

—共同研究—

蛍光 X 線分析装置による岩石の主成分・微量成分分析(続報)

東山 陽次¹・長井 大輔¹・木須 一正²・浦郷 寛康²

1 公益財団法人 雲仙岳災害記念財団

2 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 線分析手法における検量線の改良について検討した。その結果、測定結果は前回報告よりも推奨値に近く、主成分元素および微量元素ともにより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、標準試料、検量線

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り、東山ほか(2024)¹⁾では、長崎県窯業技術センターのパナリティカル製蛍光 X 線分析装置(スペクトリス製 Zetium)を用いて岩石試料の定量分析の手法について報告した。しかし、一部の元素において、推奨値と異なる分析結果が含まれ、精密度や正確度においてやや課題が残る結果となった。そこで、微量元素においては主要な元素に絞って、主成分・微量元素ともに検量線等を再検討する必要性が生じている。

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, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Y, Sr, Zr, Nb, Ba, La, Nd)の組成範囲に対応した分析手法の改良とその分析結果について報告する。

なお、分析機器、測定条件、試料調整法については、前回報告と同様の方法で行ったため、これらについては東山ほか(2024)¹⁾を参照された

い。分析元素は上記の通り主成分元素の 10 種類、微量元素の 14 種類、計 24 元素である。分析時間は 1 試料につき 96 分である。

2 標準試料及び検量線法による分析

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)²⁾³⁾の値を用いた。

蛍光X線分析におけるマトリックス補正として、その補正係数としてファンダメンタルパラメータ法の一つである 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⁴⁾。

表1に理論マトリックス補正係数を示す。

検量線作成では、前回報告¹⁾において検量線作成で用いた標準試料の内、濃度範囲が重複し

表1 理論マトリックス補正係数

	Si-Kα	Ti-Kα	Al-Kα	Fe-Kα	Mn-Kα	Mg-Kα	Ca-Kα	Na-Kα	K-Kα	P-Kα	V-Kα	Cr-Kα
SiO ₂	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.001237
TiO ₂	0.000349	0.000145	0.000685	0.004108	0.004066	0.000836	-0.000802	0.000948	-0.000852	-0.000855	0.000141	-0.000528
Al ₂ O ₃	0.001983	-0.000121	-0.000072	-0.000154	-0.000141	-0.000159	-0.000136	-0.000169	-0.000146	-0.000196	-0.000114	0.001710
Fe ₂ O ₃	0.001385	-0.000739	0.001823	0.001384	0.000729	0.002026	-0.000603	0.002168	-0.000557	-0.000416	-0.000838	0.010386
MnO	0.001180	-0.000768	0.001803	0.001299	0.001285	0.001806	-0.000693	0.001956	-0.000655	-0.000504	-0.000798	0.001639
MgO	0.001770	-0.000267	0.002345	-0.000299	-0.000287	-0.000262	-0.000252	-0.000351	-0.000244	-0.000278	-0.000274	0.001894
CaO	0.000090	0.003998	0.000373	0.004081	0.004059	0.000531	0.000035	0.000666	-0.000666	-0.000955	0.004019	-0.000611
Na ₂ O	0.001387	-0.000429	0.001932	-0.000477	-0.000466	0.002266	-0.000413	-0.000638	-0.000417	-0.000442	-0.000442	0.002012
K ₂ O	-0.000123	0.003848	0.000127	0.003915	0.003897	0.000270	0.003813	0.000396	-0.000102	-0.001041	0.003863	-0.000607
P ₂ O ₅	-0.000011	0.000162	0.000090	0.000174	0.000171	0.000096	0.000156	0.000101	0.000152	-0.000870	0.000165	-0.000495
Ba	0.003934	0.003163	0.004516	0.014481	0.012337	0.003927	0.001675	0.002660	0.001382	0.000707	0.003775	-0.000310
Co	0.002380	-0.000486	0.002966	0.001961	-0.000979	0.003234	-0.000242	0.003425	-0.000176	-0.000008	-0.000674	0.010436
Cr	0.001237	-0.000528	0.001710	0.010386	0.001639	0.001894	-0.000611	0.002012	-0.000607	-0.000495	0.001066	0.001838
Cu	0.003377	-0.000007	0.004048	-0.000926	-0.000737	0.004306	0.000268	0.003557	0.000322	0.000419	-0.000265	0.010548
La	0.004072	0.002986	0.004777	0.015555	0.013180	0.004063	0.001719	0.002799	0.001435	0.000734	0.003958	0.000898
Nb	0.001896	0.004760	0.001791	0.003741	0.003960	0.001301	0.004862	0.001228	0.004816	0.000076	0.004533	0.011792
Nd	0.005171	0.002669	0.005250	0.012197	0.005194	0.003759	0.002030	0.003207	0.001813	0.001187	0.003640	0.001487
Ni	0.002971	-0.000142	0.003593	-0.000866	-0.000738	0.003839	0.000111	0.003988	0.000161	0.000250	-0.000363	0.010489
Rb	0.001351	0.002705	0.001045	0.001523	0.001786	0.000752	0.002887	0.000481	0.002872	0.002111	0.003436	0.011597
Sr	0.001521	0.003149	0.001245	0.001999	0.002254	0.000944	0.003309	0.000667	0.003284	0.002435	0.002891	0.011699
V	0.000764	0.000700	0.001154	0.009026	0.008925	0.001373	-0.000696	0.001553	-0.000734	-0.000683	0.001331	0.001066
Y	0.001656	0.003654	0.001503	0.002827	0.002775	0.001187	0.003795	0.000896	0.003760	0.000060	0.003403	0.011796
Zn	0.003815	0.000275	0.004631	-0.000772	-0.000543	0.005026	0.000548	0.001575	0.000594	0.000579	-0.000806	0.010898
Zr	0.001877	0.004163	0.001717	0.003097	0.003130	0.001378	0.004287	0.001062	0.004249	0.000185	0.003925	0.011798

