

技術報告

蛍光X線分析装置のための検量線の作成

金澤芳彦¹・角縁 進²・野村正弘¹

¹ 群馬県立自然史博物館：〒370-2345 群馬県富岡市上黒岩1674-1

² 佐賀大学：〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町1

キーワード：蛍光X線分析装置, 検量線, ガラスビード

はじめに

岩石試料の化学分析において、蛍光X線分析法は簡便性や迅速性等の点から広く用いられる方法である(永尾ほか, 1996; 白木ほか, 1996; 後藤ほか, 2002など)。当館においては、これまで蛍光X線分析装置(理学電機工業社製 RIX2100)を主に高校生や大学生の実習等で活用してきた。今回、本格的な岩石の組成分析利用に向けて検量線を作成し、SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅(以上wt%), Ba, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr(以上ppm)の22元素について定量分析が可能になったので、試料調整法等を含めた技術報告を行いたい。

検量線用試料

検量線の作成には、旧通産省工業技術院地質調査所(現産業技術総合研究所)で調整された標準岩石試料15試料(JA-2, JB-1b, JB-2, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JGb-2, JH-1, JP-1, JR-1, JR-2, JR-3, JSy-1)を使用した。岩石種を以下に示す。

JA-2: 安山岩, JB-1b・JB-2・JB-3: 玄武岩, JG-1a・JG-3: 花崗閃緑岩, JG-2: 花崗岩, JGb-1・JGb-2: はんれい岩, JH-1: 角閃石岩, JP-1: ダナイト, JR-1・JR-2・JR-3: 流紋岩, JSy-1: 閃長岩。

試料調整法

蛍光X線分析に用いるガラスビードの作成において、均質なガラスを作成することが最も重要である(角縁ほか, 1997)。特に石英を含む岩石では、完全に溶融したかどうか分析精度に大きく影響する。そのためには融剤を選ぶ必要がある。

そこで、融剤としてJohnson-Matthey社製Spectro flux 100Bを使用した。これは無水四ホウ酸リチウム(Li₂B₄O₇)

が20%、無水ホウ酸リチウム(LiBO₂)が80%からなっている。四ホウ酸リチウムとホウ酸リチウムを混合することで融点が下がり、均質なガラスを作成することができる。融剤は、使用前に電気炉において500℃で6時間ほど加熱して揮発成分を除去し、デシケータ中に保存した。

岩石粉末試料と融剤との希釈率は1:5もしくは1:2が用いられるが、今回は岩石粉末試料と融剤の割合が1:5のガラスビードを作成した。作成手順を以下に示す。

まず、薬包紙に岩石粉末試料を0.9gを正確に秤量する。次に、別の薬包紙で融剤4.5gを秤量し、さらに酸化剤として硝酸リチウム(LiNO₃)0.54gを加える。融剤と酸化剤を計り取った薬包紙に岩石粉末試料を加えて混合し、剥離剤としてヨウ化リチウム(LiI)を微量(ミクロスパーテルで3~4杯)加えて軽く混合した後、白金るつぼ(Pt95%, Au5%)に移す。秤量は、すべて小数第4位を誤差±9の範囲で行った。

試料の溶融には、理学電機工業株式会社製の卓上型高周波ビードサンプラー(3491A1型)を使用した。加熱条件は以下のとおりである。

仮焼時間: 120秒, 溶融時間: 420秒, 揺動開始時間: 120秒, 空冷時間: 120秒, 強制冷却時間: 180秒, 剥離剤投入待ち時間: 90秒, 揺動時間: 15秒, 揺動回転速度切替および揺動停止時間: 高速・1秒, 高周波出力ポリウム: 仮焼時: ADJUST 5.70・約800℃(るつぼが赤熱しない程度)・溶融時: 1200℃。

加熱終了直後、るつぼ挟みで白金るつぼを取り出し、手で揺動してるつぼ内壁の付着物を溶かしてから再度もどし冷却する。なお、冷却後にガラスビードが白金るつぼより剥離しない場合は、ヨウ化リチウムを少量加えて再度加熱する。今回のビード作成においては、どの試料もうまく剥離したため、この作業は行っていない。

使用前後の白金るつぼとビードサンプラー装置のるつぼ蓋は、塩酸(1:1)の中に一昼夜入れ、洗浄した。なお、白金るつぼの摩耗を防ぐために、塩酸洗浄で汚れが落ちないとき以外はるつぼ研磨機は使わない。

測定条件

主成分元素および微量成分元素の測定条件について、励起条件・光学系条件・PHA条件等の諸条件を表1に示す。管電圧、管電流は50kV、50mAである。主成分元素から微量元素までの22元素を連続して測定し、1試料についての測定時間は、約70分である。

ガラスビードをホルダーに装填する際には、ホルダーのビードと接する部分をエタノールでよく拭いた。

検量線作成

測定されたX線強度にはマトリックス補正を加えた。マトリックス補正係数は角縁ほか(1997)と同じde Jonghモデルを採用し、ベース元素を除いた元素で補正係数を計算した。補正係数の計算に際し、強熱減量・強熱増量も補正に加えた。Ba, Co, Cr, V, Y, Nb, Zrなどの重なり補正の必要な元素については重なり補正も行った。

