

高シリカ岩、高アルミナ岩を対象とした蛍光 X 線分析

高木 哲一・宮腰 久美子¹

X-ray fluorescence analysis for high-SiO₂ and high-Al₂O₃ rocks.
by Tetsuichi Takagi and Kumiko Miyakoshi

1. はじめに

ガラス、セメント等の原料として必須な珪石・珪砂は、一般に SiO₂ (シリカ) が 80 wt.% を超える組成を持ち、シリカ含有量の増加に従って用途や単価が大きく変化する。そのため、珪石・珪砂資源の評価にはシリカの正確な定量分析が重要である。一方、陶磁器、タイル、耐火物の原料として重要なカオリン質岩やろう石は、一般に Al₂O₃ (アルミナ) が 20 wt.% を超える組成を持ち、アルミナ含有量が高いほど耐火度が高い。また、少量のチタンや鉄が製品の着色の原因となる。そのため、カオリン質岩やろう石の評価にはアルミナおよび他の金属元素の正確な定量分析が重要である。

蛍光 X 線法によってこれらの試料の定量分析を行う場合、従来の地質調査総合センター地球化学標準試料を用いて作成した検量線 (例えば、Morita et al., 2016) では組成範囲を十分にカバーできず、外挿による分析値とならざるを得なかった。高純度の試薬を標準物質として用いる方法もあるが、一般にシリカやアルミナは極めて微細な粉末で供されるため、分析試料作成時に、静電気による飛散、メノウ乳鉢表面への選択的付着などの問題を生じることがある。そこで、本資料では、地質調査総合センター地球化学標準試料に加えて日本セラミックス協会が発行する認証標準物質およびブラジル産高純度石英を使用し、高シリカ岩と高アルミナ岩を対象とした検量線を作成したので、その結果を報告する。

2. 設定条件

蛍光 X 線分析の設定条件は以下の通りである。

¹ 地圏資源環境研究部門

表1 蛍光 X 線分析の設定条件

項目	条件	付記
装置	リガク ZSX Primus III+	波長分散型、オートサンプラー付き
管球	Rh 管球	斜め上方照射式
電流・電圧	50 kV, 50 mA	全測定で同じ条件
試料室	真空、試料回転	
試料マスク	アルミ製、口径 20 mm	
分析試料	ガラスビード (径 3 cm)	ビードサンプラーにて、1150°Cで溶融
融剤	Merck Spectromelt A10	臭化リチウムを剥離剤として添加
試料：融剤	1:10 (重量比)	

3. 高シリカ岩用検量線

3.1. 標準試料の概要

高シリカ岩用検量線の作成に使用した標準試料の化学組成（推奨値）は表2の通りである。

表2 高シリカ岩用標準試料の化学組成

試料名	石英粉 No.1 インド	けい石 No.2 瀬戸	けい石 No.3 宇久須	高純度石英 Lasca 2 級	JCh-1	JG-2	JG-1a
入手元	CSJ	CSJ	CSJ	Santa Rosa 社	GSJ	GSJ	GSJ
略称	HS-10	HS-11	HS-12	HS-1	HS-4	HS-8	HS-9
SiO ₂	>99.99	97.78	96.71	>99.99	97.81	76.83	72.30
TiO ₂	0.000	0.022	0.565	0.000	0.0316	0.044	0.25
Al ₂ O ₃	0.000	1.070	1.310	0.002	0.734	12.470	14.30
Fe ₂ O _{3t}	0.001	0.053	0.102	0.000	0.356	0.97	2.00
MnO	0.000	0.002	0.002	0.000	0.0173	0.016	0.057
MgO	0.000	0.023	0.005	0.000	0.0754	0.037	0.69
CaO	0.000	0.029	0.016	0.000	0.0449	0.70	2.13
Na ₂ O	0.000	0.060	0.029	0.000	0.0305	3.54	3.39
K ₂ O	0.000	0.710	0.130	0.000	0.221	4.71	3.96
P ₂ O ₅	-	-	-	-	0.0167	0.002	0.083
LOI	-	0.13	0.97	-	0.56	0.39	0.57
Total	100.00	99.88	99.84	100.00	99.90	99.71	99.72

CSJ：日本セラミックス協会 (<http://www.ceramic.or.jp/csj/standard/hyoujunbusshitsu.html>)

ブラジル・Santa Rosa 社 (<http://www.mineracaosantarosa.com.br/eng/zeta.htm>)

GSJ：地質調査総合センター地球化学標準試料

これら標準試料に加えて、SiO₂含有量の変化幅をなるべく等間隔にするために、標準試料同士を一定の割合で混合したものを5つ作成し、検量線作成時に標準試料として加えた。それらの組成を表3に示す。

表3 高シリカ岩用標準試料（混合試料）の化学組成

試料名	Lasca : JCh-1 (2:1)	Lasca : JCh-1 (1:2)	JCh-1 : JG-2 (2:1)	JCh-1 : JG-2 (1:1)	JCh-1 : JG-2 (1:2)
略称	HS-2	HS-3	HS-5	HS-6	HS-7
SiO ₂	99.27	98.54	90.82	87.32	83.82
TiO ₂	0.011	0.021	0.0357	0.038	0.040
Al ₂ O ₃	0.245	0.489	4.646	6.602	8.558
Fe ₂ O _{3t}	0.119	0.237	0.561	0.663	0.765
MnO	0.006	0.012	0.017	0.017	0.016
MgO	0.025	0.050	0.063	0.056	0.050
CaO	0.015	0.030	0.263	0.373	0.482
Na ₂ O	0.010	0.020	1.200	1.785	2.370
K ₂ O	0.074	0.147	1.717	2.466	3.214
P ₂ O ₅	0.006	0.011	0.012	0.009	0.007
Total	99.78	99.56	99.33	99.33	99.32

(2:1)などの表記は、各試料の混合割合を示す。

標準試料測定時の各種設定を表4に示す。リン(P)は、珪石・珪砂では一般に微量にしか含まれず、有効な定量分析を行うには3分以上の測定時間が必要であることから、本ルーチンでは測定元素から除外した。ピーク位置は定期的に調整することから、表からは省略した。

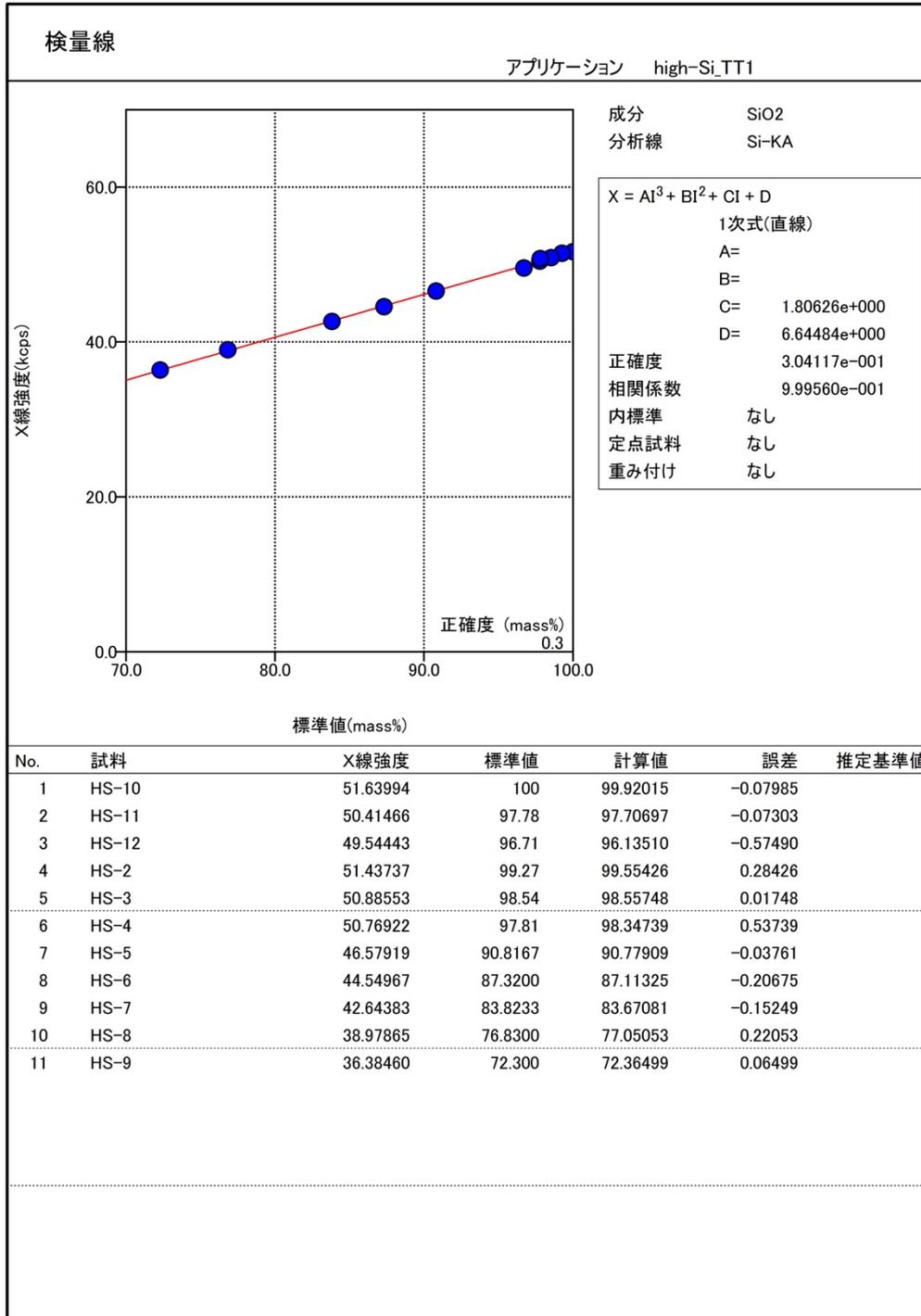
表4 標準試料測定時の各種設定

X線	スリット	分光結晶	検出器	PHA	測定時間 ピーク(秒)	BG1	BG2
Si-K α	S4	PET	PC	125-310	40	10	10
Ti-K α	S2	LiF1	SC	85-320	40	10	10
Al-K α	S4	PET	PC	120-305	60	10	10
Fe-K α	S2	LiF1	SC	85-330	20	10	10
Mn-K α	S2	LiF1	SC	100-315	20	10	10
Mg-K α	S4	RX25	PC	110-305	80	10	10
Ca-K α	S4	LiF1	PC	130-260	40	10	10
Na-K α	S4	RX25	PC	100-330	100	10	10
K-K α	S4	LiF1	PC	130-270	30	10	10

