

-共同研究-

# 蛍光X線分析装置を用いたガラスビード法による 岩石の主成分・微量成分分析

東山陽次<sup>1</sup>・長井大輔<sup>1</sup>・木須一正<sup>2</sup>・浦郷寛康<sup>2</sup><sup>1</sup>雲仙岳災害記念館<sup>2</sup>長崎県窯業技術センター

## 要 約

本研究では、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の主成分と微量成分元素の組成範囲に対応した蛍光X線分析手法およびその分析結果について検討した。その結果、測定結果は一部の微量元素を除き、推奨値に近い結果となり、主成分元素および微量元素を連続的に比較的精度よく分析可能であることが分かった。

キーワード：蛍光X線分析、1:5希釈ガラスビード、標準試料

## 1. はじめに

蛍光X線分析法は、物質を構成する元素の分析を行う定量分析法の一つである。近年の蛍光X線分析装置の機器の分析技術の向上により、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。

長崎県窯業技術センターでは、蛍光X線分析装置(マルバーンパナリティカル社製 Zetium)を用いて各種分析法による岩石試料の定量・定性分析を行ってきた。しかし、これまでは試料と融剤の重量比1:10の割合で作製されたガラスビードを用いた主成分元素のみの定量が主であった。

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の主成分と微量成分元素(Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb, La, Ce, Nd)の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。

## 2. 分析装置の概要と測定条件の設定

本装置は波長分散型の蛍光X線分析装置であり、最大定格出力は 60kV-160mA、X線管は Rh 管球(出力 4 kW)を用いている。分光結晶は、分析対象元素に応じ異なる波長領域を持つ4種類(PE, Ge, PX-1, PX-10)を利用している。検出器はシンチレーションカウンターとガスフロー型プロポーションカウンター、キセノン+ガスフローカウンターの3種類を使い分けている。装置の操作と取得したデータの処理と解析は、本装置に接続した PC 上で行った。

分析元素は主成分元素である Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P の10種類と、微量元素である Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb, La, Ce, Nd の18種類、計28元素である。分析条件の最適化にあたっては、始めにこれらの元素1つ1つに対し、標準試料の中から最高濃度を持つ標準試料と最低濃度を持つ標準試料を選び出した。次に、分光結晶と検出器の組み合わせを変えながら励起された蛍光X線波長近傍のスペクトルを採取し、妨害するX線の有無やピークとバックグラウンドの形状の確認をしながら分析条件を検討し

表 1. 各元素の測定条件

Element	Line	X-ray tube		Collimator ( $\mu\text{m}$ )	Analyzing crystal	Detector	Angle( $2\theta$ )			Counting time(sec)		PHD	
		(kV)	(mA)				Peak	Bg1	Bg2	Peak	BG	LL	UL
Si	K $\alpha$	32	125	550	PE	F-PC	108.99	106.77	111.39	10	10 $\times$ 2	23	78
Ti	K $\alpha$	40	100	150	PX10	F-PC	86.15	85.17	87.13	20	10 $\times$ 2	33	70
Al	K $\alpha$	32	125	550	PE	F-PC	144.81	143.28	147.08	10	10 $\times$ 2	21	78
Fe	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	57.51	56.55	58.50	10	10 $\times$ 2	38	71
Mn	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	62.95	62.36	63.72	10	10 $\times$ 2	35	65
Mg	K $\alpha$	32	125	550	PX1	F-PC	22.74	25.15	-	40	10 $\times$ 1	19	65
Ca	K $\alpha$	32	125	150	PX10	F-PC	113.09	111.39	114.88	10	10 $\times$ 2	31	72
K	K $\alpha$	32	125	150	PX10	F-PC	136.67	133.85	139.76	20	10 $\times$ 2	30	73
Na	K $\alpha$	32	125	550	PX1	F-PC	27.48	25.44	29.84	80	40 $\times$ 2	16	65
P	K $\alpha$	32	125	150	Ge	F-PC	140.97	139.66	142.27	40	20 $\times$ 2	38	78
Sc	K $\alpha$	32	125	150	PX10	F-PC	97.74	96.79	-	10	10 $\times$ 1	32	66
V	K $\alpha$	50	80	150	PX10	FLXe	76.96	75.48	77.92	80	40 $\times$ 2	33	74
Cr	K $\alpha$	50	80	150	PX10	FLXe	69.36	68.46	70.26	80	40 $\times$ 2	36	73
Co	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	52.74	53.22	52.44	400	400 $\times$ 2	38	70
Ni	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	48.64	47.73	49.65	20	10 $\times$ 2	38	70
Cu	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	44.99	44.41	45.78	20	10 $\times$ 2	38	69
Zn	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	41.76	41.19	42.51	40	20 $\times$ 2	15	68
Ga	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	38.86	38.66	39.46	216	40 $\times$ 2	17	68
Rb	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	26.58	25.92	27.27	80	40 $\times$ 2	15	78
Y	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	23.76	23.15	24.34	20	10 $\times$ 2	16	78
Sr	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	25.10	24.67	25.74	20	10 $\times$ 2	15	78
Zr	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	22.52	22.05	23.41	20	10 $\times$ 2	17	78
Nb	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	21.37	20.96	22.00	40	20 $\times$ 2	18	78
Ba	L $\alpha$	40	100	150	PX10	F-PC	87.17	88.12	-	400	400 $\times$ 1	33	70
Pb	L $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	33.86	33.67	34.15	200	100 $\times$ 2	15	78
La	L $\alpha$	50	80	150	PX10	F-PC	82.89	82.30	83.54	800	400 $\times$ 2	33	70
Ce	L $\alpha$	50	80	150	PX10	F-PC	79.01	78.24	79.92	800	400 $\times$ 2	33	69
Nd	L $\alpha$	50	80	150	PX10	FLXe	72.15	71.00	73.13	400	200 $\times$ 2	35	73

