

## X線分析装置 XRF-1800 による岩石の定量化学分析

### Quantitative chemical analysis of rocks with X-ray fluorescence analyzer XRF-1800

中崎 峰子 (NAKAZAKI Mineko)<sup>1)</sup>・壺井 基裕 (TSUBOI Motohiro)<sup>2)</sup>・  
金川 和世 (KANAGAWA Kazuyo)<sup>1)</sup>・加藤 丈典 (KATO Takenori)<sup>1)</sup>・  
鈴木 和博 (SUZUKI Kazuhiro)<sup>1)</sup>

1) 名古屋大学年代測定総合研究センター

Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan

2) 名古屋大学大学院環境学研究科

Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan

#### Abstract

This paper describes analytical procedures to determine 10 major and 15 trace elements in silicate rocks, using an X-ray fluorescence analyzer (Shimadzu SXF 1800) with a Rh target at the Center for Chronological Research, Nagoya University. Analyses are carried out on glass bead prepared through fusion of sample and flux ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) mixture in the proportion of 0.7g : 6.0g for major elements (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) and 2g : 3g for trace elements (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th). Calibration curves for the major elements cover a wide compositional range of igneous, metamorphic and sedimentary silicate rocks. Calibration curves for the trace elements are corrected for spectral line-overlap and matrix effect, and carry out reliable analyses at concentration above 2-10ppm.

#### はじめに

蛍光X線分析法は、熟練した技術を必要とする湿式分析法と比較して、多くの試料を迅速かつ簡便に分析できるため、現在では岩石の全岩分析法の主流となっている。名古屋大学年代測定総合研究センターに、21世紀COE「同位体が拓く未来 - 同位体科学の基盤から応用まで、拠点リーダー：工学研究科 山本一良教授」の平成15年度研究拠点形成費補助金で、年代測定試料の化学組成分析に供する蛍光X線分析装置(島津製作所XRF-1800)が設置された。この装置は、性能特性の評価や分析条件の設定が完了し、現在、主成分10元素(Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P)と微量成分15元素(V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th)のルーチン分析に利用されている。

蛍光X線分析法は技術的に完成の域に達しているが、個々の装置の性能特性や試料調整法が分析精度に依存する部分も残っている。蛍光X線分析装置(XRF-1800)を立ち上げるにあたって装置の安定性、試料の調整法、分析条件等の検討を行った。本稿では、これらの検討結果を取りまとめるとともに、分析のマニュアルとして利用できるように使用方法と使用上の留意点を列記した。

#### 装置の概要と安定性

蛍光X線分析装置は、X線管から強力な一次X線を発生させて試料に照射し、試料から発生した二次X線(蛍光X線)を分光して、目的とする元素の定性および定量分析を行う装置である。定量分析には

検量線法と、ファンダメンタルパラメータ法 (FP法) がある。検量線法は、十分な濃度範囲を有する一群の標準試料の X 線強度を測定して元素ごとに検量線を作成し、その検量線との比較によって分析対象試料の定量分析を行う方法である。FP法は分析対象試料とよく似た組成で含有量が既知の 1 ~ 3 個の標準試料の X 線強度を測定し、各成分の感度係数を算出して、これによって定量分析を行う方法である。FP法の場合、測定した元素の含量が100%に規格化されるため、蛍光X線分析に係らないH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>などを除いて100%となる。岩石や土壌等の試料では相当量のH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>が存在するので、これらを除いた相対的な組成分析では不都合である。年代測定総合研究センターでは岩石の絶対的な濃度を求めることを目的とするため、検量線法を用いて定量分析を行うようにした。

年代測定総合研究センターに設置された蛍光X線分析装置 XRF-1800は、管球電圧60kV、管球電流140mAの最大定格である。現在は4kWのエンドウインドウ型Rh管を使用して、直接照射で使用 (Al, Ti, Ni, Zrの1次線フィルタが選択可能) している。スリットは通常分析に使用する標準の他に高分解能と高感度があり、また、視野制限絞りは0.5, 3, 10, 20, 30mmが自動交換できる。X線分光結晶は、LiF (200), Ge, PET, TAPの4種を装着し、X線検出器はSC ( $2\theta = 0^\circ\text{-}118^\circ$ )とFPC ( $2\theta = 7^\circ\text{-}148^\circ$ )が使用できる。設定強度を超える2次X線は、減衰比が約1/10のアッテネータを自動制御でON-OFFするか、管球電流を自動制御で1/2, 1/5, 1/10, 1/20に下げて制御する。試料ターゲットは8個である。

装置の安定性を確かめるために、組成既知の同一ガラスビード試料 (SiO<sub>2</sub>=43.66%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 17.49%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15.06%, CaO=11.90%, MgO= 7.85%) を断続的に測定した (図1)。ピークの測定時間は60秒、バックグラウンドの測定時間は40秒である。図中の実線はX線管球をOFFにした箇所、点線はX線管球の出力を維持したままガラスビードを再装着した箇所を示す。X線管球をOFFにした場合は、3時間 ~ 40時間の間隔をおいてONにし、定格出力 (40kV-70mA) に到達した30分後から測定した。

全測定期間における SiK $\alpha$  の計数は 124.3 ~ 125.4kcps の範囲にあり、平均が 124.7kcps であった。同様に、AlK $\alpha$  は計数が 51.5 ~ 51.9kcps で平均が 51.7kcps, FeK $\alpha$  は計数が 153.4 ~ 154.8kcps で平均が 154.1kcps, CaK $\alpha$  は計数が 183.7 ~ 185.5kcps で平均が 184.7kcps, MgK $\alpha$  は計数が 7.81 ~ 7.90 で平均が 7.85kcps である。この X 線計数の幅は、重量濃度に換算すると SiO<sub>2</sub> 約 0.4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 約 0.13%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 約 0.14%, CaO 約 0.12%, MgO 約 0.09% である。この変動幅は各含有量の 1% 未満であり、岩石を分析する場合には無視できる範囲かもしれない。しかし、計数変化には規則性がみられるものがある。

