

蛍光 X 線分析法による岩石試料の定量化学分析：(1)主成分元素 Quantitative chemical analysis of rocks with X-ray fluorescence analyzer: (1) Major elements

吉田滯代^{1*}・加藤丈典¹・南 雅代¹・榎並正樹¹
Miyo Yoshida^{1*}, Takenori Kato¹, Masayo Minami¹ and Masaki Enami¹

¹名古屋大学宇宙地球環境研究所

¹Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

*Correspondence author. E-mail: yoshida@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

The X-ray fluorescence (XRF) analyzer (Shimadzu XRF-1800) of the Division for Chronological Research, Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, was moved from the Furukawa Hall to the Research Institutes Building II on April 2016. To perform accurate and stable measurements of major elements with the XRF analyzer again after the moving, we examined the optimal analytical condition and remade calibration curves using 44 geochemical reference rock samples from the Geological Survey of Japan. The measurement result using the new calibration curves showed that the measured values were close to the reference values for all major elements except for ones with very low concentrations, indicating that accurate measurement of major elements has been enabled.

Keywords : X-ray fluorescence(XRF) analysis; Quantitative chemical analysis; Rock; Major elements

キーワード : 蛍光 X 線(XRF)分析 ; 定量化学分析 ; 岩石 ; 主成分元素

1. はじめに

岩石試料の化学組成は、地球科学の分野において重要な情報の1つである。近年、機器分析の進歩により、岩石試料の化学組成は比較的容易に求められるようになった。その中でも、蛍光 X 線分析法は試料調製が簡便で、しかも迅速に分析できることから、現在では岩石の全岩分析法の主流として広く普及している。名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究部には蛍光 X 線分析装置（島津製作所 XRF-1800）が設置されており、主成分元素（Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K、P）と微量成分元素（V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、Pb、Th）の定量分析に利用されている。定量分析には検量線法を用いている。検量線法とは濃度が既知の標準物質を測定し、X 線強度と濃度の関係を求め未知試料を分析する方法である。つまり、分析精度を高めるためには正確な検量線の作成が必須である。

当研究部は平成 28 年 4 月に研究所共同館 II に移転し、それに伴い蛍光 X 線分析装置も移設したため、装置の安定性、分析条件、検量線等について再度検討する必要性が生じた。本研究では標準岩石試料を用い、主成分元素（10 元素）について新たに検量線を引き直し、その評価を行った結果について報告する。

2. 標準物質と試料調製方法

検量線を作成するための標準物質として、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および森下・鈴木（1993）が作成した標準物質（Ol-Neph、2401C、2401D、2401F、C001、C002、C003）を使用した。標準試料の化学組成を表 1 に示す。なお、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 Fe₂O₃*で表現した。試料調製方法はガラスビード法を採用した。岩石粉末試料と融剤（四ほう酸リチウム Li₂B₄O₇）との重量混合比を 0.7 g : 6.0 g で混合させ、白金皿に移し、ニッカトー製ガラスビード試料作製装置（TR-Auto-Bead-1000S 型）によって 1000℃で溶融して試料を作製した。

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 (wt%)

