

岩石および鉱物中の主成分のけい光X線分析法

—第2報 ガラス円板を使用した検量線法による定量分析—

大森 貞子*

X-ray Fluorescence Analysis of Major Elements in Rocks and Minerals

Part 2. Quantitative analysis by linear calibration method

Teiko OHMORI

Abstract

Using three different kinds of standard samples, i.e., rock standard sample, mixed standard sample (rocks) and composite standard sample (rocks and chemicals), and preparing fused glass disc samples (for detail, see Part 1, T. OHMORI and E. OHMORI, 1976) the author examined a simple linear calibration method.

Firstly, Cu-sample holder for the determination of Mg, Al, Si, K, Ca, Mn and Fe, and Al-sample holder for the determination of Na, P and Ti were chosen, to avoid the radiation interference from the holder materials. Diagrams showing the calibration curves of contents (wt. %) and peak intensities of analysed elements show fairly good linear calibration relations, except for Na_2O .

In case of determining an unknown sample, compare with any one standard sample, as a first step, and obtain approximate amounts of each analysed element. This is here called a semi-quantitative value. As a second step, choose two standard samples very close to the semi-quantitative value of the unknown sample; one is smaller in quantity and the other is larger. Then a refined quantitative value is obtained by the interpolation method.

The author would like to propose a name of **two-fold calibration method** to this two-step quantitative analytical method. Employing some suitable standard samples, we can analyse various unknown samples without troubles of background-correction, and obtain quantitative values very close to those by conventional wet chemical method.

要 旨

第1報で述べたように作成した3種類のガラス円板標準試料について検討した結果、岩石標準試料および2種類の岩石を一定の割合に混合して作成した混合標準試料は、標準試料として使用できることが判った。合成標準試料のうち、岩石標準試料に試薬を添加して含有量の拡大をはかったものも標準試料として使用できる。しかし、岩石標準試料に四ホウ酸リチウムを添加して含有量の希釈を試みた合成標準試料は、標準試料として不適当であった。

特別注文の試料ホルダーを用いたので、一部の元素については、試料ホルダーの材質からの影響を受けることが判ったので、元素によっては使用する試料ホル

ダーの材質を替えて使用することにした。

未知試料の定量方法として二段階検量線法と名付けた方法について検討した。二段階検量線法というのは、第一段階として標準試料と未知試料を比較測定して目的元素全部について概略の値を求め、第二段階として各成分ごとに概略の値よりやや含有量の多いものと少ないものの2個の標準試料を選び、これらとともに計測し、内そう法によって定量する方法である。

この方法によれば、バックグラウンドおよび融剤中のブランクも消去できるので、さきに作成した多数の標準試料の中から適当なものを比較用標準試料として用いれば、化学分析値に近似した値を得ることができる。

1. 緒 言

けい酸塩岩石のガラス円板を使用したけい光X線分析

* 技 術 部

法については、すでに服部(1971)による報告があるが、本文は第1報(大森・大森, 1976)に続き、岩石中の主成分の定量方法について種々検討した結果、簡単で精度よく定量できる検量線法を考案したので報告する。

粉体の加圧成型試料を用いてけい酸塩岩石の主成分を定量する場合、粒度、バインダーおよび試料自体によって種々の影響を受けるので、これらを避けるため融解成型したガラス円板試料を用いた。しかし、融解法の場合でも、本文に述べるような希釈率11倍(試料1:融剤10)では、主成分元素の一部の検量線は単純な直線関係とならず、やはり融剤および試料自体による影響は避けられなかった。

そこで、未知試料の定量には、まず2, 3種類の標準試料と未知試料を比較測定して、目的元素全部について概略の値を求める。次に各元素ごとに未知試料の概略の値にごく近い組成をもつ2個の標準試料を選び、かつ、その両者の間に未知試料が入るようにする。つまり内そう法によって目的元素を定量する測定方法をとった。このように2回にわたって定量する方法を仮りに二段階検量線法と呼ぶことにした。

標準試料には、大森・大森(1976)に述べたように、岩石標準試料ばかりでなく、2種類の岩石標準試料を一定の割合に混合した混合標準試料および岩石標準試料に試薬を添加した合成標準試料など、多種の岩質の標準試料を用いた。

これらの標準試料と比較して定量するため今回のけい光X線分析値は、化学分析値と近似した値を得ることができた。しかもこれらのけい光X線分析値は、有効数字(2-3けた)の範囲内でも、統計誤差からみても、化学分析値との間に有意の差はなく、岩石化学的研究に十分耐え得ることを示している。

本研究を行うに際し、地質部服部仁技官から懇切な御指導をいただいた。また、地質部松井和典技官、物理探査部金谷弘技官、化学課後藤隼次技官の方々には、機器の調整に御尽力いただいた。ここに改めて厚く御礼申上げる次第である。

2. 標準試料の作成およびガラス円板の調製法

これらについては第1報(大森・大森, 1976)で詳しく述べたが、概略を次に示す。

岩石標準試料として用いたのは、多数のデータが収録されているアメリカ合衆国地質調査所(U.S.G.S.)の岩石標準試料(FLANAGAN, 1973)、当地質調査所の地球化学的岩石標準試料(ANDO et al., 1974)および窯業協会原料部会作成の日本標準試料などである。これらの岩石標準試料では、元素によっては含有範囲が片寄っているものもあるので、2種類の岩石標準試料を混合してその中間的な混合標準試料を作成した。しかし、この方法だけでは測定範囲が制限される元素もあるので、岩石に試薬を添加した合成標準試料を作成した(第1, 2, 3表)。

第1表 (A) 岩石標準試料の化学組成
Chemical composition of rock standard samples (S-sample).

No.	Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Total Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	±H ₂ O	FeO	(%) Fe ₂ O ₃
FO-001	JG-1*	72.28	0.27	14.23	2.17	0.06 ₁	0.73	2.17	3.38	3.96	0.09 ₈	0.64	1.64	0.38
"	002 JB-1*	52.18	1.34	14.53	8.96	0.15	7.74	9.24	2.80	1.44	0.26	1.96	6.02	2.31
"	003 W-1	52.64	1.07	15.00	11.09	0.17	6.62	10.96	2.15	0.64	0.14	0.69	8.72	1.40
"	004 G-1	72.64	0.26	14.04	1.94	0.03	0.38	1.39	3.32	5.48	0.09	0.40	0.96	0.87
"	005 G-2	69.11	0.50	15.40	2.65	0.03 ₄	0.76	1.94	4.07	4.51	0.14	0.66	1.45	1.08
"	006 GSP-1	67.38	0.66	15.25	4.33	0.04 ₂	0.96	2.02	2.80	5.53	0.28	0.69	2.31	1.77
"	007 AGV-1	59.00	1.04	17.25	6.76	0.09 ₇	1.53	4.90	4.26	2.89	0.49	0.97	2.05	4.51
"	008 BCR-1	54.50	2.20	13.61	13.40	0.18	3.46	6.92	3.27	1.70	0.36	1.57	8.80	3.68
"	009 DTS-1	40.50	0.01 ₃	0.24	8.64	0.11	49.80	0.15	0.00 ₇	0.00 ₁₂	0.00 ₂	0.52	7.23	1.21
"	010 PCC-1	41.90	0.01 ₅	0.74	8.35	0.12	43.18	0.51	0.00 ₈	0.00 ₄	0.00 ₂	5.20	5.24	2.85
												Ig. loss		
"	013 R-401**	99.4	0.02 ₁	0.45	0.01 ₂	—	—	—	0.01	0.00 ₅	—	0.11	—	—
"	023 GA-4***	2.44	—	0.86	3.26	—	92.0	1.08	—	—	—	—	—	—

Chemical data are average values by FLANAGAN (1973)

* Chemical data are average values by ANDO et al. (1974)

** R-401: 日本標準試料ガラス用けい砂(高品位)

*** GA-4: 学振124委員会共同実験試料

第1表(B) 岩石標準試料の化学組成 (含有率の順に並べたもの)

Chemical composition of rock standard samples (S-sample).
Rearranged in decreasing order of constituent elements.

