

資料

外国産長石に対応した蛍光エックス線分析による 岩石・鉱物の主要元素の定量

中島 剛*・小川 仁一**・岡本 恵美*・前原 清霞*・江木 俊雄*

1. 目 的

島根県は国内でも有数の鉱物資源の産出地で、世界遺産に登録された石見銀山の銀の他に、たたら製鉄の砂鉄、大東・山佐地区のモリブデン鉱、山陰グリーンタフ地域の石膏鉱床が歴史的に有名であった^{1), 2)}。現在でも、馬谷城山鉱山の珪石・長石、三つ子山鉱山の珪砂、石見鉱山・仁万鉱山のゼオライト、出雲鉱山・大田鉱山のベントナイト、石見地方都野津層の瓦・焼き物用粘土、そして石材・土木用資材の花こう岩や安山岩が開発利用されている。また、外国産のカリウム長石やナトリウム長石、そしてセピオライトといった鉱物が島根県の港に荷揚げされ、県内業者により粉碎等の加工を経て全国へ販売されている。このように、鉱物資源は県内産業の重要な源となっている。

岩石や鉱物の分類を行なう際、あるいはその品質管理において化学組成の分析が必要となる。島根県産業技術センターでは県内の鉱石採掘・販売業者からの需要に応えるべく、波長分散型蛍光エックス線分析装置を使用し岩石・鉱物に含まれる9種類の主要元素 (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K) の定量分析を依頼試験としておこなっている。また、事業者自身が設備機器を利用して定量分析をおこなうことも可能としている。本分析は比較的短時間で極めて精度よくおこなえることが特長であるが、ガラス円盤の作製や検量線の維持管理に労力を要することから、本分析の実施は地方公設試験研究機関では窯業・鉱物資源関係の産業を有する県に限られている³⁾。

先述のとおり、島根県内の業者によって扱われる鉱石は多岐に渡るため、標準試料として地質・岩石関係の大学・研究機関で一般に使用されている産業技術総合研究所地質調査総合センターの標準試料に加え、日本セラミックス協会が提供している天然原料認証物質を用いている。これによって、単一の検量線で SiO_2 :21.7-99.4mass%, Al_2O_3 :0.45-71.7mass%といった他にあまり例のない極めて広い濃度範囲の試料の分析に対応してきた。しかしながら、これまでに分析手法の詳細や分析結果の精度・再現性についての報告はなされていない⁴⁾。また、従来の検量線では、 K_2O と Na_2O の最大値がそれぞれ12.94mass%, 4.02mass%であり、より高濃度にそれらを含む外国産カリウム長石や

ナトリウム長石の分析に対応できなかった。

平成24年に蛍光エックス線分析装置が更新され、株式会社リガク製ZSX Primus IIが導入された。そこで、本装置の立ち上げ作業をおこない、標準試料を繰り返し測定することで取得された分析結果の妥当性を検証した。さらに、ICP発光分光分析法によりインド産カリウム長石とナトリウム長石中のカリウムとナトリウム含有量を定量分析し、蛍光エックス線測定用の標準試料に加えた。これらの結果について以下に報告する。

なお、岩石・鉱物の主要元素は先に挙げた9元素にPを加えた10元素が一般的であり、本報告でも全10元素の結果を示した。

2. 方 法

2.1 標準試料

使用した標準試料は、産業技術総合研究所地質調査総合センターの火成岩シリーズであるJB-1, JB-2, JB-3, JA-2, JA-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JG-b1, JF-1, JF-2, JR-1, JR-2, JP-1, 及び日本セラミックス協会の天然原料認証物質であるR401, R402, R602, R603, R651, R701, R802の21試料に加え、西日本鉱業株式会社より提供を受けたインド産カリウム長石及びナトリウム長石である。カリウム長石は約10cm角のブロック状であったため、ハンマーにより粗割した後、蒸留水で洗浄したものをタングステンカーバイト製の振動ミルにより微粉碎処理を施した。

