

粉末法による岩石及び鉱物中の諸成分のけい光X線分析 第1報

—粉末加圧成型法における粉体試料の粒度及びコンタミネーション—

後藤隼次* 大野正一*

Goro, H. and Oono, S. (1981) X-ray fluorescence analysis of chemical components in rocks and minerals by powder method. Part 1. Grain size effect and contamination upon pulverization in pressed powder method. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 32(4), p. 213-226.

Abstract: For quantitative analysis of major elements: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 in silicate rocks, sample preparation procedure by pressed rock powder method was examined. Starting materials are powdered standard rock samples JG-1, JB-1, OG-1 and OB-1.

Three types of powdered samples were prepared based on maximum grain size: A, $-250 \mu\text{m}\phi$; B, $-83 \mu\text{m}\phi$; C, $-23 \mu\text{m}\phi$. A-type sample is prepared by one hour grinding in automatic mortar (agate), and B-type sample is prepared from A-type sample by grinding in ball mill (agate) for 30 minutes. C-type sample is prepared by 5 minutes mixing of the same weight of B-type sample and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in a blender mill (tungsten carbide).

Combined usage of automatic mortar and ball mill can provide idealized powder sample sufficiently fine-grained, and cleaved biotite can not remain as recognizable flaky fragments. In such a short-time mixing in a blender mill for 5 minutes, tungsten carbide of milling vessel is abraded and incorporated prominently to cause contamination (about 0.21%W) into JG-1 which contains abundant quartz, to the contrary, less than one fifth or so (about 0.04%W) into JB-1 which does not contain quartz (Fig. 2). It is certain that quartz is undoubtedly effective abrasive in pulverization.

Surface finish of pressed powder sample (pellet) depends upon surface finish of steel press head.

C-type sample and mirror flat finish of pellet can provide good reproducibility in X-ray intensities of 10 major elements (Table 3 and Figure 4).

要 旨

けい光X線分析用の粉体試料調製法を検討した。試料はまず摩砕方式の粉砕機により1時間粉砕し、次に打撃方式のボールミルで30分間粉砕すると粒径 $83 \mu\text{m}$ 以下となり、ふるいを使用する必要がなくなる。また、コンタミネーションを少なくするため、粉砕容器にはめのう製の材質を選んだ。

ペレット作成用粉体試料とバインダー($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 使用)とを同量ばかり取り、高速振動粉砕機(タングステンカーバイト製粉砕混合容器)により、両者を5分間粉砕・混合を行った。この時の試料粒径は $23 \mu\text{m}$ 以下で $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ とよく混合し、微粉末混合試料ができる。

ペレットの作成は微粉末混合試料を鏡面仕上げした加

圧板上においたアルミニウムリング中に詰め、もう一枚の加圧板ではさみ、電動油圧プレス機に入れ $1896\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成型する。

このようにして作成したペレットを用いてけい光X線強度を調べると、けい酸塩鉱物の主成分元素である鉄、マンガンからナトリウムまで再現性がきわめて良いことがわかった。

1. ま え が き

けい光X線分析装置は自動システム化され各分野の化学分析に広く利用されている。

当所でも岩石及び鉱物に含まれる各種成分の定量に対しては、けい光X線分析法を用いることが多くなってきている。

けい光X線分析に用いる試料の調製方法には粉末加圧

* 技術部

成型法(以下ペレット法と言う)と融解法(ガラス円板あるいはガラスビード法)の2つの方法がある。この両者の方法には、それぞれ一長一短があり、その適応性は試料の性質、成分元素の種類及び含有量、マトリックスなどに依存する。したがって高い精度でより早く定量するため目的成分の種類・含有量によってどの試料調製法を採用するかを決めるわけである。

分析装置の操作が自動化され、測定時間が短縮されるにつれ、試料調製に要する時間の長さが問題となってきた。

ペレット法による岩石の主成分元素の定量方法はVOLBORTH (1963, 1965), LEAKE *et al.* (1969), NORRISH and HUTTON (1969) などによって詳しく研究され、ペレット法により定量できない一部の成分元素については融解法を取り入れて定量が行われている。以上のペレット法では、いずれも粉末試料を均一にするため、粉碎過程においてナイロン製網目のふるいを用いて粒径250-400メッシュの範囲のものを分取し分析に使用している。粒度のそろった試料にバインダーを加えて混合し、加圧成型したペレット試料について、けい光X線強度の計測とその再現性の確認を行い、これに補正を加えた検量線を用いて定量を行っているのである。

内川ほか(1962)は「試料の粒子を細かくすることによって、二次X線強度を安定した値にするために必要な粒径を理論的に導き、定量される成分元素の二次X線の相対強度変化を一定値以下におさえるために要求される粒径は、定量成分元素の含有量が多い場合は大きく、少ない場合は小さくなる」と述べている。

ふるいを使用する方法は試料を微粉碎した上で粒度をそろえるため、ふるいによる分級操作を避けることはできない。また、微粉末になる程、ふるい使用後の洗浄等に時間や手数を要し、多数の試料を処理する場合には実用的とは言えない。

一般にペレット法は融解法に比較して、試料調製が簡単であることと、けい光X線強度が強いことが特徴である。しかし、けい光X線強度は、粉体試料の粒度によって影響を受け、ばらつきやすく再現性がよくない。

筆者はペレット法により粉体試料の重元素から軽元素に至る成分の分析を行う場合の試料調製上の問題点、すなわち、ふるいを使用せず粒径の小さい試料を得るための粉碎方法、粉碎過程におけるコンタミネーションの問題、ペレット試料のプレス面を平滑に仕上げることによるけい光X線強度の再現性等について検討し、良い実験結果を得たのでここに報告する。

本研究を行うに際し地質部服部仁技官、技術部大森貞

子、大森江い両技官からは種々有益な助言と御教示をいただき、地質部奥村公男技官、技術部安藤直行技官の御協力を得た。ここに深く感謝する次第である。

なお、本研究の一部は、昭和54年6月第40回分析化学討論会において発表した(後藤・大野, 1979)。

2. ペレット法における問題点

けい酸塩岩石の主成分元素のけい光X線分析を行う場合、粉体試料の粒度が定量結果に大きな影響を与えることは良く知られている。すなわち、粒度範囲を一定にするための粉碎過程を含めた試料調製法が、目的元素のけい光X線強度の再現性(同一試料から調製した複数のペレット試料間のばらつき)を左右し、それが分析精度の良否に決定的要因となっている。

粉碎過程では、試料の種類・性質・粉碎容器の材質・粉碎方法・粉碎時間等が問題になる(安藤, 1975; 久保, 1978)。

一般に、粉碎効率を向上させようとするれば、コンタミネーションは著しくなり、両者は互いに矛盾する関係にある。

岩石及び鉱物を分析試料として取扱う場合、粉碎の難易は被粉碎試料の種類と性質に依存する。この試料の性質は化学組成と物理的性質とから検討できる。

化学組成の面では、通常の岩石はけい酸塩鉱物からできている。特殊なものでは、窯業原料の場合のような石灰岩、粘土、陶土、けいそう土、石膏、アスベストなど、金属鉱石として種々の硫化物、酸化物などがある。

本文で扱うけい酸塩岩石の場合は、二酸化けい素の含有量は45-75%である。二酸化けい素に富む岩石では、石英や長石が多く、二酸化けい素に乏しい岩石には輝石類が多く含まれる。

物理的性質には、硬度のほかに打撃による衝撃やすり潰しによる摩耗などへの耐性、鉱物のへき開などが考えられる。けい酸塩岩石の構成鉱物は、モース硬度7の石英、6の長石が硬い方で、他の鉱物は大抵5以下である(第1表)(藤田, 1968)。

雲母類は硬度3であるにも拘らず長時間粉碎しても微粉末にならないで残存するのは、へき開のためと考えられ、これはけい光X線強度のばらつきの原因となっている(Biotite mica effect と呼ばれている(VOLBORTH, 1964))。

分析試料の粒度のほか、ペレットの表面仕上げ状態がけい光X線強度のばらつきの原因となっている。ペレットの測定面を平滑に仕上げる必要があるため、バインダーの選択、加圧成型に用いる加圧板の材質及びその表面の状態などが重要な要素となっている。そのほか、加

第1表 岩石及び鉱物の硬度

Mohs hardness of rocks and minerals.