3.2. 検量線の作成

前項で記述した条件により、検量線を作成した。その結果を図1から図9に示す。

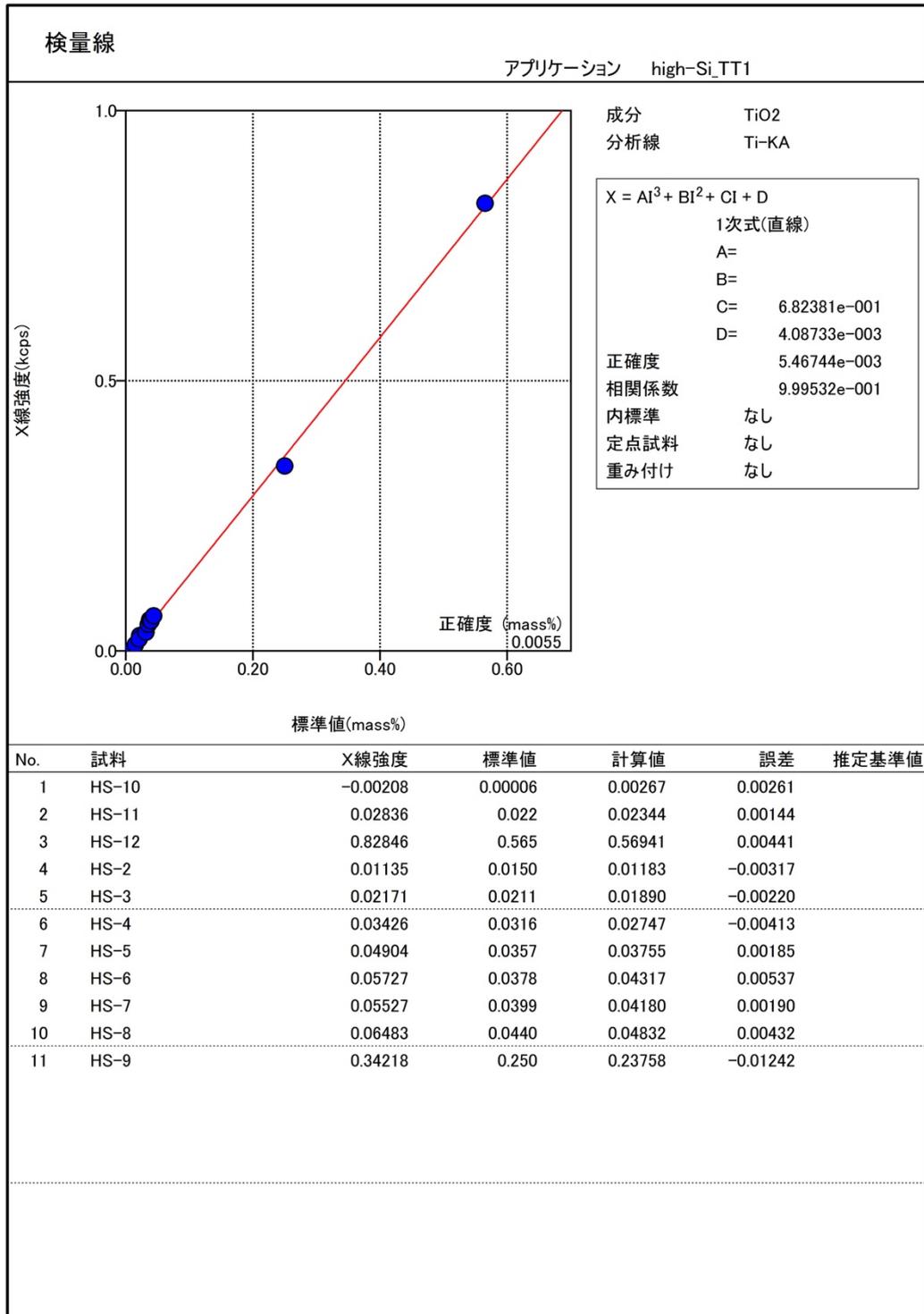
2019- 9-13 18:37



*:非選択試料

Rigaku

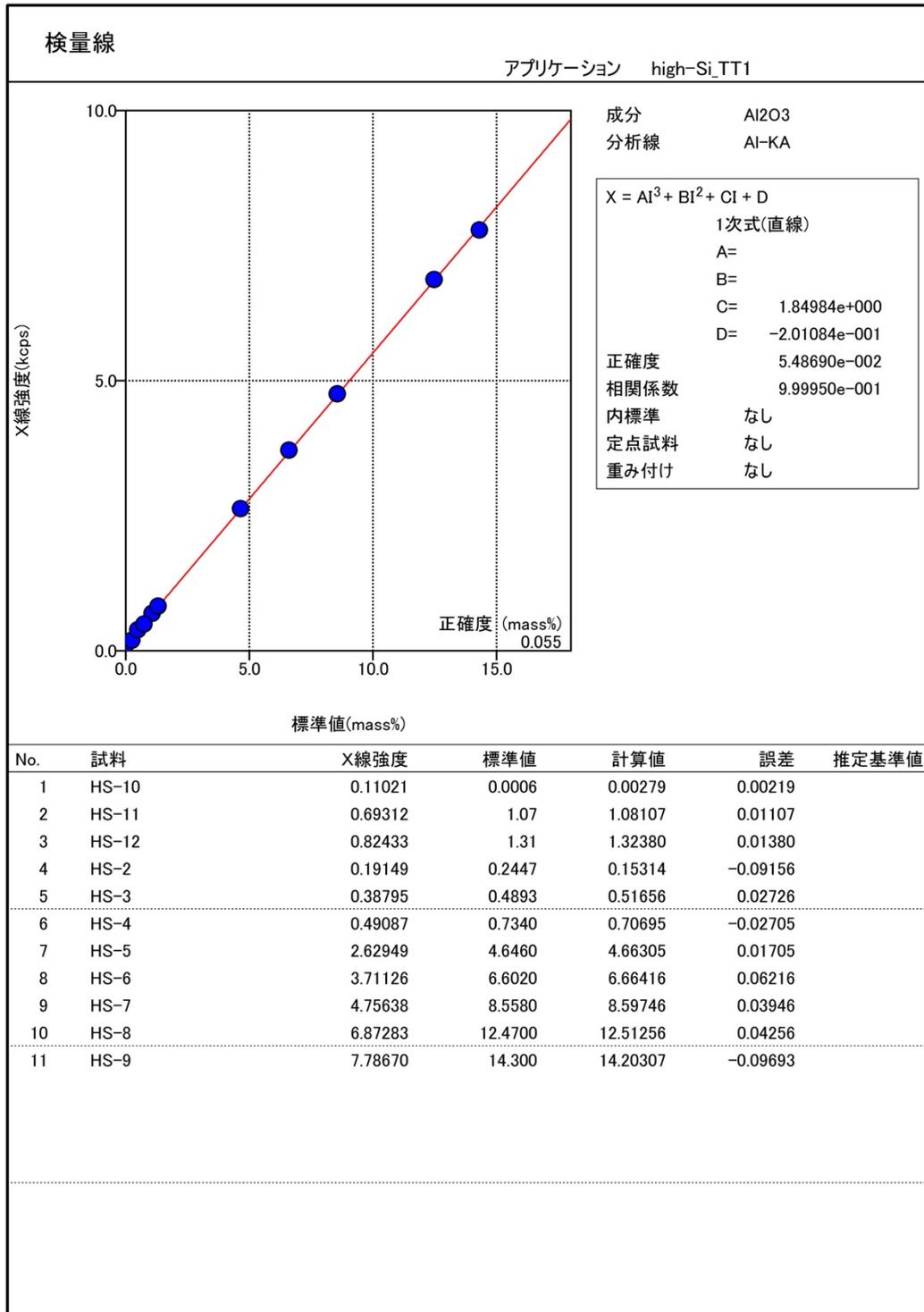
図1 高シリカ岩用検量線(SiO₂)



*:非選択試料

Rigaku

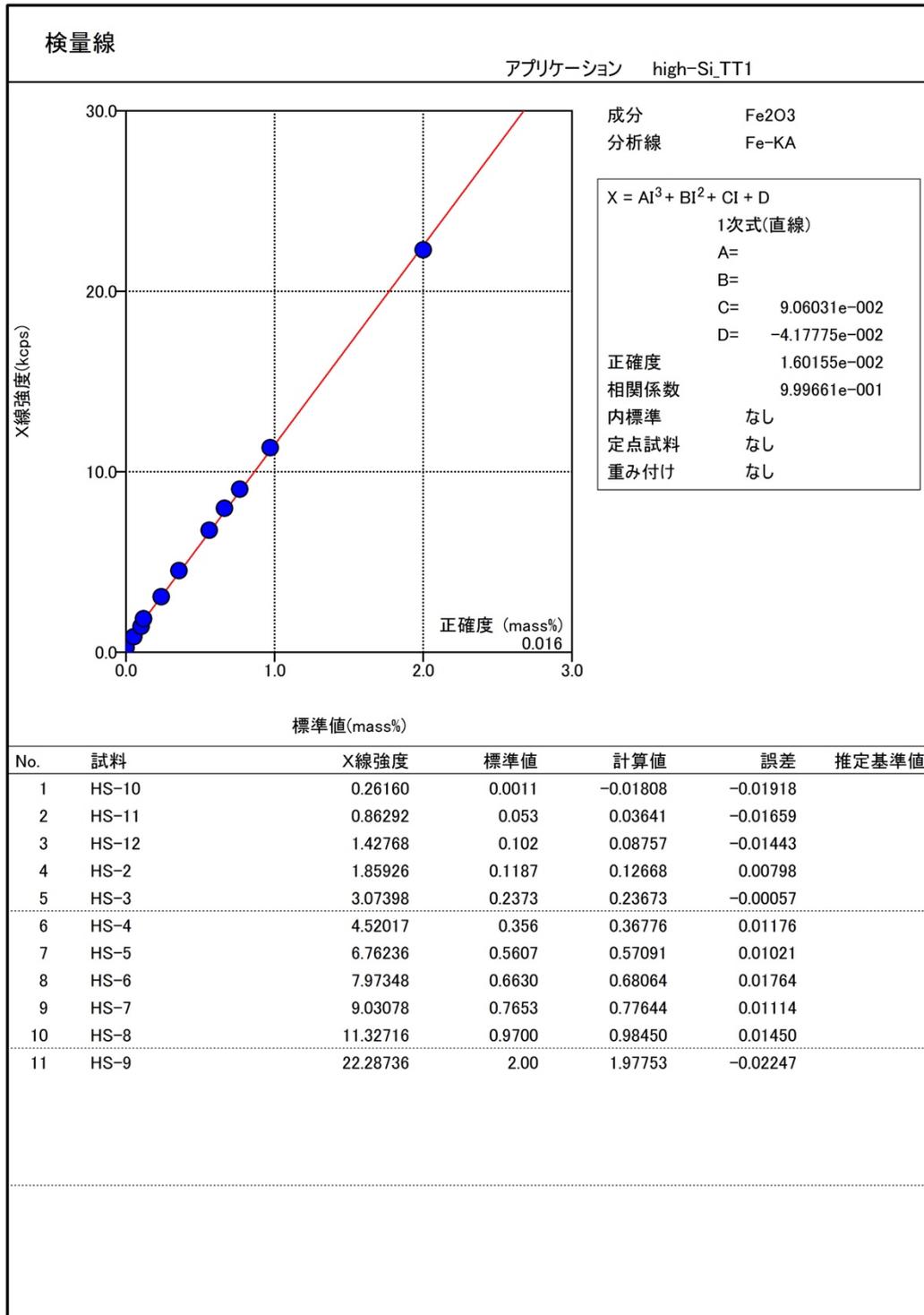
図2 高シリカ岩用検量線(TiO₂)



