

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。

III 測定条件および測定法

1. 測定装置と測定条件

測定装置は、岩手県立博物館保存科学部門に設置されている理学電機社製全自動蛍光 X 線分析装置 (RX8787, RIX1000 相当) であり、サイドウィンドー型 Cr 管球が装着されたものである。試料マスクは、SUS304 の内径 30mm のものを使用した。IBM 製マイクロコンピューターおよび付属のソフトウェア (OS/2 上の高解像度版) により全自動分析が行われ、測定結果はオンラインで処理される。しかしながら、本ソフトウェアでは測定結果しかファイルに落とせないため、後述の微量元素のオフラインの補正計算にはやや不便である。Fig. 1 は、地質調査所標準岩石試料 JB-1 の定性分析結果のうち、比較的高エネルギー側の分光結晶 LiF(200) による結果を示したものである。Rh 管球の場合 (Willis, 1989 など) と比較して高エネルギー側の励起効果が低く、逆に低エネルギー側の CrK_α 付近の励起効率が高い Cr 管球の特性が示されている。

主成分元素および微量成分元素における測定条件を、Table 1 および 2 にそれぞれ示す。主成分元素については、各元素の X 線強度が最も高くなる条件に設定し、それぞれの X 線強度に応じた測定時間を決定した。主成分 10 元素における測定時間は、1 試料の測定あたり約 19 分である。微量元素の場合は、Sc 以外のすべての元素について分光結晶が LiF(200)、検出器はシンチレーションカウンターである。Sc については分光結晶が Ge、検出器はフロープロポーションナルカウンターである。分解能が必要な場合にはコリメーターに Fine スリット (150 μm) を使用すべきであるが、本装置には付属していないため、すべて Coarse を使用した。また、本装置は分光結晶と検出器の組み合わせが固定されているため、検出限界を小さくするための自由度は少ない。それぞれの元素の測定時間は、適当な検出限界が得られるように設定され

Table 1 Analytical conditions of major element analyses.

oxide	line	peak	2θ angle		counting time (s)		analyzing crystal	detector ^b (wt. %)	LLD	Error ^a
			-back	+back	peak	back				
Fe ₂ O ₃	K _α	57.500	56.240	58.780	40	20	LiF(200)	SC	0.004	0.066
MnO	K _α	62.955	61.720	64.030	60	60	LiF(200)	SC	0.043	0.18
TiO ₂	K _α	86.120	84.500	87.910	40	20	LiF(200)	SC	0.001	0.009
CaO	K _α	113.060	111.200	114.880	40	20	LiF(200)	SC	0.003	0.059
K ₂ O	K _α	69.980	68.180	71.660	40	20	Ge	FPC	0.001	0.087
P ₂ O ₅	K _α	141.070	138.060	143.270	60	60	Ge	FPC	0.006	0.004
SiO ₂	K _α	109.060	106.340	111.560	40	40	PET	FPC	0.020	0.23
Al ₂ O ₃	K _α	144.760	140.280	-	40	40	PET	FPC	0.022	0.13
MgO	K _α	45.235	42.900	47.500	60	60	TAP	FPC	0.043	0.18
Na ₂ O	K _α	55.170	53.480	56.690	120	120	TAP	FPC	0.064	0.090

Rigaku RX8787 operated at 50kV-50mA with a Cr anode tube.

^aError = $\sqrt{\Sigma(C_{calc} - C_{std})^2/n}$, where C_{calc} : calculated concentration in standards; C_{std} : recommended concentration in standards; n : number of standards. ^bSC: scintillation counter, FPC: flow proportional counter.

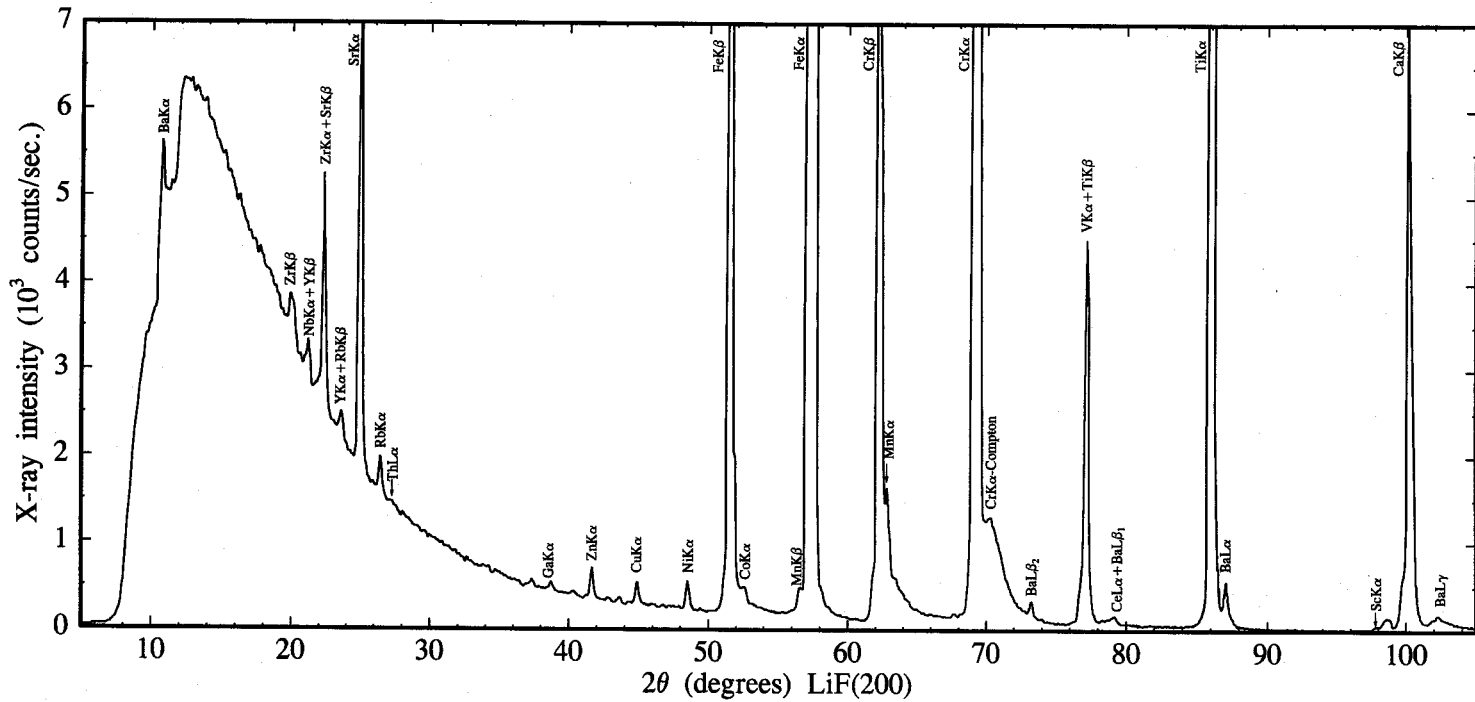


Fig. 1 Typical spectra for JB-1 (alkali basalt) obtained with a Cr target X-ray tube and LiF (200) analyzing crystal.

