

## 珪酸塩岩石主成分元素の螢光 X 線による全自動分析

小林英夫・渡辺暉夫・飯泉 滋

### A Full-automatic Analysis of Silicate Rocks by X-ray Fluorescence Method

Hideo KOBAYASHI, Teruo WATANABE and Shigeru IIZUMI

(Received September 5, 1981)

#### はじめに

周知のように、螢光 X 線分析装置 (XRF) を用いた無機物質の定量分析は迅速に大量の試料の処理ができ、しかも個人差によるデータのばらつきが湿式分析法にくらべはるかに小さくなる、等の優れた点がある。さらに最近は自動分析法も普及してきており、簡便さ迅速さの点でも一段と進歩している。わが国においても XRF 装置による定量分析については理論的ならびに技術的問題にふれた多くの論文が発表されている (服部, 1971, 大森, 1976; 後藤1976; 杉崎他1977; YAMAZAKI ET AL., 1980; 松本・浦辺, 1980)。したがって XRF に関わる全般的課題についてはそれらにゆずり、本論文においては1980年12月18日、島根大学に設置された XRF 装置による岩石の主成分10元素 (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) の全自動定量分析の問題に限定して報告する。

本装置は昭和55年度文部省科学研究費 (一般研究 A: 代表者・小林英夫, 課題番号542024) によって購入されたものである。

#### 装 置

購入された装置は日本電子社の JSX-60S7 で、設置条件は以下の通りである。

電源: 単相 100 V, 20 A と単相 200 V, 40 A, 他に送水装置用として三相 200 V, 10 A。

アースは接地抵抗  $10 \Omega$  以下。水圧  $2.5 \text{ kg/cm}^2$  以上, 流量  $3.5 \text{ l/min}$  以上の冷却水の給排水口を必要とし, 室温は  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ , 湿度65%以下, 床耐圧は  $500 \text{ kg/m}^2$  である。

このため, 新らしく内部改装された理学部 2 号館 1 階の 1 室を XRF 室として, 専用に改造を加え, 空調装置によって24時間温・湿度が制御されるようにした。本装置作動中は PR ガス (メタン10%, アルゴン90%) が  $50 \text{ cc/min}$  の割合で流出するので換気は不可欠であり, このため冷暖房効果が落ちることなく換気できる換気扇 (三菱電機, ロスナイ) を備えつけた。

JSX-60S7 に用いられている X 線管球はマクレット (MACHLETT) 社 OEG 75 型管球で端

窓型 Rh 管球である。最大負荷は 3.0 kw で Be 窓の厚みは  $127\mu$ 、ターゲット面からの取出し角は  $90^\circ$  である。すなわち、ターゲットは窓と向い合っており、ターゲットの冷却は管球内部を通して純水で行なわなければならない。このため特別の送水装置（循環式）が必要であり、この装置は水の純度の保持の他、水温の調整（約  $20^\circ\text{C}$ ）や流量の調整を行なう。水温調整のために冷却装置が作動中（夏季）は上部へ熱風を吹き出し騒音を伴う。そこで送水装置を XRF 装置に最も近い屋外に雨水を除けるための小屋がけをして設置した。土台は 200 kg に十分耐えるコンクリート製とし、その高さは XRF 室の床面と同じとした。しかし凝縮器へ  $35^\circ\text{C}$  以上の温風が流入すると運転が停止され、逆に  $-7^\circ\text{C}$  を越えるような場合には保温装置の限界を越え、純水器内部の水の凍結が起る。また XRF 装置と離れていると必要な水圧を確保できなくなる恐れがある。したがって、屋外へ送水装置を置くことはトラブルを起し易くする（現実には夏季と冬季に各一度、送水装置のトラブルを経験した）。送水装置は風通しの良い温度変化の大きくない隣接する部屋に本体とは別に設置されるのが望ましいであろう。この場合でも、厳寒の地にあつては送水装置は夜間も作動させておく必要がある（空調装置が動いていれば勿論この必要はない）。

