

粉末法による岩石および鉱物中の諸成分のけい光X線分析 第2報—主成分元素の定量法—

後藤隼次* 金谷 弘**

Goro, H. and KANAYA, H. (1985) X-ray fluorescence analysis of chemical components in rocks and minerals by powder method. Part 2. Analytical method for major elements. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 36 (8), p. 453-461.

Abstract: A quantitative analytical method for major elements of silicate rocks was studied by a X-ray fluorescence spectrometer using powdered sample.

Silicate rock sample was ground carefully into fine-grained powder less than 83 μm across. The powdered sample was mixed with binding reagent ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, anhydrous) using a high-speed vibrating mill (tungsten carbide vessel and rod). Then the mixed material was pressed with an aluminum ring to make a pellet. Finally, one side of the pellet was coated with rosin using a spray for stabilizing the X-ray fluorescence intensity for a long term. Sixteen standard rock samples were processed into pellets by the same method as above.

Calibration curve did not always show linear trend, and therefore were refined by employing quadratic regression equation for each element. It is recommended that two or more calibration curves for different matrix should be prepared for determining the elements like SiO_2 and Al_2O_3 . Also, MgO should be determined with another calibration curve when the content of Fe_2O_3 and/or CaO is less than 4 percent in weight.

Comparison of the present analytical results with other chemical data such as recommended value and newly analysed data for own standard rock samples, especially prepared for this study, showed good agreement. It is concluded that the least matrix correction is necessary.

1. 緒 言

けい光X線分析は、一般に試料の前処理が単純で非破壊分析でもあるので、多くの分野において日常分析として利用されている。一般に機器分析法は、個人差が少なく、再現性がよいなどの利点を有するとされるが、そのためには、分析装置の良好な管理や、試料処理の個人差をできるだけ少なくするなどの努力が必要である。

地質試料のけい光X線分析における前処理法として、これまで、粉末加圧成型法 (VOLBOTH, 1963, 1965; LEAK *et al.*, 1969; 服部・柴田, 1969; 後藤・大野, 1981), および融解法 (服部, 1971; 大森・大森, 1976) が主として用いられてきている。

粉末加圧成型法 (以下加圧成型法という) は融解法と比較してX線強度が強く、特殊な装置・器具を必要としないなどの利点を有するが、これまでの研究において、加圧成型試料 (以下ペレット試料という) の長期保存性

や、主成分元素定量時における問題点などについて必ずしも十分な検討が行われていなかった。

今回、加圧成型法により、岩石中の主成分をより良好な精度で定量するため、前回 (後藤・大野, 1981) に引続き、新たに分析装置の安定度を再確認した上で、ペレット試料の経年変化や主成分元素の定量分析値を検討し、各種の補正方法に対する適用性を判断するための研究を行った。

けい光X線分析をはじめ、ほとんどの機器分析法では、標準試料を用いた比較による定量法が用いられている。しかし、岩石標準試料の数は必ずしも十分でないのが現状である。今回の実験にあたり、機器分析用として岩石試料を作成し検討を行ったのでその結果についても報告を行う。

本研究を行うにあたり、元技術部大森貞子技官、技術部寺島滋技官には、いくつかの機器分析用岩石試料の化学分析値を提供して戴くとともに、種々貴重な助言も戴いた。ここに厚くお礼を申し上げる。

* 技術部 ** 物理探査部

第1表 けい光X線分析の計測条件および設定プログラム

成分	分光結晶	ゴニオメーター 2 θ	検出器	スリット	ゲイン	波高分析 上限-下限	測定時間 (秒)
Fe ₂ O ₃	LiF	57.45	SC	F	1.00	180-850	10
MnO	"	62.91	PC	F	0.17	400-830	20
TiO ₂	"	86.07	"	F	0.17	330-860	20
CaO	"	113.01	"	C	0.17	250-860	10
K ₂ O	"	136.56	"	C	0.17	250-850	10
P ₂ O ₅	GE(111)	140.76	"	C	0.28	280-850	40
SiO ₂	TX-1	144.55	"	F	0.28	200-760	80
Al ₂ O ₃	EDDT	142.40	"	C	0.28	160-680	100
MgO	ADP	136.47	"	C	0.36	200-850	100
Na ₂ O	RAP	54.25	"	C	1.00	240-720	100

(ロジウム管使用, SiO₂; 50 kV-25 mA, SiO₂ 以外; 50 kV-35 mA)

