

湾曲結晶による 蛍光X線分析装置

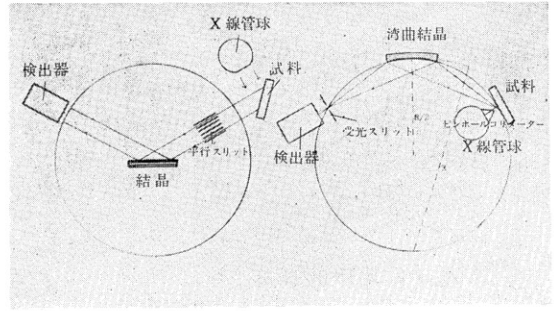
すでに地質ニュース No.41 「鉱物とX線」という標
題の中で 自動記録蛍光X線分析装置について その概
要が説明されている。ここで説明する装置は湾曲結晶
を使用した点が異なっているだけであるから 蛍光X線
分析の一般原理は省略して 本装置の特長や使用例につ
いて説明しよう。

写真1はトランスその他を入れたX線発生装置と そ
の上にこの装置の心臓部であるゴニオメーター部をのせ
た部分である。このほかに自動記録装置と波高分析器
とがあつて 本装置を構成している。

蛍光X線が湾曲結晶によって集中される

この装置の最大の特長は湾曲結晶を使用しているので
少量の試料の分析が可能なことである。粉末試料では
1mg 以下の量でも主成分を知ることができるし 研磨
面上の微小鉱物の分析も可能となる。

第1図には 平らな結晶を使った場合(A)と湾曲結
晶を使った場合(B)の光学系の略図が示されているが
Bの場合 試料から出た蛍光X線は焦点を結んでいる



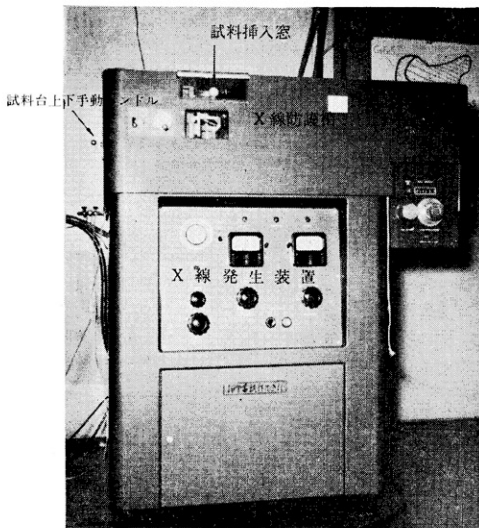
第1図 光学系略図

このためには湾曲結晶の格子網面の半径をRとすると
さらにその内側は半径 R/2 の円周に削られており 試
料 湾曲結晶および受光スリットが R/2の半径を持つ円
(焦点円)の円周上にセットされねばならない。この装
置にはR=50cmの LiF 板を使用している。

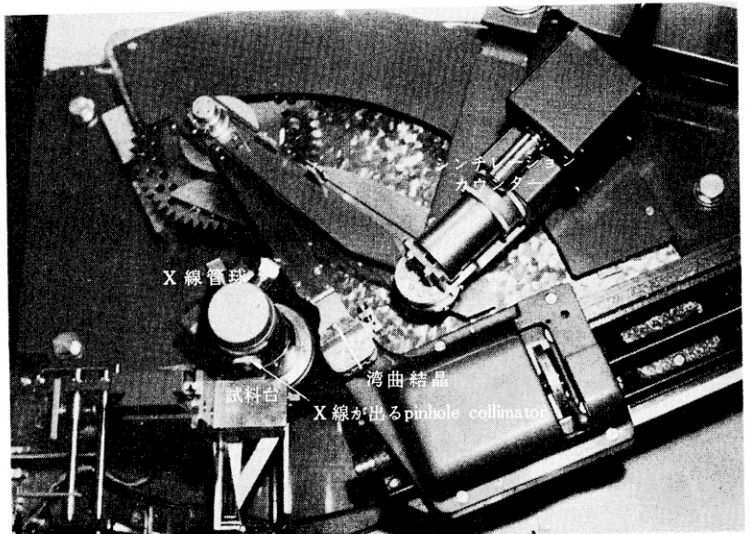
ゴニオメーターは結晶板が直線送りである

心臓部であるゴニオメーターの実物は 写真2のよう
になっている。これは普通の蛍光X線分析装置や 自
記X線回折装置のゴニオメーターとは 全く異なった形
をしていることがわかる。これは既に述べたように焦
点円を一定にするためであり このためには2種類のゴ
ニオメーターが考えられる。

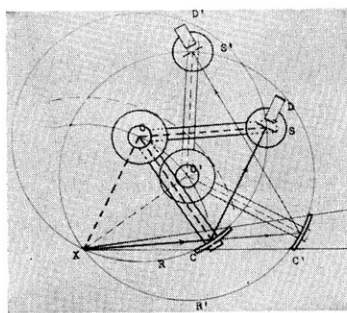
その一つは焦点円の中心を固定して そのまわりを検
出器を結晶の倍の速度で動かす「倍角送り」と もう一
つは第2図のような「結晶直線送り」で 写真2のよう
にこの装置では「結晶直線送り」が用いられている。
そのために結晶の運動が そのままX線の波長に比例す