JSX-60S7 に使われている Rh 管球は重元素にも軽元素にも有利で、W や Cr の管球の場合のように分析元素によって管球を交換する必要はない。すなわち連続 X 線の強度分布は W と Cr の管球の中間型を示し、しかも特性 X 線は短波長側と長波長側に K 線と L 線のピークがある。このためいろいろな波長の X 線を励起しやすくしている。また、Rh 管球の人力負荷は最大 3 kw（他は大きいものでも 2.4~2.7 kw とされている）で多くの電流を流せる。これは長波長側の連続 X 線の強度を高くする。軽元素の励起には長波長側の X 線が有効であるので本 Rh 管球は軽元素の励起に都合が良い。加えて、比例計数管のマイラー膜は  $1\mu$  であるので、F の定量分析も従来の機種にくらべればはるかに有利である。U や Th の分析には Mo 管球が特に良いとされるが Rh 管球によっても 10 ppm 前後の Th のピークは確実にしかも鮮明にとらえることができる。一方、Rh 管球では Cl, K, Ca の X 線強度が弱くなるが、K や Ca は一般に岩石中の主成分元素であつて、分析上何らの支障もないばかりか、K はもっとも安定した値の得られる元素である。Cl に関するデータは現在のところは得られていない。

JSX-60S7 はパーソナル・コンピュータ（YHP, 0815 A）とオン・ラインで結合されており、分析条件は指示カードから読み取られ、測定結果は検量線による補正を行なった後、重量パーセントとして直ちに打ち出される。測定開始後は特に故障のない限り、結果打ち出しまで全く人手を必要とせず最大 5 サンプルの未知試料の測定を自動的に行う。試料室は 6 ケ所のサンプル・ホルダーがあるが 1 ケ所は基準試料が入っており、分析値は既知である。したがって、残り 5 ケ所に未知試料がセットされる。

パーソナル・コンピュータの容量が増えていること等の改善がなされている点や加速電圧が最大 60 kv である点は別として、PR ガス圧の制御や分析装置内の温度調整その他は杉崎他（1977）によって述べられている JSX-100S の場合とほぼ同じである。

分光結晶の 1 つ EDDT は特に潮解性が著しく、たえず真空中で保存するように配慮すべきである。またシンチレーション・カウンター中の NaI 結晶も潮解するので分光結晶室を

真空にすることのみならず、本体周辺も高湿度をさげなければならない。このことが XRF 室を24時間空調装置で制御する理由の1つである。しかし、松江の梅雨時には湿度を基準以下にすることはむづかしいことがある。

### 試料作成

主成分元素の分析には未知試料（粉末）に融剤を加え、灼熱、熔融後にガラス試料を作り、平滑な一方の面に X 線を照射する。融剤を加えることによって、元素の X 線強度は弱くなるが、共存元素間の影響（いわゆるマトリックス効果）も少なくなり、ガラスであるため鉱物効果を取り除くこともできる。試料作成上の諸問題はすでに詳しく紹介・検討されている（服部，1971，大森，1976）。筆者等は彼らの方法に従って、未知試料 1 に対して融剤 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) 10 の割合（重量比）で混合し、ガラス円板を作ることにしている。混合試料は電気炉内で  $1150^\circ\text{C}$ \* 前後で約10分間放置、熔融する。試料が完全に熔融した後、均質になるように混合試料の入ったルツボを揺さぶってやるのが重要である。溶解温度を  $1300^\circ\text{C}$  位に上げ短時間で融かしてしまう方法もある。電気炉内の温度が  $1100^\circ\text{C}$  以下になると均質なガラスを作るのは一般にはかなりむづかしくなる。なお約10分間という熔融時間は酸性岩には適当でない。というのは10分間では完全に熔融しないことがあるからである。