た。その際、Mori and Mashima (2005)<sup>3)</sup>の求めた測定条件も参考にした。各元素の分析条件を表1に示す。分析時間は1試料につき約138minである。

### 3. 試料調整法

これまで全岩化学組成分析には、試料の不均一効果（鉱物効果や粒度効果）を取り除くためガラスビード法が用いられてきた。今回、1:5の希釈率を採用して、1枚のガラスビードから主成分元素と微量元素を同時に分析できる手法の検討を行った。試料と融剤の混合法などについては、以下のとおりである。

融剤は無水四ホウ酸リチウム(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Merck社製, Spectromelt A10)を使用し、吸着水の除去のために100°Cで6h以上乾燥させた後、デシケーター内で放冷させたものを使用した。岩石試料は、ビード作製時の強熱減量を考慮し、使用前に電気炉800°Cで3hほど加

熱し、デシケーター中で保存した。無水四ホウ酸リチウム5.0gと岩石粉末試料1.0gを正確に秤量し、メノウ乳鉢で軽く混合した後、薬包紙から白金るつぼに移し、剥離剤として50wt%ヨウ化リチウム(LiI:1級和光純薬)を2滴加え、東京科学社製ビードサンプラー装置(TK-4200)で溶融しガラスビードを作製した。ビードサンプラー装置による溶融は、白金るつぼを装置にセットし、溶融温度1100°Cで270sec加熱溶融し、さらに300sec揺動加熱を行い、均質なメルトを生成した。その後、るつぼを空冷ユニットに移して冷却させ、ガラスビードを作製した。試料によっては白金るつぼからうまく剥離しないものがあるが、その際にはさらにヨウ化リチウムを微量加え1100°Cで300sec溶融・揺動して取り出した。

#### 4. 標準試料および検量線の作成・マトリックス補正

検量線作成には、産業技術総合研究所地質調査総合センター (Geological Survey of Japan : GSJ) の岩石標準試料の15試料 (JA-2, JA-3, JB-1a, JB-2, JB-3, JF-1, JF-2, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JP-1, JR-1, JR-2, JR-3) を用いた。

標準試料の濃度値は、吸着水と構造水を報告されている推奨値から除き、総計が100%になるよう再計算した値を採用した。GSJの推奨値としては、Imai (1995, 1999)<sup>4)5)</sup>が記載されたGSJホームページの値を用いた。

検量線法とは標準試料を用いて検量線を作成し、未知試料中の含有量を測定する方法である。蛍光X線分析では測定試料(未知試料)と化学組成の似た標準試料を用いて、あらかじめその蛍光X線強度と含有量との関係から求めることが可能である。つまり、未知試料の定量は、その検量線と測定によって得られた未知試料の蛍光X線強度を用いて求められる。