硬度	砕料 (軟質)	硬度	砕料 (硬質)
1 1~1.5	滑石, 黒鉛 粘土, けいそう土	5 5.5	リン鉱石, リン灰石, クロム鉄鉱 ガラス, 硬質石灰石
2 2.5	石こう, 陶土, イオウ, 硝石 褐炭, 方鉛鉱, 岩塩	6 6~6.5	長石, 輝石, 角閃石 赤鉄鉱, 硫化鉄鉱
3 3~4 3.5~4	方解石, 雲母, 重晶石, セメントクリンカー 無水石こう, 石綿 白雲石, 銅鉱	7	石英, 火打石, 花崗岩, 砂岩
4 4~4.5	ほたる石, リン鉱石 (軟質) 菱鉄鉱, 菱苦土鉱	8	黄玉石, 緑柱石, 電気石
		9	鋼玉, 青玉, 金剛砂
		10	金剛石

圧する圧力の大きさ, ペレットの保管, 取扱いなどにも注意する必要がある。

3. 本実験の内容

本研究ではどの鉱物も効率よく粉碎すること, コンタミネーションを最小にすること, ペレットの表面仕上げをよくすること, 及びけい光X線強度の測定方法について検討した。

研究対象の被粉碎試料は当所で作成した地球化学的標準岩石試料の花崗閃緑岩 (JG-1), 玄武岩 (JB-1) の2種類でいずれも粉体試料になっている。その粒度分布は, JG-1の場合, 100-150メッシュ 46%, 150-200メッシュ 41%, 200メッシュ以下13%であり, JB-1の場合, 100-150メッシュ 27%, 150-200メッシュ 45%, 200メッシュ以下28%である (ANDO *et al.*, 1971)。また, 分析用参考試料として大森江い, 大森貞子両技官が作成した粉体試料花崗岩 (OG-1) 及び玄武岩 (OB-1) も使用した。

3.1 実験に用いた装置及び機器

粉碎機: 石川式攪拌擂潰機 AGA 型 (石川工場社製)

粉碎容器の材質はめのう

: 実験用遠心式ボールミル P-7 型 (西独 FRISCH 社製)。粉碎容器の材質はめのう

粉碎混合機: 高速振動試料粉碎機 TI-100 型 (平工製作所製)。粉碎混合容器の材質はタングステンカーバイト

混合機: ミキサーミル8000型 (米国 SPEX 社製)。混合容器及びボールの材質はプラスチック製

加圧成型機: 電動油圧プレス機 MP-4B 型 R-38 油圧ラム (理研精機社製)。

加圧板琢磨機: 自動琢磨機 T-7701 型 (丸本社製)。

けい光X線分析装置: けい光X線自動分析装置 AFV-202型 (東芝社製)。

3.2 粉碎過程

機械による粉碎はすべて一定方向の運動で行われ, 多くの方式が考案されている。本研究の粉碎方法は, 石川式攪拌擂潰機を用いたすりつぶしによる摩砕方式と, 実験用遠心式ボールミルを用いた打撃による打撃方式の2方法を用いた。粉碎容器には最もコンタミネーションの少ないと報告されている (THOMPSON, 1970) めのうを素材とする粉碎容器を用いた。この粉碎方式の違う機器を順を変えて使用し, また粉碎時間を変えて実験を行った。

3.3 粉碎混合過程

通常の岩石の粉体試料はそのままでは加圧成型してもペレットになりにくいため, 一定量のバインダーを加えてペレットを作成した。摩砕方式と打撃方式の2つの方法の粉碎過程を経た粉体試料 (プレス適応試料と言う, 粒径83 μm 以下に粉碎した粉体試料) を同量のバインダーと共にタングステンカーバイト製粉碎混合容器に入れ, 高速振動試料粉碎機を使用すると, 粉碎と同時に混合が十分に行われる。

粉碎混合容器の素材物質であるタングステンカーバイトの物理的, 機械的性質は製造時の粒度, 焼結温度, コバルトの含有量によって, 非常に異なると言われている (篠森, 1966)。また, 試料を粉碎する際タングステンカーバイト製粉碎混合容器からのコンタミネーションは試料の硬度にも大きく左右される。上記のことからコンタミネーションの程度を確かめるため, 粉碎混合容器中へ試料のみを入れて粉碎する場合, 試料とバインダーとを入れた場合とを比較検討した。

3.4 ペレットの作成方法

プレス適応試料2.00g とバインダーとして四ほう酸リ

第2表 けい光X線分析の計測条件
Operating conditions for present XRF analysis (Rh-tube: 50 kV, 35 mA).
設定プログラム値

成分	分析分光結晶	ゴニオメーター 2θ°	検出器	スリット	ゲイン	波高分析		測定時間 (秒)
						上限	下限	
Na ₂ O	RAP	54.25	PC	C	1.00	575	130	100
MgO	ADP	136.47	〃	〃	0.60	800	250	100
Al ₂ O ₃	EDDT	142.40	〃	〃	0.36	850	250	100
SiO ₂	TX-1	144.55	〃	F	0.36	900	150	40
P ₂ O ₅	Ge(111)	140.76	〃	C	0.28	750	150	40
K ₂ O	LiF	136.56	〃	〃	0.17	950	250	10
CaO	LiF	113.01	〃	〃	0.17	850	270	10
TiO ₂	LiF	86.07	〃	F	0.22	975	450	20
MnO	LiF	62.91	〃	〃	0.17	800	375	20
Fe ₂ O ₃	LiF	57.45	SC	〃	1.00	950	250	10

チウム (Li₂B₄O₇ 以後このように表示する) 2.00 g とを粉砕混合容器に入れ、高速振動試料粉砕機で5分間粉砕混合を行う。この時粉砕混合容器は若干熱を持って粉砕混合容器内壁に微粉末混合試料(試料粒径23 μm 以下のものと Li₂B₄O₇ の等量混合物)が少し固着しているが十分均一に混合されているので内壁への付着分を取らなくても問題にはならない。微粉末混合試料 2.00 g を秤量し、ペレット作成用試料に用いる。

加圧板(鋼鉄製)上にアルミニウム製リング(外径35 mm, 肉厚1 mm, 高さ5 mm)を置き、この中に微粉末混合試料を詰め、スプーンで上部を平らに押し、別の加圧板をこの上に載せる。2個の加圧板ごと電動油圧プレス機に入れ、初めに150 kg/cm²(メーター指示値)の圧力を掛けた後、圧力を抜き、上部の加圧板を取り、ペレットの状態を観察する。もしひびが入っている場合はスプーンでひびを埋めて修正する。次に再び加圧板を載せ、電動油圧プレス機に入れ、今度は300 kg/cm²(メーター指示値)の圧力を掛ける。この圧力を30秒間保った後、少しずつ圧力を抜く。実際の成型面の圧力は1896 kg/cm²となる¹⁾。でき上がったペレットの下面を分析用測定面とした。

ペレットは4種類の試料 JG-1, JB-1, OG-1 及び OB-1 についてそれぞれ5個ずつ作成した。

加圧板は鋼鉄製で、表面を鏡面状に研磨する必要がある。鏡面仕上には、自動琢磨機の円盤上に DP クロース(琢磨布接着剤付 DUR 300 mmφ)を接着し、この上に

1) この値はメーター指示値に油圧プレス機固有の係数を掛けて得られる。
 $\frac{71.63 \text{ cm}^2 \times 300 \text{ kg/cm}^2}{\text{ペレットの面積 cm}^2} = \text{実際圧力 kg/cm}^2$

第3表 けい光X線分析装置の計数率の安定性
Stability of instrument indicated by counting statistics.

