

非分散型蛍光 X 線装置による岩石試料の定量分析について (その 1)

金 谷 弘* 寺 島 滋**

Determination of Some Major and Minor Elements in Rock Samples Using an Energy Dispersive X-ray Analyzer

Hiroshi KANAYA and Shigeru TERASHIMA

Abstract

Experiment in determining some elements in granitic and volcanic rocks was carried out using an energy dispersive X-ray analyzer. The instrument used in this experiment was a Si(Li) semiconductor connected with a 1024 channel analyzer. Excitation of the samples was provided by isotope sources of Fe-55 (36 mCi) and Cd-109 (2.5 mCi).

Pellets are prepared for the measurement in mixing 1.5 g of powdered rock sample with the equal amount of the Panorak binder and pressing at 2,000 kg per square cm.

Analyzed elements are potassium, calcium, iron, rubidium, strontium and zirconium.

The results obtained on potassium, calcium and iron are in good agreement with known concentrations and need not any correction. But matrix effect correction is necessary for rubidium, strontium and zirconium, which can be easily done using the iron content.

It is concluded that this method is applicable for chemical analysis of geological samples. In addition, the instrument is compact and mechanically simple, and requires only small consumption of electricity. Several elements can be measured at one counting period. This method can be used as a portable analyzer in the field survey.

要 旨

資源探査や地質学の分野で元素の分析を行うことは現在では不可欠の要素となっている。しかしながら、野外調査で採集した試料の分析結果をうるためには、粉碎や分析そしてその事後処理にかなりの時間を費やしているのが現状である。

これらをより能率化するには、必要な測定精度を保ちながら、より簡単な試料処理や分析法を採用する必要がある、最終的には移動実験室やポータブル装置として野外で測定を行うことであろう。

これらの観点から今後可能性のある方法の一つとして、ラジオアイソトープ、半導体検出器および波高分析

器の組合せによるいわゆる非分散型蛍光 X 線分析法を用いた実験を行った。その結果、一応の成果を得たと考えられるのでここに報告する。

1. 緒 言

従来の分光結晶を用いたいわゆる分散型蛍光 X 線分析装置はすでに 20 数年の歴史をもち多くの分野で利用されている。装置も漸次改良され新しい分光結晶の開発や、エレクトロニクスの進歩、データ処理の自動化など非常に安定した使用しやすい機器として完成されてきている。

他方非分散型蛍光 X 線測定器としては、ラジオアイソトープ、吸収端フィルターまたはバランスドフィルターおよびシンチレーションカウンターの組合せによるものがあるが、エネルギー分解能に不満足な点があり

* 物理探査部

** 技術部

簡易型分析計などに用いられてきている (古田, 1972).

ここ数年来, 低エネルギーのX線測定が可能な半導体検出器が低雑音増幅器などの進歩と相まって分解能, 安定度とも良好なものが供給されるようになった. この半導体検出器と多重波高分析器を組合わせ蛍光X線分析を行えるが, これまでの分光結晶を用いた装置と比べると, エネルギー分解能の点ではかなり劣る. しかし, この非分散方式は多元素の同時測定や高原子番号元素のK線測定が可能であり, また試料と検出器間の距離が非常に短かくとれるなどの利点のため装置が小型, 軽量, 小消費電力となり移動実験室やポータブル装置としての利用も可能である.

これらの観点から地質学的試料に対する当方法の適用性を検討するため実験を行った.

なお, 本研究は原子力平和利用技術の一環として行われたものである.

謝辞 本研究を進めるにあたり, 地質部服部 仁技官に試料作成の指導と既測定試料の提供, 技術的諸問題について多くの助言をいただいた. ここに厚くお礼を申しあげる.

2. 測定元素および試料・ペレットの作成

半導体検出器の分解能と各元素の蛍光X線エネルギーの関係についてはすでにのべた (丹治・金谷, 1976) が,

これらを参考に花崗岩・火山岩などの試料を用いカリウム, カルシウム, チタン, 鉄などの主成分元素およびルビジウム, ストロントリウム, ジルコニウムの微量元素を定量することを目的として種々の実験を行った. これら元素を選んだのは試料が花崗岩・火山岩のためである.

測定試料の作成は岩石粉末をパノラックバインダーと混合しペレットを作成する方法 (服部・柴田, 1969) によった. 試料調製はメノウ乳鉢を使用して作成した岩石粉末試料 (平均粒径 105 μm) 1.5 g に等量のパノラック (大日本インキ化学製, BA-223) を加えミキサーミルで 20 分間混合する. これを直径 35 mm, 肉厚 1 mm, 高さ 5 mm のアルミニウムリングに入れ, 両側を鋼板ではさみ電動式油圧プレスで 2,000 kg/cm² の圧力で加圧成型した. また岩石粉末粒度および粉碎法による違いをみるため, 遊星型ボールミル (タングステンカーバイト製容器), ミキサーミル (タングステンカーバイト製ボール, プラスチック製容器混合型), 振動型粉碎機 (タングステンカーバイト製容器), および小型めう粉砕機を用いて粉末試料を作成した.

標準試料の作成は FLANAGAN (1972), ANDO (1974) による岩石標準試料を用い (第1表), 服部・柴田 (1969) の実験に使用されたペレット試料も用いた. また参考試料として人工的に合成したものも用いた. 試薬としては特級無水けい酸 (沈降性, 和光純薬) をめう粉砕機で

第1表 実験に標準値として使用した分析値
FLANAGAN (1972) および ANDO et al. (1974) による

Analytical values used as standard for this measurement, which are those recommended by FLANAGAN (1972) and ANDO et al. (1974).

Sample	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ * (%)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)
USGS							
G-1	5.48	1.39	0.26	1.94	220	250	210
G-2	4.51	1.94	0.50	2.65	168	479	300
GSP-1	5.53	2.02	0.66	4.33	254	233	500
AGV-1	2.89	4.90	1.04	6.76	67	657	225
BCR-1	1.70	6.92	2.20	13.40	47	330	190
W-1	0.64	10.96	1.07	11.09	21	190	105
PCC-1	—	0.51	—	8.35	—	—	—
DTS-1	—	0.15	—	8.64	—	—	—
NIM-L	5.54	3.30	0.51	9.77	183	4,480	—
GSI							
JG-1	3.96	2.20	0.26	2.19	183	181	111
JB-1	1.43	9.27	1.35	8.97	42	447	153

in weight

* Total Fe as Fe₂O₃

粉砕したもの、特級塩化第二鉄を水に溶解し、アンモニア水を加え水酸化物として沈殿させたのち濾別し、1,000°Cで約1時間強熱後これをめもの粉砕機で粉砕したものを酸化第二鉄として使用した。ルビジウムは塩化ルビジウム (RbCl, 99%, 関東化学), ストロンチウムは炭酸ストロンチウム (SrCO₃, 99.9% 以上, Johnson, Matthey, Specpure), ジルコニウムは硝酸ジルコニウム (ZrO(NO₃)₂·2H₂O, 特級, 関東化学) を用いた。