2. 装置, 試薬および試料調製

2.1 装置

けい光X線分析には, 東芝製 AFV-20型装置を使用し, X線管球は同社のロジウム管球(2.5 kW)を用いた。

試料の粉碎混合には, 高速振動試料粉碎機(平工製作所製 TI-100型, タングステンカーバイド容器)を使用した。

加圧成型機は理研精機社製の電動油圧プレス(MP-4 B型, R-38ラム)を用いた。また加圧板琢磨機は丸本社製の自動琢磨機(T-7701型で, DP ダイヤモンドペースト, 粒度A)を用い研磨を行った。

ペレット試料用アルミニウムリングは, 外径 35 mm で肉厚 1 mm, 高さ 4 mm および 5 mm のものを使用した。高さ 4 mm のアルミニウムリングは, 粉碎混合試料 2 g のときに, 同 5 mm のものは同 3 g のときに使用した。

けい光X線分析装置での測定条件は第1表に示した。その他の詳細は前報(後藤・大野, 1981)および後述の記載を参照されたい。

2.2 試薬

ペレット試料作成用バインダーとして, 四ほう酸リチウム(無水), メルク社製(ART 5699)および和光純薬工業製(蛍光X線分析用)を使用した。このバインダーとして使用する四ほう酸リチウム(無水)を, 10種類について取扱い易さ, 作成後の安定性など, いくつかの要素について実験を行った。その結果, 粉体状のものが適当であり, かつ適度な粒径と多少の含水率を有するものが物理的に安定であった。さらに計測値を長期間安定させるための経年変化対策として, ペレット試料表面にスプレ

ー(ユリカ社製, エチルアルコールおよび不燃性フロンガスが主成分)を用いてコーティングを施した。

2.3 試料調製

岩石標準試料は, アメリカ合衆国地質調査所が作成, 配布した G-2, GSP-1, AGV-1, BCR-1などに, 南アフリカ共和国の National Institute for Metallurgy の NIM-G, NIM-L, NIM-S および機器分析用岩石試料として新しく作成した火山岩 2 個, 花崗岩 2 個を実験用として使用した。作成した岩石試料はアメリカ合衆国地質調査所の岩石標準試料と粒度分布がかなり類似する形のものに製作した。これは加圧成形法による定量分析では, 岩石標準試料の粒度分布に対するけい光X線強度と測定試料のそれとの比較のため粒度分布が最終精度に影響するからである。

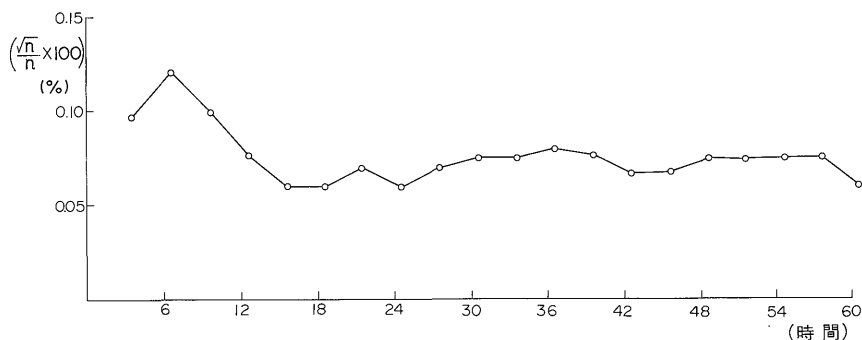
3. 実験結果および考察

3.1 分析装置の安定性

実験に用いたけい光X線分析装置は, 空調実験室(±0.5°C)に設置されている。しかし長時間の連続運転を行うと, 装置そのものに起因すると思われるドリフトが認められる。当然, 機器運転開始直後のものが多いが, かなり長時間にわたるものも見うけられる。

また, これらを防ぐため連続運転を行うのが理想的ではあるが, 夜間無人運転時の冷却水事故や, 雷, 台風, 地震などによる停電, いわゆるエネルギー供給の一時的または長時間停止による機器の損傷, 連続運転の労力などを考慮すると, 必ずしも得策でない場合もある。

当けい光X線分析装置も, 試料スピニング用モーターの発熱が徐々に他の部分に伝わり, 長時間にわたり各種ドリフトを起させたり, 装置内部の空気の流れが時間とともに



第1図 けい光X線分析装置を連続運転した場合の経過時間に対する計数変動率 (アルミ板使用)

第2表 高速振動試料粉碎機のタングステンカーバイド容器の主要諸元

容器形状	ロッド形状	コンテナ内容積	ロッド容積	ロッド重量	粉碎時有効容積	全体重量
D	A	103 cm ³	53 cm ³	443 g	50 cm ³	2.44 kg
C	A	141	65	564	76	1.94

