

# 蛍光X線分析による珪酸塩岩の分析（第1報）

葉 以洩・西戸裕嗣\*・坂本尚史\*\*・土井 章

岡山理科大学 応用化学科

\*岡山理科大学 蒜山研究所

\*\*岡山理科大学 教養部

（昭和59年9月27日 受理）

## 1. はじめに

蛍光X線分析法は湿式分析法に比べて、迅速であり、熟練を要さず、個人差が少ないばかりでなく、同時に多くの元素が分析できるなどの優れた特徴を有している。しかし、この方法の最大の問題点は試料調製法であり、従来から多くの検討がなされてきた。これらは粉末法と熔融法に大別することができる。以下にその概略を示す。

(1) 粉末法（岩石粉末加圧成形法—Pressed rock powder）：試料調製法のうちでも最も簡単な方法である。試料を300メッシュ以下に微粉碎した後、これに必要に応じて適当なバインダーを加えて混合し、アルミニウム・リングにつめて加圧成形する。できあがった調製試料はペレットあるいはブリケットと呼ばれている。この方法は、バインダーを使わない場合には試料が再利用できる長所があるが、5g程度の多量の試料が必要であり、マトリックス干渉の効果により検量線が直線にならない場合が多い、などの欠点があるとされている。服部（1971）はこの方法では必ずしも良い結果を得ることはできないとしているが、バインダーを適当に選ぶことにより満足できるデータが得られる場合もある（例えば、綱島ら 1982）。

(2) 熔融法：岩石粉末試料に適当なフラックス（多くは $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等）を加えて加熱熔融し、冷却して表面の平らなガラス円板を作るか、あるいはできたガラスを粉碎しバインダーを加えて加圧成形してペレットをつくる。粉末試料の加圧成形法にくらべて、熔融法ではマトリックス効果を均一化しやすいため検量線は直線になりやすく、高精度の定量値が得られやすいとされている。なお、これらの方法は服部（1971）他により詳しく検討されている。

本研究では、粉末法および熔融したのち粉碎しペレットを作る方法（以下、単に熔融法と記す）により検討した。今回は、そのうち $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Total Fe)、CaO、MgO および  $\text{K}_2\text{O}$  について報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1. 実験装置

実験に用いた装置は、本学蒜山研究所設置の理学電気(株)製 KG-4 型蛍光 X 線分析装置であり、X 線源には Cr-X 線管球を用いた。

## 2. 2. 実験試料

実験に用いた試料は地質調査所作成の標準岩石試料 8 種 (JA-1, JB-1, JB-2, JB-3, JG-1, JGb-1, JR-1, JR-2) である。蛍光 X 線分析に先立って  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  または  $\text{HF} + \text{HClO}_4$  により分解し、原子吸光分析法により各元素の含有量を求めた。その結果を表 1 に示した。

表 1 標準岩石試料の化学組成

	JA-1	JB-1	JB-2	JB-3	JG-1	JGb-1	JR-1	JR-2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7.10%	9.04%	14.06%	11.80%	2.20%	14.95%	0.95%	0.83%
CaO	5.72	9.25	9.59	9.66	2.17	11.51	0.56	0.44
MgO	1.58	7.74	4.76	5.30	0.73	7.95	0.11	0.04
$\text{K}_2\text{O}$	0.77	1.41	0.42	0.77	4.01	0.24	4.45	4.48

## 2. 3. 試料調製方法

試料の調製は以下に述べる 2 つの方法により行なった。

(1) 粉末法：入手した標準岩石試料粉末をそのまま 40 mm 径のアルミニウム・リングにつめて 10 t の圧力で加圧成形した。

(2) 溶融法：標準岩石試料粉末 0.7000 g にホウ酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , メルク社製 Spectromelt A 10) の 7.0000 g を加えよく混合した後、図 1 に示すような黒鉛を堅く詰めた

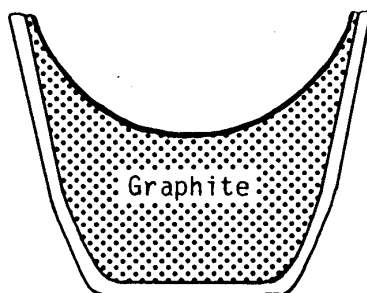


図 1 試料溶融用ルツボ

磁製ルツボに移し、1050°C の電気炉中で 20 分間溶融した。得られた溶融物は空気中で放冷したのち 200 メッシュ以下程度に粉碎し、バインダーとして 1/10 容のコーンスターチを加えて混合し、40 mm のアルミニウム・リングにつめて 10 t の圧力で加圧成形した。