成分	含有量 A %	測定時間 T(秒)	カウント 平均値 N	百分率 変動係数 δx %	変動 %
Fe ₂ O ₃	2.17	10	127650.2	0.279	0.006
MnO	0.06	20	19355.4	0.718	0.0004
TiO ₂	0.27	20	18748.6	0.730	0.001
CaO	2.17	10	137531.0	0.269	0.005
K ₂ O	3.96	10	297322.0	0.183	0.007
P ₂ O ₅	0.10	40	3681.6	1.648	0.001
SiO ₂	72.28	40	2374338.8	0.064	0.046
Al ₂ O ₃	14.23	100	627278.6	0.126	0.017
MgO	0.73	100	8014.4	1.117	0.008
Na ₂ O	3.38	100	13885.6	0.848	0.028

Rh: 50 kV 35 mA

$$N = T \text{ 秒間のカウント} \quad \delta x = \frac{\sqrt{N}}{N} \times 100 = \frac{100}{\sqrt{N}}$$

δx = 百分率変動係数

A = 含有量

$$A \times \frac{\delta x}{100} = \text{変動 \%}$$

DP ダイヤモンドペースト(粒度A) 0.3 ml に DP ルーブリカント(発熱防止液)を加え琢磨布面にのぼして塗った後、支持枠内に鋼鉄製加圧板を入れ、円盤を回転させ研磨を行う。

3.5 けい光X線強度の測定条件

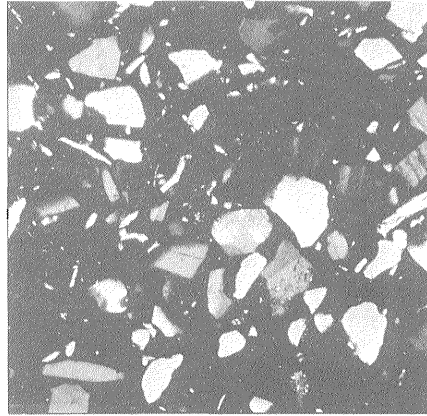
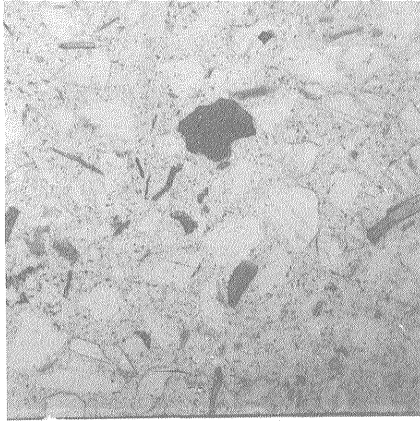
重元素及び軽元素のどちらにも励起効率のよいロジウム管球を使用した。またロジウム管球の励起電圧及び励起電流はそれぞれ50 kV, 35 mA とし、X線通路は真空として測定した。各成分元素ごとに求めたけい光X線測定の最適条件を第2表に示す(後藤, 1976)。

けい光X線分析装置の安定性を調べるため、JG-1 を用いて各成分元素毎に異なった一定時間の測定を3回行いその平均値を求めた。これを基にし百分率変動係数及び変動率として求めた。その結果を第3表に示す。何れの成分も誤差の限界内で再現性は十分である。

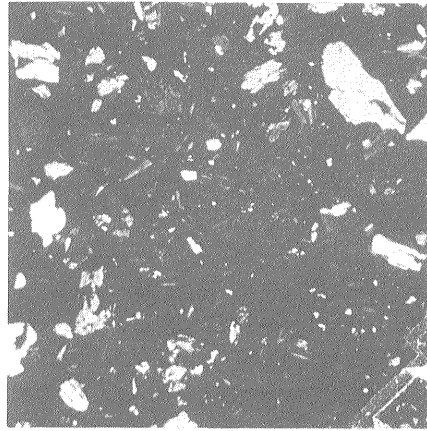
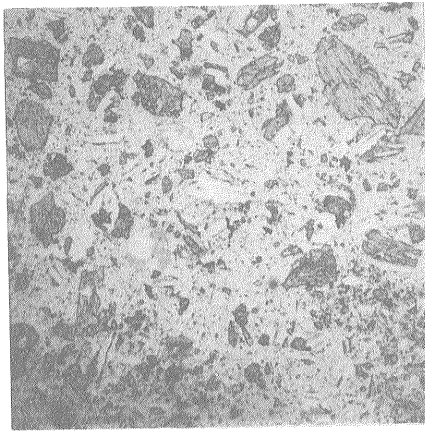
石川式攪拌擂潰機の粉碎容器に粒径1-5mm(ジョークラッシャー・鋼鉄製乳鉢及びハンマーなどを使用し粉碎したものを四分法によって必要量分取する)の試料約10gを入れ、約1時間粉碎を行う(石英を多量に含む花崗岩類は1時間前後、石英を含まず輝石類を多く含む玄武岩類は1時間以内)とこの粒径は250 μm 以下(第1図a)となった。実験に用いた地球化学的標準岩石試料の粉体はこの粉碎方式で作成した試料とほぼ同じ粒径であ

4. 実験結果及び考察

4.1 粉碎過程



OG-1



OB-1

第1図 a: A-type sample ($-250\mu\text{m}\phi$)

第1図 粒度分布を示す顕微鏡写真

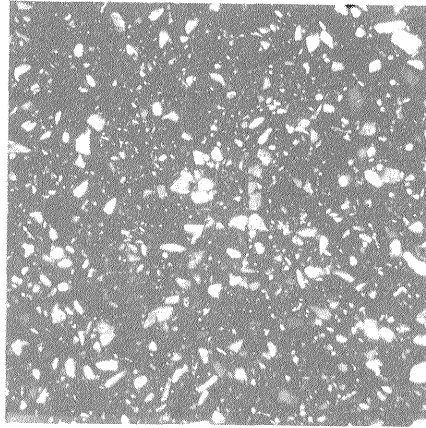
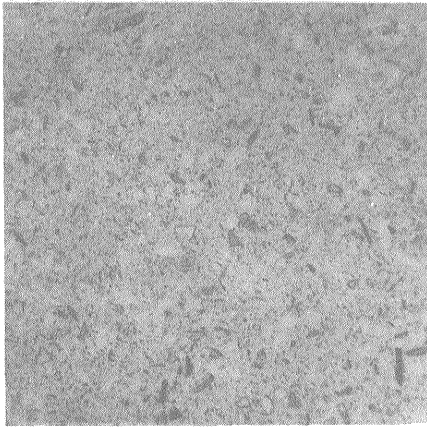
OG-1は石英を多量含む花崗岩であり、OB-1は輝石類を含む玄武岩である。

Photomicrograph showing grain size distribution of the powder samples of OG-1 and OB-1.

