

## ガラス円板を使った珪酸塩岩石中の微量元素の 蛍光X線分析装置 (Rh管球) による定量分析

市川博之\*・酒井利啓\*\*・渡辺暉夫\*\*\*・飯泉 滋\*\*\*

Quantitative Analysis of Seven Trace Elements in Silicate  
Rocks using Fused Disk-Samples by X-ray  
Fluorescence Method (Rh-tube)

Hiroyuki ICHIKAWA, Toshihiro SAKAI,  
Teruo WATANABE and Shigeru IIZUMI

### Abstract

Quantitative analysis of some trace elements, Zr, Y, Sr, Rb, Ni, Cr, and V by X-ray fluorescence method (Rh-tube) has been examined for fused disk-samples which have been used for major elements analyses. Fused disks were prepared from mixtures of powdered rock-samples (0.7g) and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (3.5g). Correction values by mass absorption coefficients are calculated from data of direct analyses for major elements. This correction is the most important merit of this analytical procedure. As a Rh-tube can generate strong  $K\alpha$  lines of Zr, Sr, Rb, and Y, fused disks are convenient for both major and trace elements analyses. Standard samples are made from mixture of pure oxide powder and three kinds of standard samples, i. e., felsic, intermediate, and mafic are prepared for the trace elements analysis.

The results are fairly good, especially for Sr and Rb. Comparative data between our results and recommended values for standard samples of Geological Survey of Japan and U. S. Geological Survey are listed in Table 3.

### 1. はじめに

蛍光X線分析法による多種類の微量元素の定量分析はすでに TERASHIMA (1977), 杉崎ほか (1981) など で公表され, 確立された分析法である。

微量元素の蛍光X線分析では, 測定試料自体がどの程度二次X線を吸収するかを考慮にいれた質量吸収係数による補正計算がなされる。質量吸収係数の求め方には, 試料自体の直接測定 (池田・坂野, 1972) や散乱線

やバックグラウンド強度による方法 (TERASHIMA, 1977: 杉崎ほか, 1981: 中田, 1985) がある。微量元素の定量では濃度が低く二次X線強度が弱い希釈法は一般に用いられず, 測定試料はバインダーを加えた上で岩石粉末を加圧成型してペレットにする方法がとられてきた (服部・柴田, 1969: TERASHIMA, 1977: 杉崎ほか, 1981 など)。この場合にはマトリックス効果による補正を必要とする。しかし, ガラス円板でも5倍希釈なら定量に十分な二次X線強度が得られることを中田 (1985) は示した。そこで中田 (1985) と比較検討するため, ガラス円板による微量元素の定量を行った。

この研究では, 主成分分析をすでに行なっているガラス円板試料を用いるので, 主成分組成と添加する融

\* ㈱エイエスシビルコンサルタント (昭和60年 島根大学理学部地質学科卒業)

\*\* ㈱日本工管 (昭和62年 島根大学大学院理学研究科地質学専攻修了)

\*\*\* 島根大学理学部地質学教室

剤の量とから計算により質量吸収係数を求め、補正計算を行なうという方法をとる。また、X線管球はRhを使っている。Rh管球では短波長側の元素、つまりZr, Sr, Rb, Yなどは強いX線強度が得られるので、バックグラウンドの補正を丁寧に行えば、良い結果が得られるという利点がある。今回は通常珪酸塩岩石中に10 ppm以上含まれる元素のうち10種類の微量元素(Zr, Y, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, Cr, V, Ba)について検討した。Zn, Cu, Baについては更に検討が必要であるが、Zr, Y, Sr, Rb, Ni, Cr, Vについては良好な結果が得られたのでその分析方法について報告する。

スタンダード試料は地質調査所服部仁博士のほか、北海道大学勝井義雄教授、新潟大学宮下純夫博士の御協力によって入手したものである。記して謝意を表する。

なお、島根大学小林英夫名誉教授には在職中ビードサンプラーの寄贈にあたり尽力していただいた。また、日頃お世話になっている地質学教室岩石学鉱物学講座の野沢保教授はこのたび退官される。以上の方々に感謝の意を表して本論をささげる。

## 2. 定量条件と測定用試料の作製

測定装置は日本電子社蛍光X線分析装置(JSX-60S7)であり、横河-Hewlett-Packard社製デスクトップコンピュータ(9815A)とオン・ラインでデータ処理を行っている。設置条件その他の詳細は小林ほか(1981)

に準ずるが、未知試料と融剤との比はNa<sub>2</sub>Oの精度を高めるため1対5にしている。X線管球は端窓型Rh管球、印加電圧、電流はそれぞれ40KV、40mAで、試料マスクはアルミニウム製のものを用いている。ただし同一社製(日本電子社製)のアルミニウム製マスクでも、Zn, Cu, Cr定量時にある1個のマスクを使うとバックグラウンドが乱れる例があった。分析にあたり、マスクの確認をする必要がある。

