

# 蛍光 X 線分析法による岩石試料中の元素の定量について

永田 陽子\*

\*機器分析室 分析・物質系

蛍光 X 線分析装置は極めて安定でその測定精度は機器分析の中では最高のものの一つである。蛍光 X 線測定装置の特徴は ①分析が迅速、②試料準備が容易、③非破壊分析、④ファンダメンタルパラメーター (FP)法を用いて標準試料なしに半定量が可能、などが挙げられる。また、蛍光 X 線の強度は元素濃度に比例しているため、X 線強度を測定することにより定量分析が可能である。これらの特性の為、近年、考古学、犯罪科学などに応用されている。

蛍光 X 線分析法は固体、液体、粉体など種々の形態の試料を分析することが出来るが、正確さや操作性を考慮すると固体の試料を測定するのに適している。

キーワード：蛍光 X 線分析装置、岩石標準試料

## 1. はじめに

蛍光 X 線分析装置の特徴としては、一般的に試料を破壊することなく測定でき、ファンダメンタルパラメーター法 (FP 法) を用いて迅速に多元素分析ができる。また検出限界が 0.01%程度であり、ある程度微量な元素も測定できる。しかし、元素番号が Ti より小さい元素は蛍光 X 線が空気に吸収されるため、装置内を真空にする必要がある。また、共存物質により得られる蛍光 X 線が変化するマトリックス効果がある。

今回は、Si、Al、Ca、Mgなどを主成分とする岩石などの試料を測定するための予備実験として、岩石標準試料を測定する。また、蛍光 X 線分析装置を用いて測定すると Fe が常に高い測定値となる傾向があるので、高い値として測定される系統があるか、その場合どのような差があるのかを測定し、検討する。

## 2. 実験

〈2・1〉岩石標準試料について 岩石、鉱物、土壌、底質など地球科学で用いられる試料の分析に広く利用されているのが地球化学標準試料である。火成岩、堆積岩、鉱石、土壌、底質の標準試料を化学組成や同

位体組成、年代値の信頼性の高いデータを定め公表されている。石標準試料の調整法としては、採取した源岩石を 1~2 cm まで粗砕する。土壌・底質等は採取後、水分量の変化がなくなるまで広げて乾燥する。これらの試料をハイアルミナまたはチャート内張りの大型のボールミルに入れる。粉碎を行うためにボールと呼ばれる被粉碎岩と同一岩の鶏卵大からこぶし大の塊またはフリントボールを同時に入れて 1~数日間かけて粉碎する。この粉末を 100 メッシュのふるいを通させた後、よく混合し均質性をチェックした後、標準試料とする。標準値の設定法は、信頼できる複数 (十数カ所) の機関で事前の共同分析を行った後、分析値の統計処理を行い認証値として値を決定する。しかしながら、このような共同分析により決めることができるのは通常は数元素から十数元素である。独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センターの地球化学標準試料は、このような値のほかにも認証値とはならないができるだけ多数の元素 (他の 50 ~ 60 元素) についても信頼性の高い参考値を、長期間にわたる多数の不特定の機関の参加による自発的な共同分析により値を定め公開していることが大きな特徴である。これらの認証値および参考値をあわせ推奨値と呼ぶ。

〈2・2〉条件検討 蛍光 X 線分析装置 (SEIKO 製

SEA2010L)を用いて、独立行政法人産業技術総合研究所 地質調査総合センターの頒布している岩石標準試料 JB-1a (玄武岩 長崎県・佐世保)と JB-2 (玄武岩 東京都・大島三原山)を用い、放射線照射の積算時間、加電圧の条件を変化させて測定した(表 1、2 参照)。また、試料に X 線の当たる角度を変化させて測定した(表 3 参照)。特に Si、Al、Ca、Mg などの軽元素を測定したいため、全て真空状態で測定を行った。JB-1a と JB-2 の測定条件ごとの標準偏差(RSD)はどれも小さかったが、特に Si、Fe などの測定値(RSD)が地質調査総合センターから出されている値と大きく異なった。今回は主に Fe を測定したいため、Fe における標準偏差が小さく、その他の元素でも比較的標準偏差が小さい、条件 5: 加電圧 5、15、50 keV、積算時間 100 s、真空状態で測定を行うこととした。

また、一次 X 線の照射径による RSD の違いを調べ

の CPS の RSD が高くなり濃度の変動も大きい結果が得られた。特に 5 回目に測定した時には普段の 10 倍の濃度がでたため、その測定値ははずした。濃度の低いものは RSD が高かったがこれは濃度自体が低いためと考える。(表 4、5 参照)。また、強度の感度が φ10 mm に比べて φ3 mm の方が一桁小さいかったため、φ10 mm を今後使用することとした。

表.4 照射径による濃度の RSD の比較

元素/RSD[%]	10 mm	3 mm
MgO	37	115
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	19
SiO <sub>2</sub>	3	6
K <sub>2</sub> O	28	30
CaO	109	28
TiO <sub>2</sub>	16	34
MnO	13	21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	17

n=5

表 1 JB-1a における各測定条件での標準偏差(RSD).

