

岩石及び鉱物中の主成分の蛍光X線分析法 第4報 酸化ランタン添加法による高カルシウム試料中の二酸化けい素の定量

大 森 貞 子*

OHMORI, Teiko (1984) X-ray fluorescence analysis of major elements in rocks and minerals.
Part 4 Determination of silica content in high Ca samples by La₂O₃ addition method.
Bull. Geol. Surv. Japan, vol. 35 (2), p. 81-86.

Abstract: By X-ray fluorescence analysis of common silicate rocks and minerals, fused glass disc sample (sample : flux=1 : 10) can give good result with linear calibration method as reported by OHMORI (1976). When sample includes extraordinarily large amount of CaO up to 38.41 in weight percent, however, the above dilution always gives a value of SiO₂ slightly higher than the value obtained by conventional way, and is not sufficient enough to determine SiO₂ with good accuracy.

In this paper, an attempt was made to evaluate degree of homogenization of matrix effect, using heavy absorber for quantitative analysis of SiO₂ in various samples with a wide range of CaO contents. As heavy absorber, La₂O₃ and CeO₂ were examined, and it was experienced that CeO₂ was very viscous and sticky in fusion and cooling processes, and found not adequate for making homogeneous glass disc samples. In case of La₂O₃, it was determined to use Li₂B₄O₇ 2.400 g+La₂O₃ 0.600 g as flux and absorber, depending on the experimental result that SiK_α intensities as expressed in term of cps/% become uniform on three types of rock samples JG-1, JB-1 and K77-6 (Figure 3 and Table 3). Using the above recipe, SiO₂ content in three refractory materials of wollastonite (SiO₂ 45-60%, CaO 30-40%) was determined. The analytical results showed, however, complete removal of matrix effect was not attained and yet a slight difference was recognized (Table 6).

要 旨

蛍光X線分析法で、ガラス円板を使って二酸化けい素を定量する場合、酸化カルシウムを多量に含有する試料は、通常の岩石試料を標準試料として定量すると、化学分析値に比べ、やや高い結果を示す。

この場合、重吸収剤を添加したガラス円板を用いると、定量結果が良くなるとされているため(Rose *et al.*, 1963) 追試を行った。

主として、酸化カルシウムを多量に含む試料中の二酸化けい素の定量方法について、重吸収剤及びその添加量を変化させる実験を行った。

重吸収剤には、他成分の強調効果を減少させ、吸収効果によりマトリックスを一定にするなどの利点があるといわれる酸化ランタン及び酸化セリウムを用いた。両者とも吸収効果は、ほぼ同様であったが、酸化セリウムは、添加量が増加するに従い、融解容器からはく離しに

* 元所員

くくなり、ガラス円板作製に難点があるため、酸化ランタンを用いることにした。

酸化ランタンの場合でも、添加量を増加させると、融解時に粘性が高くなり、均一性も得られにくくなることが明らかになったが、試料 0.300 g、四ほう酸リチウム 2.400 g、酸化ランタン 0.600 g の混合率の場合は、比較的融解し易く、完全なガラス円板を作ることができ、その上、吸収効果がほぼ一定となった。

これらの酸化ランタン添加ガラス円板を用いて、けい灰石(二酸化けい素45-60%、酸化カルシウム30-40%)中の二酸化けい素の定量を行った。化学分析値に近づいた値を得ることができたが、まだ、有意の差が認められ満足できる結果を得るには至らなかった。

1. 緒 言

地質調査所では、岩石及び鉱物中の主成分の蛍光X線分析法によって定量するための一方法として、融解によるガラス円板法が検討されており(服部, 1971; 大森・

大森, 1976; 大森, 1976; 大森, 1980), 次のことが分かっている。すなわち, 試料に10倍量の融解剤を加えるガラス円板法によれば, 標準試料に鉱物組成の類似した試料を用いた場合, 元素相互間の影響は無視できる程度であり, 問題とならなかった。

しかし, 組成範囲が大きく異なる試料, 例えば, けい灰石などのようにカルシウムを多量に含有する試料では, 二酸化けい素はカルシウムの影響を受け, 化学分析値に比べ高めの結果となることが分かった。

この対策として, 良く知られている重吸収剤である酸化ランタン添加法 (ROSE *et al.*, 1963; NORRISH and HUTTON, 1964) を試みた。