*:非選択試料

Rigaku

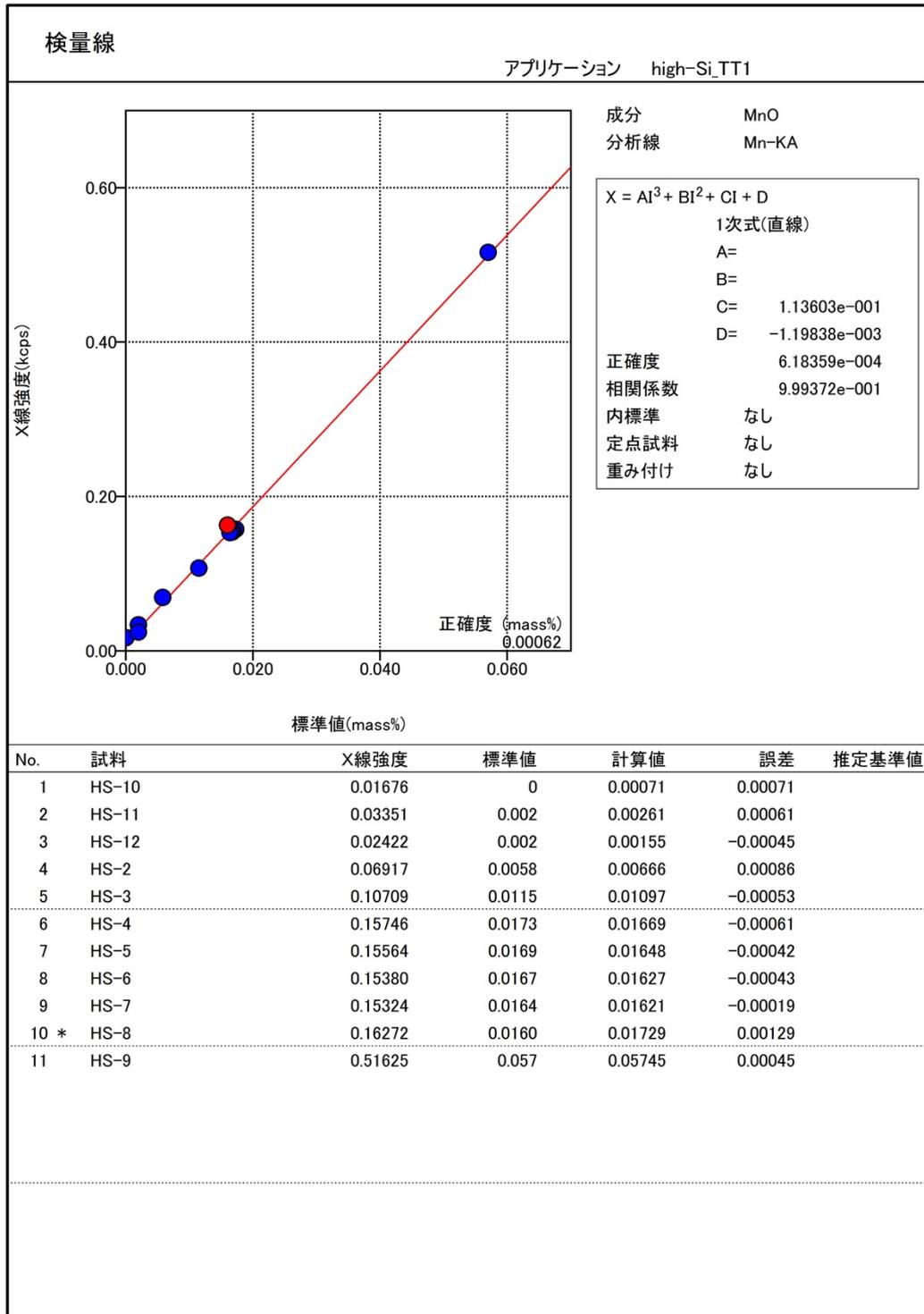
図3 高シリカ岩用検量線(Al₂O₃)



*非選択試料

Rigaku

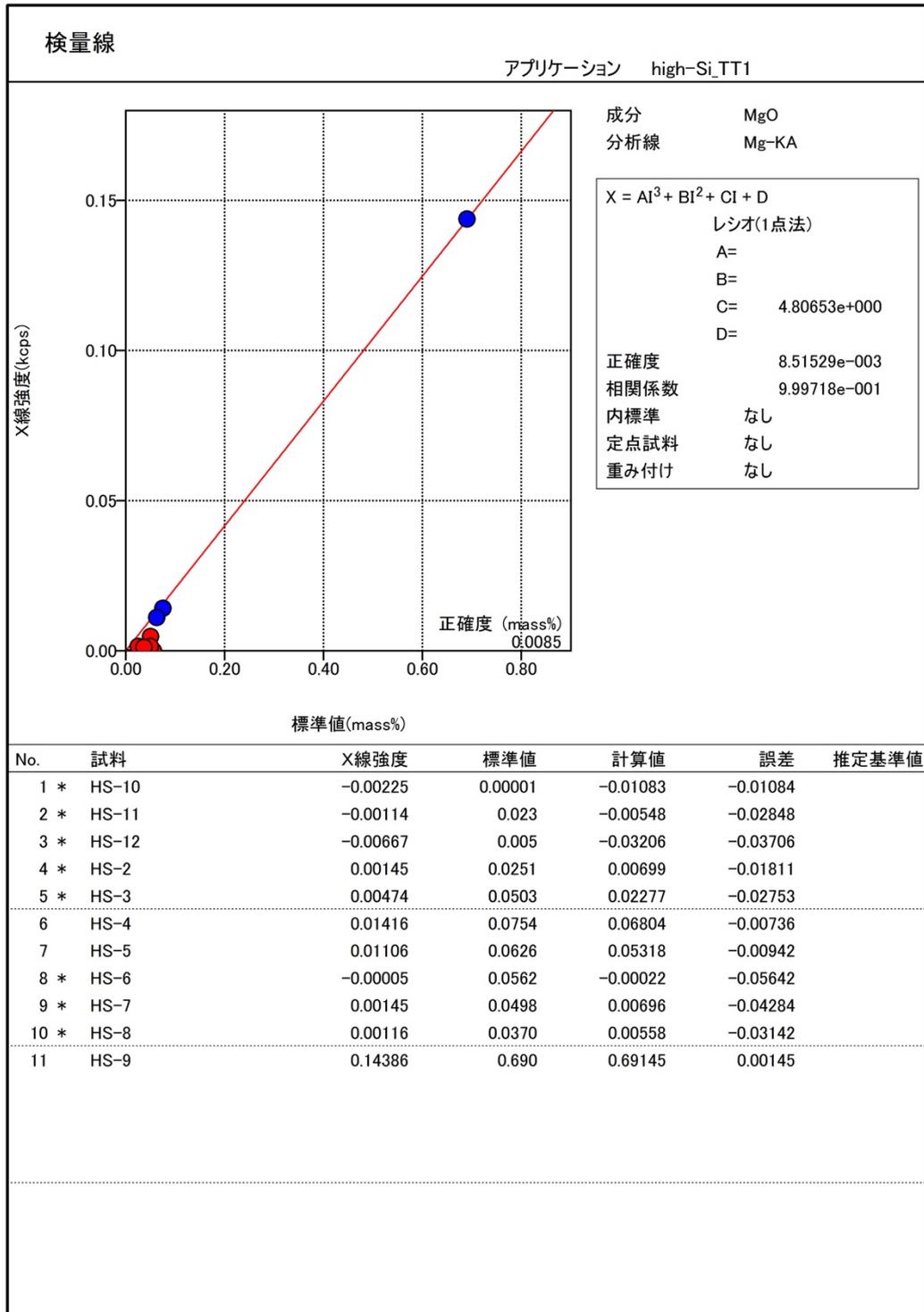
図4 高シリカ岩用検量線(Fe₂O₃)



*:非選択試料

Rigaku

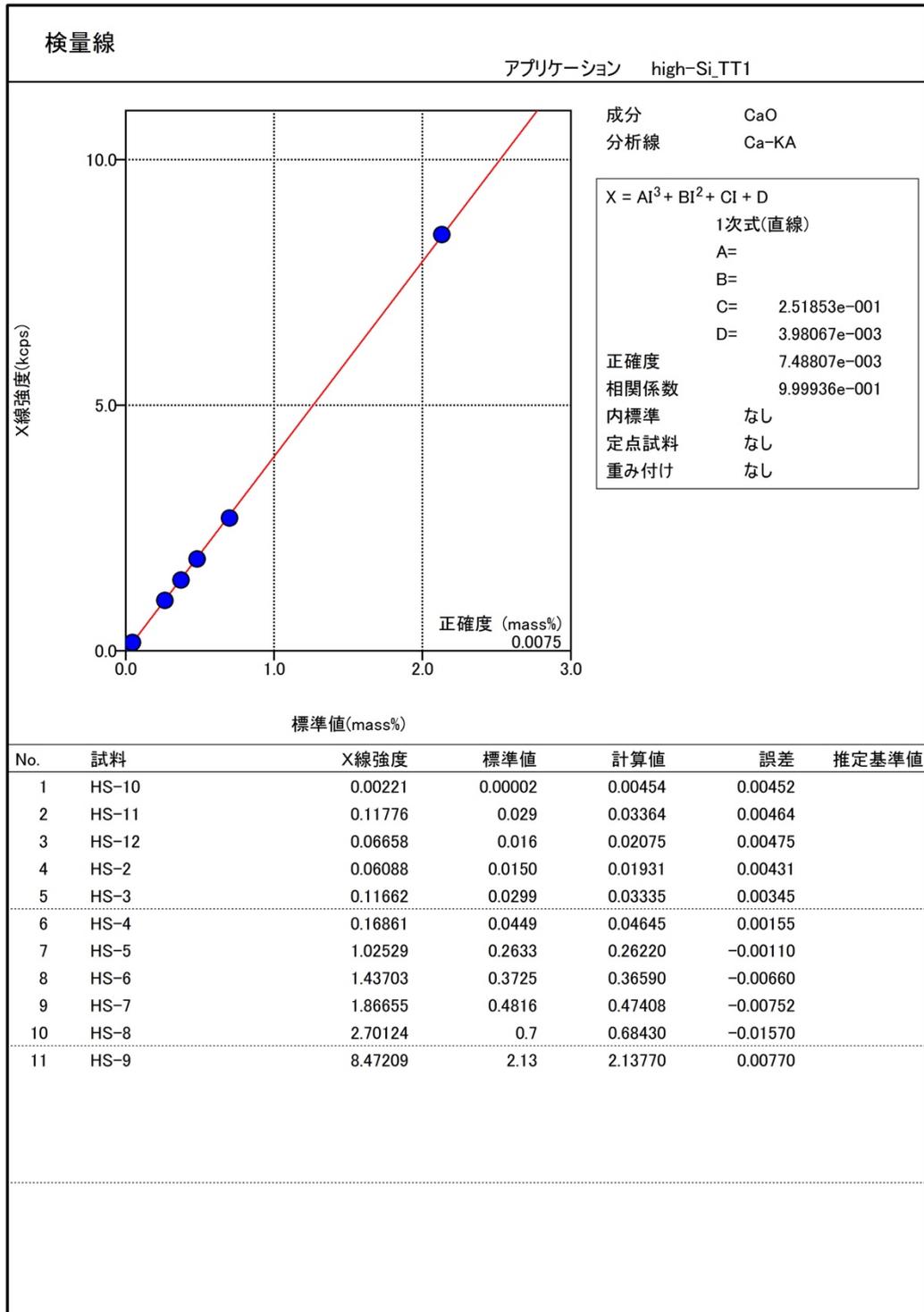
図5 高シリカ岩用検量線(MnO)