## 2. 4. 測定

### (1) 測定角度の決定

各測定元素について、測定角度を求めるため定性分析を行なった。その測定条件は、電圧—電流：40 kV—40 mA, 走査速度：1°/min, 記録紙速度：40 mm/min である。各元素ごとに 3 試料について 5 回づつの測定を行ない、得られたピークの重心および半価幅の中

心の角度の平均値を求め測定角度とした。また、バックグラウンド値については、ピークの両側の他の元素のピークのない適当な位置を選んだ。

(2) 測定条件

X線強度は電圧—電流：40kV—40mA，測定時間：40秒の条件でピーク位置およびバックグラウンド位置について計数を行ない，この計数值(N)から計数率(I<sub>0</sub>)を

$$I_0 = N/40 \text{ (cps)}$$

の式により求めた。計数は各々5回づつ行ない，ピークおよび前後のバックグラウンドについて得られたX線計数率の平均値をそれぞれI<sub>p</sub>，I<sub>b1</sub>，I<sub>b2</sub>としX線強度(I)を

$$I = I_p - 1/2 (I_{b1} + I_{b2})$$

の式により計算した。また，標準偏差(s)および相対標準偏差(c. v.)も同時に求めた。

なお，波高分析器は，測定開始時に調整し，測定時には装置に組込まれた2θ連動機構を用いた。また，試料装着時に用いたマスクはTi製のものを使用した。

3. 実験結果および考察

図2に全測定値の誤差分布を示す。図から明らかなように，計数率200 cps以上では相対標準偏差(c. v.)は1%以下となり，本実験においては充分信頼のおけるデータが得られたものと考えられる。

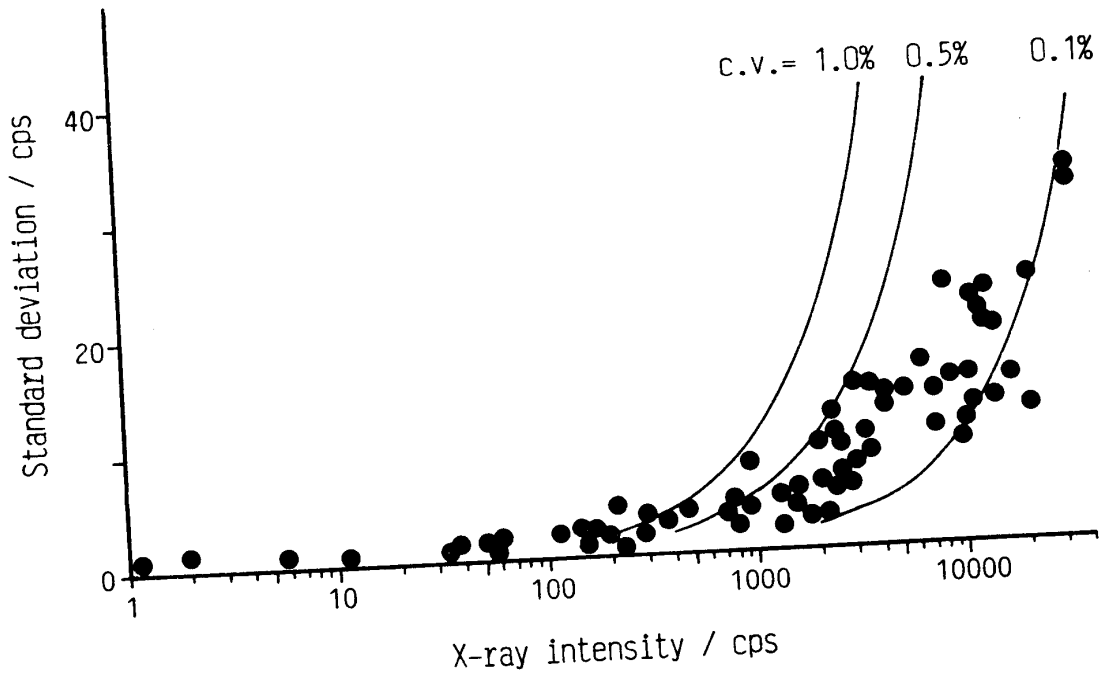


図2 測定値の相対標準偏差

表2に得られた計数值の一部を示す。5回の計数值に大きい違いはなく，それらの標準偏差は小さな値であった。表3に計数值から前述の方法で計算した各成分のX線強度をまとめて示す。これらのデータを用いて，最小二乗法により各成分についての検量線を作成