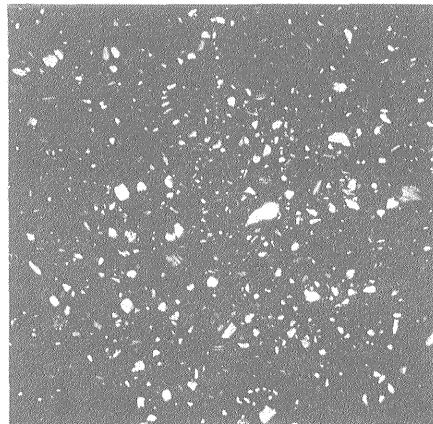
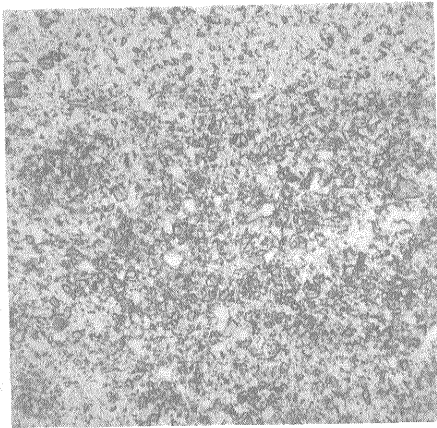
OG-1 is granite which includes plenty of quartz and OB-1 is basalt which includes pyroxene.

Left: Open polar

Right: Crossed polars



OG-1



OB-1

第1図 b: B-type sample ($-83 \mu\text{m}\phi$)

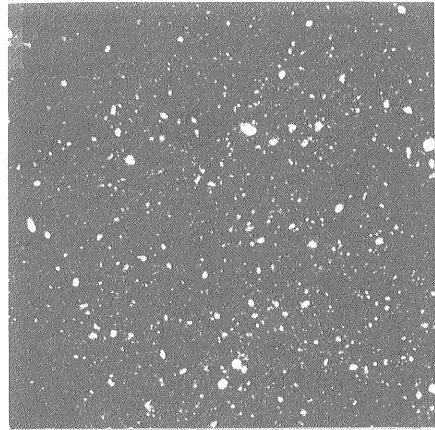
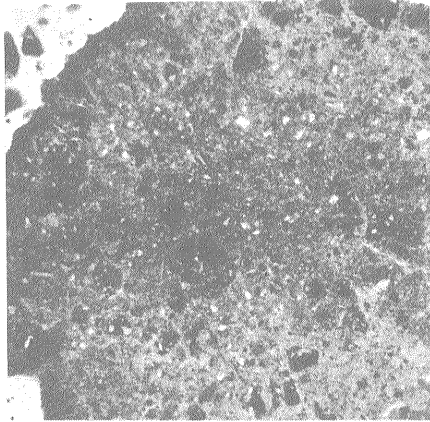
った。次にこれら(花崗岩類, 玄武岩類, 標準岩石試料及び分析用参考試料)を再び打撃方式粉碎機のめのう容器に入れ, 約30分間粉碎を行うと $83 \mu\text{m}$ 以下のほぼ一定の粒径の細粒試料になった(第1図b)。なお引続いて行うバインダーを加えた高速振動試料粉碎機による粉碎混合過程では, さらに細粒の $23 \mu\text{m}$ 以下になっている(第1図c)。

この粉碎方式を逆の順序, 打撃方式の後, 摩擦方式を使用すると一定粒度になるが, まれに粗粒の未粉碎物質が残ることがある。すなわち, 摩擦方式機で長時間粉碎を行っても粉碎平衡状態となり容易に粉碎されないで粗粒状態で残存する場合がある。特に雲母類は硬度が低いにもかかわらずへき開のため, 板状で, また, 石英は硬

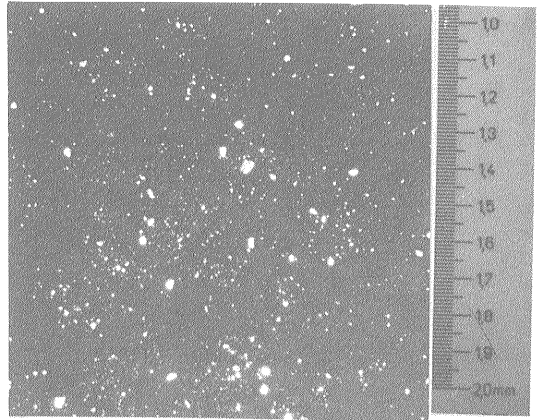
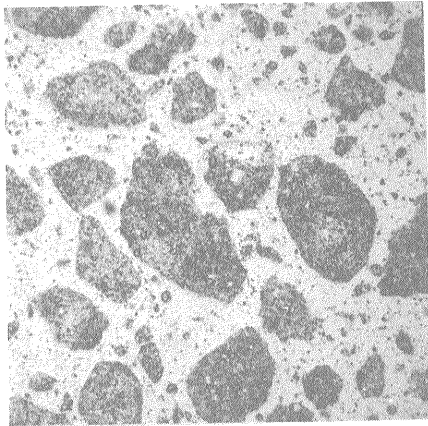
度が高いため粗粒状で残りやすい。したがって硬度の違った物質が混合している岩石を粉碎するには, まず摩擦方式機で約1時間, 次に打撃方式機で約30分間粉碎すると一定粒度以下になるのでこの順に粉碎する。このようにして調製した粉体試料はふるいを通さなくてもほぼ一定の粒径以下となり, プレス適応試料として用いることができる。

4.2 粉碎混合過程

高速振動試料粉碎機の粉碎混合容器は, タングステンカーバイド製の円筒型容器であり, この中に, 同材質の円柱を入れ, 振動することにより, 粉碎と混合を同時に行うことができる。本容器からタングステンのコンタミネーションは既に金谷・寺島(1976)により1.1%と報



OG-1



OB-1

第1図 c: C-type sample ($-23 \mu\text{m}\phi$)