本研究を行うに際し, 地質部服部仁技官から懇切な御指導を頂いた。また, 化学課後藤隼次技官には機器の調整に御尽力頂いた。ここに改めて厚く御礼申し上げる。

2. ガラス円板の作製方法

蛍光X線分析用のガラス円板作製法は, 大森・大森(1976)に詳述してあるが, 今回はその一部分を変更したため, その概要を述べる。

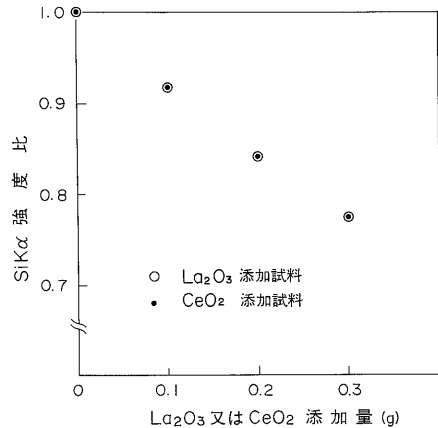
変更の1は, 試料をあらかじめ1050°Cで約2時間加熱したものを, デシケーター中で放冷後, 再び, めのう乳鉢で粉碎したものをを用いたことである。この際, Ig. loss % (測定値のまま FeO→Fe₂O₃ の補正は行わない) を求めておく。

変更の2は, 蛍光X線分析用の四ほう酸リチウム (Li₂B₄O₇) が開発・市販されたため, 以前のように体積の大きいものを使わないようになった。したがって融解剤を加圧して体積を小さくする必要がなくなったことである。しかし, 今回用いた新しい Li₂B₄O₇ (小宗化学薬品 K. K 製) でも水分を数% 含んでいるので, あらかじめ750°Cで約1時間加熱後, デシケーター中で放冷してから使用する。

このように前処理を済ませてから, 試料0.300gとLi₂B₄O₇ 3.000gを白金合金るつぼ(Pt 95%, Au 5%, 容量, 30ml)中にはかり取り, よく混合した後, メッセルバーナーで加熱して融解する。急冷後, るつぼからガラ

スピードを取り出す。次に, これを白金合金成型皿 (Pt 85%, Rh 10%, Au 5%, 容量 8ml) に移し, 高周波加熱炉で再融解し, 泡取りの後, 冷却して径約32mm, 厚さ約2.2mmの透明なガラス円板を作製する。

以下の実験においては, 粉末試料0.300gに酸化ランタン(La₂O₃)又は, 酸化セリウム(CeO₂)とLi₂B₄O₇の合量3.000gを加える。重吸収剤の量を0.100gから次第に0.100gずつ増量して1.000gまで変化させ, 前述の手順によってガラス円板を作製した。重吸収剤のLa₂O₃(99.999%, 添川理化学 K. K 製)及びCeO₂(メルク社製)は, それぞれ1000-1050°Cで約2時間加熱後, 乾燥剤入りデシケーター中で放冷した後, 取り出して軽く粉碎し, 直ちにデシケーター中に戻して保存したものをを用いた。



第1図 La₂O₃ 又はCeO₂添加量の相違によるSiKα強度比の変化

試料には, JB-1 を用い, 重吸収剤添加量 0 g のときのSiKα 強度を1とする。

Diagram showing change of SiKα intensity in response to varying amount of added La₂O₃ or CeO₂. Used sample is JB-1. Relative intensity is calculated in normalizing observed intensity of glass disc with no addition of heavy absorber.

第1表 SiKα 強度の測定条件

Operating conditions for measuring SiKα intensity.

X-ray tube	: Target Rh	Element	: Si
Voltage	: 50 kV	Crystal	: TX-1 (InSb 111)
Current	: 35 mA	Detector	: Proportional counter
Atmosphere	: Vacuum	Slit	: Fine
		2θ°	: 144.55°
		Counting time	: 100 seconds 3 times

3. 蛍光X線強度の測定方法

自動蛍光X線分析装置(東芝製 AFC-202F 型)を使用し、第1表に示す条件で SiK α のX線強度を測定した。

4. 重吸収剤の選定と添加量

4.1 概要

ガラス円板作製の際、前に述べたように、重吸収剤として La₂O₃ あるいは CeO₂ をそれぞれ、量を変えて添加したガラス円板を作製した。これらのガラス円板について二酸化けい素(SiO₂)のX線強度(すなわち、SiK α)を測定したところ、重吸収剤の添加量が増加するに従いX線強度は低下した。その低下率は、La₂O₃ 添加、CeO₂ 添加のいずれの場合でもほとんど同様であった(第1図)。