3. 測定機器

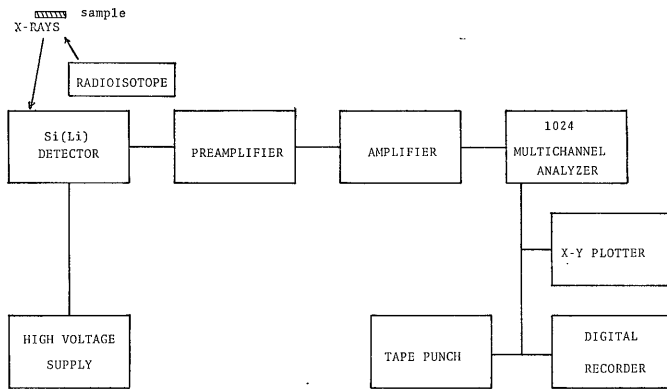
測定系の構成 (第1図) は次のようで、簡単にその仕様をのべる。

1) 励起線源はラジオアイソトープ ⁵⁵Fe-36 mC, ¹⁰⁹Cd-2.5 mC のリング状線源 (第2図, New England Nuclear 社製) を使用した。

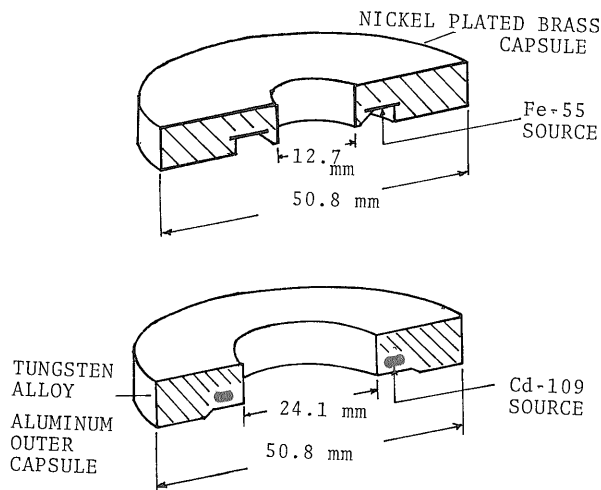
2) 半導体検出器は, Si(Li) (ORTEC 社) を用い分解能 175 eV (5.9 keV のエネルギー位置における半値幅), 検出面積 80 mm², 厚さ 3 mm のものを用いた。

3) プリアンプ, リニアンプ (Model 117B, Model 716, いずれも ORTEC 社製), 1024 チャンネル多重波高分析装置 (Model 8100 型, CANBERRA 社製) を用いた。

4) 出力装置はデジタルレコーダーと X-Y レコーダー (Model 5055A, Model 7004B, いずれも Hewlett Packard 社製), それにテープパンチ (Model 4070, FACIT



第1図 ラジオアイソトープ励起による半導体X線分析器のブロック図
A block diagram of radioisotope excited, semiconductor X-ray analyzer.



第2図 ラジオアイソトープカプセルの断面図
Section of radioisotope capsules.

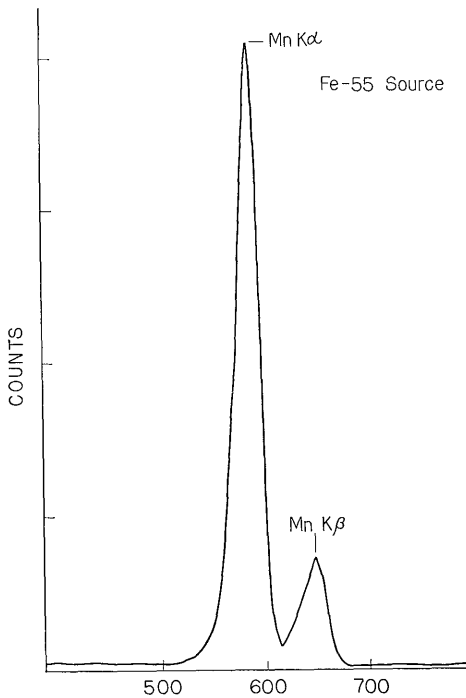
社製)を使用した。

4. 測定条件, 測定方法およびデータ処理

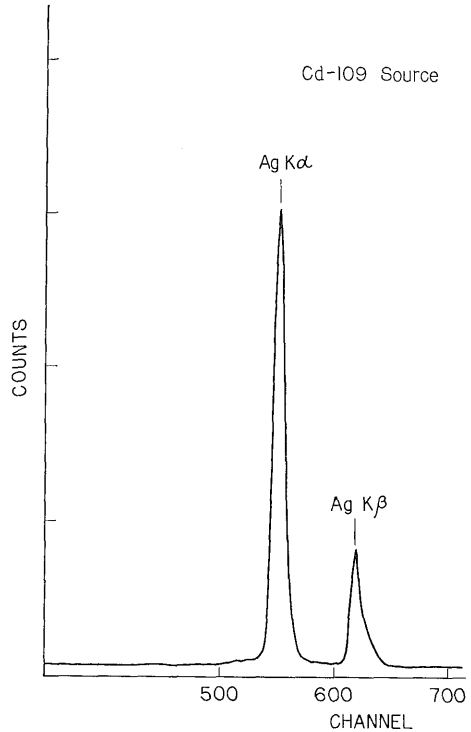
⁵⁵Fe 線源 (半減期 2.7 年) の照射放射線は 5.9 keV, 6.5 keV (Mn K α , K β 線) で適用元素はバナジウム (Z=23) 以下の低原子番号元素が対象となる。同様に ¹⁰⁹Cd 線源 (半減期 1.27 年) の場合, 照射放射線は 22.2 keV, 24.9 keV および 88 keV の銀の K α , K β 線および γ 線で適用元素は励起効率等から考慮してチタン (Z=22)-モリブデン (Z=42) の範囲である。⁵⁵Fe および ¹⁰⁹Cd の照射スペクトルを第3図, 第4図に示す。¹⁰⁹Cd の γ 線, 88 keV は除いてある。

試料は ⁵⁵Fe あるいは ¹⁰⁹Cd を装てんしたアルミサンプルチェンバー (第5図) に入れ測定を行う。線源と試料, 試料と検出器の最短距離はそれぞれ 11 mm と 19 mm である。また測定はすべて空気中で行った。

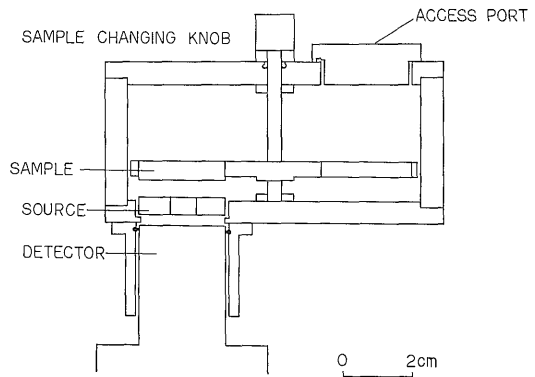
⁵⁵Fe 線源を用いたとき多重波高分析器のゲインを 1,000 チャンネルが 10 keV になるよう設定した。つまり 1 チャンネルが 10 eV である。同様に ¹⁰⁹Cd 線源は 1,000 チャンネルを 20 keV に設定した。この場合 1 チャンネルが 20 eV である。



第3図 Fe-55 線源より得る Mn K α 線 5.9 keV と K β 線 6.5 keV のスペクトル
Spectrum for Fe-55 showing 5.9 keV Mn K α and 6.5 keV Mn K β .



