

## 講演要旨(第173回)\*

### 特集 最近の珪酸塩分析技術と標準試料

#### 珪酸塩の分析と標準試料

安藤 厚

岩石・鉱物標準試料の発行状況と、それらの標準値(主成分・微量成分)を決めるために実際に使用された分析方法について概述する。

GOVINDARAJU (1984) は現在国際的に配布され、共同分析の進められている岩石・鉱物標準試料 (Geostandard sample) のリストと、それらについての分析結果の編集を行った。この編集結果は、同年夏モスクワで開かれた万国地質学会に向けて、ユネスコと International Assoc. of Geochemistry and Cosmochemistry から財政的な支援を受け、Geostandards Newsletter の特集号として発行された。同誌をみれば岩石・鉱物標準試料の現状の総てを知ることができる。現在 14 ケ国に及ぶ 30 発行機関より 170 試料が発行されておりそれらの多くについては共同分析が進行中であるため、分析結果は Working values として例示し、特に推せん値の決ったものについてのみアンダーラインを付してある。

さて、我国の地質調査所 (GSJ) では 1981 年度から新たな岩石標準試料を調製するプロジェクトを開始し、1985 年度までに、「火成岩シリーズ」として 15 試料の調製を完了した。これらの試料の化学組成を明らかにする国際共同分析プログラムに皆様の参加と協力をお願いしたい。

GLADNEY ら (1983) は米国地質調査所岩石標準試料の分析結果(主成分・微量成分: 82 成分)のデータ編集にあたり、分析方法の記載コードとして 77 項目をあげている。非常に多数の分析方法が適用されていることが分かる。それらのうち、推せん値を決めるために望ましい方法として、9 方法をあげ、それぞれの方法について適用元素を示している。その他、種々の分析方法の平均をとっても差しつかえない元素グループのあることを指摘している。

\* 昭和 60 年 11 月 8 日 本所において開催の研究発表会

#### 文 献

K. GOVINDARAJU ed. (1984) 1984 compilation of working values and sample description for 170 international reference samples mainly silicate rocks and minerals. *Geostandards Newsletter*, vol. 8, Special Issue, 16 p, Appendix 72 p.

E. S. GLADNEY *et al.* (1983) 1982 compilation of elemental concentration in eleven United States Geological Survey rock standards. *Geostandards Newsletter*, vol. 8, no. 1, p. 3-226.

(技術部)

#### 岩石試料の調製法

安藤 厚

化学分析を行う場合、珪酸塩岩石試料は先ず微粉体としなければならない。粉碎による表面積の増加は溶解または融解反応の促進のために不可欠である。必要とされる粉体の粒径は約 80-200 メッシュである(分解し易い試料は 80 メッシュ程度で充分である。通常 100-150 メッシュ程度、難分解の鉱物を含む場合は 150 メッシュ以下にする)。一方、けい光 X 線分析法のように粉体をそのままプレスしてペレットをつくる場合には 200 または 250 メッシュ以下の粉粒体が必要とされる。粉碎が進み、粒径が小さくなるにつれ、粉体粒子の表面積は増加し、水分その他の大気ガスの吸着量が増加する。また、酸化反応も進み、更に粉碎機器からのコンタミネーションも増大する。分析試料は分析目的に応じてそれぞれ適当な粒径があり、必要以上に細かく砕かないことが肝要である。

高感度の化学分析技術が進展し、ppm または ppb レベルの微量元素が容易に分析可能となった現在、分析試料の粉碎工程からくるコンタミネーションには充分注意を払う必要がある。

第 1 表 粉碎機器の構成素材から混入するコンタミネーションのパターン

材 質	コンタミネーション
めのう (SiO <sub>2</sub> )	Si の他は僅少
ルーサイト, PVC (プラスチック)	僅少, たゞしプラスチックが僅かに入る
ボロンカーバイド (B <sub>4</sub> C)	B
タングステンカーバイド (WC-Co)	W Co Ti
アルミナ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Al Cr Fe Ga Zr
アルミナセラミックス (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96%)	Al Cu Fe Ga Li Ti B Ba Co Mn Zn Zr
真ちゅう・ふるい (Cu-Zn)	Cu Zn Fe Co Sn
ステンレス・ふるい (Fe-Ni-Cr)	Fe Co Cu Zn (Ni Cr)
ナイロン・ふるい	僅少