作成された検量線を図1および図2に示す。検量線は、 $X = A \cdot I + B I + C$ で表され、正確度はACCと表示してある。正確度(σ)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 $l=2$, 2次式の場合 $l=3$)である。

各岩石標準試料の組成

今回作成された検量線から求めた各標準試料の組成(分析値)を表2に示す。また、岩石標準試料の標準値を表3に

示す。なお、標準値(推奨値)については、産業技術総合研究所のWebページ(<http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcomej.html>)から2002年8月8日にダウンロードし、本稿用に形式等を調整したものである。

本検量線の主成分元素の精確さについて、小出ほか(2000)の真度をもとに確認した。真度(δ)は、 $\delta = x / \mu$ で求めた。 x は得られた分析値で、 μ は標準値である。SiO₂は0.98255~1.01100 平均0.99953, TiO₂は0.85714~1.25000 平均1.01067, Al₂O₃は0.98824~1.06061 平均1.00432, Fe₂O₃は0.98729~1.30952 平均1.02312, MnOは0.83333~1.12500 平均0.99938, MgOは0.75000~1.01474 平均0.95146, CaOは0.86022~1.10909 平均0.99069, Na₂Oは0.95238~1.01990 平均0.99738, K₂Oは0.94697~1.04167 平均1.03195, P₂O₅は0.50000~1.08333 平均0.95513となった。

表2および表3と上述の真度より、標準分析試料の分析値は含有量の多い主成分元素については標準値とほぼ一致し、良好な結果を得ている。微量成分元素についても概ね標準値に近い結果であるが、主成分元素に比べるとばらつきがある。特に、Niは低含有量のものにおいて誤差が大きい傾向にある。

おわりに

今回、検量線を作成できたことで、本格的に岩石等の化学分析を行うことが可能になった。今後、県内の火成岩類の分析を行い、データを残していきたいと考える。

岩石標準試料は、旧通産省工業技術院地質調査所(現産業技術総合研究所)の今井 登氏にご恵与いただいた。測定結果報告に時間を要したことをお詫びするとともに、厚く御礼申し上げる。

表1 各元素の測定条件

Spectrum	Target	Primary filter	Slit	A.C.	counter	Peak(deg)/F.T.(sec)	B.G.1(deg)/F.T.(sec)	B.G.2(deg)/F.T.(sec)	PHA
Si-K α	Rh	OUT	Std.	PET	PC	109.060/40	106.500/20	110.000/20	100-300
Ti-K α	Rh	OUT	Std.	LIF1	SC	86.100/40	85.200/20	86.900/20	90-360
Al-K α	Rh	OUT	Std.	PET	PC	144.750/40	140.700/20	147.500/20	100-300
Fe-K α	Rh	OUT	Std.	LIF1	SC	57.500/20	56.000/10	59.000/10	80-400
Mu-K α	Rh	OUT	Std.	LIF1	SC	62.950/40	62.000/20	64.000/20	80-320
Mg- α	Rh	OUT	Std.	TAP	PC	45.150/40	43.000/20	47.500/20	100-300
Ca-K α	Rh	OUT	Std.	GE	PC	61.940/40	60.000/20	63.400/20	100-300
Na-K α	Rh	OUT	Std.	TAP	PC	55.100/60	53.000/30	56.70/30	100-300
K-K α	Rh	OUT	Std.	GE	PC	69.940/40	67.940/20	71.940/20	100-300
P-K α	Rh	OUT	Std.	GE	PC	141.050/40	139.600/20	143.200/20	140-300
Ba-L α	Rh	OUT	Std.	LIF1	SC	87.120/200	86.740/100	87.700/100	130-380
Co-K α	Rh	OUT	Fine.	LIF1	SC	52.740/200	53.240/200	—	100-300
Cr-K α	Rh	OUT	Std.	LIF1	SC	69.320/100	68.200/50	70.200/50	100-300
Cu-K α	Rh	OUT	Std.	LIF1	SC	45.000/100	44.660/50	45.420/50	100-300
Nb-K α	Rh	OUT	Fine.	LIF1	SC	21.360/100	20.960/50	21.800/50	100-300
Ni-K α	Rh	OUT	Std.	LIF1	SC	48.650/100	48.060/50	49.140/50	100-330
Rb-K α	Rh	OUT	Fine.	LIF1	SC	26.590/100	26.300/50	27.100/50	100-300
Sr-K α	Rh	OUT	Fine.	LIF1	SC	25.110/80	24.720/40	25.600/40	100-300
V-K α	Rh	OUT	Std.	LIF1	SC	76.900/200	75.900/100	78.000/100	100-300
Y-K α	Rh	OUT	Fine.	LIF1	SC	23.760/80	23.280/40	24.280/40	100-300
Zn-K α	Rh	OUT	Std.	LIF1	SC	41.780/100	40.980/50	42.220/50	100-300
Zr-K α	Rh	OUT	Fine.	LIF1	SC	22.490/60	22.110/30	22.900/30	100-300

引用文献

後藤晶子・堀江太郎・大場 司・藤巻宏和(2002): 珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広範囲の組成における主成分元素および微量元素のXRF低希釈率ガラスビード分析. 岩石鉱物科学, 31, 162-173.
 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一(1997): 低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量. 山口大学機器分析センター報告, 5, 16-25

小出良幸・山下浩之・川手新一・平田大二(2000): 蛍光X線分析装置による岩石主要元素の分析精度の検証. 神奈川県立博物館研究報告(自然科学), 29,107-125
 永尾隆志・角縁 進・白木敬一(1996): 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.
 白木敬一・大和田正明・永尾隆志・山田康治郎・河野久征(1996): 全自動蛍光X線分析装置 理学/RIX3000. 山口大学機器分析センター報告, 4, 7-19.