Table 1 Chemical composition of standard materials (wt%).									
	JA-1*	JA-2*	JA-3*	JB-1*	JB-1a*	JB-2*	JB-3*	JCh-1**	JDo-1**
SiO ₂	63.97	56.42	62.27	52.37	52.41	53.25	50.96	97.81	0.216
TiO ₂	0.85	0.66	0.70	1.32	1.28	1.19	1.44	0.0316	0.00133
Al ₂ O ₃	15.22	15.41	15.56	14.53	14.45	14.64	17.2	0.734	0.0174
Fe ₂ O ₃ *	7.07	6.21	6.60	8.99	9.05	14.25	11.82	0.356	0.0208
MnO	0.157	0.108	0.104	0.153	0.148	0.218	0.177	0.0173	0.00657
MgO	1.57	7.60	3.72	7.71	7.83	4.62	5.19	0.0754	18.47
CaO	5.70	6.29	6.24	9.25	9.31	9.82	9.79	0.0449	33.96
Na ₂ O	3.84	3.11	3.19	2.77	2.73	2.04	2.73	0.0305	0.0129
K ₂ O	0.77	1.81	1.41	1.43	1.40	0.42	0.78	0.221	0.00232
P ₂ O ₅	0.165	0.146	0.116	0.225	0.26	0.101	0.294	0.0167	0.0343
Total	99.31	97.76	99.91	98.75	98.87	100.55	100.38	99.34	52.74
	JF-1*	JF-2*	JG-1*	JG-1a*	JG-2*	JG-3*	JGb-1*	JGb-2***	JP-1*
SiO ₂	66.69	65.30	72.30	72.30	76.83	67.29	43.66	46.68	42.38
TiO ₂	0.005	0.005	0.26	0.25	0.044	0.48	1.60	0.58	0.006
Al ₂ O ₃	18.08	18.52	14.24	14.30	12.47	15.48	17.49	23.32	0.66
Fe ₂ O ₃ *	0.08	0.06	2.18	2.00	0.97	3.69	15.06	6.69	8.37
MnO	0.001	0.001	0.063	0.057	0.016	0.071	0.189	0.127	0.121
MgO	0.006	0.004	0.74	0.69	0.037	1.79	7.85	6.24	44.6
CaO	0.93	0.09	2.20	2.13	0.70	3.69	11.90	14.20	0.55
Na ₂ O	3.37	2.39	3.38	3.39	3.54	3.96	1.20	0.92	0.021
K ₂ O	9.99	12.94	3.98	3.96	4.71	2.64	0.24	0.06	0.003
P ₂ O ₅	0.010	0.003	0.099	0.083	0.002	0.122	0.056	0.007	0.002
Total	99.16	99.31	99.44	99.16	99.32	99.21	99.25	98.82	96.71
	JR-1*	JR-2*	JR-3***	JSd1**	JSd2**	JSd3**	JSI-1**	JSI-2**	Ol-Ne****
SiO ₂	75.45	75.69	72.48	66.55	60.78	76.00	59.47	59.45	41.01
TiO ₂	0.11	0.07	0.21	0.643	0.614	0.403	0.725	0.754	3.85
Al ₂ O ₃	12.83	12.72	11.90	14.65	12.31	9.908	17.60	18.17	8.45
Fe ₂ O ₃ *	0.89	0.77	4.72	5.059	11.65	4.368	6.764	6.650	15.23
MnO	0.099	0.112	0.085	0.0924	0.120	0.148	0.0599	0.0818	0.180
MgO	0.12	0.04	0.05	1.813	2.731	1.170	2.413	2.385	15.49
CaO	0.67	0.50	0.09	3.034	3.658	0.56	1.479	1.885	11.95
Na ₂ O	4.02	3.99	4.68	2.727	2.438	0.411	2.184	1.344	2.23
K ₂ O	4.41	4.45	4.33	2.183	1.145	1.971	2.845	3.008	0.67
P ₂ O ₅	0.021	0.012	0.009	0.122	0.105	0.0817	0.202	0.164	1.07
Total	98.62	98.35	98.55	96.87	95.55	95.02	93.74	93.89	100.13
	Co01****	Co02****	Co03****	2401C****	2041D****	2401D****			
SiO ₂	58.64	47.88	53.80	42.99	42.82	47.85			
TiO ₂	0.65	1.07	0.0	4.10	3.65	2.26			
Al ₂ O ₃	11.39	23.20	9.53	14.00	12.94	16.81			
Fe ₂ O ₃ *	7.30	12.91	4.20	15.42	14.75	10.93			
MnO	0.14	0.18	0.838	0.17	0.17	0.23			
MgO	12.39	4.19	22.36	5.78	6.80	2.79			
CaO	4.40	8.90	0.32	11.11	12.54	8.56			
Na ₂ O	2.90	1.83	1.24	1.98	3.07	5.97			
K ₂ O	0.616	0.39	6.55	1.44	0.88	2.59			
P ₂ O ₅	0.12	0.09	0.0	0.73	0.58	0.53			
Total	98.55	100.64	98.84	97.72	98.20	98.52			

*: Imai et al. (1995), **: Imai et al. (1996), ***: Imai et al. (1999), ****: 森下・鈴木 (1993)

表 2 主成分元素の分析条件

Table 2 Measuring conditions for major elements.