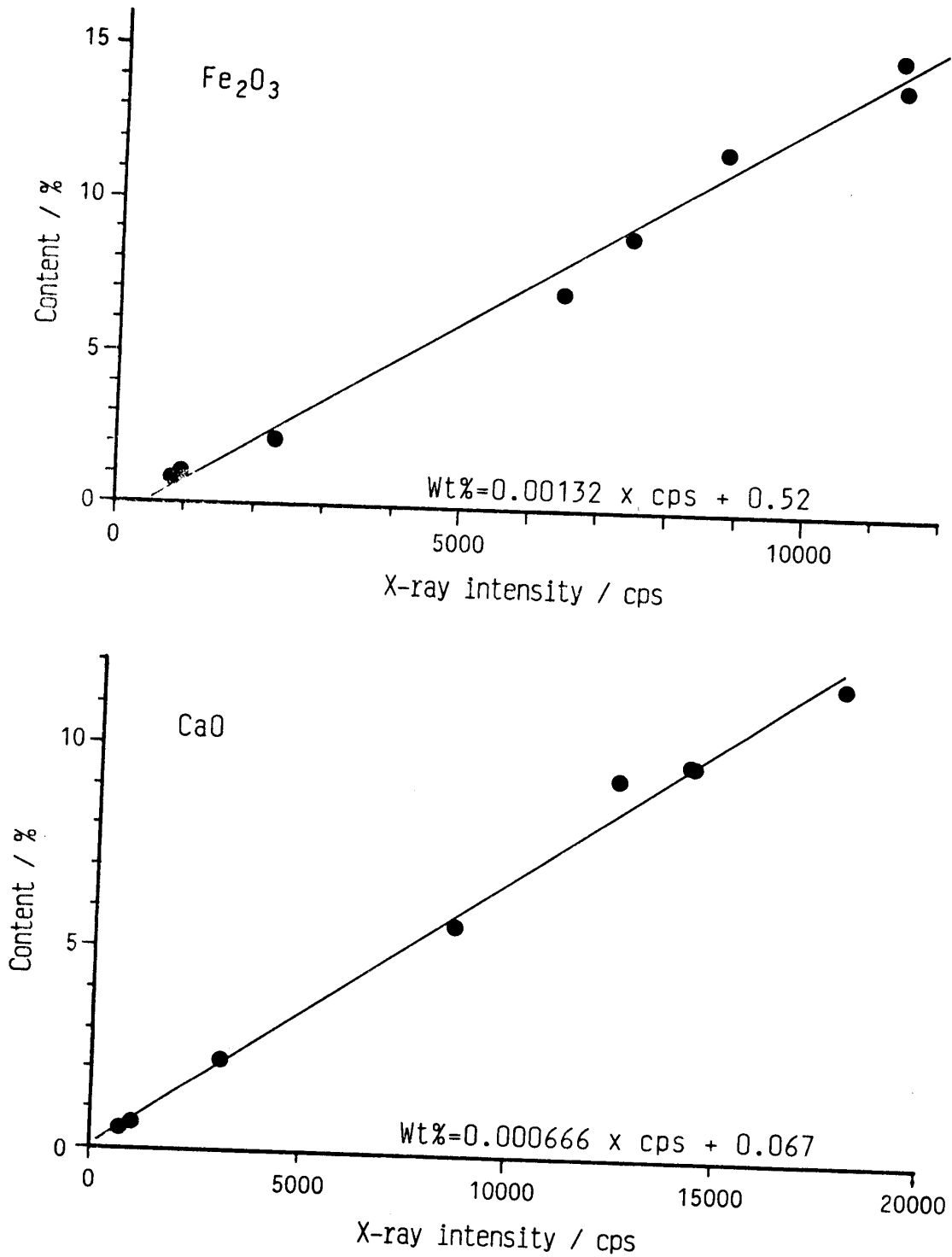


図3 粉末法による検量線