表2 標準岩石試判の分析値

	JA-2	JB-1b	JB-2	JB-3	JG-1a	JG-2	JG-3	JGb-1	JGb-2	JH-1	JP-1	JR-1	JR-2	JR-3	JSy-1
SiO ₂ (%)	56.37	51.31	53.44	51.12	72.28	76.95	67.23	43.42	46.66	48.30	42.19	75.10	75.49	71.49	60.68
TiO ₂	0.67	1.25	1.18	1.45	0.24	0.05	0.47	1.61	0.57	0.68	0	0.11	0.06	0.22	0.01
Al ₂ O ₃	15.48	14.24	14.78	17.35	14.16	12.48	15.49	17.43	23.48	5.66	0.70	12.77	12.63	11.76	23.78
Fe ₂ O ₃	6.29	8.91	14.31	11.82	1.99	1.01	3.68	15.13	6.74	10.26	8.28	0.90	0.77	4.66	0.11
MnO	0.11	0.15	0.22	0.18	0.06	0.02	0.07	0.19	0.13	0.19	0.12	0.10	0.11	0.08	0
MgO	7.77	8.26	4.54	5.10	0.67	0.03	1.78	7.78	6.17	16.76	44.62	0.12	0.03	0.04	0
CaO	6.34	9.53	9.81	9.77	2.11	0.66	3.77	11.84	14.2	15.04	0.61	0.68	0.50	0.08	0.23
Na ₂ O	3.06	2.58	2.01	2.70	3.37	3.55	4.03	1.22	0.92	0.71	0.02	4.10	4.05	4.73	10.68
K ₂ O	1.75	1.25	0.43	0.77	4.01	4.79	2.64	0.25	0.09	0.54	0.04	4.46	4.35	4.19	4.66
P ₂ O ₅	0.15	0.26	0.10	0.29	0.08	0.01	0.13	0.05	0.01	0.10	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
Total	97.99	97.74	100.82	100.55	98.97	99.55	99.29	98.92	98.97	98.24	96.59	98.36	98.00	97.27	100.16
Ba(ppm)	301	496	212	262	472	69	444	56	38	107	1	53	48	94	12
Co	28	41	39	36	4	3	12	63	24	53	118	1	<1	4	<1
Cr	452	443	28	64	15	6	22	56	118	606	2811	4	1	<1	6
Cu	30	56	230	189	6	0	6	90	13	7	6	4	4	2	2
Nb	8.6	26.5	2.7	4.4	11.2	13.8	5.5	3.7	2.3	6	0.7	15	16.6	501.5	1.2
Ni	145	148	3	31	12	18	14	12	8	49	2453	10	11	17	5
Rb	73	37	3	13	187	311	70	4	5	15	6	263	295	441	68
Sr	239	438	181	411	181	19	367	330	445	156	1	29	8	10	19
V	127	205	571	383	25	<1	63	635	174	218	27	3	5	4	1
Y	18	23	25	28	33	87	17	13	4	14	1	45	47	167	4
Zu	64	81	108	105	37	10	45	109	50	62	48	30	29	205	2
Zr	105	122	55	94	121	105	150	34	11	53	13	94	89	1478	70