元素	X線	電圧 kV	電流 mA	スリット	分光 結晶	検出器	PHA	2θ (測定時間, 秒)		
								ピーク	BG1	BG2
Si	Kα	40	70	標準	PET	FPC	20-80	108.860 (60)		
Ti	Kα	40	70	標準	LiF	SC	20-80	86.160 (60)	85.540 (20)	86.740 (20)
Al	Kα	40	70	標準	PET	FPC	20-85	144.650 (60)		
Fe	Kα	40	70	高分解能	LiF	SC	20-80	57.500 (60)		
Mn	Kα	40	70	標準	LiF	SC	20-80	62.960 (60)	62.650 (20)	63.570 (20)
Mg	Kα	40	70	標準	TAP	FPC	25-85	45.220 (60)	43.000 (20)	47.000 (20)
Ca	Kα	40	70	標準	LiF	FPC	20-80	113.110 (60)		
Na	Kα	40	70	標準	TAP	FPC	30-90	55.130 (60)	53.000 (20)	57.000 (20)
K	Kα	40	70	標準	LiF	FPC	30-90	136.700 (60)	134.690 (20)	138.690 (20)
P	Kα	40	70	標準	Ge	FPC	20-90	140.980 (60)	139.030 (20)	143.030 (20)

3. 分析装置と分析条件

分析装置は当研究部に設置されている島津製作所製の波長分散型蛍光X線分析装置 (XRF-1800) である。主成分元素として Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K、P の 10 元素を分析した。分析条件は中崎・鈴木 (2004) と同様とし、分光室および試料室の雰囲気はすべて真空 (15 Pa 以下) とした。10 元素の測定を通じて X 線管球

(Rh) 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 300 kcps を超えないように 40 kV-70 mA とした。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。ピークとバックグラウンドを測定する 2θ 角度も、以前検討した中崎・鈴木 (2004) と同様とした。なお、通常の分析では X 線計数率が大きく P/B 比の高い SiKα、AlKα、FeKα、CaKα についてはバックグラウンドの測定を省略した。各元素の分析条件の詳細について表 2 に示した。

4. 検量線の作成

検量線は、表 1 の標準物質を表 2 の分析条件で測定して得られた蛍光 X 線強度と標準物質の濃度から作成した。SiO₂、Fe₂O₃*、CaO、は 2 次曲線で検量線を作成し、その他の元素は 1 次直線で作成した。なお、すべての元素において検量線は原点を通るようにした。ただし、試料によっては微量しか含まれていない元素もあるため、検量線作成

表 3 検量線作成に使用した各元素のデータ一覧

Table 3 Data of each element used for making a calibration curve.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
JA-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JA-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JA-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JB-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JB-1a	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JB-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JB-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JCh-1	○	○	○		○				○	
JDo-1							○			
JF-1	○		○		○			○	○	
JF-2	○	○	○		○			○	○	○
JG-1	○	○	○	○	○		○	○	○	
JG-1a	○	○	○	○	○		○	○	○	○
JG-2	○	○	○	○	○		○	○	○	
JG-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JGb-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
JGb-2	○	○	○	○	○	○	○	○		
JP-1	○		○	○	○	○				
JR-1	○	○	○	○	○			○	○	
JR-2	○	○	○	○	○					
JR-3	○	○	○	○	○				○	
JSd-1	○	○	○	○	○		○	○	○	○
JSd-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JSd-3	○	○	○	○	○	○		○	○	○
JSI-1	○	○	○	○	○		○	○	○	○
JSI-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JB-3*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JB-2*	○	○	○	○	○	○	○	○		○
JB-1a*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JG-1a*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JG-2*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JG-3*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JR-1*	○	○	○	○	○			○	○	
JA-1*	○	○	○	○	○	○	○	○		○
JA-2*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JA-3*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
JGb-1*	○	○	○	○	○	○	○	○		○
C001*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C002*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
01-Neph*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2401C*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2401D*	○	○	○	○	○	○	○	○		○
2401F*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C003*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

注) サンプル名に*がついたものは、中崎・鈴木(2004)で使用したものの。

に採用できるデータを元素ごとに検討し抽出した。各元素の検量線作成に採用したデータ一覧を表3に示した。

5. データ解析と考察

新たに作成した検量線を用いて標準岩石試料を未知試料として分析し、得られた分析値 (C_{meas}) と推奨値 (C_{ref}) の比の分布について図 1-1、1-2 に示した。

