

ガラスビード法による珪酸塩岩石のCoおよびSの蛍光X線分析

柚原 雅樹・田口 幸洋

(平成15年5月31日受理)

X-ray fluorescence analysis of Co and S of silicate rocks using glass beads by ZSX100e

Masaki YUHARA and Sachihito TAGUCHI

(Received May 31, 2003)

Abstract

This paper describes analytical procedures to determine Co and S in silicate rocks, using an X-ray fluorescence analyzer (RIGAKU ZSX100e) at the Department of Earth System Science, Fukuoka University. The analysis was carried out on fused glass beads containing 0.9g rock powder with 4.5g of mixed flux of lithium metaborate and tetraborate, and also with 0.54g of lithium nitrate. Calibration lines were obtained using 14 standard rock samples issued from the Geological Survey of Japan (GSJ). The analytical procedures for Co and S were applied to the standard rocks of the GSJ (JB-1b, JR-3, JGb-2, JH-1 and JSy-1), and also to the igneous rock reference samples of the Korea Institute of Geology, Mining and Materials (KIGAM) (KB-1, KD-1, KGB-1, KT-1, KG-1 and KG-2). The result almost coincides with the recommended and reported values expect for some of samples. The adapted analytical procedures for 10 major and 13 trace elements were applied to the sedimentary standard rocks of the GSJ (JSI-1 and JSI-2). The result shows a good agreement with the recommended values.

はじめに

蛍光X線分析法は多くの試料を迅速かつ簡便に分析できるため、珪酸塩岩石の全岩分析法として最も一般的な方法になっている。さらに測定の迅速化のため、同一のガラスビードによる主成分元素と微量元素の分析も行われている(市川ほか, 1987; Kimura and Yamada, 1996; 角縁ほか,

1999; 山崎ほか, 1999; 柚原・田口, 2003など)。柚原・田口(2003)では、福岡大学理学部地球圏科学科におけるガラスビードを用いた主成分および微量元素の定量分析法を報告した。今回、同じガラスビードを用いてCoおよびSの定量分析条件を確定した。本報告ではZSX100eを用いた1:5希釈のガラスビード法による珪酸塩岩石のCoおよびSの分析方法について述べ、産業技術

総合研究所地質調査総合センターおよび韓国資源研究所の標準岩石試料の分析結果について報告する。

試料調製法と標準試料

1. ガラスビードの作成

ガラスビードの作成は、柚原・田口 (2003) と同じである。すなわち、岩石粉末試料0.900 g とあらかじめマッフル炉中で450°C で4時間乾燥した融剤 (Spectromelt Al2, Merck社) 4.500 g を薬包紙上で混合し、さらに酸化剤としてあらかじめ110°C で乾燥した硝酸リチウム (LiNO₃: Suprapur, Merck社) 0.540 g, 剥離剤として無水ヨウ化リチウム (LiI: 1級, 和光純薬) を微量加え混合した。これを Au-Pt 合金 (Au 5%, Pt95%) の溶融するつばに移し、理学電機工業社製自動卓上型高周波ビードサンプラー OMT-3KB で加熱・溶融した。加熱条件は、初段加熱が800°C で180秒、本加熱は1200°C で150秒、揺動

加熱が1200°C で300秒である。

2. 標準試料

検量線作製試料には、地質調査総合センターの標準岩石試料14試料 (JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JA-1, JA-2, JA-3, JB-1b, JB-2, JB-3, JGb-1, JF-1, JP-1) を使用した。測定には、柚原・田口 (2003) と同じガラスビードを用いた。

分析方法

1. 測定装置と測定条件

測定装置は理学電機工業社製蛍光X線分析装置 ZSX100e である。装置の詳細については柚原・田口 (2003) に述べられている。両元素の測定条件を Table 1 に示す。測定電圧と電流は50kV, 50mAで、試料マスクは SUS 製内径30mmを使用した。

測定に際し、Co-K α には Fe-K β が干渉するので、付属のソフトウェアを用いて重なり補正を行った。

Table 1. Analytical condition of Co and S analyses.

| Element | Line | Angle(2 θ) | | | Crystal | Detector | Slit | P.H.A | Counting time (S) | |
|---------|------------|--------------------|---------|---------|---------|----------|------|---------|-------------------|----|
| | | peak | BG1 | BG2 | | | | | peak | BG |
| Co | K α | 52.740 | - | 53.500 | LIF1 | SC | Std | 100-300 | 100 | 50 |
| S | K α | 110.820 | 108.820 | 112.820 | Ge | PC | Std | 150-250 | 100 | 50 |