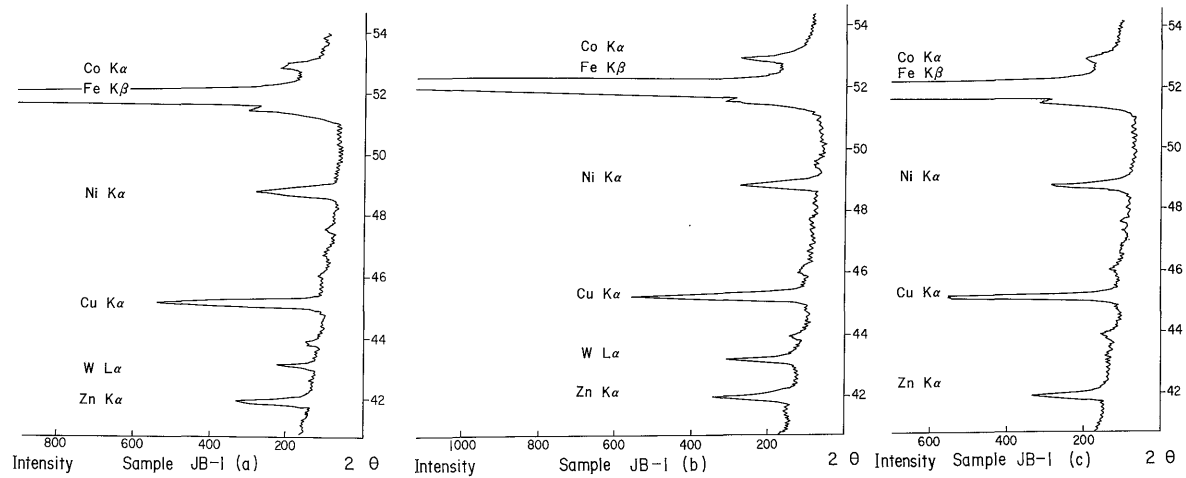
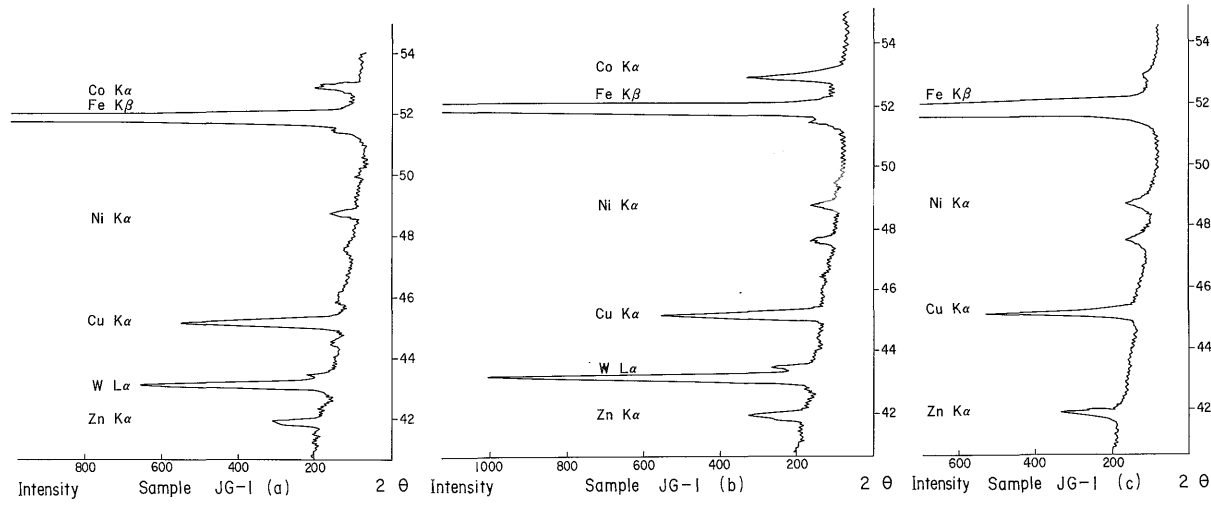
告されているが、本試料調製法におけるタングステンのコンタミネーションを詳しく知るため、次の検討を行った。すなわち、プレス適応試料 JG-1 と JB-1 とに同量の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えた物①、また加えない物②とをそれぞれ粉碎混合容器に入れ、高速振動試料粉碎機で5分間粉碎混合した。

JG-1 及び JB-1 とに $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を同量加え粉碎混合した微粉末混合試料①についてはそのままペレット JG-1 (a)及び JB-1(a)を作成した。また $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えないで粉碎を行った試料② JG-1 と JB-1 はその試料と同量の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えプラスチック製混合容器につめ再びミキサーミル混合機で10分間混合した後、ペレット JG-1 (b)及び JB-1(b)を作成した。前者のペレット(a)は試料と $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ とが含まれている時の粉碎混合したコンタミネ

ーションの状態、後者のペレット(b)は試料だけを粉碎した時のコンタミネーションである。またコンタミネーションを考えないペレットとしては次の様に作成した。プレス適応試料 JG-1 と JB-1 とに同量の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加え、ミキサーミル混合機で10分間混合した後、ペレット JG-1(c)及び JB-1(c)を作成した。

コンタミネーションが大きいと予想される粉碎混合容器からの構成成分を比較するため、a, b 及び c の3種類についてけい光X線強度の定性分析チャートを第2図に示した。

図から顕著なピークの出ているもののうち亜鉛、銅、ニッケルについては粉碎方法にかかわらず、強度変化のないことが認められた。しかしタングステン、コバルトには大きく変化しており、粉碎混合容器の構成物質で



Tube Rh 50 kV 35 mA
 Sample JG-1 JB-1
 Holder Cu
 Crystal LiF
 Detector SC
 Slit Fine
 2 θ ° 38-55
 Gain 1.00
 Scan Speed 2°/min
 Time Const. 1
 Chart Speed 20 mm/min
 Range (FS) 2K

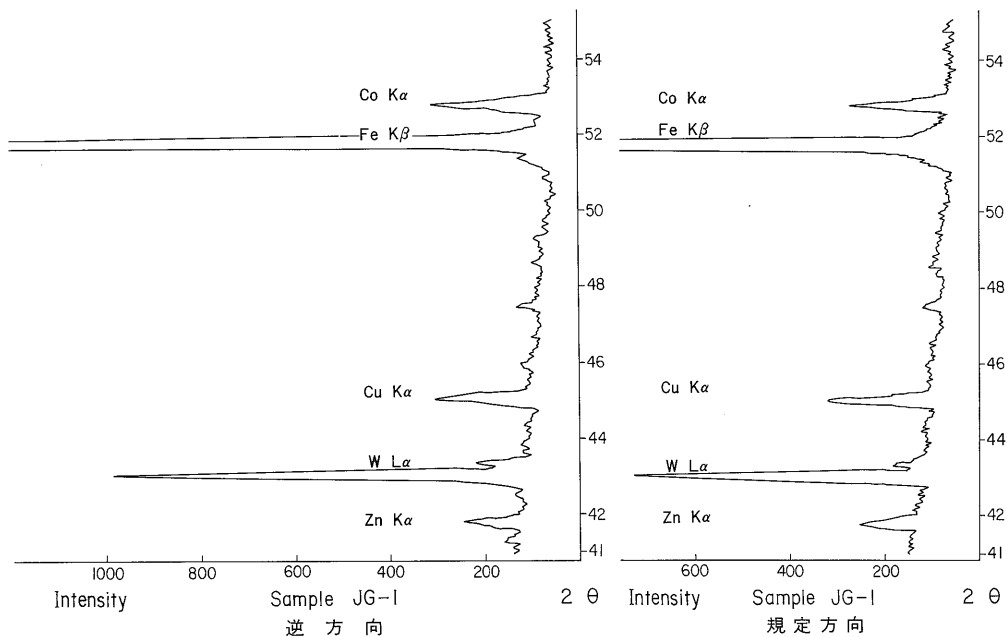
第2図 タングステンカーバイト製混合粉碎容器からのコンタミネーションを示す定性チャート
 Scanned chart indicating contamination of tungsten and cobalt in JG-1 and JB-1 samples.

あるタングステン、コバルトの混合入が明らかになった。とくに(b)の場合が最大のコンタミネーションを示すことがわかった。

タングステンの混入率を定量したところ JG-1 (b)については約0.13%, JB-1(b)については約0.03%であった。特に JG-1 は JB-1 に比較して約4倍混入している。こ

れは JG-1 に硬度の高い石英が多く含まれているためと思われる。

他方粉碎混合容器に入れるタングステンカーバイト円柱と粉碎混合容器の取り付け方向については今まで考慮しないで粉碎混合を行っていたが粉碎混合容器内壁、円柱の表面を観察すると、平均に摩耗していないことが



第3図 混合粉碎容器の取り付け位置を逆にした時のコンタミネーションの増大を示す
Enlargement of contamination by reversed setting of mixing vessel in a blender mill.

第4表 粒度区分の違いによるけい光X線強度の再現性

Reproducibility of characteristic X-ray intensities for 10 major elements measured on 5 pellets for each of A-, B- and C-type samples. Values are shown as standard deviation ratio of X-ray intensity to average X-ray intensity.