第4図 Cd-109 線源より得る Ag K α 線 22.2 keV と K β 線 24.9 keV のスペクトル
Spectrum for Cd-109 showing 22.2 keV Ag K α and 24.9 keV Ag K β .



第5図 アルミ製試料箱の断面図
Section of aluminum sample chamber.

蛍光X線のエネルギーピークの検出は肉眼で判断し, とくに平滑化処理等は行わなかった。またピークが2チャンネル移動したときは再測定を行う予定であったが, 1チャンネル以上の変化は認められなかった。

⁵⁵Fe 線源で励起した場合の各元素のピークの面積計算

は、蛍光X線のエネルギーピーク値を中心に7チャンネル(70 eV)の計数を用い、¹⁰⁹Cdの場合は8チャンネル(160 eV)の計数を用いた。これらの幅は、検出器分解能によるピークの拡がりを目眼的に判断し、計数値を考慮しつつ隣接元素のピークへの影響が極力少なくなるよう決定した。

5. 試料作成時の問題点, 測定の再現性および粉碎機について

粉末試料の秤量精度や、加圧成型時の試料のこぼれなどペレット作成までに生ずると思われる誤差について、2, 3の目安をうるため、まず岩石粉末とパノラックバインダーの混合比が同じものから2.0 g, 2.5 g, 3.0 g, 3.5 g, 4.0 gを秤量し5種類のペレットを作成した。今回の測定元素の蛍光X線エネルギーは低いのでペレットの厚さによる影響は無視しようと思われるが、表面密度は当然影響をおよぼす筈である。これらペレット試料のカリウム、カルシウムおよびチタンの蛍光X線位置における計数を1,000秒測定しその変動を求めた(第2表)。これで

第2表 同一岩石粉末から重量を変えて作成した試料によるカリウム、カルシウムおよびチタンの測定強度

Intensity of potassium, calcium and titanium in different amounts of the same sample.

Sample n°	weight	K ₂ O	CaO	TiO ₂
437	2.0 g	7,282	189,764	40,206
438	2.5 g	7,671	187,701	38,584
306	3.0 g	7,647	187,876	39,898
439	3.5 g	7,777	187,422	39,593
440	4.0 g	7,611	185,748	39,600
	\bar{X}	7,766	187,186	39,576
	σ	91	977	609
	C	(1.2%)	(0.5%)	(1.5%)

\bar{X} : Arithmetic mean
 σ : Standard deviation
 C: Coefficient of variation

みる限り2.0-4.0gの範囲の試料の計数値の変動は非常に小さく、ペレット作成時の粉末試料の多少のこぼれは無視できると考えられる。またこの問題については、すでに寺島(1976)が塩素とイオウについて報告を行っている。

つぎに同一試料を繰返し測定したときの測定系全体の再現性をみるため、2種類の岩石試料、JG-1とJB-1をそれぞれ10回測定しカリウム、カルシウムおよびチタンのピーク位置における計数をもとめ、そのバラツキ

第3表 JB-1およびJG-1の試料をくり返し10回測定したときの平均強度とその相対偏差

The average intensity of ten repeated measurements on JB-1 and JG-1, and its coefficient of variation.

Sample		K ₂ O	CaO	TiO ₂
JB-1	\bar{X}	14,515	112,718	32,908
	σ	300	1,036	599
	C	(2.1%)	(0.9%)	(1.8%)
JG-1	\bar{X}	33,431	29,899	8,741
	σ	480	322	142
	C	(1.4%)	(1.1%)	(1.6%)

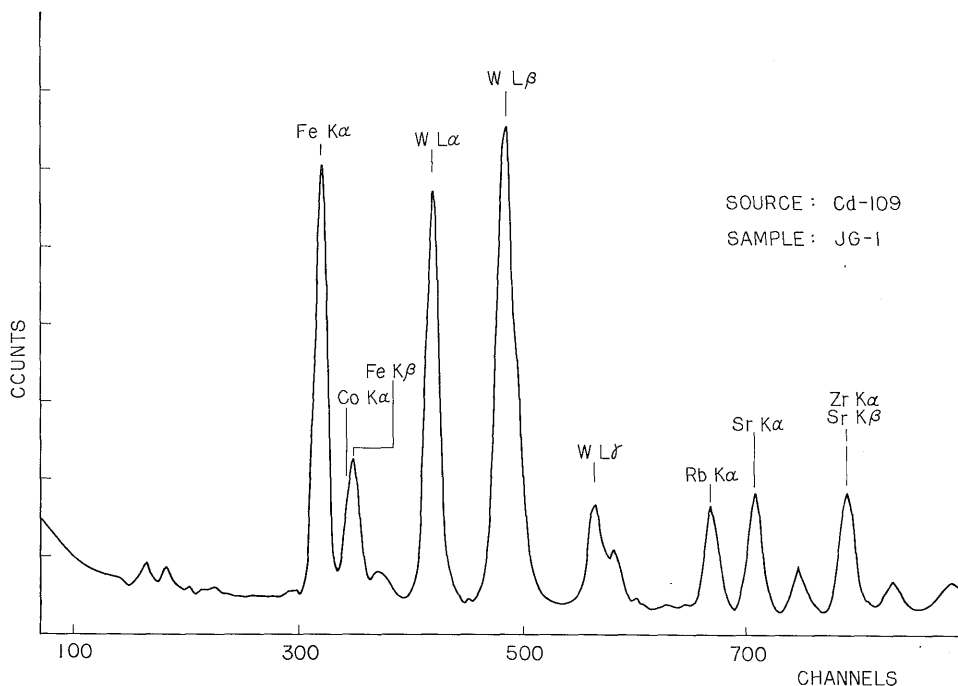
\bar{X} : Arithmetic mean
 σ : Standard deviation
 C: Coefficient of variation

を表示した(第3表)。これら結果でみる限り変動係数は2.1%以下で良好である。

粉碎機による影響を観察するため、JG-1とJB-1標準試料1.5-3.0gを前述の粉碎機にて約10分間粉碎した。これらを測定したところ、タングステンカーバイト粉碎機ではいずれもタングステンのコンタミネーションが認められ、とくに振動型粉碎機では1.1%(重量パーセント)の値を示した。またコバルトについても最大0.2%程度の混入が観察された(第6図)。このことはタングステンのL線が銅(Z=29)からゲルマニウム(Z=32)のK線付近にあらわれること、マトリックス効果の影響も無視できなくなることなどから目的に応じ粉碎方法を選択する必要がある。しかしコンタミネーションを起こす度合いは粉末試料の鉱物組成、粉碎機に入れる試料の重量、粉碎機の使用年数、粉碎時間等多くの要因がありこれを定量的に表示することは困難と思われる。粉碎についてはすでに指摘されている多くの問題がある(安藤, 1975)。今回は平均粒径105 μmと70 μmの岩石粉末試料について、カリウム、カルシウムおよび鉄のK線強度を測定したが有意の差は認められなかった。

6. 検量線の作成および他の分析法とのクロスチェック

検量線の作成は含有量が既知の岩石標準試料(FLANAGAN, 1972; ANDO, 1974)を主とし、人工的に作成した試料を参考値として扱った。検量線は岩石標準試料の含有量と当蛍光X線分析装置の測定計数を対比することにより作成し、含有量0を横切る計数値をバックグラウンドと考えた。またいくつかの岩石につき原子吸光法(寺島, 1970, 1971, 1973), γスペクトロメトリー法(金



第 6 図 タングステンカーバイド製振動型粉砕機を使用したとき、粉砕機からタングステンおよびコバルトの粉末試料 (JG-1) えの混入を示すスペクトル

Spectrum of powdered rock sample (JG-1) ground by a tungsten carbide rod mill showing heavy contamination of tungsten and cobalt from the rod mill.