FO-No.	Sample	Na ₂ O%	FO-No.	Sample	MgO%	FO-No.	Sample	Al ₂ O ₃ %	FO-No.	Sample	SiO ₂ %	FO-No.	Sample	P ₂ O ₅ %
007	AGV-1	4.26	009	DTS-1	49.80	007	AGV-1	17.25	004	G-1	72.64	007	AGV-1	0.49
005	G-2	4.07	010	PCC-1	43.18	005	G-2	15.40	001	JG-1*	72.28	008	BCR-1	0.36
001	JG-1*	3.38	002	JB-1*	7.74	006	GSP-1	15.25	005	G-2	69.11	006	GSP-1	0.28
004	G-1	3.32	003	W-1	6.62	003	W-1	15.00	006	GSP-1	67.38	002	JB-1*	0.26
008	BCR-1	3.27	008	BCR-1	3.46	002	JB-1*	14.53	007	AGV-1	59.00	003	W-1	0.14
006	GSP-1	2.80	007	AGV-1	1.53	001	JG-1*	14.23	008	BCR-1	54.50	005	G-2	0.14
002	JB-1*	2.80	006	GSP-1	0.96	004	G-1	14.04	003	W-1	52.64	001	JG-1*	0.09 ₈
003	W-1	2.15	005	G-2	0.76	008	BCR-1	13.61	002	JB-1*	52.18	004	G-1	0.09
009	DTS-1	0.00 ₇	001	JG-1*	0.73	010	PCC-1	0.74	010	PCC-1	41.90	009	DTS-1	0.00 ₂
010	PCC-1	0.00 ₆	004	G-1	0.38	009	DTS-1	0.24	009	DTS-1	40.50	010	PCC-1	0.00 ₂
FO-No.	Sample	K ₂ O%	FO-No.	Sample	CaO%	FO-No.	Sample	TiO ₂ %	FO-No.	Sample	MnO%	FO-No.	Sample	Fe ₂ O ₃ %
006	GSP-1	5.53	003	W-1	10.96	008	BCR-1	2.20	008	BCR-1	0.18	008	BCR-1	13.40
004	G-1	5.48	002	JB-1*	9.24	002	JB-1*	1.34	003	W-1	0.17	003	W-1	11.09
005	G-2	4.51	008	BCR-1	6.92	003	W-1	1.07	002	JB-1*	0.15	002	JB-1*	8.96
001	JG-1*	3.96	007	AGV-1	4.90	007	AGV-1	1.04	010	PCC-1	0.12**	009	DTS-1	8.64
007	AGV-1	2.89	001	JG-1*	2.17	006	GSP-1	0.66	009	DTS-1	0.11**	010	PCC-1	8.35
008	BCR-1	1.70	006	GSP-1	2.02	005	G-2	0.50	007	AGV-1	0.09 ₇	007	AGV-1	6.76
002	JB-1*	1.44	005	G-2	1.94	001	JG-1*	0.27	001	JG-1*	0.06 ₁	006	GSP-1	4.33
003	W-1	0.64	004	G-1	1.39	004	G-1	0.26	006	GSP-1	0.04 ₂	005	G-2	2.65
010	PCC-1	0.00 ₄	010	PCC-1	0.51	010	PCC-1	0.01 ₅	005	G-2	0.03 ₄	001	JG-1*	2.17
009	DTS-1	0.00 ₂	009	DTS-1	0.15	009	DTS-1	0.01 ₃	004	G-1	0.03	004	G-1	1.94

Chemical data are average values by FLANAGAN (1973)

* Chemical data are average values by ANDO et al. (1974)

** Cr₂O₃ を含むため MnO の標準試料としては適当でない。

岩石および鉱物中の主成分のけい光X線分析法 (大森貞子)

第2表 混合標準試料の化学組成
Chemical composition of mixed standard samples (M-sample).

No.	Sample	(ratio of mixing)	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	
for SiO ₂	FO-013	R-401	(1.0)	99.4	0.02 ₁	0.45	0.01 ₂	—	—	—	0.01	0.00 ₅	—
	" 160	" +JB-1	(0.8+0.2)	89.96	0.28	3.27	1.80	0.03	1.55	1.85	0.57	0.29	0.05
	" 161	" + "	(0.6+0.4)	80.51	0.55	6.08	3.59	0.06	3.10	3.70	1.13	0.58	0.10
	" 162	" + "	(0.4+0.6)	71.07	0.81	8.90	5.38	0.09	4.64	5.54	1.68	0.87	0.16
	" 163	" + "	(0.2+0.8)	61.62	1.08	11.71	7.17	0.12	6.19	7.39	2.24	1.15	0.21
	" 002	" "	(1.0)	52.18	1.34	14.53	8.96	0.15	7.74	9.24	2.80	1.44	0.26
	" 167	GA-4+ "	(0.2+0.8)	42.23	1.07	11.80	7.82	0.12	24.59	7.61	2.24	1.15	0.21
	" 168	" + "	(0.4+0.6)	32.28	0.80	9.06	6.68	0.09	41.44	5.98	1.68	0.86	0.16
	" 169	" + "	(0.6+0.4)	22.34	0.54	6.33	5.54	0.06	58.30	4.34	1.12	0.58	0.10
	" 170	" + "	(0.8+0.2)	12.39	0.27	3.59	4.40	0.03	75.15	2.71	0.56	0.29	0.05
" 023	" "	(1.0)	2.44	—	0.86	3.26	—	92.0	1.08	—	—	—	
for MgO	FO-121	DTS-1+JB-1	(0.5+0.5)	46.34	0.68	7.38	8.80	0.13*	28.77	4.70	1.40	0.72	0.13
	" 122	" +R-401	(0.5+0.5)	69.95	0.02	0.34	4.33	0.06*	24.90	0.08	0.01	0.00	0.00
	" 123	" +JB-1	(0.2+0.8)	49.84	1.07	11.67	8.89	0.14*	16.15	7.42	2.24	1.15	0.21
	" 124	PCC-1+ "	(0.2+0.8)	50.12	1.08	11.77	8.84	0.14*	14.83	7.49	2.24	1.15	0.21
	" 125	DTS-1+BCR-1	(0.2+0.8)	51.70	1.76	10.94	12.45	0.17*	12.73	5.57	2.62	1.36	0.29
	" 126	" +R-401	(0.2+0.8)	87.62	0.02	0.41	1.74	0.02*	9.98	0.03	0.01	0.00	0.00
	" 127	PCC-1+ "	(0.2+0.8)	87.90	0.02	0.51	1.68	0.02*	8.66	0.10	0.01	0.00	0.00
	" 128	BCR-1+W-1	(0.5+0.5)	53.57	1.64	14.30	12.24	0.18	5.04	8.94	2.71	1.17	0.25

* Cr₂O₃ を含むため MnO の標準試料としては適当でない。

第3表 合成標準試料の化学組成
Chemical composition of composite samples (C-sample).

No.	Sample	(ratio of mixing)	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	
for SiO ₂	FO-002	JB-1+Li ₂ B ₄ O ₇	(1.0 +0)	52.18	1.34	14.53	8.96	0.15	7.74	9.24	2.80	1.44	0.26
	" 361	" + "	(0.8 +0.2)	41.74	1.07	11.62	7.17	0.12	6.19	7.39	2.24	1.15	0.21
	" 362	" + "	(0.6 +0.4)	31.31	0.80	8.72	5.38	0.09	4.64	5.54	1.68	0.86	0.16
	" 363	" + "	(0.4 +0.6)	20.87	0.54	5.81	3.58	0.06	3.10	3.70	1.12	0.58	0.10
	" 364	" + "	(0.2 +0.8)	10.44	0.27	2.91	1.79	0.03	1.55	1.85	0.56	0.29	0.05
for TiO ₂	" 000	" + "	(0 +1.0)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	FO-440	JB-1+TiO ₂ *	(0.96+0.04)	50.09	5.29	13.95	8.68	0.14	7.43	8.87	2.69	1.38	0.25
	" 441	" +FO-440	(0.25+0.75)	50.61	4.30	14.10	8.69	0.14	7.51	8.96	2.72	1.40	0.25
for CaO	" 442	" + "	(0.5 +0.5)	51.14	3.32	14.24	8.78	0.14	7.58	9.06	2.74	1.41	0.26
	FO-420	JB-1+CaO**	(0.9 +0.1)	46.96	1.21	13.08	8.06	0.14	6.97	18.32	2.52	1.30	0.23
	" 421	" +FO-420	(0.5 +0.5)	49.57	1.27	13.80	8.51	0.14	7.35	13.78	2.66	1.37	0.25
for Fe ₂ O ₃	" 422	BCR-1+ "	(0.5 +0.5)	50.73	1.70	13.34	10.73	0.16	5.21	12.62	2.90	1.50	0.30
	FO-480	BCR-1+Fe ₂ O ₃ ***	($\frac{0.9375}{0.0625}$ +)	51.09	2.06	12.76	18.81	0.17	3.24	6.49	3.07	1.59	0.34

* TiO₂ : Johnson Matthey Specpure Lab. No. S52208A

** CaO : Johnson Matthey Specpure Lab. No. S2800 CaCO₃×0.5603

*** Fe₂O₃ : SPEX Industries Inc. Lot No. 06681

ガラス円板は、前記標準試料粉末 0.300 g に無水四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 3.000 g を加え、一たん白金合金るつぼ (白金 95%, 金 5%) で融解し、急冷してガラスボタンを作る。白金合金製の成型ざらへガラスボタンを移し換え、再融解後、急冷して径約 32 mm, 厚さ約 2 mm の透明なガラス円板を調製する。この円板の表面 (測定面の反対側) に、作成年、岩種名、個体番号、用途記号をマジックインキで記入し、デシケーター中に保存する。

3. 測定条件

けい光X線分析装置は、東芝製自動式 AFC-202F 型を使用した。これには、測定値を記録するデータプロセッサ、指定した元素を自動的に選別するグループセレクターが付属している。

3.1 測定条件

岩石の主成分の定量には、軽、重元素のどちらにも励起効率のよいロジウム (Rh) の対陰極管を使用し、X線管の交換に要する手間を省いた。後藤 (1976) が種々検討した結果に従い、ロジウム管球の印加電圧および電流はそれぞれ 40 kV, 30 mA とし (一部の実験は 45 kV, 25 mA で行ったものもある), X線通路は真空として測定を行った。また各成分ごとに求めた最適条件 (第4表) を計数記録装置にセットし、以下すべての測定を行った。