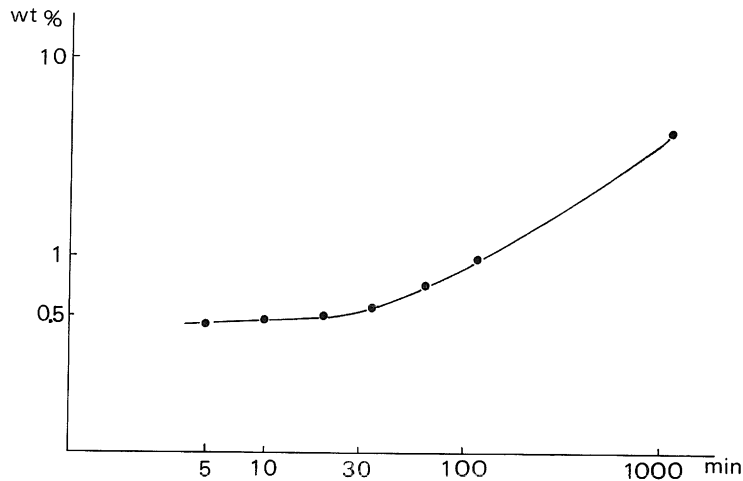
ガラス試料作りはガス・バーナーを使って行うことも可能であるので、ガラス試料作り専用のビード・サンプラーは必ずしも必要でないが、簡便さ、能率の点ではかなりの差がある。

融剤はメルク (MERK) 社の蛍光 X 線専用の  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  で同一製造番号のものを使用している。この融剤の短時間の灼熱減量（主として  $\text{H}_2\text{O}$  による減量）は通常のデシケーター内での管理で、ほぼ 0.5% 前後と一定している。このため、融剤中の  $\text{H}_2\text{O}$  等の含有量は秤量にあたって無視しても、大きな分析上のエラーはないと考えている。ちなみに、 $\text{H}_2\text{O}$  等の含有量 0.5% 前後という値は、一般に市販されている他社製品の  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の  $\text{H}_2\text{O}$  等の含有量に比べはるかに低い。厳密に言えば、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  中の灼熱減量は試料作成時毎に測定し、使用量を調整すべきものである。

第 1 図には  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (メルク社) の重量灼熱減量曲線が示されている。  $1150^\circ\text{C}$  の温度下では 1 分以内に 0.45% の重量が減っているが、30 分以内では、その重量には変化がない。30 分を過ぎてから再び重量が減少し出すのは融剤の一部が蒸発し出すためと思われる。したがって、ガラス試料作りは炉内で 30 分以内に処理をすれば、粉末未知試料と融剤との混合比には変化がないと考えて差し支えない。

未知試料中の  $\text{H}_2\text{O}$  量に関して、服部 (1971) は 2% 前後の含有量であれば、分析結果に重大な影響がないであろうという趣旨のことをのべている。したがって、多少の  $\text{H}_2\text{O}$  含有量については前処理をせず、そのまま秤量し、別に測定した灼熱減量の 100 分率の酸化物の重量パーセントに加え合計としている。 $\text{H}_2\text{O}$  含有量の多い岩石（筆者等の経験では 6% を越えるもの）ではこの取扱いは明らかに不適當である。目下、どの程度の  $\text{H}_2\text{O}$  含有量まで、

\* 室温による影響があり、電気炉内温度は多少変化する。温度の測定は炉内の熱電対の近くで行なった。測定者は物理学教室の竹内潤博士。



第1図 1150°CにおけるLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(メルク社, 蛍光X線分析用)の灼熱減量曲線

筆者等のやっているH<sub>2</sub>Oの取扱いが実用上問題がないかどうか検討中であり, 無水処理した場合との比較については別に後日報告する機会を持ちたい。

ガラス円板作りに使うルツボはガラスが割れやすいように白金95%, 金5%より成る成型用の底の厚いものであるが, 混合試料を直接この成型用ルツボに入れても良いし, 別のルツボを使って溶融し移し換えるという方法をとっても良い。