Table 2 Analytical conditions of trace element analyses.

element	line	2 θ angle			counting time(s) slope			overlap correction		LLD* (ppm)	Error [†] (ppm)
		peak	-back	+back	peak	back	factor	line	factor		
Nb	K α	21.385	20.765	21.780	300	300	0.9984			2.0 [‡]	1.1
Zr	K α	22.535	21.780	23.090	200	200	1.0033	SrK β	0.08038	2.0	3.2 [‡]
Y	K α	23.785	23.225	24.205	200	200	0.9983	RbK β	0.19294	2.4 [‡]	1.6
Sr	K α	25.130	24.200	26.000	200	200	0.9923			1.9	4.4 [‡]
Rb	K α	26.600	26.000	27.145	200	200	0.9977			2.1	2.8 [‡]
Th	L α	27.450	-	28.715	600	600	1.1407			1.3 [‡]	1.2
Ga	K α	38.900	38.135	39.540	200	200	0.9965			2.1 [‡]	0.7
Ni	K α	48.650	47.030	49.990	200	200	1.0182			3.1	4.9 [‡]
Co	K α	52.780	-	54.000	200	200	1.1702	FeK β	0.001383	3.2	3.7 [‡]
Cr	K α	69.355	68.000	-	600	600	1.6327	VK β	0.004717	10.6	17.4 [‡]
V	K α	76.945	-	78.100	200	200	1.1603	TiK β	0.01736	1.1	12.6 [‡]
Ba	L α	87.145	-	89.000	200	200	1.2276	TiK α	0.001414	2.4	17.4 [‡]
Sc	K α	55.380	54.500	-	200	200	0.9107	CaK β	0.008437	0.2	2.5 [‡]

Rigaku RX8787 operated at 50kV-50mA with a Cr anode tube. Ge crystal and flow proportional counter for Sc, LiF(200) crystal and scintillation counter for other elements.

*LLD (Lower Limit of detection) is given by peak minus background (3 σ confidence) in a SiO₂ matrix (after Norrish and Chappell, 1977).

[†]Error of calibration line = $\sqrt{\Sigma(C_{calc} - C_{STD})^2/n}$, where C_{calc} : calculated concentration in standards; C_{STD} : recommended concentration in standards; n : number of standards. [‡]Analytical error used in the text.

ており、試料 1 個当たりの測定時間は 16 の微量元素について約 3 時間である。

2. バックグラウンド補正

主成分元素ではピーク/バックグラウンド比が高いため、バックグラウンド補正は測定精度に重大な影響を与えない。そこで、ピークの両側の 2 か所の X 線強度の、ピークからの距離の逆比を乗じた平均値をバックグラウンド強度とした。ただし、妨害線が存在する場合は、バックグラウンドの測定はピークの片側のみで行っている。一方微量元素の場合は、ピーク/バックグラウンド比が低いため、バックグラウンド補正の精度を上げることが重要となる。一般にバックグラウンドの形状は曲線的であり、また妨害スペクトルの存在により必ずしもピークの両側で測定できるわけではない。したがって、小笠原 (1987) が示したものと同様の、バックグラウンド強度にスロープ係数を乗じてピーク位置におけるバックグラウンド強度を求める方法をとった。基本的には小笠原 (1987) および土谷・長谷中 (1995) による方法と同じであるが、今回はできる限り両側のバックグラウンドを測定することとして、マトリックスの違いによるスロープ係数の変化の影響を最小限にするように努めた。スロープ係数は、目的元素を含まない数種類の純粋試薬でペレットを作成し、ピーク位置及びバックグラウンド位置における X 線強度を測定することにより求めた。

3. スペクトルの重なり補正

主成分元素の場合は、測定精度に影響するほどのスペクトルの重なりは認められないが、 MnK_{α} のすぐ低角側にターゲットに由来する CrK_{β} の強大なピークが出現する (Fig. 1)。このため、Ti フィルターにより妨害スペクトルをカットしている。

微量元素の定量においては、スペクトルの重なり補正が特に重要であり、測定精度に大変大きな影響を与える (土谷・長谷中, 1995)。重なり効果は土谷・長谷中 (1995) と同様の方法で見積もり、実際の係数は後述のように本装置付属のソフトウェアで算出した。

(1) 主成分元素の定量分析における共存元素効果の補正

蛍光 X 線分析において、測定された X 線強度を濃度に換算するためには、共存元素効果 (マトリックス効果) の補正が必要である。その場合、共存元素の固有 X 線が分析元素の吸収端よりも低エネルギー側にある場合は分析線を吸収し、高エネルギー側にある場合は分析線を励起することになる (大野ほか, 1987; Jenkins 1999 など)。したがって、微量元素の分析の場合は主として共存する主成分元素の吸収効果を見積もれば良く、主成分元素の分析の場合は共存する主成分元素の吸収効果と励起効果の両方を見積もる必要がある。主成分元素の分析においては、共存する主成分元素の効果を実験的に見積もる方法を採用するのが一般的である (中田, 1985 など)。しかしながら、この方法で良好な補正係数を算出するためには、多重共線性を避けるために互いに相関の少ない多数の標準試料が必要であり、多大な労力を必要とする (たとえば中田ほか, 1985; Tsuchiya *et al.*, 1989)。一方、共存元素効果の補正係数を理論的に見積もる方法が有効であるという指摘もある (Rousseau, 1989)。そこで、共存元素効果の補正係数を理論的な計算 (ファンダメンタルパラメーター法) により算出し、実際の標準試料の測定で決定するのは装置に依存する検量線の傾きのみとする方法を検討した。