3.2 ウォームアップ

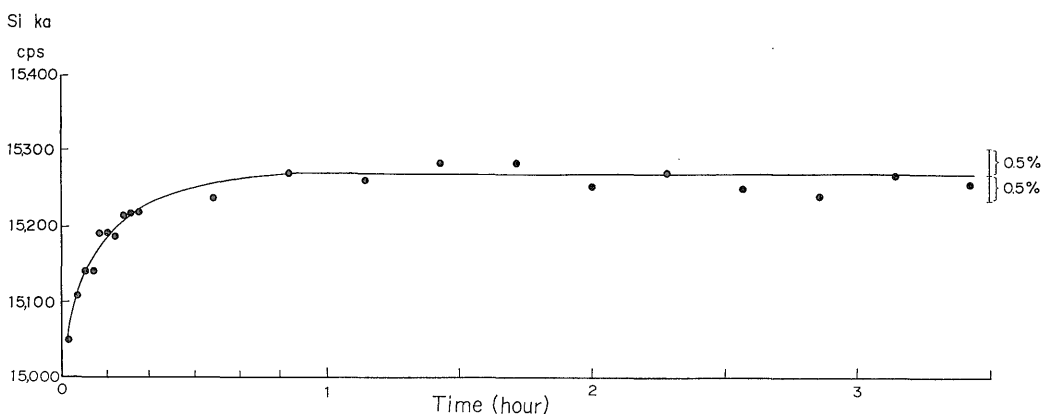
装置の電源を入れた後の分析装置の安定をまず調べた。約 30 分後、ロジウム管球の電圧、電流を 45 kV, 25 mA とし、測定を開始した。試料は JB-1 を用い、100 秒間の $\text{SiK}\alpha$ 線強度を連続測定したところ、約 30 分後、安定域に達することが判った (第1図)。この場

第4表 測定条件
Operating Conditions

X-ray tube : target Rh
Voltage : 40 kV
Current : 30 mA
Atmosphere : Vacuum

Element	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Crystal	RAP	ADP	EDDT	TX-1	Ge(111)	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF
Detector	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	SC
Slit	C	C	C	C	C	C	C	F	F	F
2θ (°)	54.25	136.47	142.40	144.55	140.77	136.56	113.01	86.07	62.91	57.45
Counting time (sec.)	100×3	100×3	100×3	100×3	40×3	10×3	10×3	20×3	20×3	10×3

PC : Gas flow type proportional counter
SC : Scintillation counter
C : Coarse
F : Fine
TX-1: In·Sb(111)



第1図 時間経過に伴うX線強度の変化

最初の約 20 分間は、100 秒間の測定値を、その後は 100 秒間 10 回目ごとの測定値を cps に換算して示した。

Variation of X-ray intensities in response to warming-up of the instrument.

第 5 表 小試料室の位置の違いによる X 線強度
Comparison of CaK α intensities measured in one sample holder,
but loaded in each of five sample chambers.

試料ホルダー 小試料室 No.	Cu A-group	Cu B-group	Al A-group	Fe A-group
I	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
II	1.0036	0.9974	0.9966	0.9976
III	0.9993	0.9933	0.9937	1.0018
IV	0.9972	0.9970	0.9960	0.9979
V	0.9940	0.9984	1.0071	1.0021

JB-1 CaK α

合, 安定域を次のように規定した。通常 SiK α の測定は, 1 個の試料について 100 秒間の X 線強度測定を 3 回繰返して行っているのので, 5 個の試料の測定およびプリントに約 28 分間を要する。そのため, 約 30 分間における X 線強度 (カウント数) の変動幅が 0.5% 以下となったとき, この分析装置が安定したとみなしたのである。時間の経過とともにカウント数も幾分減少して来るが, 30 分間の変動幅は常に 0.5% 以下であった。実際に測定を行う場合, 対比試料 (前記 3 種類の標準試料の中から選んだもの) とともに測定試料のカウント数もほぼ同様な割合で減少するので, 定量誤差はもっと少なくなる。

3.3 小試料室の位置および個々の試料ホルダーによる相違

この装置の試料室は 1 度に 5 個の試料を保持する小試料室があり, 試料を試料ホルダーに入れて小試料室にそう入し, 水平に回転移動させ, 順次 1 個ずつ X 線照射位置に持って行くようになっていく。

当地質調査所には, 試料ホルダーは, 銅, 鉄, アルミニウム製の 3 種類がそれぞれ 15 個ずつある。

小試料室の位置の違いおよび試料ホルダー個々の形状の厳密な意味での違いによって計測データに差が生ずるか否かのチェックを行ってみた。

試料ホルダーは便宜上 5 個一組とし, 各組ごとに 1-5 の番号を付け, 必ず試料ホルダーの 1 は小試料室 I に入れ, 2 は II へ, 以下も同様に入れて使用することに定めた。同一のガラス円板試料を I から順に II-V と小試料室を変えて測定したところ, 第 5 表のような結果を得た。小試料室 IV のように一般にやや低めの値を出す位置もあるが, 他の位置の変動幅からみれば特記すべき傾向とみなし得ない。小試料室 I-V の位置の違いによる補正は必要なさそうである。

3.4 試料ホルダーの種類の選定

試料ホルダーには, 銅, 鉄, アルミニウム製の 3 種

類がある。岩石の主成分の分析には主として銅製の試料ホルダーを用いるが, 一部の元素にはアルミニウム製の試料ホルダーを用いた。

昭和 42 年 2 月から稼動している PHILIPS 社製 PW 1220 型けい光 X 線装置と相互に調製試料を使用, チェックし合えるようにガラス円板試料の大きさをそろえて作成したので, これを入れる試料ホルダーも PHILIPS のものと同寸法に作成させた。したがって東芝製けい光 X 線装置専用の試料ホルダーでは X 線の照射面の径 44 mm に比べて PHILIPS の仕様では 28 mm と小さいので, ガラス円板ばかりでなく試料ホルダーの一部にも一次 X 線が照射されることになる。このため, 測定元素によっては, 試料ホルダーの種類を変える必要を生じた。

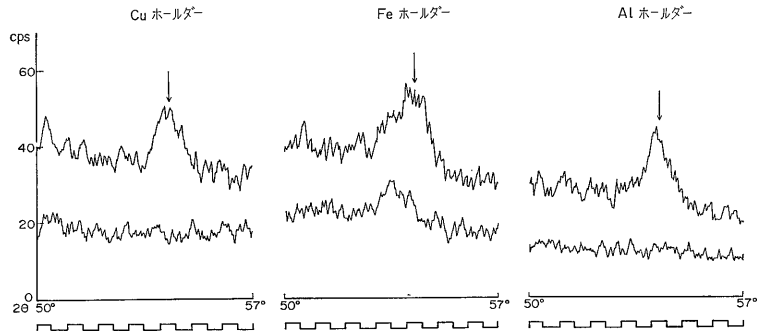
各元素ごとに 3 種類の試料ホルダーを用いて各元素の測定角度付近の走査図を作成してみた。Fe の測定に鉄製の試料ホルダー, Al の測定にアルミニウム製の試料ホルダーを使用した場合は, きわめて高い X 線強度を示し, これらは使用できない。このほか, Na, P, Ti, Mn も試料ホルダーの種類によって走査図に変化を示し, またカウント数も相違があった (第 6 表)。その他の元素は, 試料ホルダーの種類を変えてもほとんど変わりがなかった。次に変化を示した元素について試

第 6 表 3 種類の試料ホルダーに入れて計測した測定元素の X 線強度の変化

Intensity changes of the four analysis element using three types of sample holders.

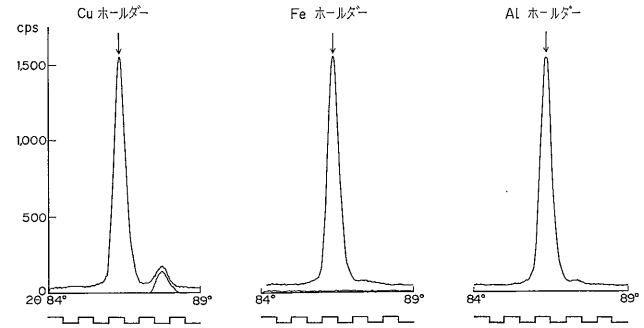
Holder	Na	P	Ti	Mn
Cu	56.4	212.9	1,579	643.1 (cps*)
Fe	58.4	157.2	1,563	1,118.6
Al	44.8	137.5	1,556	601.8

* 測定値はいずれも岩石標準試料 BCR-1 (Na₂O 3.27%, P₂O₅ 0.36%, TiO₂ 2.20%, MnO 0.18%) を用い, Na 300 秒, P 120 秒, Ti 60 秒, Mn 60 秒間の測定値の cps である。



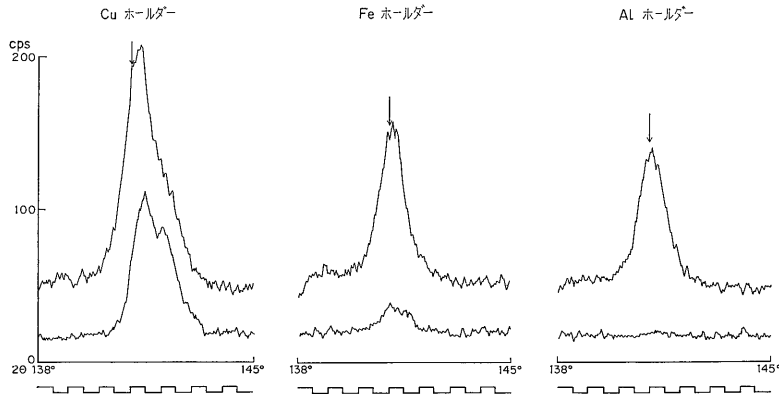
上方は AGV-1 Na₂O 4.26% upper: glass disc sample of AGV-1 was loaded
 下方は 試料ホルダーのみ lower: without glass disc sample but only sample holder

第2図 試料ホルダーの材質を変えたときの NaKα 付近の走査図
 Three scanned chart of NaKα using Cu, Fe, and Al-sample holders.