粉碎過程は、一般に被粉碎試料片が、より硬いまたはより強靱な素材でつくられた粉碎機器の破砕面と接触しながら程々の外力(圧縮, ねじり, 曲げ等)を加えられて進行する。そのため、粉碎機器の破砕面からのコンタミネーションを避けることはできない。粉碎機器の破砕面の構成素材と、それらから粉碎時におこるコンタミネーションの元素パターンを第 1 表に示した。分析目的に応じ、粉碎機器を破砕面の素材を考えて選択し、適用する必要がある。珪酸塩岩石試料の場合、めのうが、最もコンタミネーションの少ない素材と云える。

文 献

安藤 厚(1975) 粉体試料の調製について. ぶんせき, no. 8, p. 512-520.  
 ——(1981) 粉碎とコンタミネーション. 環境と測定技術, vol. 8, no. 8, p. 15-24.

(技術部)

標準分析法としての湿式分析法

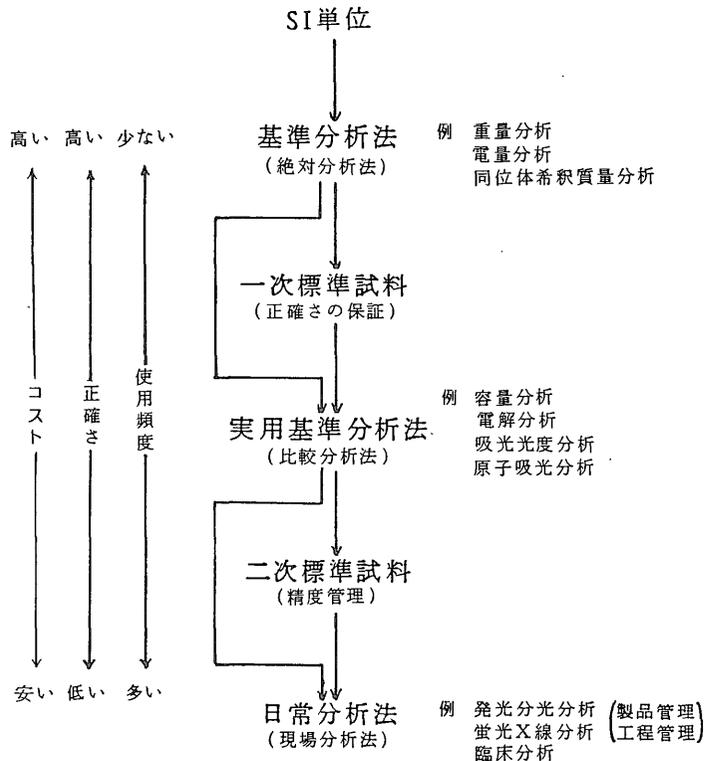
藤 貫 正

地質調査所の分析業務は、1878 年内務省地理局地質課分析掛として発足以来 100 年有余、この間人は変わり、時代は変わったが、地質試料に対する正確さに重点をおいた分析方法の研究は、引継がれ受継がれて地味ではあるが絶えず成果を積み重ねてきた。中でもけい酸塩岩石の分析は、多くの優れた先輩達によって L. SMITH (1871), PENFIELD (1894), HILLBRAND (1919), WASHINGTON (1919) らの方法を取り入れたいわゆる“古典的湿式分析方法”が確立され、長い間用いられてきた。第二次世界大戦後、SCHWARZENBACH (1948) によるキレート滴定, SHAPIRO ら (1950) の比色法を多く

取り入れた迅速分析, WALSH (1955) の原子吸光分析, BENNETT ら (1965) のシリカの凝集重量法など、画期的な方法が次々と公表され、これらの方法を組み合わせた新しい湿式分析方法が 1960 年代から BS (英国規格), DIN (西ドイツ工業規格) に取り入れられた。わが国では昭和 45 年に窯業協会原料部会分析分科会が発足し、窯業原料について新しい湿式分析方法の導入を画り、現在までに JIS M 8852~8855 (けい石, 長石, 耐火粘土, ろう石) の原案作成を行って制定されている。

新・旧両方法とも正確さに重点をおいていることはいうまでもないが、両者の最も大きな違いは、旧法が各成分の逐次分離定量であるのに対し、新法は試料溶液を調製しこれから一定量を分取して各成分を並行処理できる点で、所要時間が約 1/2 に短縮される。また、誤差要因を伴う主要単位操作数が旧法では 87 あるのに対して新法では 56 と少なく、個人誤差の入り得る要素をなるべく減らしている点、薬品等の使用も金額的に約 1/4 になる (旧法は塩化白金酸を使用) 点なども特長的である。