この方法は、本装置付属のソフトウェアにより自動的に行える。本装置付属のソフトウェアで計算可能な補正モデルは、Lachance-Trail モデル (Lachance and Trail, 1966) と呼ばれるものであり、以下の式で示される。

$$\frac{W_i}{X_i} = 1 + \sum_j \alpha_{ij} W_j$$

ここで、 W_i は分析元素 i の重量分率、 α_{ij} は分析元素 i に対する共存元素 j の補正係数であり、 $i \neq j$ の制限がある。この場合、共存元素の励起効果は、負の吸収効果として表現されることになる。また X_i は分析元素 i の未補正定量値であり、分析元素の X 線相対強度を I_i とすると

$$X_i = AI_i^2 + BI_i + C$$

の様な二次回帰式で示され、 A , B , および C は検量線定数である。

検量線用の標準試料には、地質調査所“火成岩シリーズ”，およびこれらの標準試料に純粋試薬を加えた合成標準試料，などの合計 27 個を使用した。実際の計算では、これらの標準試料の元素濃度をすべて酸化物の形で登録し、融剤の組成と希釈率を正確に入力することにより、あらかじめファンダメンタルパラメーター法により α 係数を求めてファイルに保存しておく。その後、標準試料の測定を行い、回帰計算により検量線定数 (A , B , および C) を求める。このようにして求められた補正係数および検量線定数を Table 3 に、また検量線を Fig. 2 に示す。また、検出限界および検量線の正確度は Table 1 に示されている。

Table 3 Calibration constants and matrix correction factors of major element analyses.

analyte	Calibration Constant			Matrix Correction Factor ($\alpha_{ij} \times 100$)									
	A	B	C	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
SiO ₂	0.000742	1.98767	0.791955	-	0.03808	0.30873	0.24840	0.22187	0.27657	0.01296	0.24477	-0.00667	-0.00281
TiO ₂	-0.00011	0.099562	-0.00146	-0.09663	-	-0.14328	-0.19318	-0.21883	-0.16905	0.78096	-0.20756	0.74562	-0.06645
Al ₂ O ₃	0.000411	2.1101	0.010118	0.00636	0.05029	-	0.26018	0.23313	0.31645	0.02711	0.26966	0.01033	0.01866
Fe ₂ O ₃	0.000015	0.190875	0.042543	-0.24733	0.57446	-0.29142	-	-0.02773	-0.31655	0.58737	-0.35200	0.57589	-0.21540
MnO	-0.07438	0	1.02984	0.002036	0.89283	-0.12705	-0.03981	-	-0.15666	0.91782	-0.19923	0.89860	-0.03731
MgO	0.03063	0.00991	7.8047	0.270801	0.07100	0.01401	0.27928	0.25279	-	0.04726	0.29450	0.02700	0.04315
CaO	0.01618	0.000004	0.19907	0.007207	-0.14939	-0.03110	-0.08744	-0.11640	-0.05815	-	-0.09837	0.86868	0.04474
Na ₂ O	0	31.2293	0.069832	0.06792	0.10493	0.05192	0.31231	0.28573	0.03085	0.08018	-	0.06065	0.08132
K ₂ O	0.000006	0.046147	-0.00674	0.08776	-0.12103	0.04075	-0.01911	-0.04945	0.01280	-0.11332	-0.02815	-	0.11487
P ₂ O ₅	0	0.514597	0.001478	0.33285	0.01427	0.29990	0.23396	0.20416	0.26813	-0.00616	0.23189	-0.02129	-

$W_i = (AI_i + BI_i + C) \times (1 + \sum_j \alpha_{ij} W_j)$, where W_i , W_j : weight fraction of analyte i and matrix j ; A , B , and C : calibration constant; I_i : X-ray intensity of analyte i ; α_{ij} : matrix correction factor of matrix j on analyte i ($i \neq j$).

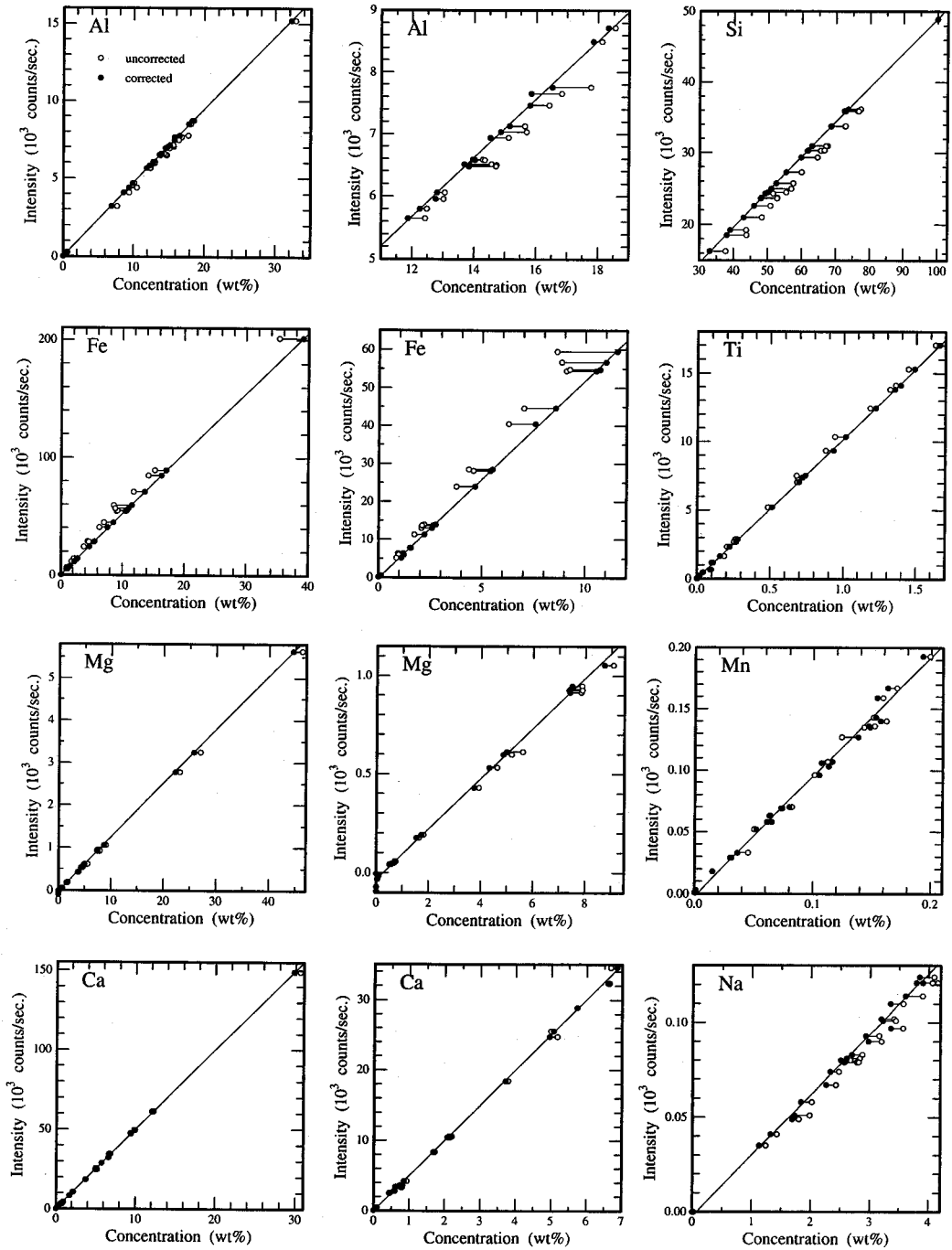


Fig. 2 Calibration lines for Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K and P.