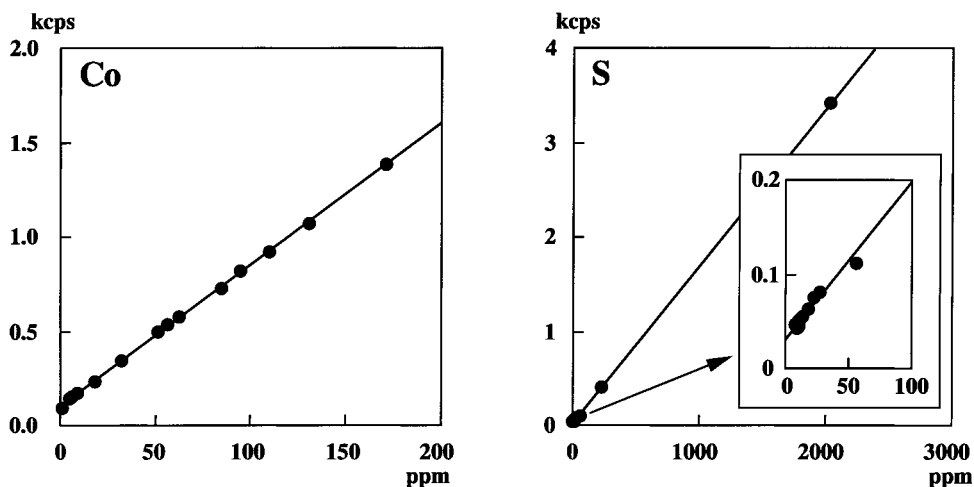


Fig. 1. Calibration lines of Co and S.

X-ray intensities plotted against concentration after matrix and line overlap corrections of each element.

2. 検量線

CoおよびSの検量線を Fig. 1 に示す。検量線は一次式を用いて作成した。マトリックス効果補正計算は、付属のソフトウェアにより自動的に行われている。理論マトリックス補正係数の算出は、柚原・田口 (2003) と同様、JISモデル (ベース元素と分析元素を除いた元素で補正する方法) で、SiO₂ をベース成分として除いた主成分元素を用いて行った。

CoおよびSの検量線の測定誤差と検量線範囲を、Table 2 に示す。Coの測定誤差はこれまでに報告されている1:5希釈から1:2希釈ビード法の誤差 (Kimura and Yamada, 1996; 角縁ほか, 1997; Tanaka and Orihashi, 1997; 永尾ほか,

1997) と同程度である。Sの測定誤差は、山田ほか (1994) や角縁ほか (1997) による1:2希釈ビード法の誤差よりも小さい。

分析結果

今回作成した検量線を用いて、地質調査総合センターの標準岩石試料 (JB-1b, JR-3, JGb-2, JH-1, JSy-1) および韓国資源研究所の標準岩石試料 (KB-1, KD-1, KGB-1, KT-1, KG-1, KG-2) のCoおよびSを測定した。地質調査総合センターの標準岩石試料については、その結果を推奨値 (Terashima et al., 1998; Imai et al., 1999) とともに Table 3 に示した。韓国標準岩石試料の測定結果は、村田 (1993), 木村ほか (1996), 角縁ほか (1997) で報告された分析値とともに、Table 4 に示した。ただし、これらにはSの報告はないので、Coのみ示した。さらに、地質調査総合センターの標準岩石試料 (JSI-1, JSI-2) の主成分元素と微量元素を測定した。その結果を推奨値 (Imai et al., 1996) とともに Table 5 に示した。

Table 2. Calibration range, accuracy, and lower limits of detection (L.L.D.) of this method.

| Element | Calibration range (ppm) | Accuracy (ppm) | L.L.D. (ppm) |
|---------|----------------------------|-------------------|-----------------|
| Co | 0.09494 - 116 | 1.2 | 4.7 |
| S | 7 - 1910 | 5.8 | 2.4 |

Table 3. Comparison with the analytical results and the recommended values of the standard rocks from the GSJ.

| | JB-1b | r.v. ¹ | JR-3 | r.v. ² | JGb-2 | r.v. ² | JH-1 | r.v. ² | JSy-1 | r.v. ¹ |
|---------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|------------|-------------------|------------|-------------------|-----------|-------------------|
| Co(ppm) | 38.0(0.9) | 40.3 | 3.5(0.7) | 0.98 | 24.8(1.2) | 25.8 | 51.5(1.8) | 51.5 | 0.3(0.9) | 0.16 |
| S | 8.2(1.1) | 10.0 | 37.2(1.4) | 39 | 657.7(8.9) | 599 | 624.5(5.8) | 567 | 27.6(0.9) | 13 |

r.v. : recommended value, 1 : Terashima et al.(1998), 2 : Imai et al.(1999)

Values in parentheses are standard deviation.