*:非選択試料

Rigaku

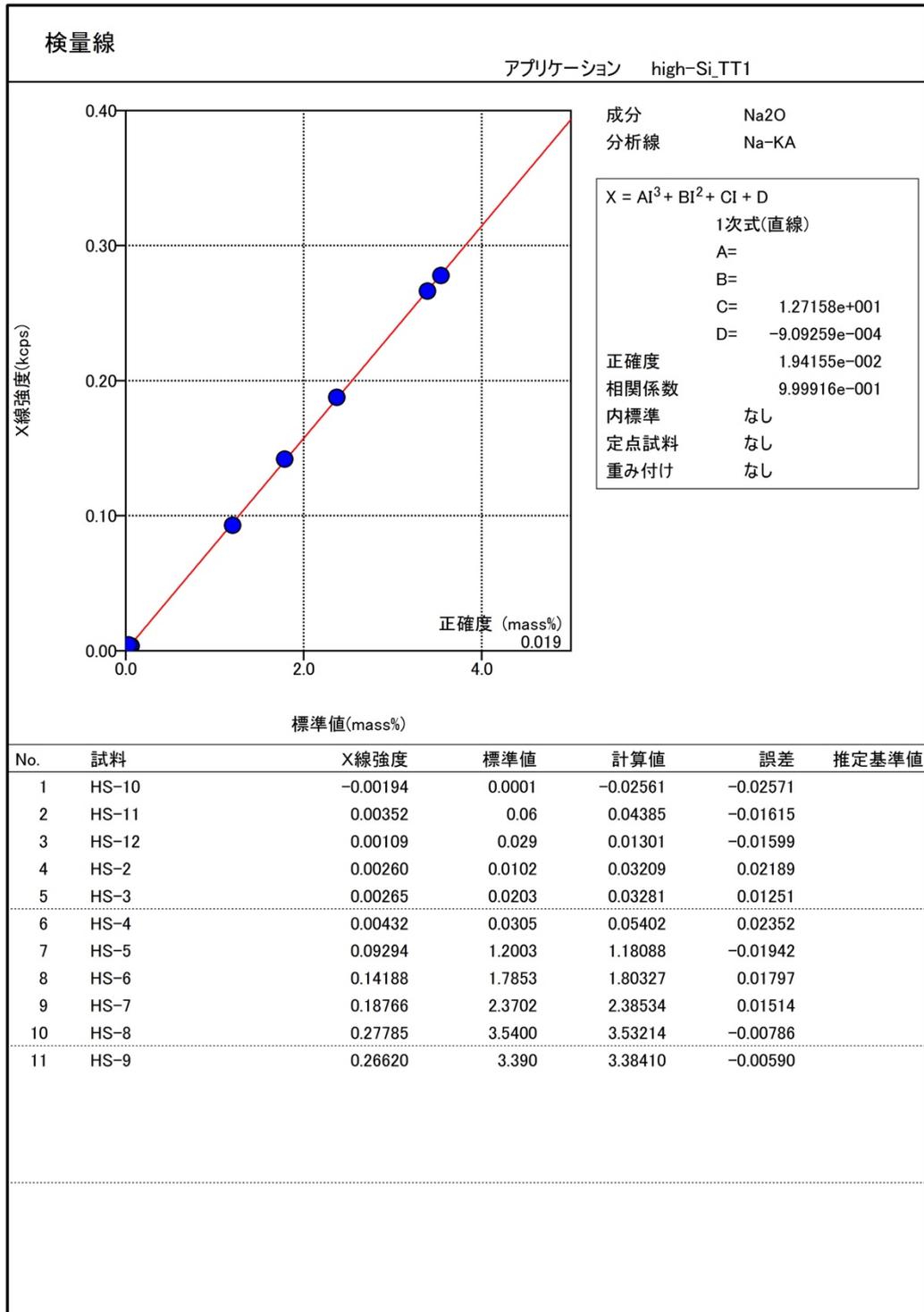
図6 高シリカ岩用検量線(MgO)



*:非選択試料

Rigaku

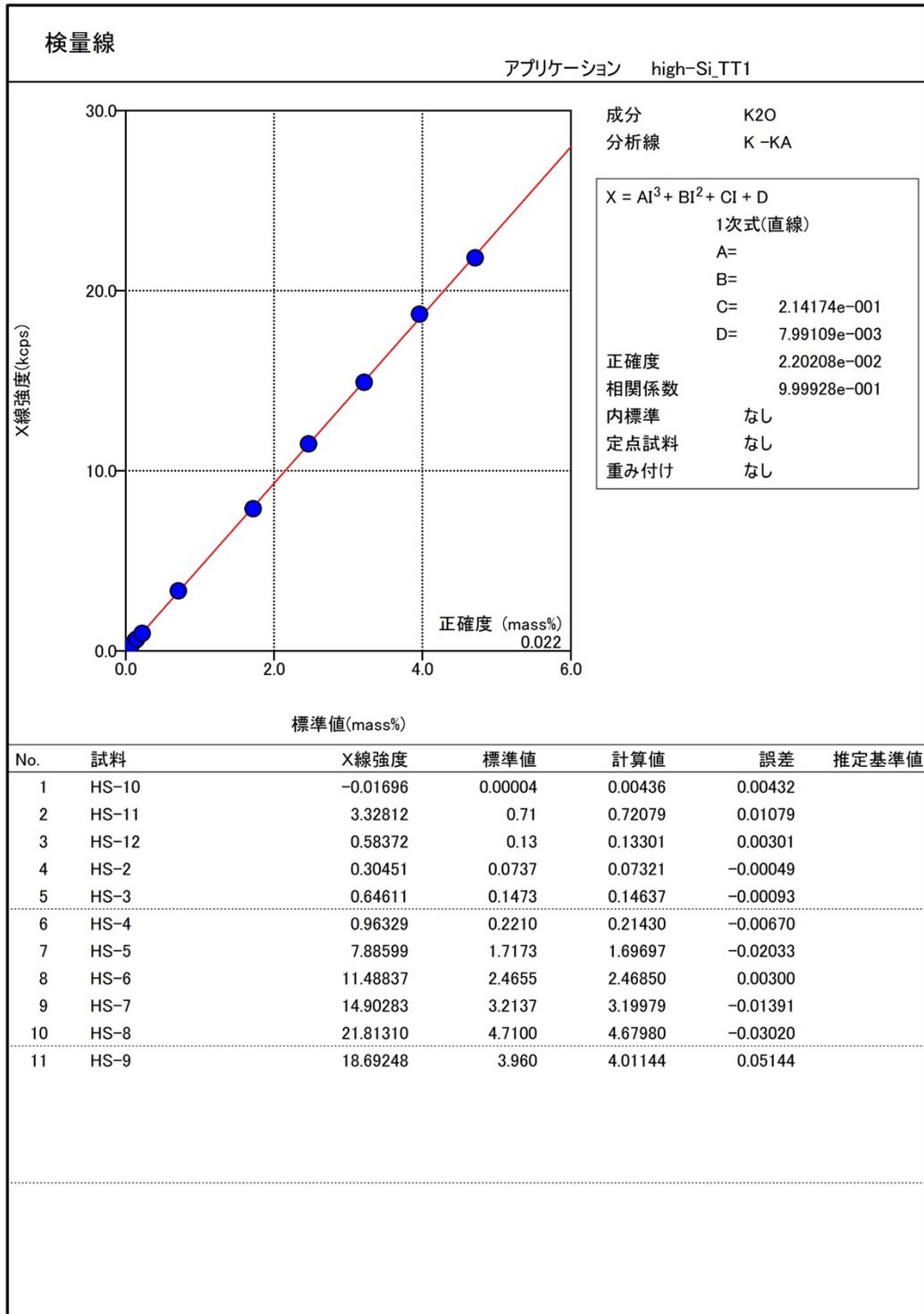
図7 高シリカ岩用検量線(CaO)



*:非選択試料

Rigaku

図8 高シリカ岩用検量線(Na₂O)



*:非選択試料

Rigaku

図9 高シリカ岩用検量線(K₂O)

3.4. 検量線作成の結果

検量線は、リガク製ソフトウェア ZSX ver. 6.54 を用いて計算・図示（図 1～9）した。分析対象を高シリカ岩に限定していることから、重み付けなどの処理を実施しなくても良好な直線性が得られており、重元素を高濃度で含まない限り、特に補正を行う必要はないと判断される。本報告で示した条件による 1 試料あたりの測定時間は約 11 分である。

SiO₂ は 73-100 wt.% が検量線の範囲であり、高シリカ岩を精度良く定量分析することが可能である。TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, Na₂O, K₂O も良い直線性が得られており、表 5 に示す検出限界以上の値であれば信頼できる定量分析が可能である。一方、MgO は、HS-9 の含有量 (0.69%) を検出限界以上とするように測定時間を調整したため、低濃度側の測定値で十分な直線性が得られなかった。そこで、比較的直線上に並ぶ HS-9, HS-4, HS-5 を用いた原点を通る仮の検量線を作成するに留めた。したがって、MgO の分析結果は、検出限界以上であっても半定量分析の値として扱う。MgO が多く含まれる高シリカ岩を精度良く分析したい場合は、通常岩石用の検量線を用いた分析を併用する必要がある。

表 6 高シリカ岩測定条件における検出限界（理学電機工業, 1982 の式による）

	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
検出限界 (wt.%)	0.18	0.11	0.06	0.06	0.63	0.08	0.93	0.06

今回の測定条件および作成した検量線を用いる高シリカ岩測定ルーチンの適用条件は以下の通りである。

- ・ SiO₂ が 73 wt.% 以上の岩石
- ・ Cr, Ni, Pb などの重元素を高濃度で含まないこと（目安として 10 ppm 以下）
- ・ Na₂O は、約 1.0 wt.% が検出限界
- ・ MgO は、約 0.7 wt.% が検出限界で、より高濃度の場合でも半定量分析となる。
- ・ SiO₂ が 99 wt.% を超える高純度珪石は、光学ガラス、半導体、ルツボなどの用途に重要であるが、蛍光 X 線分析の精度では適用性の厳密な評価が難しい。LA-ICPMS 法などと併用して組成を確認することが望ましい。

4. 高アルミナ岩用検量線

4.1. 標準試料の概要

高アルミナ岩用検量線の作成に使用した標準試料および化学組成（推奨値）は表 7 の通りである。

表7 高アルミナ岩用標準試料の化学組成

試料名	焼成ボーキサイト ギアナ	ムライト	シリマナイト 南アフリカ	カオリン ニュージーランド	蛙目粘土 日本	陶石 日本
入手元	CSJ	CSJ	CSJ	CSJ	CSJ	CSJ
略称	HAI-1	HAI-2	HAI-3	HAI-6	HAI-7	HAI-11
SiO ₂	5.55	28.11	35.90	49.77	47.88	79.32
TiO ₂	2.93	0.185	1.33	0.068	0.865	0.010
Al ₂ O ₃	89.49	70.18	55.94	35.64	35.37	14.15
Fe ₂ O _{3t}	1.51	0.598	0.585	0.283	1.357	0.340
MnO	0.007	0.004	0.007	-	0.006	0.003
MgO	0.006	0.190	0.451	0.004	0.251	0.049
CaO	0.012	0.059	0.427	0.004	0.216	0.033
Na ₂ O	-	0.197	0.273	0.032	0.083	0.121
K ₂ O	-	0.174	0.329	0.008	0.468	3.00
P ₂ O ₅	0.064	0.136	0.072	0.105	0.020	0.009
LOI	-	-	4.26	13.90	13.37	2.73
Total	99.57	99.83	99.57	99.81	99.89	99.77