谷, 1970, 1974), 分散型蛍光 X 線分析装置によって定量された値 (服部・柴田, 1969) をクロスチェックに用いた。

7. 測定結果

7.1 主成分元素の定量について

カリウムの測定は G-1, G-2, GSP-1, AGV-1, BCR-1, W-1, NIM-L, JG-1, JB-1 を用い検量線を作成した。検量線は標準試料の含有量と計数値より最小 2 乗法により求めた (第 7 図)。これに他方法で定量された試料 14 個を加えた。これらの結果でみると、検量線から含有量相対値で最大 4% 程度外れるものが多少みうけられるが、大部分は 3% 以下である。

カルシウムの測定は標準試料としてカリウムの場合と同じものを使用し、同様な方法で検量線を求めた (第 8 図)。これに他方法で定量された試料 18 個を加えた。カルシウムを定量する場合、カリウムの Kβ 線がカルシウムの Kα 線に重複する。この影響をみるため、カリウム含有量の非常に小さい岩石にカリウムの試薬を人工的に加えその度合を求めた。カルシウムはカリウム定量後その計数に一定の比率 (0.0785) をかけカルシウムの全体

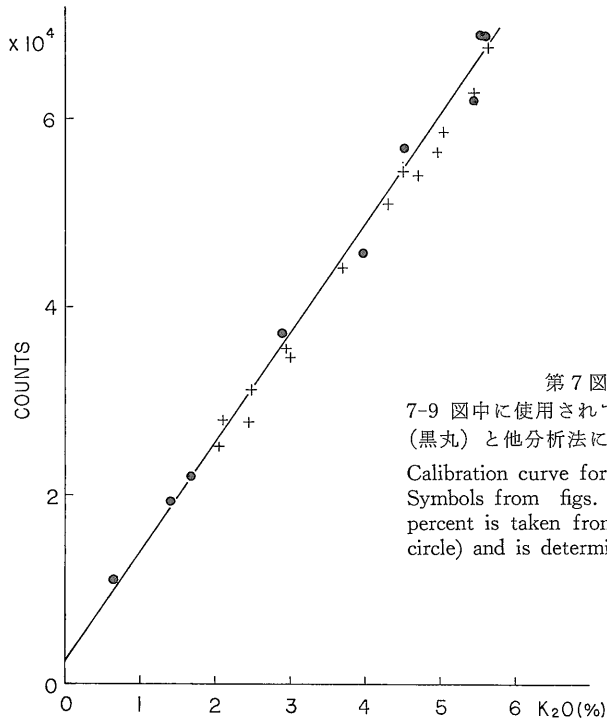
計数から差引きプロットした。この結果はカリウムよりもより良好な相関を示しバラツキはほとんど 3% 以下である。

鉄の測定はカリウムの場合から NIM-L を除いた 8 個の標準試料で検量線を作成し、これに 16 個の試料を加えた。鉄は全鉄として Fe₂O₃ の形であらわし計数と対比した (第 9 図)。結果は前 2 者同様良好な結果を示している。

チタンについても 0.2-2.2% の含有量範囲でカリウム、カルシウムと全く同様な結果が得られている。

7.2 微量元素の定量について

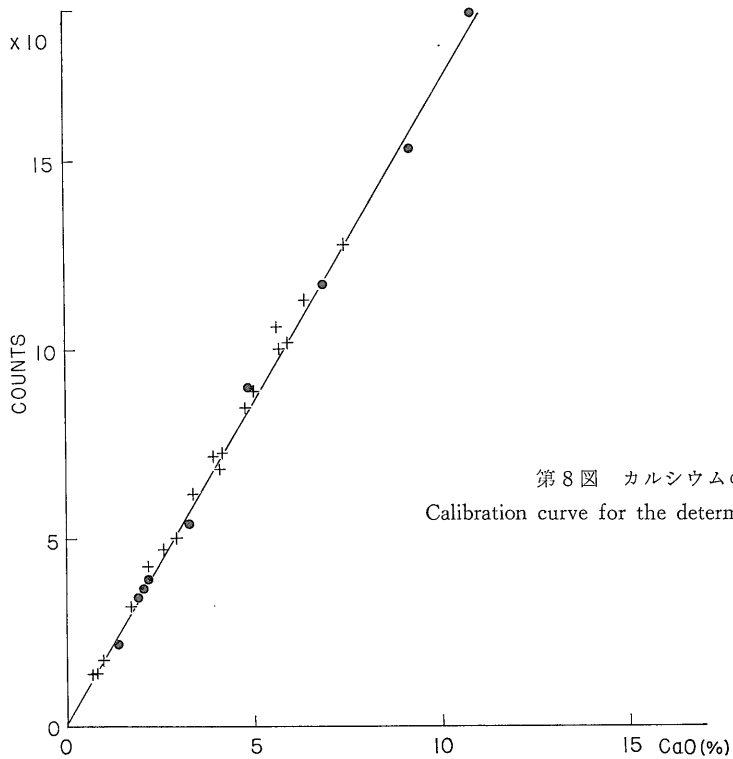
ルビジウムの測定は主成分元素と同一ペレット、同一手法で行い G-1, G-2, GSP-1, AGV-1, W-1, JG-1 および JB-1, そのほかに JG-1, JB-1 にルビジウムとストロンチウムを人工的に添加した 3 試料 (服部・柴田, 1969 中のサンプル No. rS-008, rS-009, rS-122) を加えた。この結果 (第 10 図中の白丸) は主成分元素のように検量線が直線にならず何らかの影響が介在するものと考えられる。この点につき服部・柴田 (1969) は定性的に岩石のタイプをいくつかに分けそれぞれの計数を設定する方法をとっている。また ANDERMANN・KEMP