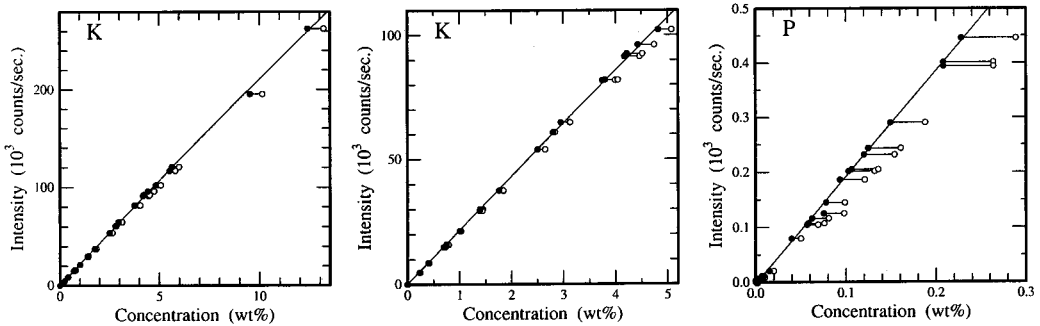


Fig. 2 Continued.

(2) 微量成分元素の定量分析における共存元素効果の補正

微量元素の定量における検量線用の標準試料には、地質調査所“火成岩シリーズ”のすべてと GIT-IWG の AC-E・BE-N・MA-N および USGS の STM-1・GSP-1 の各標準岩石試料、またそれらの標準試料同士を混合して作った合成標準試料の合計 28 個を使用した。微量元素の濃度は、文献による推奨値 (Govindaraju, 1989; Imai *et al.*, 1995) を採用した。

前述のように、微量元素の共存元素効果の補正においては、主として試料中の主成分元素による吸収効果 (質量吸収係数) を見積もれば良い。すなわち、未知試料中のある元素の X 線強度 (I_{unk}) を濃度 (C_{unk}) に換算するために、その試料の測定元素の波長 (λ) における質量吸収係数 ($\mu(\lambda)_{unk}$) を求め、次式の関係 (Reynolds, 1963 など) で補正する。

$$C_{unk} = \frac{I_{unk} \cdot \mu(\lambda)_{unk}}{I_{std} \cdot \mu(\lambda)_{std}} \times C_{std}$$

ただし、 I_{std} 、 $\mu(\lambda)_{std}$ 、 C_{std} はそれぞれ標準試料中の X 線強度、質量吸収係数、濃度である。質量吸収係数は、試料中の各元素の濃度と測定元素の波長における各元素の質量吸収係数の積の和で与えられるため、主成分化学組成から計算することができる。

Rh 管球の場合、X 線管球のターゲットに由来する RhK_{α} のコンプトン散乱線強度は、計算された質量吸収係数と高い相関を示すため、良好な検量線が得られる (土谷・長谷中, 1995)。Cr 管球による JB-1 の定性分析結果 (Fig. 1) によれば、Rh 管球の場合 (Willis, 1989 など) と比較して、ターゲット由来の CrK_{α} のコンプトン散乱線強度はそれほど高くない。これは、エネルギーが低いほどコンプトン散乱線強度が低下するためであると説明される (大野ほか, 1987; Willis, 1989 など)。そこで、Cr 管球における CrK_{α} のコンプトン散乱線がマトリックス補正に使用可能かどうか検討した。Fig. 3 は、Cr 管球を使用した場合の標準試料の CrK_{α} コンプトン散乱線強度と、 CrK_{α} の波長におけるそれぞれの標準試料の質量吸収係数の計算値の逆数との関係を、Rh 管球の場合 (土谷・長谷中, 1995) と比較したものである。図に示されるように、Cr 管球の場合の CrK_{α} コンプトン散乱線強度と試料の質量吸収係数の逆数とはほぼ直線的な関係を示すものの、Rh 管球の場合に比べて明らかに直線性が悪い。したがって、Cr 管球の場合には、X 線管球のターゲット由来のスペクトルのコンプトン散乱線をマトリックス補正に使用するのとは適当とは言えない。

別の方法として、バックグラウンド強度を共存元素効果の補正に使用する方法 (Andermann and Kemp, 1958; 杉崎ほか, 1981 など) もある。しかしながら、各元素のバックグラウ

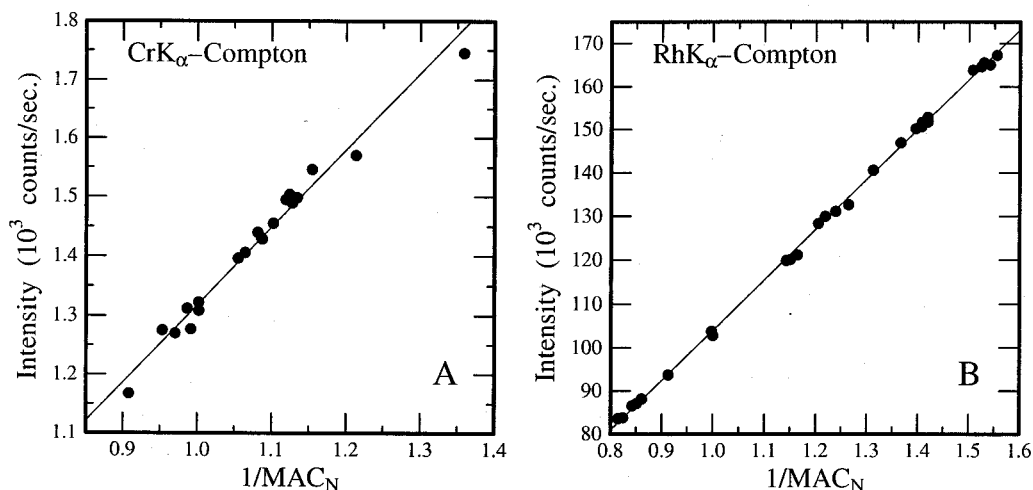


Fig. 3 X-ray intensity of the Compton-scattered peak of CrK_α plotted against reciprocal of MAC_N (mass absorption coefficients calculated using the chemical analyses and normalized by that of JB-1) at CrK_α (A) and Compton-scattered peak of RhK_α plotted against reciprocal of MAC_N at RhK_α (B).