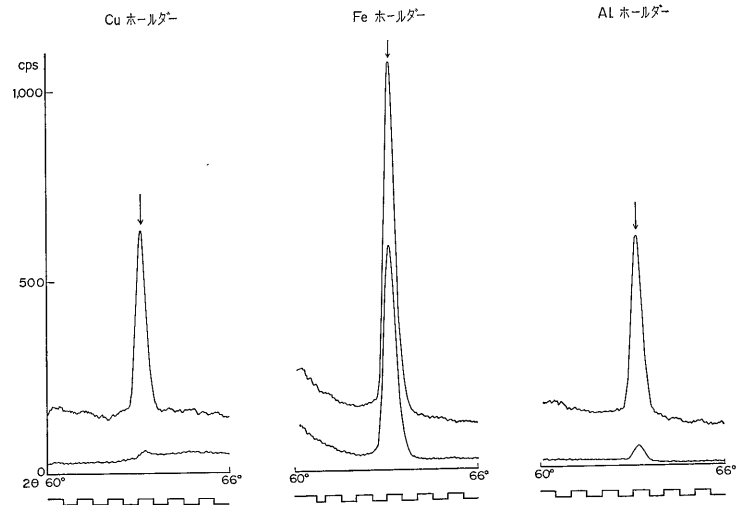
上方は BCR-1 TiO₂ 220% upper: glass disc sample of BCR-1 was loaded
 下方は 試料ホルダーのみ lower: without glass disc sample but only sample holder

第4図 試料ホルダーの材質を変えたときの TiKα 付近の走査図
 Three scanned chart of TiKα using Cu, Fe, and Al-sample holders.



上方は BCR-1 P₂O₅ Q36% upper: glass disc sample of BCR-1 was loaded
 下方は 試料ホルダーのみ lower: without glass disc sample but only sample holder

第3図 試料ホルダーの材質を変えたときの PKα 付近の走査図
 Three scanned chart of PKα using Cu, Fe, and Al-sample holders.



上方は BCR-1 MnO 0.18% upper: glass disc sample of BCR-1 was loaded
 下方は 試料ホルダーのみ lower: without glass disc sample but only sample holder

第5図 試料ホルダーの材質を変えたときの MnKα 付近の走査図
 Three scanned chart of MnKα using Cu, Fe, and Al-sample holders.

料ホルダーとの関係を詳しく述べる。

Na は分光結晶 RAP を用いて測定する。鉄製の試料ホルダーを用いると、明らかに試料ホルダーの影響がみられる (第 2 図)。銅製、アルミニウム製ではほとんど差がないが、バックグラウンドの少ないアルミニウム製の試料ホルダーを用いることにした。

P は分光結晶 Ge(111) を用いて測定する。P の測定角度 2θ 140.77° (第 3 図では約 141.3°) の近くに $\text{CuK}\alpha_1$ 141.18° (第 3 図では約 141.5°) の 4 次線があり影響を与える。また、鉄製の試料ホルダーからも若干の $\text{PK}\alpha$ 線が出ている。P の測定には、アルミニウム製の試料ホルダーを用いることにした。

Ti は分光結晶 LiF(200) を用いて測定する。Ti の測定角度 2θ 86.09° (第 4 図では約 86.4°) の近くに $\text{CuK}\beta_1$ 87.50° (第 4 図では約 86.8°) の 2 次線があるので、アルミニウム製または鉄製の試料ホルダーを用いることにした。

Mn は分光結晶 LiF(200) を用いて測定する。鉄製の試料ホルダーを用いると、明らかに試料ホルダーの材質から多量の $\text{MnK}\alpha$ 線が発生していることが判った (第 5 図)。アルミニウム製の試料ホルダーからも若干の $\text{MnK}\alpha$ 線が出ている。Mn の測定には銅製の試料ホルダーを用いることにした。

以上の結果から Mg, Al, Si, K, Ca, Mn および Fe の測定には銅製の試料ホルダーを、Na, P, Ti の測定にはアルミニウム製の試料ホルダーを用いることにした。

4. 検量線

岩石標準試料、混合標準試料および合成標準試料の X 線強度を測定し、各成分ごとに含有率と X 線強度との関係を図示した (第 6-15 図)。各成分ごとに岩石標準試料、混合標準試料および合成標準試料についてまとめると以下の通りとなる。

Na₂O 全体として、ばらついており、原点を通らない (第 6 図)。

MgO 岩石標準試料、混合標準試料および合成標準試料はいずれもほぼ直線となるが、原点を通らない (第 7 図)。

Al₂O₃ 岩石標準試料、混合標準試料および合成標準試料は、いずれもほぼ直線となる。また原点近くを通る。しかし花崗岩質のものは、直線から若干高めにはずれる傾向にある (第 8 図)。

SiO₂ 岩石標準試料および混合標準試料はごくわずかであるが下にそった曲線となり、原点近くを通る。しか

し、合成標準試料は直線からやや高めにはずれる (第 9 図)。

P₂O₅ 岩石標準試料および混合標準試料は、ほとんど直線となるが原点は通らない。合成標準試料は直線から高めにはずれる (第 10 図)。

K₂O 岩石標準試料および混合標準試料は、ほぼ直線となり、原点近くを通る。合成標準試料はごく少しだが直線から高めにはずれる (第 11 図)。

CaO 岩石標準試料および混合標準試料は、ほぼ直線となり、原点近くを通る。合成標準試料のうち、岩石標準試料に試薬の炭酸カルシウム (酸化カルシウム CaO に換算して) を添加したのも直線上にのるが、岩石標準試料に無水四ホウ酸リチウムを添加したもの (岩石標準試料中の CaO 量を無水四ホウ酸リチウムでうすめた形となったもの) は直線からやや高めにはずれる (第 12 図)。

TiO₂ 岩石標準試料および混合標準試料は、ほぼ直線となり、原点近くを通る。合成標準試料のうち、岩石標準試料に試薬の二酸化チタン (TiO₂) を添加したのも、直線上にのるが、無水四ホウ酸リチウムを添加したものは、ごく少し直線から高めにはずれる (第 13 図)。

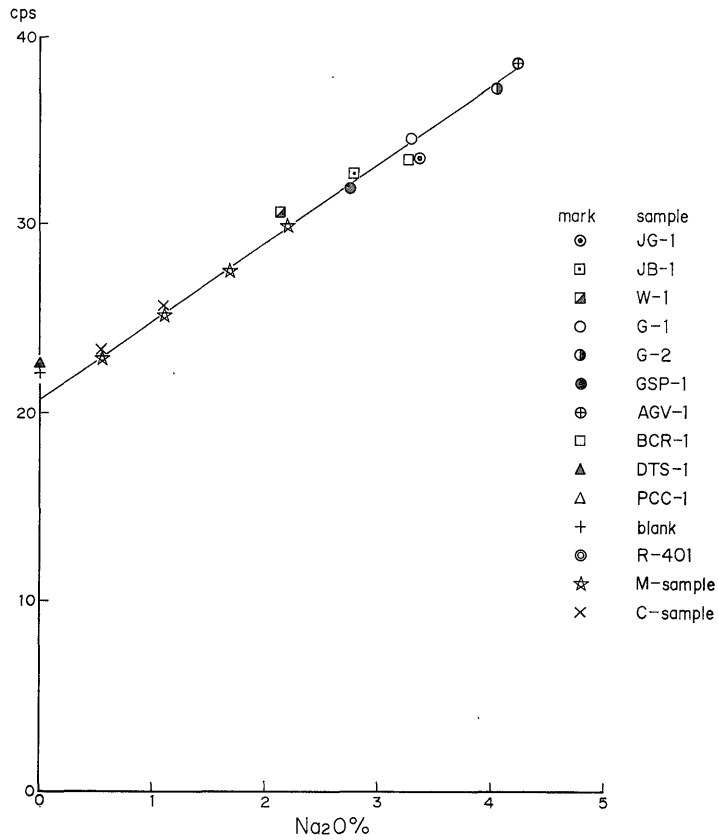
MnO 岩石標準試料の大部分および混合標準試料は、ほぼ直線となるが原点は通らない。岩石標準試料中、直線から高めにはずれる 2 点 (DTS-1, PCC-1) は、酸化クロム (Cr₂O₃) を少量含むものである。合成標準試料は、いずれも直線から高めにはずれる (第 14 図)。

Fe₂O₃ 岩石標準試料の大部分および混合標準試料は、直線となり原点近くを通る。岩石標準試料中、DTS-1, PCC-1 は直線から高めにはずれる。合成標準試料もやや高めにはずれる (第 15 図)。

