rh	LIF	PC	86.14	85.04	87.80	100-300	C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	Rh	PET	PC	144.70	147.00	140.70	100-300	C
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	Rh	LIF	PC	57.52	59.02	56.02	100-300	C
MnO	Kα	Rh	LIF	PC	62.98	64.48	61.48	100-300	C
MgO	Kα	Rh	TAP	PC	45.25	47.75	42.75	100-300	C
CaO	Kα	Rh	LIF	PC	113.69	115.12	111.12	100-300	C
Na <sub>2</sub> O	Kα	Rh	TAP	PC	55.17	57.17	53.17	100-300	C
K <sub>2</sub> O	Kα	Rh	LIF	PC	136.69	139.19	134.19	100-300	C
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Kα	Rh	Ge	PC	141.02	143.02	139.02	150-300	C

Minor element

Element	Line	Turget	AC	C	2θ (degree)			PHA	Slit
					peak	background			
Ba	Lα	W	LIF	SC	87.115	85.120	88.290	100-300	C
Cr	Kα	W	LIF	SC	69.315	68.735	70.010	100-300	C
Nb	Kα	Rh	LIF	SC	21.400	21.680		100-300	F
Ni*	Kα	Rh	LIF	SC	48.640	47.880	49.560	100-300	C
Rb	Kα	Rh	LIF	SC	26.630	25.985	26.995	100-300	F
Sr	Kα	Rh	LIF	SC	25.160	24.875	25.490	100-300	F
V	Kα	W	LIF	SC	76.940	76.610	77.775	100-300	F
Y	Kα	Rh	LIF	SC	23.795	23.215	24.450	100-300	F
Zn	Kα	Rh	LIF	SC	41.770	40.890	42.275	100-300	C
Zr	Kα	Rh	LIF	SC	22.515	22.240	22.940	100-300	F

AC;standards for analyzing crystal,C;counter,PHA;puls height analyser,C;coarse 3s,

F;fine 1s.

\*;Using primary beam filter(Fe) for minor elements

表4 希土類元素の測定条件

REE element

Element	Line	Turget	AC	C	2θ (degree)			PHA	Slit
					peak	background			
La	Lα	W	LIF	PC	82.915	82.260	83.660	100-300	C
Ce	Lβ1	W	LIF	SC	71.575	71.190	72.465	100-300	C
Nb	Lα	W	LIF	SC	72.080	71.190	72.465	100-300	C
Sm*	Lβ1	W	LIF	SC	59.455	58.955	59.800	100-300	C
						59.075	59.965		
						59.210			
Er	Lβ1	W	LIF	SC	46.420	46.680		100-300	C
Yb	Lα	Rh	LIF	SC	49.040	49.545		100-300	C

AC;standards for analyzing crystal,C;counter,PHA;puls height analyser,C;coarse 3s,