ンド強度と、主成分および微量成分化学組成から計算で求めた質量吸収係数との相関は、Fe 吸収端より高エネルギー側では良好であるが、Fe 吸収端を越えると急激に悪化する(土谷・長谷中, 1995)。バックグラウンドは、様々なコンプトン散乱線やレーリー散乱線が合成されたものである。コンプトン散乱線は試料に吸収された分のエネルギーを失った散乱線なので、質量吸収係数との相関が良好であるが、レーリー散乱線は回折等の影響が大きいため、質量吸収係数とは相関しにくい。また、エネルギーが低くなるほどコンプトン散乱線強度は低下するため(大野ほか, 1987 など)、低エネルギー側ほどバックグラウンド中におけるコンプトン散乱線の成分が少なくなる。このために、低エネルギー側ではバックグラウンド強度と質量吸収係数の相関が悪化すると考えられる。したがって、バックグラウンド強度を使用して共存元素の影響を補正可能なのは、比較的重い元素(高エネルギーの波長)に限られることになる。

以上のことから、共存する主成分元素の吸収効果を見積もるために、Fe の吸収端までの元素については、Sr のバックグラウンド強度 ($2\theta=24.2^\circ$) を使用し、Fe の吸収端を越える元素については、主成分化学組成から計算した質量吸収係数で補正することとした。バックグラウンド強度を使用する方法では、一般的な組成の火成岩ではほぼ満足すべき結果が得られるが、主成分化学組成から計算した質量吸収係数を使用した方が精度が良好となることがあった。Fig. 4 は、バックグラウンド強度で補正した Sr の検量線と、主成分化学組成から計算した質量吸収係数で補正したそれとを比較したものである。それぞれの検量線には著しい差はないが、最も Sr 含有量の高い試料(BE-N; アルカリ玄武岩)については、バックグラウンド強度で補正したものは明らかに直線から外れるが、主成分化学組成から計算した質量吸収係数で補正した場合は直線上にプロットされていることが分かる。これは、直線から外れる BE-N (アルカリ玄武岩) のマトリックスの組成が他のものと大きく異なるためと考えられ、バックグラウンド強度やレーリー散乱線強度がマトリックス補正に使用可能なのは狭い組成範囲の試料に限られると

の指摘 (Willis, 1989 など) を裏付けるものである。同様の現象は、標準試料の JP-1 (超苦鉄質岩) や MA-N (A-タイプ花崗岩) などの特殊な組成の試料において認められる。

実際の補正計算の方法としては、Sr のバックグラウンド強度 ($2\theta=24.2^\circ$) を内標準として指定することにより、本装置付属のソフトウェアによる自動計算を行っている。この方法によれば、Zr・Y などのように重なり補正の必要な元素に関しても、干渉する元素を指定することにより、重なり補正係数と検量線定数を同時に計算させることができる。しかしながら、Fe 吸収端よりも長波長側の元素の補正計算は、そのままの形では、本装置付属のソフトウェアでは実行できない。そこで、土谷・長谷中(1995)と同様に、検量線用標準試料の各元素の濃度の代わりに、各元素の濃度をその元素の波長における質量吸収係数の計算値 (JB-1 の値で規格化したものを使用) で割ったものを標準試料の濃度として入力した。こうすれば、各元素の質量吸収補正された濃度と生の X 線強度とは直線的な関係になるため、本装置のソフトウェアでも自動計算が可能となる。さらに、スペクトル線の重なり補正の必要な元素に関しても、干渉する元素を指定するだけで自動的に重なり係数も計算できるようになる。実際の補正計算では、まず本装置付属のソフトウェアにより質量吸収補正された濃度を求めた後、あらかじめ求めておいた主成分化学組成から質量吸収係数を計算し、打ち出された濃度に各試料の質量吸収係数を乗じることにより、正しい濃度に換算することになる。

以上の方法によれば、Fe 吸収端よりも長波長側の元素の場合は、主成分化学組成が JB-1 に相当する場合の濃度が算出される。したがって、オフラインによる補正計算の労力を最低限に抑えることができる。また、超苦鉄質岩や強アルカリ岩などの特殊な化学組成の試料の場合には、前述のように Fe 吸収端よりも短波長側の元素の精度に問題がある可能性もあるため、それらの試料については、オフラインで補正計算を行うこととしている。

以上の方法に採用している各微量元素の検量線を Fig. 5 に示す。Fe 吸収端よりも短波長側

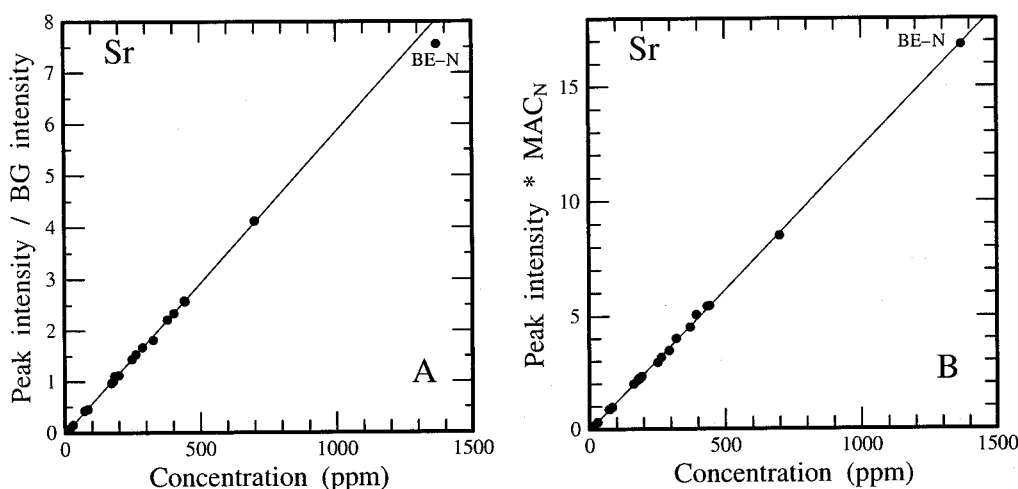


Fig. 4 X-ray intensity divided by the background intensity of SrK α ($2\theta=24.2^\circ$) plotted against concentration of Sr (A), and X-ray intensity multiplied by MAC $_N$ plotted against concentration of Sr (B).