蛍光X線分析において、共存する元素の吸収・励起効果による強度変化が起こり、その補正計算にマトリックス補正が用いられる。今回、その補正係数としてファンダメンタルパ

ラメータ法の1つである deJongh モデルを採用し、PCのソフトウェア上で補正係数の計算を行った<sup>6)</sup>。なお、この蛍光X線強度の理論式を用いた数式補正についてはMori and Mashima(2005)<sup>3)</sup>に述べられているので、ここでは表2に理論マトリックス補正係数を示すにとどめる。表3に作成した検量線の傾斜と切片の値を示す。検量線作成において、正確度が(検量線のばらつきを示す標準偏差)が10 ppmを超える元素はV, Cr, Ba, Ceであった。

#### 5. 結果

表4に岩石標準試料のJB-1aおよびJG-1aの繰り返し測定を行った結果について示した。微量元素の内、Sc, Y, Pb, Ce, Laはやや精密度が悪いが、その他の元素は、おおむね良好な精密度が得られている。相対標準偏差(RSD: 平均値に対する標準偏差の%)は、主要成分元素で<1%であり、微量元素では $\leq 9.6\%$ である。推奨値との相対的な違いをみると、多くの元素が推奨値とほぼ一致しているが、V, Ba, Ce, Ndで推奨値との差異が大きく、これらの分析の評価については、注意が必要である。

以上のことから、重量比1:5のガラスビード

表 2. 理論マトリックス補正係数

	Si-K $\alpha$	Ti-K $\alpha$	Al-K $\alpha$	Fe-K $\alpha$	Mn-K $\alpha$	Mg-K $\alpha$	Ca-K $\alpha$	Na-K $\alpha$	K-K $\alpha$	P-K $\alpha$
SiO <sub>2</sub>	0.00000	0.000349	0.001983	0.001385	0.001180	0.001770	0.000090	0.001387	-0.000123	-0.000011
TiO <sub>2</sub>	0.00000	0.000145	-0.000121	-0.000738	-0.000768	-0.000267	0.003998	-0.000429	0.003848	0.000162
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00000	0.000685	-0.000072	0.001825	0.001603	0.002345	0.000373	0.001932	0.000127	0.000090
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00000	0.004108	-0.000154	0.001384	0.001299	-0.000299	0.004081	-0.000477	0.003915	0.000174
MnO	0.00000	0.004066	-0.000141	0.000729	0.001285	-0.000287	0.004059	-0.000466	0.003897	0.000171
MgO	0.00000	0.000836	-0.000159	0.002026	0.001806	-0.000262	0.000531	0.002266	0.000070	0.000096
CaO	0.00000	-0.000802	-0.000136	-0.000603	-0.000692	-0.000252	0.000035	-0.000413	0.003815	0.000156
Na <sub>2</sub> O	0.00000	0.000948	-0.000169	0.002168	0.001956	-0.000351	0.000666	-0.000638	0.000396	0.000101
K <sub>2</sub> O	0.00000	-0.000852	-0.000146	-0.000557	-0.000654	-0.000244	-0.000666	-0.000417	-0.000102	0.000152
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00000	-0.000855	-0.000196	-0.000416	-0.000504	-0.000278	-0.000955	-0.000442	-0.001041	-0.000870
	Sc-K $\alpha$	V-K $\alpha$	Cr-K $\alpha$	Co-K $\alpha$	Ni-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$	Zn-K $\alpha$	Ga-K $\alpha$	Rb-K $\alpha$	Y-K $\alpha$
SiO <sub>2</sub>	0.000308	0.000764	0.001237	0.002380	0.002971	0.003377	0.003815	0.004257	0.001351	0.001656
TiO <sub>2</sub>	0.006539	0.000700	-0.000528	-0.000485	-0.000142	-0.000007	0.000276	0.000474	0.002705	0.003655
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000621	0.001154	0.001710	0.002966	0.003593	0.004048	0.004631	0.005055	0.001045	0.001503
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006707	0.009026	0.010386	0.001961	-0.000866	-0.000925	-0.000772	-0.000650	0.001523	0.002527
MnO	0.006664	0.008925	0.001639	-0.000979	-0.000738	-0.000736	-0.000542	-0.000396	0.001786	0.002775
MgO	0.000795	0.001373	0.001894	0.003234	0.003839	0.004306	0.005026	0.004403	0.000752	0.001187
CaO	-0.000477	-0.000696	-0.000611	-0.000242	0.000111	0.000268	0.000548	0.000737	0.002887	0.003796
Na <sub>2</sub> O	0.000938	0.001553	0.002012	0.003425	0.003988	0.003557	0.001575	-0.000442	0.000481	0.000896
K <sub>2</sub> O	-0.000653	-0.000734	-0.000607	-0.000176	0.000161	0.000322	0.000594	0.000770	0.002872	0.003760
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.000866	-0.000683	-0.000495	-0.000008	0.000250	0.000419	0.000579	0.000782	0.002111	0.000060
	Sr-K $\alpha$	Zr-K $\alpha$	Nb-K $\alpha$	Ba-K $\alpha$	Pb-K $\alpha$	La-K $\alpha$	Ce-K $\alpha$	Nd-K $\alpha$		
SiO <sub>2</sub>	0.001521	0.001877	0.001896	0.003934	0.002840	0.004072	0.004497	0.005171		
TiO <sub>2</sub>	0.003150	0.004164	0.004760	0.003163	0.007715	0.002986	0.002996	0.002669		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001245	0.001717	0.001791	0.004516	0.002846	0.004777	0.005272	0.005250		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002000	0.003098	0.003742	0.014481	0.007784	0.015556	0.014109	0.012197		
MnO	0.002255	0.003330	0.003961	0.012337	0.007726	0.013181	0.010445	0.005194		
MgO	0.000944	0.001378	0.001501	0.003927	0.002435	0.004063	0.004575	0.003759		
CaO	0.003309	0.004288	0.004863	0.001675	0.006967	0.001719	0.001813	0.002030		
Na <sub>2</sub> O	0.000667	0.001062	0.001228	0.002660	0.001996	0.002799	0.003384	0.003207		
K <sub>2</sub> O	0.003284	0.004249	0.004816	0.001382	0.005855	0.001435	0.001560	0.001813		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.002435	0.000185	0.000076	0.000707	0.000464	0.000734	0.000906	0.001187		