F;fine 1s. \*;multipoint background fitting

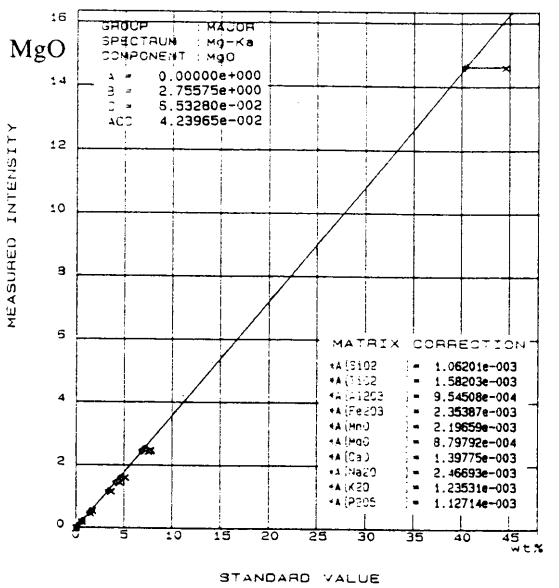
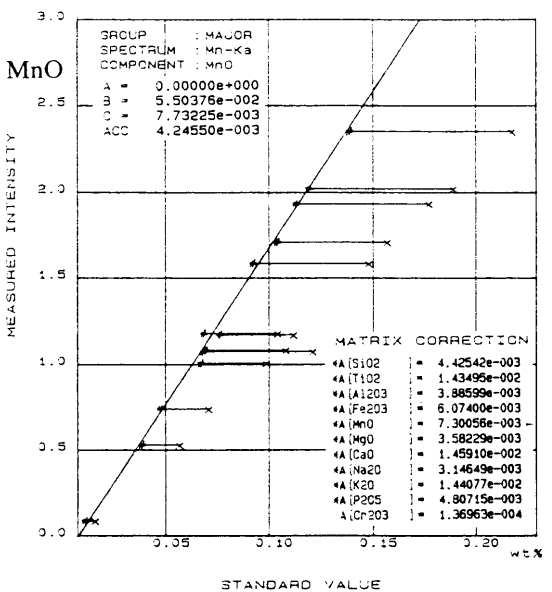
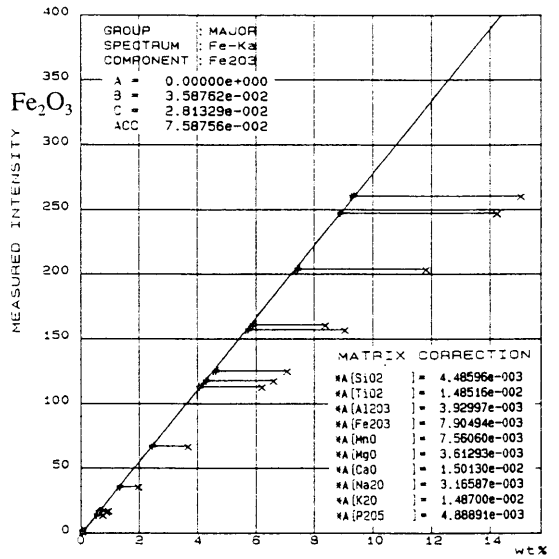
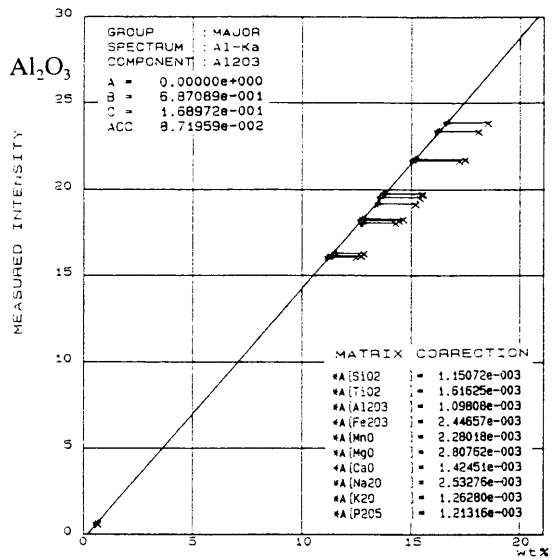
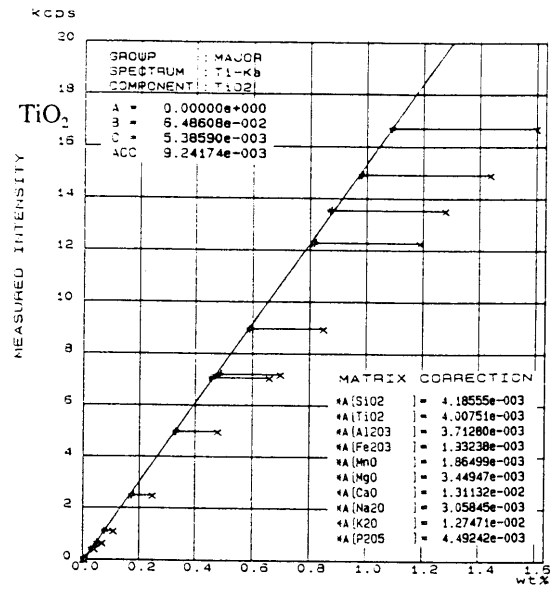
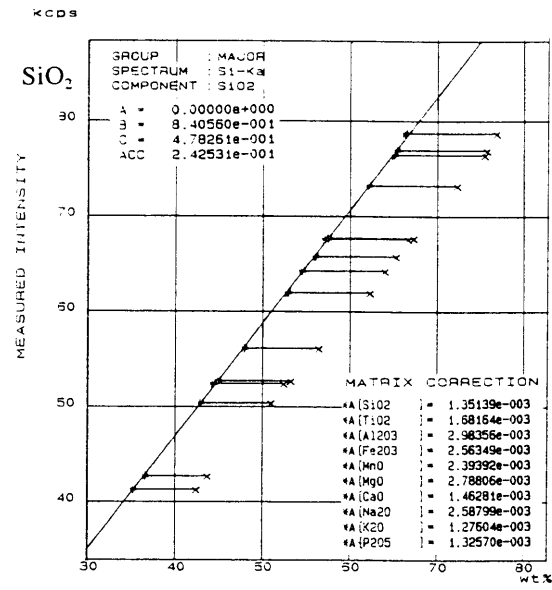