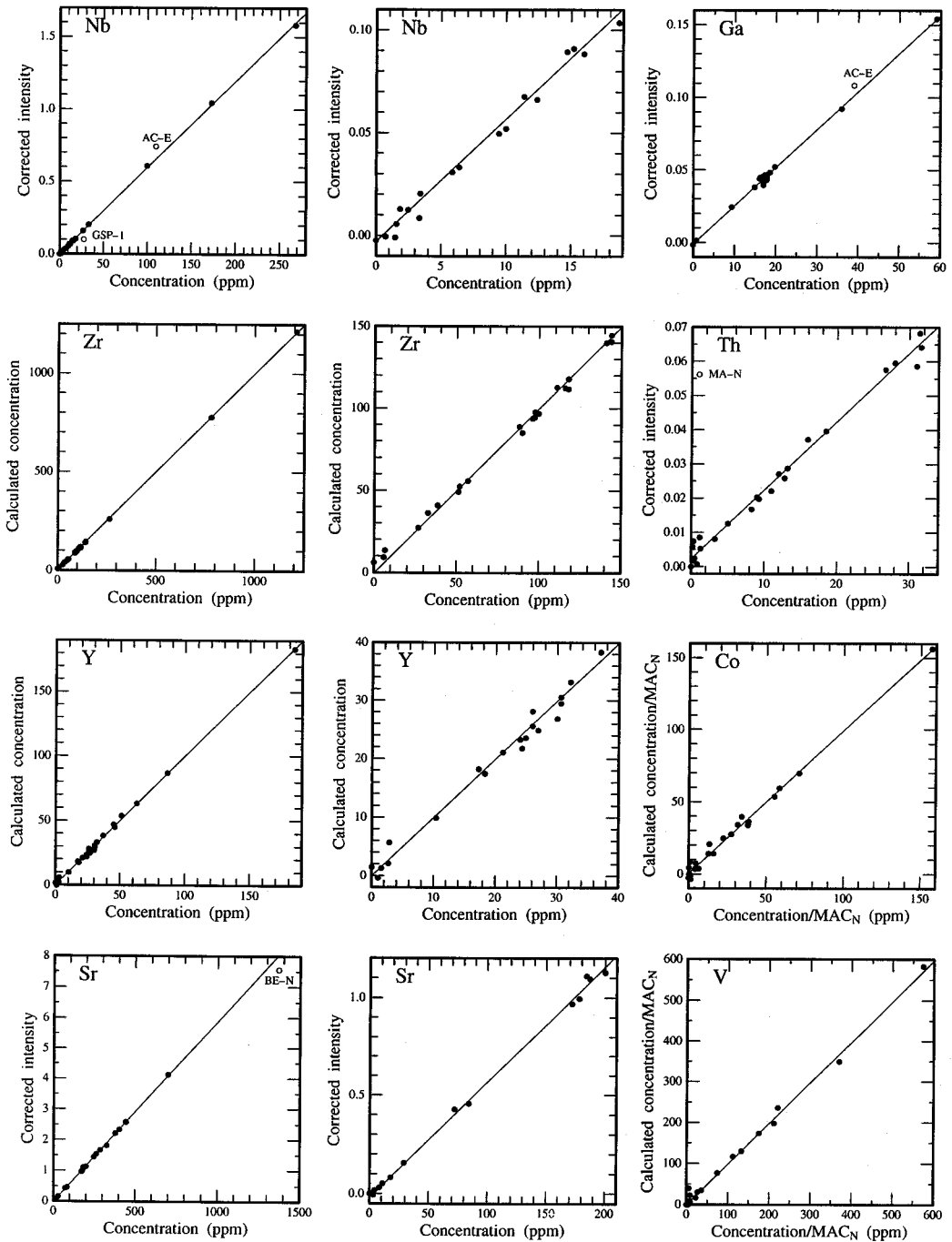


Fig. 5 Calibration lines for Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Th, Ga, Ni, Co, Cr, V, Ba and Sc. The elements at wavelength shorter than the absorption edge of FeK_{α} , X-ray intensities were divided by the background intensity of SrK_{α} . The elements at wavelength longer than the absorption edge of FeK_{α} , concentrations were divided by the mass absorption coefficients calculated using a major element composition. In the case of Zr, Y, Co, Cr, V, Ba and Sc, line overlap correction is also made.