(上段, 今回使用のもの, 下段, 前回使用のもの)

に必ずしも一様でなく, 長時間の間に多少不規則な温度変化をきたすなどいくつかの原因があり, その対策を施している。

これらを十分考慮した上で, けい光X線分析装置の最終的な安定度を求めるため, アルミニウム金属板を用いてけい光X線強度の変動率を求めた。ロジウムX線管球の印加電圧・電流は, これまで最も頻度の高い50 kV-35 mA に設定し, 約60時間の測定(第1図)を行った。X線管球の電圧・電流が設定値に到達後20分を経過してから, 測定時間1回100秒, 100回分(約3時間, 印字時間を含む)の測定計数の算術平均およびその間の測定計数の標準偏差を次々に求めた。この場合のアルミニウム金属板の計数率は約 2.55×10^4 c. p. s であった。

この結果に見られるとおり, 最初の3時間の計数の相対標準偏差 (1σ) は0.097%, 次が0.12% で最も高く, 次いで0.099%, 0.076% となり, 11-14時間経過後の相対標準偏差は約0.068% で推移している。これは計数値のみの変動率0.063% に近い値であり, 一定時間運転後の装置の安定度はかなり良好に維持されているものと考えられる。

3.2 試料調製時のコンタミネーション

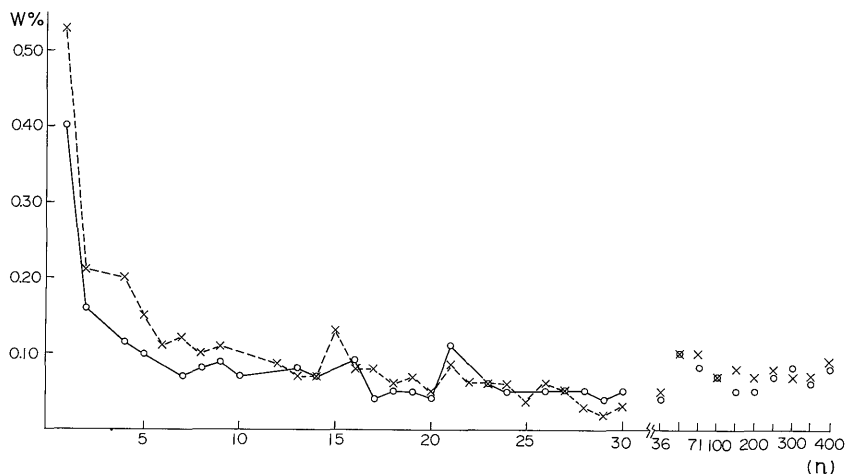
岩石試料の粉碎混合を行うのにいくつかの問題がある。その1つに, 高速振動試料粉碎機を用いて粉碎混合を行った場合, 粉碎容器の材料が試料へ混入することが考えられる(金谷・寺島, 1976; 後藤・大野, 1981)。同

質材料の粉碎容器で, 同一試料であれば当然高能率のもの程, また粉碎時間の長い程この量は多くなる。

今回, 新規購入したタングステンカーバイド容器(容器形状D, ロッド形状A, 平工製作所製)を用いて, 容器材料のコンタミネーション量について改めて実験を行った。容器は高速振動試料粉碎機本体に2個装着して, 定量分析を行うときの粉末試料と全く同じ条件, つまり岩石試料2 g, 四ほう酸リチウム2 g, 計4 gを各々の容器に入れ5分間振とうした。今回の容器は, 前回の容器(容器形状C, ロッド形状A, 平工製作所製)と形状, 重量がやや異なり, ロッド重量も今回のもの443 g, 前回のもの564 gで今回のものの方が軽く, 粉碎混合を行う有効空間容積(ロッド部分を除く)も50 cm³ と76 cm³ でやや小さくなっている(第2表)。この実験に使用した岩石試料は稲田花崗岩で, 数kgの岩塊を他の測定試料と同様な粉碎処理を行い, それを使用した。

試料とバインダーを5分間振とうして粉碎混合する作業を400回以上繰返した。初めの1-31回は連続して実験用岩石試料を用い, 以後は通常の測定試料作成途中の36, 50, 71, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400回目に入れ, 計41回分のタングステンの混入量を定量(第2図)した。

これらの結果からみると, 初期のものにタングステン量が多いが, 15-17回頃から減少し, 2個の容器とも0.03-0.08%で400回まで安定した混入量となっている。