図8 主成分元素の検量線

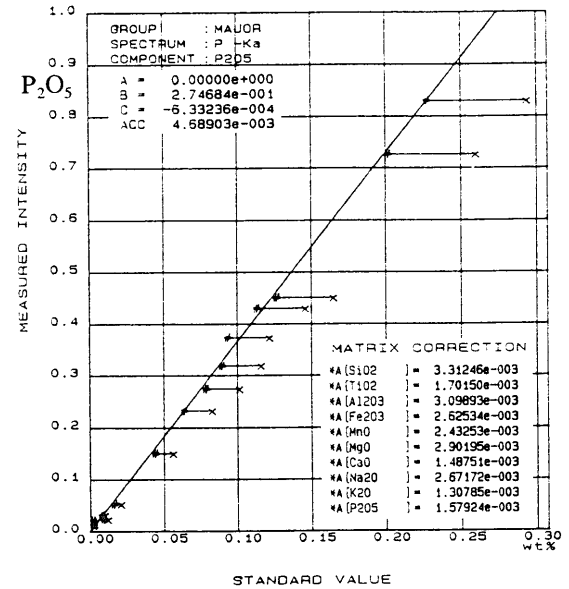
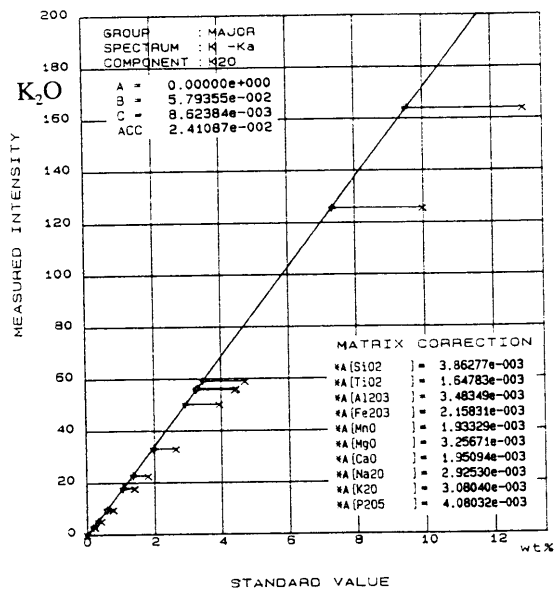
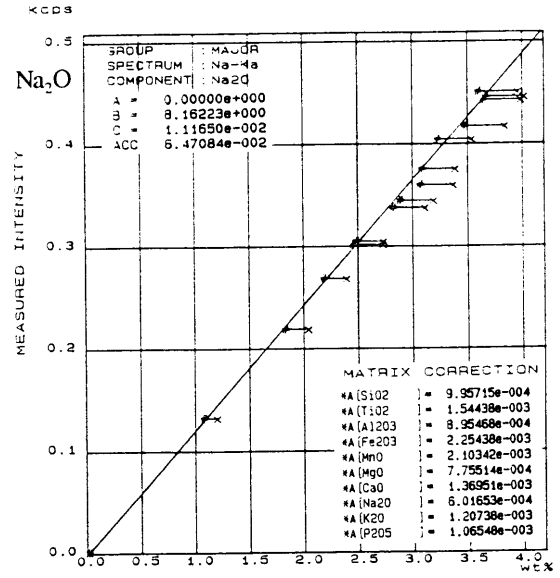
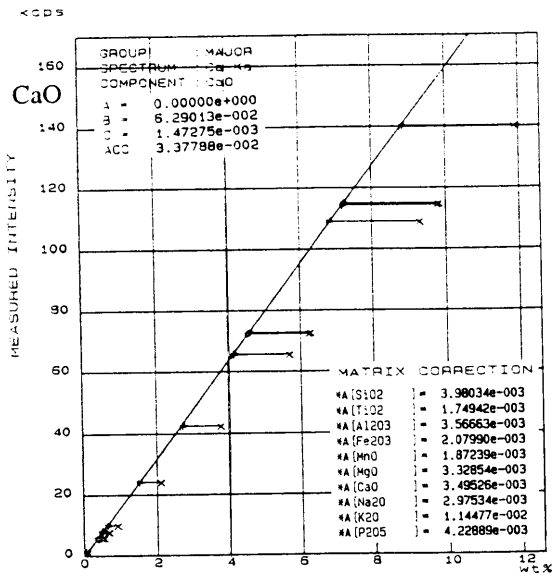
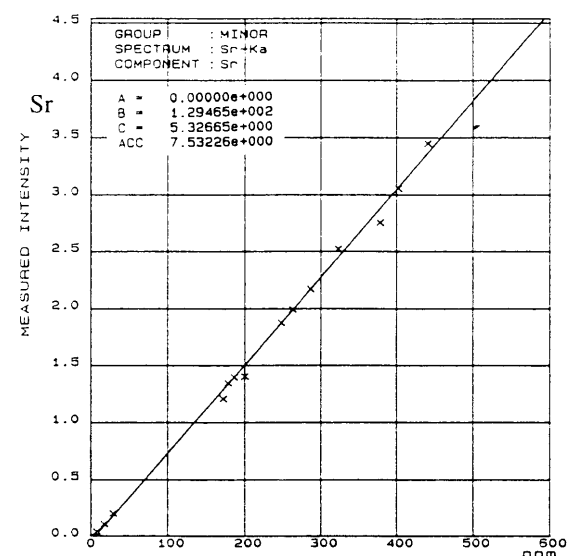