2.2 ICP発光分光分析

110℃で乾燥後、1/100mgの桁まで秤量した粉末試料約50mgを、耐圧性テフロン製容器に濃フッ化水素酸2.5mL、濃塩酸1.5mL、濃硝酸1.0mLと同時に加え、マイクロ波加熱分解装置 (マイルストーンゼネラル株式会社製MicroSYNTH) にて220℃で15分間加熱し試料を分解した。分解後の試料溶液を蒸発乾固した後、濃塩酸2.0mL、濃硝酸2.0mLの混合溶液で再度加温溶解した。カリウムの定量的場合、得られた溶液を5Cろ紙にてろ過し、容器並びにろ紙を約60℃の温水でそれぞれ5回洗浄した。ナトリウムの定量的場合、ろ過の代わりに遠心分離処理によって上澄み液を回収した。その後、それぞれで100mLにメスアップしたものをICP発光分析 (株式会社島津製作所製ICP-7500) に供した。

*無機材料・資源科, **環境技術科

表1 測定条件

元素	分光結晶	スリット	検出器	PHA	測定角度 (度)		測定時間 (秒)		
					ピーク	B. G.	ピーク	B. G.	
Si	PET	S4	PC	140-300	109.018	-	-	40	-
Ti	LiF1	S2	SC	80-370	86.126	84.0	88.0	20	10
Al	PET	S4	PC	130-300	144.734	140.5	147.3	40	10
Fe	LiF1	S2	SC	90-360	57.500	56.0	59.0	20	10
Mn	LiF1	S2	SC	90-330	62.952	62.0	64.0	20	10
Mg	RX25	S4	PC	120-310	37.898	-	-	40	-
Ca	LiF1	S4	PC	150-270	113.082	110.0	116.0	40	10
Na	RX25	S4	PC	120-300	46.056	43.6	48.4	40	10
K	LiF1	S4	PC	140-280	136.630	134.05	139.35	40	10
P	Ge	S4	PC	150-290	141.064	138.0	144.0	40	10

B. G. バックグラウンド

2.3 蛍光エックス線分析

ガラス円盤の作製には、和光純薬工業株式会社製の融剤（蛍光エックス線分析用四ホウ酸リチウム（無水））を使用した。これは顆粒状のため、750℃で1時間仮焼した後、メノウ乳鉢で粉碎した。粉碎した試料及び融剤を105℃で12時間以上乾燥させデシケータ中で放冷後、それぞれ0.40000±0.00010 g, 4.00000±0.00010 gの精度で秤量した。続いて、両者を小型の樹脂容器中でよく混ぜ合わせ、全量を白金るつぽに移した後、ヨウ化リチウム水溶液（0.04 g/mL）を2滴滴下した。ガラス円盤作製は卓上型高周波ビードサンプラ（株式会社リガク製3091A001）を用いて、1200℃で7分間溶融しておこなった。そのうち揺動時間は5分であった。一度で完全に溶融しないものについては4分間再溶融した。

蛍光エックス線分析は、波長分散型蛍光エックス線装置（株式会社リガク製ZSX Primus II）により測定し、付属のエンドウィンド型エックス線管（対陰極Rh, 定格出力4kW）は、測定出力を管電圧50kV, 管電流60mAとした。分光結晶はPET, LiF1, RX25, Geの4種類を使用し、検出器はシンチレーションカウンター（SC）とプロポーションナルカウンター（PC）の2種類を使用した。各元素の測定条件は表1に記載した。

3. 結果

3.1 ICP発光分光分析によるK, Naの定量

新規標準試料とするインド産カリウム長石のK₂O定量のため、試料分解から溶液調整、そして測定に至る一連の操作を14回おこなった。結果は14.23±0.54mass%であった。さらに、産業技術総合研究所地質調査総合センターが提供するカリウム長石（JF-2）を同様の手順で分析し、結果の正当性を確認した。測定値は12.87±0.23mass%で、本試料の推奨値12.94mass%⁵⁾とよい一致をみせた。ナトリウム長石中のNa₂Oの定量も同様に15回処理・分析した。その結果、10.10±0.35mass%という結果を得た。同様に、

産業技術総合研究所地質調査総合センターの標準試料（JR-1:推奨値4.02±0.23mass%⁵⁾）を分析すると4.19±0.13mass%であり、誤差の範囲で一致した。従って、カリウム及びナトリウムの両方において本分析の有効性が確認された。その上で、新規標準試料として検量線を得る際にはそれぞれ分析値を推奨値で規格化（K₂O:0.995, Na₂O:0.959）した。

3.2 蛍光エックス線分析の結果

3.2.1 検量線の結果

検量線の結果を図1に示す。得られた相関係数から判断し、回帰式はTiO₂のみ2次式で、その他は1次式で求めた。また、一部の元素で推奨値の信頼性が低いことが知られており^{6), 7)}、今回JP-1のFe₂O₃とMnOは計算に使用しなかった。