鉄は全鉄としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の状態では測定されるので酸化剤を少量加えておいた方が良い。また脱泡のためにLiBrを微量加えることもあるが, BrのK<sub>α</sub>線とSrのK<sub>α</sub>線のピークが重なってしまい, ガラス円板を使ってSrの含有量の見積りをしようとするばあいには不都合である。

#### 分析条件と分析手順

各分析元素の分析条件は第1表に示す通りである。この条件は2進法表示のプログラムカードの中に記録されており, コンピュータはその指示を読み取って定量分析を遂行する。バック・グラウンドの測定は, 一般に分析する未知試料と基準試料とに著しい組成上の違いはないので, いくつかの元素についてはその測定を省略してしまっても分析精度にはほとんど影響を与えない場合がある。このため迅速に分析するため, 一般にバック・グラウンド測定を省略する元素が若干存在する。またMnのK<sub>α</sub>線はCrのK<sub>β</sub>線と近接しているため“3S”のスリットではピークの分離が完全とはいえず, バック・グラウンドの測定が不正確となる。Mn量は微量であることが多い通常の岩石ではこの不正確さは重大な影響を与える。このためX線強度はやや犠牲になるが“1S”のスリットを使用している。

花崗岩質や安山岩質組成の岩石の10元素同時分析には基準試料として飯泉によって採集された花崗閃緑岩(サンプル番号1802)に少量のMnO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を加えた粉末から作成したガラス試料を使用している。この基準試料はMgOが2.00%であって, 玄武岩等の分析に

表1 分析元素一覧及び分析条件

ELEMENT	LINE	ANGLE	CRYSTAL	DETECTOR	SLIT	MEASURING TIME
Si	K <sub>α</sub>	108.42	EDDT	PC	3S	30 (sec.)
Ti	K <sub>α</sub>	86.18	LiF	SC	3S	30
	BG	85.00	LiF	SC	3S	20
Al	K <sub>α</sub>	143.03	EDDT	PC	3S	30
Fe	K <sub>α</sub>	57.52	LiF	SC	3S	20
Mn	K <sub>α</sub>	62.99	LiF	SC	1S	30
	BG	64.50	LiF	SC	1S	20
Mg	K <sub>α</sub>	45.29	TAP	PC	3S	80
	BG	44.50	TAP	PC	3S	30
	BG	46.80	TAP	PC	3S	30
Ca	K <sub>α</sub>	113.08	LiF	PC	3S	20
	BG	116.00	LiF	PC	3S	10
Na	K <sub>α</sub>	55.22	TAP	PC	3S	60
	BG	56.50	TAP	PC	3S	40
K	K <sub>α</sub>	136.66	LiF	PC	3S	20
	BG	138.40	LiF	PC	3S	10
P	K <sub>α</sub>	141.16	Ge	PC	3S	40
	BG	145.00	Ge	PC	3S	20

ACCELERATING VOLTAGE: 50 kv, CURRENT: 40 mA, BG: BACK GROUND  
Absorber is sometimes used for Fe analysis.

は不適當であるので、MgOにはJB-1(MgO=7.74%含有, ANDO ET AL, 1974)を基準試料としている。Na<sub>2</sub>Oは10元素中最も軽い元素(Na)を測定すること、またNa<sub>2</sub>O量は岩石学的に重要な意味をもっていることを考慮して別に基準試料としてアメリカ地質調査所の標準試料STM-1(Na<sub>2</sub>O=8.97%, FLANAGAN, 1976)を使っている。チャートや超塩基性岩の分析には別の基準試料と検量線が必要であろう。