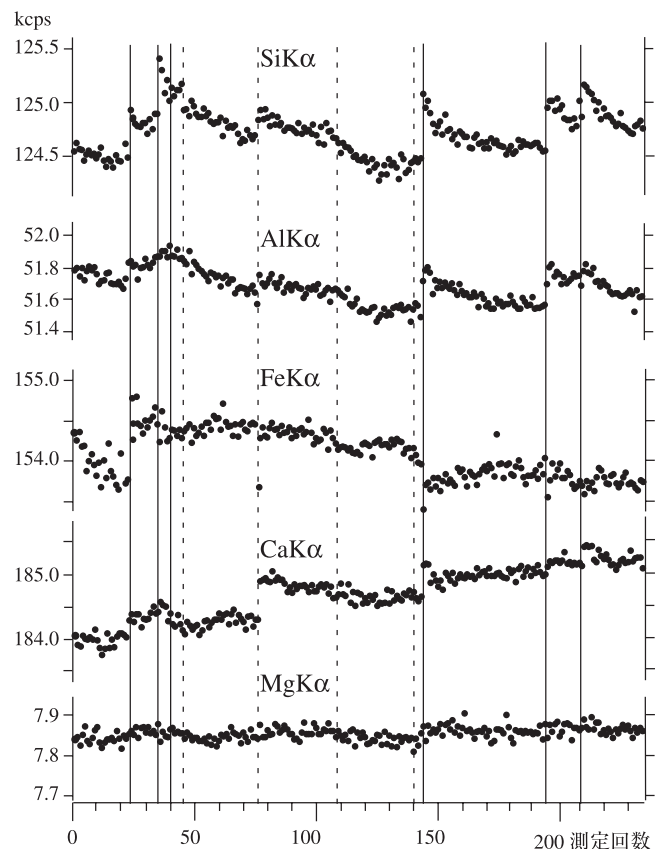


図1 同一ガラスビード試料 (43.66% SiO<sub>2</sub>, 17.49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15.06% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7.85% MgO, 11.90% CaO) の岩石0.7g : 融剤6g) の繰り返し測定における特性X線のネット強度の変動

SiK $\alpha$ とAlK $\alpha$ の計数は、他の特性X線と異なって、3時間～数日間の中断に引き継ぐ24回目、36回、78回、145回、196回、211回目からの測定において、最初が急で次第に一定値に向かうように減少している。測定の中断が約1時間の109回と110回の間では計数の回復が見られず、また、分析間隔が30分の78～109回より分析間隔が17分の110～141回の方が計数の減少が大きいという特徴がある。この計数変動は、SiK $\alpha$ とAlK $\alpha$ のみに見られることから、この2つを分光する分光結晶PETに起因すると考えられる。分光結晶PETはLiFやTAPより温度変化の影響を受けやすい。測定期間中、分光室の温度は34.8～35.1 に保たれていたが、X線照射のためにPETの表面温度が上昇した可能性がある。ただし、PETで測定したSiK $\alpha$ とAlK $\alpha$ のピークトップの2 $\theta$ やスペクトルの形状には、連続分析の前後で有意な変化が見られなかった。原因の解明は今後の課題であるが、結晶PETの表面温度変化に起因する変動なら、分析の間隔を長くする(通常は1試料17分で連続分析)ことにより、SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分析精度が向上する可能性がある。今後、SiK $\alpha$ やAlK $\alpha$ をTAPで分光することも検討する必要がある。現状のようにPETを使用して連続分析しても、強度変化は上述のようにSiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の1%未満であるので、実際の分析値には殆ど支障がない。

CaK $\alpha$ のX線強度は、48～77回と78～109回で有意な差がみられる。ここでは、管球を定格出力に保ってビードを再装着しているので、1次X線の強度変化は考えにくい。ビードにはわずかな不均質があり、装着ごとに1次X線の照射部位が変わって、X線強度が変化すると考えられる。X線管球のOFF-ONを実施した23-24回や144-145回で、FeK $\alpha$ 、CaK $\alpha$ 、MgK $\alpha$ のX線強度が変化している。X線強度の増減が3元素で一致していないので、断定することはできないが、これらの変化はX線管球の出力を反映しているのかもしれない。そのように仮定した場合でも、X線管球の出力変化は $\pm 0.2\%$ 程度であり、一般の岩石の分析では問題にならないレベルである。蛍光X線分析装置XRF-1800の1次X線強度は、X線管球のOFF-ONに関わらず、安定していると結論できる。

### 標準試料

主成分元素の検量線を作成するための標準試料として、産業技術総合研究所地質調査総合センター作成の岩石標準試料(JB-1a, JB-2, JB-3, JGb-1, JA-1, JA-2, JA-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1; Imai *et al.* (1998)の推奨値)および森下・鈴木(1993)の作成した標準岩石試料(OI-Neph, 2401C, 2401D, 2401F, CO01, CO02, CO03)を使用した。この標準試料の組成を表1に示す。蛍光X線分析では、検量線作成のために、2価鉄を3価鉄に換算して全FeをFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表現するとともに、吸着水(H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>)を除くtotalを100%に規格化することが多い(例えば、本吉・白石, 1995)。しかし、本センターでは吸着水と結晶水(H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>)は重量法で、CO<sub>2</sub>は容量法で、別途、定量する方針であるので、各成分の分析値をそのまま使って検量線を作成することにした。標準試料の2価鉄は3価鉄に換算して、全FeをFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表現した。未知試料の2価鉄を分析する必要がある場合は、過マンガン酸カリウム滴定法で定量する。

検量線の組成範囲は、SiO<sub>2</sub>が41.01～76.83%、TiO<sub>2</sub>が0.00～4.10%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8.45～23.20%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.89～15.23%、MnOが0.00～0.23%、MgOが0.037～22.36%、CaOが0.32～12.54%、Na<sub>2</sub>Oが1.20～5.97%、K<sub>2</sub>Oが0.24～6.55%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が0.00～1.07%である。MnOを除く各検量線は、大部分の火成岩の組成範囲をカバーしている。MnOについては、今後、0.5%と1.0%程度の標準試料を追加する予定である。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・MgO・CaOの検量線の高濃度側およびSiO<sub>2</sub>の検量線の低濃度側を拡張する予定である。

微量成分元素の検量線作成には、地質調査総合センター作成の15岩石標準試料(JB-1a, JB-2, JB-3, JGb-1, JA-1, JA-2, JA-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JF-1, JF-2, JP-1; Imai *et al.* (1998)の推奨値)、OI-

表1 主成分元素測定用の検量線作成に使用した標準試料の化学組成  
(分析値はImai *et al.*, 1995; 森下・鈴木, 1993 より)