Table 4. Comparison with the analytical results and the reported values of the standard rocks from the KIGAM.

| | KB-1 | 1:2 ¹ | PAA ² | 1:2 ² | Pellet ³ | KD-1 | PAA ² | 1:2 ² | Pellet ³ |
|---------|-----------|------------------|------------------|------------------|---------------------|------------|------------------|------------------|---------------------|
| Co(ppm) | 49.2(1.3) | 51.4 | 51.1 | 45 | 24 | 19.6(1.1) | 20.1 | 24 | 45 |
| S | 69.2(2.3) | | | | | 138.4(4.2) | | | |

| | KGB-1 | PAA ² | 1:2 ² | Pellet ³ | KT-1 | 1:2 ¹ | PAA ² | 1:2 ² | Pellet ³ |
|----|-----------|------------------|------------------|---------------------|-----------|------------------|------------------|------------------|---------------------|
| Co | 24.7(1.0) | 25.8 | 29 | 28 | 1.2(1.3) | 0.8 | 0.4 | 7 | 6 |
| S | 62.2(1.7) | | | | 11.7(0.9) | | | | |

| | KG-1 | 1:2 ¹ | PAA ² | 1:2 ² | KG-2 | 1:2 ¹ | PAA ² | 1:2 ² |
|----|-----------|------------------|------------------|------------------|-----------|------------------|------------------|------------------|
| Co | 1.3(1.0) | 1.1 | 0.4 | 1 | 1.4(0.9) | | 1.1 | 1 |
| S | 12.5(0.9) | | | | 24.5(1.4) | | | |

1:Kakubuchi et al.(1997), 2:Kimura et al. (1996), 3:Murata (1993)

Values in parentheses are standard deviation.

Table 5. Comparison with the analytical results and the recommended values of the standard sedimentary rocks from the GSJ.

| | JSI-1 | r.v. | JSI-2 | r.v. |
|--------------------------------|-------------|--------|-------------|--------|
| SiO ₂ (wt%) | 60.34(0.13) | 59.47 | 60.28(0.02) | 59.45 |
| TiO ₂ | 0.75(0.01) | 0.725 | 0.78(0.00) | 0.754 |
| Al ₂ O ₃ | 17.75(0.04) | 17.60 | 18.08(0.02) | 18.17 |
| Fe ₂ O ₃ | 7.04(0.02) | 6.764 | 6.79(0.01) | 6.650 |
| MnO | 0.06(0.00) | 0.0599 | 0.09(0.00) | 0.0818 |
| MgO | 2.38(0.01) | 2.413 | 2.30(0.01) | 2.385 |
| CaO | 1.47(0.01) | 1.479 | 2.17(0.01) | 1.885 |
| Na ₂ O | 2.22(0.01) | 2.184 | 1.34(0.01) | 1.344 |
| K ₂ O | 2.93(0.01) | 2.845 | 2.99(0.00) | 3.008 |
| P ₂ O ₅ | 0.19(0.00) | 0.202 | 0.17(0.00) | 0.164 |
| Total | 95.13 | 93.74 | 94.99 | 93.89 |
| Ba(ppm) | 316(5) | 305 | 308(9) | 302 |
| Co | 16.5(0.8) | 15.5 | 14.9(1.2) | 15.7 |
| Cr | 59.6(0.8) | 60.9 | 65.2(1.5) | 64.7 |
| Cu | 43.9(0.6) | 40.8 | 55.3(1.2) | 44.5 |
| Nb | 11.0(0.6) | 9.53 | 14.4(0.5) | 12.3 |
| Ni | 40.8(0.7) | 37.6 | 40.9(0.9) | 40.6 |
| Rb | 121.7(0.3) | 117 | 123.7(0.3) | 118 |
| S | 1526(25) | 1467 | 470(6) | 579 |
| Sr | 196.9(0.3) | 193 | 243.8(0.3) | 230 |
| V | 135.6(0.3) | 131 | 122.0(2.7) | 122 |
| Y | 31.6(0.3) | 30.0 | 34.7(0.2) | 31.3 |
| Zn | 109.6(0.6) | 108 | 112.0(0.5) | 101 |
| Zr | 195.9(0.4) | 174 | 218.3(0.9) | 191 |

r.v. : recommended value (Imai et al., 1996)

Values in parentheses are standard deviation.