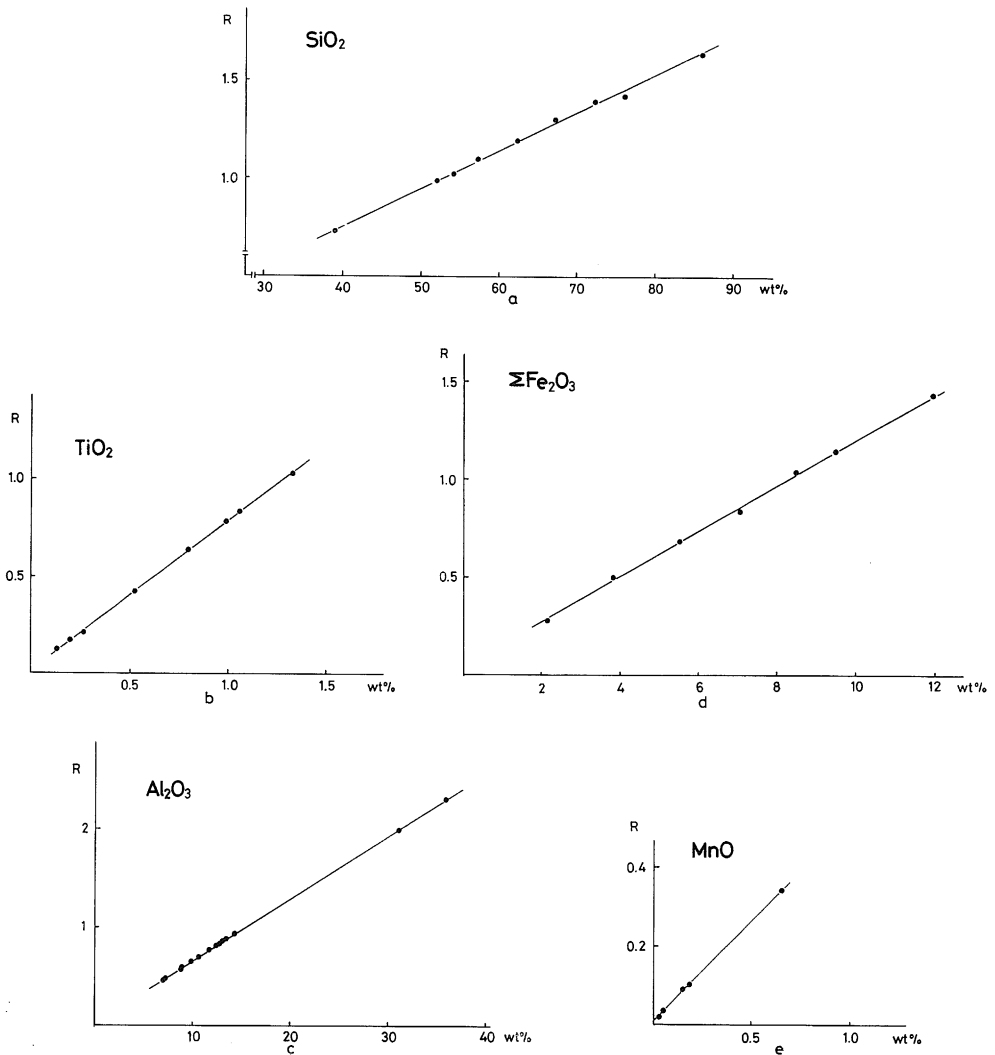
ガラス試料を試料ホルダーにセットする場合に銅のマスクを使っている。このため当然CuのK<sub>α</sub>線が発生する。これはPのK<sub>α</sub>線と重なってしまうので銅のマスクを使う限り、Pの含有量は大凡の傾向しか求められない。正確に測定するためには試料交換を行いAlマスクに交換して測定する。

検量線のデータは現在10元素同時分析用としてNo.1のファイルに、Na<sub>2</sub>OとMgOはNo.2のファイルに入れられている。No.5ファイルにPの検量線が貯えられている。

1サンプル10元素の分析時間は約2時間である。XRF装置による分析は定量用プログラム内蔵のカートリッジをセットしたパーソナル・コンピュータとの対話方式で進められる。コンピュータからの質問に応じて、日附、検量線の入っているファイルの番号、サンプル数、くり返し測定の回数(2~3回がふつう)を入力した後、コントローラーのSTARTボタンを押すことによって分析は開始される。