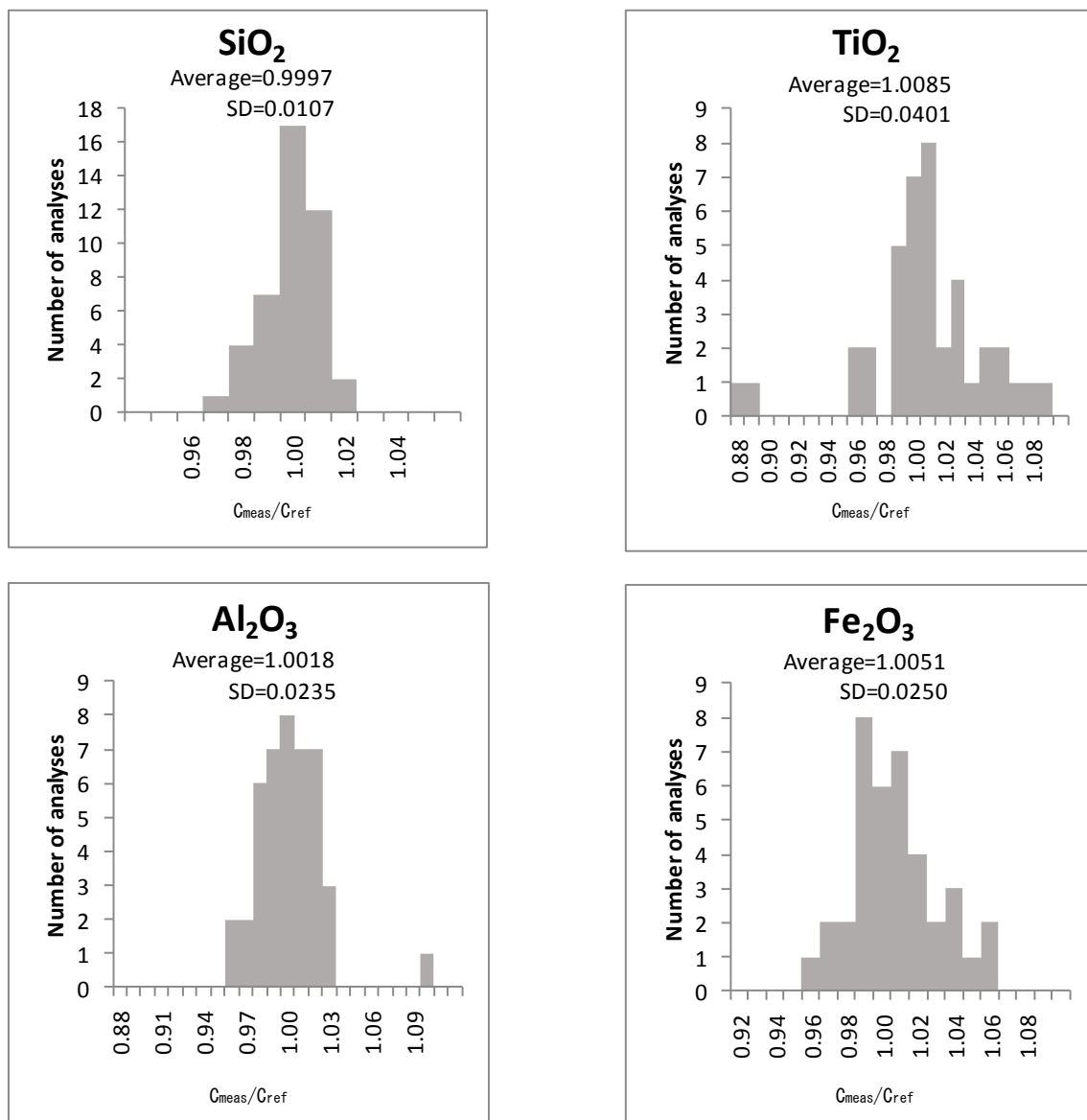


図 1-1 分析値(C_{meas})と標準値(C_{ref})の比の分布

Fig. 1-1 Distribution of ratio between the analyzed value (C_{meas}) and the reference value (C_{ref}).