	JB-1a	JB-2	JB-3	JG-1a	JG-2	JG-3	JGb-1	JA-1	JA-2
SiO <sub>2</sub>	52.41	53.25	50.96	72.30	76.83	67.29	43.66	63.97	56.42
TiO <sub>2</sub>	1.28	1.19	1.44	0.25	0.044	0.48	1.60	0.85	0.66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.45	14.64	17.20	14.30	12.47	15.48	17.49	15.22	15.41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	9.05	14.25	11.82	2.00	0.97	3.69	15.06	7.07	6.21
MnO	0.148	0.218	0.177	0.057	0.016	0.071	0.189	0.157	0.108
MgO	7.83	4.62	5.19	0.69	0.037	1.79	7.85	1.57	7.60
CaO	9.31	9.82	9.79	2.13	0.70	3.69	11.90	5.70	6.29
Na <sub>2</sub> O	2.73	2.04	2.73	3.39	3.54	3.96	1.20	3.84	3.11
K <sub>2</sub> O	1.40	0.42	0.78	3.96	4.71	2.64	0.24	0.77	1.81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	0.101	0.294	0.083	0.002	0.122	0.056	0.165	0.146
H <sub>2</sub> O <sup>(+)</sup>	0.92	0.25	0.18	0.59	0.33	0.67	1.28	0.72	1.12
H <sub>2</sub> O <sup>(-)</sup>	0.92	0.13	0.07	0.12	0.12	0.17	0.13	0.30	1.25
Total	100.71	100.93	100.63	99.87	99.77	100.05	100.66	100.33	100.13
	JA-3	JR-1	Ol-neph	CO01	CO02	CO03	2401C	2401D	2401F
SiO <sub>2</sub>	62.27	75.45	41.01	58.64	47.88	53.80	42.99	42.82	47.85
TiO <sub>2</sub>	0.70	0.11	3.85	0.65	1.07	0.00	4.10	3.65	2.26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.56	12.83	8.45	11.39	23.20	9.53	14.00	12.94	16.81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	6.60	0.89	15.23	7.30	12.91	4.20	15.42	14.75	10.93
MnO	0.104	0.099	0.18	0.14	0.18	0.00	0.17	0.17	0.23
MgO	3.72	0.12	15.49	12.39	4.19	22.36	5.78	6.80	2.79
CaO	6.24	0.67	11.95	4.40	8.90	0.32	11.11	12.54	8.56
Na <sub>2</sub> O	3.19	4.02	2.23	2.90	1.83	1.24	1.98	3.07	5.97
K <sub>2</sub> O	1.41	4.41	0.67	0.616	0.39	6.55	1.44	0.88	2.59
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.116	0.021	1.07	0.12	0.09	0.00	0.73	0.58	0.53
H <sub>2</sub> O <sup>(+)</sup>	0.20	1.16	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>(-)</sup>	0.11	0.20	—	—	—	—	—	—	—
Total	100.22	99.98	100.13	98.55	100.64	98.00	97.72	98.20	98.52

Neph (Suzuki (1986) の微量元素分析値), 山本・森下 (1997) の作成した合成標準試料 (9G3, 9B1a, 13F1, 14G1a, 14B3, 15B1a) を使用した。また, As や高濃度の Pb を半定量測定するために, 硫砒鉄鉱・方鉛鉱と地質調査総合センター岩石標準試料 JB-2 とを混合して, 標準試料 (JB2As1, JB2As2, JB2As3, JB2Pb) を調整した。JB2As1 は JB-2 : 硫砒鉄鉱 = 3.0g : 0.02g の割合で混合した。JB2 の砒素含有量の推奨値は 2.87ppm (Imai *et al.*, 1995) であるので, 硫砒鉄鉱が FeSAs の理想化学組成であると仮定すると, JB2As1 の砒素含有量は 3020ppm になる。この混合試料をもとにして, さらに, JB-2 : JB2As1 = 2.5g : 0.5g の割合で混合した JB2As2 (As = 500ppm) と, JB-2 : JB2As2 = 2.5g : 0.5g の割合で混合した JB2As3 (As = 82.6 ppm) を作成した。JB2Pb は JB2 : 方鉛鉱 = 2.5g : 0.01g の割合で混合試料を作成した。これらの微量元素用標準試料の組成を表 2 に示す。

### ガラスビードの作成

主成分元素の蛍光 X 線分析では, 岩石粉末試料中の鉱物の偏分布や粒径の不均一性を取り除くと同時に, 共存元素によって X 線強度が影響を受けるマトリックス効果を軽減するために, ガラスビードが使用される。微量成分元素分析の場合には, 強いシグナル強度を得るために, 岩石粉末試料を直接プレスした円板やバインダーを用いたプレス円板を利用するが多い。しかし, プレス円板は, 粉末が飛

表2 微量元素測定用の検量線作成に使用した標準試料の化学組成(分析値はImai *et al.*, 1995; 山本・森下, 1993; Suzuki, 1986 より, JB2As1, JB2As2, JB2As3, JB2Pbの分析値は本文参照)