第7図 カリウムの検量線

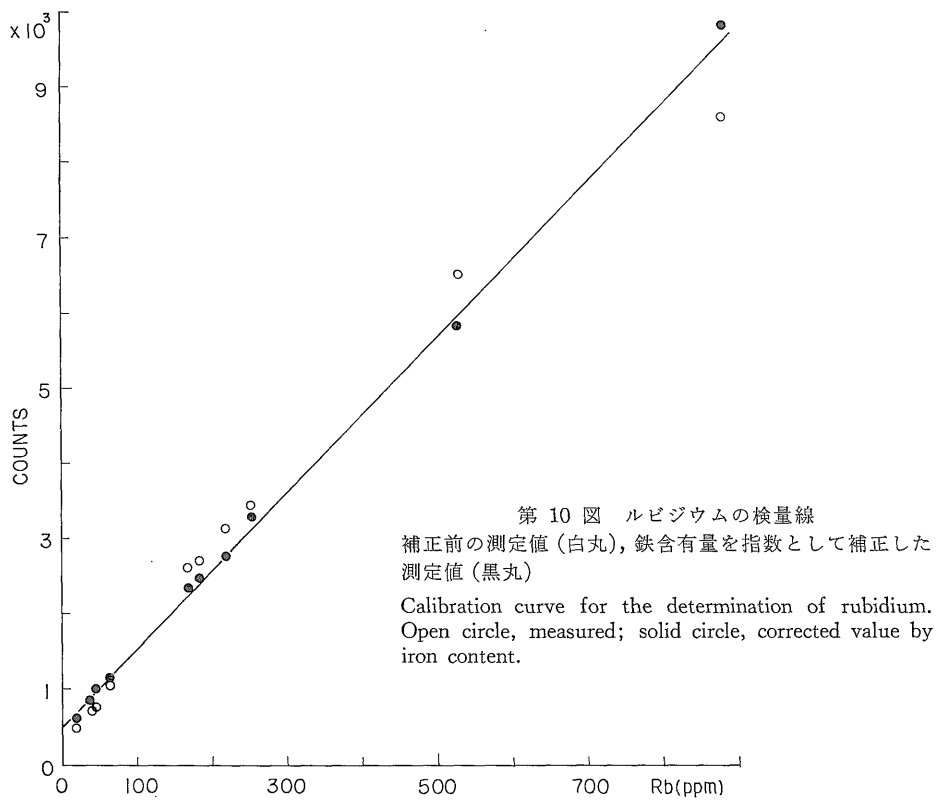
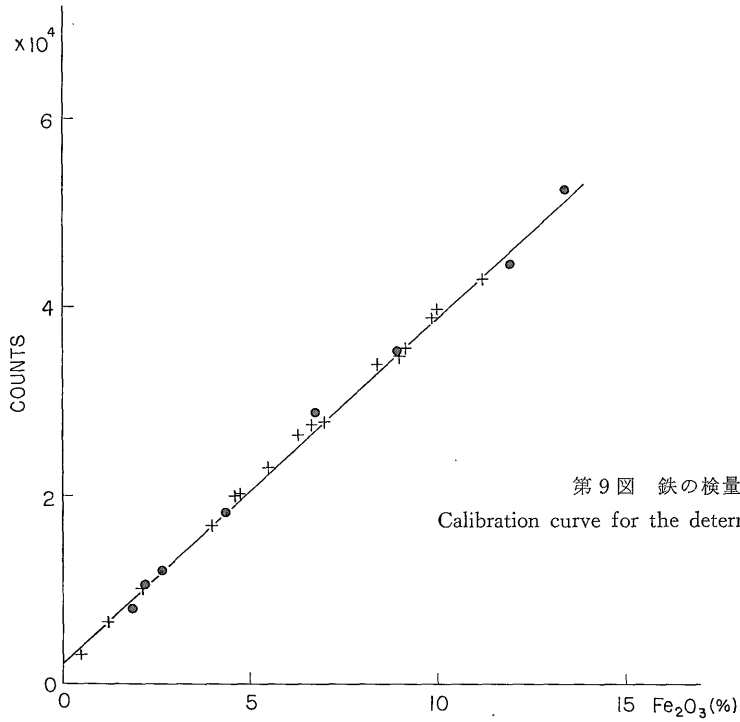
7-9 図中に使用されている符合: 岩石標準試料の分析値 (黒丸) と他分析法により求められた分析値 (+)

Calibration curve for the determination of potassium. Symbols from figs. 7 to 9: each component of weight percent is taken from the recommended values (solid circle) and is determined by other methods (cross).



第8図 カルシウムの検量線

Calibration curve for the determination of calcium.



(1958), MURAD (1973) がバックグラウンド補正や, X線管球より生ずるクロムの $K\alpha$ 線やタンダステン $L\alpha$ 線で補正する方法を行っている。

この報告ではマトリックス補正につき今回使用した岩石試料の化学組成や人工試料その他で検討の結果次の手法を用いた。後述のストロンチウムとジルコニウムの場合も同様である。

まず分析値のわかっている花崗岩2種類を選び, この花崗岩粉末に微粉碎した鉄を加えよく混合し鉄含有量が1.20-12.8%まで変化する6段階の試料を作成した。これら試料のルビジウム, ストロンチウム, イットリウムおよびジルコニウムのそれぞれの $K\alpha$ 線の位置における計数を測定しその変化を求めた。鉄含有量のそれぞれの点は多少バラツキがあるが, ためらかな曲線になるよう各点をつないだ (第11図)。これをもとにそれぞれの試料の鉄含有量に対する係数を求めルビジウムの計数を補正した。この結果かなり良好な直線関係 (第10図中の黒丸) が得られた。

ストロンチウムの測定はルビジウムと全く同様な手法で行った。これもかなりよい相関を示す (第12図)。なお用いた標準岩石試料は8個である。

ジルコニウムの定量には G-1, G-2, GSP-1, AGV-1, BCR-1, JG-1 および JB-1 の7試料を用い, 補正係数をかけカリウムとカルシウムのとときと同じくストロンチウムの $K\beta$ 線の影響を差引き相関を求めた (第13図)。結果は良好な相関を示す。

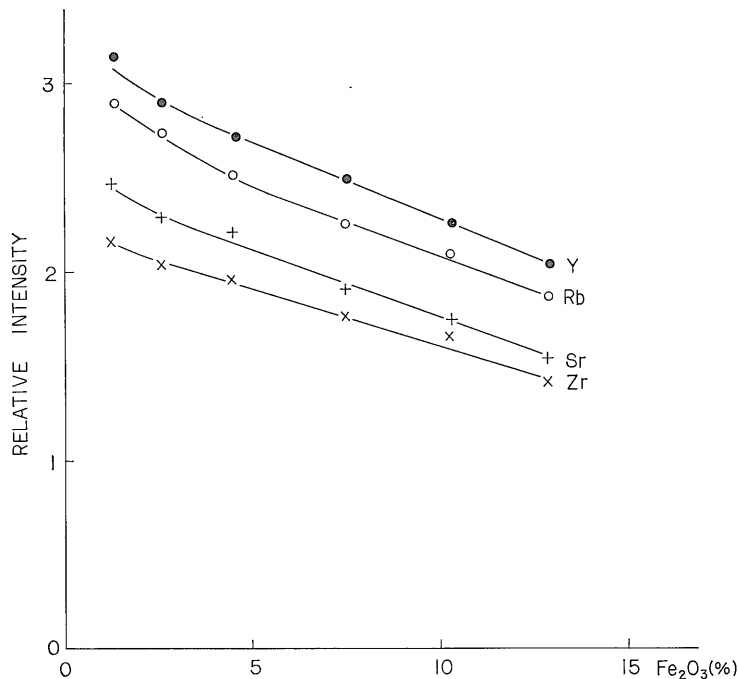
イットリウムについては適当な含有量の標準岩石試料がないためとくに記載しなかったが, 人工試料を加え行った結果はこれら3元素とほぼ類似の傾向を示す。

またヒ素, 亜鉛, 銅, ニッケルなどの元素も当然定量が可能であり, 原理的にみてその検出下限はルビジウムと鉄の間の値を示す (後述) はずである。

なお, ルビジウムおよびストロンチウムについて同一ペレットを用いクロスチェック (第14図, 第15図)を試みた。クロスチェックに用いた蛍光X線分析装置は, フィリップス社セミオート PW 1220 型 (服部・柴田, 1969, Cr 管球 60 kV で励起, 現在は Mo 管球 90 keV による) で, 対比した岩石試料は主として日本の花崗岩質岩であった。