しかし、融解の際、La₂O₃ を添加した場合は、添加しない通常の方法と同様に融解し、成型も容易であったのに比べ、CeO₂ を添加した場合は、0.200 g 以上を添加したものは、白金合金をつぼからガラスビードを取り出すときはく離、白金合金皿からガラス円板を取り出すときはく離が困難になった。特に0.300 g を添加したものは、いずれの場合も、融解、急冷を繰り返してやっとく離した。したがって重吸収剤には、La₂O₃ を用いることにした。

次に、La₂O₃ 添加量の最適条件を求めるため、酸化カルシウム(CaO)の含有量の異なる試料に La₂O₃ の量を変えて添加したガラス円板を作製し、SiK α 強度を測定した。SiO₂ 1% 当たりの1秒間のX線強度(cps)を比較すると、La₂O₃ を添加していない場合は、CaO含有量の多いものは、少ないものに比べ高い値を示した。しかし、La₂O₃ を添加した場合は、添加量が増加するに従い、CaO 含有量の多いものも少ないものも SiO₂ 1% 当たりの cps は次第にほぼ同じ値を示すようになった。

しかし、La₂O₃ の添加量が増加するに従い、融解時に粘性を増し、ガラス円板の成型が困難となったため、La₂O₃ の添加量なるべく少なく、しかも、CaO の含有量の多い試料と少ない試料の1%当たりの cps がともにほぼ同様となる条件を求めた。すなわち、以下に詳しく述べるように La₂O₃ 0.600 g 添加の条件でガラス円板を作製することにした。

4.2 La₂O₃ の添加量

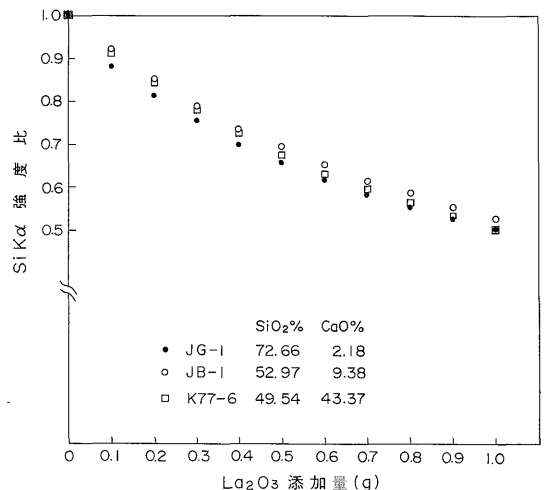
CaO含有量の異なる3種類の試料に La₂O₃ の量を変えて添加したガラス円板を作製し、La₂O₃ を添加しないガラス円板とともに SiK α 強度を測定した。

試料には、CaO を少量含有する試料として JG-1 [地質調査所(GSJ)調製の地球化学的標準岩石試料の花崗閃

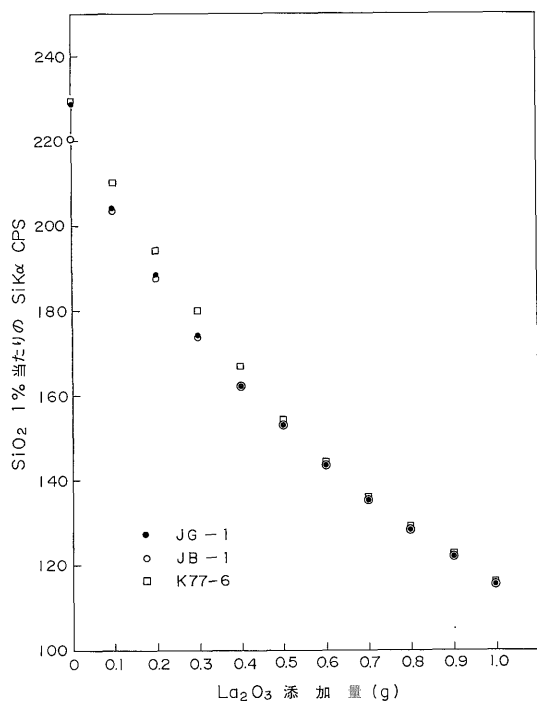
緑岩。強熱した後のものとして計算すると SiO₂ 72.66%, CaO 2.18%], CaO をやや多量に含有する試料として JB-1 (GSJ 調製の玄武岩。前述と同様 SiO₂ 52.97%, CaO 9.38%)及び CaO を多量に含有する試料として K77-6 [近工連窯業部会分析分科会で蛍光X線分析用標準試料(以下近工連試料と表わす)として用いているけい灰石。前述と同様、SiO₂ 49.54%, CaO 43.37%] の3種類を用いた。これらは、あらかじめ1000-1050°C で約2時間強熱後、乾燥剤入りデシケーター中で放冷し、めの