	Co-Kα	Ni-Kα	Cu-Kα	Zn-Kα	Rb-Kα	Y-Kα	Zr-Kα	Nb-Kα	Ba-Kα	La-Kα	Nd-Kα
SiO ₂	0.002380	0.002971	0.003377	0.003815	0.001351	0.001656	0.001877	0.001896	0.003934	0.004072	0.005171
TiO ₂	-0.000486	-0.000142	-0.000007	0.000275	0.002705	0.003654	0.004163	0.004760	0.003163	0.002986	0.002669
Al ₂ O ₃	0.002966	0.003593	0.004048	0.004631	0.001045	0.001503	0.001717	0.001791	0.004516	0.004777	0.005250
Fe ₂ O ₃	0.001961	-0.000866	-0.000926	-0.000772	0.001523	0.002527	0.003097	0.003741	0.014481	0.015555	0.012197
MnO	-0.000979	-0.000738	-0.000737	-0.000543	0.001786	0.002775	0.003330	0.003960	0.012337	0.013180	0.005194
MgO	0.003234	0.003839	0.004306	0.005026	0.000752	0.001187	0.001378	0.001501	0.003927	0.004063	0.003759
CaO	-0.000242	0.000111	0.000268	0.000548	0.002887	0.003795	0.004287	0.004862	0.001675	0.001719	0.002030
Na ₂ O	0.003425	0.003988	0.003557	0.001575	0.000481	0.000896	0.001062	0.001228	0.002660	0.002799	0.003207
K ₂ O	-0.000176	0.000161	0.000322	0.000594	0.002872	0.003760	0.004249	0.004816	0.001382	0.001435	0.001813
P ₂ O ₅	-0.000008	0.000250	0.000419	0.000579	0.002111	0.000060	0.000185	0.000076	0.000707	0.000734	0.001187
Ba	-0.000575	-0.000228	-0.000099	0.000178	0.002623	0.003575	0.004088	0.004685	0.003322	0.003299	0.003187
Co	0.003004	0.002334	-0.001061	-0.000971	0.001223	0.002248	0.002846	0.003502	0.014690	0.015760	0.016258
Cr	-0.000746	-0.000457	-0.000381	-0.000129	0.002314	0.003295	0.003826	0.004442	0.009225	0.004443	0.004658
Cu	0.015288	0.003550	0.003990	0.003233	0.000125	0.001195	0.001856	0.002566	0.015093	0.016160	0.019450
La	-0.000731	-0.000397	-0.000291	-0.000032	0.002366	0.003311	0.003832	0.004432	0.003385	0.003581	0.003426
Nb	0.016817	0.018677	0.020587	0.022718	0.038233	0.015906	0.016693	0.018046	0.017805	0.018972	0.023293
Nd	-0.000622	-0.000557	-0.000492	-0.000253	0.002166	0.003138	0.003673	0.004288	0.003685	0.004018	0.004620
Ni	0.003080	0.003516	0.002664	-0.001451	0.000615	0.001661	0.002289	0.002973	0.014885	0.015953	0.019183
Rb	0.016605	0.018335	0.020319	0.022361	0.011045	0.009040	-0.002747	0.001893	0.017358	0.018488	0.022493
Sr	0.016730	0.018501	0.020473	0.022547	0.011510	0.010287	0.010194	-0.002487	0.017569	0.018710	0.022805
V	-0.000674	-0.000363	-0.000265	-0.000006	0.002436	0.003403	0.003925	0.004533	0.003775	0.003958	0.003640
Y	0.010849	0.018659	0.020819	0.022723	0.012081	0.014506	0.011535	0.011906	0.017866	0.018918	0.023104
Zn	0.015478	0.016885	0.004111	0.004795	-0.000347	0.000731	0.001424	0.002159	0.015422	0.016494	0.019871
Zr	0.016837	0.018674	0.020609	0.022727	0.038182	0.015155	0.015912	0.017297	0.017795	0.018955	0.023210