各分析元素の定量条件を第1表に示す。測定用試料は粉末岩石試料と融剤(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, メルク社製)とを1対5で混合し、東京科学社ビードサンプラー装置(NT-100M)により白金ルツボで溶融し、ガラス円板を作製する。このガラス円板で主成分分析を行なったのち、同一試料で微量元素分析を行なう。

### 分析試料の作製法

サンプルの採集量・粉碎方法は、岩石の種類や目的によって異なるので、必ずしも以下の通りではないことをあらかじめ断っておく。その要因としては例えば風化、変質、不均質さの程度(露頭オーダーの不均質性については特に注意)、構成鉱物の粒度などがあげられる。従って、何の分析値が必要なのかを良く考えて試料を作製すべきである。

#### 1. 粉碎法(比較的細粒なもの例)

- a. カッターで厚さ1~1.5cm程度のスライスを作る  
風化面、変質部、二次的なベインなどを取除く

第1表 分析装置の定量条件

Elements	Spectral line	$\theta$			Detector	Slit	Counting time(sec.)	Interfering line
		B. G. 1	Peak	B. G. 2				
Zr	K $\alpha$	21.94	22.59	23.24	SC	3 S	30	Sr-K $\beta$
Y	K $\alpha$	23.24	23.84	24.52	SC	3 S	30	Rb-K $\beta$
Sr	K $\alpha$	24.52	25.18	25.97	SC	3 S	30	
Rb	K $\alpha$	25.97	26.62	27.25	SC	3 S	30	Br-K $\beta$
Br	K $\alpha$	29.60	29.99	30.54	SC	3 S	30	
Zn	K $\alpha$	41.07	41.82	42.52	SC	3 S	30	
Cu	K $\alpha$	44.66	45.03	45.65	SC	3 S	30	
Ni	K $\alpha$	47.80	48.69	49.60	SC	3 S	30	
Cr	K $\alpha$	68.83	69.41	70.03	SC	3 S	40	V-K $\beta$
V	K $\alpha$	76.58	77.01	78.08	SC	3 S	40	Ti-K $\beta$
Ba	L $\alpha$	86.86	87.22	87.92	PC	1 S	40	Ti-K $\alpha$

X-ray tube : target Rh, Accelerating voltage : 40 Kv, current : 40 mA, Analyzing crystal : LIF (200), Al-Sample mask, Back ground counting time : 10 sec.

- b. グラインダー（80番）で表面をみがく  
風化面，変質部，二次的なベイン，カッターに由来する鉄粉などをとる。
- c. 超音波洗浄器で洗浄（10～15分）
- d. 乾燥後，アルコールで拭く  
以下，素手でサンプルをさわらない
- e. ジョークラッシャーでグラニューールサイズにする  
鉱物の粒度によりサイズは異なる
- f. 風化，変質しているものが見つければ取除く
- g. 四分法により縮分する
- h. ボールミルで細粉する  
（粗粒なものや斑晶のあるものは鉱物が抜けることがあるので，元の岩石と粉碎試料との組成が変わらないよう注意が必要）