第2表 La₂O₃ 添加量の相違による SiK α 強度比
Change of SiK α intensity in response to gradual increase of added heavy absorber La₂O₃.

No.	Sample	Weight (g)		Ratio		
		Li ₂ B ₄ O ₇	La ₂ O ₃	JG-1	JB-1	K77-6
0	0.300	3.000	0	1.0000	1.0000	1.0000
1	"	2.900	0.100	0.8907	0.9197	0.9160
2	"	2.800	0.200	0.8239	0.8488	0.8462
3	"	2.700	0.300	0.7622	0.7869	0.7849
4	"	2.600	0.400	0.7098	0.7347	0.7297
5	"	2.500	0.500	0.6681	0.6908	0.6724
6	"	2.400	0.600	0.6273	0.6497	0.6295
7	"	2.300	0.700	0.5927	0.6130	0.5943
8	"	2.200	0.800	0.5611	0.5833	0.5632
9	"	2.100	0.900	0.5333	0.5524	0.5333
10	"	2.000	1.000	0.5067	0.5273	0.5077



第2図 La₂O₃ 添加量の相違による SiK α 強度比の変化 CaO 含有率の異なる試料について
Diagram showing change of SiK α intensity in three types of samples which contain small, moderate and large amounts of CaO, respectively.



第3図 La₂O₃ 添加量の相違による SiO₂ 1% 当たりの SiKα cps の変化
CaO 含有率の異なる試料について
Diagram showing change of SiKα (cps) per 1% SiO₂, in response to varying amount of added La₂O₃. Three types of samples are used.

う乳鉢で再び粉碎したものを用いた。

これらの試料に、種々の量の La₂O₃ を添加してガラス円板を作製した。ガラスビードを再融解してガラス円板に成型するとき、La₂O₃ 0.500 g 以上添加したものは粘性を増し、特に 1.000 g 加えた場合は半月型となって盛り上がるので、白金合金線 (Pt 95%, Au 5%) でかき混ぜ、薄く引き伸ばしながら円型のガラス円板とした。また、La₂O₃ 1.200 g 以上添加した場合は、試料の融解が不十分であったので、ガラス円板を作製しなかった。

4.3 吸収効果の比較

このようにして作製したガラス円板について SiKα 強度を測定した。La₂O₃ を添加しないガラス円板の SiKα 強度に対する、La₂O₃ 0.100 g から 1.000 g を添加したガラス円板のそれぞれの SiKα 強度比を求めた(第2表)。また、La₂O₃ 添加量と強度比の変化との相互関係を第2図に示した。これは、CaO 含有量の異なる3種類の試料とも添加量が増加するに従い、SiKα 強度が低下することを示している。しかし、その低下率は直線的ではなく、次第に緩くなる傾向が認められる。

第3表 La₂O₃ 添加量の相違による SiO₂ 1% 当たりの SiKα の cps の変化

Change of SiKα (cps) per 1% SiO₂ in response to gradual increase of added heavy absorber La₂O₃.