表 3. 検量線の傾きおよび切片

Element	Slope a	Intercept b	overlap element	overlap coefficient	Accuracy (wt.%)	Element	Slope a	Intercept b	overlap element	overlap coefficient	Accuracy (ppm)
SiO <sub>2</sub>	0.22610	0.49994	-	-	0.59	Sc	8074.3191	5.2387	-	-	7
TiO <sub>2</sub>	0.39182	-0.00319	-	-	0.02	V	1115.3957	-5.5149	-	-	23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16684	-0.02093	-	-	0.17	Cr	845.5993	-9.1138	-	-	18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06785	0.00573	-	-	0.06	Co	416.4024	6.2220	-	-	7
MnO	0.08833	0.00009	-	-	0.00	Ni	258.6682	-26.4036	-	-	3
MgO	0.15688	-0.07137	-	-	0.15	Cu	241.5201	-35.9657	-	-	6
CaO	0.47743	-0.00970	-	-	0.05	Zn	161.7309	-8.1879	-	-	3
Na <sub>2</sub> O	0.37509	0.08284	-	-	0.05	Ga	163.6537	3.6400	-	-	1
K <sub>2</sub> O	0.48488	0.00130	-	-	0.07	Rb	37.5372	-2.4315	-	-	2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.61986	0.00204	-	-	0.00	Y	19.6781	5.3216	-	-	8
						Sr	32.8837	3.2960	-	-	6
						Zr	23.7944	-3.5725	-	-	9
						Nb	22.3046	3.0172	-	-	2
						Ba	7285.6821	-58.1772	-	-	58
						Pb	226.9454	-1.6523	-	-	2
						La	6958.3765	10.5191	-	-	3
						Ce	5596.2771	-27.5304	-	-	21
						Nd	2686.2340	9.3221	-	-	4