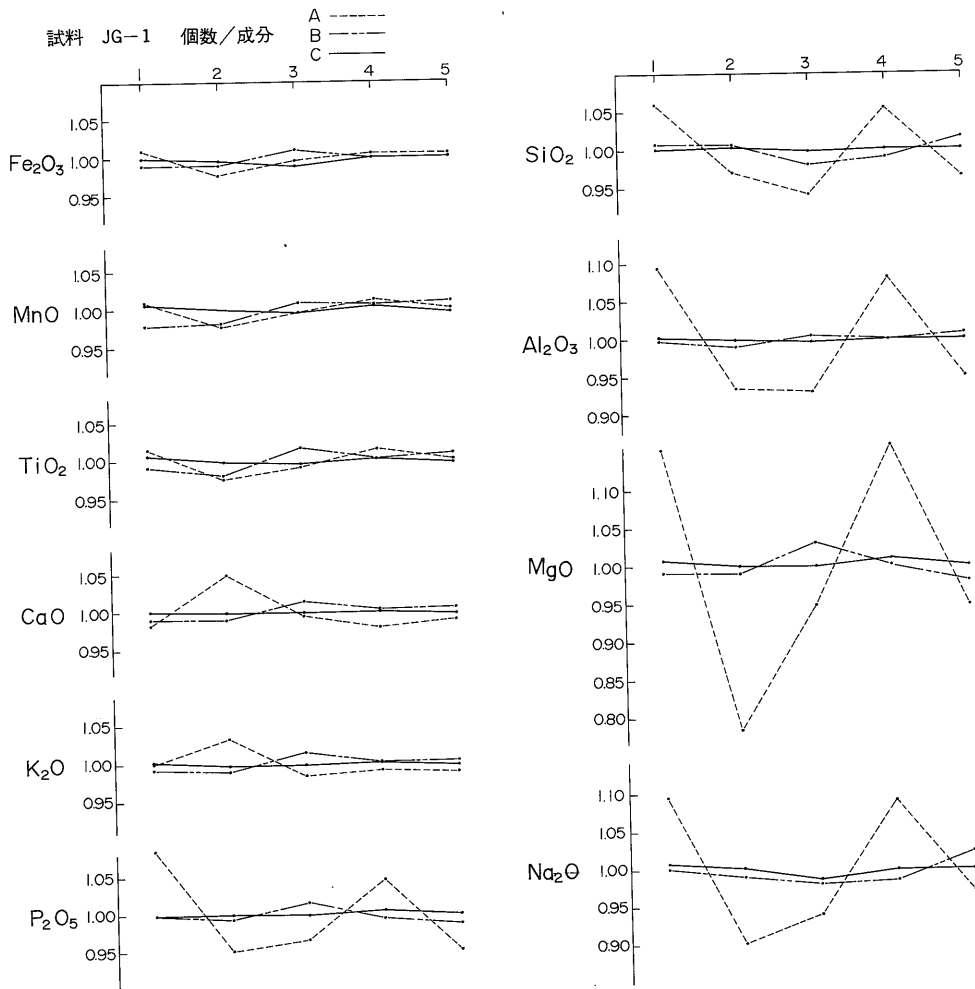
試料名 成分 元素	JG-1			JB-1		OG-1		OB-1	
	A	B	C	A	C	A	C	A	C
Fe ₂ O ₃	0.0129	0.0093	0.0055	0.0122	0.0006	0.0055	0.0038	0.0022	0.0025
MnO	0.0133	0.0153	0.0053	0.0181	0.0051	0.0049	0.0089	0.0035	0.0032
TiO ₂	0.0169	0.0159	0.0061	0.0122	0.0021	0.0057	0.0074	0.0035	0.0018
CaO	0.0289	0.0102	0.0014	0.0129	0.0026	0.0158	0.0028	0.0037	0.0024
K ₂ O	0.0210	0.0104	0.0012	0.0158	0.0017	0.0183	0.0056	0.0095	0.0047
P ₂ O ₅	0.0621	0.0100	0.0023	0.0558	0.0063	0.0980	0.0111	0.0222	0.0075
SiO ₂	0.0553	0.0138	0.0042	0.0891	0.0036	0.125	0.0052	0.0230	0.0081
Al ₂ O ₃	0.0823	0.0062	0.0045	0.1115	0.0031	0.1763	0.0051	0.0334	0.0068
MgO	0.1589	0.0189	0.0062	0.1133	0.0048	0.1995	0.0215	0.0318	0.0113
Na ₂ O	0.0871	0.0167	0.0135	0.1050	0.0054	0.1911	0.0069	0.0335	0.0048

見られた。そのため石英質の JG-1 に $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を等量加えたものについて粉砕混合容器の取り付け方向を規定した方向で粉砕混合した場合と、取り付け方を逆方向に変えて粉砕混合した場合とを比較した(第3図)。図からコンタミネーションと考えられるタングステン量が規定方向は0.10-0.16%(4個のペレットの定量値)であるのに対し、逆方向の場合はやや多く0.14-0.21%であった。逆方向のコンタミネーションの量は、試料だけを粉砕した時のコンタミネーション、すなわち第2図における JG-1 (b) に示されるコンタミネーションとほぼ同じ位の

高いレベルになることを意味している。よって粉砕混合容器からのコンタミネーションを少なくするためには、粉砕混合する場合には粉砕混合容器及び中に入れる円柱の入れ方については規定方向で使用することにした。

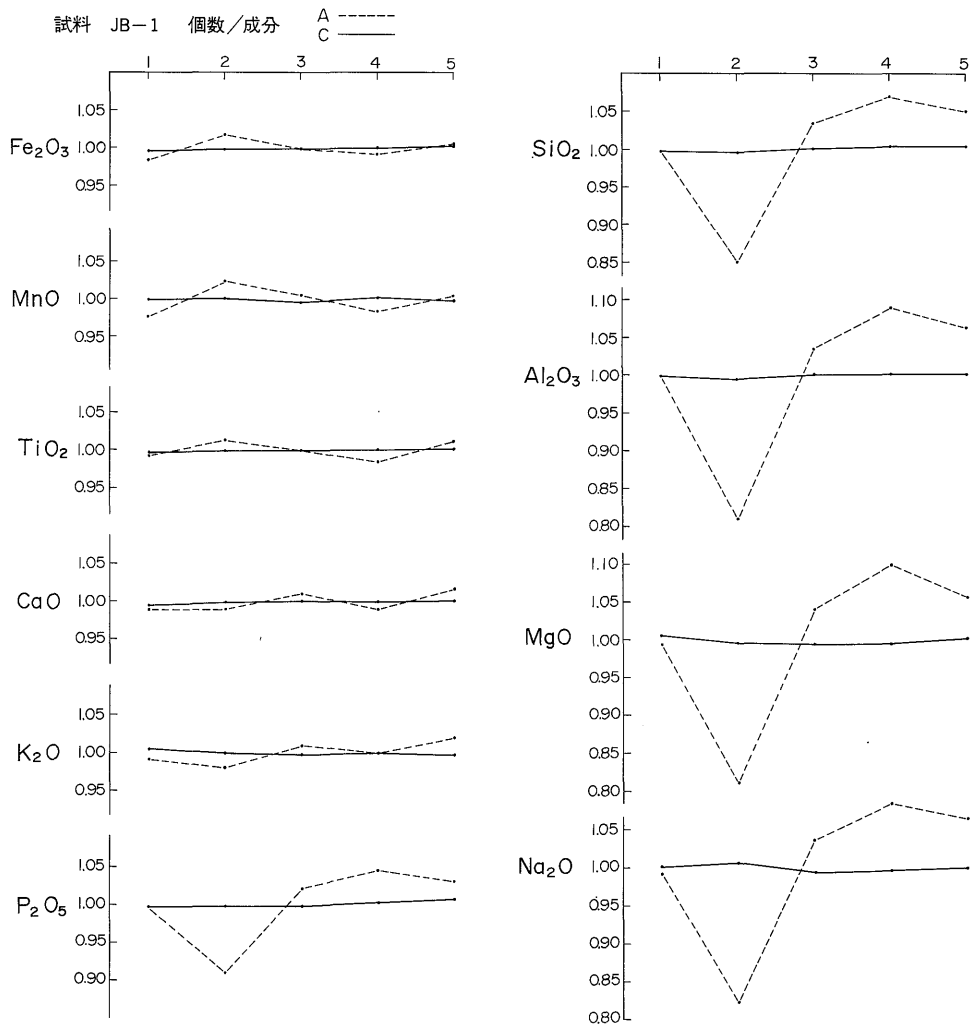
以上の検討結果から、粉砕する試料の硬度が容器からのコンタミネーションの程度に影響を与えること、及び粉砕混合容器の材質が一定しておらず取り付け方によっては大きなコンタミネーションをもたらすことが明らかとなった。