測定中に X線強度の大きな変化があれば、 $\Sigma$  値として打ち出される。例えば、稀に偶発性のノイズが発生すると、サンプル・ホルダーがプログラムカードの指示と違って早目に送られてしまうことがある。この場合プログラムカードの指示では同一サンプルであるのに別のサンプルを測定するので、測定された X線強度が著しく違うということになる。このような時には大きな  $\Sigma$  値が打ち出され、エラー・メッセージ代りになる。

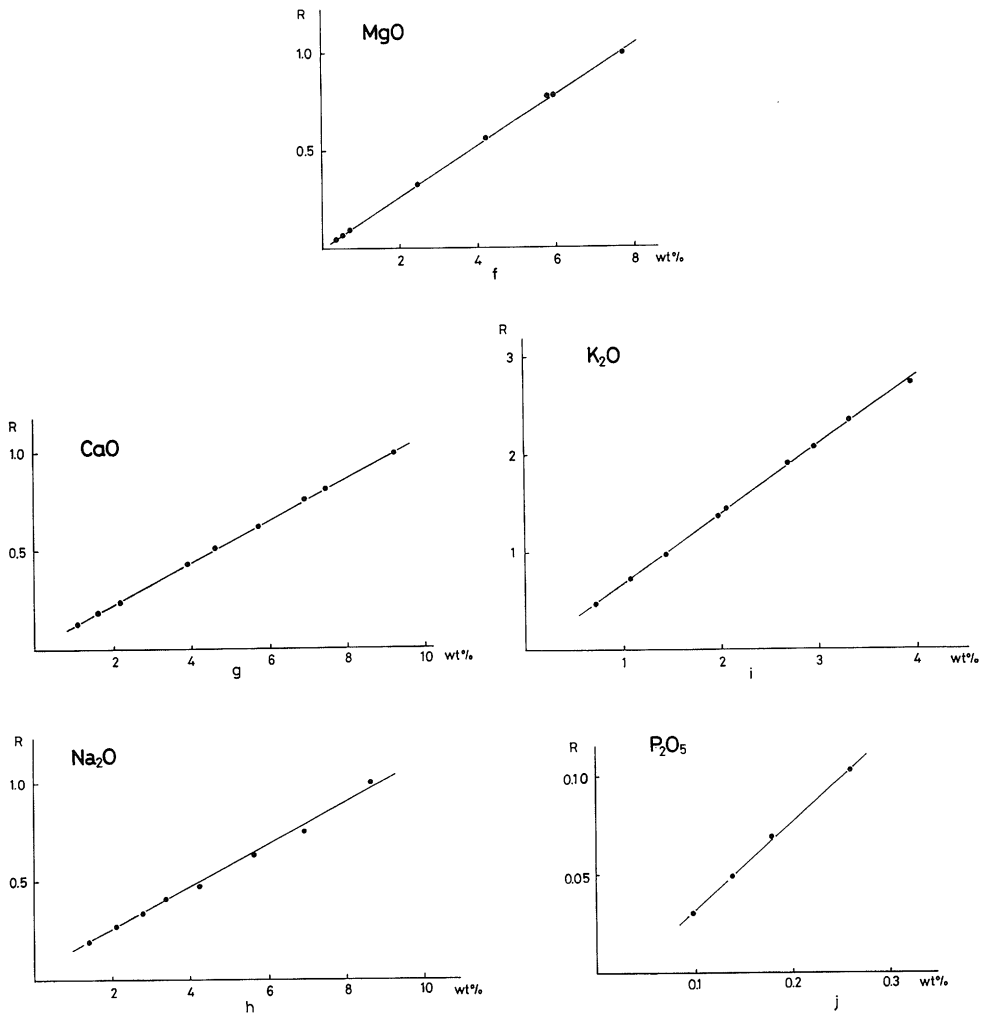
なお、波高分析器のチャンネル・センターの位置に変動がないかどうか、時折検討することも正確な分析を行う上で重要である。