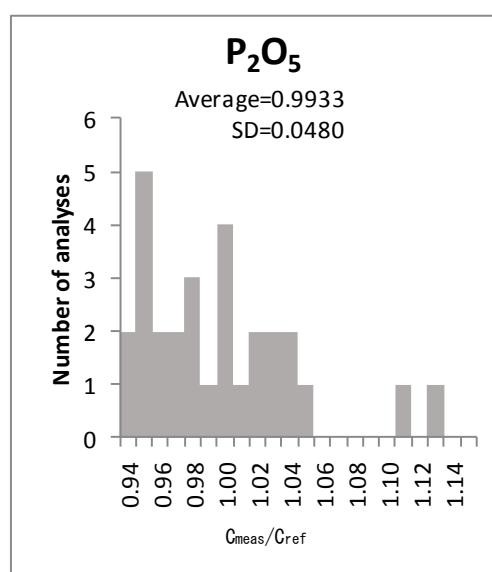
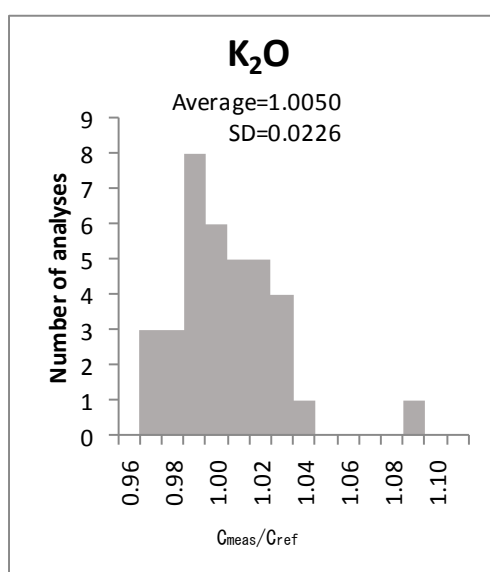
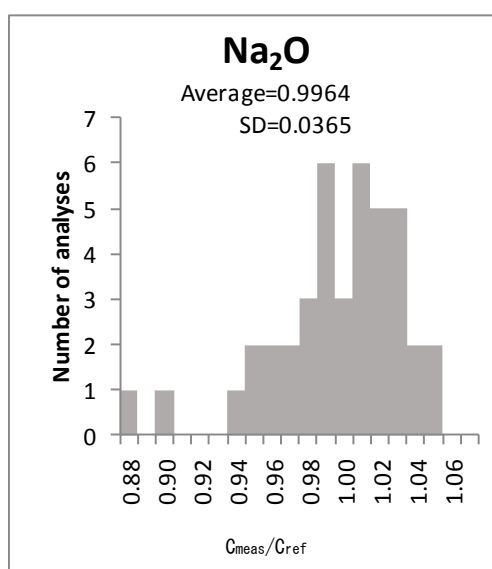
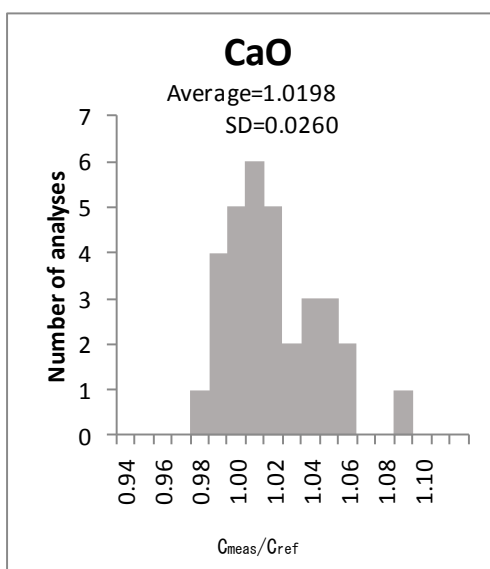
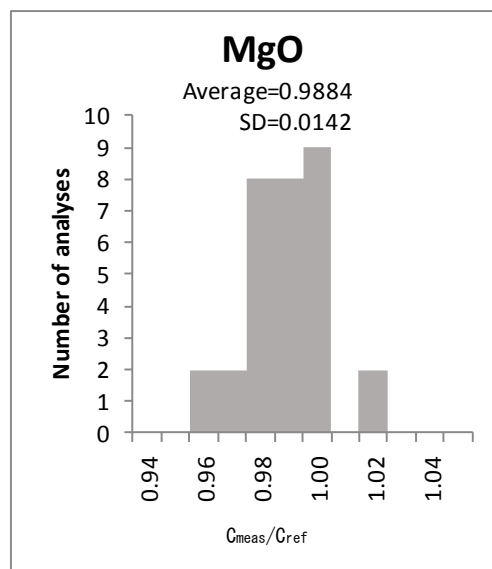
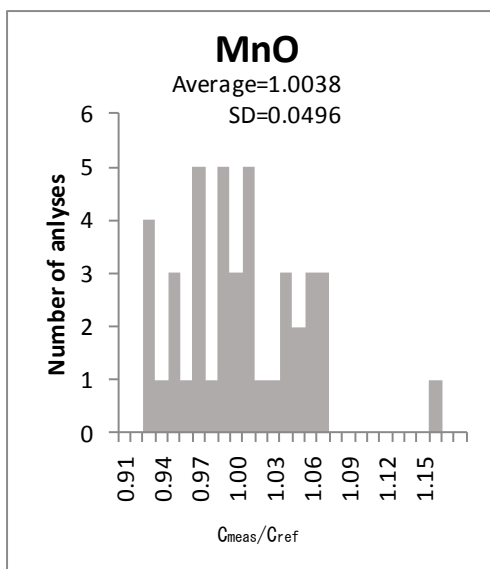