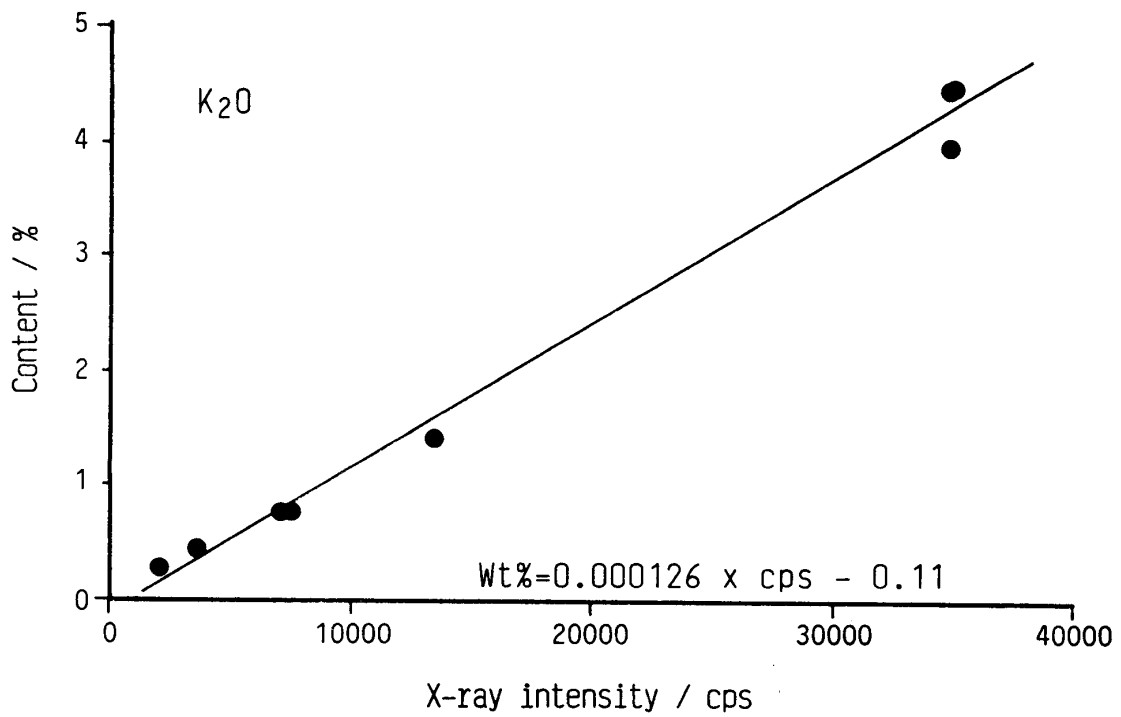
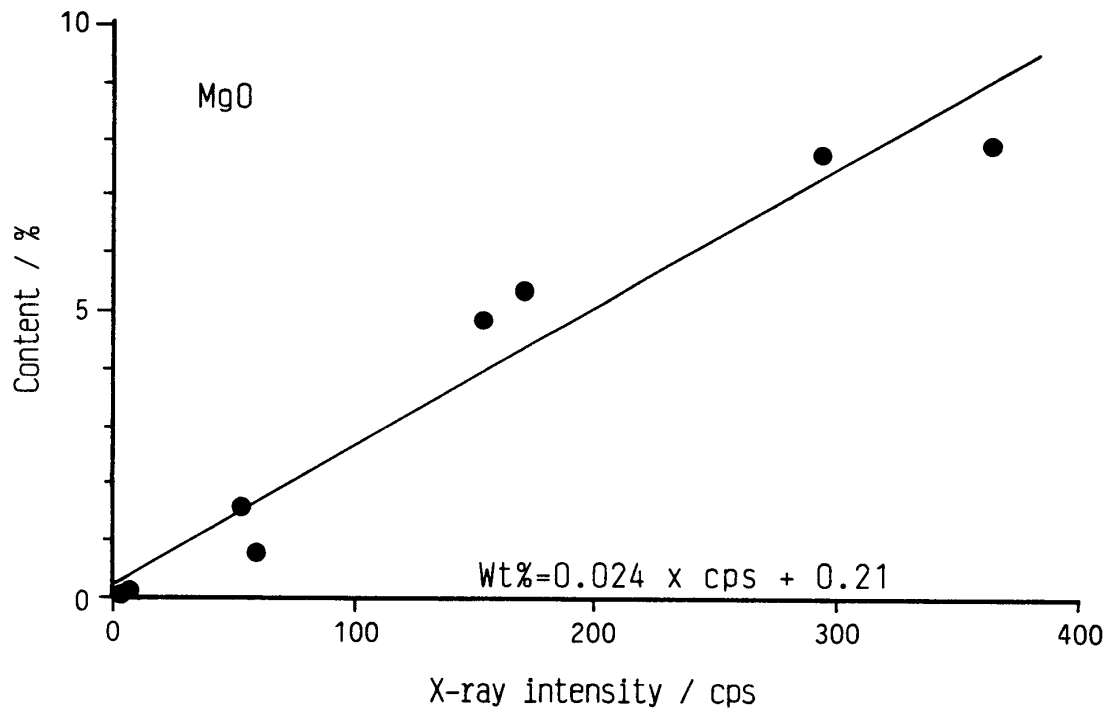