第2図 粉砕混合の際、タングステンカーバイド容器から試料へのタングステンのコンタミネーション量と振とう回数 (n) との関係

前記タングステンカーバイド容器2種類で標準岩石試料を使用して検量線を求め、その比較を行った。各元素の検量線を見ると、両者間にはある程度差違が認められる。特に軽元素で検量線のトレンドに違いが大きい。これは容器の種々形状および重量などにより、ペレット試料作成時の粉体の最終の粒度分布が異なるためと考えられる。

次にタングステンカーバイド容器からのコンタミネーションによる定量値への影響を検討するため、コンタミネーションの実験に用いたペレット試料のなかから、10個抜きとり、10元素の定量を行いその比較を行ったが、有意の差は見出せなかった。実用的に、この程度のコンタミネーション量では、主元素の定量分析に問題はないものと考えられる。

このコンタミネーション量は同質岩でも塩基性が酸性かで異なり、火成岩でも火山岩、花崗岩で明らかに異なる。花崗岩では石英の量比が粉砕の状態を大きく左右している。当実験のように四ほう酸リチウムを混入して粉砕混合を行うと、四ほう酸リチウムが緩衝材となり、タングステンのコンタミネーション量が少なくなるが、この場合でも石英量の違いがペレット試料の粉体の状態を大きく左右している。また粉砕混合容器形状にも依存している。長期間使用の容器では、摩擦による形状変化や変形などによりコンタミネーション量を含め、粉砕混合した試料の状態まで異なってくるのが観察される。

参考までに、ほう酸(キシダ化学, 特級)をバインダーとして、前記と同様な実験を行ったが、四ほう酸リチウムの約3倍程度のタングステンコンタミネーション量

を示した。

3.3 試料粒度と分析精度

高速振動試料粉砕機で、等量の岩石粉末試料(2g)と四ほう酸リチウム(2g)の粉砕混合を行うとき、岩石粉末試料の粒度分布が異なる(履歴の異なる粉砕方法による)場合の実験を行った。

岩石標準試料の粒度と比較して、より細粒に粉砕した岩石試料を用いたペレット試料を、今回の実験で使用した検量線で定量を行うと、 Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , CaO , K_2O , P_2O_5 は通常の定量値にほぼ近い値が得られる。しかし SiO_2 , Al_2O_3 では明らかに高い値を示す。 MgO , Na_2O は含有量によって精度が異なる最終結果として全分析値の総量で102-110%の値を示す。

また、より粗粒の岩石粉末試料で同様な実験を行うと、前者とは逆に SiO_2 , Al_2O_3 は低い値を示し、全分析値の総量で95-99%の値を示した。

当然のことながら、これらの結果は標準試料と同じ、またはこれに近い状態のペレット試料を作成しないと、当方法ではX線強度が異なり異った結果を与えることを示す。特に火山岩や、花崗岩では、 Si , Al , Mg , Na の軽元素のなかで、 SiO_2 および Al_2O_3 の2者の総量が45-90%と全体に占める割合が大きいいため、その影響が顕著にあらわれるのもその一因と考えられる。

定量精度についてその結果をみると、岩石標準試料の組成に近い未知試料の定量では、 Fe_2O_3 (全鉄), MnO , TiO_2 , CaO , K_2O , P_2O_5 などの元素は、ほとんどが2次回帰法で求めた検量線のみで、精度は十分確保され、かつ通常の火山岩や、花崗岩の組成変化範囲をカバーでき

る。しかし変化範囲がより広い場合は、検量線を何段階かに分割すると分析精度が向上しよりよい値を示す。

SiO₂, Al₂O₃ は明らかに補正を施す必要がある。

最終精度をみると、機器の安定度および計数値の統計的バラツキによるものは大きくなく、通常の岩石化学の議論に十分耐えるものである。実際に従来のルチン処理を行った場合、これらで計算される精度を多少下廻る結果が生ずる。一連の実験から、同一ペレット試料の再現性はかなり良好であり、さらに詳しく検討を行うと、けい光X線装置試料室中のターンテーブル (1測定5試料) の試料位置を変えて測定した場合、計数値に多少の差が認められることもあり、試料ホルダーを含めたターンテーブルの機械的精度 (ペレット試料および試料ホルダーのターンテーブルへの装填方法および機械的部分の僅かの摩耗なども含む) による試料とX線管球間の距離の変化に起因するものも考えられる。また測定時間の長短によるX線管球の短期的変動や、X線照射によるペレット試料の温度上昇、1測定周期の最初と最後の真空度の差異など、その要因と考えられるものがいくつかある。