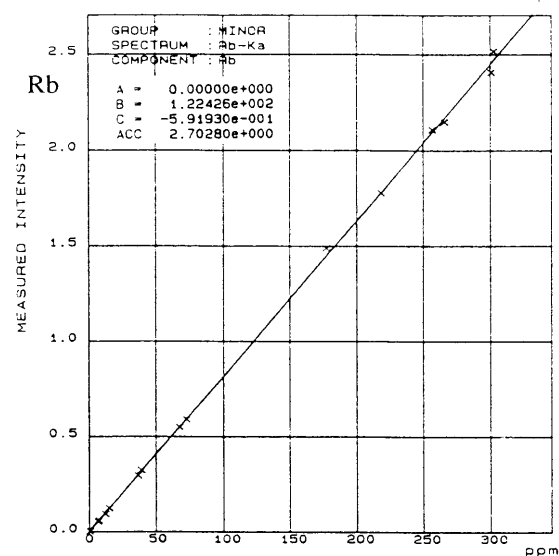
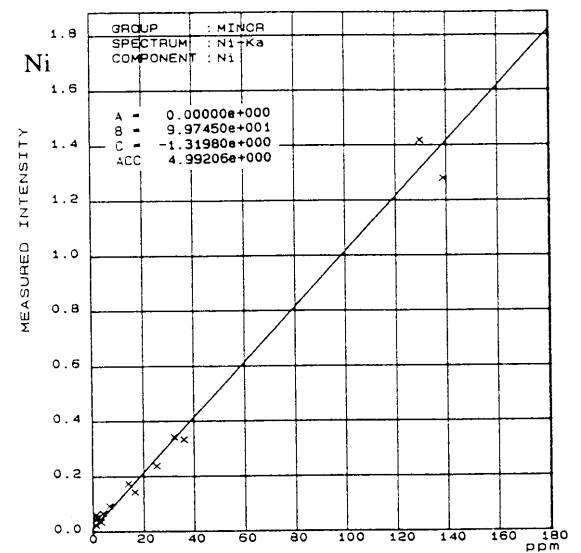
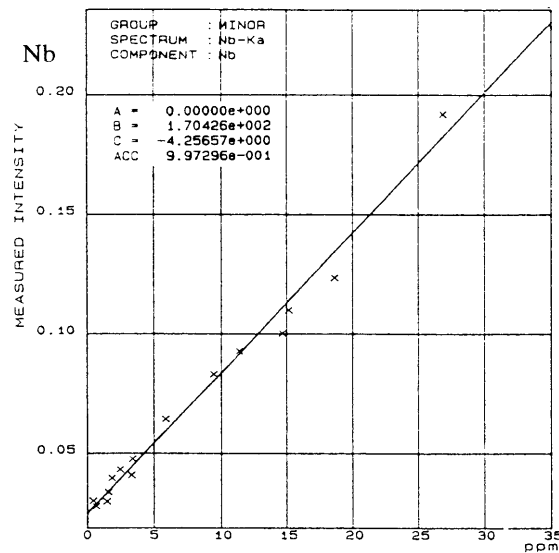
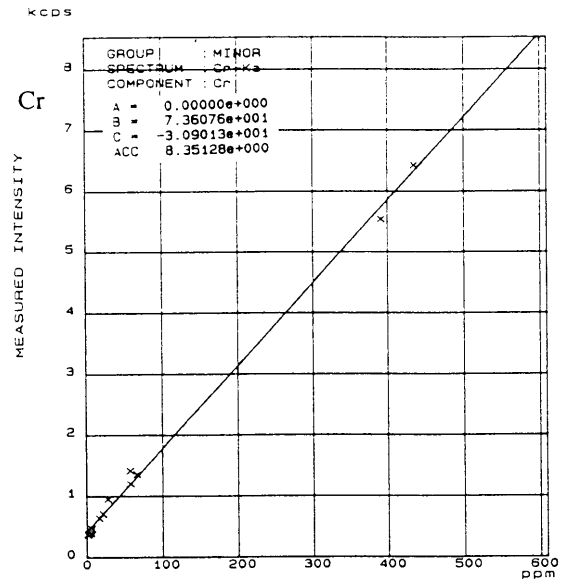
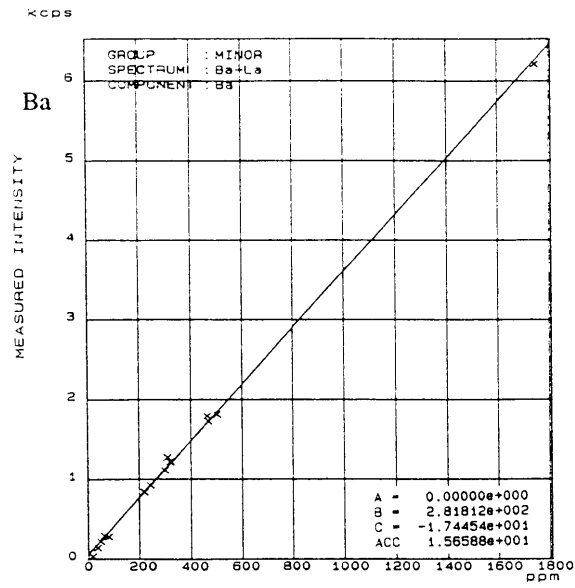