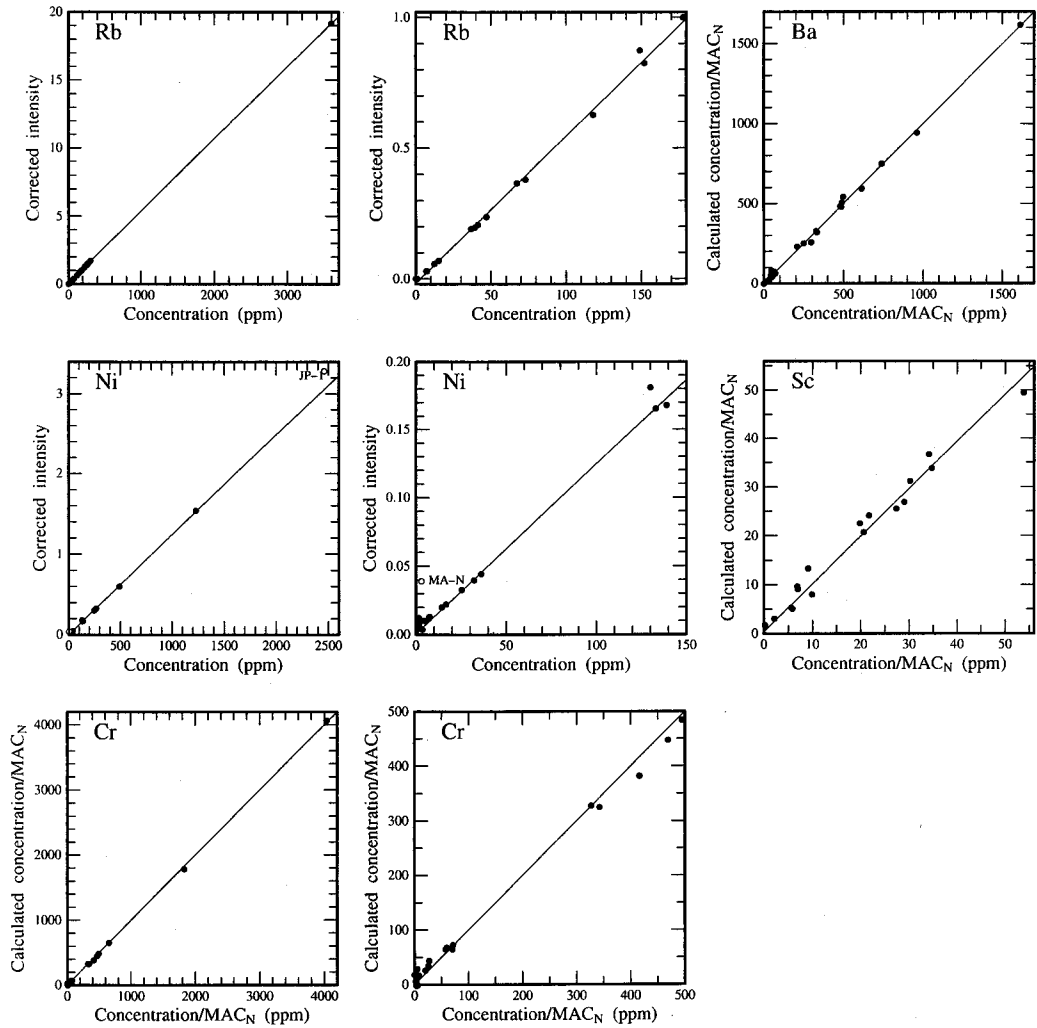


Fig.5 Continued.

の元素の場合には Sr のバックグラウンド強度 ($2\theta=24.2^\circ$) を内標準として補正したものであり、Fe 吸収端よりも長波長側の元素の場合には質量吸収補正された濃度と X 線強度との関係が示されている。各元素の検量線の正確度および検出限界 (Norrish and Chappell, 1977 の方法による) は Table 2 に示されている。

IV 考 察

1. 本測定法の利点と定量精度

主成分元素に関しては、Fig. 2 に示されるように、各元素とも良好な検量線が得られている。検量線の正確度 (Table 1) は、これまでに報告された他の装置によるもの (杉崎ほか, 1981; 松本・浦辺, 1980; 中田ほか, 1985; Tsuchiya *et al.*, 1989) と同程度の値である。また、火成岩試料ばかりではなく堆積岩も含めた広い組成範囲の岩石試料において、主成分元素の合計は 100% に近い値となる。これは、ファンダメンタルパラメーター法による共存元素の効果の見積もりが、広い組成範囲の試料に適応可能であることを示している。したがって、この方法が、岩石試料の主成分元素の補正計算に有効であることが分かる。また、検量線の傾きが精度良く求まるような標準試料の濃度が選定されていれば良いため、標準試料調整の労力が大幅に軽減されることになる。

微量元素に関しても、Fig. 5 に示されるように直線性の良い検量線が得られている。ただし、標準岩石試料のいくつか (Fig. 5 の白抜き記号のもの) は検量線からはずれるため、検量線定数や正確度の計算からは除いている。これらの不一致は土谷・長谷中 (1995) で示したものと似た傾向であり、それらの原因については現在のところ特定できない。しかし、地質調査所標準岩石試料のうち一般的な組成の火成岩試料に関しては、検量線から著しく外れるものはない。したがって、一般的な組成の火成岩試料の分析に限れば、十分な精度であると言える。検量線の正確度 (Table 2) についても、これまでに他の装置で得られた値 (杉崎ほか, 1981; 中田, 1985; 1987; 小笠原, 1987; 田村ほか, 1989; 土谷・長谷中, 1995; Kimura and Yamada, 1996) よりも大きく劣るものはない。

検出限界 (Table 2) は、Norrish and Chappell (1977) による Mo・Au 管球のものに比べると全体的にやや大きい。また、同じ試料調整法で Rh 管球を使用した土谷・長谷中 (1995) と比較すると、高エネルギー側の NbK α などではやや大きいものの、低エネルギー側、特に BaL α で著しく小さいことが特筆される。また Sc に関しては、Rh 管球を使用した堀・樋口 (1996) よりも小さく、これらの低エネルギー側の微量元素の定量に有効であることが分かる。Cr の定量においては、ターゲット由来の妨害線をカットする Ti フィルターにより感度が低下してしまうため、検出限界は著しく大きい。しかしながら、測定時間を長くすることにより、ある程度の精度で定量可能なことがわかる。これらの微量元素の測定誤差としては、土谷・長谷中 (1995) と同様に、検量線の正確度と検出限界のうちの大きな方を採用することとした (Table 2 中に⁺で示す)。こうすることにより、測定誤差を必要以上に大きく見積もってしまう場合があるが、十分安全な測定誤差を示すことができる。

以上のように、Cr 管球を使用した蛍光 X 線分析装置による主成分・微量成分の定量精度は、良く使用される Rh 管球を使用した装置の場合 (土谷・長谷中, 1995 など) と比較しても、ほとんど遜色はないと言える。一般の火成岩試料に加えて、特殊な組成の岩石の分析も行えるよ

うにするためには、標準試料の組成範囲を広げることが不可欠である。今後は、1:2 程度の高濃度のガラスビードにより、標準試料の組成範囲を広げることが必要であろう。

土谷・長谷中 (1995) によれば、Fe・Ti などの比較的高エネルギーの元素においては、粉末加圧ペレットでも主成分元素の定量は可能である。今回の分析法において、粉末加圧ペレット試料における主成分元素の定量精度を検討した結果、Fe・Ti のほか Ca・K についても十分な精度で定量可能であることが判明した。しかしながら、精度よく定量できる主成分元素は K までが限界であり、それより低エネルギーの場合は著しく精度が悪化する。これは、X 線の透過する深さが非常に浅くなるため、粒径効果や鉱物効果が強く表れたことによると考えられる。Si・Na・Mg などの軽元素の精度が悪いため、これらの元素の精度があまり必要でない場合以外は、実用にはならないであろう。

微量元素の定量における共存元素効果の補正計算においては、主成分元素の場合と同様に、共存元素効果の補正係数をファンダメンタルパラメーター法により算出し、標準試料の測定では装置に依存する検量線の傾きのみ求めることも可能である。この方法であれば、主成分元素も含めた共存元素効果の補正計算を自動計算で行なうことが可能となる。しかしながら、この方法による精度は、バックグラウンド強度を内標準とする方法や主成分元素組成から計算した質量吸収係数を使用した方法に比べて、特に良好であるとは言いがたい。また、前述のように粉末加圧ペレット試料における主成分元素の定量精度は良くないため、この方法は採用していない。この方法を検討するためには、村田ほか (1994) や Kimura and Yamada (1996) などのような、濃度の高いガラスビードを作成することが必要であろう。