元素/RSD (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
条件1	0.24	0.24	0.09	0.08	0.05	0.03	0.08
条件2	0.94	0.09	0.02	0.28	0.06	0.02	0.62
条件3	0.05	0.09	0.04	0.02	0.04	0.01	0.10
条件4	0.27	0.10	0.04	0.02	0.04	0.04	0.20
条件5	0.03	0.12	0.01	0.04	0.02	0.03	0.06
条件6	0.92	0.33	0.10	0.05	0.10	0.03	0.51
条件7	0.36	0.35	0.17	0.49	0.19	0.04	0.33

表 2 JB-2 における各測定条件での標準偏差 (RSD)

元素/RSD (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
条件1	0.55	0.42	0.07	0.43	0.11	0.04	1.61
条件2	0.27	0.07	0.06	0.10	0.04	0.02	0.18
条件3	0.12	0.13	0.01	0.15	0.02	0.01	0.15
条件4	0.46	0.34	0.04	0.30	0.06	0.01	1.05
条件5	0.19	0.21	0.05	0.12	0.05	0.01	0.06
条件6	0.20	0.25	0.12	0.08	0.11	0.03	0.15
条件7	0.58	0.69	0.07	0.17	0.04	0.04	0.26

  

	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4	条件 5	条件 6	条件 7
T(s):	100	200	400	100	100	50	25
V(keV):	50	50	50	50、15	50、15、5	50	50

表 3 試料をおく角度ごとの標準偏差 (JB-1a)

元素/RSD (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Wt%)	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
180度	14.56	46.64	2.03	13.09	2.47	0.44	20.31
270度	14.43	46.73	2.13	13.08	2.67	0.43	20.01
90度	13.13	46.45	2.17	13.55	2.65	0.47	21.14
	0.79	0.14	0.07	0.27	0.11	0.02	0.59

条件: 積算時間 100 s 加電圧 5、15、50keV、真空状態

試料の測定する角度を 90、180、270 度に変化させて測定した

た。(表 4、5 参照)濃度における RSD と CPS (count per second) における RSD を比較することにより、濃度での RSD のみを比較検討するよりは、さらに実験条件の検討を行うことが出来ると考え、濃度と CPS の RSD の比較を行った。φ3 mm の場合、Mg

表.5 照射径による CPS の RSD の比較

元素/RSD[%]	10 mm	3 mm
MgO	43	146
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	37
SiO <sub>2</sub>	1	22
K <sub>2</sub> O	25	25
CaO	66	17
TiO <sub>2</sub>	14	57
MnO	10	19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	7

.n=5

〈2・3〉 測定 蛍光 X 線分析装置 (SEIKO 製 SEA2010L) を用い、測定条件を積算時間 100 s、加電圧 5、15、50keV、真空状態、照射径 10mmの

表.6 岩石標準試料

JA-1	安山岩 神奈川県・箱根山 中性岩 (SiO <sub>2</sub> 52-66 %)
JA-2	安山岩 香川県・さぬき石 中性岩 (SiO <sub>2</sub> 52-66 %)
JA-3	安山岩 群馬県・浅間山 中性岩 (SiO <sub>2</sub> 52-66 %)
JP-1	橄欖岩 北海道・幌満 超塩基性岩 (SiO <sub>2</sub> 45 %以下)
JG-1a	花崗岩 群馬県・沢入 酸性岩 (SiO <sub>2</sub> 66 %以上)
JLK-1	湖底堆積物 滋賀県・琵琶湖 (SiO <sub>2</sub> 57.5 %)

状態において、JA-1、JA-2、JA-3、JB-3、JG-1、JG-1a、JP-1、JLK-1 を測定し、岩石標準試料を蛍光 X 線分析装置を用いて測定を行い、測定結果にどのような影響が現れるのかを検討した。(表 6 参照)。また岩石の主成分となる Mg を測定し、Zr、V は測定しないこととした。

表 7. 各標準試料の測定値と推奨値との差 (平均値-推奨値 [%])