図8 主成分元素の検量線 (つづき)





STANDARD VALUE

STANDARD VALUE

図9 微量成分元素の検量線

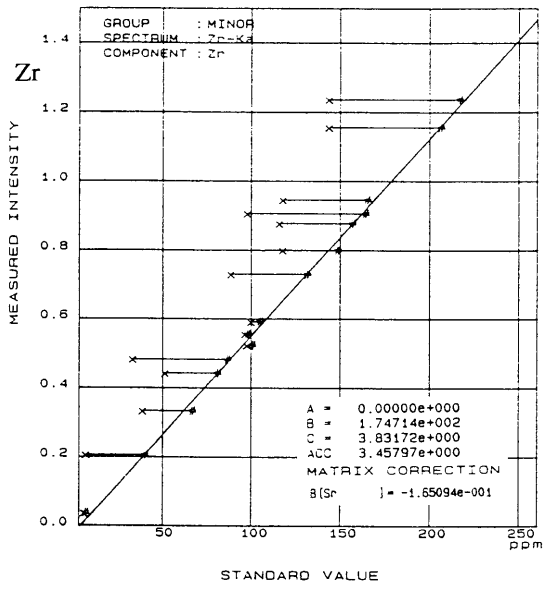
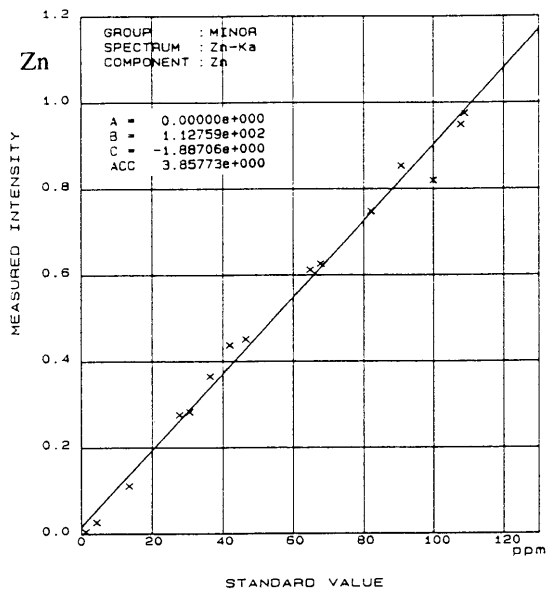
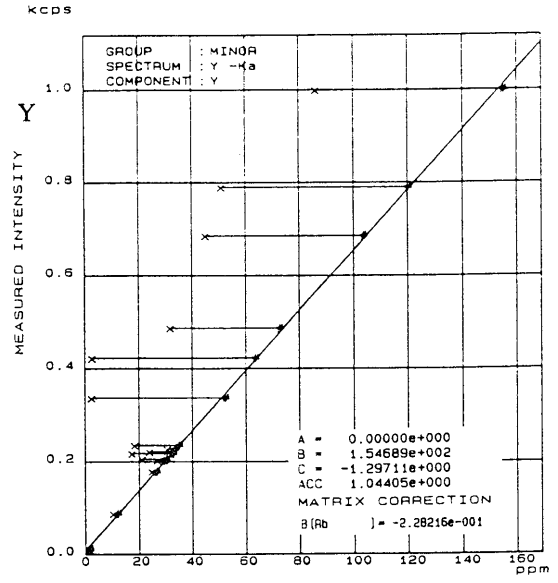
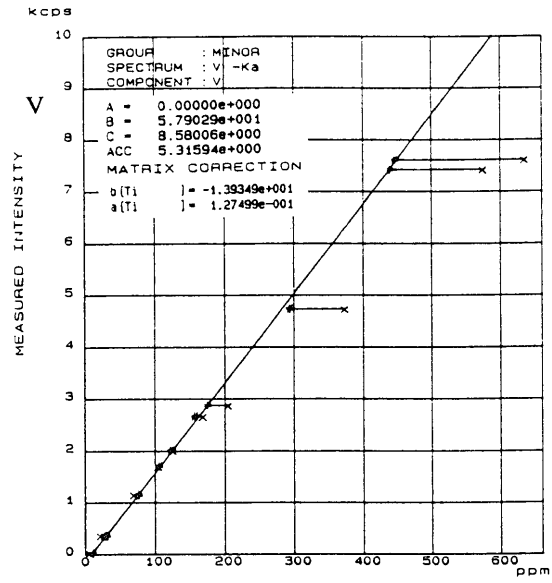