2. ガラス円板の作製

- a. 粉碎試料 0.7g，四ほう酸リチウム 3.5g をめのう乳鉢で混合
- b. ビードサンプラーで溶融

3. 検量線用試料の作製

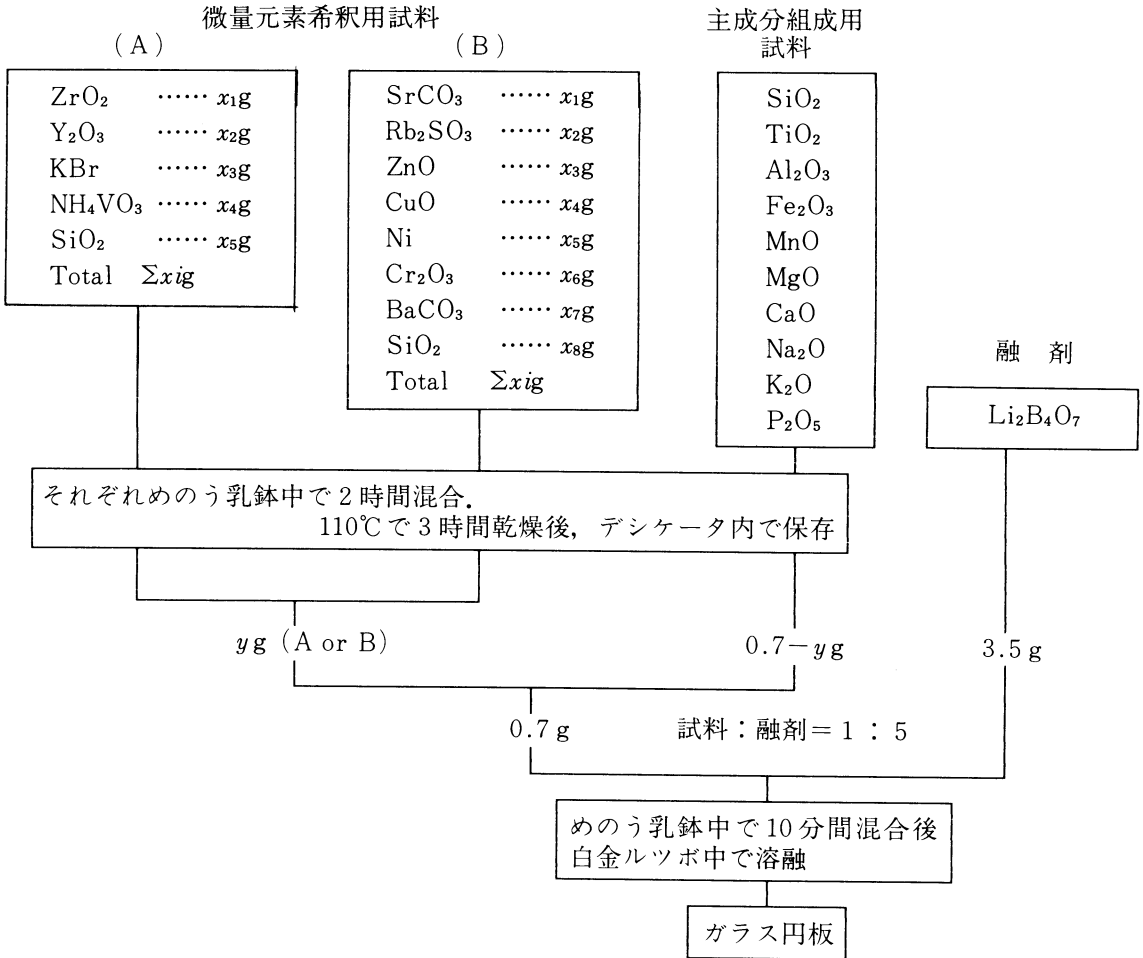
定量目的の微量元素を含む検量線用試料は純粋な化学薬品を混合して第1図の過程で作製した。微量元素用の化学薬品は  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $Rb_2SO_4$ ,  $KBr$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$ ,  $Ni$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NH_4VO_3$ ,  $BaCO_3$  を加熱処理した上で使用した。主成分組成も化学薬品の混合により苦鉄質，中間質，珪長質なものを用意し，これらに微量元素希釈用試料を添加していき，微量元素の濃度を変化させた。各化学薬品の加熱減量を第2表に示した。化学薬品混合後も加熱処理をしたうえで計りを行っているが，合成試料中の吸湿水量の影響や，炭酸塩を用いた場合に溶融中の二酸化炭素の気化の影響などの点については検討が必要と思われる。

微量元素定量時に4.(2)で後述するように干渉線除去を必要とする元素があるので，干渉線と被干渉線が重ならないように微量元素希釈用試料を2種に分けた。検量線用試料については干渉線除去の必要がない

第2表 化学薬品の加熱減量

試薬	製造元	加熱温度(℃)	加熱時間(分)	加熱減量(重量%)
$SiO_2$	K	約1,000	15	3.59
$Al_2O_3$	K	約1,000	15	0.34
$TiO_2$	K	約600	30	0.88
$Fe_2O_3$	K	約600	30	0.60
$MgO$	K	600	60	2.21
$CaCO_3$	N	210	60	0.25
$Na_2CO_3$	W	210	60	4.04
$K_2CO_3$	W	210	60	1.80
$10CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot H_2O$	N	110	120	2.87
$MnO_2$	W	110	30	2.98
$ZrO_2$	K	150	120	0.67
$Y_2O_3$	M	150	120	0.61
$SrCO_3$	K	150	120	0.43
$Rb_2SO_4$	M	150	120	0.17
$ZnO$	K	150	120	0.55
$CuO$	K	150	120	0.43
$Ni$	M	150	120	0.29
$Cr_2O_3$	N	150	120	1.01
$NH_4VO_3$	K	150	120	0.19
$BaCO_3$	K	150	120	0.27
$KBr$	Me	120	120	0.31

製造元 K：関東化学，N：半井化学，Me：メルク，W：和光純薬，M：三津和化学



第1図 化学薬品による検量線用試料の混合過程  
 ガラス円板中の微量元素（例：Sr）濃度は次の式で表わされる。

$$\frac{x \text{ SrCO}_3 \cdot F \cdot y \times 10^{-3}}{0.7 \cdot \sum x_i} \text{ (ppm), } (F = \frac{\text{Sr}}{\text{SrCO}_3})$$