3.4 ペレット試料の経年変化

よりよい精度で定量分析を行うには、分析装置の安定度とともに、ペレット試料作成のときの均質性、再現性と、作成されたペレット試料の保存性が問題となる。ペレット試料作成方法については既に詳述したが、測定試料およびバインダーの粉体粒度が適当でかつ十分に混合されていなければ、再現性のよいペレット試料とはならない (後藤・大野, 1981; 島津, 1980)。今回の実験では、作成されたペレット試料がどの程度の期間安定であり、またより長期間保存を行う場合の方法について検討した。

実験に用いた試料は、機器分析用に作成した岩石試料のなかから2種類についてそれぞれ10個のペレット試料を作成し、このうち5個の試料は測定面をスプレーでコーティングを施し、他の5個はそのままとした。これらのペレット試料はプラスチック製の保存箱に入れ保存した。

このペレット試料についてFe₂O₃ (全鉄), MnO, TiO₂, CaO, K₂O, P₂O₅, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Na₂O の10成分を2年5カ月にわたり、くり返し測定した。これらを表面処理したペレット試料および無処理のペレット試料各々5個のX線強度の平均値を求め、表面処理をしたペレット試料の初回のX線強度を1.000とした時の相対強度で表した (第3図 a, b)。これからもわかるように、表面処理をしたペレット試料では、全ての成分のX線強度は

変動が小さい。その相対標準偏差は、0.002-0.02 (平均値0.006)%であった。

これに反し無処理のペレット試料は変動が大きく、特にNa, Mg, Alなどの軽元素でその傾向が顕著であり、最初のX線強度の50%近くまで落込むものもみられる。

この事実は、表面コーティングを施したペレット試料は、長期の経年変化に耐えるが、無処理のペレット試料は、短期間に水分などを吸収し表面変化を起こすため、短期間にX線測定を完了させる必要がある。

その後、コーティングを施したペレット試料の経年変化を観察するため、あらためて2種類の岩石試料から各々5個試料を作成し測定したが、ほぼ同様な結果が得られた。

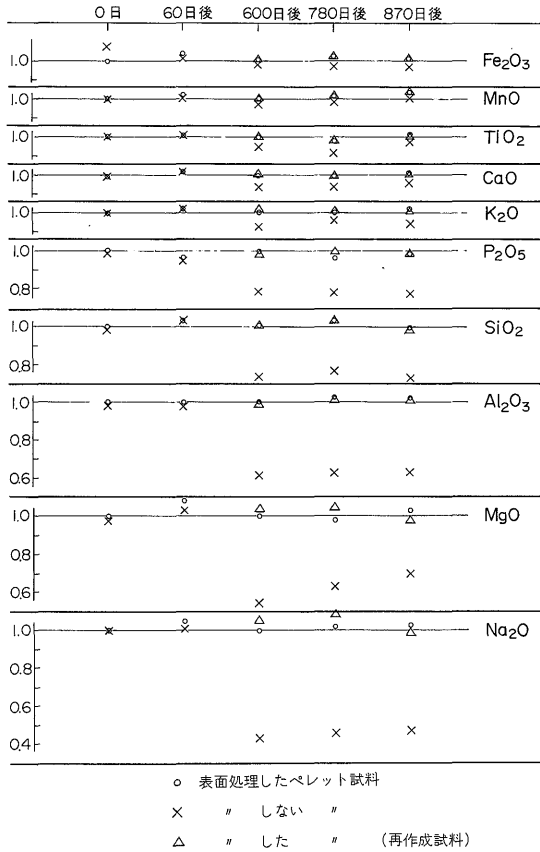
3.5 各元素の定量法および分析精度

けい光X線分析法では、定量元素のけい光X線強度は共存元素の影響をうけて変化する。けい光X線強度と含有量の関係は、直接定量分析ができる程一義的には対応しない。けい光X線強度を変化させる種々要因は、吸収効果や励起効果など数多くあり、今回のペレット試料の場合は鉱物効果も無視できない要素であろう。これらについてはこれまで多くの議論がなされ、補正法についても計算手法の発達にともなって数多くの報告がある。

しかし種々補正法を多用しても、それが数値上で改良された場合でも、分析精度は必ずしも向上せず、実際の値から離れる傾向が見受けられることもある。これは岩石標準試料、測定試料中の共存元素の種類や濃度範囲が適当でなければ偽相関を生じたり、岩石標準試料と測定試料間に組成差がある場合も当然問題を生ずるからである。

これらの現況から、今回の実験では補正以前に解決されねばならない要因のいくつかをより明確にするため、補正は特に行わず、検量線については測定された計数値と、推薦値およびあらかじめ決定された分析値から、2次回帰法により係数を求める方法のみとした。これは、当実験で取扱った珪酸塩岩石 (火山岩および花崗岩) は主元素間に強い相関関係があり、特定元素だけが独自に変化することが少ないことにもよる。