図9 微量成分元素の検量線 (つづき)

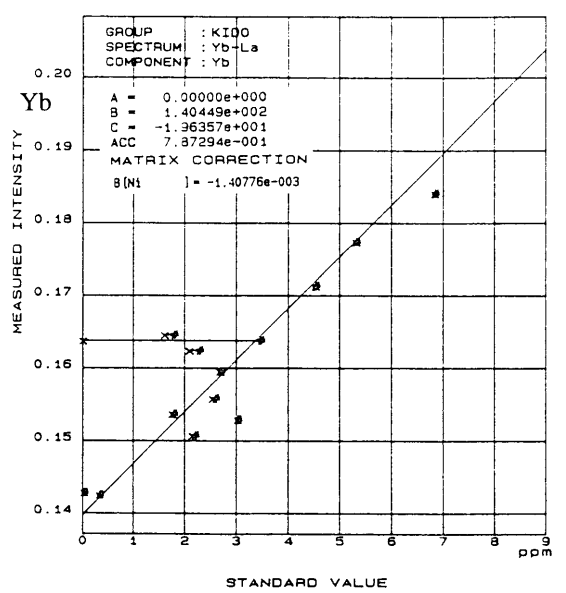
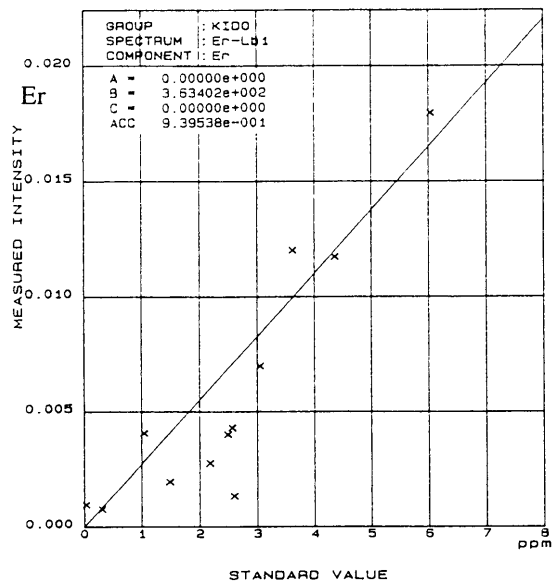
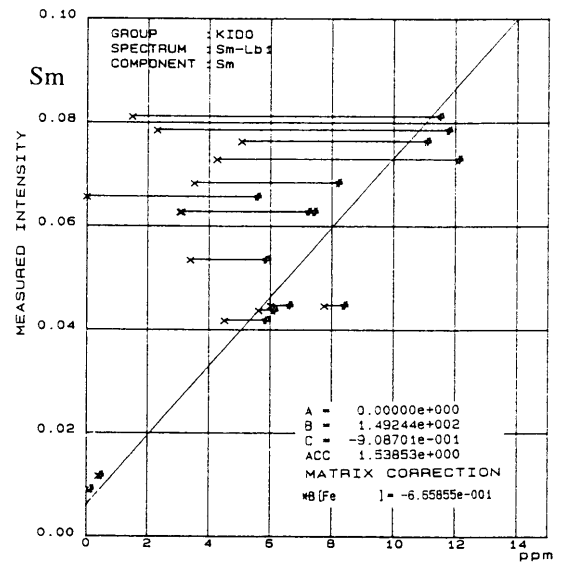
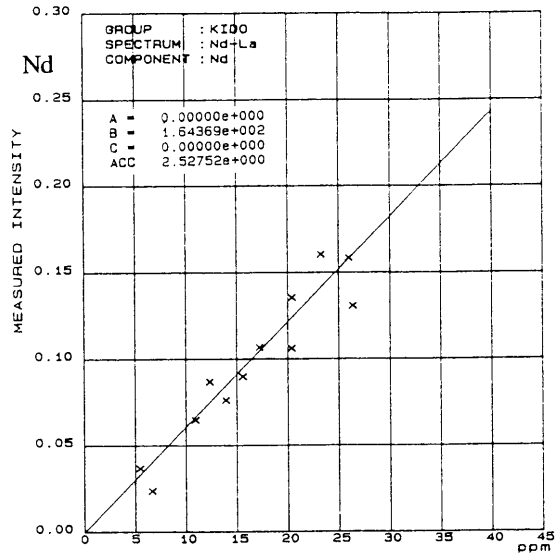
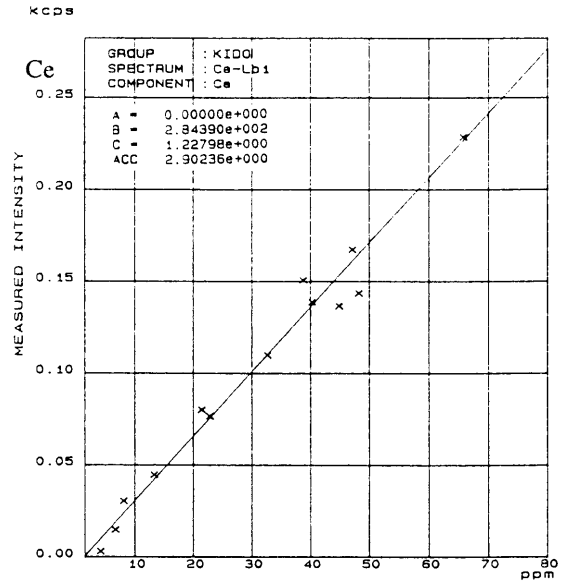
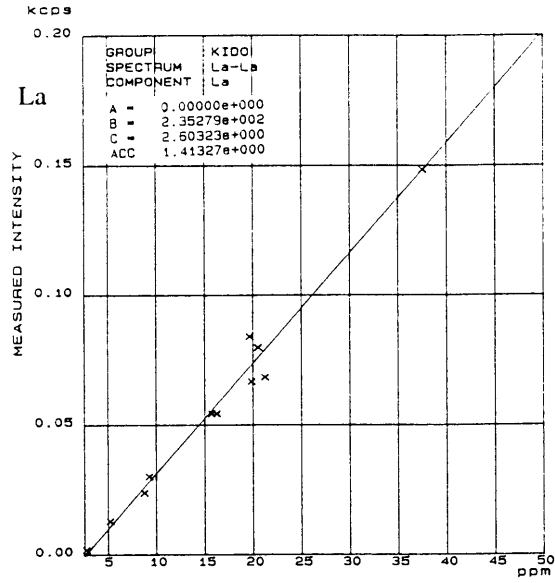


図 10 希土類元素の検量線

る影響を補正する処理で、以下の式で表される。

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

ここで、

$U_i$  ; 分析元素 (i) の検量線定量値 (未補正定量値)

$W_i$  ; 分析元素 (i) のX線分析値 (補正定量値)

$W_j$  ; 共存元素 (j) の含有率 (X線分析値)

$A_{ij}$  ; 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 (j) の重なり補正係数

なお, "A", "B" は, 共存元素の含有率を, "a", "b" は共存元素のX線強度を使用した。"\*"は固定値を使用し, 何も無いものは多重回帰を行った。