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
JA-1	-3.9	-16.3	0.5	4.3	1.3	0.4	13.8	4.3
JA-2	-4.1	-14.2	1.3	5.8	1.2	0.4	16.0	-1.4
JA-3	-4.9	-15.8	1.0	6.2	1.2	0.4	15.3	-0.3
JG-1a	-2.2	-12.1	3.9	3.0	0.5	0.2	5.2	5.5
JP-1	3.1	-9.7	0.01	0.9	-0.01	0.7	40.5	5.5
JLK-1	-8.0	-21.1	2.1	0.7	1.5	1.0	23.6	2.7

n=5

表 8. 各標準試料の相対誤差

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
JA-1	-25.9	-25.4	65.7	75.2	156.5	274.5	195.8	272.2
JA-2	-26.7	-25.2	72.2	92.3	176.7	392.6	257.6	-17.9
JA-3	-31.6	-25.4	71.5	100.1	173.1	380.8	231.8	-8.9
JG-1a	-15.2	-16.7	99.5	141.1	208.8	366.7	257.9	796.2
JP-1	466.1	-22.9	166.7	165.5	133.3	576.0	483.8	796.2
JLK-1	-0.5	-0.4	0.8	1.1	2.2	3.8	3.4	1.6

n=5

それぞれの試料を 5 回測定した平均値から推奨値を引いた値を表 7 に示す。軽い元素である Si、Mg が少なく見積もられ、Fe が多く見積もられていることが分かる。

表 8 は先ほどの差をさらに推奨値で割った、相対誤

□ 表 9. 測定元素数の比較

測定元素	①濃度 [wt%]	②濃度 [wt%]	① RSD[%]	② RSD[%]
MgO	4.90	2.72	1.82	0.56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.28	18.07	0.03	0.08
SiO <sub>2</sub>	54.68	55.24	-0.04	-0.03
K <sub>2</sub> O	2.71	2.44	-0.03	-0.13
CaO	0.05	0.32	-0.93	-0.53
TiO <sub>2</sub>	0.79	0.75	0.18	0.12
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.02		-0.31
MnO	0.34	0.35	0.27	0.32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.06	9.39	0.31	0.35
CuO		0.01		-0.06
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.01		-0.45
Rb <sub>2</sub> O		0.02		-0.48
ZrO <sub>2</sub>		0.01		-0.23
BaO		0.03		-0.37

条件

①測定元素 Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Mn、Fe

②測定元素 Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Mn、Fe、

V、Cu、As、Rb、Zr、Ba

差を示す。明らかに Al、Si などの軽元素が推奨値よりも低い値となり、Mn が推奨値よりも多くなっている。主成分が Si と Mg である火成岩の JP-1 を除き Al、Si が低く出る傾向があり、Mn、Fe が高くでている。また、絶対誤差では Si が低く、Fe が一番高くなっているが、相対誤差では Al が低く、Mn が一番高くなっている。これは Si、Fe よりも Al、Mn の方が、濃度が低いため大きく影響を受け

ていると考えられる。

FP法を使用しているため、軽元素であるMgを正確な値に近づけるためには測定元素数を多く指定したほうが良いと考えた。測定元素の数によって得られた濃度の差を表9に示す。条件1はMg、Al、Si、K、Ca、Ti、Mn、Feを測定した。条件2は条件1に付け加えてV、Cu、As、Rb、Zr、Baを測定した。Mg、Caの軽元素は、ほかの主成分に比べて濃度が低いため、誤差の変動が大きく、測定元素が増えるほど、推奨値に近い値が出る結果として得られた。

### 3. 結果及び考察

Feの濃度が高い値として出ているため、軽元素であるAl、Siの濃度に影響がでるのではないかと考える。Si、Al、Ca、Mgなどを主成分とする岩石などの試料を測定するためファンダメンタルパラメーター（FP）法を用いて多元素定量を行う際には、測定元素を指定することにより軽元素であるMgの値がより推奨値に近いものが得られた。

### 4. まとめ

蛍光X線分析法は主に固体試料を対象とした非破壊分析が可能であり、原子吸光分析法やICP-AES、ICP-MSなどに不可欠なサンプル作成のための前処理作業を必要としない。特にエネルギー分散型蛍光X線分析装置による土壌試料の重金属の含有量に限れば、土壌試料などを専用容器に入れるだけで多元素の有害金属元素を同時分析することが可能である。その他の分光光度計を用いた溶液測定が標的要素のみしか定量分析できない点を考えると簡易に応用できる。

### 文 献

- (1) 合志陽一・佐藤公隆：「エネルギー分散型X線分析：半導体検出器の使い方」（1989）
- (2) 大野勝美・川瀬晃・中村利廣：「X線分析法」（1987）
- (3) 今井 登「地球化学標準試料」、Aist today Vol3-8、45（2003）