表 4. 岩石標準試料JB-1aとJG-1aを繰り返し測定した分析値

	JB-1a						JG-1a					
	1	2	3	Average	RV	RSTD	1	2	3	Average	RV	RSTD
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	52.83	52.55	52.71	52.70	52.41	0.22	71.74	72.37	72.23	72.11	72.30	0.37
TiO <sub>2</sub>	1.31	1.30	1.31	1.30	1.28	0.16	0.23	0.23	0.24	0.24	0.25	2.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.54	14.43	14.49	14.49	14.45	0.29	13.94	14.11	14.08	14.05	14.30	0.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	9.07	9.03	9.03	9.04	9.05	0.21	1.92	1.95	1.95	1.94	2.00	0.65
MnO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.85	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.79
MgO	7.85	7.83	7.84	7.84	7.83	0.14	0.67	0.68	0.68	0.68	0.69	0.92
CaO	9.42	9.38	9.40	9.40	9.31	0.14	2.11	2.14	2.12	2.12	2.13	0.60
Na <sub>2</sub> O	2.76	2.74	2.75	2.75	2.73	0.32	3.36	3.39	3.38	3.38	3.39	0.36
K <sub>2</sub> O	1.41	1.41	1.41	1.41	1.40	0.07	3.95	3.98	3.98	3.97	3.96	0.37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.00	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	1.17
Sc(ppm)	n.d.	23.8	26.5	25.2	27.9		n.d.	n.d.	4.9	4.9	6.2	
V	255	252	253	253	205	0.48	28	30	25	28	23	6.27
Cr	381	380	385	382	392	0.53	14	16	17	16	18	6.56
Co	34.4	33.8	34.5	34.2	38.6	0.90	8.3	9.5	8.4	8.7	5.9	6.23
Ni	143	135	139	139	139	2.27	n.d.	n.d.	8	8	7	
Cu	56.3	55.4	54.8	55.5	56.7	1.11	n.d.	n.d.	1.4	1.4	1.7	
Zn	83.2	81.6	82.5	82.4	82.1	0.79	34.6	35.9	35.2	35.2	36.5	1.51
Ga	18.4	17.2	19.9	18.5	17.9	5.97	16.2	16.9	17.6	16.9	16.5	3.38
Rb	38.8	38.4	37.9	38.4	39.2	0.96	177.4	178.5	177.6	177.8	178.0	0.27
Y	19.7	16.6	16.3	17.5	24.0	8.77	35.1	35.5	36.2	35.6	32.1	1.28
Sr	454	453	454	454	442	0.16	181	182	180	181	187	0.30
Zr	153	150	153	152	144	0.77	123	112	113	116	118	4.23
Nb	24.0	24.7	23.9	24.2	26.9	1.47	12.0	11.5	12.1	11.9	11.4	2.21
Ba	573	563	572	569	504	0.75	418	425	426	423	470	0.87
Pb	6	8	n.d.	7	7		21	20	22	21	26	3.32
La	38.6	39.2	41.6	39.8	37.6	3.26	19.4	21.1	24.4	21.6	21.3	9.60
Ce	83.3	83.9	80.4	82.5	65.9	1.85	62.2	n.d.	48.1	55.2	45.0	
Nd	18.3	20.2	20.1	19.5	26.0	4.47	16.4	16.0	17.8	16.7	20.4	4.61

RV=Recommended values. RSTD=Relative Standard Deviations(%). n.d.=not detected.

を用いた測定によって、主成分・微量元素について、一部の微量元素を除き、比較的良好な正確度・精密度が得られることが分かった。

いくつかの微量元素の誤差が大きくなった要因について、今後さらに検討が必要である。例えば、微量元素の検量線を再検討し、検量線作成において全体の傾向から外れている標準試料を取り除くことで、より高い相関係数を持つ検量線が得られる。また、検量線作成に用いるガラスビードの変更、または新たに作製し、検量線を作り直すことで、さらに正確度・精密度を改善できる可能性がある。

## 謝 辞

本研究の成果は、長崎県窯業技術センターでの討論の賜物であり、とくに木須技師には常に多くのご教示と貴重な情報をいただいた。熊本大学くまもと水循環・減災研究教育センターの長谷中利昭氏、川口允孝氏にはガラスビードの作製法についてご教示をいただき、産業技術総合研究所の岩石標準試料をご提供いただいた。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 後藤 篤, 巽 好幸: 蛍光X線分析装置による岩石試料の定量分析 (1). 理学電気ジャーナル, 22, 28-44. (1991).
- 2) 永尾 隆志, 角縁 進, 白木 敬一: 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.(1997).
- 3) Mori, Y. and Mashima, H., Bulletin of the Kitakyushu Museum of Natural History and Human History, Ser. A, 3, 1-12 (2005).
- 4) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., Geostandards Newsletter, 19, 135-213 (1995).
- 5) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., Geostandards Newsletter, 23, 223-250 (1999).
- 6) De Jongh, W. K., X-Ray Spectrometry, 2, 151-158 (1973).