表2 検量線の傾きおよび切片

This study						Higashiyama et al. (2024)	This study						Higashiyama et al. (2024)
Element	Slope	Intercept	overlap	overlap	Accuracy	Accuracy	Element	Slope	Intercept	overlap	overlap	Accuracy	Accuracy
	a	b	element	coefficient	(wt %)	(wt %)		a	b	element	coefficient	(ppm)	(ppm)
SiO ₂	0.23454	0.47981	-	-	0.55	0.59	V	1303.5288	-100.4135	-	-	8	23
TiO ₂	0.39274	-0.00272	-	-	0.02	0.02	Cr	867.3462	0.3261	-	-	1	18
Al ₂ O ₃	0.17255	-0.02020	-	-	0.15	0.17	Co	387.3703	10.8783	-	-	7	7
Fe ₂ O ₃	0.06826	0.00527	-	-	0.05	0.06	Ni	260.3287	-20.0490	-	-	3	3
MnO	0.08947	-0.00047	-	-	0.00	0.00	Cu	246.4730	-35.5961	-	-	5	6
MgO	0.16801	-0.07494	-	-	0.15	0.15	Zn	161.8230	-8.4398	-	-	8	3
CaO	0.48001	-0.01006	-	-	0.05	0.05	Rb	58.0925	-3.4502	-	-	2	2
Na ₂ O	0.37993	0.08615	-	-	0.05	0.05	Y	21.4310	8.8613	-	-	4	8
K ₂ O	0.48884	0.00110	-	-	0.07	0.07	Sr	32.9024	2.0931	-	-	3	6
P ₂ O ₅	0.62407	0.00123	-	-	0.01	0.00	Zr	23.5335	-0.6912	-	-	3	9
							Nb	22.4132	2.6973	-	-	1	2
							Ba	8253.9789	-191.1970	-	-	2	58
							La	7276.4733	7.3912	-	-	2	3
							Nd	2304.0337	13.8367	-	-	3	4