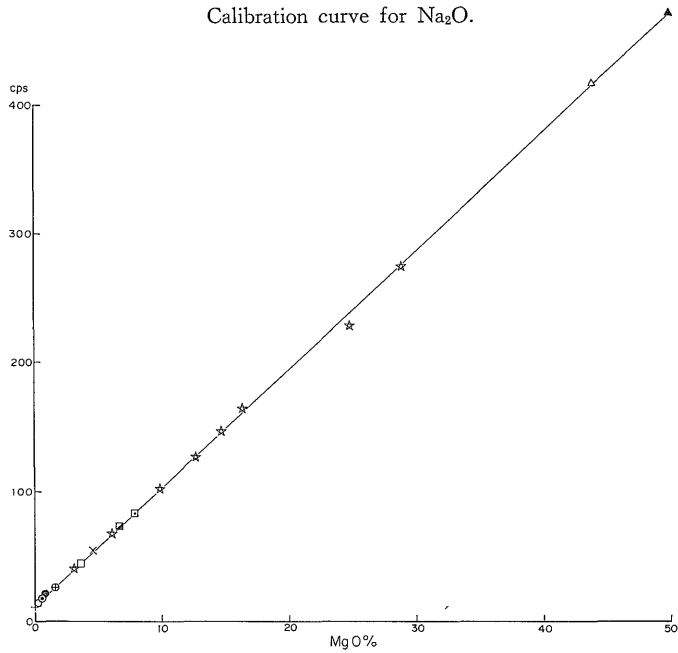
以上の結果から、岩石標準試料のほか、混合標準試料も標準試料として使用できる。合成標準試料のうち、測定目的成分を添加したものは標準試料として使用できるが、無水四ホウ酸リチウムを添加し、測定目的成分をうすめる形をとったものは、岩石標準試料に比べ高い X 線強度を示し、検量線の直線から高めにはずれるので、標準試料として不適当であることが判った。

原点を通る直線の検量線を得るための一方法として、バックグラウンドを差し引く補正法がある。この方法の具体例を MgO について述べてみよう。

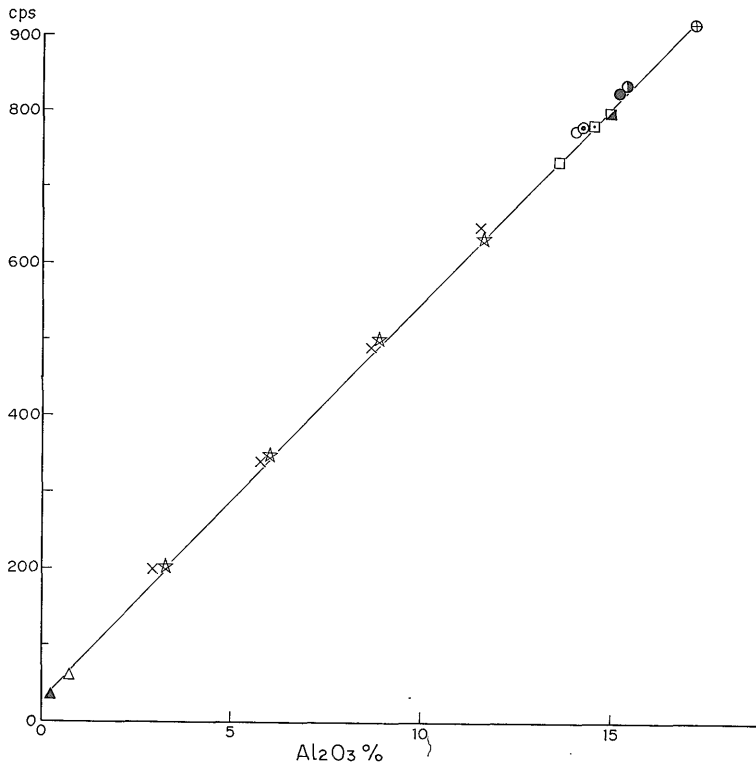
まず、MgO の含有量の異なる数個の標準試料を選び出す。この中から MgO の含有量の多い試料 (この場合 JB-1, MgO 7.74%) を選び、定性分析を行う。分光結晶 ADP を用いたときの $\text{MgK}\alpha$ のピーク位置 2θ 136.61° の前後 $3-4^\circ$ の範囲で走査チャートを書かせる (第 16



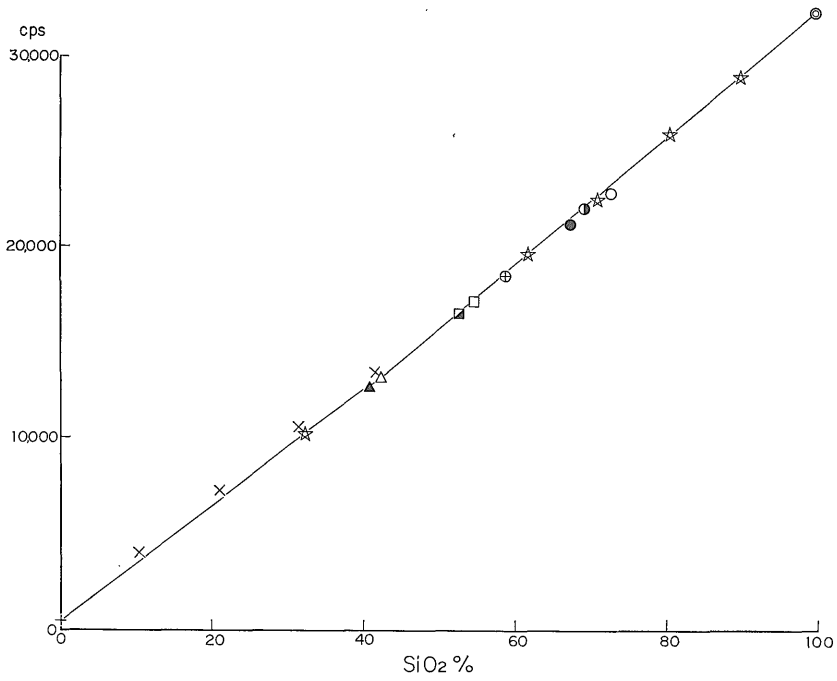
第6図 Na₂O 検量線
Calibration curve for Na₂O.



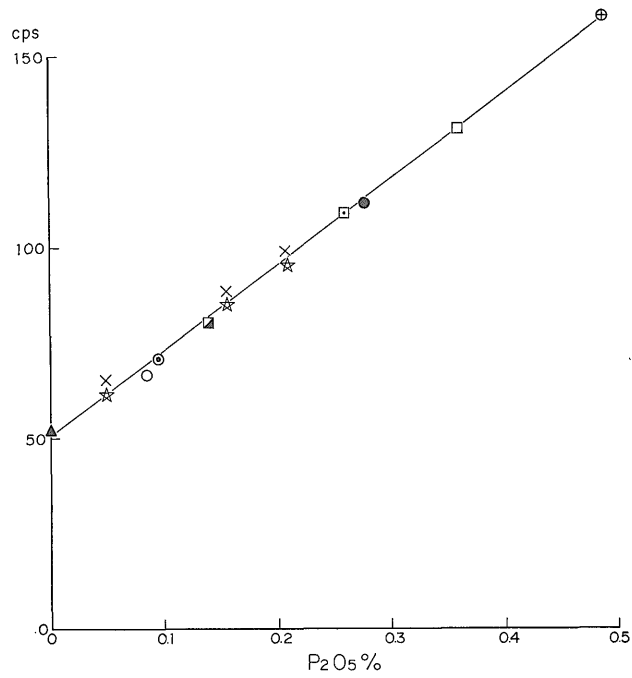
第7図 MgO 検量線
Calibration curve for MgO.



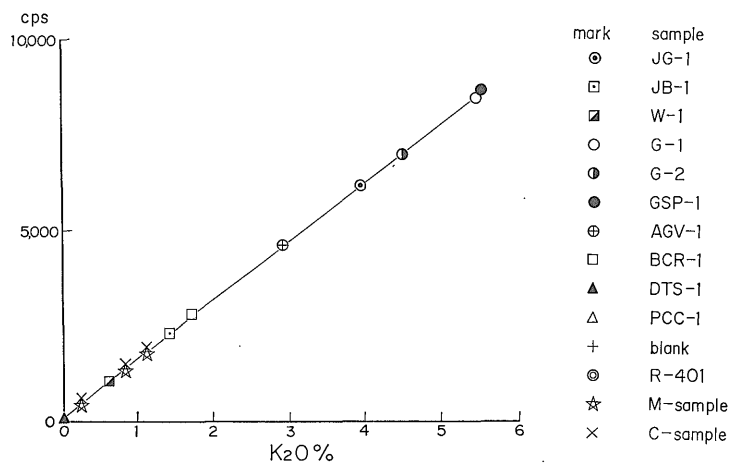
第 8 图 Al₂O₃ 検量線
Calibration curve for Al₂O₃.