### C. 検量線法による希土類元素の分析

従来, 蛍光X線分析装置による希土類元素の分析は La, Ce などの限られた元素に関して行われて

いた。今回, W 管球を用いて希土類元素の測定を試みた。地質調査所発行の標準岩石試料を用いて検量線を決定し測定を行った。La, Ce, Nd, Sm, Er, Yb の検量線を図 10 に示す。

### 5. おわりに

理学/RIX3000 で Rh/W のデュアルターゲット X 線管球を用いた岩石の分析法をのべた。今後, 低希釈率ガラスビード法による岩石の主成分と微量成分元素分析法<sup>7) 8)</sup>の確立, W ターゲットを用いた Ba や希土類元素の精度の良い分析法の開発を行う予定である。

付記: 以上, 理学/RIX3000 の特徴と岩石の定量分析を中心に述べたが, 理学/RIX3000 は, さらに図 11 に示すような分析システムが準備されている。

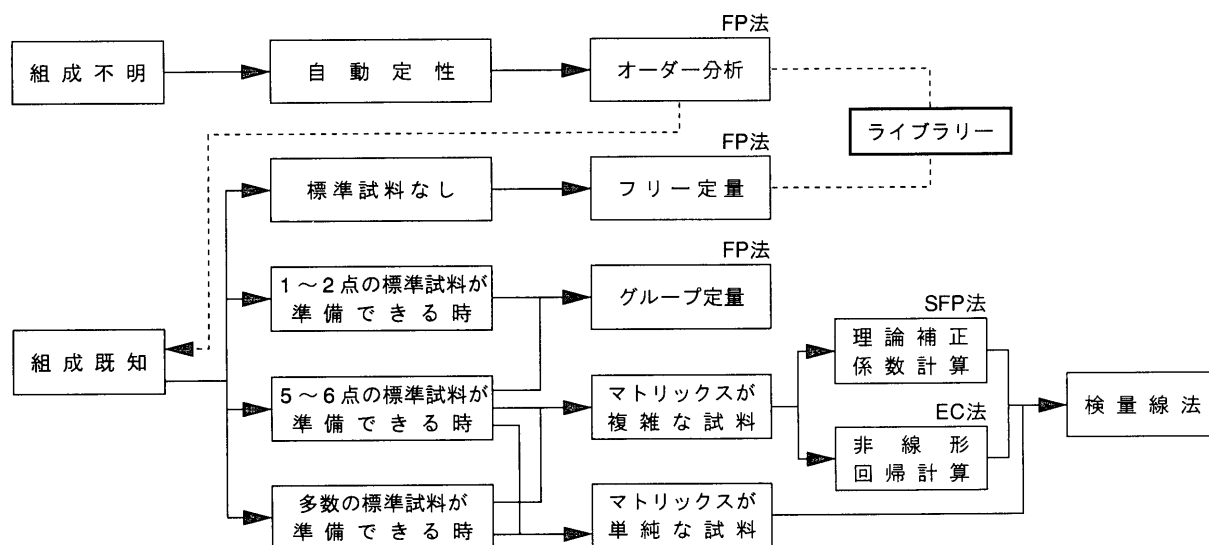


図 11 データ処理システム

#### 参考文献

- 1) Rigaku/Application report XRF 104: Rh/W デュアルターゲット X線管を用いた蛍光 X線分析.
- 2) Rigaku/Application report XRF 059: 蛍光 X線法による岩石主成分及び微量成分の分析.
- 3) 杉崎隆一, 木下 貴, 下村孝行, 安藤和人, (1981); 蛍光X線による岩石中の微量元素の自動分析. 地質雑, 87, 675-688.
- 4) 中田節也, (1987); 珪酸塩岩石中の微量元素のけい光X線による定量 (その2). 九大理研報, 15, 37-44.
- 5) 小笠原正継, (1987); Rh 管球を用いた蛍光 X線分析による岩石中の微量元素の定量. 地調月報, 38, 57-68.
- 6) 角縁 進, 永尾隆志, 今岡照喜, 松本徃夫, 白木敬一, (1989); 蛍光 X線分析装置による岩石中の微量元素の定量. 山口大教養部紀要 (自然科学篇), 23, 43-54.
- 7) 山田康治郎, 河野久征, 村田 守, (1994); 低希釈率ガラスビード法による岩石の主成分と微量成分分析. X線分析の進歩, 26, 33-44.
- 8) 木村純一氏私信