略号は表2に同じ。

表7(続き) 高アルミナ岩用標準試料の化学組成

試料名	JF-2	JF-1	JA-1a	JR-1	JR-2	JG-2	JR-3
入手元	GSJ	GSJ	GSJ	GSJ	GSJ	GSJ	GSJ
略称	HAI-8	HAI-9	HAI-10	HAI-12	HAI-13	HAI-14	HAI-15
SiO ₂	65.3	66.69	63.66	75.45	75.69	76.83	72.76
TiO ₂	0.005	0.005	0.87	0.11	0.07	0.044	0.21
Al ₂ O ₃	18.52	18.08	15.40	12.83	12.72	12.47	11.90
Fe ₂ O _{3t}	0.06	0.08	7.17	0.89	0.77	0.97	4.72
MnO	0.001	0.001	0.157	0.099	0.112	0.016	0.083
MgO	0.004	0.006	1.55	0.12	0.04	0.037	0.050
CaO	0.09	0.93	5.74	0.67	0.5	0.7	0.093
Na ₂ O	2.39	3.37	3.90	4.02	3.99	3.54	4.69
K ₂ O	12.94	9.99	0.78	4.41	4.45	4.71	4.29
P ₂ O ₅	0.003	0.01	0.165	0.021	0.012	0.002	0.017
LOI	0.42	0.36	0.62	1.31	1.35	0.39	0.77
Total	99.31	99.16	99.93	98.62	98.35	99.32	99.58

これら標準試料に加えて、標準試料同士を一定の割合で混合したものを2つ作成し、検量線作成時に標準試料として加えた。それらの組成を表8に示す。

表8 高アルミナ岩用標準試料（混合試料）の化学組成

試料名	JG-2: ムライト (1:1)	JF-2: ムライト (1:1)
略称	HA1-4	HA1-5
SiO ₂	52.47	46.71
TiO ₂	0.11	0.10
Al ₂ O ₃	41.33	44.35
Fe ₂ O _{3t}	0.78	0.33
MnO	0.01	0.00
MgO	0.11	0.10
CaO	0.38	0.07
Na ₂ O	1.87	1.29
K ₂ O	2.44	6.56
P ₂ O ₅	0.07	0.07
Total	99.58	99.57

(1:1)などの表記は、各試料の混合割合を示す。

標準試料測定時の各種設定を表9に示す。ピーク位置は定期的に調整することから、表からは省略した。

表9 標準試料測定時の各種設定

X線	スリット	分光結晶	検出器	PHA	測定時間 ピーク(秒)	BG1	BG2
Si-K α	S4	PET	PC	125-310	20	10	10
Ti-K α	S2	LiF1	SC	85-320	60	10	10
Al-K α	S4	PET	PC	120-305	30	10	10
Fe-K α	S2	LiF1	SC	85-330	20	10	10
Mn-K α	S2	LiF1	SC	100-315	20	10	10
Mg-K α	S4	RX25	PC	100-400	120	10	10
Ca-K α	S4	LiF1	PC	120-270	40	10	10
Na-K α	S4	RX25	PC	120-310	100	10	10
K-K α	S4	LiF1	PC	130-280	30	10	10
P-K α	S4	Ge	PC	80-305	120	10	10

4.2. 検量線の作成

前項で記述した条件により、検量線を作成した。その結果を図 10 から図 19 に示す。

2019- 9-17 16:03

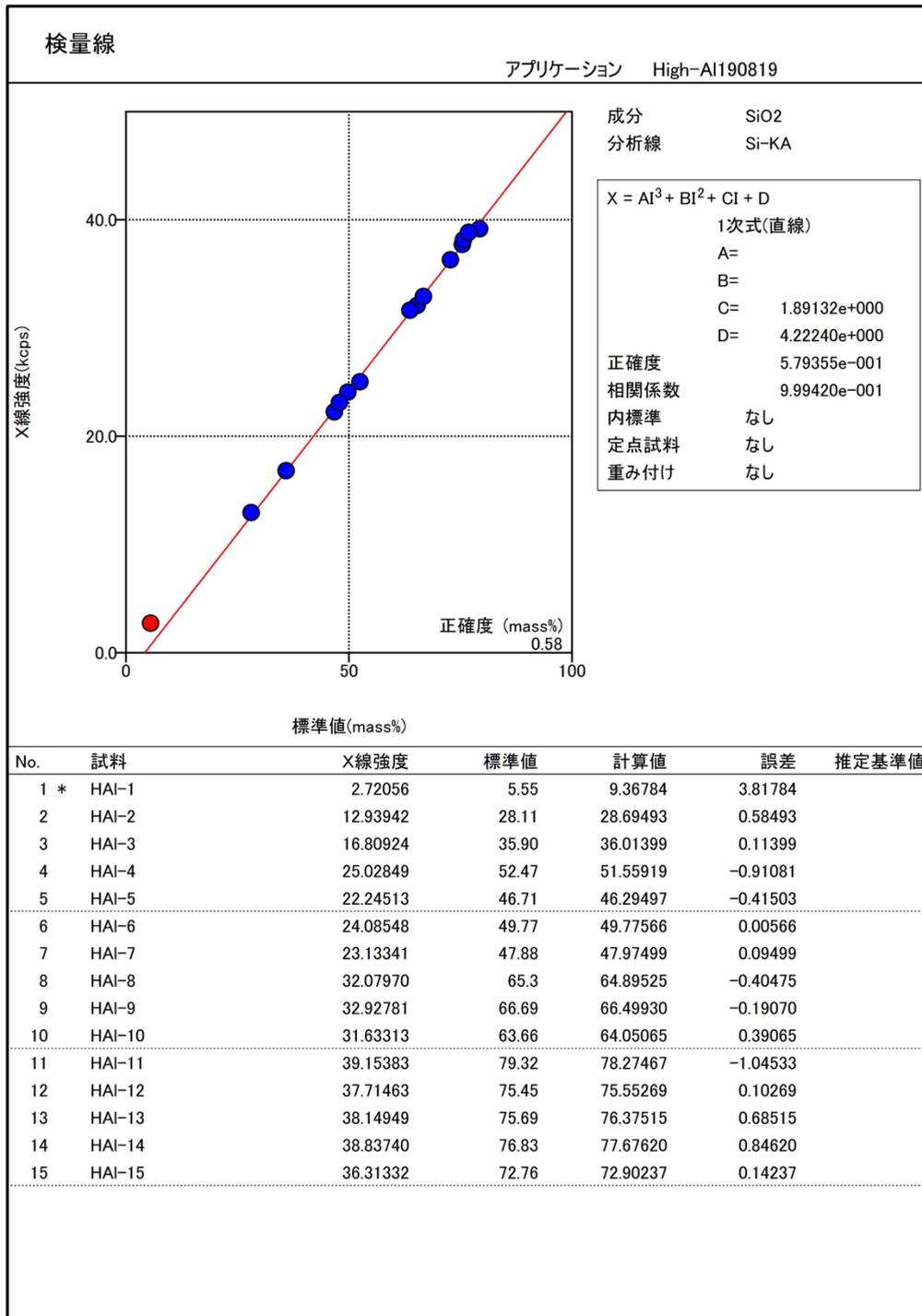
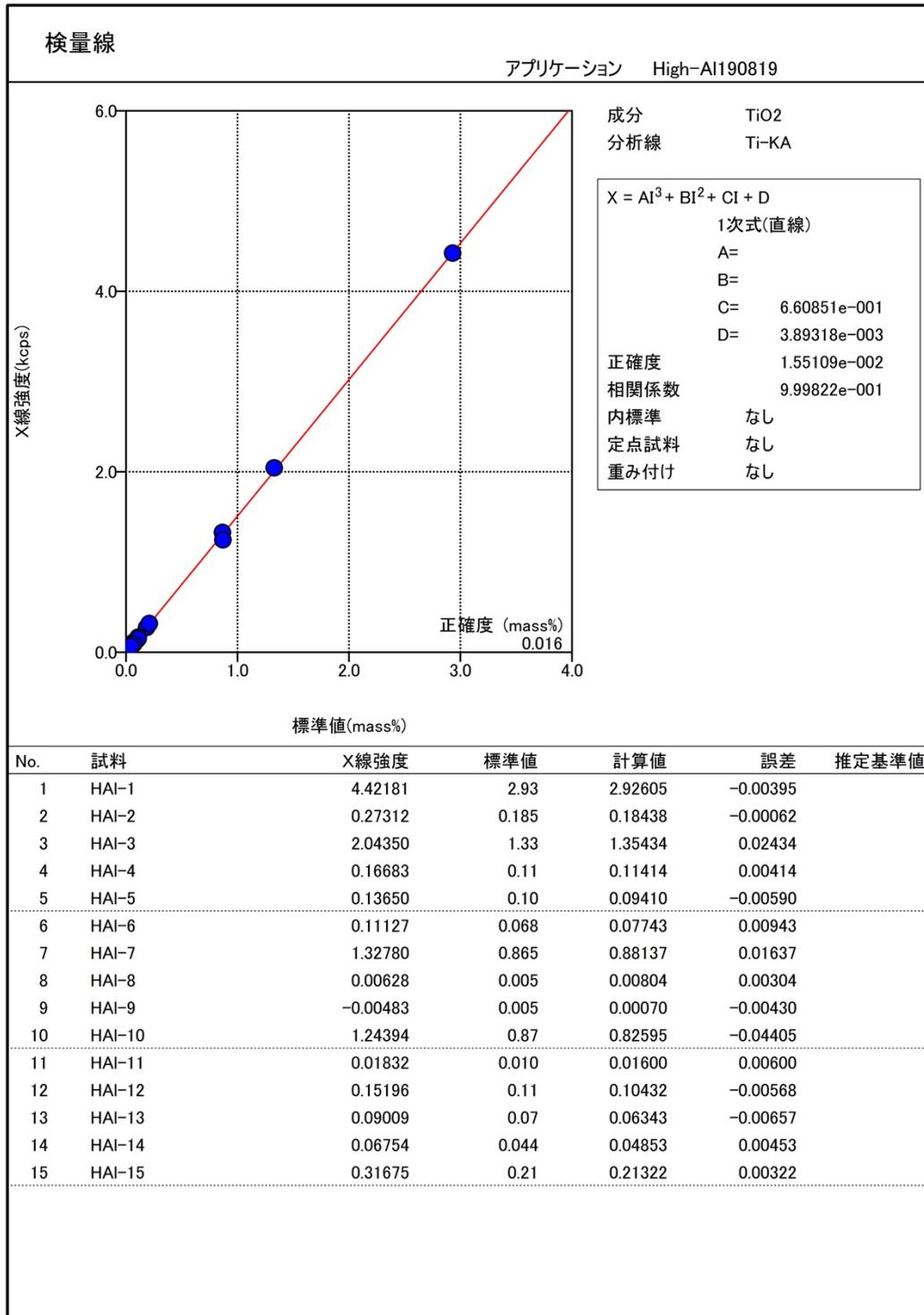