既に一部について述べたが、Fe₂O₃ (全鉄), MnO, TiO₂, CaO, K₂O, P₂O₅ の測定は、印加電圧・電流を50 kV-35 mA とし、あらかじめ設定した条件 (前出) のもとで3回の繰返し測定を行い、求めた計数値と既存の分析値より作成した検量線で定量した。SiO₂ については、その含有量の多さからみて、管電圧・電流を50 kV-25 mA とし前者と同様な処理を行った。Na₂O は50 kV-35 mA でピーク値よりバックグランド (1ないし2点) を

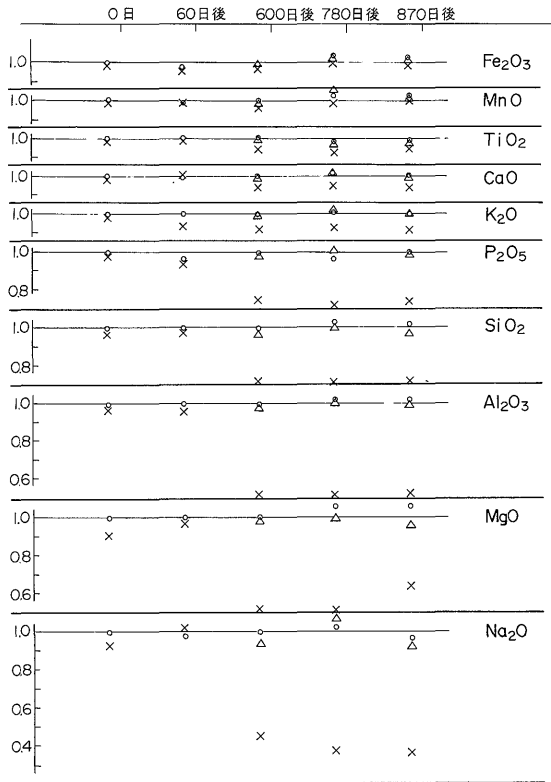


第3図a 表面処理を行ったペレット試料(花崗岩, OG-1)の各元素にみられる計数の経年変化

差引き, 前記元素と同様処理を行った. MgOは50 kV-35 mAで, 得られたピーク値をあらかじめ設定した位置のコンプトン散乱の計数で商を求め, その値を用いて検量線を求め定量した. Al₂O₃はFe₂O₃-P₂O₅と同様である.

分析精度についてみると, 精度を左右する要因がいくつか考えられるが, ここでは, ペレット試料が母岩を十分に代表する程良好な状態で作成されているものとし, それ以後のものを考慮することにする.

安定な状態に維持されているけい光X線分析装置で, ペレット試料を繰返し測定した場合, その計数値は正規分布するものとする. このバラツキの程度をあらかじめ標準偏差を用いて, 計数の変動値に機器の変動値を加えた値(元素酸化物の絶対値に換算)そのものを誤差として各元素(酸化物)の含有量と対比した(第4図). 各元素の結果は以下の通りである.



第3図b 表面処理を行ったペレット試料(玄武岩, OB-1)の各元素にみられる計数の経年変化

SiO₂は含有量44%のものに対しその絶対誤差は0.03%, 同75%のもので0.04%である. この結果, SiO₂の定量値は小数点下2桁目に3-4の誤差を生じているので小数点下1桁の表示が適当であろう.

TiO₂は含有量0.6%に対し0.003%, 同じく2.2%に対し0.005%で小数点下2桁の表示が可能である.