4.3 表面仕上げ



第4図-1

第4図 各試料ごとの粒度区分の違いによる5個のペレットのけい光X線強度のばらつき
 Diagrams showing different scattered X-ray intensities of 10 major elements measured on 5 pellets for each of A-, B- and C-type samples.
 Values are shown as relative deviation from average X-ray intensity.



第4図-2

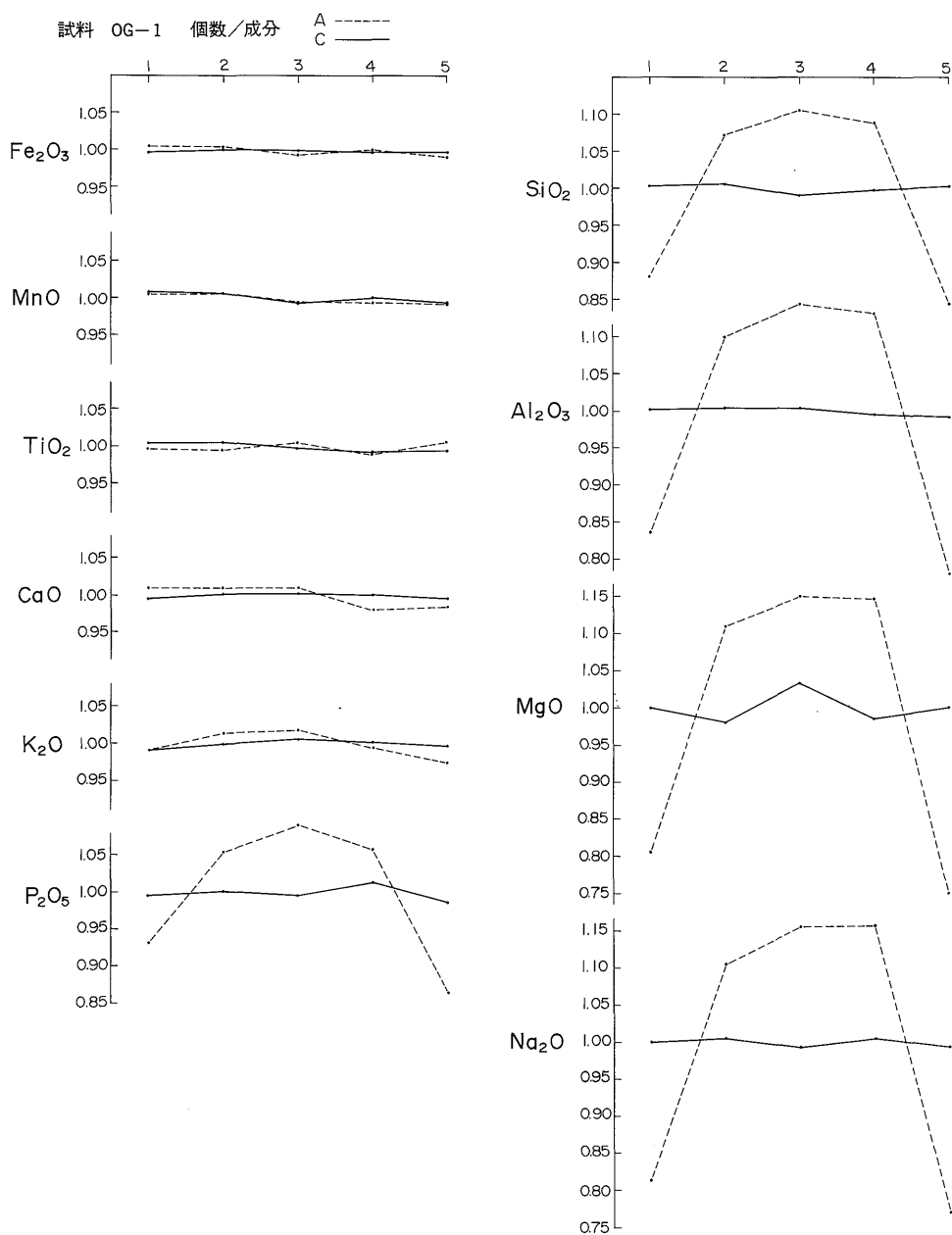
普通、加圧板の表面は研摩されているが、更に鏡面状に仕上げる必要がある(3.4参照)。鏡面状に仕上げられている加圧板を使用して、多数のペレット試料を作成すると、試料の硬度が高いほど早く加圧板の表面が試料の置いた部分だけ、荒らされて傷がついたり、くもったりしてくる。特に粗粒の試料程早く荒れてくる。そのため鏡面仕上げ直後に作成されたペレットと何回かの成形後に作成された同一試料のペレットとでは測定面の仕上がりが同じでなく、けい光X線強度が異なる。特に軽元素は表面の状態に影響されることが知られている。その理由は微粉末混合試料を用いてペレットを作成した場合、測定面に加圧板の荒れが型押しされ、測定面が平滑でなくなるため、けい光X線強度が一定値を示さないと考え

られる。筆者は測定面の平滑性を保つため、前記の琢磨機を用いて加圧板の表面を鏡面状に仕上げたものを使用している。加圧板の鏡面仕上げは、ペレット試料約100個作成ごとに行っている。

4.4 けい光X線強度の再現性

以上の実験結果に基づき、粒度の違いによって粉体試料の各成分元素のけい光X線強度がどう変化するか、その再現性を求めてみた。ペレット作成用粉体試料の粒度区分を3種とし、これより作成したペレットをA, B, Cとした。JG-1を例にとると、Aは標準岩石試料をそのままの試料に同量のLi₂B₄O₇を加えプラスチック製混合容器内で均一混合後ペレットに加圧成型したものである。