	JA-1	JA-2	JA-3	JB-1a	JB-2	JB-3	JF-1	JF-2	JG-1a
V	105	126	169	205	575	372	5.43	4.86	22.7
Cr	7.83	436	66.2	392	28.1	58.1	5.48	2.47	17.6
Co	12.3	29.5	21.1	38.6	38	34.3	0.12	0.68	5.9
Ni	3.49	130	32.2	139	16.6	36.2	1.36	1.38	6.91
Cu	43	29.7	43.4	56.7	225	194	0.82	0.78	1.67
Zn	90.9	64.7	67.7	82.1	108	100	4.41	1.4	36.5
Rb	12.3	72.9	36.7	39.2	7.37	15.1	266	218	178
Sr	263	248	287	442	178	403	172	200	187
Y	30.6	18.3	21.2	24	24.9	26.9	2.84	2.67	32.1
Zr	88.3	116	118	144	51.2	97.8	38.6	6.73	118
Nb	1.85	9.47	3.41	26.9	1.58	2.47	0.74	0.7	11.4
Ba	311	321	323	504	222	245	1750	298	470
Pb	6.55	19.2	7.7	6.76	5.36	5.58	33.4	48.7	26.4
Th	0.82	5.03	3.25	9.03	0.35	1.27	1.17	0.31	12.8
As	2.78	0.85	4.68	2.3	2.87	1.84	0.92	0.28	0.43
	JG-2	JG-3	JGb-1	JP-1	JR-1	JR-2	Ol-neph	9G3	9B1a
V	3.78	70.1	635	27.6	7	3	—	66	198
Cr	6.37	22.4	57.8	2807	2.83	3.1	606	689	1042
Co	3.62	11.7	60.1	116	0.83	0.46	60.8	76	101
Ni	4.35	14.3	25.4	2460	1.67	1.99	38.5	133	248
Cu	0.49	6.81	85.7	6.72	2.68	1.36	—	60	105
Zn	13.6	46.5	109	41.8	30.6	27.8	—	72	105
Rb	301	67.3	6.87	0.8	257	303	—	59	37
Sr	17.9	379	327	3.32	29.1	8.11	1080	1478	1541
Y	86.5	17.3	10.4	1.54	45.1	51.1	42.1	304	310
Zr	97.6	144	32.8	5.92	99.9	96.3	—	159	165
Nb	14.7	5.88	3.34	1.48	15.2	18.7	—	176	195
Ba	81	466	64.3	19.5	50.3	39.5	1250	1529	1568
Pb	31.5	11.7	1.92	0.12	19.3	21.5	—	107	103
Th	31.6	8.28	0.48	0.19	26.7	31.4	—	137	138
As	0.68	0.37	1.09	0.34	16.3	19.2	—	—	—
	10R2	13F1	14G1a	14B3	15B1a	JB2As1	JB2As2	JB2As3	JB2Pb
V	7	3	21	345	198	567	570	571	569
Cr	595	31	63	101	464	28	28	28	28
Co	80	161	185	212	125	37	38	38	38
Ni	32	597	703	732	934	16	16	16	16
Cu	95	173	196	373	282	222	223	223	223
Zn	81	139	207	267	266	106	107	107	107
Rb	1462	339	240	90	67	7	7	7	7
Sr	7	229	394	583	856	175	177	177	176
Y	102	175	95	92	135	25	25	25	25
Zr	565	325	276	262	264	50	51	51	51
Nb	86	57	32	23	136	1.6	1.6	1.6	1.6
Ba	115	2898	1211	1024	447	219	220	220	220
Pb	375	197	153	134	115	5.3	5.3	5.3	3432
Th	83	20	75	65	287	0.3	0.3	0.3	0.3
As	—	—	—	—	—	3026	504	86	—

散する可能性があるので、試料の割合が多いガラスビードの作成を試みた。試料の1.5倍量の四ほう酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) を加えると、 $\text{SiO}_2$  含有量が 76.83% の JG-2 でもガラスビードが作成できる。従って、当センターでは、主成分も微量元素もガラスビードで行うことにした。岩石粉末試料と融剤との重量混合比を、主成分用には 0.7g : 6.0g、微量元素用には 2.0g : 3.0g とし、ニッカトー製ガラスビード試料作成装置 TR-Auto-Bead-100s 型で溶融した。

以下にガラスビード作成の手順および留意点を記す。

- (1) 岩石試料は粉碎前に十分乾燥させておく。岩石の粗砕するときに、ステンレスやタングステン鋼の乳鉢を使用すると、激しい Cr, Ni, W の汚染がおきる。本センターでは炭素鋼の鉄板(厚さ3cm)上で焼入れしたハンマーでたたいて粗砕している。
- (2) 岩石粉末試料は、指で触れたときにざらざらした感触がない程度にまで乳鉢(メノウまたはアルミナ)で細かく粉碎する。できる限り細かくすることで融け残りを防ぐことができるが、湿気を吸いやすいので注意が必要である。岩石試料は、粉碎後すぐにシリカゲルを入れたデシケーターで保管する。粉末試料を 1000 前後で灼熱して結晶水 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) まで除去する方法もあるが、前述のように水や  $\text{CO}_2$  を分析する方針であるので採用していない。ただし、試料中の有機物(炭素)や硫黄は白金坩堝を侵すので、ガラスビードを作る前に、磁性坩堝を用いて大気中で燃焼させて取り除くようにしている。このとき、粘土鉱物が共存していると脱水に伴う焼結が起きる可能性があるため、再度、乳鉢で粉碎する。
- (3) 試料および融剤を秤量する。秤量は 0.1mg まで読みとり可能な電子天秤を用いた。秤量した試料および融剤はファスナー付きポリ袋に入れよく混合する。混合に秤量瓶等を使用してもよいが、少し空気を入れて膨らませたファスナー付きポリ袋で震盪した方が簡単である。
- (4) ポリ袋のファスナー部分を鋏で切りとって、混合した試料と融剤を白金坩堝に移し、ビードサンプラーで溶融させる。溶融温度は 1000 で、静止状態で 5 ~ 15 分間加熱した後、さらに 15 分間にわたって、坩堝を回転(22.5回/分)しながら、10秒周期で前後に 20° 傾動して均質化をはかる。融け残りを防ぐために二回以上溶融する。二度目はガラスビードを一旦取り出し、裏返す。また融け残りや大きな気泡を認めた場合は再度溶融させる。

花崗岩など  $\text{SiO}_2$  が多くて粘性の高い試料では、静止状態の加熱を長くした方が気泡が抜けやすい。玄武岩などの粘性の低い試料では、ビードが坩堝の底の全面を覆わずに、三日月型になることがある。このような試料については、傾動の後、1 ~ 2 分間静止しておいてから取り出すと失敗が少ない。また坩堝から剥がれにくい試料もあるので注意が必要である。一般には、坩堝を磨布で頻繁に磨くことで解決できる。はがれない場合は剥離剤の使用が考えられるが、当センターではまだ使用した例がない。
- ビードサンプラーから白金坩堝を取り出し、耐熱レンガの上で自然放冷する。長時間放置すると坩堝からビードが剥がれにくくなるものがあるので、綿手袋をして触ることができる程度の温度まで冷却したら坩堝からビードを剥がす。自然に剥がれ落ちない場合は、真空吸着盤で引っ張る。それでも剥がれない場合は、坩堝を側面を割り箸で軽く叩いて剥がす。
- (5) 作成したガラスビードには分析面の反対側に油性マジックで試料番号を記入し、ファスナー付きポリ袋に入れデシケーター内で保管する。試料番号記入の際、主成分元素測定用ビードには黒、微量元素測定用ビードには赤のマジックを使用すると取り違えがない。ポリ袋には試料番号および作成年月日を記入しておく。
- (6) 以上のビード作成および後のビード装着などの作業中に、ガラスビードを汚さないようにするこ