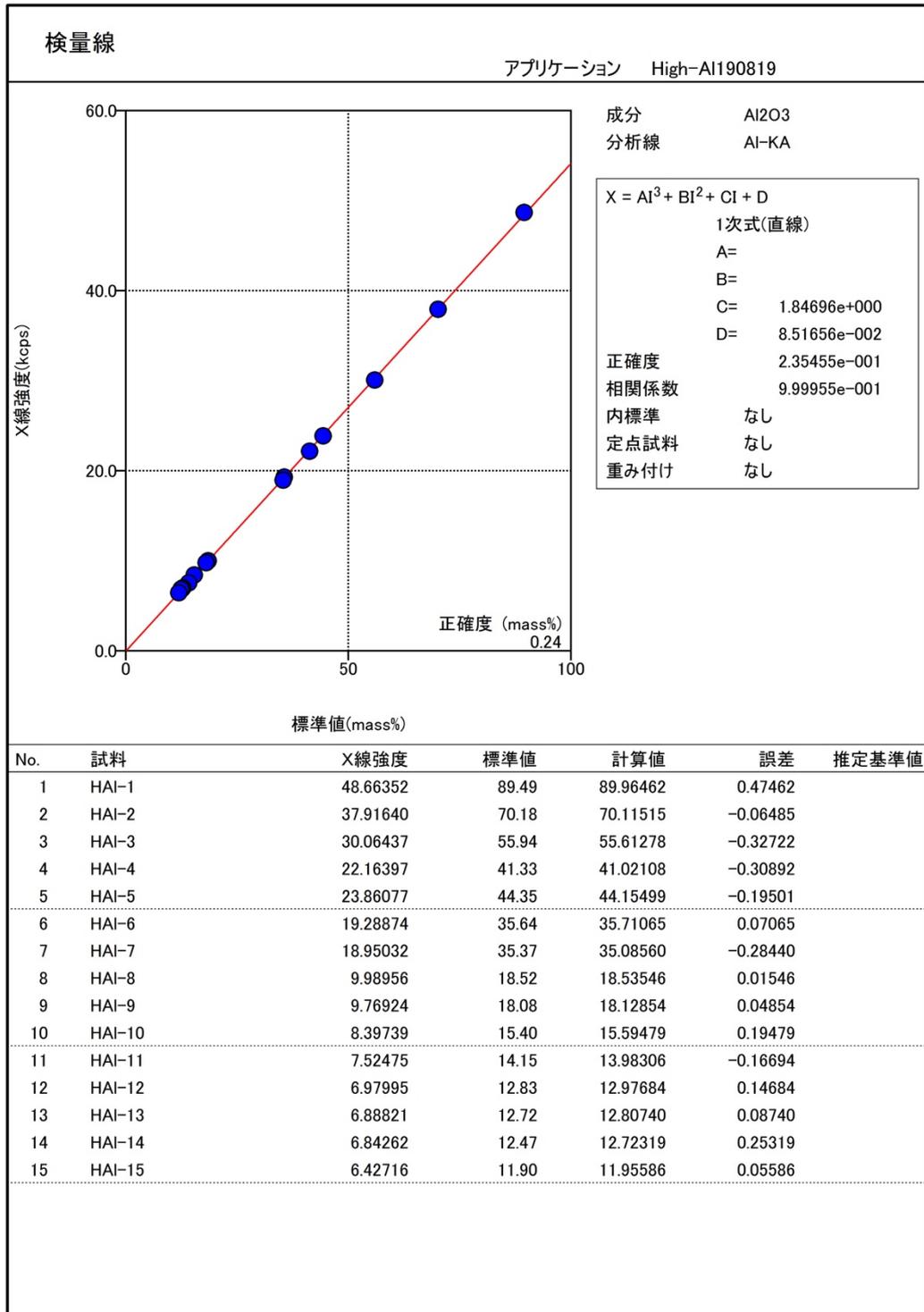
図 10 高アルミナ岩用検量線(SiO₂)



*非選択試料

Rigaku

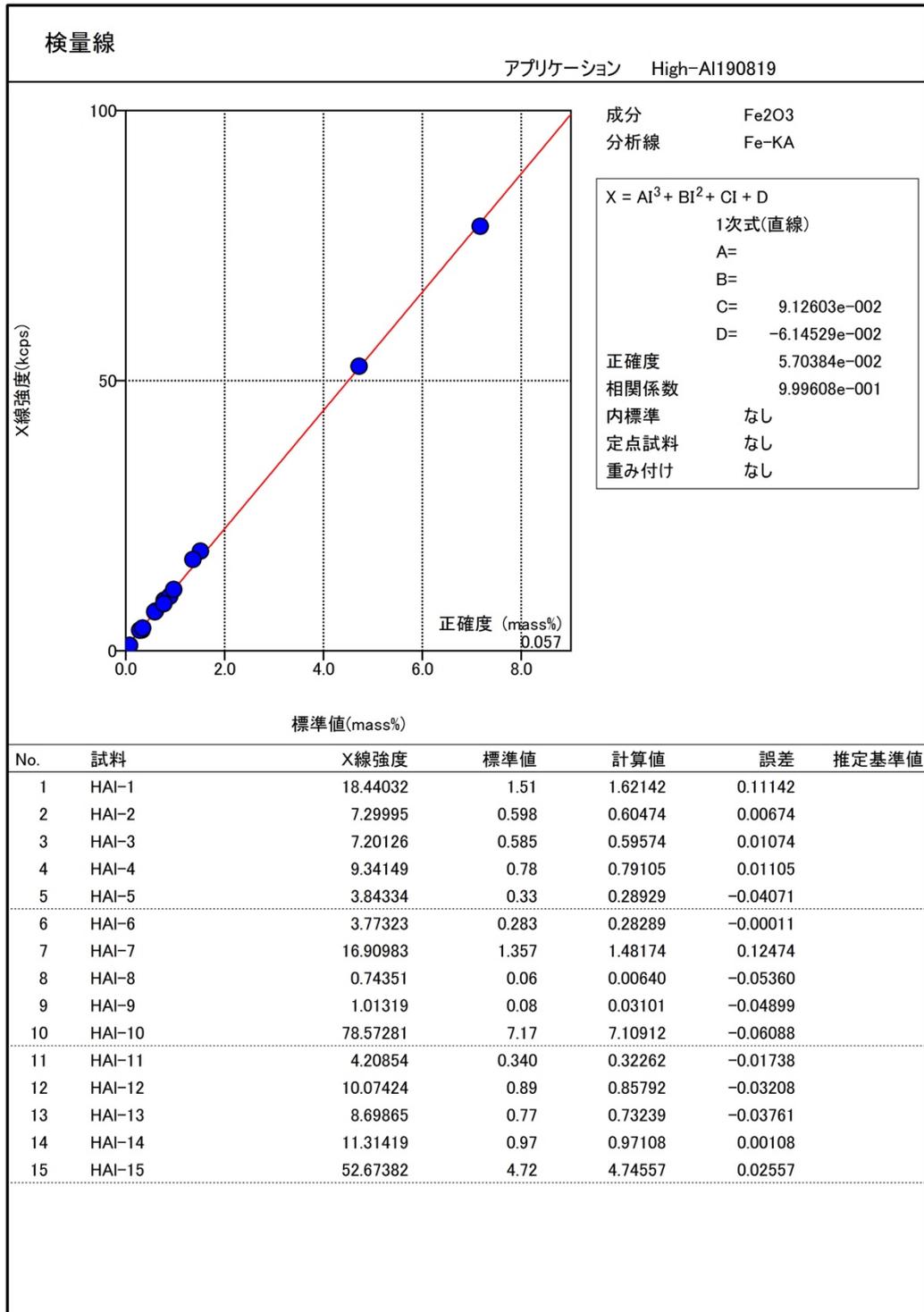
図 11 高アルミナ岩用検量線(TiO₂)



*:非選択試料

Rigaku

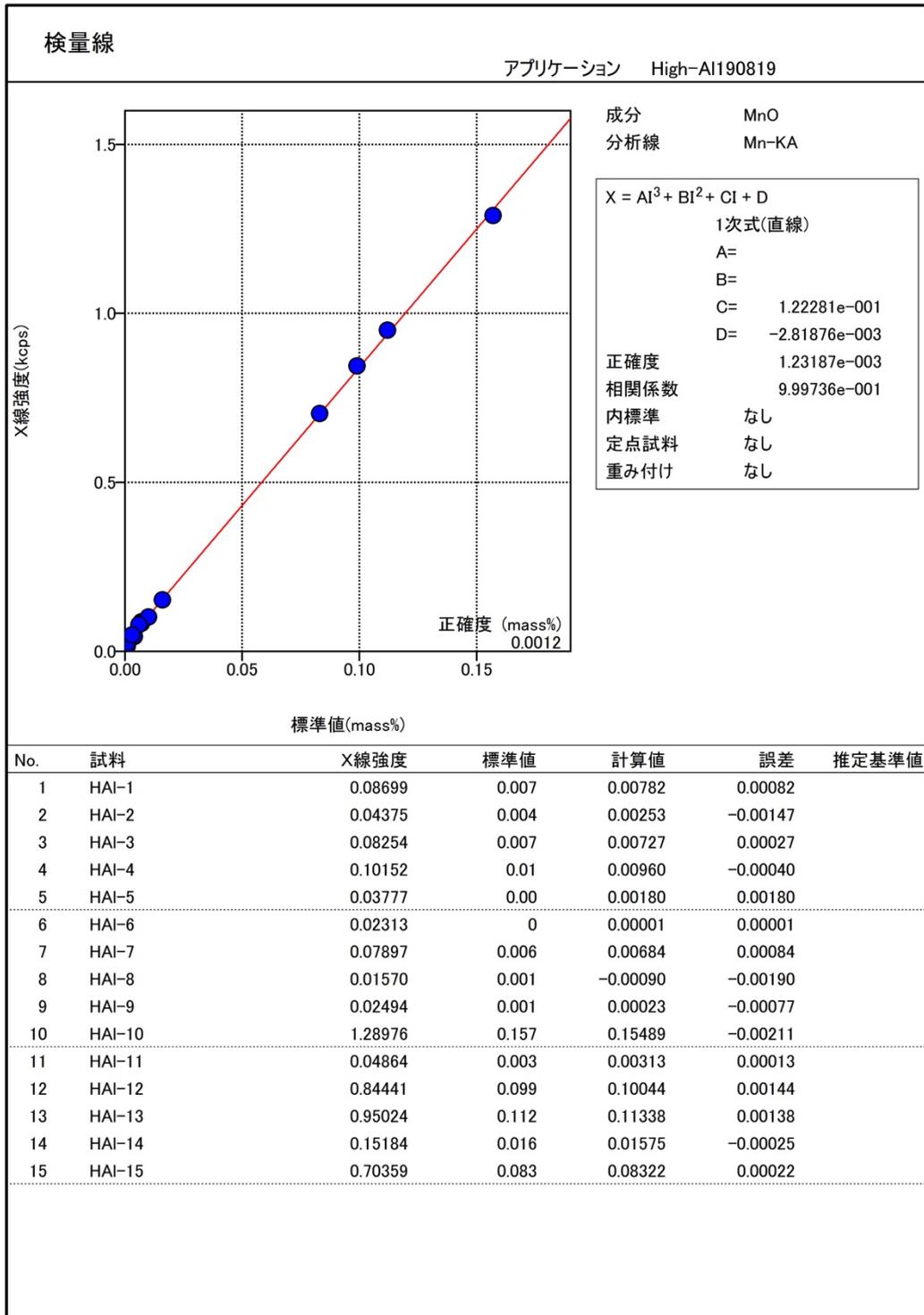
図 12 高アルミナ岩用検量線(Al₂O₃)