表3 標準岩石試判の標準値

	JA-2	JB-1b	JB-2	JB-3	JG-1a	JG-2	JG-3	JGb-1	JGb-2	JH-1	JP-1	JR-1	JR-2	JR-3	JSy-1
SiO ₂ (%)	56.42	51.11	53.25	50.96	72.30	76.83	67.29	43.66	46.47	48.18	42.38	75.45	75.69	72.76	60.02
TiO ₂	0.66	1.26	1.19	1.44	0.25	0.044	0.48	1.60	0.56	0.67	0.006	0.11	0.07	0.21	0.0015
Al ₂ O ₃	15.41	14.38	14.64	17.2	14.30	12.47	15.48	17.49	23.48	5.66	0.66	12.83	12.72	11.90	23.17
Fe ₂ O ₃	6.21	9.02	14.25	11.82	2	0.97	3.69	15.06	6.69	10.27	8.37	0.89	0.77	4.72	0.084
MnO	0.108	0.147	0.218	0.177	0.057	0.016	0.071	0.189	0.13	0.19	0.121	0.099	0.112	0.083	0.0024
MgO	7.60	8.14	4.62	5.19	0.69	0.037	1.79	7.85	6.18	16.73	44.60	0.12	0.04	0.05	0.016
CaO	6.29	9.60	9.82	9.79	2.13	0.70	3.69	11.90	14.10	15.02	0.55	0.67	0.50	0.093	0.25
Na ₂ O	3.11	2.63	2.04	2.73	3.39	3.54	3.96	1.20	0.92	0.71	0.021	4.02	3.99	4.69	10.74
K ₂ O	1.81	1.32	0.42	0.78	3.96	4.71	2.64	0.24	0.059	0.53	0.003	4.41	4.45	4.29	4.82
P ₂ O ₅	0.146	0.256	0.101	0.294	0.083	0.002	0.122	0.056	0.017	0.099	0.002	0.021	0.012	0.017	0.014
Ba(ppm)	321	—	222	245	470	81	466	64.30	36.50	106	19.50	50.30	39.50	65.80	15.70