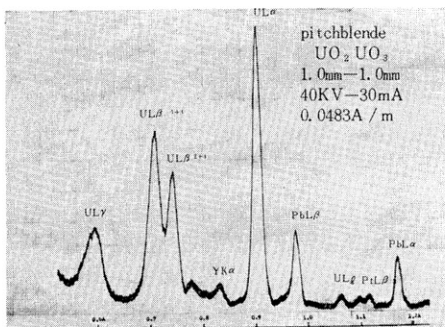
写真① 蛍光X線分析装置



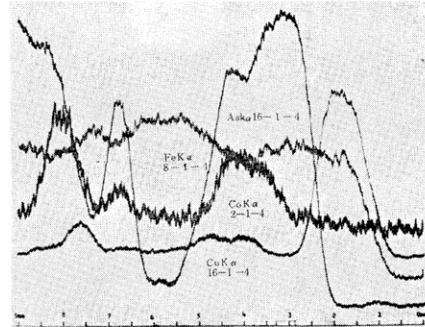
写真② ゴニオメーターの一部



第2図 結晶直接送りのゴニオメーター光学系 X・X線源 C・結晶 S・受光スリット O・焦点円の中心 R・焦点円 D・検出器 註・ダッシュがついたのが高角度



第3図 ピッチブレンドの研磨面の分析チャート



第4図 山口県金ヶ峰鉱山産鉱石の研磨面の鉛・銅・鉄およびコバルトの分布を示すチャート

るから (この関係は $l = \frac{R}{2d} \times \lambda$, l : 結晶と試料との距離 R : 50cm $2d$: 4.0276Å, λ : X線の波長) X線の波長直読のめもりがつけられ (写真3) また管球の近くに1つのシャヘイ板をつけることによって X線が直接検出器に入ることが防がれるので 短波長のX線の検出が可能である。本装置では0.422Åまで短波長側で分析可能である。

蛍光X線が通る通路の長さに変化がある

ゴニオメーターの特性上 第2図からわかるように 蛍光X線の波長が長いと l が長く 波長が短いと l が短くなる。このことは空気中での吸収が多い軽い元素が長波長であるので ますます弱められる結果になる。実際には この装置で分析できる範囲は 22番チタンから 92番ウランまでである。

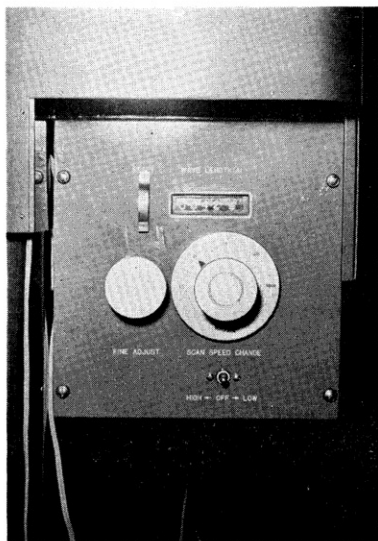
研磨面上で径1mmの範囲にX線を照射して分析した場合に ウラン (UL α) で0.2%くらい 鉄 (FeK α) 0.2% 亜鉛 (ZnK α) 0.03%くらいが 検出可能な最低の量

である。

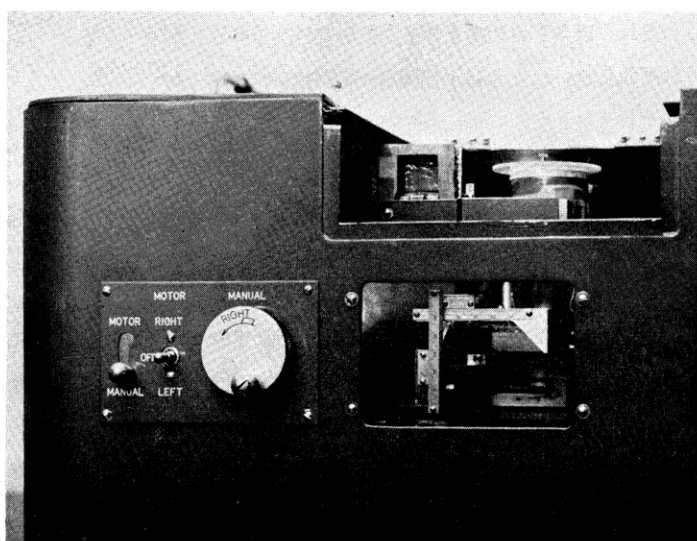
研磨面上の元素の分析が連続的に行える

試料が水平方向に自動的に送られるので 1つの元素について 鉱物中の分布状態を連続的に知ることができる。このことは 天然に産出する鉱石鉱物が固溶体をなす場合に その成分変化を連続的に知ることができることを意味しており この装置の1つの重要な特長といえる。