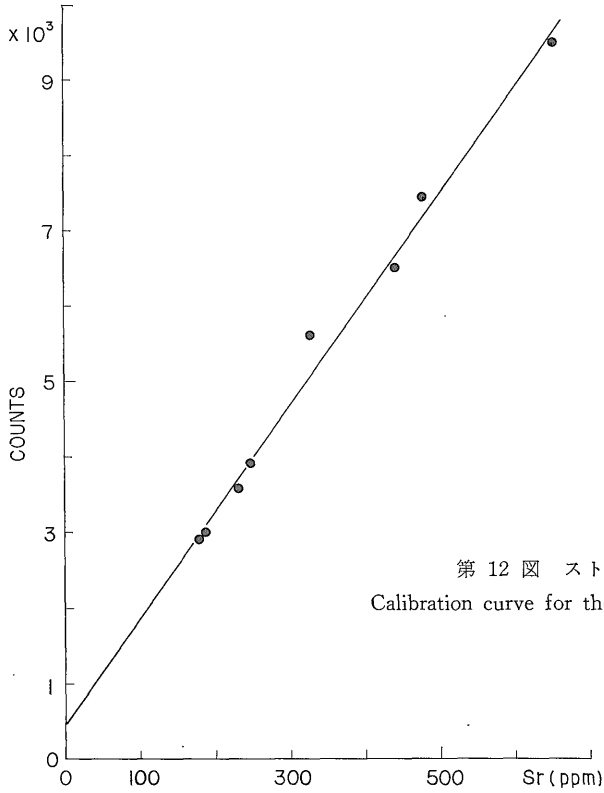
7.3 測定結果のまとめ

これまでの測定結果を簡単にまとめ一部補足を行うと次のようになる。

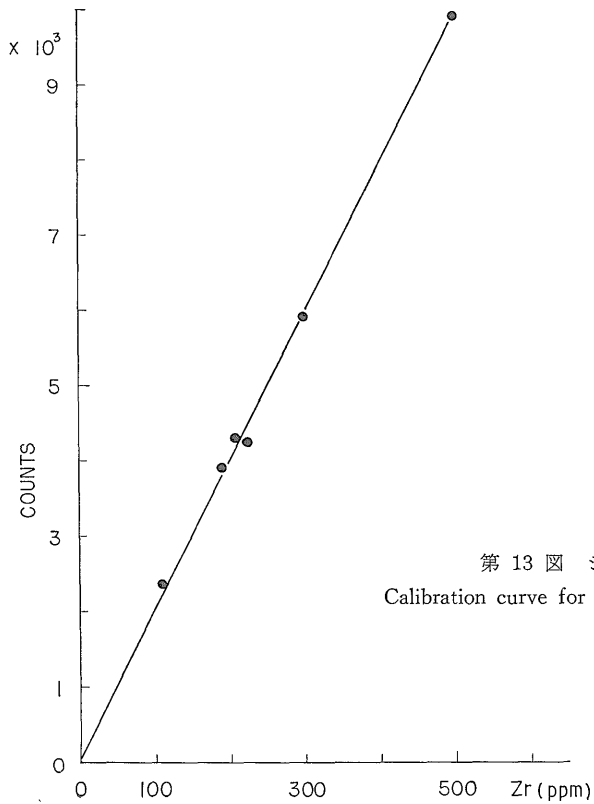


第11図 鉄含有量 (ΣFe) 変化によるルビジウム, ストロンチウム, イットリウム, ジルコニウムの強度変化

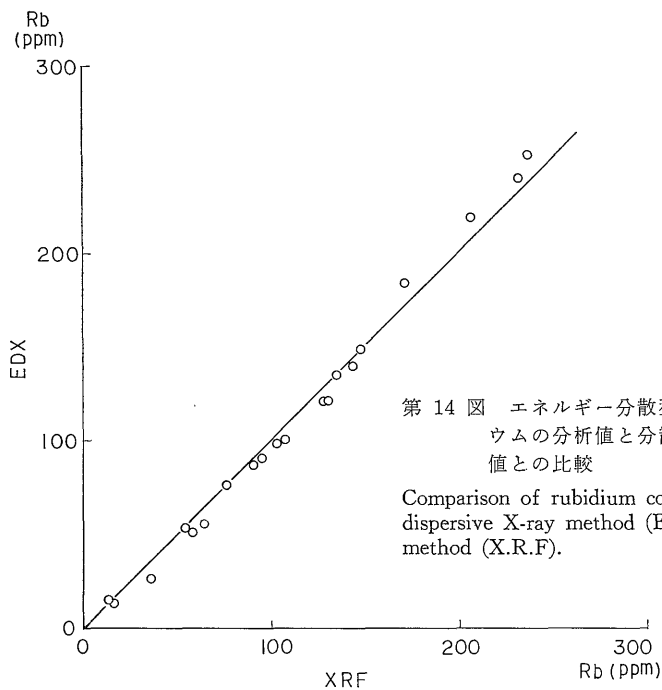
The variation of intensity on rubidium, strontium, yttrium and zirconium for different iron concentration (total Fe as Fe_2O_3).



第 12 図 ストロンチウムの検量線
Calibration curve for the determination of strontium.

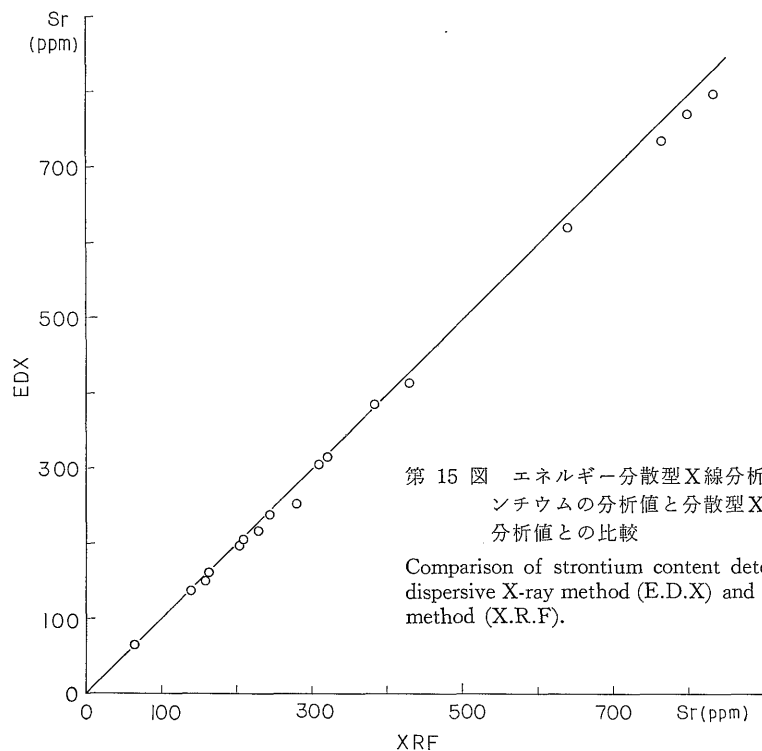


第 13 図 ジルコニウムの検量線
Calibration curve for the determination of zirconium.