図3 粉末法による検量線

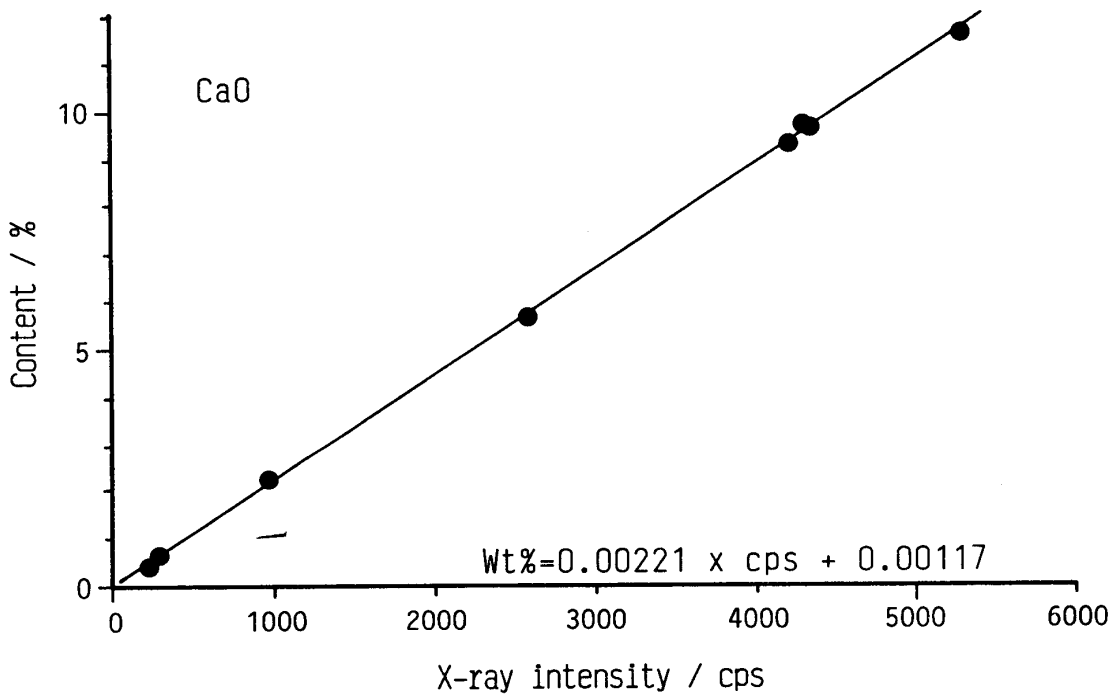
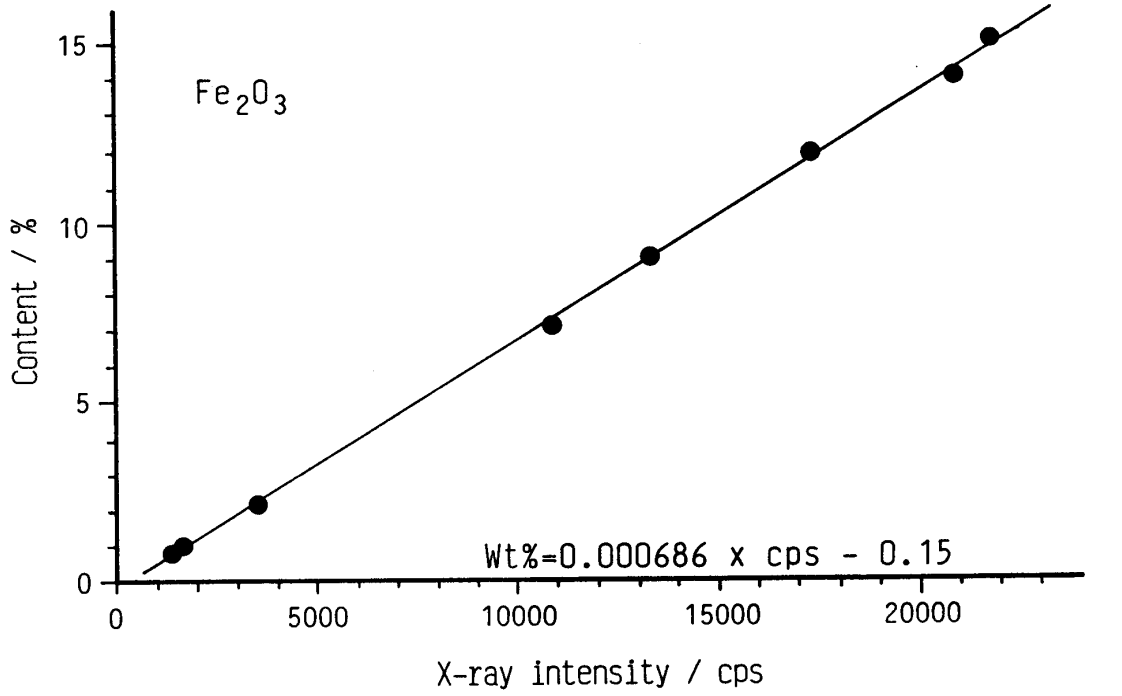