Co	29.50	40.30	38	34.30	5.90	3.62	11.70	60.10	25.80	51.50	116	0.83	0.46	0.98	0.16
Cr	436	439	28.10	58.10	17.60	6.37	22.40	57.80	125	616	2807	2.83	3.10	3.50	2
Cu	29.70	55.50	225	194	1.67	0.49	6.81	85.70	11.40	8.60	6.72	2.68	1.36	2.90	1.30
Nb	9.47	—	1.58	2.47	11.40	14.70	5.88	3.34	1.90	4.20	1.48	15.20	18.70	510	0.51
Ni	130	148	16.60	36.20	6.91	4.35	14.30	25.40	13.60	58.20	2460	1.67	1.99	1.60	1.10
Rb	72.90	39.10	7.37	15.10	178	301	67.30	6.87	2.90	14.40	0.80	257	303	453	66.30
Sr	248	439	178	403	187	17.90	379	327	438	153	3.32	29.10	8.11	10.40	19.30
V	126	214	575	372	22.70	3.78	70.10	635	174	228	27.60	7	3	4.20	2.10
Y	18.30	—	24.90	26.90	32.10	86.50	17.30	10.40	4.50	13.70	1.54	45.10	51.10	166	2.60
Zu	64.70	80	108	100	36.50	13.60	46.50	109	48.50	61.80	41.80	30.60	27.80	209	3.20
Zr	116	—	51.20	97.80	118	97.60	144	32.80	11.60	48.30	5.92	99.90	96.30	1494	70.20

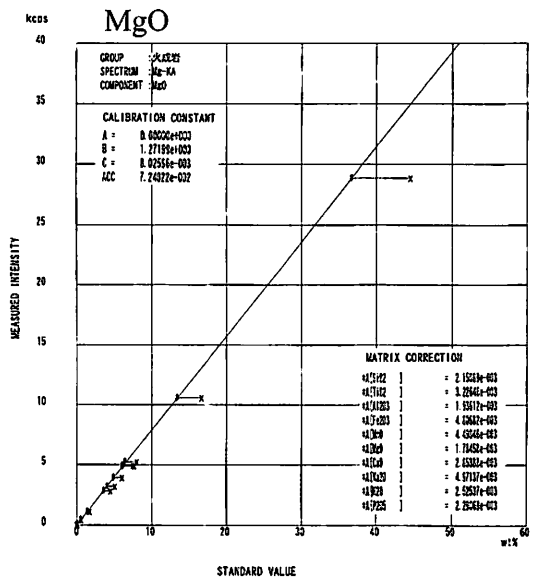
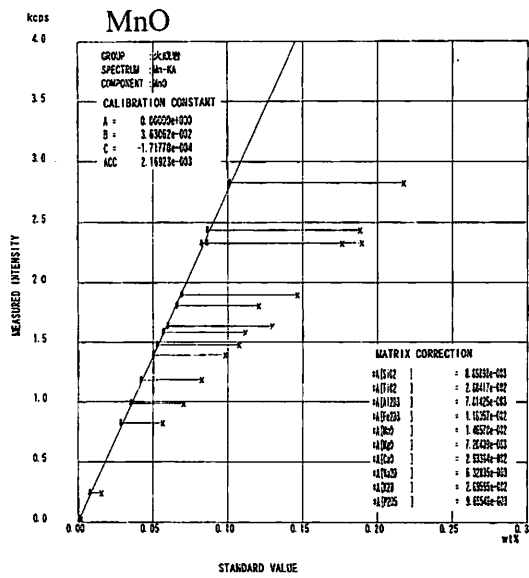
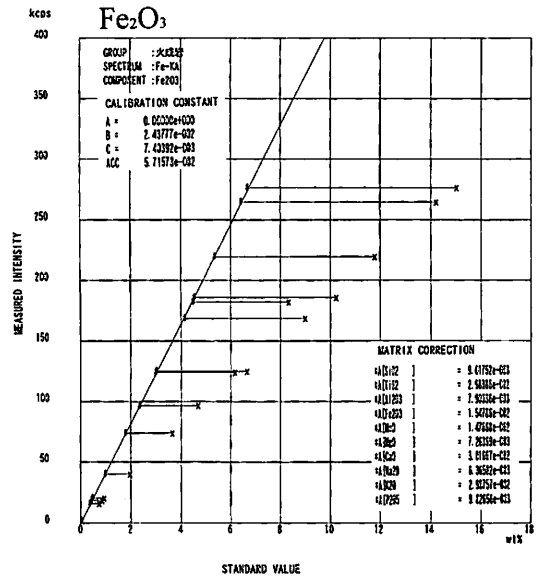
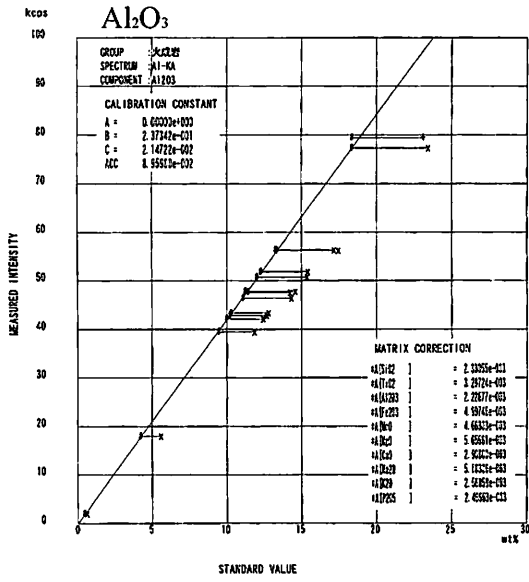
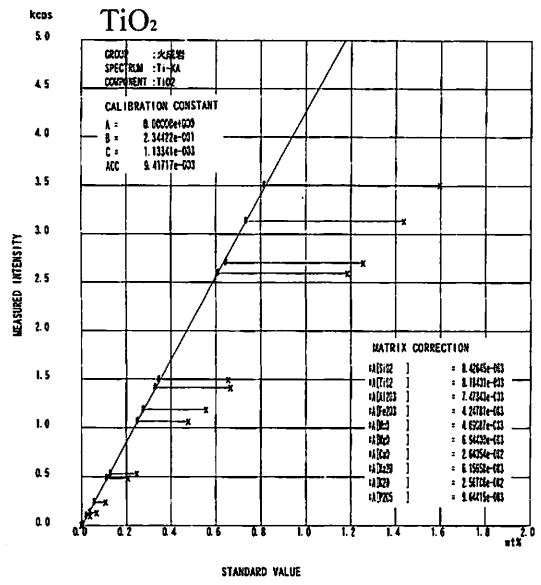
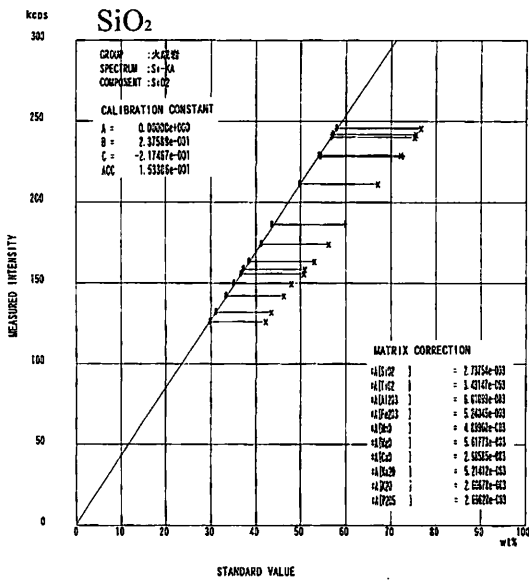