第2図 検量線図。縦軸 (R) は基準試料に対する

補正計算

各元素について、分析値が既知である試料を用い、基準試料に対するX線強度比を縦軸に、既知の元素の酸化物の重量パーセントを横軸にとり、検量線を作成する(第2図 a, b, ... j.)。検量線作成に用いられた試料は JB-1, JG-1 及びこれらに  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の試薬を混合したもの、及びアメリカ地質調査所の標準試料と個人より寄贈していただいたサンプルである。検量線は現在分析頻度の高い岩石の組成に都合のよいように作られている。たとえば、 $\text{MnO}$  は0.6% 以下の場合に正確に測定できるように調整した検量線を作っているが、この



X線強度. 横軸は既知の重量パーセント(酸化物)

検量線は高い Mn 量のサンプル (加納輝石を含むような岩石) に対しては不適當であって、これには別の検量線を用意している。さらに SiO<sub>2</sub> の検量線はそれが80%を越えるようなサンプルでも利用できるかどうかという保証はない。しかし、現在使っている検量線はこれまで報告されているものに較べて、決して悪いものではなく、よい直線性を示しているので、筆者等は全て、この直線による検量線の補正 (P-mode と呼ぶ) を行っている。杉崎他 (1977) によれば鉄にはマトリックス補正を加味しているとのことであるが、現在の所、私達は特にその必要性を感じていない。勿論鉄に限らず、マトリックス補正を加えるとデータが良くなる例があり、いつも少な目に出る JB-1 の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はいくつかの元素のマトリックス補正を考慮すると、データは極めて良くなる。しかし、この補正は JB-1 の組成に類似する岩石でしか有効ではない。このため一般的には全元素とも P-mode による補正で十分であると考えて処理をしている。

### 分析結果

分析値が既知である試料を筆者等が分析した結果と既知のデータとの比較を表1に示す。測定は1981年2月から7月に行われており、この間基準試料は同じものを使用した。

これらの結果は、H<sub>2</sub>O 含有量の処理や、Na<sub>2</sub>O の再現性の問題、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の変動その他若干の補正計算上の問題を残しているものの、十分実用に耐えうるデータがでていることを示すと思われる。試料によっては既知データと若干の差が出ているものもあるが、同一サンプルでも XRF による分析には多少の違いは出ている (FLANAGAN, 1976) ので、一応実用に耐えるものと思われる。現実には同一測定日でもデータに変動があるので、比較的高い頻度で既知試料を測定し、良いデータが出ているか否かを確認しながら分析を進めた方がよい。

表2 分析結果

	G-1		QLO-1		JB-1	
	r.v.		r.v.		r.v.	
SiO <sub>2</sub>	72.64	72.68	65.94	65.92	52.18	52.42
TiO <sub>2</sub>	0.26	0.26	0.61	0.65	1.34	1.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.04	14.32	16.35	16.49	14.53	14.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.94	1.96	4.39	4.58	8.96	8.98
MnO	0.03	0.03	0.10	0.09	0.15	0.16
MgO	0.38	0.39	1.03	1.03	7.74	7.75
CaO	1.39	1.27	3.21	3.20	9.24	9.28
Na <sub>2</sub> O	3.32	3.42	4.25	4.17	2.80	2.75
K <sub>2</sub> O	5.48	5.44	3.61	3.64	1.44	1.44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.10	0.26	0.27	0.26	0.27
	Flanagan (1973)		Flanagan (1976)		Ando et al. (1973)	

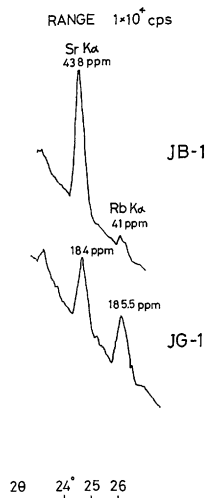
r.v.: recommended values

分析値は G-1 (5回), QLO-1 (3回) JB-1 (7回) の平均値 (測定は2月から7月に行なった)