図 1-2 分析値(C_{meas})と推奨値(C_{ref})の比の分布

Fig. 1-2 Distribution of ratio between the analyzed value (C_{meas}) and the reference value (C_{ref}).

その結果、MnO と P₂O₅ は C_{meas}/C_{ref} の値にばらつきが見られるが、それ以外の 8 元素についてはいずれも 1 に近い傾向を示した。ただし、TiO₂、Al₂O₃、Na₂O、K₂O で一部外れたデータが見られた。これはいずれも含有量が微量であり、そのために十分な X 線強度が得られず、誤差が大きくなったと推察される。さらに、MnO と P₂O₅ についてはすべての試料において元々の含有量が微量であり、十分な X 線強度が得られないため相対誤差が非常に大きく、グラフにばらつきが見られると考えた。

各元素において C_{meas}/C_{ref} の平均値を求めた結果、すべて 1 に近い値を示した。また、同時に標準偏差を求めた結果、すべての元素においてばらつきが実用上十分小さいことが示された。このことから、新たに作成した検量線を用いた主成分分析の分析精度は十分なものであると判断した。

6. 今後の課題

本研究では、岩石標準物質を用いて新たに作成した検量線を用いることにより、主成分元素の正確な測定を可能にした。今後は微量元素（15 元素）について検討する予定である。

引用文献

- 森下泰成・鈴木和博 (1993) 愛知県設楽地域，三都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.
- 中崎峰子・壺井基裕・金川和世・加藤文典・鈴木和博 (2004) X線分析装置 XRF-1800 による岩石の定量化学分析．*名古屋大学博物館報告*, **20**, 79-91.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 Compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, **19**, 135-213.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1996) 1996 Compilation of analytical data on nine GSJ geological reference samples, "Sedimentary Rock Series". *Geostandards Newsletter*, **20**, 165-216.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1999) 1998 Compilation of analytical data for five GSJ geochemical reference samples: The "Instrumental analysis series". *Geostandards Newsletter*, **23**, 223-250.

日本語要旨

名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究部は 2016 年 4 月に古川記念館から研究所共同館 II に移転し、それに伴い蛍光 X 線分析装置（島津製作所製 XRF-1800）も移設した。そのため、移転後の XRF 装置の安定性、分析条件、検量線等について再検討する必要性が生じた。本研究においては、岩石標準物質 44 試料を用いて主成分元素（Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K、P）の検量線を作成し直し、この検量線を使用して岩石標準物質の分析を行った。その結果、いずれの元素においても分析値と推奨値の比の平均はすべて 1 に近く、また、ばらつきも実用上十分小さいことが示された。以上のことから、本 XRF 装置により、主成分元素の正確な測定が可能となった。

謝辞

本研究を進めるにあたり、名古屋大学名誉教授の故鈴木和博先生には多大なるご助言をいただきました。感謝とともに本論文を鈴木和博先生に捧げます。