図1 主成分元素の検量線

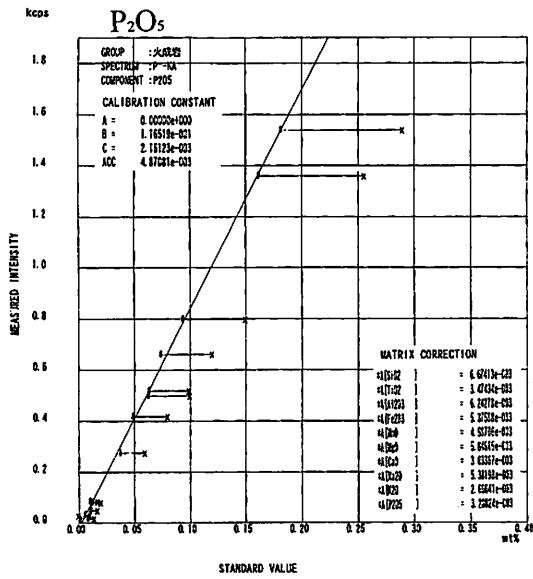
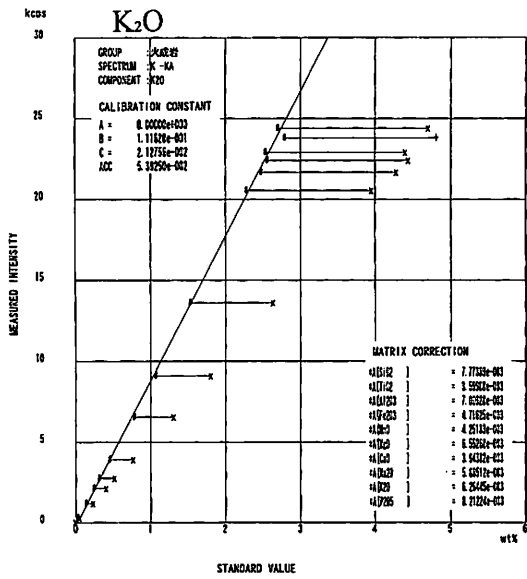
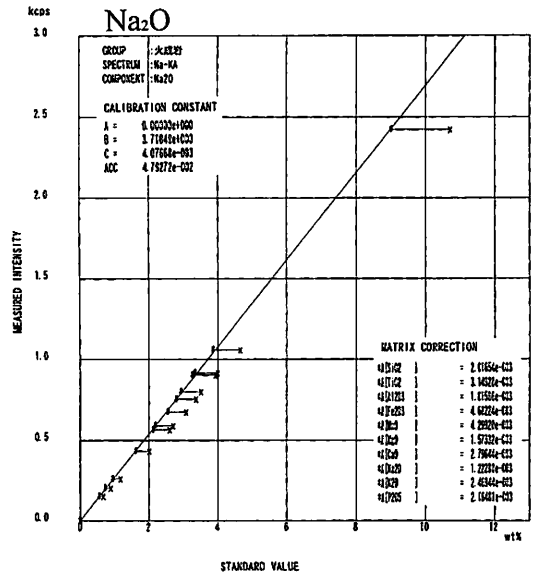
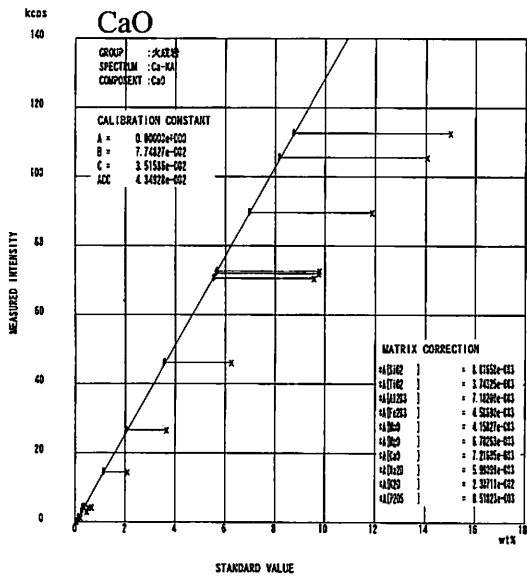