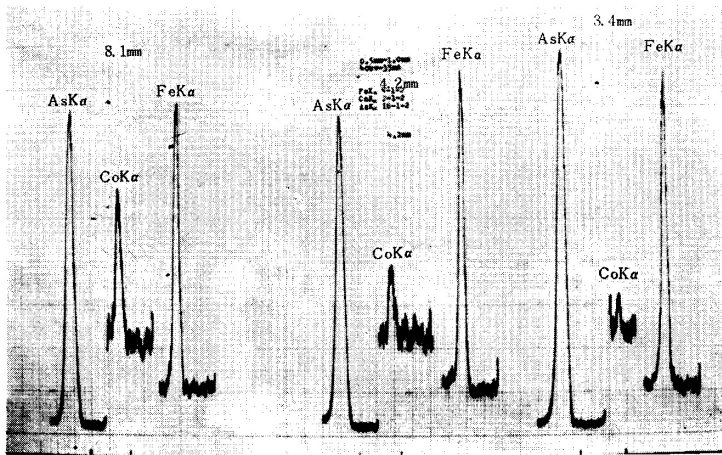
以上がこの装置の特長であるが 目的の鉱物がはたしてX線に照射されているかどうかは 試料箱をメカニカルステージにセットして顕微鏡で観察し その時の上下左右の読みと 写真4の試料箱載物台の上下 左右の読みとによって完全にセットされる。また現在では X線の照射面積は 径 1.0・0.5・0.3mm の3種類用意されており 目的によって簡単に取り替えられる。なお使用X線管球は Machlett 社製 OEG-50で 対陰極は白金である。



写真③ ゴニオメーターの波長読みの部分



写真④ 試料台を水平方向に動かす部分 (手動およびモーター送り) 中に試料台の上下左右の位置を讀む微動めもりが見える



(第5図)

第5図は
第4図の右から3.4mm 4.2mm 8.1mmの位置の分析

註 0.5mm—1.0mm
40kv—35mA
FeKα 4—1—2
CoKα 2—1—2
AsKα 16—1—2

実 例

第3図はカナダの先カムプリア系の地層の鉱脈型鉱床から産出したピッチブレンドの研磨片を 1.2A° から 0.5A° 近くまで走査した例で ウラン 鉛 イットリウムが検出されている。

第4図は山口県金ヶ峠鉱山産の含コバルト鉱石の一部を 砒素 鉄 銅およびコバルトについて 連続的に走査させた例で コバルトは砒素が多い部分に濃集していることがわかる。この鉱石は硫砒鉄鉱 黄銅鉱 磁硫鉄鉱からできており コバルトはおもに硫砒鉄鉱の部分に含まれていることがわかる。

第5図は 第4図の 3.4mm・4.2mm・8.1mmの位置で鉄・コバルト・砒素を検出したチャートで それぞれの位置で それぞれの元素の量が異なっていることを示している。ただどの元素の量もそれぞれのX線強度に比例すると考えられるが その部分の硫砒鉄鉱中のコバルトの量は 砒素との比率を考えて標準資料から計算しなければならない。これは 研磨面が径 0.5mm の範囲内で それぞれ完全には同一条件ではなく 研磨の際の穴やほかの鉱物が入るために 同じ条件の硫砒鉄鉱を分析していないためである。なお 第4図の4元素の分析は約1時間で行われた。

このようにこの装置は 今まで普通に行われていた微化学試験よりも 微小鉱物に対し分析が機械的に行われるため 個人誤差もなく 時間も短く また半定量もできる。したがって反射顕微鏡下の鉱石鉱物の同定には

一つの有力な手段となろう。

しかしながら 径数10ミクロン以下の鉱物に対してはほとんど無効であり また現在の空気中で行う分析では軽元素 とくに鉱石鉱物に多い硫化鉱物中の硫黄の分析が全く不可能である点は 大きな欠点といえよう。

なお蛍光X線分析 (湾曲結晶によるものを含めて) の文献としては つぎのものを参照されたい。

(鉱床部 核原料資源課)

- * Birks, L.S., and Brooks, E.J. (1953)
Uniform Plastic bending of crystals for focusing X-ray radiation. Rev. sci. Instr., 24, 992
- * Birks, L.S., Brooks, E.J., and Friedman (1953)
Fluorescent X-ray spectroscopy, Anal. Chemistry, 25, 692-697
- * Birks, L.S. and Brooks, E.J. (1955)
Applications of curved-crystal X-ray spectrometers. Anal. Chemistry, 27, 437-440
- * Adler, I. and Axelrod, J.M. (1956)
The curved-crystal X-ray spectrometer, a mineralogical tool. Am. Min., 41 524-527
- * Adler, I. and Axelrod, J.M. (1957)
Reflecting curved-crystal X-ray spectrograph — a device for the analysis of small mineral samples. Econ. Geol., 52, 694-701
- * 原田華平・針谷宥・永井忠雄 (1957)
X線蛍光分析法 鉱物学雑誌 V. 3 338~357