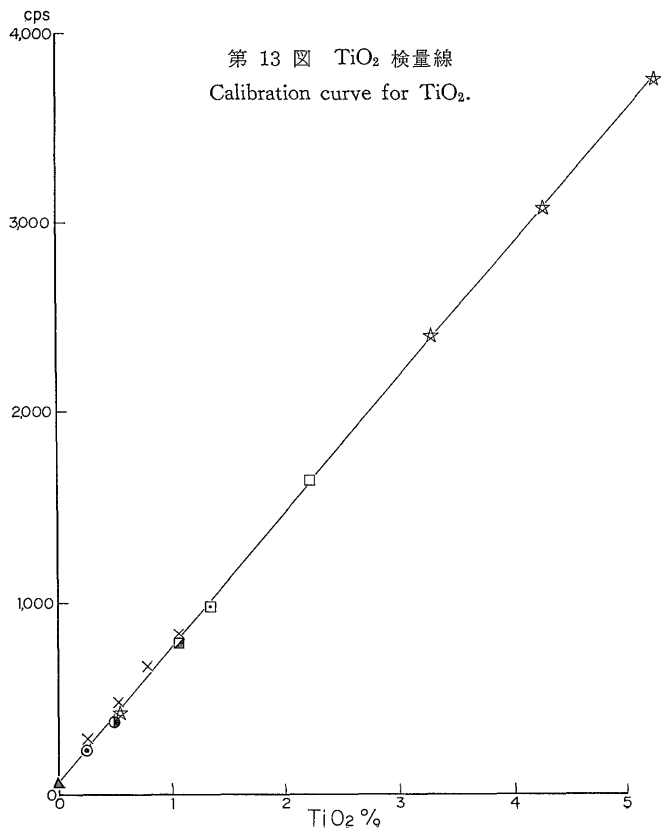
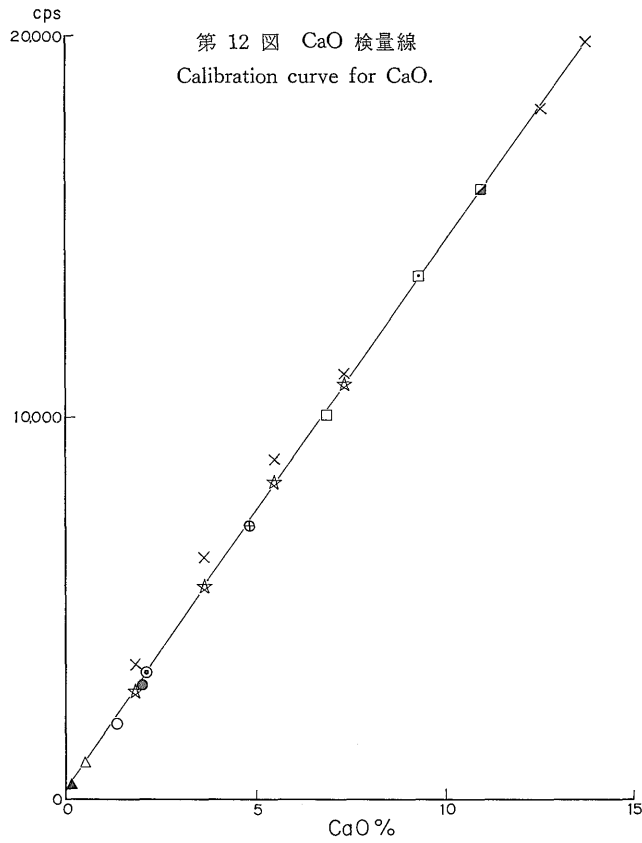
第 9 图 SiO₂ 検量線
Calibration curve for SiO₂.

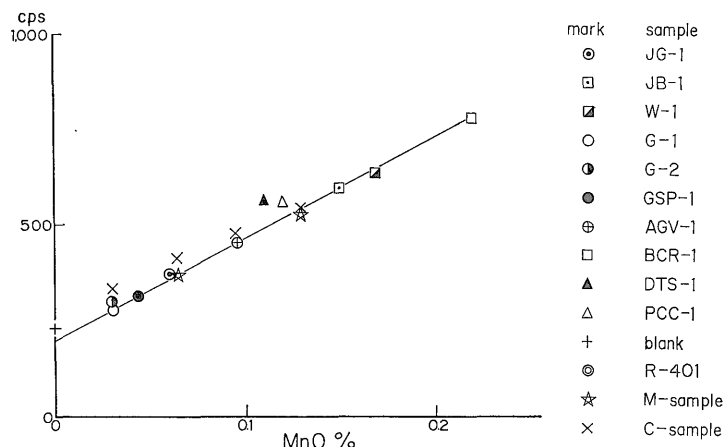


第 10 図 P₂O₅ 検量線
Calibration curve for P₂O₅.

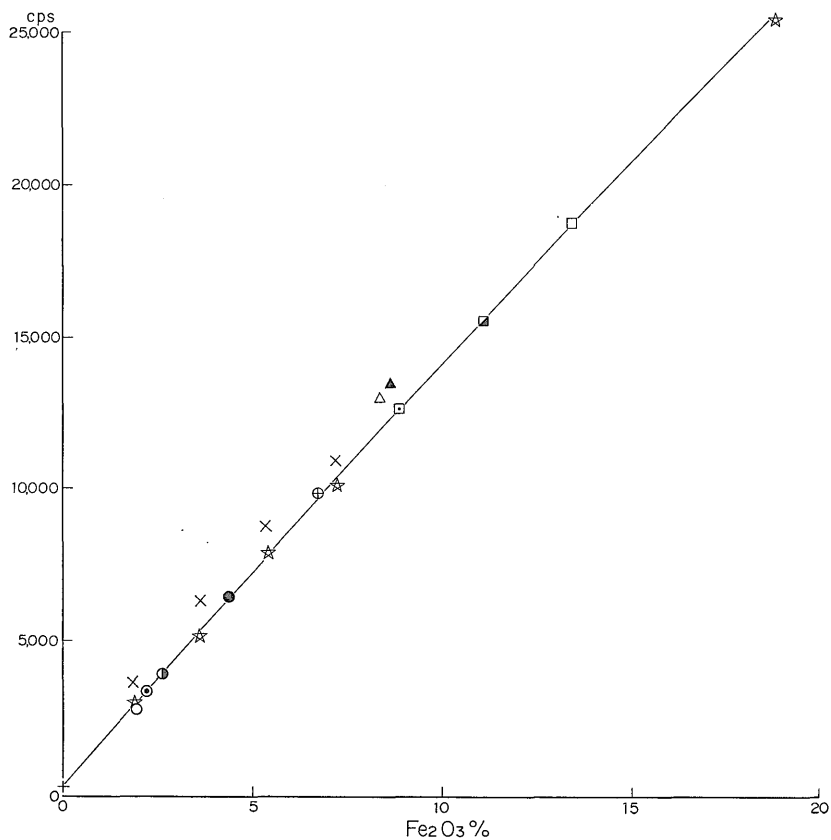


第 11 図 K₂O 検量線
Calibration curve for K₂O.

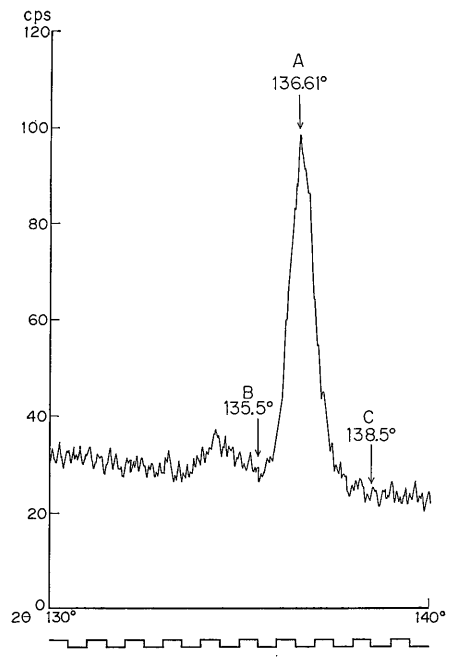




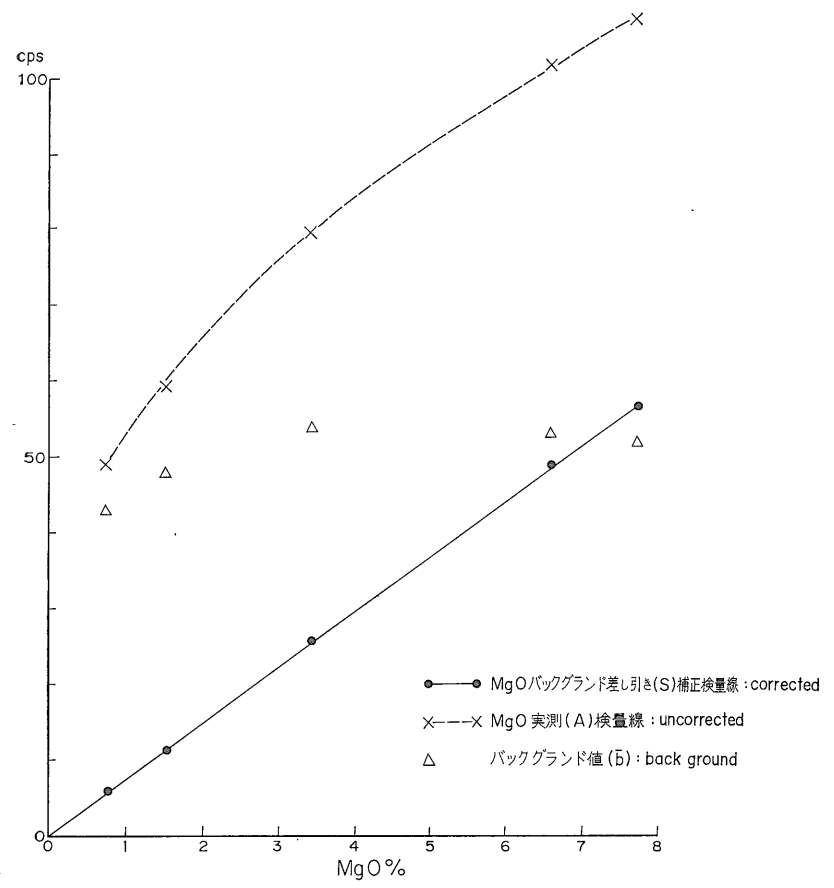
第 14 図 MnO 検量線
Calibration curve for MnO.



