

Cr 管球を装着した普及型蛍光 X 線分析装置による 岩石試料の主成分および微量成分の定量分析法

土谷 信高*・赤沼 英男**・咲山 まどか**

(1999年11月1日受理)

I はじめに

岩石試料の主成分および微量成分化学組成は、岩石学ばかりではなく地球科学の様々な分野において、最も基本的かつ重要な情報の1つであると位置付けられている。蛍光 X 線分析法は、試料調製が容易であり、主成分と含有量の高い微量成分を迅速に分析できることから、岩石の全岩化学組成の分析法の中でも最も広く普及している方法である。蛍光 X 線分析装置の X 線管球の対陰極物質 (ターゲット) としては、Cr, Rh, Sc, Mo, W, Au などの様々な物質が使用されている。このうち Cr を使用した装置は、コスト的に有利であることから最も広く使用されているものの一つである。しかしながら、Cr 管球には重元素の励起効率がそれほど良くないという特徴があるため、これまでは主として主成分元素の定量専用の管球として扱われてきた。Cr 管球を使用した装置において、岩石学的に重要ないくつかの微量元素が十分な精度で定量可能であるという報告も一部にはあったが (Nisbet *et al.*, 1976), その後微量元素定量法の検討は充分にはなされなかった。

我々は、岩手県立博物館文化財科学部門に設置された蛍光 X 線分析装置 (理学電機製 RX 8787, RIX1000 相当) を使用し、岩石試料中の主成分および微量成分元素の定量法について詳しく検討した。本装置には、3KW の Cr 管球が装着されており、分光結晶は 4 個付属している。また、コリメーターは 1 種類 (Coarse) のみ付属しており、必要最低限の機能を備えた普及型装置である。同様の装置は、コストが安いために広く普及していると思われるが、岩石試料の微量元素の分析についての報告はほとんどない。今回の検討結果によれば、岩石試料の微量元素の定量精度は比較的良好であり、良く使用されている Rh 管球を装着した装置に比べて遜色のないものであることが判明した。以上のことから、Cr 管球による微量元素定量法の 1 つの指針となることをめざして、筆者らの分析法を公表することとした。さらに、主成分元素の共存元素効果の補正方法にも詳しく検討を加えた結果、一般に使用される実験的補正係数よりも、理論的な補正係数により良好な精度が得られることが明らかとなった。本報告では、Cr 管球を使用した蛍光 X 線分析装置による、岩石試料の主成分および微量成分元素の定量法に関する検討結果を述べる。

* 岩手大学教育学部地学教室

** 岩手県立博物館文化財科学部門

II 試料調整法と標準試料

蛍光 X 線分析における試料調整法を決定するにあたっては、試料中を X 線が通過する深さを考慮する必要がある。たとえば Fitton(1997)は、 SiO_2 マトリックスを X 線が透過する距離はそのエネルギーに依存し、主成分元素の X 線では 0.1mm 以下でほとんど吸収されるのに対して、エネルギーの高い $\text{NbK}\alpha$ の場合は数 mm 必要となると述べた。したがって、低エネルギーの主成分元素の分析には表面が均質となる試料調整法が適当であり、高エネルギーの微量元素の分析の場合には表面の均質さよりも X 線強度に有利となる試料調整法を選択することができる。以上のことから、測定試料の調整法は、主成分元素の分析の場合はガラスビード法、微量元素の分析の場合は粉末加圧ペレット法を採用した。ガラスビード法については、Tsuchiya *et al.*(1989) および土谷・長谷中(1995)と同様の方法で四ホウ酸リチウムに融解してガラスビードとした。具体的な試料の調整法は以下の通りである。

白金るつば (Au5%, Pt95%) に粉末試料約 0.8g を正確に計りとり、マッフル炉中で 1000°C で 2 時間強熱して強熱減量を定量する。強熱減量定量後の粉末試料をメノウ乳鉢中で軽くすり潰し、そのうちの約 0.7g を正確に計りとり。計りとった粉末試料の重量の 5 倍量の四ホウ酸リチウム融剤を加えて良く混合した後、約 0.003g の塩化リチウムを加える。ここで加える四ホウ酸リチウムには、あらかじめ測定しておいた強熱減量 (一般に 0.5~1.0%) から見積った減量分を見込んでおき、加熱熔融後に試料と融剤の比が正確に 1:5 となるように調製する。この方法の場合、何らかの剥離剤を添加することは不可欠であり、一般には臭化リチウムや沃化リチウムがよく使用される。しかし、臭素や沃素は一部の微量元素の定量に影響する妨害ピークを発生させるため、将来的に微量元素の定量にも使用することを考え、微量元素定量への影響が少ない塩化リチウムを使用した。塩化リチウムの剥離剤としての効果は、臭化リチウムや沃化リチウムには劣るものの、実用上は問題はない。

これらの混合物を白金 95% 金 5% のるつばに入れ、ビードサンプラー (理学電気製) で加熱する。完全に熔融したら、冷却後にるつばから取り出し、るつばの底面に接触していた方の面を測定面とする。なお Fe に富む試料の場合、酸化剤として硝酸アンモニウムを 0.1g 程度加え、るとつばを痛めずにガラスビードの作成をすることができる。ただし、急激に温度を上げると激しく発泡するため、注意が必要である。

微量元素定量用の試料調整は、岩石粉末にポリビニールアルコール水溶液を加え加圧整形後乾燥させる方法を採用した (土谷・長谷中, 1995)。具体的な試料の調整法は以下の通りである。

良く細粉化した粉末試料 3.2g を計りとり、ポリビニールアルコールの 4% 水溶液 0.4~0.5cc を加え、めのう乳鉢中で混合する。試料を良くほぐし、内径 31mm 外径 34mm 高さ 5mm のアルミニウムリング中に入れ、試料成形用の鋼鉄製ダイスにはさみ、 $700\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で 1 分間加圧する。完成後、 110°C で 2 時間以上乾燥させる。