No.	Sample	Weight (g)		SiO ₂ 1% 当たりの cps		
		Li ₂ B ₄ O ₇	La ₂ O ₃	JG-1	JB-1	K77-6
0	0.300	3.000	0	228.6	220.8	229.4
1	"	2.900	0.100	203.6	203.1	210.1
2	"	2.800	0.200	188.3	187.4	194.1
3	"	2.700	0.300	174.2	173.8	180.1
4	"	2.600	0.400	162.2	162.2	167.4
5	"	2.500	0.500	152.7	152.5	154.2
6	"	2.400	0.600	143.4	143.5	144.4
7	"	2.300	0.700	135.5	135.4	136.3
8	"	2.200	0.800	128.2	128.8	129.2
9	"	2.100	0.900	121.9	122.0	122.3
10	"	2.000	1.000	115.8	116.4	116.5

次に、3種類の試料に同量の La₂O₃ を添加したものについて比較した。これらの試料は、SiO₂ の含有量が異なるため、測定したままの SiKα 強度を比較できない。そこで3種類の試料について、それぞれ SiO₂ 1% 当たりの cps を計算して比較することにした。第3図に示すように、La₂O₃ を添加しない場合の 1% 当たりの cps は、JB-1 と K77-6 では大きな差があるが、La₂O₃ の添加量が増加するに従い、その差は縮まり、La₂O₃ 0.600-1.000 g 添加した場合は、その差は極めて小さい(第3表)。すなわち、La₂O₃ を添加しない場合の SiO₂ 1% 当たりの cps は、JB-1 は 220.8、K77-6 は 229.4 でその差は 8.6、相対比で約 3.9% であるが、La₂O₃ 0.600 g まで添加したときは、それぞれ 143.5 と 144.4 となり、相対比で約 0.6% と縮まる。しかし、La₂O₃ 1.000 g を添加した場合でも約 0.4% の差があり、完全にその差は縮まらなかった。

以上の結果から、CaO を 30-50% 含む試料中の SiO₂ を定量する場合、La₂O₃ を最大量 1.000 g を加えても直線回帰の検量線が得られないことが分かった。

5. SiO₂ 定量の試み

5.1 分析試料

分析試料には、近工連試料のなかからけい灰石 3 種 (K 77-6, K 77-10 及び K 77-11) を選んで用いた。標準試料には GSJ 試料から 2 種 (JG-1 及び JB-1) を用いた。これらの試料の主成分の化学分析表を第4表に示す。

窯業原料のなかには、加熱すると揮発する成分(例えば、水分や二酸化炭素など)を多量に含んでいるものが

第4表 岩石標準試料及び近工連試料の化学組成

Chemical composition of rock standard samples and Kinkoren samples.

Chemical composition of rock standard samples															
No.	sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O±	CO ₂	Total(%)
FO-001	JG-1*	72.28	0.27	14.23	0.38	1.64	0.06 ₁	0.73	2.17	3.38	3.96	0.09 ₈	0.60 ₄	0.07 ₄	99.87 ₇
FO-002	JB-1*	52.18	1.34	14.53	2.31	6.02	0.15	7.74	9.24	2.80	1.42	0.26	1.94	0.19	100.12

Chemical composition of Kinkoren samples														
No.	sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (total)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ig.loss	Total(%)	
FO-906	K77- 6**	43.87	0.14	2.24	1.92	0.32	1.09	38.41	0.10	0.04	0.10	11.40	99.63	
FO-910	K77-10**	54.18	0.20	2.63	2.75	0.40	1.34	32.50	0.13	0.06	0.11	5.44	99.74	
FO-911	K77-11**	49.64	0.11	2.06	2.10	2.92	0.93	36.98	0.15	0.18	0.03	4.60	99.70	

* 安藤厚(1978)

** 分析者 大森貞子(1981)

第5表 岩石標準試料及び近工連試料の化学組成 (強熱減量成分を含まないときの換算値)

Chemical composition of rock standard samples and Kinkoren samples. Recalculated values on ignition free basis.

Chemical composition of rock standard samples. Recalculated values on ignition free basis.												
No.	sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	total Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total(%)
IFO-001	JG-1	72.66	0.27	14.31	2.18	0.06	0.73	2.18	3.40	3.98	0.10	99.87
IFO-002	JB-1	52.97	1.36	14.75	9.10	0.15	7.86	9.38	2.84	1.44	0.26	100.11

Chemical composition of Kinkoren samples. Recalculated values on ignition free basis.												
No.	sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total(%)
IFO-906	K77- 6	49.54	0.16	2.53	2.17	0.36	1.23	43.37	0.11	0.05	0.11	99.63
IFO-910	K77-10	57.31	0.21	2.78	2.91	0.42	1.42	34.37	0.14	0.06	0.12	99.74
IFO-911	K77-11	52.04	0.12	2.16	2.20	3.06	0.97	38.77	0.16	0.19	0.03	99.70

第6表 定量結果

Comparison of analytical results of SiO₂. Numeral in parenthesis indicates deviation from the value by wet chemical analysis.