第14図 エネルギー分散型X線分析装置によるルビジウムの分析値と分散型X線分析装置による分析値との比較

Comparison of rubidium content determined by energy dispersive X-ray method (E.D.X) and X-ray fluorescence method (X.R.F).



第15図 エネルギー分散型X線分析装置によるストロンチウムの分析値と分散型X線分析装置による分析値との比較

Comparison of strontium content determined by energy dispersive X-ray method (E.D.X) and X-ray fluorescence method (X.R.F).

主成分元素のカリウム、カルシウムおよび鉄の含有量はいずれも計数値と良好な直線関係を示し(下位原子番号元素の $K\beta$ 線が重複するときはその影響を差引く)、カリウム 0.6-6.0%、カルシウム 0.5-13%、鉄 0.5-14% (いずれも酸化物) の範囲内ではきれいな直線関係を示し、何らの補正を必要としないことがわかった。チタンについてもまた全く同じ結果がえられている。しかし DTS-1、PCC-1 の鉄含有量を定量すると今回使用した標準岩石試料による検量線より約 20% の計数増を示した。これらはいずれもマグネシウム含有量が非常に多くマトリックスが異なることから生じているものと思われる。

微量元素のルビジウム、ストロンチウム、およびジルコニウムは鉄含有量を指数に補正することで主成分元素と同様、良好な分析結果がえられる。これは SiO_2 および Al_2O_3 を主体とするいわゆる珪酸塩岩石の試料を主として使用したためにマトリックスが類似し、鉄含有量の補正のみでかなりの精度がえられたものと思われる。

8. 測定誤差、検出下限について

測定誤差、検出下限等を厳密に定義することは非常に難しい。それは計数の統計的変動のみならず、測定系の安定度のほかに測定試料の均一性まで加味すると、これらを定量値として表示することは容易なことではない。このためここでは大まかな目安をうるためすでにのべた条件、つまり $^{55}Fe-36\text{ mCi}$ 、 $^{109}Cd-2.5\text{ mCi}$ の励起線源に検出面積 80 mm^2 、厚さ 3 mm の $Si(Li)$ 検出器を使って空気中で $1,000$ 秒測定したとき、その計数の統計的変動から計算される標準偏差をもとにして測定誤差、検出下限を単純に計算してみた。これら計算のもとになる計数(第 4 表)から考察すると以下のようなものである。なお測定誤

差は相対偏差で表示し、検出下限は種々表示が可能であるが、ここではバックグランド計数の平方根の 3 倍としてとり扱った。

まず主成分元素についてみると、1パーセント含有量あたりの計数はカリウム、カルシウム、チタンと原子番号が大きくなるにつれ急激に増えている。バックグランドはカルシウムが一番少なく、カリウム、チタンの順に多くなっている。この理由はカリウムの場合、空気中のアルゴンが励起されその $K\beta$ 線がカリウムのバックグランドを押しあげているからである。チタンの場合は励起線源 ^{55}Fe ($Mn\ K\alpha\ 5.9\text{ keV}$) のエネルギー値にかなり近づくためと考えられる。測定下限は 3 元素ともおよそ 100 ppm 前後であり、その時の相対偏差は 30-50% である。

鉄についてみると主成分元素のなかでは 1パーセントあたりの計数が非常に低いが、これは ^{109}Cd 線源 ($Ag\ K\alpha, K\beta$) による励起のためそのエネルギーより離れ励起効率が非常に悪くなっている。そのときの検出下限は 390 ppm 、相対偏差は 35% である。

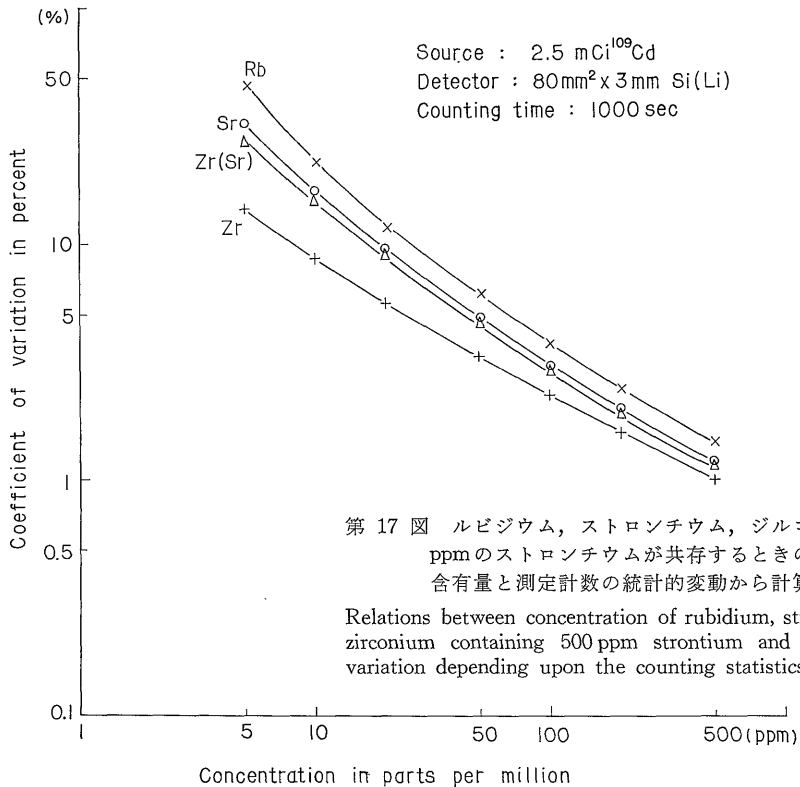
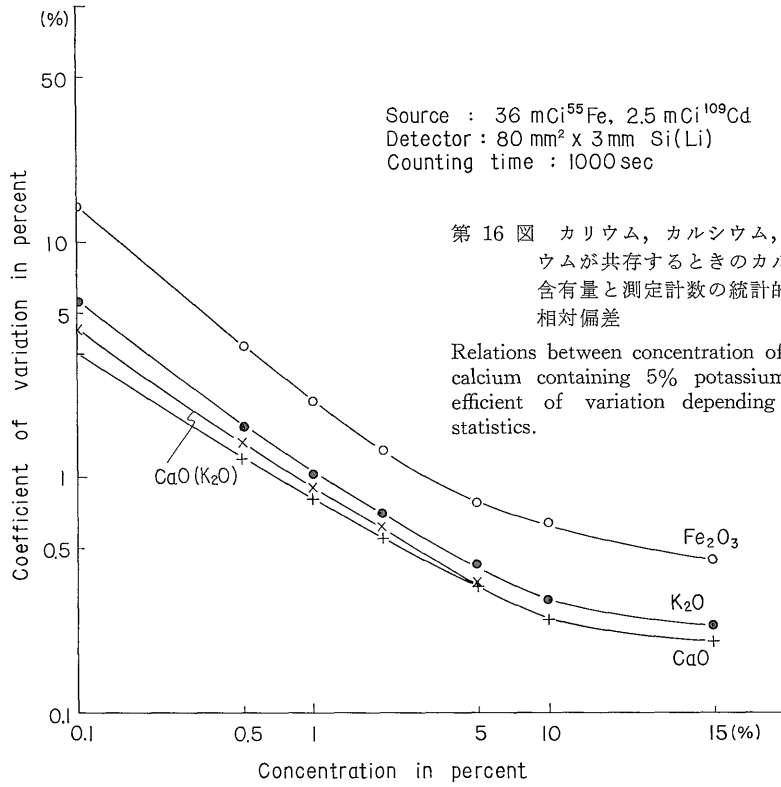
次に微量元素について同様な考察を行う。それぞれの 1パーセントあたりの計数をみると、ルビジウム、ストロンチウム、ジルコニウムと計数は増大し、これに反しバックグランドは減少している。このことは測定精度が飛躍的によくなることを意味する。しかしモリブデン ($Z=42$) 周辺から ^{109}Cd 線源の影響がではじめ、バックグランドが急激に上昇する。これは ^{109}Cd 線源による測定元素の上限がこのあたりであることを意味している。検出下限を微量 3 元素でみるとほぼ 10 ppm 、その時の相対偏差は 30-40% となった。またそれぞれの含有量変化に対する相対偏差を示した(第 16、17 図)。カルシ