図4 溶融法による検量線

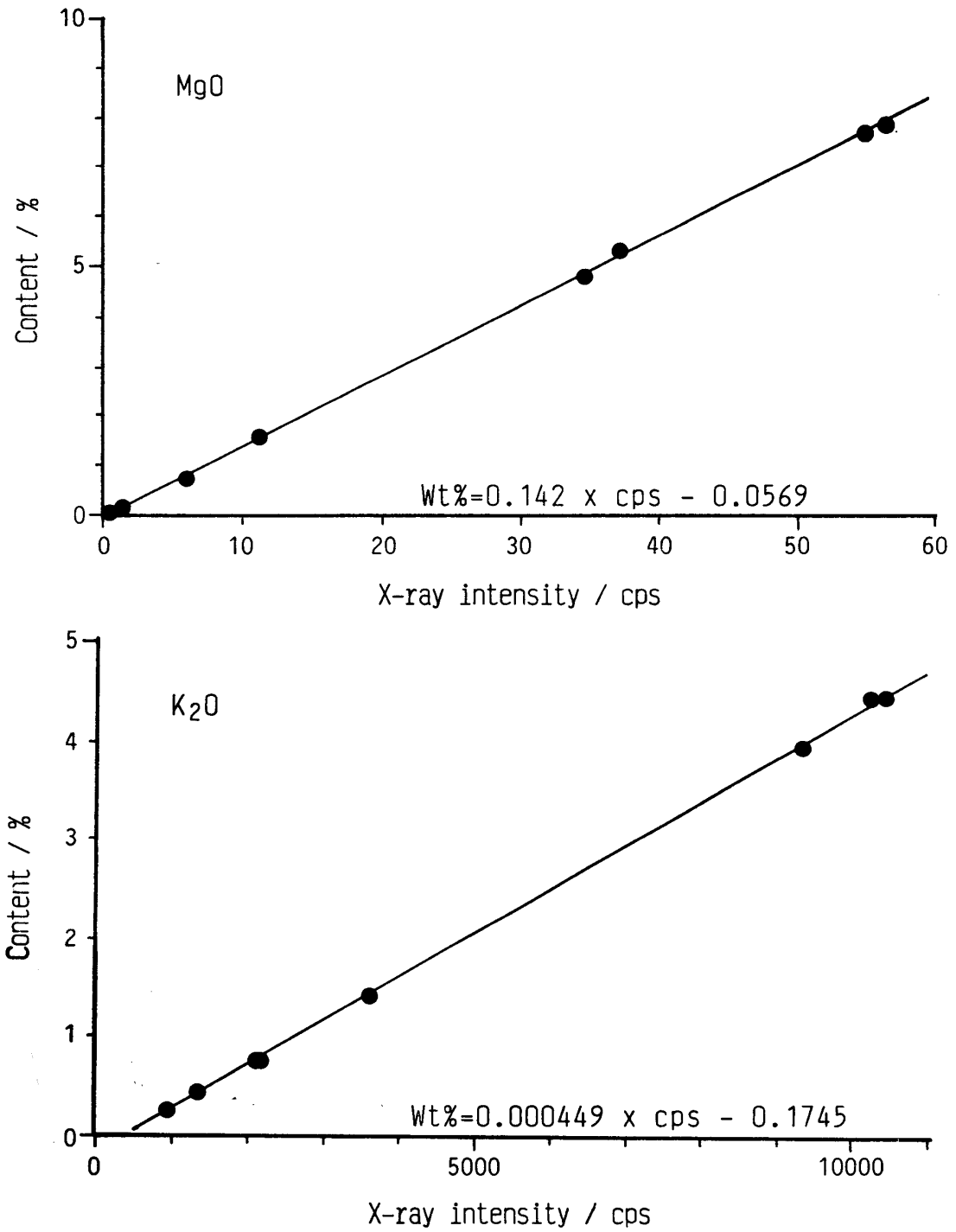


図4 溶融法による検量線

した。それらを、粉末法については図3に、溶融法については図4に示す。

図3に見られるように、粉末法による各成分のX線強度はバラツキが大きく、それらの値は直線の検量線に乗ってこない。これはマトリックス効果によるものと考えられる。これに対して溶融法ではバラツキは少なく、その検量線は極めて良い直線性を示している。これは、試料を融剤で溶融することによりマトリックス効果が均一化されたことを表わすものと考えられる。

表2 計数結果の一例

Method		Pressed rock powder							
Element		Fe ( $\text{FeK}\beta$ )							
Crystal		LiF							
Detector		Scintillation counter							
Sample		JA-1	JB-1	JB-2	JB-3	JG-1	JGb-1	JR-1	JR-2
Peak count (cps)	1	6521.0	7521.0	11462.0	8887.1	2378.8	11469.1	990.9	866.7
	2	6552.9	7541.5	11479.0	8862.3	2366.1	11421.2	987.4	890.3
	3	6510.4	7528.8	11494.2	8858.4	2372.8	11425.6	990.8	886.1
	4	6529.1	7503.7	11480.6	8886.0	2380.4	11442.7	996.3	890.4
	5	6535.4	7523.7	11490.4	8859.5	2372.6	11417.5	995.9	889.7