相関係数はP₂O₅の値が0.9984と若干低いものの、その他の元素では0.9996-0.9999と良好な結果であった。当センターでは火成岩以外の鉱物の標準試料（硅石やばん土頁岩）を使用しているため、SiO₂やAl₂O₃の組成幅はそれぞれ21.7-99.4mass%, 0.45-71.7mass%と非常に広い範囲であり、その中で高い相関係数を得ることができたことは意義深い。さらに、K₂OとNa₂Oの検量線について、新規標準試料を含めない場合の相関係数はそれぞれ0.9997, 0.9993であり、新規標準試料を含めることでそれぞれ0.9999, 0.9997に向上した。よって、新規に作製したカリウムとナトリウムの標準試料についても、他の標準試料との高い相関性が得られた。このことにより、ICP発光分光分析による分析結果の整合性を再確認できた。

3.2.2 標準試料の測定結果

作製した検量線を用いて同一の標準試料を繰り返し測定することにより、測定の正確度を求めた。正確度の計算は次式による。

$$\text{正確度} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (c_i^{\text{rec}} - c_i^{\text{mes}})^2}$$

ここで、C：元素含有量, 上付きrec：推奨値, 上付きmes：分析値, n：データ数である。結果の一例（JB-1,

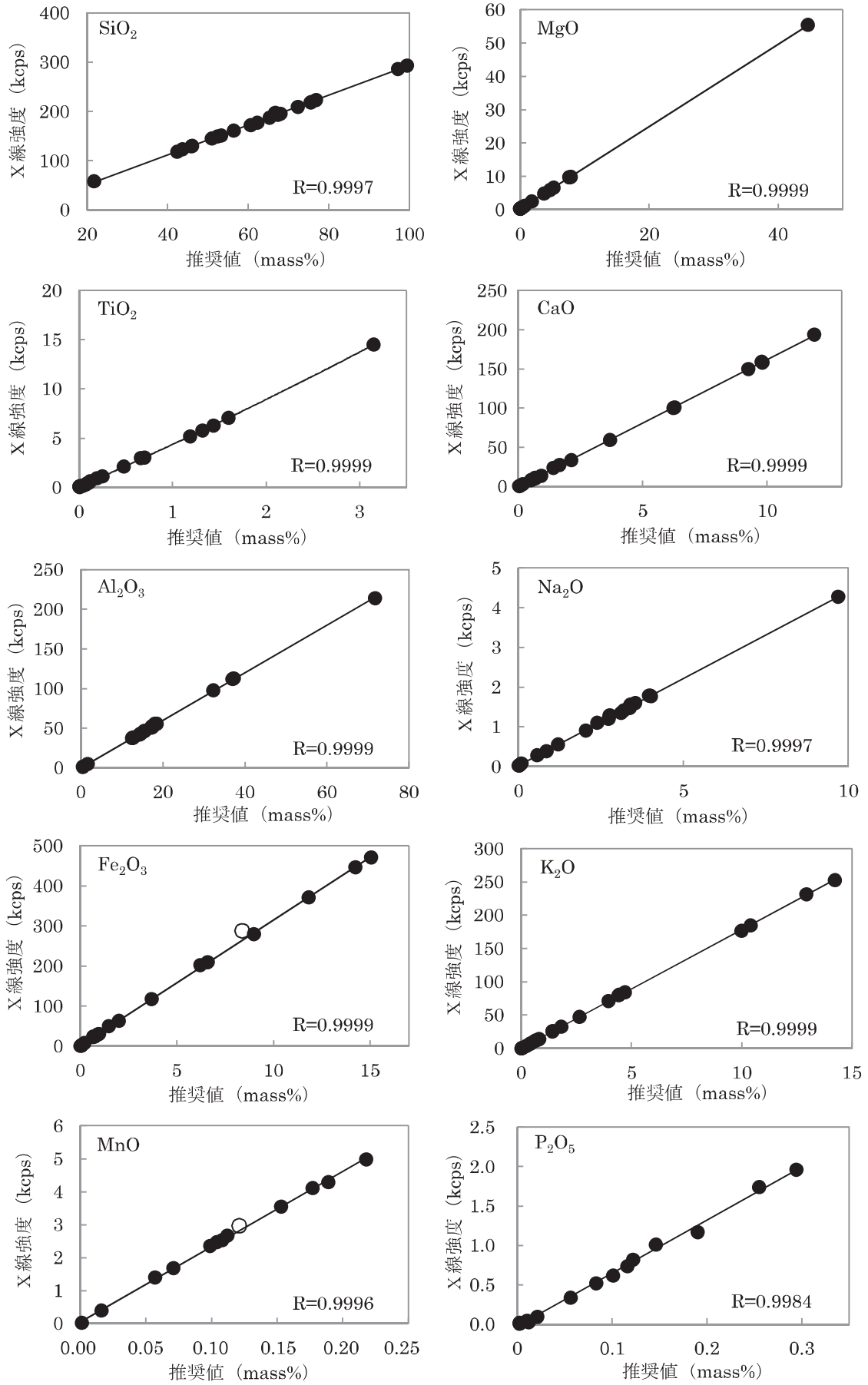


図1 検量線測定結果
(白丸：検量線作成に使用しなかった試料. R：相関係数.)

表2 同一標準試料の繰り返し測定結果

	JB-1			JA-1			JR-1		
	推奨値	測定値	正確度	推奨値	測定値	正確度	推奨値	測定値	正確度
SiO ₂	52.37	52.31	0.07	63.97	63.87	0.12	75.45	74.90	0.61
TiO ₂	1.32	1.31	0.01	0.85	0.87	0.02	0.11	0.10	0.01
Al ₂ O ₃	14.53	14.18	0.37	15.22	15.04	0.20	12.83	12.79	0.08
Fe ₂ O ₃ *	8.99	8.84	0.16	7.07	7.10	0.04	0.89	0.88	0.01
MnO	0.15	0.15	0.004	0.16	0.16	0.003	0.099	0.10	0.001