とが重要である。図2は指が触れたステンレス鋼の分析結果(太線)である。NaK $\alpha$ , KK $\alpha$ , ClK $\alpha$ の明瞭なピークが認められ、NaK $\alpha$ の強度は0.6kcpsに達する。ガラスビードの汚染例を表3に示す。分析番号1と2は清浄なガラスビードを分析したものである。ガラスビードの表面に指を触れると、Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oが増加して、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgOが減少する(分析番号3)。これは再現性があり(分析番号4)、ビード表面を再度指で触れると、清浄なときに約1.1%であったNa<sub>2</sub>Oが1.5%まで増加する(分析番号5)。このビード表面をエチルアルコールで丹念に拭き取った後の分析値(分析番号6と7)の値は清浄表面の分析値(分析番号1と2)にほぼ一致する。以上のように、ガラスビードの表面汚染は重大な誤りを生じるので、特段の注意が必要である。

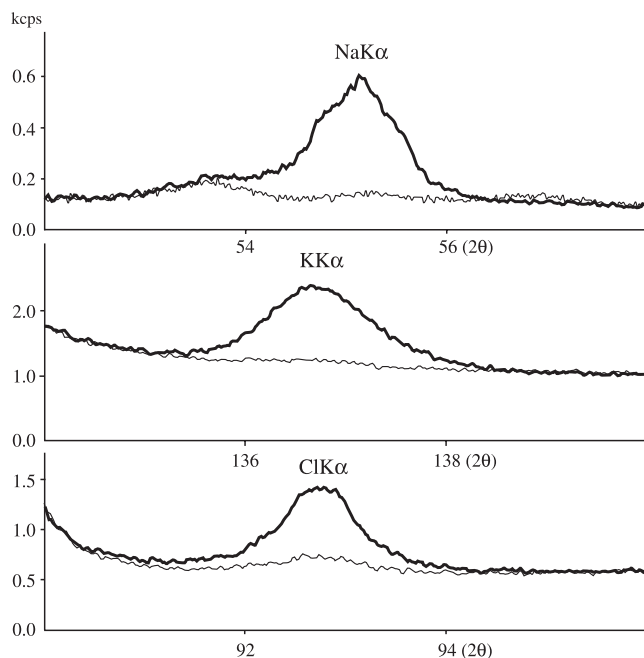


図2 ステンレス試料表面に指が触れた場合に見られるNaK $\alpha$ , KK $\alpha$ , ClK $\alpha$ 線(太線)。アルコールを浸した脱脂綿で拭き取ると細線のようにNaK $\alpha$ , KK $\alpha$ , ClK $\alpha$ 線のピークは見られなくなる。

表3 ガラスビード表面に指が触れた場合の測定値に対する影響

	1 清浄	2 清浄	3 指触	4 指触	5 再指触	6 拭取り	7 拭取り
SiO <sub>2</sub>	43.3	43.3	43.0	43.1	42.9	43.2	43.3
TiO <sub>2</sub>	1.57	1.57	1.57	1.57	1.56	1.57	1.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.3	17.3	17.1	17.1	17.0	17.3	17.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.7	14.8
MnO	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	7.70	7.68	7.58	7.61	7.50	7.67	7.70
CaO	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
Na <sub>2</sub> O	1.06	1.08	1.37	1.39	1.53	1.11	1.06
K <sub>2</sub> O	0.19	0.19	0.21	0.21	0.21	0.19	0.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Total	98.0	98.0	97.8	97.9	97.6	97.9	98.0

### 分析条件

#### 主成分元素

主成分元素の分析条件は以下の手順で決定した。表4に分析条件を示す。

- (1) Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Pの10元素を分析するようにした。
- (2) 分光室および試料室の雰囲気はすべて真空(15Pa以下)とした。
- (3) 10元素の測定を通じてX線管球の電圧と電流は一定とし、通常の岩石分析において、ピーク位置でのX線強度が300kcpsを超えないように40kV-70mAとした。

表4 主成分元素および微量成分の測定条件

主成分元素										
元素	X線	電圧電流		スリット	分光結晶	検出器	PHA	2θ (測定時間, 秒)		
		kV	mA					ピーク	BG1	BG2
SiO <sub>2</sub>	Kα	40	70	標準	PET	FPC	20-80	108.860 (60)		
TiO <sub>2</sub>	Kα	40	70	標準	LiF	SC	20-80	86.160 (60)	85.540 (20)	86.740 (20)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	40	70	標準	PET	FPC	20-85	144.650 (60)		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	40	70	高分解能	LiF	SC	20-80	57.500 (60)		
MnO	Kα	40	70	標準	LiF	SC	20-80	62.960 (60)	62.650 (20)	63.570 (20)
MgO	Kα	40	70	標準	TAP	FPC	25-85	45.220 (60)	43.000 (20)	47.000 (20)
CaO	Kα	40	70	標準	LiF	FPC	20-80	113.110 (60)		
Na <sub>2</sub> O	Kα	40	70	標準	TAP	FPC	30-90	55.130 (60)	53.000 (20)	57.000 (20)
K <sub>2</sub> O	Kα	40	70	標準	LiF	FPC	30-90	136.700 (60)	134.690 (20)	138.690 (20)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Kα	40	70	標準	Ge	FPC	20-90	140.980 (60)	139.030 (20)	143.030 (20)

微量成分元素										
元素	特性X線	電圧電流		スリット	分光結晶	検出器	PHA	2θ (測定時間, 秒)		
		kV	mA					ピーク	BG1	BG2
Th	Lα	40	95	標準	LiF	SC	30-80	27.440 (100)	27.100 (50)	27.850 (50)
Pb	Lβ1	40	95	標準	LiF	SC	20-80	28.230 (100)	27.900 (50)	28.600 (50)
Ba	Lβ1	40	95	標準	LiF	SC	20-80	79.240 (100)	78.400 (50)	80.000 (50)
Nb	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	21.340 (100)	20.500 (50)	23.000 (50)
Zr	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	22.520 (100)	20.500 (50)	23.000 (50)
Y	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	23.740 (100)	23.100 (50)	24.400 (50)
Sr	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	25.100 (100)	24.600 (50)	25.750 (50)
Rb	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	26.580 (100)	26.000 (50)	27.100 (50)
As	Kβ	40	95	標準	LiF	SC	20-80	30.420 (100)	29.800 (50)	31.200 (50)
Zn	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	41.780 (100)	41.200 (50)	42.400 (50)
Cu	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	45.010 (100)	44.500 (50)	45.500 (50)
Ni	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	48.640 (100)	48.000 (50)	49.500 (50)
Co	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	52.780 (100)	50.200 (50)	54.000 (50)
Cr	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	69.340 (100)	68.200 (50)	70.000 (50)
V	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	76.940 (100)	76.340 (50)	78.000 (50)
Si	Kα	40	95	高分解能	PET	FPC	20-80	108.860 (40)		
Ti	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	86.160 (40)	85.540 (20)	86.740 (20)
Al	Kα	40	95	標準	PET	FPC	20-85	144.650 (40)		
Fe	Kα	40	95	高分解能	LiF	SC	20-80	57.500 (40)		
Mn	Kα	40	95	標準	LiF	SC	20-80	62.960 (40)	62.650 (20)	63.570 (20)
Mg	Kα	40	95	標準	TAP	FPC	25-85	45.220 (40)	43.000 (20)	47.000 (20)
Ca	Kα	40	95	高分解能	LiF	FPC	20-80	113.110 (40)		
Na	Kα	40	95	標準	TAP	FPC	30-90	55.130 (40)	53.000 (20)	57.000 (20)
K	Kα	40	95	標準	LiF	FPC	30-90	136.700 (40)	134.690 (20)	138.690 (20)
P	Kα	40	95	標準	Ge	FPC	20-90	140.980 (40)	139.030 (20)	143.030 (20)