一方、企業における管理分析では、機器分析の活用が著しい。分析機器の生産高をみても昭和 59 年度は昭和 54 年度の約 2 倍の 1935 億円であり、このうち約 30% の 583 億円が世界各地へ輸出されており、国産分析機器の優秀さが証明されている。地質試料を対象とする機器分析法として今後も活用されると思われるものは、蛍光 X 線分析, ICP 発光分光分析, 原子吸光分析 (特にフレイムレス) などであろう。しかし機器分析はすべて標準試料との比較によってなされる。したがって使用する標準試料の標準値決定には、正確さの十分保証された方法を用いなければならない。正確さに基づいた分析方法標準化の体系は、第 1 図のように考えられる。この図からわかるように、正確さの高い分析方法はあまり使用されず、またコストも高い。NBS の標準試料の標準値は、標準分析法若しくは実用基準分析法で求められており、



第1図 正確さに基づいた標準化の体系図

試料溶液をピペットで分取する場合でも重量をはかって校正している。

標準分析法としての新しい湿式分析法は、古典的湿式分析よりはるかに改良されたものの機器分析に比べて基本操作に熟練を要し、データの生産性でも劣る。しかし、機器分析を支えるのは標準分析法としての湿式分析であり、この技術若しくは標準分析法で得られた標準値をもつ標準試料がなければ機器分析は成り立たない。この order made のような標準分析法の技術は、民間企業での維持は難しく、国立機関で維持・向上すべきではないか。(元技術部)

### 蛍光 X 線分析法による岩石の主成分の分析

服部 仁

X 線の性質及び蛍光 X 線分析の原理について簡単に紹介したあと、各種の試料調製法及び岩石の主成分 10 元素の定量分析における問題点を述べた。

珪酸塩岩石の主成分を定量分析する場合、まず岩石を微粉碎し、一定量の粉体試料に融剤(無水ほう酸リチウ

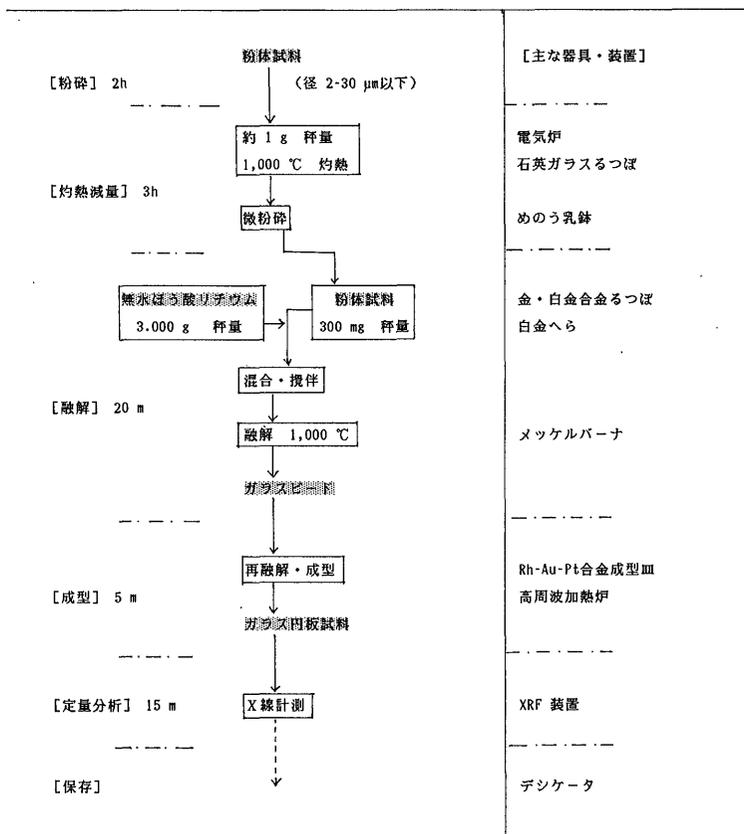
ム)を加え、融解ののち、成型・冷却してガラス円板試料に調製する。現在、ルーチン化しているガラス円板試料の作成方法は、図示のとおりである。粉碎及び灼熱減量の秤量の過程に約 5 時間を要している。融剤及び粉体試料の秤量から定量分析までの過程に約 40 分を要する。