ので、干渉線の見積り誤差もなくなる。また主成分組成に  $\text{CaCO}_3$  を用いるとその中に微量の Sr を含み、この見積りも必要である。しかし計算することはできるが、複雑となるため  $\text{CaCO}_3$  は使用しない方がよいようである。

基準試料の微量元素濃度が低いと測定誤差が増大し、実際の試料との X 線強度比の誤差も大きくなる（杉崎ほか, 1981）。従って基準試料の各微量元素含有量は、測定試料により苦鉄質用と珪長質用との 2 種に分け、それぞれ通常の岩石に含まれる量より多めに設定した。

また Zr と V については地質調査所の標準試料から、

Sr と Rb については地質調査所の標準試料および同位体希釈法で定量されている天然岩石試料からも検量線の作製を試みた。

#### 4. 補正計算

##### (1) 質量吸収係数

既述のように低濃度である微量元素の定量では、測定元素からの二次 X 線を試料自体がどの程度吸収するかを考慮にいたれた補正計算が行なわれる（池田・坂野, 1972；杉崎ほか, 1981；中田, 1985）。測定元素からの二次 X 線強度は、その元素の濃度に比例し質量吸収係

数に反比例する。濃度Pである微量元素の二次X線強度をI, 質量吸収係数を $\mu$ , 装置による定数をkとすると

$$I = k \cdot P / \mu$$

$$\therefore P = K \cdot \mu \cdot I \quad (K \text{は定数}) \quad \dots\dots(1)$$

となる。よって質量吸収係数で補正された二次X線強度 $\mu \cdot I$ は濃度Pと比例する。実際の測定では、基準試料との強度比 $R = I / I_{std}$ を用いるので(1)式は

$$P / P_{std} = \mu / \mu_{std} \cdot I / I_{std}$$

$$\therefore P = P_{std} \cdot \mu / \mu_{std} \cdot R \quad \dots\dots(2)$$

となる。よって実測値Rに $\mu / \mu_{std}$ による補正をほどこしたR'を用いて

$$P = P_{std} \cdot R' \quad \dots\dots(3)$$

より未知試料中の測定元素濃度Pが求められる。

質量吸収係数 $\mu$ は、ガラス円板を構成している各元素(主成分元素および融剤の13元素, Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Li, B, O)の濃度 $C_i$ とそれら元素の測定波長 $\lambda$ における質量吸収係数 $\mu_i(\lambda)$ との積の和から求められ、その式は

$$\mu(\lambda) = \sum C_i \cdot \mu_i(\lambda)$$

$$(\sum C_i = 1) \quad \dots\dots(4)$$

である。ガラス円板を構成する各主成分元素の質量吸収係数は波長の増加に伴い比例して増加するため、ガラス円板自体の主成分元素による質量吸収係数も波長とともに比例して増加する。しかしFeのK吸収端(1.743 Å), MnのK吸収端(1.896 Å), TiのK吸収端(2.497 Å)のそれぞれで不連続となる。よってFeのK吸収端よりも短波長側の元素(Zr, Y, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni)には0.6 Åにおける質量吸収係数を、MnとTiのK吸収端の間の元素(Cr)にはCr(0.280 Å)における質量吸収係数を、TiのK吸収端よりも長波長側の元素(V, Ba)にはV(2.504 Å)における質量吸収係数とを補正計算に用いた。

## (2) 干渉線の除去

定量目的の元素の測定線の中には、第1表の右側に示した他元素から干渉線の影響を受けるものがある。すなわちSr-K $\beta$ (0.783 Å)はZr-K $\alpha$ (0.786 Å)に、Rb-K $\beta$ (0.829 Å)はY-K $\alpha$ (0.829 Å)に、Br-K $\beta$ (0.933 Å)はRb-K $\alpha$ (0.926 Å)に、V-K $\beta$ (2.284 Å)はCr-K $\alpha$ (2.290 Å)に、Ti-K $\beta$ (2.514 Å)はV-K $\alpha$ (2.504 Å)に干渉する。また、Ti-K $\alpha$ (2.749 Å)はBa-L $\alpha$ (2.776 Å)のバックグラウンドに干渉を与え