Na<sub>2</sub>O はいくつかの検量線で求めたものの平均

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は Al マスクを使った時のみのデータ





第3図 ガラス円板試料による Rb, Sr の  $K_{\alpha}$  線のピークの一例

また第3図にはガラス円板試料によって、どのような Rb や Sr のピークが得られるかを示した。図から判断されるように、バック・グラウンドの正確な測定はやや困難になることが考えられ、またピークの強度も11倍希釈のガラス試料なので、かなり弱くなっているため、定量分析が可能かどうか問題であるが、 $1 \times 10^4$  cps というレンジで図のようなシャープなピークが見られるので半定量分析には全く問題はないし、レンジを変えることによってより正確な測定は可能である。今後、どの程度の精度が得られるかを、希釈しない粉末試料と比較する予定である。

検量線は同一のものを長期にわたって使用することが可能であるが、湿度の高い松江で、分光結晶やガラス試料を完全に良い条件下で保存しておくことはむずかしく、この点で問題が生じてこないかどうか今後注意深く観察する必要があると思われる。

## ま と め

JSX-60S7 による全自動定量分析法の概要を紹介し、得られた分析結果を示し、それが十分実用に耐えうる精度のものであろうことを示した。また分析上の留意点・問題点を筆者等の経験に基きまとめて記述した。本装置では10元素5サンプルの分析に2時間余しか費さない。H<sub>2</sub>O の取扱いや Rb・Sr のガラス試料を用いた半定量の問題など今後取組むべき問題についてもふれた。全自動分析であるため、分析開始後はほとんど人手を離れるので、分析に対する負担は時間的要素ばかりでなく、様々な面で大幅に軽減されている。

## 謝 辞

本研究に使用した試料は次の方々の御援助・御協力を得たものであり、記して感謝の意を

表する。地質調査所地球化学課，同所服部仁博士，北海道大学宮下純夫博士，同河内晋平博士，同勝井義雄教授。また名古屋大学杉崎隆一助教授，地質調査所服部仁博士には蛍光 X 線分析装置使用上の問題で有益な御助言をいただいた。ここに厚く御礼を申し上げる。

## 文 献

- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E., 1974: 1974 Compilation of Data on the GSJ Geochemical Reference Samples JG-1 Granodiorite and JB-1 Basalt. *Geoch. Jour.*, **8**, 175-192.
- FLANAGAN, F. J., 1973: 1972 Values for International Reference Samples. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **37**, 1189-1200.
- FLANAGAN, F. J., 1976: Descriptions and Analyses of Eight New USGS Rock Standards. Geological Survey Professional Paper, 840, 192p.
- 後藤隼次, 1976: けい光 X 線によるけい酸塩岩石の主成分の自動分析. *地調月報*, **27**, 595-611.
- 服部 仁, 1971: 蛍光 X 線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調製法. *地調月報*, **22**, 103-106.
- 松本 良・浦辺徹郎, 1980: ガラス円板試料による珪酸塩岩石中の主要成分の自動蛍光 X 線分析. *岩 鉱*, **75**, 272-278.
- 大森貞子, 1976: 岩石および鉱物中の主成分のけい光 X 線分析法—第 2 報 ガラス円板を使用した検量線法による定量分析—. *地調月報*, **27**, 425-442.
- 大森貞子・大森江い, 1976: 岩石および鉱物中の主成分のけい光 X 線分析法—第 1 報 ガラス円板の作成について—. *地調月報*, **27**, 95-211.
- 杉崎隆一・下村孝行・安藤和人, 1977: 蛍光 X 線による珪酸塩岩石の主成分元素の自動分析. *地質雑*, **83**, 725-733.
- YAMAZAKI, S., KATAYAMA, M. and SASAKI, T., 1980: Total Analysis of Major Constituents in Soils by X-ray Emission Spectrometry with A Glass Beads Technique. *Soil. Sci. Plant Nutr.*, **26**, 25-36.