蛍光 X 線分析における定量分析の Must は次の 4 点である。

- 1) 正確度(Accuracy)を高めるため、S/N 比の向上と cps/% を大きくする。
- 2) 再現性(Precision, Reproducibility)を良くするため、分析装置の安定性(Daily drift)を保つ。
- 3) 試料調製の過程で個人誤差を生まない。名人芸を要しないが、手を抜かない。均一で、鏡面仕上げにする。
- 4) 目的に合った最適の標準試料が必要。より近い標準試料で近似値を求めることが一義的であり、補正計算は補助手法である。

また、分析装置のハード面における最近の改良・進歩(X 線管球、分光結晶など)についても触れた。

(地質部)



ガラス円板試料の作成方法

**α・β・γスペクトロメトリによる地質試料中の  
ウラン・トリウム系列核種の分析**

金井 豊

地質試料中のウラン・トリウム系列核種からα線・β線・γ線が放出されている。

α線測定では、その飛程が短いので核種を分離精製して薄い線源を作成する必要がある。火成岩・堆積岩中のウランを、溶媒抽出・イオン交換法を用いて単離し、ステンレス板に電着して線源とした。シリコン表面障壁型半導体検出器とマルチチャンネルアナライザーによって<sup>238</sup>U・<sup>235</sup>U・<sup>234</sup>Uの各ピークを得ることができた。火成岩中の<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U放射能比は、多くの試料でほぼ1になっており放射平衡にあるが、堆積岩では1からはずれており、天然水によるウランの溶出がみられている。

γ線測定は、高純度ゲルマニウム半導体検出器を用いて行われた。γ線は、物質を透過する力が強いので試料

の前処理が不必要であるが、自己吸収・ジオメトリの問題があるため、標準と試料との形状・組成をそろえる必要がある。本装置では、100 keV以下のγ線では鉄の影響が大きいため注意が必要である。

このようにして、ウラン・トリウム系列核種から放出されるα線・β線・γ線等の放射線を測定することによって、

1. 核種の同定と定量

ウラン系列核種, トリウム系列核種, アクチニウム系列核種, 人工核分裂生成物など

2. 壊変系列核種の非平衡(天然のトレーサーとして)

- 1) 堆積環境                      2) 変質過程
- 3) 堆積速度                    4) マグマの分別
- 5) 地球科学探査               6) 地震予知
- 7) 年代測定(貝・サンゴ・ノジュールなど)

などが明らかとなる。

(技術部)

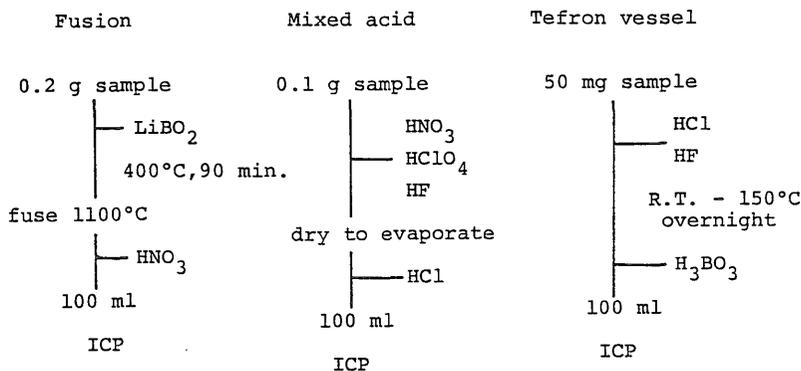
ICP(誘導結合プラズマ)発光分光分析法による地質試料の分析

今井 登

ICPは高感度で干渉が非常に少なく、更に定量できるダイナミックレンジが極めて広いというすぐれた特性を持ち、地質試料中の主成分から微量成分まで存在度が大きく異なる多数の元素を一度にしかも大量に分析することができる。

分析に対する干渉としては、(1)溶液中での現象に起因する化学干渉(2)試料導入過程およびプラズマ中の現象に起因する物理干渉(3)測光系での現象に起因する分光干渉がある。このため、とくに低濃度領域で測定するためには溶媒抽出、共沈、水素化物発生等の分離、濃縮を行うことが重要となる。