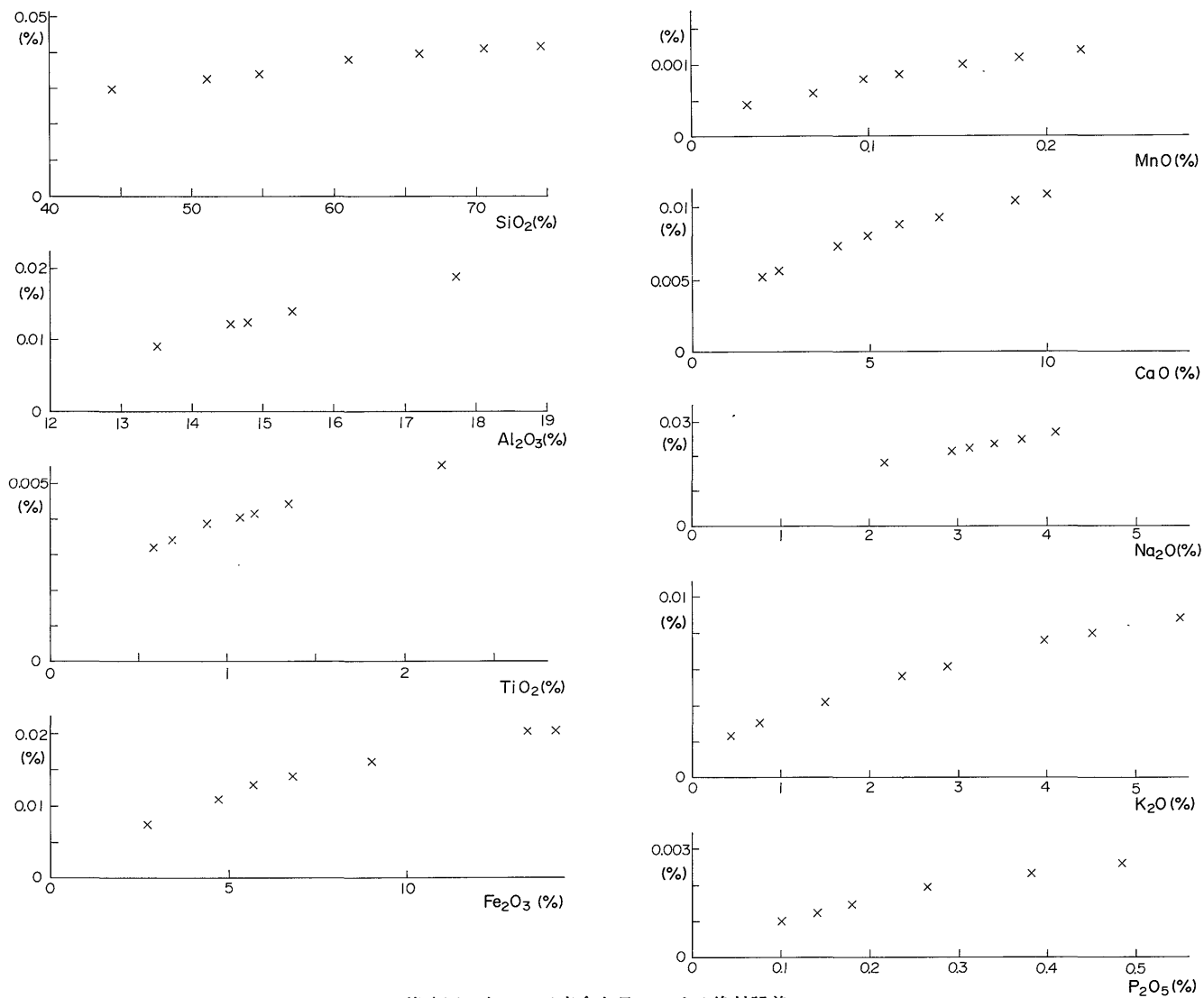
Al₂O₃についてみると, 含有量13.5%で0.009%, 同17.5%で0.019%で小数点下1桁(または2桁)の表示が可能である.

Fe₂O₃(全鉄)は含有量2.5%に対し0.007%, 同じく14.0%のもので0.02%で小数点下1桁(または下2桁)の表示ができる.

MnOは含有量0.030%のものに対し0.0005%, 同0.200%のものに対し0.0012%であって小数点下2桁(または下3桁)の表示が可能である.

CaOは含有量2.0%のとき0.006%, 同10.0%のもので0.011%で小数点下2桁の表示となる.

Na₂Oについては含有量2.0%のもので0.02%, 4.0%



第4図 各々の元素含有量における絶対誤差

第3表 試作した標準花崗岩試料(TG-007, TG-008)の定量結果

	TG-007				TG-008				
	A	B	C	D	A	B	C	D	E
SiO ₂ %	71.71	71.47	71.78		74.17	74.32	74.46		74.36
TiO ₂	0.30	0.31	0.30	0.32	0.13	0.13	0.14	0.15	0.14
Al ₂ O ₃	14.61	14.67	14.65		13.90	13.87	13.71		13.73
Fe ₂ O ₃	0.81	0.68			0.62	0.44	0.45		0.46
FeO	1.68	1.93			0.95	1.14	1.16		1.08
MnO	0.053	0.055	0.05	0.05	0.031	0.030	0.03	0.03	0.03
MgO	0.49	0.49	0.49		0.16	0.16	0.16		0.39
CaO	2.46	2.46	2.35	2.50	1.88	1.80	1.77	1.90	1.64
Na ₂ O	3.41	3.53	3.60		3.23	3.34	3.37		3.38
K ₂ O	3.60	3.56	3.67		4.31	4.32	4.28		4.41
P ₂ O ₅	0.10	0.10	0.08		0.03	0.03	0.03		0.03
H ₂ O+	0.63				0.42				0.61
H ₂ O-	0.13				0.08		0.06		0.04
Ig. L		0.77				0.54			
Total Fe as Fe ₂ O ₃	2.68	2.82	2.70	2.58	1.68	1.71	1.74	1.73	1.66