*:非選択試料

Rigaku

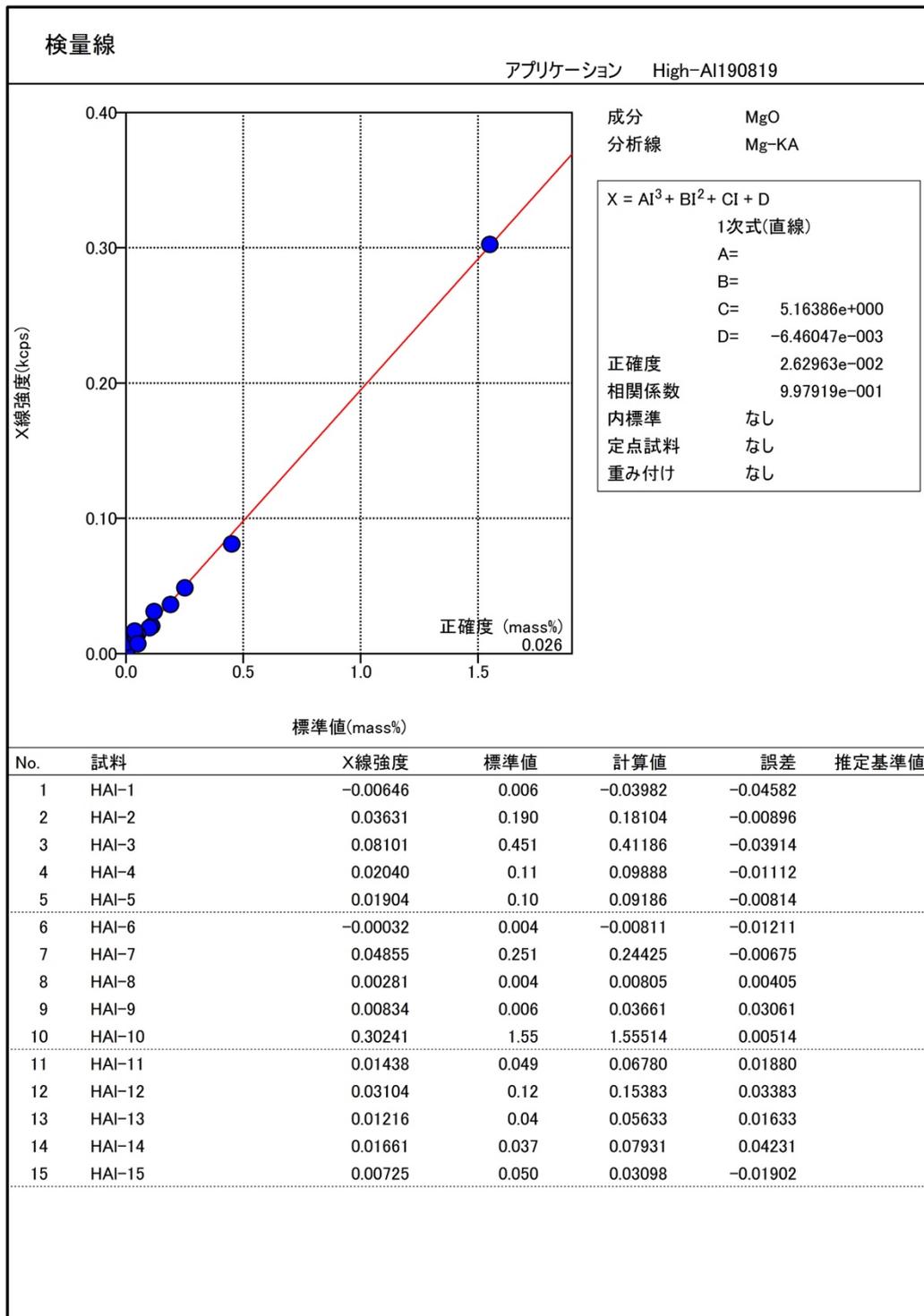
図 13 高アルミナ岩用検量線(Fe₂O₃)



*:非選択試料

Rigaku

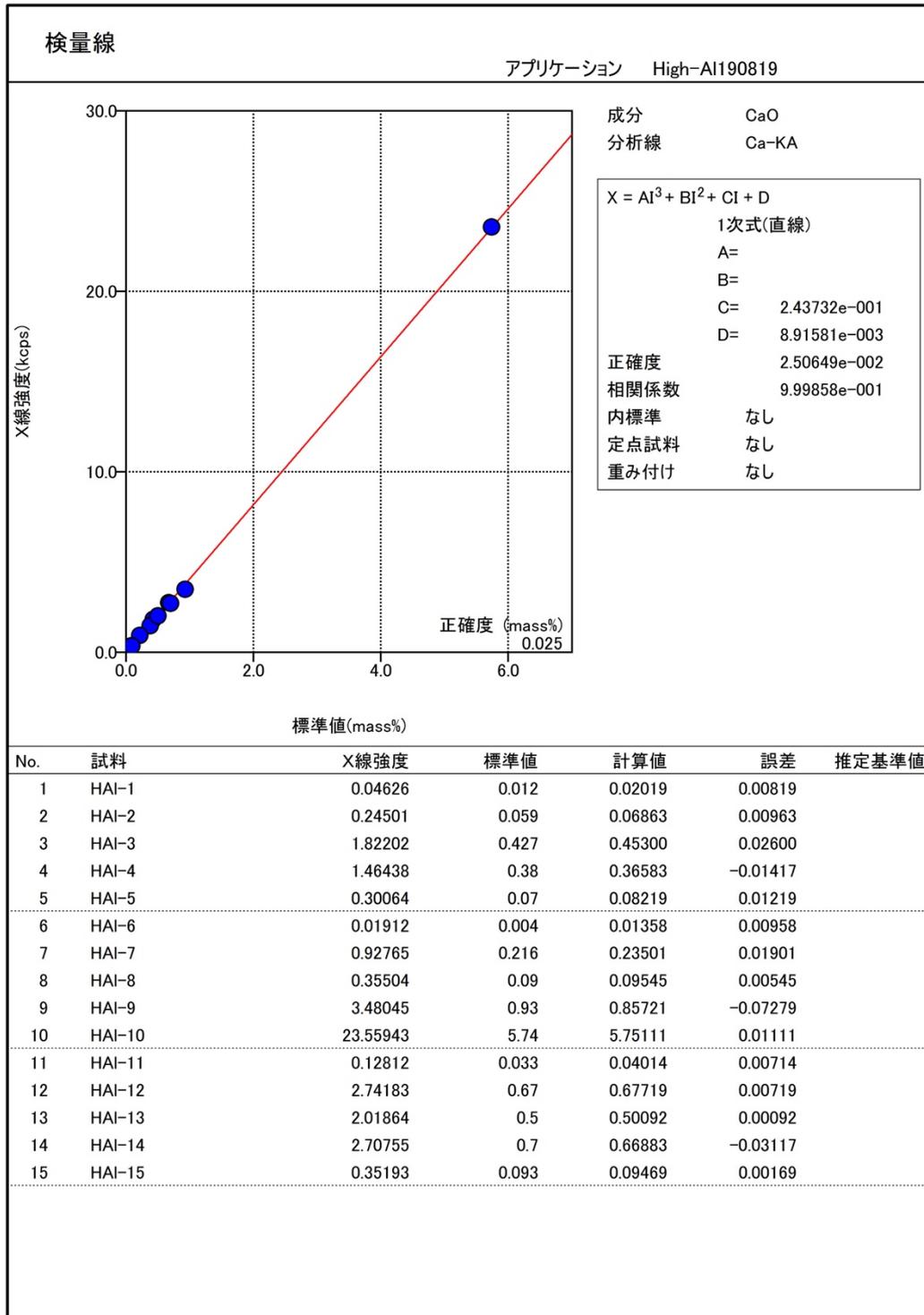
図 14 高アルミナ岩用検量線(MnO)



*非選択試料

Rigaku

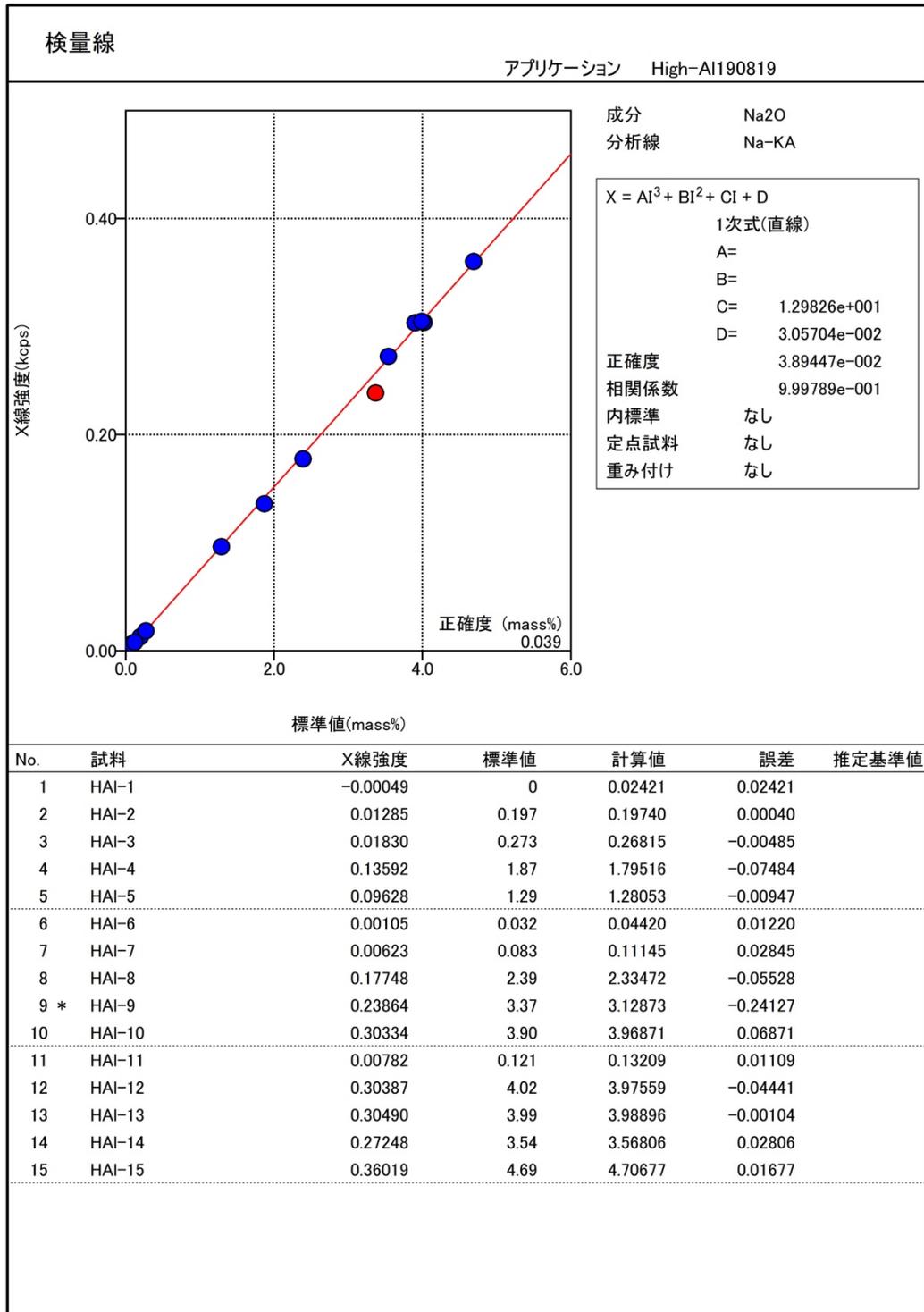
図 15 高アルミナ岩用検量線(MgO)



*非選択試料

Rigaku

図 16 高アルミナ岩用検量線(CaO)



*:非選択試料

Rigaku

図 17 高アルミナ岩用検量線(Na₂O)