る。

例えばZrの場合、X線のみかけ上の強度をI', 真のX線強度をIとすると

$$I_{Zr-K\alpha} = I'_{Zr-K\alpha} - I_{Sr-K\beta} \quad \dots\dots(5)$$

となる。ここで、 $I_{Sr-K\beta}$ はZr-K $\alpha$ 線測定位置におけるSr-K $\beta$ 線の強度である。

$I_{Sr-K\beta}$ は $I_{Sr-K\alpha}$ と相関関係があるので、Zrを含まない微量元素希釈用試料(第1図, B)から作ったガラス円板により $I_{Sr-K\beta}$ と $I_{Sr-K\alpha}$ との関係を最小二乗法により求めれば良い。その式は、

$$I_{Sr-K\beta} = a \cdot I_{Sr-K\alpha} + b$$

$$(a, b \text{は定数}) \quad \dots\dots(6)$$

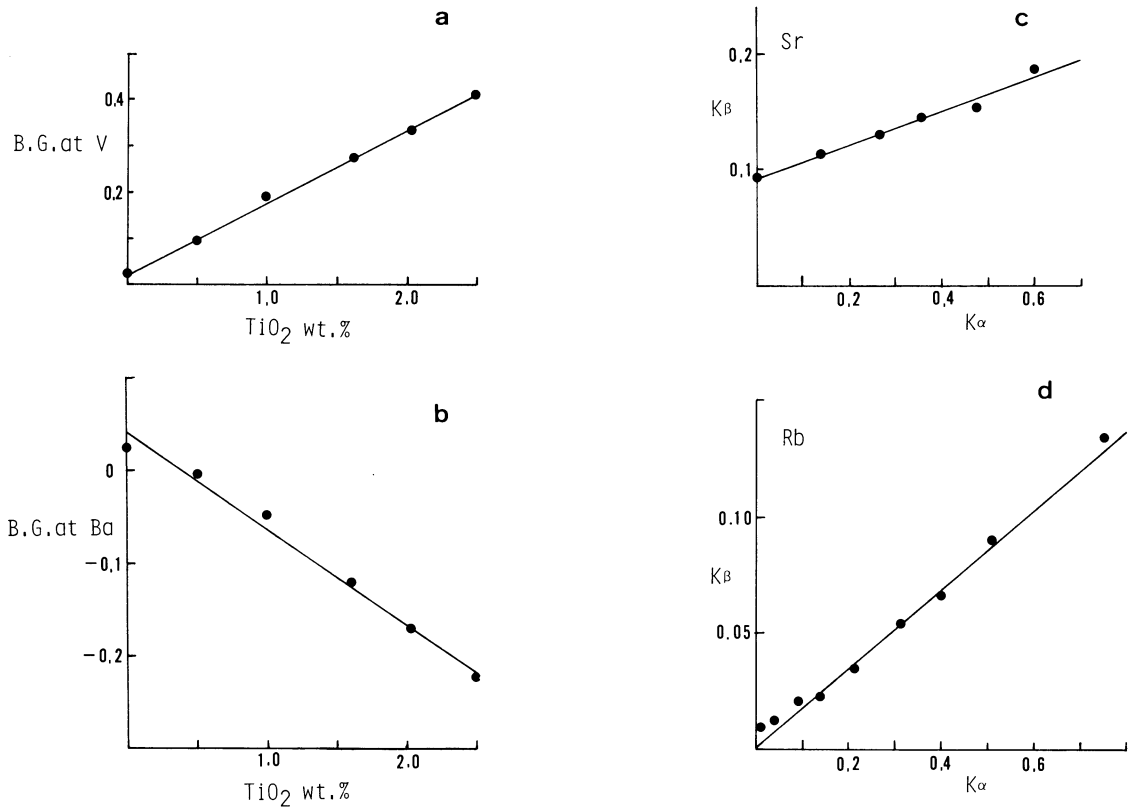
で表される。理論的には $I_{Sr-K\alpha} = 0$ の時 $I_{Sr-K\beta} = 0$ とならなければならないが、バックグラウンドの形状などにより定数項のある一次回帰式となる。K $\alpha$ 線強度とK $\beta$ 線強度の関係は、天然の岩石試料の含有量の範囲内で回帰直線を求めている。

Sr-K $\beta$ の見積りと同様に、Rb, Br, V, TiのK $\beta$ も見積れる。またBa-L $\alpha$ (2.776 Å)はTi-K $\alpha$ (2.749 Å)の高角側裾野に位置し、Ti-K $\alpha$ 強度が強いほどBa-Laのバックグラウンドはみかけ上低下する(第2図)。これはBa-Laのバックグラウンドを直線として計算するので、真のBa-Laのバックグラウンドより高くなってしまふ。つまりTi-K $\alpha$ 強度が強いほどBa-La位置におけるTi-K $\alpha$ の裾野が高く、かつ下に凸になる(中田, 1985)。

## 5. 検量線の作製

前述の方法によって作製した検量線用試料を用いて、質量吸収係数により補正を行ない第3図の検量線を求めた。ZrとVについては、地質調査所の標準試料からも検量線を求めた。Vについては両者が一致するが、Zrはややずれる。SrとRbについては、地質調査所の標準試料および同位体希釈法で定量されている天然岩石試料(IIZUMI *et al*, 1984)からも検量線を求めた。これらから同一の検量線が得られた。Y, Ni, Crについては、検量線用試料からきれいな検量線が得られた。Zn, Cu, Baについては、繰返し測定することにより検量線が得られた。