MgO	7.71	7.56	0.16	1.57	1.51	0.06	0.12	0.12	0.01
CaO	9.25	9.22	0.03	5.70	5.61	0.10	0.67	0.69	0.02
Na ₂ O	2.77	2.86	0.10	3.84	3.72	0.13	4.02	3.97	0.07
K ₂ O	1.43	1.46	0.03	0.77	0.77	0.003	4.41	4.45	0.05
P ₂ O ₅	0.26	0.26	0.004	0.16	0.16	0.01	0.02	0.02	0.001
total	98.78	98.14		99.31	98.82		98.62	98.00	

単位：mass%。Fe₂O₃*：鉄は全鉄をFe₂O₃とした。各試料の繰り返し測定回数は10回。白金るつぼは新品を使用。

表3 試料の底面状態及びガラス円盤作製工程を含めた標準試料の繰り返し測定結果

	JB-1			JA-1			JR-1		
	推奨値	測定値	正確度	推奨値	測定値	正確度	推奨値	測定値	正確度
SiO ₂	52.37	52.11	0.31	63.97	63.54	0.56	75.45	74.77	0.79
TiO ₂	1.32	1.31	0.01	0.85	0.87	0.03	0.11	0.10	0.01
Al ₂ O ₃	14.53	14.07	0.52	15.22	15.03	0.39	12.83	12.72	0.13
Fe ₂ O ₃ *	8.99	8.87	0.14	7.07	7.13	0.08	0.89	0.88	0.01
MnO	0.15	0.15	0.004	0.16	0.16	0.003	0.099	0.10	0.001
MgO	7.71	7.54	0.19	1.57	1.49	0.09	0.12	0.10	0.02
CaO	9.25	9.19	0.07	5.70	5.59	0.12	0.67	0.68	0.01
Na ₂ O	2.77	2.42	0.43	3.84	3.49	0.41	4.02	3.69	0.38
K ₂ O	1.43	1.44	0.02	0.77	0.77	0.01	4.41	4.45	0.05
P ₂ O ₅	0.26	0.26	0.005	0.16	0.16	0.006	0.02	0.02	0.001
total	98.78	97.37		99.31	98.23		98.62	97.51	