	A	6529.8	7523.7	11481.1	8870.7	2374.1	11435.2	992.2	888.6
s	15.9	13.7	12.4	14.6	5.7	21.3	3.8	2.0	
Back ground (low angle) (cps)	1	102.6	91.2	97.0	94.0	90.9	95.0	93.8	92.9
	2	101.2	95.3	100.2	95.7	89.1	93.2	88.8	93.3
	3	99.5	92.5	96.4	92.8	92.3	97.1	91.9	88.9
	4	98.2	92.6	97.3	94.4	89.9	96.4	92.5	89.8
	5	101.5	93.5	100.1	93.4	91.3	96.8	90.4	94.6
	A	100.6	93.0	98.2	94.0	90.7	95.7	91.6	91.9
s	1.7	1.5	1.8	1.1	1.2	1.6	2.2	2.4	
Back ground (high angle) (cps)	1	110.4	109.5	138.0	117.3	84.2	135.1	77.3	79.7
	2	110.5	109.2	134.3	117.4	83.7	131.6	76.4	75.4
	3	109.6	110.8	136.3	118.7	86.0	131.3	78.7	79.9
	4	112.2	109.4	133.3	118.6	84.7	131.9	79.0	76.8
	5	109.7	109.9	133.6	118.1	88.7	133.7	78.4	75.0
	A	110.5	109.7	135.1	118.0	85.5	132.7	78.0	77.4
s	1.1	0.7	2.0	0.6	2.0	1.6	1.1	2.3	

A : Average, S : Standard deviation.