なおBr-K $\beta$ (0.933 Å)はRb-K $\alpha$ (0.926 Å)に干渉するが、天然岩石中のBrは低濃度なので、Br-K $\beta$ によるRb-K $\alpha$ への干渉は無視できる。V-K $\beta$ (2.284 Å)



第2図 a : Vのピーク部におけるTiO<sub>2</sub>のバックグラウンド  
 b : Baのピーク部におけるTiO<sub>2</sub>のバックグラウンド  
 c : SrのKαとKβの関係 d : RbのKαとKβの関係

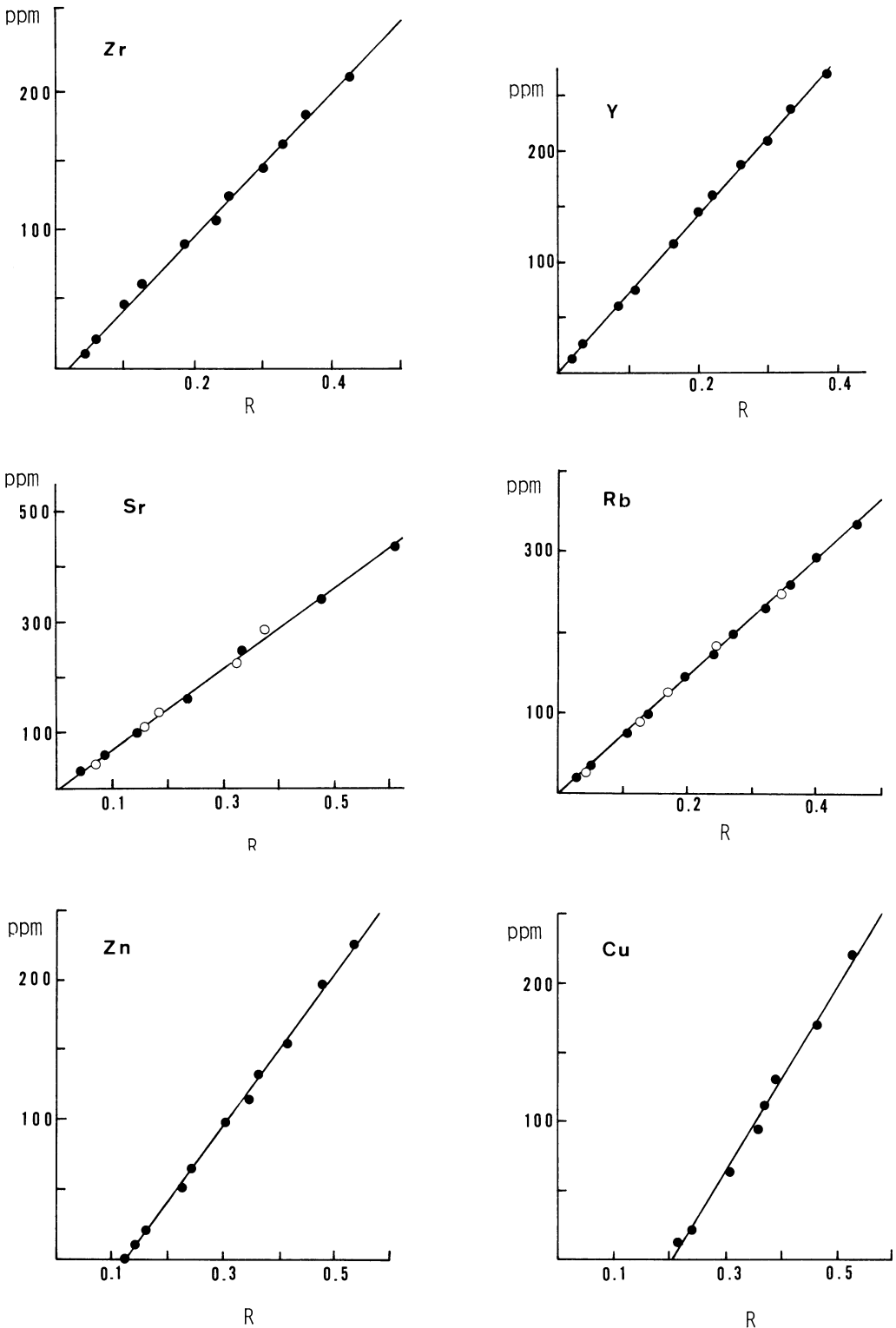
はCr-Kα(2.290 Å)に干渉するが、V-KβとCr-Kαとの間にTiのK吸収端(2.497 Å)が存在するためV-KβによるCr-Kαへの干渉も無視できる。従って、天然岩石によるRb, Crの検量線の作製、定量時には干渉線除去をほどこさなくても良好な結果を得ることができる。