第 15 図 Fe₂O₃ 検量線
Calibration curve for Fe₂O₃.



A: peak position, B and C: background positions.
 第 16 図 MgK α 付近の走査図
 Scanned chart of MgO using ADP crystal.



第 17 図 MgO 補正検量線
 Diagram showing the relation between measured peak intensity of MgK α ,
 calculated background (\bar{b}), and corrected intensity.

第7表 MgO 検量線補正用データ
Background and peak intensities of MgK α for background-correction.

Sample	(%) MgO	(cps) A	B	C	$\bar{b} = \frac{2B+C}{3}$	$S = A - \bar{b}$
JB-1	7.74	107.5	52.2	50.1	51.5	56.0
W-1	6.62	101.6	54.0	50.7	52.9	48.7
BCR-1	3.46	79.4	53.9	52.7	53.5	25.9
AGV-1	1.53	59.0	48.1	46.9	47.7	11.3
JG-1	0.73	48.9	43.1	42.5	42.9	6.0

A: ピーク位置 (136.61°) における X 線強度 cps at peak position (136.61°)
 B: バックグラウンド (135.50°) における X 線強度 cps at background (135.50°)
 C: バックグラウンド (138.50°) における X 線強度 cps at background (138.50°)
 \bar{b} : バックグラウンド値 cps background
 S: ピーク位置の X 線強度からバックグラウンド値を差し引いた補正值 cps corrected

図). 図上において, A 点 (ピーク点 136.61°), B 点 (バックグラウンド測定点, ピークの手前の平らな点 135.50°), C 点 (バックグラウンド測定点, ピークの後の平らな点 138.50°) を決める. さきに選び出した標準試料について, A, B, C の各角度で X 線強度を測定し, バックグラウンド値 (\bar{b}) を求め, A 点の値から差し引き, 補正後の検量線を作成する (第 17 図). バックグラウンド値 (\bar{b}) は, 今回はバックグラウンドの測定点 B および C が A 点より等間隔ではなかったため, 第 7 表のような計算式 ($\bar{b} = \frac{2B+C}{3}$) で求めたが, B 点および C 点が A 点より等間隔にあるときは, B 点および C 点における X 線強度の平均値でよい.

しかし, 実際に多数の試料を測定する場合, 標準試料について A, B, C の 3 点で X 線強度を測定し, バックグラウンドの補正を加えて検量線を作り, その上, 測定試料について A, B, C の 3 点で X 線強度を測定して, 同様にバックグラウンドの補正をした後, さきの検量線から含有量を求めるということは, 時間も要し, なかなか困難なことである.

そこで今回は, バックグラウンド補正による検量線を用いないで, 二段階検量線法と呼ぶ後述の方法によって定量することにした.

検量線が, 直線か, 曲線か, またはばらつきが大きいかなど, 原点を通るか通らないかなどは重要な目安となるので, 検量線は必ず作成しておく必要がある. ただし, この場合は, MgO について行ったバックグラウンドの補正はしなくてよい. ピーク点における X 線強度のみを用いる検量線で事足りるのである.

5. 定量方法

当地質調査所のように種類の異なる岩石を多数定量する場合に適応する二段階検量線法と呼ぶ, 次の方法を試

みた.

この方法は第一段階として, 未知試料と組成の似た標準試料と, 未知試料を比較測定して概略の含有量を求める. これを半定量値と呼ぶことにした. 第二段階として未知試料の半定量値よりやや多いものと少ないものの 2 個の標準試料を選び, これらとともに測定し, 内そう法によって定量する方法である.

この方法によれば, バックグラウンドおよび四ホウ酸リチウム中のブランクも消去できるので, さきに作成した検量線で直線となるものは原点を通らないものでも補正の必要はなくなる. 曲線となるものでも含有量に近い標準試料を用いると良い値が得られる. しかし, 適当な標準試料がない場合は, バックグラウンドを計測し, これをピーク点の X 線強度から差し引いて補正する必要がある. また, Na のようにばらつきの大きいものは, バックグラウンド値が大きく (たとえば, Na₂O 2% のときバックグラウンドの方が約 3 倍の X 線強度を示す) わずかなバックグラウンド値の相違が試料の含有量に影響するので, それぞれのバックグラウンド値を求め, 補正しなくてはならない. しかし, 現段階ではまだ誤差が大きく, さらに研究, 検討が必要である.

5.1 半定量

多数の試料を測定する場合, 未知試料と岩質の似た標準試料を 1 個選び, これを対比用の標準試料とし, 試料中の概略の含有量を求める方法である.

まず岩石の種類により花崗岩質のものには JG-1 を, 玄武岩質のものには JB-1 をというように, 大体目安を定めて標準試料を選び, 同時計測のときの対比用標準試料とする. この対比用標準試料を小試料室 I に入れ, II-V に未知試料を入れ, 全体で 5 個の測定試料について目的元素ごとの X 線強度を自動的に連続測定する. 半定量の場合, 銅製試料ホルダーを用い, 目的元素全部を所

第 8 表 JA-1 の半定量値
Semi-quantitative analysis of JA-1, new geological standard
sample prepared by the Geological Survey of Japan.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Total Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	(%) P ₂ O ₅
化学分析 (大森貞子 1975)*	63.87	0.84	15.50	7.26	0.16	1.67	5.89	3.94	0.82	0.15
JG-1 を標準試料としたとき**	64.47	0.78	15.90	6.88	0.10	0.89	5.87	3.55	0.87	0.13
JB-1 を標準試料としたとき***	64.13	0.94	16.31	7.29	0.17	4.65	5.91	2.84	0.83	0.23

* Conventional wet chemical analysis (by T. Ohmori, 1975).

** X-ray fluorescence analysis, JG-1 was used as reference sample.

*** X-ray fluorescence analysis, JB-1 was used as reference sample.

定秒数で 1 回だけ測定する。5 個の試料について 10 元素測定するのに約 45 分要する。測定カウント数とともに小試料室 I に入れた対比用標準試料に対する他の 4 個の未知試料の X 線強度比が紙テープに印字されるので、対比用標準試料の含有量にそれぞれの強度比を乗じて未知試料の各成分の概略の含有量を求める。

適当な対比用標準試料を選んだ場合は、バックグランド値の低い SiO₂, Al₂O₃, CaO, K₂O などはこの方法だけでもかなり良い値を求めることができる。バックグランド値の高い Na₂O, MgO, P₂O₅, MnO などは対比用標準試料と未知試料の含有量が近接している場合はよいが、その他の場合はかけ離れた値を示すことが多い。

当地質調査所で最近調製した第 3 番目の地球化学的岩石標準試料 JA-1¹⁾ について、対比用標準試料として、JG-1 を用いたときと、JB-1 を用いたときの半定量値を第 8 表に示す。

5.2 定 量

半定量値に基づき、各成分ごとに多い順に 3 個ずつのグループに分ける。ある一つのグループの含有量よりやや多い標準試料と、やや少ない標準試料を選び出し、小試料室 I に多い標準試料、V に少ない標準試料、II, III, IV にこのグループの測定試料を入れ、所定の秒数で 3 回ずつの測定を行う。3 回の計測値にばらつきが少なければ、両側から挟んでいる 2 個の対比用標準試料の総カウント数または強度比と含有量の関係線を作り、検量線とし、これからこのグループ 3 個の測定試料の含有量を求めることができる。あるいは、次式によって含有量を求める。

$$x(\%) = (A - B) \times \frac{x_c - B_c}{A_c - B_c} + B$$

ただし x : 未知試料の含有率 (重量 %)

x_c : 未知試料の X 線強度 (カウント数また

は強度比)

A : 含有量の多い対比用標準試料の重量%

A_c : 含有量の多い対比用標準試料の X 線強度 (カウント数または強度比)

B : 含有量の少ない対比用標準試料の重量%

B_c : 含有量の少ない対比用標準試料の X 線強度 (カウント数または強度比)

5.3 各元素測定上の注意

Na₂O アルミニウム製試料ホルダーを用い、測定時間 300 秒 (100 秒 3 回) のカウント数を求めるが、Na₂O 1% 当たりの cps は 3-4 ときわめて少なく、またバックグランドの cps は 32-35 と大きいため、S/N 比が小さくなり定量結果はばらつきが大きい。バックグランドをおのおのについて測定し、差し引き補正を行っても今回の研究範囲では、あまりよい値は得られなかった。