図1 主成分元素の検量線 (つづき)

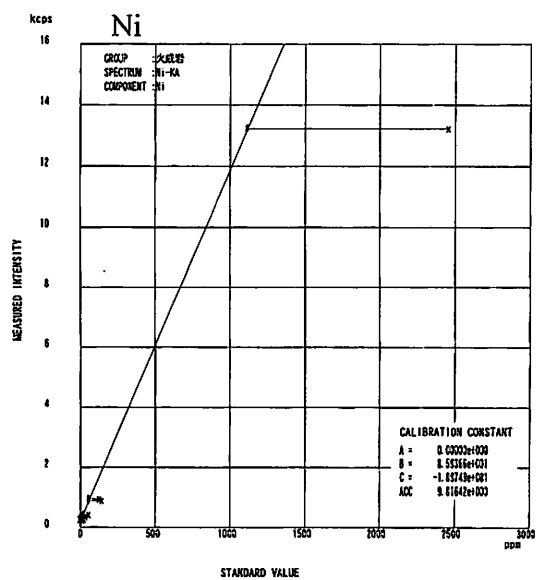
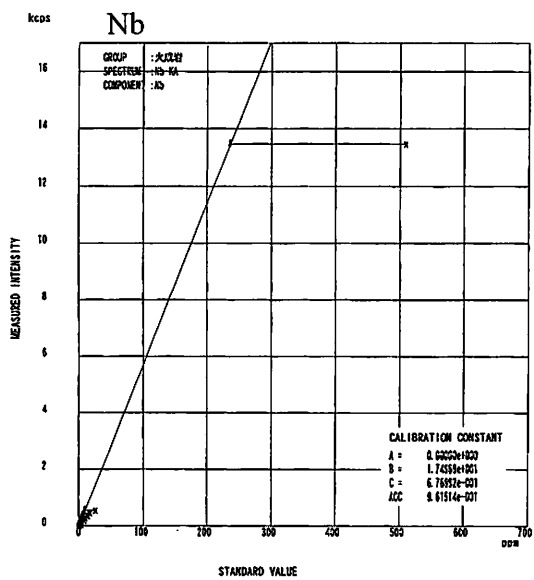
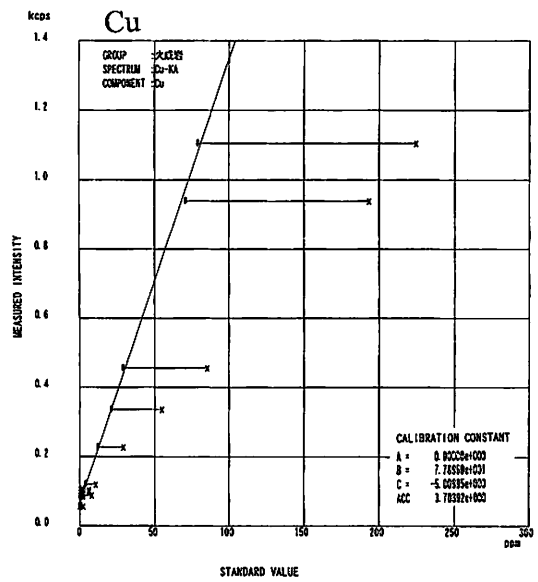
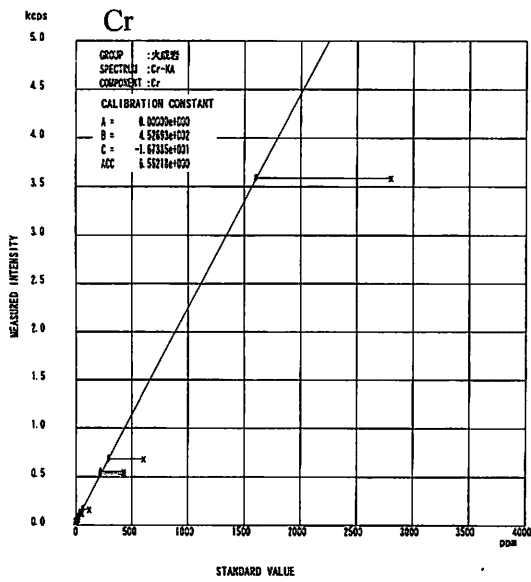
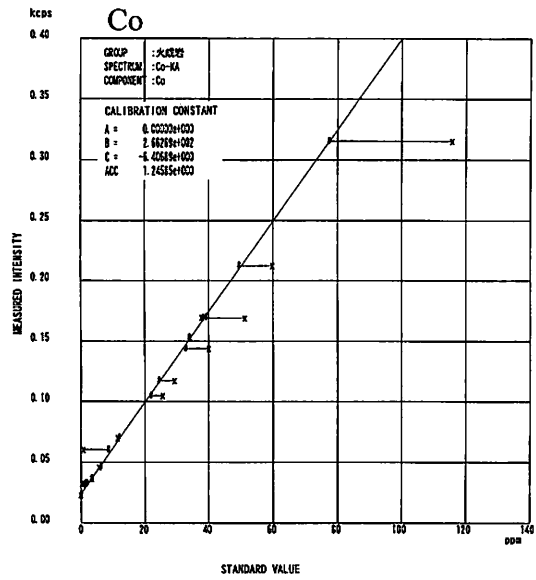
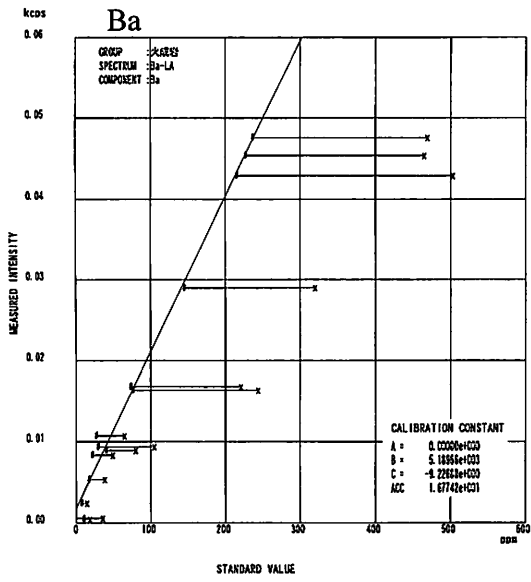