(4) 分光結晶とカウンターはX線強度が最も強くなるような組み合わせを選択した。

(5) ピークとバックグラウンドを測定する2θ角度は、標準試料のうち各元素を高濃度に含む試料を用いて、スペクトルを測定して目で決定した。各元素の測定時間はピーク60秒、バックグラウンド低角側・高角側ともに20秒とし、合計100秒とした。なお、分析時間短縮のため、X線計数の大きいSiKα, AlKα, FeKα, CaKαについてはバックグラウンドの測定を省いた。



(6) 波高分析器( PHA )の下限値と上限値は、SCとFPCの波高分布のピークが基準位置50になるように2θ-PH連動係数を自動調節した後、各元素の波高分布を測定して、余裕を残すように設定した。

主成分元素については、Feを除き、標準試料の測定値が良い直線性を示すため、共存元素補正を行わないことにした。FeKαは、図3に示したように、高濃度領域ほど強度が下がるように直線から外れてくる。この非直線性は、共存元素補正を行っても殆ど改善されなかった。このため、FeKαの検量線は、測定値を2次曲線でフィットしてある。この2次曲線の検量線がどこまで外挿できるか不明であるので、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が検量線の組成範囲を超えた場合には注意が必要である。このFeの問題点を除けば、本検量線を用いた主成分元素の分析精度および分析値の再現性は十分なものである。

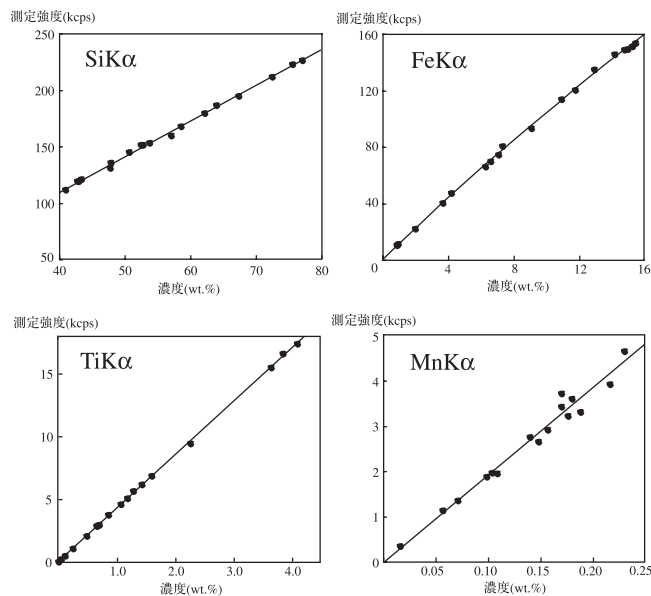


図3 主成分元素SiKα、FeKα、TiKα、MnKαの検量線。FeKαのデータ点の配列は明らかに直線から外れている。

#### 微量元素

微量成分は、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、Pb、Thの15元素を分析するようにした。強いシグナルを得るために、管球電圧を40kV、管球電流を95mAとして、X線強度が300kcpsを超える場合(主に共存元素補正のために測定する主成分元素)は、管球の出力は一定に保ったまま、アッテネータを自動的に挿入して約1/10に減衰して計測するようにした。ピークとバックグラウンドを測定する2θや波高分析器のエネルギー幅は、主成分元素と同様にして決定した。ただし、バックグラウンドの測定2θは、当該元素以外を高濃度に含む幾つかの標準試料も実測して、最適化をはかった。微量成分元素の測定時間はピークが100秒、低角側と高角側のバックグラウンドが各々50秒である。共存元素補正や後述する重なり補正を行うために、主成分の10元素(Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K、P)も測定するようにした。微量成分元素の測定条件を表4に掲げる。

岩石試料中にppmオーダーで含まれている微量成分元素の分析では、主成分元素測定と異なって、近接したスペクトルの重なり(干渉)が起きることが多い。分析する15元素のうちで問題となる干渉は、(1)VKαに対するTiKβ、(2)CrKαに対するVKβ、(3)YKαに対するRbKβ、(4)NbKαに対するYKβ、(5)ZrKαに対するSrKβ、(6)BaLαに対するTiKαの6種類である(例えば、杉崎ほか、1981)。重なり概念図を図4に示す。V(被干渉元素)のKα線(2.5048)には、Ti(干渉元素)のKβ線(2.5139)が重なる。このような場合には他の特性X線の利用が考えられるが、VのKβ線(2.2844)はCrのKα線(2.2910)に重なるので、Kβ線の利用は不可能である。Vの定量分析するためには、TiKα干渉の補正が不可避となる。この補正は、

$$I_{VK\alpha} = I_{VK\alpha}^* - k \times I_{TiK\alpha}$$

で行う。ここで、kは、重なり補正係数であり、Ti(干渉元素)を含んでV(被干渉元素)を含まない

試料でVK $\alpha$ のピーク2 $\theta$ における強度 (b) と TiK $\alpha$ 強度 (a) の比 (b/a) である。重なり補正係数を算出するために、試薬の酸化バナジウム (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>)、酸化イットリウム (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、塩化ルビジウム (RbCl)、塩化ストロンチウム (SrCl<sub>2</sub>) を用いて、干渉元素を含むガラスビードを作成した。ガラスビードの重量比は、試薬：二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>)：四ほう酸リチウム = 0.05g : 0.5g : 5g である。各ガラスビードについて、干渉元素のネット強度と被干渉元素測定2 $\theta$ のネット強度を断続的に測定した (表5)。この時、X線計数が300kcpsをこえるものについては、自動感度調整機能で管球電流を減少させて、数え落としが生じないようにした。