表3 岩石標準試料 JB-1a を繰り返し測定した分析値

	This study						Higashiyama <i>et al.</i> (2024)	
	JB-1a			Average	RV	RSD	JB-1a	
	1	2	3				Average	RSD
SiO ₂ (wt.%)	52.92	52.60	52.93	52.82	52.41	0.29	52.70	0.22
TiO ₂	1.30	1.30	1.31	1.30	1.28	0.19	1.30	0.16
Al ₂ O ₃	14.58	14.48	14.55	14.54	14.45	0.30	14.49	0.29
Fe ₂ O ₃ *	9.07	9.03	9.05	9.05	9.05	0.17	9.04	0.21
MnO	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15	0.56	0.15	0.85
MgO	7.87	7.83	7.85	7.85	7.83	0.19	7.84	0.14
CaO	9.45	9.39	9.44	9.43	9.31	0.28	9.40	0.14
Na ₂ O	2.77	2.74	2.76	2.76	2.73	0.38	2.75	0.32
K ₂ O	1.41	1.40	1.42	1.41	1.40	0.36	1.41	0.07
P ₂ O ₅	0.26	0.25	0.25	0.26	0.26	0.85	0.26	0.00
Ba (ppm)	509	507	513	510	504	0.48	569	0.75
Co	37.4	37.8	37.4	37.5	38.6	0.48	34.2	0.90
Cr	387	386	393	388	392	0.77	382	0.53
Cu	57.0	57.3	62.0	58.8	56.7	3.93	55.5	1.11
La	38.0	41.6	38.6	39.4	37.6	4.04	39.8	3.26
Nb	23.7	24.7	24.3	24.2	26.9	1.57	24.2	1.47
Nd	23.9	23.1	23.4	23.5	26.0	1.39	19.5	4.47
Ni	143	137	142	141	139	1.68	139	2.27
Rb	38	38	37	38	39.2	0.69	38	0.96
Sr	444	443	447	445	442	0.36	454	0.16
V	207	208	207	207	205	0.12	253	0.48
Y	23.8	23.7	23.5	23.6	24.0	0.46	17.5	8.77
Zn	82.1	80.7	81.3	81.4	82.1	0.67	82.4	0.79
Zr	147	148	149	148	144	0.60	152	0.77

RV=Recommended values, RSD=Relative Standard Deviations(%)

ており、全体の傾向から外れているものを取り除くことでより高い相関係数が得られるようライン調整を行った。その際、チェック試料(JB-1a や未知試料)の分析によって推奨値との比較を行った。表2に作成した検量線の傾斜と切片の値を示す。

3. 結果及び考察

作成した検量線を評価する方法として、各元素の相関係数と正確度に注目した。まず相関係数については、主成分では0.99以上で、微量元素のCoで0.98、その他元素で0.99以上であった。正確度は以下の式にて求めた。

$$a = [\sum (C_m - C_r)^2 / (n - 2)]^{1/2}$$

この計算式において、aは正確度(accuracy)、C_mは測定濃度、C_rは推奨値(単位はwt.%またはppm)、nはサンプル数である。正確度については、主成分元素で0.55

wt.%以下、微量元素の内、V、Co、Znで7-8 ppmであり、その他の微量元素は1-5 ppmと全ての元素で概ね良い結果であった(表2)。

岩石標準試料のJB-1aの繰り返し測定を行った結果についてみると、微量元素の内、CuとLaはわずかに精密度が悪いが、その他の主成分・微量元素は、良好な精密度が得られている(表3)。相対標準偏差(RSD:平均値に対する標準偏差の%)は、主成分元素で1%程度以下であり、微量元素ではCuやLaを除くとほとんどが1%程度以下である。推奨値との相対的な違いをみると、ほとんどが数ppm以下で推奨値とほぼ一致している。

これらの本研究の結果について、東山ほか(2024)と比較する。まず正確度と比較すると、主成分・微量元素で全体的に前回報告よりも誤差が小さくなる傾向にあり、とくに微量元素ではZnとNdを除いて、正確度が大幅に改善している(表2)。

次に標準試料の繰り返し測定の再現する精密

度については、主成分・微量元素でほぼ同程度の結果となるが、微量元素で本研究の方がより推奨値に近づくとともに、Y や Nd などの測定で前回報告よりも良い結果が得られている(表3)。

以上のことから、重量比 1:5 のガラスビードを用いた測定における検量線の改良によって、主成分・微量元素について、より良好な正確度・精密度が得られることが分かった。今回、主成分・微量元素において検量線の濃度範囲において十分に実用的な測定が可能となり、併せて測定元素を絞ったことにより測定時間も大幅に短縮することができた。

文 献

- 1) 東山陽次,長井大輔,木須一正,浦郷寛康: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. 長崎県窯業技術センター研究報告(令和4年度), 70, 26-30 (2024).
- 2) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., Geostandards Newsletter, 19, 135-213 (1995).
- 3) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., Geostandards Newsletter, 23, 223-250 (1999).
- 4) De Jongh, W. K., X-Ray Spectrometry, 2, 151-158 (1973).

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る。共同研究の皆様に厚くお礼申し上げます。