MgO 300 秒のカウント数を求めるが、MgO 1% 当たりの cps は 8-9 でバックグランドの cps は 12.5-14 でばらつきが大きい。バックグランドが一定でないので、バックグランド補正を行えば含有量の ±5% 程度の値を得ることができる。MgO の測定には銅、鉄、アルミニウムいずれの試料ホルダーを用いてもよい。

Al₂O₃ 定量には銅か鉄の試料ホルダーを用いる。Al₂O₃ 1% 当たりの cps 49-50 でバックグランドの cps は 20 以下である。一般の岩石中に含まれる Al₂O₃ は 12-18% なので、対比用の標準試料に適当なものを選べば強度比を乗じただけでも近似値を得ることができる (計算によれば対比用に Al₂O₃ 15% の標準試料を用いて Al₂O₃ 10% の試料を測定したとき 10.13% 程度)。しかし、SiO₂ の多い花崗岩類は他の岩石にくらべ、幾分高めに出るので先に SiO₂ 量を調べ、測定試料の SiO₂ 値に近い対比用標準試料を考慮して選ぶ必要がある。

SiO₂ SiO₂ 1% 当たりの cps は 285-290 でバックグ

1) JA-1: 箱根本小松安山岩および JB-2: 大島三原山ソレイライト玄武岩の 2 種類について予察試料がつくられた (1975)。

ランドの cps は 170-190 と開きがあるが、一般に岩石中の SiO_2 は 40-80% 程度なので、 Al_2O_3 と同様に適当な対比用標準試料を選べば強度比を乗じただけで近似値を得ることができる。試料ホルダーはいずれの材質でもよい。

P₂O₅ 測定時間を 120 秒 (40 秒 3 回) とした。1% 当たりの cps は 210-220 でバックグランド値は 54-58 であるが、一般の岩石中に含まれる P_2O_5 量は少なく 0.1-0.3% 程度なので、バックグランド値が含有量のカウンタ数より多いので、必ず内そう法によるバックグランド値を求めて補正する方法が必要である。計測には先に述べたように銅製の試料ホルダーを用いることはできない。

また多量の Ca が P に影響を与えるという報告 (FABBI, 1971) があるが、その場合分光結晶に PET を使用しており、本研究では Ge (111) を使っているので Ca による P への影響は出ていない。

K₂O 1% 当たりの cps は 1,340-1,350 でバックグランド値は 270-280 である。

一般に、岩石に含まれる K_2O は 1-5% 程度のもので、バックグランドを無視することはできない。しかし対比用標準試料の含有量が測定試料の含有量との差 1% 以内のものを選べば、強度比を乗じただけで近似値が得られる。1% 以下のものを測定する場合は内そう

法かバックグランド値を求めて補正する方法が必要である。試料ホルダーはいずれを用いてもよい。

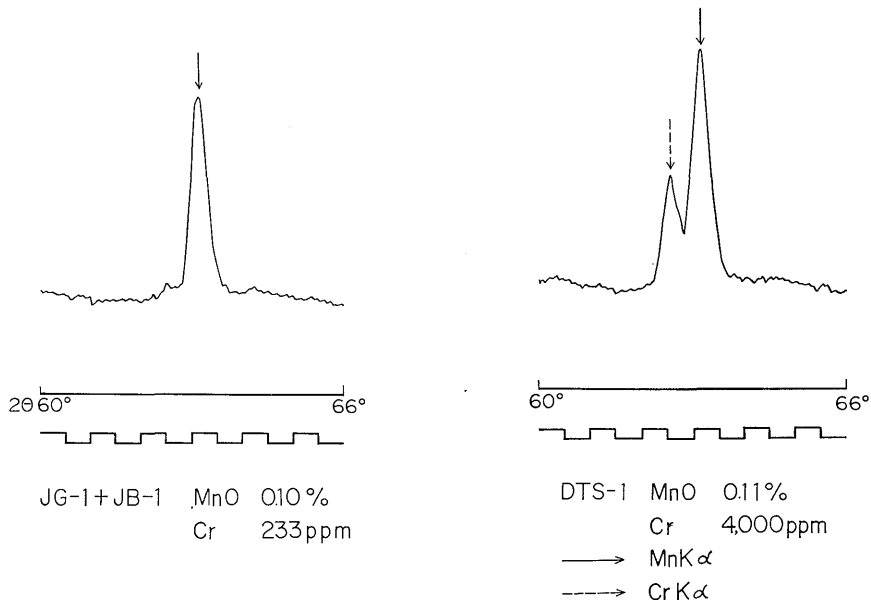
CaO 1% 当たり cps は 1,310-1,320, バックグランド値は 77-80 である。一般に岩石中には CaO 1-10% 程度のもので、対比用標準試料に測定試料との含有量の差が 2% 程度のもので選べば、強度比を乗ずるだけで近似値を得ることができる。しかし 1% 以下のものは内挿法または補正法を必要とする。試料ホルダーはいずれを用いてもよい。

TiO₂ 60 秒 (20 秒 3 回) のカウンタ数を求めるが、1% 当たり cps 660-670 でありバックグランド値は 37-40 である。岩石中の TiO_2 含有量は 2% 以下のことが多いので、内そう法か、バックグランド補正法を採用する。

銅製の試料ホルダーを用いてもほとんど影響はないが、アルミニウム製か鉄製の試料ホルダーを用いた方がよい。

MnO 1% 当たりの cps は 2,500-4,300, バックグランド値は 140-144 とばらつきが大きい。岩石中の MnO 含有量はほとんど 0.2% 以下のことが多いので、バックグランド値の比率が高い。内そう法か、バックグランド補正法を採用する。

多量の酸化クロムを含有する試料 (たとえば, DTS-1, PCC-1) は $\text{MnK}\alpha$ の計測に影響を与える (第 18 図)。



第 18 図 $\text{MnK}\alpha$ 付近の走査図

Scanned chart of $\text{MnK}\alpha$ in the presence of a small amount of Cr.

第9表 JA-1 および JB-2 の化学分析値およびけい光X線分析値

Comparison of quantitative analysis of JA-1, and JB-2, another new geochemical standard sample prepared by the Geological Survey of Japan, by means of conventional wet chemical (C) and X-ray fluorescence spectrometric (F) analysis.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Total Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	(%) P ₂ O ₅
JA-1 (C)	63.87	0.84	15.50	7.26	0.16	1.67	5.89	3.94	0.82	0.15
(F)	63.90	0.90	15.80	7.22	0.16	1.59	5.95	4.07	0.83	0.15
JB-2 (C)	53.45	1.26	14.64	14.29	0.23	4.76	9.93	2.09	0.42	0.11
(F)	52.90	1.21	14.73	14.19	0.22	4.95	10.05	1.88	0.40	0.11

(C): 化学分析値 (大森貞子, 1975)

(F): けい光X線分析値

また鉄製の試料ホルダーを用いると、高い MnK α 線強度を示す。先に述べたように、特別注文の試料ホルダーなので試料ホルダーの一部にもX線が照射されており、試料ホルダーの鉄に含まれる Mn の影響とも思われるので、Mn の計測には鉄製の試料ホルダーは避けなければいけない。アルミニウム製試料ホルダーからも若干の MnK α 線が検出されるので、銅製の試料ホルダーを使用する。

Fe₂O₃ Fe₂O₃ 1% 当たりの cps は 1,310-1,350 でバックグラウンド値は 50-55 である。岩石中には全 Fe₂O₃ 量として 2-15% 程度存在することが多い。強度比を乗ずるだけで近似値が得られる。

6. 結 果

ここに提案した二段階検量線法によって定量した地質調査所作成の地球化学的岩石標準試料 JA-1 および JB-2 の分析結果を第9表に示した。

この方法は、化学分析法に比べて Na₂O や MgO のようにやや精度の劣るものや、また岩石の主成分中の FeO, H₂O+, H₂O- の定量ができない成分がある。しかし、他の成分については熟練者でなくても、誰が測定しても同程度の値が得られるという大きな利点がある。標準試料のガラス円板ができている場合、100 個の未知試料の粉末試料がすでに準備されているとき、ガラス円板試料の調製から9成分 (Na₂O を除く) の定量の作業が約 50 日間で行える。とくに地質調査所のように広範囲な地域の多様な岩石を多数定量する場合には、有力な一方法といえよう。

けい光X線分析は、非破壊分析であることと、標準試料に用いた試料が各国間に知られ、ひんばんに利用され

ていることから、今後ますます利用されることと思われ、またこの方法によって生み出され、蓄積される化学組成のデータは巨視的にみた地球科学上の貴重な対比資料となろう。

文 献

- ANDO, A., KURASAWA, H. OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochem. J.*, vol. 8, p. 175-192.
- FABBI, B. P. (1971) Rapid X-Ray Fluorescence Determination of Phosphorus in Geologic Samples. *Appl. Spectrosc.*, vol. 25, p. 41-43.
- FLANAGAN, F. J. (1973) 1972 values for international reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189-1200.
- 後藤準次 (1976) けい光X線によるけい酸塩岩石主成分の自動分析。地質調月, 投稿中。
- 服部 仁 (1971) 蛍光X線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板調製法。地質調月, vol. 22, p. 103-116.
- 大森貞子・大森江い (1976) 岩石および鉱物中の主成分のけい光X線分析法——第1報 ガラス円板作成について——。地質調月, vol. 27, p. 195-211.

(受付: 1976年1月12日; 受理: 1976年1月23日)