Bはプレス適応試料(標準岩石試料を更に実験用遠心式

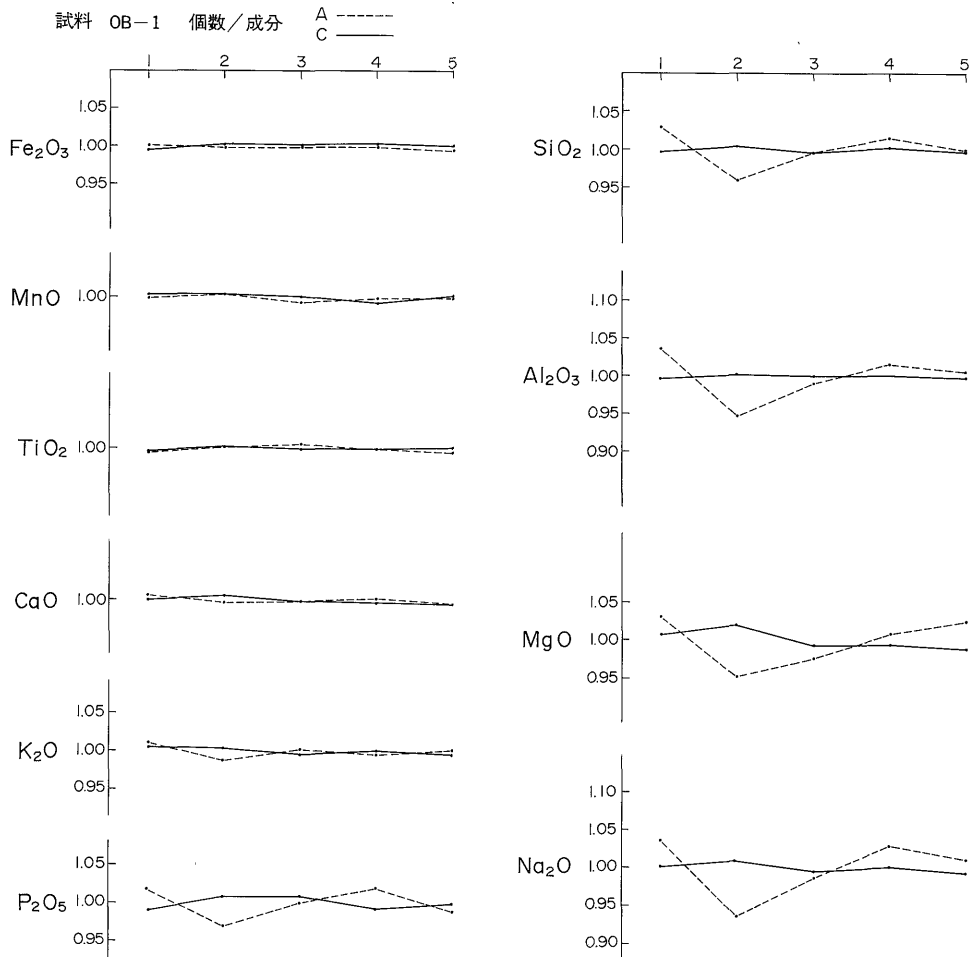


第4図-3

ボールミルで30分間粉碎したものに同量の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えプラスチック製混合容器内で均一混合後ペレットに加圧成型したものである。Cはプレス適応試料に同量の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加え、高速振動試料粉碎機で粉碎混合容器を用い5分間粉碎混合した微粉末混合試料をペレットに加圧成型したものである。このほか JB-1, OG-1 及び OB-1 の試料についてはAとCの2区分の試料を作成した。粉

末試料の粒径はAは $250\ \mu\text{m}$ 以下, Bは $83\ \mu\text{m}$ 以下, Cは $23\ \mu\text{m}$ 以下である。

1区分ごとに同一試料についてペレットを5個作成した。各ペレットにつき1成分3回の測定を行いその平均値を算出してけい光X線強度を求めた。けい光X線強度の再現性は5個のペレット間のけい光X線強度のばらつき具合すなわちそれぞれのけい光X線強度を5個のペレ



第4図-4

ットのけい光X線強度の平均値で割って求めた5つの数値から標準偏差値を算出して、第4表にあらわした。

各試料とも、粒度区分Aの試料はばらつきが大きい。元素別にみると、鉄、マンガン、チタンの重元素では比較的粒度区分による差が小さいが、軽元素になる程その差は大きくなる。また同一試料で重元素側が高い値へ偏っている場合、軽元素側も同じ傾向を示して高目に偏り、低い値であれば低くなる傾向が認められる。すなわち粒度区分Aの粗い粉体試料ではペレット内に不均一があり試料が偏在するようである。しかし微粉末試料の粒度区分Cの場合各成分元素についてペレットのばらつきは極めて小さく、良い結果を示す(第4図)。

5. 結 論

けい光X線分析に使用する粉末加圧試料作成過程で次

の点について検討を行い、これに基づき作成したペレットを用いけい光X線分析を行ったところ好結果を得ることができた。

多数の試料を効率よく粉砕し、かつコンタミネーションをできるだけ少なくするために、粉砕容器はめのう製のものを使用し、2種類の粉砕方式、すなわち摩擦方式と打撃方式とでそれぞれ1時間及び30分間粉砕して、粒径83 μm以下の粉体試料を得ることができた。この方式によれば、ふるいを通すことなく目的の粒径の試料を得られるため非常に能率的である。

ペレット作成のため添加するLi₂B₄O₇と粉体試料を混合する際も、粉砕と混合を兼ねた方式により、試料の微粉末化を促進した。更に、この方式では他の場合と比べるとコンタミネーションが最小になることもわかった。

ペレットの表面を平滑に仕上げるため、プレスに使用

する加圧板の表面の仕上げに細心の注意を払い、一たん研摩した表面を更に鏡面状にとき上げ、ペレット100個ごとに表面仕上げをやり直したものを使用した。

この試料調製法により同一試料から作成した数個のペレット間の各成分元素のけい光X線強度のばらつきは僅少であった。また岩石鉱物の主成分、重元素から軽元素まで再現性の良い結果で求められ、分析精度の向上が実現された。

今回は、同一試料から作成したペレット間のばらつきを極力小さくするための問題点について述べたが、現在検討中の定量法やペレットの保存性等について稿を改めて報告する予定である。

文 献

- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1971) 1971 compilation of data on rock standards JG-1 and JB-1 issued from the Geological Survey of Japan. *Geochem. J.*, vol. 5, p. 151-164.
- 安藤 厚(1975) 粉体試料の調製について. *ぶんせき*, vol. 8, p. 512-520.
- 後藤隼次(1976) けい光X線によるけい酸塩岩石の主成分の自動分析. *地調月報*, vol. 27, p. 595-611.
- ・大野正一(1979) けい光X線分析の粉末試料の作成と分析法. 第40回分析化学討論会講演要旨(山梨), p. 167-168.
- 榛葉久吉(1966) 粉末冶金学. コロナ社, 東京, 209p.
- 藤田重文(1968) 化学工学便覧. 丸善, 東京, 1027p.
- 金谷 弘・寺島 滋(1976) 非分散型蛍光X線装置による岩石試料の定量について. *地調月報*, vol. 27, p. 579-593.
- 久保輝一郎(1978) メカノケミストリー概論. 東京化学同人, 東京, p. 86-155.
- LEAKE, B. E., HENDRY, G. L., KEMP, A., PLANT, A. G., HARREY, P. K., WILSON, J. R., COATS, J. S., AUGOTT, J. W., LUNEL, T. and HOWARTH, R. J. (1969) The chemical analysis of rock powders by automatic X-ray fluorescence. *Chem. Geol.*, vol. 5, p. 7-86.
- NORRISH, K. and HUTTON, J. T. (1969) An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 33, p. 431-453.
- THOMPSON, G. and BANKSTON, D. C. (1970) Sample contamination from grinding and sieving determined by emission spectrometry. *Applied Spectroscopy*, vol. 24, p. 210-219.
- 内川 浩・猪股吉三・井上 亨(1962) 不均一系粉末試料の蛍光X線分析法の検討. *分析化学*, vol. 11, p. 558-566.
- VOLBORTH, A. (1963) X-ray spectrographic determination of all major oxides in igneous rocks, and precision and accuracy of a direct pelletizing method. *Nevada Bureau of Mines. Report 6*, p. 1-72.
- (1964) Biotite mica effect in X-ray spectrographic analysis of pressed rock powders. *Am. Mineralogist*, vol. 49, p. 634-643.
- (1965) Dual grinding and X-ray analysis of all major oxides in rocks to obtain true composition. *Applied Spectroscopy*, vol. 19, p. 1-7.

(受付: 1980年8月1日; 受理: 1980年8月19日)