Sample	XRF (SiO ₂ %)		Wet chemical (%)	
	+La ₂ O ₃ 0 g	+La ₂ O ₃ 0.600 g	SiO ₂	CaO
けい灰石 K 77-10	55.15(+0.97)	54.39(+0.21)	54.18	32.50
" K 77-11	51.01(+1.37)	50.39(+0.75)	49.64	36.98
" K 77- 6	45.35(+1.48)	44.64(+0.77)	43.87	38.41

() 内の数字は化学分析値との差を表わす。

あるため、あらかじめ1000-1050℃で約2時間加熱後、乾燥剤入りデシケーター中で放冷した試料を用いてガラス円板を作製する。今回も、近工連試料はもちろん、岩石標準試料もすべてこのように処理した試料を用いた。

これらの試料を用い、通常のガラス円板(試料0.300gにLi₂B₄O₇ 3.000gを加えて融解して作製)とLa₂O₃ 0.600g添加ガラス円板(試料0.300gにLi₂B₄O₇ 2.400g及びLa₂O₃ 0.600gを添加し、融解して作製)の2種類

のガラス円板を作製した。

このように加熱した試料の主成分組成は、第4表に示されている成分から強熱減量が除かれるので、それらの重量比は再計算されなければならない。その再計算値を第5表に示してある。

5.2 定量結果

5.1で作製した通常のガラス円板及び La_2O_3 0.600 g 添加ガラス円板のそれぞれについて、第1表の測定条件によって $\text{SiK}\alpha$ 強度を測定した。

これらの測定値を用い、GSJ 試料を標準試料とし、近工連試料中の SiO_2 %を求めた。この値に、第4表から第5表を導くときに用いた係数を逆に利用して、第4表の同一岩石と同量の強熱減量成分を含むとした場合の SiO_2 量比を計算した(第6表)。

第6表に示すように、 La_2O_3 を添加しない通常のガラス円板を用いて測定した場合、 CaO を多量に含むK77-6, K77-10及びK77-11は、いずれも化学分析値に比べ1-2%高い値を示すが、 La_2O_3 添加ガラス円板を用いて測定した場合には、化学分析値に近づき、その差の開きを約 $\frac{1}{2}$ に縮めることができた。

しかし、試料の2倍量の La_2O_3 0.600 gを添加したガラス円板では、 CaO の影響を完全に除くことはできなかった。この傾向は、第3図から分かるように、 La_2O_3 添加量を更に多くした場合にも改善されないことが予想される。

6. まとめ

CaO を多量に含む岩石試料中の SiO_2 を定量する場合、通常のように $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみで融解した標準試料のガラス円板を用いて測定すると、化学分析値に比べ1-2%高い値を示す。

試料0.300 g, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 2.400 g, La_2O_3 0.600 gの処方

で作製したガラス円板を用いると、 La_2O_3 を全く添加しないガラス円板を用いた場合よりも化学分析値に近い値を得ることができた。しかし、今回の実験では、多量の CaO (30-40%)の SiO_2 (45-60%)定量に及ぼす影響を全く取り除くまでには至らなかった。

文 献

- 安藤 厚(1978) 標準岩石試料—1978. ぶんせき 1978, p. 532.
- 服部 仁(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.
- NORRISH, K. and HUTTON, J.T.(1964) Preparation of samples for analysis by X-ray fluorescent spectrography. *Divl. Rep. Soils CSIRO*, no.3, p. 64.
- 大森貞子(1976) 岩石および鉱物中の主成分のけい光X線分析法—第2報 ガラス円板を使用した検量線法による定量分析—. 地調月報, vol. 27, p. 425-442.
- 大森貞子・大森江い(1976) 岩石および鉱物中の主成分のけい光X線分析法—第1報 ガラス円板作成について—. 地調月報, vol. 27, p. 195-211.
- 大森江い(1980) 岩石及び鉱物中の主成分のけい光X線分析法—第3報 ガラス円板試料作成時のナトリウム及びカリウムの蒸発について—. 地調月報, vol. 31, p. 437-446.
- ROSE, H. J., ADLER, I. and FLANAGAN, F. J. (1963) X-ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals. *Applied Spectroscopy*, vol.17, p. 81-85.

(受付:1982年4月6日;受理:1983年11月19日)