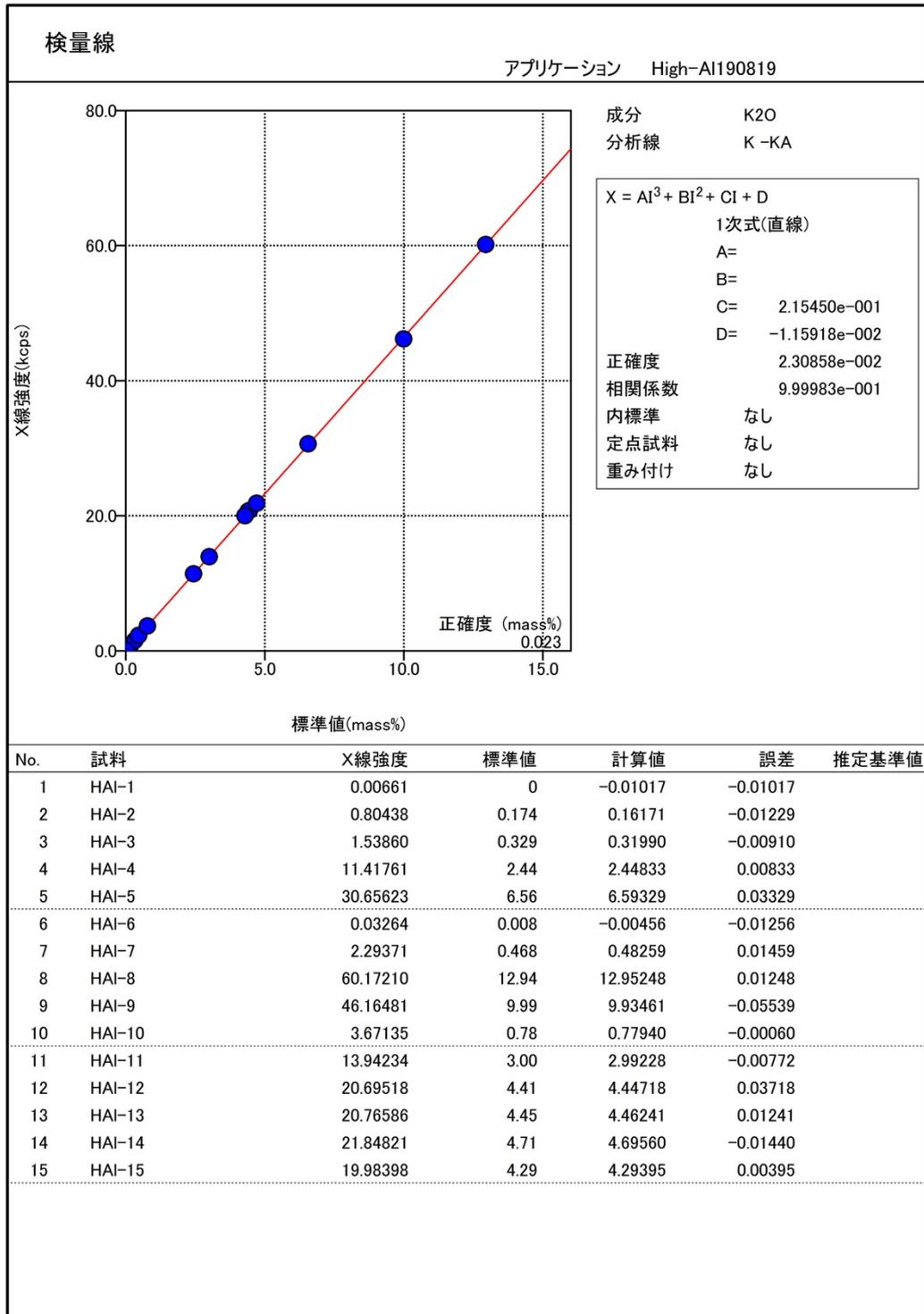
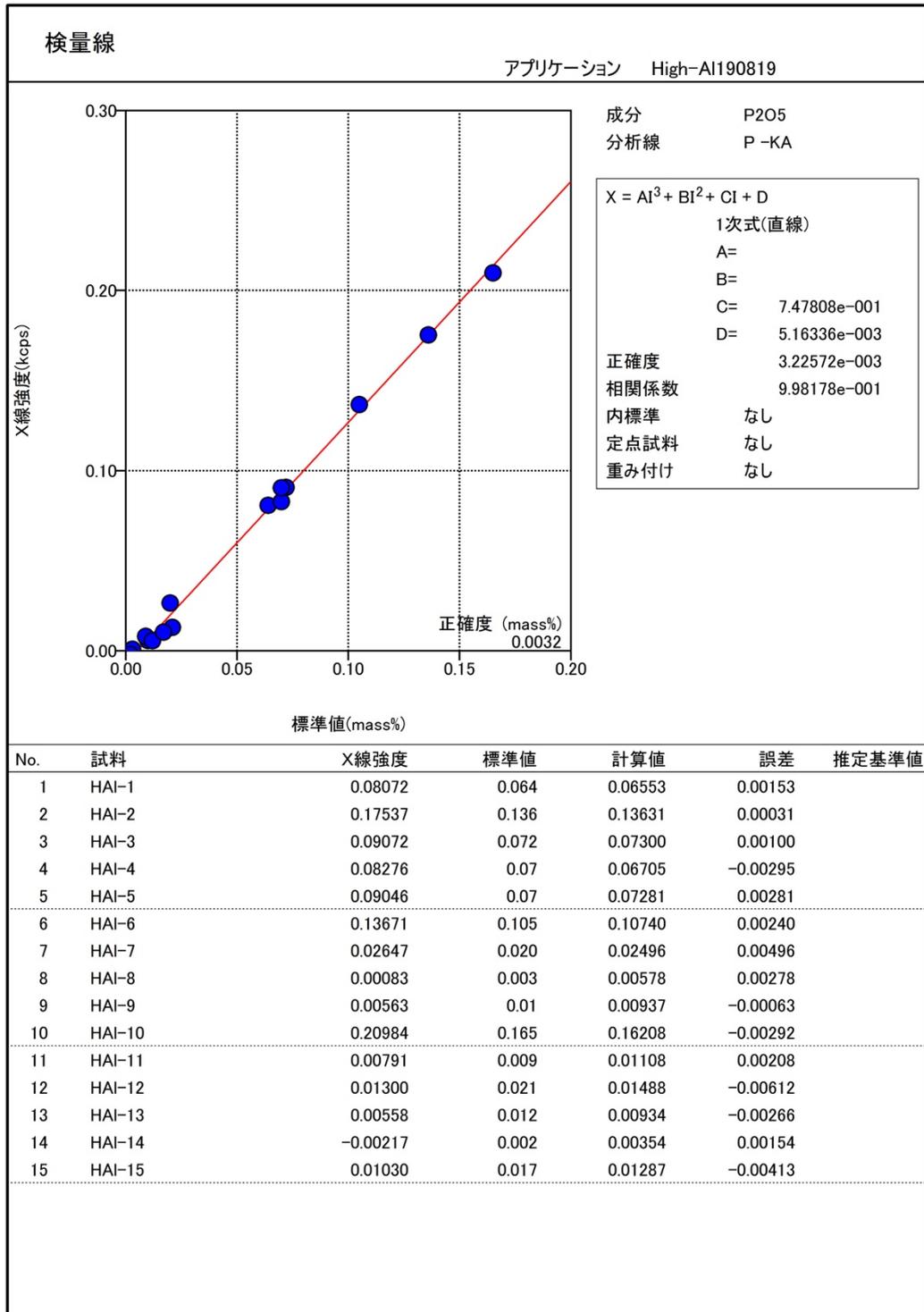


図 18 高アルミナ岩用検量線(K₂O)



*:非選択試料

Rigaku

図 19 高アルミナ岩用検量線(P₂O₅)

4.4. 検量線作成の結果

検量線は、リガク製ソフトウェア ZSX ver. 6.54 を用いて計算・図示した (図 10~19)。分析対象の高アルミナ岩は、高シリカ岩と同様に重元素に乏しい組成の岩石が多いことから、重み付けなどの処理を実施しなくても良好な直線性が得られており、特に補正を行う必要はないと判断される。本報告で示した条件による 1 試料あたりの測定時間は約 13 分である。

Al_2O_3 が 50 wt.% を超える岩石であっても検量線の範囲内であり、精度良く定量分析することが可能である。 TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O も良い直線性が得られており、表 5 に示す検出限界以上の値であれば信頼できる定量分析が可能である。 CaO の検量線は、HAI-10 の高い値に依存しているが全体に直線性は良好であり、定量分析は可能と判断される。一方、 MgO は HAI-10 以外は検出限界以下であり、全体にやや分散している。また、 P_2O_5 も HAI-2, HAI-6, HAI-10 以外は検出限界以下であり、全体にやや分散している。したがって、両元素共検量線の精度は低く、分析結果は検出限界以上であっても半定量分析の値として扱う。 MgO , P_2O_5 が多く含まれる高アルミナ岩を精度良く分析したい場合は、通常岩石用の検量線を用いた分析を併用する必要がある。 Mg , P は蛍光 X 線分析では一般に感度が低く、分析の難しい元素であることから、本ルーチンでは測定時間を伸ばして精度をわずかに上げるより、半定量分析と割り切って全体の分析時間を短縮する方がメリットが大きいと判断した。

表 10 高シリカ岩測定条件における検出限界 (理学電機工業, 1982 の式による)

	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
検出限界 (wt.%)	0.24	0.13	0.07	0.07	0.66	0.07	0.80	0.06	0.09

今回の測定条件および作成した検量線を用いる高アルミナ岩測定ルーチンの適用条件は以下の通りである。

- ・ Al_2O_3 が 12 wt.% 以上、89 wt.% 以下の岩石
- ・ Cr, Ni, Pb などの重元素を高濃度で含まないこと (目安として 10 ppm 以下)
- ・ Na_2O は、約 0.8 wt.% が検出限界
- ・ MgO は、約 0.7 wt.% が検出限界で、より高濃度の場合でも半定量分析となる。
- ・ P_2O_5 は、約 0.1 wt.% が検出限界で、より高濃度の場合でも半定量分析となる。

4.5. 分析上の注意

検量線作成に用いた標準試料のガラスビードは、空気中の湿気により表面から徐々に劣化する。再測定に際しては、表面をダイヤモンドペーストを染みこませたバフで研磨するなどのメンテナンスを行うことにより、ガラスビード作成時と同等な分析値を得られることが多い。しかし、ガラスビードが古くなり全体に失透している場合は、再作成が必要となる。

標準試料のガラスビード作成において、融剤と試料の混合比が 10 倍の条件下では、これまで溶け残りの問題は発生していない。しかし、高アルミナ岩の 1 つであるろう石にはコランダム

やダイアスポアなど極めて堅硬な鉱物が含まれていることがあり、それらが溶け残ることに注意する必要がある。試料はメノウ乳鉢で十分に細かく粉碎しつつ、融剤と均質に混合することが重要である。

謝辞

本報告の作成にあたって、蛍光 X 線分析装置の運用・保守に尽力している荒岡大輔氏、綱澤有輝氏、実松健造氏、昆慶明氏に感謝申し上げます。また、生田目千鶴氏、徳本明子氏、Buenaventurada C. Segwaben 氏、藤井和美氏には技術的支援をいただきました。皆様に深く御礼申し上げます。

文献

理学電機工業株式会社(1982) 蛍光 X 線分析の手引き. p.167.

Morita S., Takagi T., Kon Y., and Araoka D. (2016) The accuracy and determination limits of rock chemical analysis by X-ray fluorescence spectrometry at Mineral Resources Research Group, Geological Survey of Japan. Open File Report, Geological Survey of Japan, No. 624, p.36, 1 CD-ROM.