柚原・田口 (2003) で報告した元素については、推奨値と良い一致を示す。Coは、含有量が検出限界 (4.7ppm) を越える試料については、推奨値と良い一致を示す。しかしながら、Sは推奨値と良い一致を示すもの (JB-1b, JR-3, JSI-1), 10~20%の差が認められるもの (JGb-2, JH-1, JSI-2), 大きく異なるもの (JSy-1) などが認められた。今回は、柚原・田口 (2003) との整合性のため、検量線用の標準試料は同じものを使用した。検量線の正確度は高いが、角縁ほか (1997) でも指摘されているように、Sに関しては、Sを多く含んだ岩石標準試料 (堆積岩等) を加える必要がある。

ま と め

柚原・田口 (2003) で報告した、理学電機工業社製蛍光X線分析装置 ZSX100e を用いた 1 : 5 希釈ガラスビード法による主成分および微量元素分析に、Co と S の分析を追加した。これらの元素の検量線の測定誤差はこれまでに報告されている値と同程度である。本法による分析結果は、地質調査総合センターの標準岩石試料の推奨値と比較すると、S に若干の問題は残るが、分析精度および分析の再現性は十分なものであるといえる。これにより、ガラスビード法により主成分10元素と微量13元素の同時測定が可能になった。

謝 辞

産業技術総合研究所地質調査総合センターの今井 登博士には、岩石標準試料をご恵与いただいた。佐賀大学文化教育学部の角縁 進助教授には粗稿を読んでいただき、有益な討論をいただいた。福岡大学理学部の鮎沢 潤博士には査読をしていただき、有益な助言をいただいた。以上の方々に心から感謝いたします。

文 献

- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1996, 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, "Sedimentary rock series". *Geostandards Newsletter*, **20**, 165-216.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1999, 1998 compilation of analytical data for five GSJ geochemical reference samples: the "instrumental analysis series". *Geostandards Newsletter*, **23**, 223-250.
- 市川博之・酒井啓啓・渡辺暉夫・飯泉 滋, 1987, ガラス円板を使った珪酸塩岩石中の微量元素の蛍光X線分析装置 (Rh管球) による定量分析. 島根大学地質学研究報告, **6**, 161-169.
- 角縁 進・石坂岳士・川野良信, 1999, ガラス円板を使った珪酸塩岩石中の主成分元素および微量元素の蛍光X線分析. 佐賀大学文化教育学部研究論文集, **3**, 133-140.

- 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一, 1997, 低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量. 山口大学機器分析センター報告, **5**, 16-25.
- Kimura, J. and Yamada, Y., 1996, Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads. *Jour. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **91**, 62-72.
- 木村純一・吉田武義・石川賢一, 1996, 韓国岩石標準試料の主成分および微量元素組成. 岩鉱, **91**, 102-108.
- 村田 守, 1993, 蛍光X線分析法による韓国岩石標準試料の主成分および微量成分の分析. 鳴門教育大学研究紀要 (自然科学編), **8**, 37-50.
- 永尾隆志・角縁 進・白木敬一, 1997, 全自動蛍光X線分析装置 (理学/RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. 山口大学機器分析センター報告, **5**, 10-15.
- Tanaka, R. and Orihashi, Y., 1997, XRF analysis of major and trace elements for silicate rocks using low dilution ratio fused glass. *HUEPS Tech. Rep.*, **2**, 1-20.
- Terashima, S., Taniguchi, M., Mikoshiba, M. and Imai N., 1998, Preparation of two new GSJ geochemical reference materials: Basalt JB-1b and Coal Fly Ash JCFA-1. *Geostandards Newsletter*, **22**, 113-117.
- 山田康治郎・河野久征・村田 守, 1994, 低希釈率ガラスビード法による岩石の主成分と微量成分分析. X線分析の進歩, **26**, 33-44.
- 山崎 徹・大和田正明・今岡照喜・白木敬一, 1999, 蛍光X線分析装置による岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析. 山口大学機器分析センター報告, **7**, 22-31.
- 柚原雅樹・田口幸洋, 2003, 蛍光X線分析装置 ZSX100e による, 珪酸塩岩石中の主成分および微量元素の定量分析. 福岡大学理学集報, **33**, 25-34.