V ま と め

1. Cr 管球を使用した蛍光 X 線分析法により、一般の火成岩試料の様々な地球化学的検討に必要な成分の化学組成を、X 線管球を交換することなく精度良く定量可能である。
2. 主成分元素に関しては、堆積岩も含めた広い組成範囲の岩石試料の分析に利用可能である。これは、ファンダメンタルパラメーター法による共存元素効果の見積もりが、広い範囲の化学組成に適応可能であることを示している。
3. 微量元素に関しては、地質調査所“火成岩シリーズ”のような一般の火成岩試料に限れば、十分な精度で分析可能である。Rh 管球を使用した装置と比較しても、ほとんど遜色はない。

謝辞

新潟大学理学部の周藤賢治氏には、本研究の進行に不可欠であったビードサンプラーを提供していただいた。また、岩手大学教育学部の遠藤美智子・古川聡子・小岩修平・高橋和恵・和田元子・佐々木加奈子の各氏をはじめ、多くの方々に様々な御協力・御援助をいただいた。株式会社リガクの尾谷英治氏には、蛍光 X 線分析装置や補正計算ソフトウェアに関する様々な情報を提供していただいた。島根大学理工学部の木村純一氏、愛媛大学理学部の堀利栄・榊原正幸の両氏には有益なご助言を賜った。本研究には文部省科学研究費補助金 (研究代表者: 土谷信高, 課題番号: 06640574; 研究代表者: 加々美寛雄, 課題番号: 07304041; 研究代表者: 木村純一, 課題番号: 10304038) を使用した。以上の方々および関係各位に深く感謝する。

文 献

- Andermann, G. and Kemp, J. W. (1958), Scattered X-rays as internal standards in X-ray emission spectroscopy. *Anal. Chem.*, **30**, 1306-1309.
- Fitton, G. (1997), X-ray fluorescence spectrometry. In Gill, R., Ed., *Modern analytical geochemistry*, Longman, Essex, 87-115.
- Govindaraju, K. (1989), 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards. *Geost. Newslet.*, **13**, Spec. Issue, 1-113.
- 掘利米・樋口 靖 (1996), Rh 管球を用いた蛍光 X 線による岩石中の微量元素の定量分析, 愛媛大学理学部紀要, **2**, 27-36.
- Jenkins, R. (1999), X-ray fluorescence spectrometry. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 207p.
- Kimura, J. and Yamada, Y. (1996), Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads. *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **91**, 62-72.
- Lachance, G. R. and Trail, R. J. (1966), A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis. *Can. Spectr.* **11**, 43-48, 63-71.
- 松本 良・浦辺徹郎 (1980), ガラス円板試料による珪酸塩岩石中の主成分の自動蛍光 X 線分析, 岩鉱, **75**, 272-278.
- 村田 守・山田康次郎・河野久征 (1994) 酸化剤を加えた低希釈率ガラスビードの蛍光 X 線微量元素分析, 日本岩石鉱物鉱床学会平成 5 年度学術講演会要旨, 岩鉱, **89**, 147-148.
- 中田節也 (1985), ガラス円板を使った珪酸塩岩石中微量元素のけい光 X 線分析, 九大理研報 (地質), **14**, 117-127.
- 中田節也 (1987), 珪酸塩岩石中の微量元素のけい光 X 線による定量 (その 2), 九大理研報 (地質), **15**, 37-44.
- 中田節也・柳 哮・前田俊一・方 大赫・山口 勝 (1985), けい光 X 線による珪酸塩岩石の主成分分析, 九大理研報 (地質), **14**, 103-115.
- Nisbet, E. G., Dietrich, V. J., and Esenwein, A. (1979), Routine trace element determination in silicate minerals and rocks by X-ray fluorescence. *Fortschr. Miner.* **57**, 264-279.
- Norrish, K. and Chappell, B. W. (1977), X-ray fluorescence spectrometry. In Zassman, J., Ed., *Physical methods in determinative mineralogy*, 2nd ed, Academic Press, London, 201-272.
- 小笠原正継 (1987), Rh 管球を用いた蛍光 X 線分析による岩石中の微量元素の定量, 地調月報, **38**, 57-68.
- 大野勝美・川瀬 晃・中村利廣 (1987), X 線分析法, 日本分析化学会編, 共立出版, 260p.
- Rousseau, R. M. (1989), Concepts of influence coefficients in XRF analysis and calibration. In Ahmedali, S. T., Ed., *X-ray fluorescence analysis in the geological sciences*, Geol. Soc. Canada Short Course, vol. 7, 141-220.
- 杉崎隆一・木下 貴・下村孝行・安藤和人 (1981), 蛍光 X 線による岩石中の微量元素の自動分析, 地質雑, **87**, 675-688.

- 田村真一・小林 豊・周藤賢治 (1989), 蛍光 X 線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量分析, *地球科学*, **43**, 180-185.
- 土谷信高・長谷中利昭, 1995, Rh 管球を用いた蛍光 X 線分析法による岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析。岩手大学教育学部研究年報, **55**, 89-110.
- Tsuchiya, N., Shibata, T., Koide, Y., Owada, M., Takazawa, E., Goto, Y., Choi, J. H., Terada, S., and Hariya, H. (1989), Major element analysis of rock samples by X-ray fluorescence spectrometry using scandium anode tube. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. IV*, **22**, 489-502.
- Willis, J. P. (1989), Compton scatter and matrix correction for trace element analysis of geological materials. In Ahmedali, S. T., Ed., *X-ray fluorescence analysis in the geological sciences*, Geol. Soc. Canada Short Course, vol. 7, 91-140.

Summary

Major and trace element analyses of rock samples by a popular X-ray fluorescence spectrometer using Cr anode tube

Nobutaka TSUCHIYA

(Department of Geology, Faculty of Education, Iwate University),

Hideo AKANUMA and Madoka SAKIYAMA

(Iwate Prefectural Museum, Ueda-Matsuyashiki, Morioka, Japan)

Detailed analytical methods and correction procedures are described for 10 major elements (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K and P) and 13 trace elements (Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Th, Ga, Ni, Co, Cr, V, Ba and Sc) using a popular X-ray fluorescence spectrometry (Rigaku RX8787) with Cr anode tube. Major elements are determined on fused glass discs. Matrix correction factors are theoretically calculated using the Fundamental Parameters equations, and calibration is made by the regression analyses of 27 standard samples. Trace element analyses are made on pressed powder pellets. Matrix corrections are based on the mass absorption coefficients estimated by the intensities of background of SrK_α ($2\theta=24.2^\circ$). At wavelength longer than the absorption edge of FeK_α , mass absorption coefficients are calculated using a major element composition. Twenty-five standard samples are used for the calibration. The results obtained with the present study show high to acceptable accuracy. The present method is particularly useful for multi-element determination on a large number of igneous rock samples.