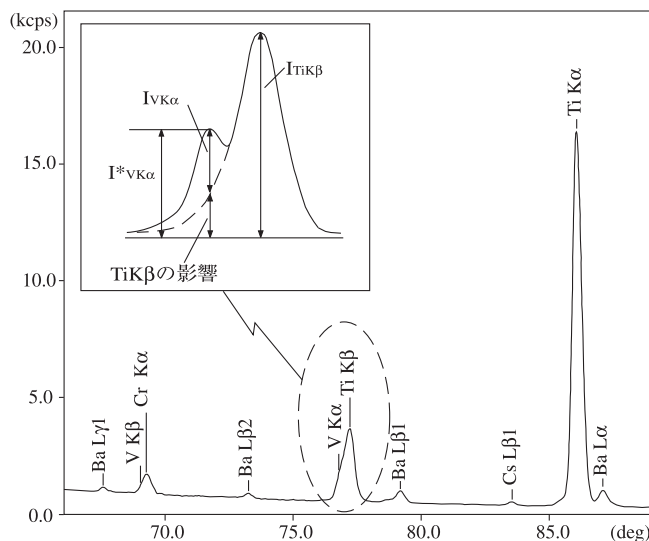


図4 分光結晶LIF(200)で測定した岩石試料のスペクトル (2 $\theta$  = 67-87°)とVK $\alpha$ に対するTiK $\beta$ の重なり補正の概念図

表5 妨害元素のネット強度と被補正元素ピーク2 $\theta$ 位置におけるネット強度の測定結果および重なり補正係数

被補正元素ピーク2 $\theta$ 位置のネット強度(kcps) 最大値 ↔ 最小値		妨害元素のネット強度 (kcps) 最大値 ↔ 最小値		測定数	補正係数 平均値
V		Ti			V/Ti
1.3967	1.4185	47.4779	47.5699	51	0.02952
Cr		V			Cr/V
5.4521	5.5935	67.2136	67.3499	30	0.08168
Y		Rb			Y/Rb
227.8025	228.3447	1273.0062	1275.6509	30	0.17896
Nb		Y			Nb/Y
122.0426	123.6220	1485.2582	1488.6410	30	0.08263
Zr		Sr			Zr/Sr
176.9424	178.5529	1059.8754	1064.691	30	0.16737
Ba		Ti			Ba/Ti
0.0972	0.1088	47.4779	47.5699	31	0.07291

補正係数の平均値は (1) VK $\alpha$ に対するTiK $\beta$ の干渉が0.02952, (2) CrK $\alpha$ に対するVK $\beta$ の干渉が0.08168, (3) YK $\alpha$ に対するRbK $\beta$ の干渉が0.17896, (4) NbK $\alpha$ に対するYK $\beta$ の干渉が0.08263, (5) ZrK $\alpha$ に対するSrK $\beta$ の干渉が0.16737, (6) BaL $\alpha$ に対するTiK $\alpha$ の干渉が0.07291である。この補正計数を登録して補正をONにしておくと、搭載プログラムは、各試料で測定した干渉元素のK $\alpha$ 強度を使って、次のように、重なりの影響を受けた被干渉元素の見掛け強度I\*から真の強度Iを計算する。

$$I_{VK\alpha} = I^*_{VK\alpha} - 0.02952 \cdot I_{TiK\alpha}$$

$$I_{CrK\alpha} = I^*_{CrK\alpha} - 0.08168 \cdot I_{VK\alpha}$$

$$= I^*_{CrK\alpha} - 0.08168 \cdot (I^*_{VK\alpha} - 0.02952 \cdot I_{TiK\alpha})$$

$$\begin{aligned}
I_{YK\alpha} &= I_{YK\alpha}^* - 0.17896 \cdot I_{RbK\alpha} \\
I_{NbK\alpha} &= I_{NbK\alpha}^* - 0.08263 \cdot I_{YK\alpha} \\
&= I_{NbK\alpha}^* - 0.08263 \cdot (I_{YK\alpha}^* - 0.17896 \cdot I_{RbK\alpha}) \\
I_{ZrK\alpha} &= I_{ZrK\alpha}^* - 0.16737 \cdot I_{SrK\alpha} \\
I_{BaL\alpha} &= I_{BaL\alpha}^* - 0.07291 \cdot I_{TiK\alpha}
\end{aligned}$$

この補正は、強度測定時に実施される（Baの分析はBaLβ1を使用するようにしたので、TiKαの重なり補正は行っていない）。標準試料の再測定などで干渉元素と被干渉元素を同時に計測しない場合にはマニュアルで補正値を入力する。共存元素補正はXRF-1800に搭載されている共存元素補正プログラムのうちdj法（JIS法）で処理をした。dj法（JIS法）による共存元素補正式は、次の式で表される。

$$W_i = (a \cdot I^2 + b \cdot I + c) \cdot (1 + \sum dj \cdot W_j)$$

ただし、Wiは被補正元素の定量値、Iは被補正元素のX線強度、a,b,cは基準検量線係数、djは吸収励起補正係数である。吸収励起補正係数は、全ての標準試料の測定データから重回帰計算で求めた。

各微量元素について、計数率の標準偏差( $\sigma = \sqrt{I_{Peak} + I_{Background}} \rightarrow \sqrt{2I_{Background}}$ ;  $I_{peak} \rightarrow I_{background}$ の極限)と単位濃度あたりの計数率(A)から、

$$c = 3\sqrt{2I_{Background}} / (A\sqrt{t}) \quad (t = 100 \text{ 秒})$$

で見積もった検出限界(3σ)は、BaとAsを除き、2-7ppmである。Baはシグナル強度が極めて弱く、1ppmあたりLα線で0.7cps程度、Lβ1で0.5cps程度である。Lα線を用いると、TiKαの重なり補正のばらつきから、検量線の直線性がLβ1線の場合より悪くなる。Lβ1線で測定すると、単位濃度あたりの計数率が下がってバックグラウンドの計数率が大きくなるが、TiKαの重なり補正に起因するばらつきが無くなるという利点がある。Baの分析は、CeLα2と重なるという危険性はあるが、Baβ1線を使うことにした。その検出限界は約80ppmである。Asは1ppmあたり2cps程度の計数が得られるが、バックグラウンドが大きいので、その検出限界は50ppm程度である。前述のように、As標準試料は湿式化学分析などによるチェックを行っていないので、分析結果はあくまで参考値である。