単位：mass%。Fe₂O₃*：鉄は全鉄をFe₂O₃とした。ガラス円盤作製及び測定の繰り返し回数は8-10回。劣化した白金るつぼを使用。

JA-1, JR-1)を表2に示す。各試料のデータ数は10である。装置を起動し測定を行なう際には、各元素における高濃度と低濃度の試料を2点測定し、 α β 法によるドリフト補正をおこなった。また、測定結果に対し110℃で揮発する成分であるH₂O-の推奨値を差し引いて再計算した。回帰式において相関係数が高ければ軸成分の正確度も高いことが予想される。今回10回の繰り返し測定の結果得られた正確度は、全元素において検量線から得られた相関係数との対応が良好であった。また、測定結果は推奨値とも概ね一致した。

3.2.3 試料の底面状態及びガラス円盤作製工程を含めた標準試料の測定結果

高周波ビードサンプラーによってガラス円盤を繰り返し作製すると、使用する白金るつぼの内側底面が劣化する。このことにより、エックス線の照射面であるガラス円盤の

平面状態(白金るつぼ底面との接触面)が変化し、測定結果が影響を受ける可能性がある^{6), 7)}。本研究では、標準試料のガラス円盤を作製する際は専用の白金るつぼを使用した。この専用るつぼは使用回数が少なく状態が良好である。それに対し、未知試料のガラス円盤作製時に使用する白金るつぼは、幾度も作製を繰り返すことによって、標準試料専用のもより劣化の進行が速く、底面状態の平滑性が次第に失われてしまう。最終的に3年程度の使用期間で改鑄している。そこで、後者の劣化したるつぼを用いてガラス円盤を複数個作製し、底面状態の変化を含めた試料作製から測定に至る一連の操作の再現性を確認した。その結果を表3に示す。結果は、全体として推奨値と良好な対応を示した。しかしながら、軽元素であるNa₂O, Al₂O₃, そしてSiO₂において正確度が劣るとともに、測定値が推奨値より若干低い値となり、合計で1.0-1.4%の相違が生じた。こ

の組成の減少分は、るつぼの劣化によりガラス円盤の測定面の平滑性が損なわれ、照射/蛍光エックス線の散乱の影響を受けたものと推察される⁸⁾。必要に応じて、濃度既知の試料と対比させる、るつぼ補正で対処しなければならない。

3.3 まとめ

島根県産業技術センター（無機材料・資源科）でおこなう研究開発及び依頼試験における蛍光エックス線分析による岩石・鉱物の主要元素の定量を目的として、化学組成が公表されている標準試料を用いて検量線を作成した。さらに、ICP発光分析により、外国産のカリウム長石とナトリウム長石中の K_2O と Na_2O を分析し、蛍光エックス線分析用の新規標準試料とした上で、検量線に加えた。その結果、 SiO_2 :21.7-99.4mass%、 Al_2O_3 :0.45-71.7mass%、 K_2O :0.01-14.23mass%、 Na_2O :0.01-9.69mass%といったきわめて広い濃度範囲で高い相関係数の検量線が得られた。また、標準試料の繰り返し測定の結果も、推奨値とよく一致した。但し、繰り返し使用によるるつぼの劣化に応じて、るつぼ補正が必要となる。

謝 辞

インド産カリウム長石とナトリウム長石をご提供くださいました西日本鉱業株式会社柴田久男社長に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 島根県地質図説明書編集委員会編. 島根県の地質. 島根県, 1985, p. 423.
- 2) 日本の地質「中国地方」編集委員会編. 日本の地質7中国地方. 共立出版株式会社, 1991, p. 194.
- 3) 堤靖幸. 化学分析による原料評価の研究. 佐賀県産業技術センター研究報告(平成12年度), 2001, p. 78-81.
- 4) 塩村隆信, 川谷芳弘, 石州瓦坏土および瓦製品の品質調査(平成2年度~平成5年度). 島根県立工業技術センター研究報告, 1993, no. 30, p. 53-57.
- 5) Imai, N.; Terahashi, S.; Itoh, S.; Ando, A. 1994 compilation values for GSJ reference samples "Igneous rock series". *Geochemical Journal*. 1995, vol. 29, no. 1, p. 91-95.
- 6) 後藤篤, 巽好幸. 蛍光X線分析による岩石試料の定量分析(1). *リガクジャーナル*. 1991, vol. 22, no. 1, p. 28-42.
- 7) 佐野貴司. 蛍光X線分析装置を用いた火成岩中の主成分および微量成分の定量. *富士常葉大学研究紀要*. 2002, no. 2, p. 43-59.
- 8) 理学電気工業株式会社編. 蛍光X線分析の手引き. 理学電気工業株式会社. 1982, p. 85.