## 6. 分析結果の検討

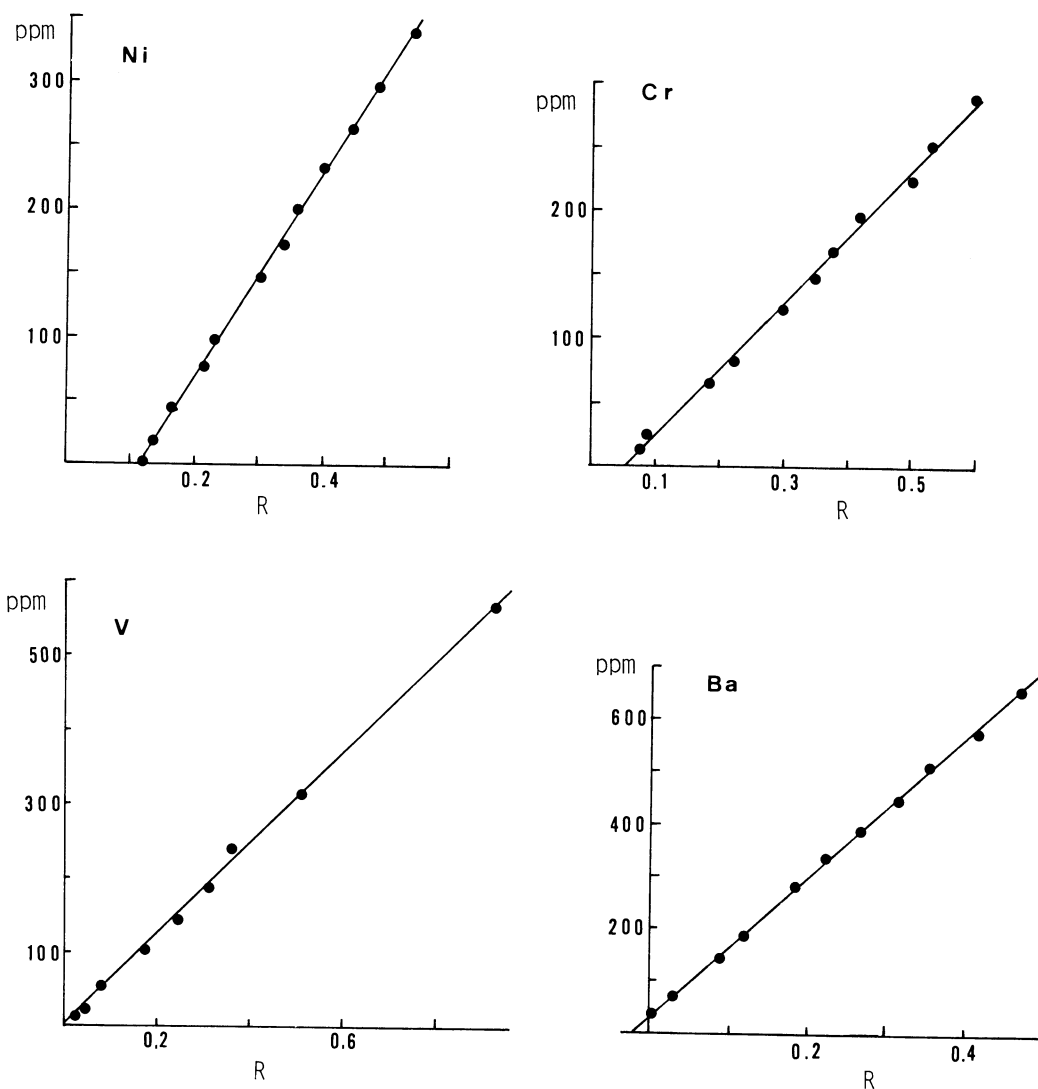
このようにして日本およびアメリカの標準岩石試料のZr, Y, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, Cr, Vを分析した結果が第3表である。誤差は2σで求めた。本法により得られた結果は、これまでに報告されている値と多くの場合良く一致している。特にSr, Rbはそれぞれ150 ppmと25 ppm以上で3%以下と良い。Zrは試料によりばらつくが、Cr, Niとともに50 ppm以上で、Vは100 ppm以上で、Yは20 ppm以上ではほぼ10%以下となる。Zn, Cuについては、平均値はほぼ推奨値に近いがばらつきが大きい。

中田(1985)の方法と比較しても、Rh管球を使用するため管球を交換する手間が省ける、臭化リチウムを使わないのでBr-Kαの影響を無視できるのでRbを精度よく求められる、質量吸収係数を主成分元素および融済の組成から計算するので補正が簡単である、などすぐれている点が多い。

Zn, Cu, Baについて検量線は求められたが、特にBaは一回ごとに得られる二次X線強度にばらつきが大きく、精度に問題がある。純粋な化学薬品から作製した検量線用試料については天然試料ほどばらつかない。ただし原因は不明であるが、検量線用試料もガラス円板を作製した直後はばらつく。なぜか繰返し測定していくうちにばらつきが収まってくる。天然試料では繰返し測定しても収まらない。これらの元素についてはボールミル使用など試料調整時の汚染やX線管球に由来するKα線の影響も考えられるが、今後の検討が必要である。



第3図 検量線図. 横軸(R)は基準試料に対するX線強度. 白丸は天然試料.