今回作成した検量線で得られた地質調査総合センターの標準試料のBaとAs以外の微量成分の分析値は、Imai *et al.* (1995)が報告した推奨値と、10%以下の誤差で一致している。なお、この微量成分分析でも主成分の分析結果が得られるが、推奨値との一致という点では、主成分の検量線で分析したもののほうが高精度である。微量成分用のガラスビードは希釈率が小さいことが影響しているのかもしれない。実用的には、微量成分と同時に測定した主成分の分析値で十分であるが、分析の再現性をチェックするためにも、主成分用の高希釈ガラスビードの分析を実施することが望ましい。

### 測定のマニュアル

- (1) 本体のパネル全面に、POWER X-RAY RUN READY ERRORの表示がある。起動する前に、POWERとRUNのランプが点灯しているのを確認する。もし、ERRORのランプが点灯している場合は、装置に何らかのトラブルが発生している。異常がなければ、プリンタ ディスプレイ 本体の順にスイッチを入れて、コンピュータを立ち上げる。
- (2) Windows2000が起動後、PCXRFアイコンをダブルクリックすると、メインメニューの画面が表示される。

- (3) メインメニューの「装置モニタ」と「メンテナンス」をクリックする。「装置モニタ」はグラフィックで表示されるので、テキストに切り替えると見やすくなる。「装置モニタ」で分光室の温度(35, 34.8 ~ 35.1), 圧力(5Pa以下), PRガス圧力(113.0 ± 0.2kPa), 冷却水の温度(in, out共に ~ 25), 冷却水導電率(0.15mS以下, 通常0.10mS)を確認する。冷却水の導電率が高い状態でX線管球に高電圧をかけると、X線管球が壊れることがあるので、0.15mSを超えている場合は実験を中断する。次に、「メンテナンス」画面下段のコンポーネント動作状況が正常であることを確認する。もし、未初期化の項目があれば、初期化のボタンをクリックして、動作中から正常になるのを待つ。コンポーネント動作状況が正常であっても、念のために初期化を実行することが望ましい。また、装置の左裏側にあるPRガス流量で毎分7.5 ± 1mlであることを目視確認する。基本的にはPRガスは常に流してある。
- (4) 「メンテナンス」の「装置の起動/停止」ボタンをクリックして、操作画面で管球電圧を20kV, 管球電流を5mAに設定し、エージングのモード1(1ステップ30秒)を選択して「起動実行」ボタンをクリックする。なお、3日以上装置が停止していた場合はエージングモード2(1ステップ1分), 7日以上装置を停止していた場合はエージングモード3(1ステップ3分)を選択する。X線管球が所定の出力に達すると、操作画面がアクティブになるが、30 ~ 15分間は20kV・5mAの状態を保つ。備え付けのノートに開始時刻(起動実行ボタンをクリックした時刻)を記入する。
- (5) 操作画面でX線管球の電圧電流を、主成分分析の場合は40kV・70mA, 微量成分分析の場合は40kV・95mAに設定し、エージングのモード1を選んで起動実行ボタンをクリックし、X線が設定値にあがるまで待つ。この時も、装置が3日以上停止していた場合はモード2, 7日以上停止していた場合はモード3を選択する。X線の出力が40kV・70mAまたは40kV・95mAになれば分析可能であるが、30分程度は待ったほうがよい。
- (6) メインメニューの「分析」をクリックして、定量プログラムの中から、主成分分析の場合は「主成分分析005」、微量成分分析の場合は「微量成分分析007」をクリックする。
- (7) 分析試料名を登録する。未知試料を分析する前にチェック試料JGb1とJG1aのどちらか、あるいは両方を分析することが望ましい。試料ホルダーは7個(ターゲットは8個)であるが、分析が終了したガラスビードを入れ替えることにより連続的に分析ができるので、最初に全試料名を登録しておく。ターゲットの1~7にホルダーを装着し(ターゲット8は空), ターゲット1の分析が終了したら、このホルダーを使って8番目のガラスビードをターゲット8に、次は9番目のガラスビードをターゲット1に、という順番で交換していく。空のターゲットに達すると、プログラムは分析を中断してガラスビードの装着を要求するので、試料交換が遅れても問題ない。
- (8) 分析結果はファイルに保存される。測定後にファイルから読み出してもよいが、モニターに7個スタックされているので、それを適時プリントしてもよい。ファイルから分析結果を作表することもできるが測定強度は作表できない。
- (9) 分析が終了したら、メインメニューの「メンテナンス」をクリックし、「装置の起動/停止」操作画面を起動する。次に、停止条件を、X線(X線をOFFにする), 管球冷却水(ON), PRガス(ON), 温調(ON)に設定(通常, 設定されているので確認する)して、「停止実行」ボタンをクリックする。
- (10) 停止が終了したら、「メインメニュー」を終了し、Windowsをシャットダウンする。  
次に、ディスプレイ, プリンタの順にOFFにする。
- (11) 備え付けのノートに終了時刻と使用時間を記入する。

## 謝 辞

年代測定総合研究センターの蛍光X線分析装置XRF-1800は、名古屋大学21世紀COE「同位体が拓く未来」の平成15年度研究拠点形成費補助金で購入したものです。拠点リーダーの山本一良先生をはじめ、多くの先生がたから御指導と援助をいただきました。環境学研究科地球環境科学専攻の山本鋼志先生からは、装置を立ち上げるにあたって貴重な助言をいただき、また、本稿を査読していただきました。島津計測サービス株式会社名古屋営業所の日比野剛士さんと年代測定総合研究センターの鈴木里子博士から様々なアドバイスをいただきました。ここに記して謝意を表します。

## 参考文献

- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical J.*, **29**, 91-95.
- 森下泰成・鈴木和博 (1993) 愛知県設楽地域, 三都橋花崗岩の全岩化学組成データ. 名古屋大学古川総合研究資料館報告, 9, 77-90.
- 本吉洋一・白石和行 (1995) 蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析. 南極資料, 39, 40-48.
- 杉崎隆一・木下貴・下村孝行・安東和人 (1981) 蛍光X線分析装置による岩石中の微量元素の自動分析. 地質雑, 87, 675-688.
- Suzuki, K. (1986) Enrichment of incompatible elements at grain-boundaries of olivine in an olivine-nephelinite. *Geochemical J.*, **20**, 17-27.
- 山本鋼志・森下泰成 (1997) 蛍光X線分析用微量元素標準試料の調整. 地質雑, 103, 1037-1045.

(2004年10月25日受付, 2004年11月20日受理)