第 4 表 $80\text{ mm}^2 \times 3\text{ mm}$ $Si(Li)$ 検出器と $Fe-55$ (36 mCi) および $Cd-109$ (2.5 mCi) 線源を用いて $1,000$ 秒測定したときに得られた結果の要約

Summary of the results obtained in one thousand seconds counting period using $80\text{ mm}^2 \times 3\text{ mm}$ $Si(Li)$ detector and $Fe-55$ (36 mCi) and $Cd-109$ (2.5 mCi) sources.

Element	Counts per one percent	Background Nb	Correlation coefficient	Minimum detectable limits $3\sqrt{Nb}$ (ppm)	Coefficient of variation (%)
K_2O	11,514	2,741	0.991	135	54
CaO	16,884	1,380	0.998	66	35
TiO_2	30,456	5,636	1.000	74	34
Fe_2O_3	3,652	2,291	0.995	390	35
Rb	10.25×10^4	520	0.999	6.7	35
Sr	14.05×10^4	443	0.993	5.0	32
Zr	19.66×10^4	88	0.998	1.4	39

Source : $36\text{ mCi } ^{55}Fe, 2.5\text{ mCi } ^{109}Cd$
 Detector : $80\text{ mm}^2 \times 3\text{ mm } Si(Li)$
 Counting time: $1,000\text{ sec}$



ウムの場合カリウムの $K\beta$ 線が、ジルコニウムの場合ストロンチウム $K\beta$ 線がいずれも影響する。このため一定量が常に含まれるものとして計算した。

しかし実際にはこれら測定誤差、検出下限は、測定系の総合的な再現性などが加算されるため当然これより悪くなる。

9. まとめ

非分散型蛍光X線分析法により、主成分元素の構成が比較的類似の花崗岩・火山岩試料を用いて行った実験結果は、原子番号 $Z=19-40$ の元素に対しこれまでの分光結晶を用いた室内用蛍光X線装置とほぼ同等な測定結果が得られた。

検量線の作成は岩石標準試料を用いたが、このなかの G-1 と W-1 は現在入手不可能のため異なるパノラック バインダー (服部・柴田, 1969 の rS-043, rS-058, 大日本インキ化学製, N-906 による) のペレットであり、予察的な測定結果ではパノラックの違いにより系統的に多少の計数差が認められている。このことは検量線の相関係数値を悪くしている。同様にクロスチェックに用いた他方法も当然誤差を含むので、最終的にはこれらすべてを含んだ結果があらわれていることを考慮すれば当方法は十分な測定精度を有すると思われる。

試料作成も単純であり、カリウムからジルコニウムまで同一ペレットで測定が可能で、このことはとりもなおさずより大きい原子番号の元素に適用できることを意味している。

多元素時分析の例としてはマンガン ($Z=25$)-ジルコニウム ($Z=40$) の測定が一度で行えることであり、測定時間もより大きい検出面積、厚さをもつ半導体検出器の選択が容易なことから、かなりの短縮が可能である。

また、当測定方式を室内で使用する場合、電算機による平滑化処理やマトリックス補正が行えるため測定精度はより向上すると思われる。

10. おわりに

非分散型蛍光X線分析法による地質学的試料の元素分析に対する適用性について検討・実験を行った。その結果、当方法は単純で十分な実用性を有し、従来のものに比べ有利な点が多い。しかし、半導体検出器のベリリウム窓の厚さの問題や、重複するL線を判別するための分解能の点など不利な面もある。珪素、アルミニウム、イオウなどの定量分析は真空中で行わないとある程度以上の精度をうることはむずかしいようである。したがって当方法は今後目的に応じ使い分けられるものであろう。

原子番号 $Z=40$ 以上の元素については、 ^{241}Am , ^{57}Co を照射線源として当方法による実験を継続し、岩石中のバリウム、セリウム、鉛などの定量分析法を確立し、また、マトリックス効果の大きく異なる試料の補正方法および野外用測定器としての適用性も検討していく予定である。

文 献

- ANDERMANN, G. and KEMP, J. W. (1958) Scattered X-rays as Internal Standards in X-ray emission spectroscopy. *Anal. Chem.*, vol. 30, p. 1306-1309.
- 安藤 厚 (1975) 粉体試料の調製について. *ぶんせき*, vol. 8, p. 512-520.
- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference sample JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochem. J.*, vol. 8, p. 175-192.
- FLANAGAN, F. J. (1973) 1972 values for international geochemical reference sample. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189-1200.
- 古田富彦 (1972) RI けい光 X 線分析法の現状. X 線分析の進歩 III X 線工業分析 第7集, p. 206-223. 日本分析化学会・X 線分析研究懇談会編.
- 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. *地質調月*, vol. 20, p. 51-76.
- 金谷 弘 (1970) 岩石の放射能測定 (演旨). 日本鉱業会昭和 45 年度秋期大会分科会研究資料 A-8. 5p.
- (1974) 北上山地の白亜紀花崗岩類. V カリウム・トリウム・ウランおよび帯磁率. *地質調報*, no. 251, p. 91-120.
- MURAD, M. (1973) Determination of trace elements in unfused rock and mineral samples by X-ray fluorescence. *Anal. Chim. Acta*, vol. 67, p. 37-53.
- 丹治耕吉・金谷 弘 (1976) 半導体検出器を用いた蛍光 X 線分析法の検討 (その1). *地質調月*, vol. 27, p. 213-222.
- 寺島 滋 (1970) 原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム, カリ

非分散型蛍光X線装置による岩石試料の定量分析について その1 (金谷 弘・寺島 滋)

ウム, マグネシウム, カルシウム, マンガン, 鉄の定量. 地質調月, vol. 21, p. 693-707.

寺島 滋 (1971) 原子吸光法によるけい酸塩中のコバルト, クロム, 銅, リチウム, ニッケル, 鉛, ストロニウム, 亜鉛の定量. 地質調月, vol. 22, p. 245-259.

———— (1973) 原子吸光法による岩石中の Be,

V, Ba, Rb の定量と炎光法による Rb の定量. 地質調月, vol. 24, p. 469-485.

———— (1976) けい光X線分析法による岩石中の塩素およびイオウの定量. 地質調月, vol. 27, p. 185-194.

(受付: 1976年3月11日; 受理: 1976年5月7日)