A: 湿式分析, B: 当研究, C: けい光X線分析(融解法), D: 光量子放射化分析, E: 湿式分析 TG-007(茨城県真壁町寺西石材工場産), TG-008(茨城県笠間市高田石材岩倉工場産) FeO 定量はいずれも容量法

で0.03%で下1桁(または2桁)で全元素のなかで最も悪い結果を示す。

K₂Oは含有量0.40%のもので0.002%であり, 同5.5%のもので0.009%で小数点下2桁表示が可能である。

P₂O₅をみると, 含有量0.10%のとき0.001%, 同じく0.50%のもので0.003%であり小数点下2桁の表示が可能である。

MgOについては, 一部検討課題が残っているため特に記載しなかったが, 他元素とほぼ同水準にある。

これらを取りまとめると, MnOは小数点下3桁表示, TiO₂, Fe₂O₃(全鉄), MgO, CaO, (Na₂O), K₂O, P₂O₅の7元素は小数点下2桁, SiO₂, Al₂O₃は小数点下1桁の表示が可能である。これは計数値の分散の度合を1標準偏差(1σ)で計算したが, これを2標準偏差(2σ)としても桁表示はこのままで適用できる。

3.6 機器分析用岩石試料の定量結果

本実験のため, 機器分析用に製作した4個の岩石試料のうち花崗岩2個の定量結果(第3表)を示す。火山岩2個については対比資料が不十分なためと, 明らかに補正を必要とする部分が一部にあるので, これについては稿を改めて述べる。

花崗岩2個の結果をみる限り, これら試料は補正の必要が全くない。

火山岩2個のSiO₂含有量はおよそ44.1%および57.0

%の岩石であり, SiO₂, Al₂O₃以外の他の元素は花崗岩で得られた結果と類似の精度を示した。しかし, SiO₂含有量が44.1%の岩石において, SiO₂含有量が他方法との比較で0.3%, Al₂O₃で0.3%程度の違いがみられる。このことは最少限の補正を行う必要があることを意味している。

4. まとめ

1. 粉碎混合を行う未知試料は, 検量線に用いる岩石標準試料の粉体に類似の粒度分布にする必要がある。
2. 標準ペレット試料は未知ペレット試料作成と同一の粉碎混合方法を用い, 同時期に作成すべきである。
3. 加圧成型法による定量分析では, 粉体の管理, ペレット試料作成に最大限の注意を必要とする。しかし, 粉碎混合の容器材質を考慮すれば, ルビジウム, ストロニウム, ジルコニウムなどの微量元素まで同一ペレット試料で定量が可能である。加圧成型法のペレット試料作成にはかなりの手間, 時間を必要とするので, 主元素, 微量元素の定量分析を別々に行うことは得策ではない。同一ペレットで主・微量元素まで定量を行う場合のペレット試料の作成は, ジルコニウムのKaとKβ線のエネルギーを考慮すると, 岩石試料とバインダーの等量の粉碎混合では, 粉碎混合試料3g, アルミニウムリング高さ5mm(直径35mmの場合)が適当であろう。

4. ペレット試料は測定面の処理を行わないと、軽元素のけい光X線強度に大きな経時変化を起す。

5. Fe-P までの原子番号元素の定量は、Si-Na の軽原子番号元素と比較して諸種効果の影響が少なく、適当な範囲の岩石標準試料があれば2次回帰法で求めた検量線で良好な精度をうる事が可能である。

6. 定量分析を行う未知試料は、組成差の近い標準試料を多用し最低限の補正を施すのが最良と考えられる。

文 献

後藤隼次・大野正一(1981) 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—粉末加圧成型法による粉体試料の粒度及びコンタミネーション—. 地調月報, vol. 32, p. 213-226.

服部 仁・柴田 賢(1969) 蛍光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量. 地調月報, vol. 20, p. 51-76.

——— (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試料調製法. 地調月報, vol. 22, p. 103-116.

岩本 勇(1980) けい光X線によるセメント調合原料のオンライン分析. 島津科学器械ニュー

ス, vol. 21, no. 3, p. 16-20.

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.

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.

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.

——— (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: 1985年2月14日; 受理: 1985年4月2日)