表3 測定結果

Element		Fe		Ca		Mg		K	
Crystal		LiF		EDDT		ADP		EDDT	
Detector		SC		PC		PC		PC	
		I	s	I	s	I	s	I	s
Pressed rock powder	JA-1	6424.25	15.96	8677.55	22.94	52.58	1.68	7129.70	10.59
	JB-1	7422.35	13.74	12575.80	20.28	293.87	3.77	13404.60	18.84
	JB-2	11364.40	12.54	14366.60	18.88	152.73	1.67	3620.65	14.15
	JB-3	8764.70	14.62	14260.70	12.93	169.97	2.55	7304.35	10.48
	JG-1	2286.00	5.92	3095.85	14.09	58.99	1.86	34809.20	32.67
	JGb-1	11321.00	21.36	17992.00	44.34	364.39	3.19	2071.40	8.07
	JR-1	907.40	4.14	953.65	3.69	5.74	1.04	34855.60	31.13
	JR-2	803.95	3.09	699.45	3.65	1.96	1.53	34882.00	32.53
Pressed powdered glass bead	JA-1	10878.00	15.03	2588.70	6.78	11.07	0.69	2112.50	3.15
	JB-1	13279.00	22.27	4207.50	12.75	55.03	1.59	3601.55	8.35
	JB-2	20903.50	11.88	4321.85	13.05	34.60	1.24	1289.35	2.34
	JB-3	17306.60	14.72	4296.90	13.70	37.04	1.85	2083.35	5.81
	JG-1	3451.95	9.98	951.80	4.21	5.77	0.89	9301.05	9.53
	JGb-1	21829.00	23.27	5280.20	13.68	56.39	1.03	924.30	7.91
	JR-1	1558.35	4.34	280.60	2.19	1.16	1.02	10268.20	10.87
	JR-2	1336.95	4.93	212.90	4.90	0.84	0.83	10416.30	9.52

detector : SC=scintillation counter, PC=gas flow proportional counter,

I : X-ray intensity (cps), s : standard deviation (cps).

#### 4. ま と め

岩石試料試料をホウ酸リチウムと溶融することによりマトリックス効果が均一化され、検量線は良い直線性を示した。従って、この試料調製法は珪酸塩岩の蛍光X線による定量分析に有効であると考えられる。

なお、今回報告した以外の主成分 (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) についても検討を進めており、次報に報告する予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) 服部 仁 (1971): 地質調査所月報, **22**, 103—116.
- 2) 網島 群・丸山孝彦・林 久人 (1982): 粘土鉱物総研シンポジウム講演要旨集, 12—13.
- 3) 大森貞子・大森江い (1976): 地質調査所月報, **27**, 195—211.
- 4) 大森貞子 (1976): 地質調査所月報, **27**, 425—442.

## X-ray Fluorescence Analysis of Silicate Rock (Part 1)

YE Yiwen, Hirotsugu NISHIDO\*, Takabumi SAKAMOTO\*\* and Akira DOI

*Department of Applied Chemistry, Okayama University of Science,  
1-1, Ridai-cho, Okayama 700, Japan*

*\*Hiruzen Research Institute, Okayama University of Science,  
Kamifukuda, Kawakami-son, Maniwa-gun, Okayama 717-06, Japan*

*\*\*Department of General Education, Okayama University of Science,  
1-1, Ridai-cho, Okayama 700, Japan*

(Received September 27, 1984)

**Abstract**

X-ray fluorescence spectrometry is one of the most rapid technique of chemical analysis of silicate rocks. For precise and accurate quantitative analysis, however, this technique may not always be so rapid and much effort is required in specimen preparation.

In this study, using 8 rock standard samples, two different kinds of specimen preparation, pressed rock powder and pressed powdered glass bead method, were examined for the determination of Fe, Ca, Mg and K. Calibration curves of wt% and X-ray intensity of analyzed elements obtained by the pressed powdered glass bead showed fairly good linear calibration relations.