第3図-2

今回使用した測定装置では一度に5個の試料を分析でき、1つの元素に要する分析時間は約12分である。従って5個の試料につき7元素分析するのに約90分ですむ。しかも主成分元素を求めた試料をそのまま使用するので手間もかからない。検討課題はまだあるが、10 ppm以上天然岩石に含まれている可能性のある元素、例えばCo, Th, Mo, Nb, Ga, Pbなどは同様な手法により定量が可能である。

## 7. 結 論

主成分元素を分析したガラス円板を用いて Zr, Y,

Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, Cr, V, Baの定量分析をした。Zn, Cu, Baについては更に検討が必要であるが、他の7元素の測定誤差は、Srは150 ppm以上で、Rbは25 ppm以上でそれぞれ3%以下、Zr, Cr, Niは50 ppm以上で、Vは100 ppm以上で、Yは20 ppm以上でそれぞれほぼ10%以下と良好な結果が得られた。今回使用した測定装置では、7元素5個の試料を分析するのに要する時間は約90分である。

検討課題はまだ残るが、ガラス円板を使った蛍光X線分析法により、短時間で主成分元素とともに多種類の微量元素が、楽に同時定量できる。



第3表 標準試料の分析結果

	JG-1		JB-1		QLO-1	
	XRF	Ref. <sup>a</sup>	XRF	Ref. <sup>a</sup>	XRF	Ref. <sup>b</sup>
Zr	114	111	144	153	181	175.3
Y	28.2	30.8	24.3	25.5	28.1	32.2
Sr	183	184	438	435	331	329.3
Rb	182	181	40.5	41.2	68.6	67.8
Zn	39.8	41	86.8	84	57.2	44.5
Cu	9.3	1.5	48.2	56	34.0	30.8
Ni	5.1	6	139	139	6.8	9.2
Cr	53.7	53	403	405	8.6	9.98
V	25.7	24	193	211	61.9	52.5
Ba	448	462	473	490	1336	1391.7

	JB-2		JA-1		JR-1	
	XRF	Ref. <sup>a</sup>	XRF	Ref. <sup>a</sup>	XRF	Ref. <sup>a</sup>
Zr	54.1	50	85.2	90	97.5	101
Y	26.5	25	29.8	31	39.2	31
Sr	178	173	268	266	30.5	30
Rb	7.2	6.2	13.2	11.8	256	
Zn	109	106	89.3	88.3	27.7	28.8
Cu	231	230	38.8	41.7	--	11.9
Ni	16.3	14.6	--	11.9	--	0.6
Cr	41.3	28	6.2	6	--	2
V	548	540	90.0	103	13.0	
Ba	229	208	336	307	20.5	40

XRF; Average of this study (n=3), Ref.<sup>a</sup>; K. Govindaraju (1984), Ref.<sup>b</sup>; F. J. Flanagan (1976)

引用文献

Franagan, F. J. (1976) Descriptions and analyses of eight new USGS rock standards. Geol. Surv. Prof. Paper, 840, 192 p

Govindaraju, K (1984) Geostandards Newsletter, special Issue, P. 14.

IZUMI, S., MISHIMA, H., OKAMOTO, Y. and HONMA, H., 1984: A strontium isotope study on the Neu granitic pluton and its mafic inclusion, San'in zone, Southwest Japan. *Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, **79**, 89-100.

池田幸雄・坂野昇平, 1972: 蛍光X線による岩石の Rb と Sr の定量方法. 岩鉱誌, **67**, 262-266.

服部 仁・柴田 賢, 1969: 蛍光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量. 地調月報, **20**, 51-76.

小林英夫・渡辺暉夫・飯泉 滋, 1981: 珪酸塩岩石主成分元素の蛍光X線による全自動分析. 島根大理紀要, **15**, 115-124.

中田節也, 1985: ガラス円板を使った珪酸塩岩石中微量元素のけい光X線分析. 九大研報 (地質), **14**, 117-127.

杉崎隆一・木下 貴・下村孝行・安東和人, 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.

寺島 滋, 1976: けい光X線分析法による岩石中の塩素およびイオウの定量. 地調月報, **27**, 185-194.

TERASHIMA, S., 1977: X-ray Fluorescence Determination of Chromium, Gallium, Niobium, Lead, Rubidium, Strontium, Yttrium, Zinc and Zirconium in Rocks. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **28**, 393-399.