図2 微量成分元素の検量線

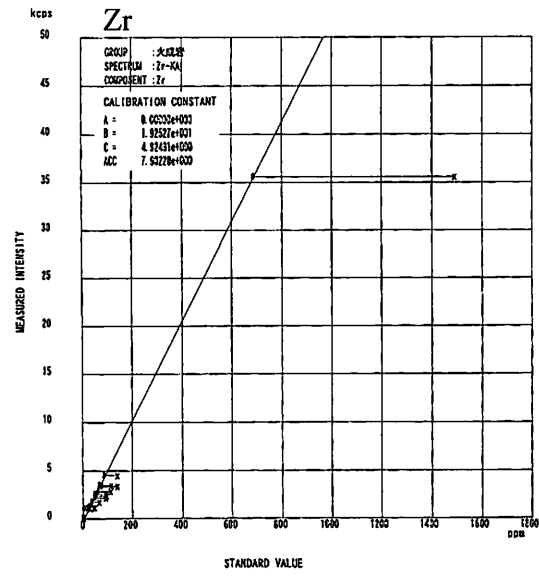
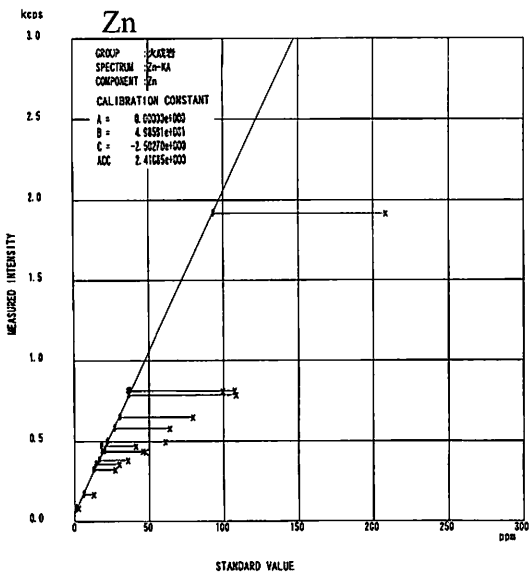
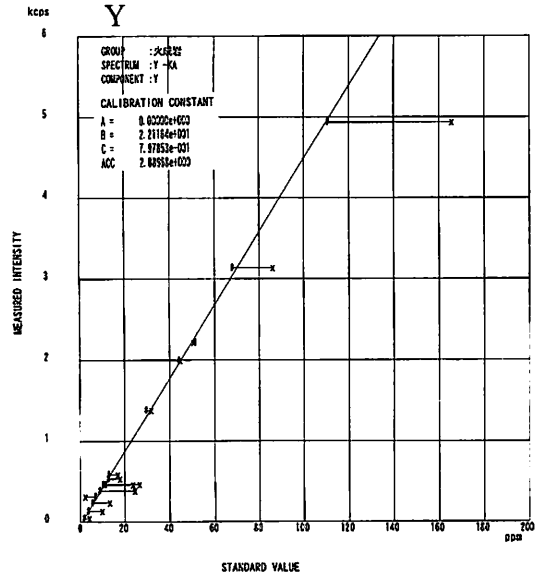
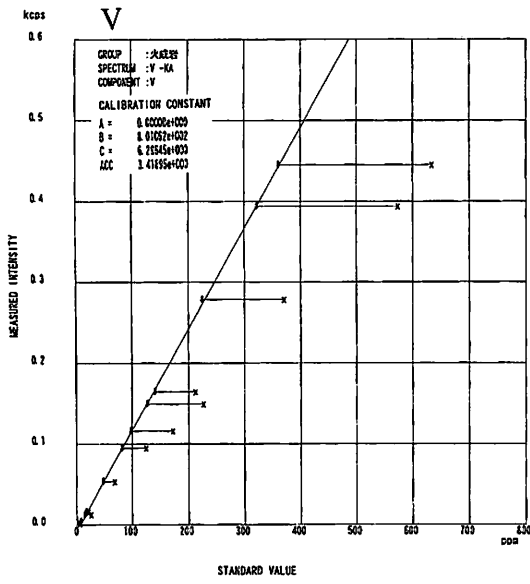
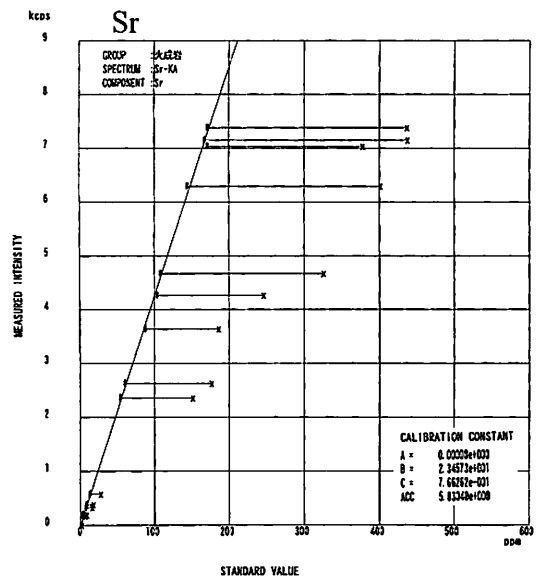
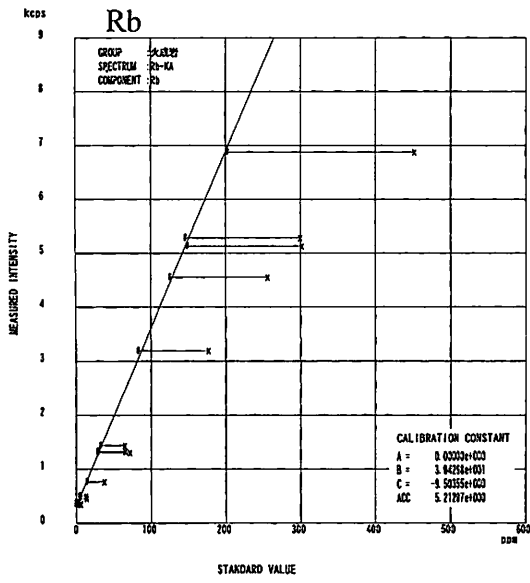


図2 微量成分元素の検量線 (つづき)

Abstract

Setting up of calibration curves for X-ray Fluorescence Spectrometry

KANAZAWA Yoshihiko ¹, KAKUBUCHI Susumu ², and NOMURA Masahiro ¹¹ *Gunma Museum of Natural History :1674-1, Kamikuroiwa, Tomioka, Gunma, 370-2345, Japan*² *Saga University :1, Honjomach, Saga, 840-8502, Japan*

The rapid and sensitive procedure for analyzing 10 major and 12 trace elements (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ba, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn and Zr) in silicate rocks using X-ray fluorescence spectrometer, RIGAKU RIX2100, was carried out. The calibration curves were obtained with 15 standard rocks, JA-2, JB-1b, JB-2, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JGb-2, JH-1, JP-1, JR-1, JR-2, JR-3 and JSy-1 provided by the Geological Survey of Japan. Glass beads obtained by fusion technique for the mixture of samples and flux, Johnson-Matthey: Spectro flux 100B, with the weight proportion of 1:5 were used for the measurements.

Careful instrument set up, matrix effect and peak overlap corrections allowed enhanced accuracy of analysis. The analytical results were fairly good in composition with recommended or proposed values. Using this method, major and trace element analyses were possible using one single glass bead.

Key Words : X-ray fluorescence spectrometry, calibration curves, glass bead