地質試料については、前処理法として溶融法およびテフロン密封容器を用いた主成分分析と、混酸を用いた微量成分分析がある。地球化学図のような大量の試料を分析する場合は、操作の簡便性と重金属の分析が主であることにより、酸分解が適している。(技術部)



珪酸塩微量粉末試料の化学的均一性について

田中 剛・A.M. DAVIS・L. GLOSSMAN

近年の分析機器の進歩に伴い、微少試料での分析が多くなると試料の化学的均一性が問題になってくる。一般的な化学分析のオーダーで均一性に優れているといわれる玄武岩標準岩(BCR-1)とSP(Standard Pottery)を微量、多数回分析し、その化学的均一性を調べた。

試料はそれぞれ  $\approx 0.3$  mg,  $\approx 1.5$  mg,  $\approx 6$  mg をそれぞれ3個ずつマイクロ電子天秤で正確に量りとり、超小型石英チューブに封入し、アルゴン国立研究所 CP-5 号炉において  $3 \times 10^{18}$  n·cm<sup>2</sup>/sec の中性子束で6日間照射した。3日および30日の冷却後 Ge-Li 半導体検出器で  $\gamma$  線エネルギーを測定した。それぞれの試料からは25-30元素が検出されたが、本研究の目的から計数誤差(1 $\sigma$ )2%以内のものについて考察を行った。

その結果

1) 本試料中で最も均一と考えられる SP の試料相互

におけるスカンジウムのはらつきが  $\approx 6$  mg,  $\approx 1.5$  mg の6個の試料間相互で  $\pm 2\%$  以下であったことから、測定以外に由来する誤差(中性子束の変動、測定位置の変化など)は2%と考え、これと前記計数誤差を合せ、およそ4%以上の差を示す分析値があれば、それは試料自身の不均一性に依ると考えられる。

2) ほとんどの元素について、SPがBCR-1よりよい均一性を示した。コバルトはBCR-1が良いがこれはSPにコバルトが人為的に添加されており、十分均一に混合していないことによると思われる。

3) BCR-1の  $\approx 0.3$  mg のグループはいずれも reference 値よりも低い値を示す。これは試料粉末の内相対的に多くの量が石英試料管の上部(検出器より遠い位置)に付着したことによると思われる。

4) BCR-1の  $\approx 0.3$  mg のグループのはらつきは大きい、鉍物間の fractionation が起っているような傾向はみられない。

5) SPは1.5 mg BCR-1は6 mg あれば4%以内のはらつきで試料は化学的に均一性をもつと考えられる。

(技術部 シカゴ大学)

## 同位体希釈法による希土類元素の定量

上岡 晃

希土類元素(REE)の定量法としては、同位体希釈法の他に、中性子放射化分析法、蛍光X線法、スパークソース質量分析法、ICP発光分光分析法、等がある。このうち、岩石中に微量含まれるREEの分析法としては、固体型質量分析計を用いた同位体希釈法が最も優れている。

その原理は、まず、安定同位体が2つ以上ある元素につき、既知量のスパイク(天然と異なる同位体組成を持つ濃縮同位体)を試料に加える。そしてスパイクがどれだけ希釈されたかを、質量分析計による同位体比測定で求めることにより、試料中の濃度がわかる、というものである。

このような同位体希釈法は、その原理上、安定同位体がひとつしかないPr, Tb, Ho, Tmには適用できず、ま

た、測定に時間がかかる、といった短所もあるが、次のような利点を持っている。まず、精度が良いこと。繰り返し測定の変動係数は、通常0.5%以下である。次に、感度が良いこと。REEの絶対量 $10^{-9}$ g程度あれば、充分測定できる。そして、確度が優れていること。例えば、標準試料中のREEの、異なる機関、異なる方法による分析値の集計結果では、同位体希釈法による値が最もばらつきが少なく、しかも全体の平均値付近に集まる。

次に、実際の分析操作について。まず、試料をHF等で溶解、スパイクを加えた後、塩酸を溶離液とした陽イオン交換樹脂を通すことによってREEを抽出する。そしてそれを、Re製のフィラメント上に塗布し、質量分析計にかける。

以上述べたような、同位体希釈法によるREEの高精度の定量は、REE存在度パターンから見た火成岩の成因論や、石灰岩やチャート等、水の関与する系で生成した岩石のREEパターンに見られる微細構造の解析、また、Sm-Nd法による年代測定、等に必要不可欠なものである。(技術部)