

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2年 5月 20日現在

機関番号：17701
 研究種目：奨励研究
 研究期間：2019
 課題番号：19H00285
 研究課題名：桜島火山灰の多様な産業への応用を目的とするガラスビード法による蛍光 X 線分析の評価

研究代表者
 七村 和彰 (NANAMURA, Kazuaki)

交付決定額（研究期間全体）（直接経費）：540,000 円

研究成果の概要：桜島火山灰の化学成分分析について、蛍光 X 線 (XRF) 分析と電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) による元素分析の比較を行った。XRF 分析については、桜島火山灰に対して加圧形成法及びガラスビード法による前処理を行った。また、分析方法については、ファンダメンタルパラメータ (FP) 法と検量線法を行い、両者を比較した。

EPMA については、桜島火山灰に対してエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 及び波長分散型 X 線分析 (WDX) を行った。

本研究成果については、「2019 年度分子科学研究所機器・分析技術研究会」及び「実験・実習技術研究会 2020 鹿児島大学」において成果報告を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラスビード法による XRF 分析が、桜島火山灰の化学成分分析に対して有効であるか検証を行った。本研究については、大学教育における分析化学の充実や桜島火山灰の産業開発を行う際の有用な指標となると考えられる。

研究分野：分析化学

キーワード：桜島火山灰、ガラスビード、蛍光 X 線分析、検量線法、電子プローブマイクロアナライザ、EDX、WDX

1. 研究の目的

火砕流の堆積物であるシラスは、その特性を活かし、洗顔石鹸や歩道のシラスブロック等の産業物として有効利用されている。これに対し、桜島から噴出される火山灰については、そのほとんどは利用されることなくその多くが廃棄されている。しかしながら、桜島火山灰は産業利用が期待されており、鹿児島大学内でも基礎・応用研究が活発に行われている。桜島火山灰を産業的に利用

するためには、有用な分析機器を使用し、その化学組成を明らかにする必要がある。

火山灰の化学組成を分析する場合、走査型電子顕微鏡 (SEM) や EPMA によるエネルギー分散型 X 線分析で分析することが多い。ただし、火山灰にはガラス片や鉱物片など、さまざまな種類の粒子が含まれるため、分析箇所によっては化学組成が不均質となる。これに対し、蛍光 X 線分析は、特にガラスビード法による分析を行えば、試料を均質にすることで、分析誤差を減らすことができる。しかし、簡便な方法でありながら、これまで蛍光 X 線分析が火山灰の化学組成分析に使用された例はこれまでほとんどなかった。

本研究では、XRF 分析装置と EPMA の分析結果を比較して、それぞれの傾向について考察し、桜島火山灰に対する蛍光 X 線分析の有効性を検証した。

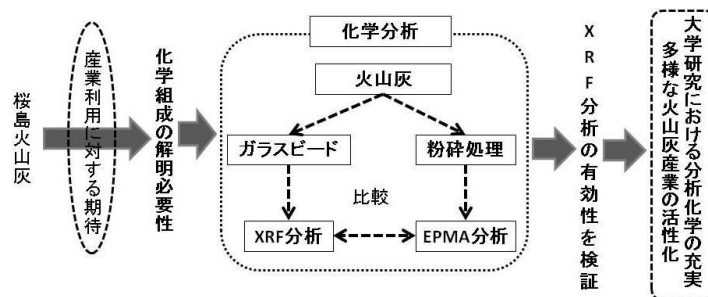


図 1. 研究目的の模式図

XRF 分析装置ではガラスビードを作成し、分析試料についての均質化を図る。その後、岩石標準試料を使って検量線を作成し、定量分析(全岩化学組成分析)を行った。

EPMA では、桜島火山灰に対して粉碎処理を施し、EDX 及び WDX による元素分析を行った。

2. 研究成果

(1) XRF 分析

標準試料を必要としない FP 法と標準試料を使用した検量線法による分析比較を行った。採取した桜島火山灰については自動メノウを使用し、1 時間の粉碎処理を行った。XRF 分析装置は(株)リガクの ZSX-100e、フューズ&ビードサンプラは東京科学(株)の TK-4100 を使用した。今回分析対象とした化学成分は以下の通りである。

主要成分：SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MnO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、P₂O₅

微量成分：Ba、Cr、Nb、Ni、Rb、Sr、V、Y、Zn、Zr、Cu

①ガラスビードの作成：融剤は四ホウ酸リチウムを使用した。試料及び融剤は、水、炭素、硫黄といった揮発成分を含んでいる可能性があり、ガラスビード作成時のイグニッションロスをさけるため、秤量する前に、予備加熱をする必要がある。今回はマッフル炉を使用して、火山灰試料は 600℃で 4 時間、融剤は 600℃で 24 時間加熱した。加熱によるイグニッションロスによる減量率は四ホウ酸リチウム 0.23%、桜島火山灰は 0.78%であった。その後、試料 0.4g、融剤 4.0g で秤量した。フューズ&ビードサンプラを使用し、仮焼き(850℃、1 分)、本焼き(1200℃、4 分)、揺動(1200℃、4 分)を行い、10 倍希釈のガラスビードを作成した。ガラスビードが白金ルツボから剥がれない場合は、剥離剤として、臭化リチウムを数 μl 添加し、再加熱を行った。後述する岩石標準試料についても同様の方法でガラスビードを作成した。

②FP 法による XRF 分析：作成した桜島火山灰のガラスビードに対し、FP 法による XRF 分析を行った。均質な分析を行うため、サンプルスピンをさせた状態で分析した。

③検量線法による XRF 分析：岩石標準試料については、産業技術総合研究所で取り扱っている以下の 17 種を使用した。

JA-1、JA-2、JA-3、JB-1a、JB-1b、JB-2、JB-3、JF-1、JF-2、JG-1、JG-1a、JG-2、JG-3、JGb-1、JP-1、JR-1、JR-2

(2) EPMA による元素分析

XRF 分析で使用したものと同様の桜島火山灰について、EPMA による元素分析を行った。EPMA は領域に対して、EDX 及び WDX をそれぞれ 100 点ずつ点分析し、その平均を分析値とした。

(3) 分析結果の比較と考察

①FP 法と検量線法による XRF 分析比較：XRF 分析装置において、桜島火山灰に対して、FP 法および検量線法での主要元素、微量元素の分析比較を行った。主要元素については、Fe₂O₃、MgO、MnO といった比較的少量の含有成分については誤差 10%を超えるものの、それ以外の成分については、概ね数%程度の誤差となることが確認できた。微量元素については、FP 法では定量化できたものの強度が非常に小さいため、検量線法との比較は困難であることが確認された。

表 1. FP 法と検量線法の分析結果

主要元素			微量元素		
成分名	FP[mass%]	検量線[mass%]	成分名	FP[ppm]	検量線[ppm]
SiO ₂	58.1	60.9	Ba	80	258
Al ₂ O ₃	16.2	16.9	Nb	N. D	6.86
Fe ₂ O ₃	9.11	7.12	Rb	16	52.9
CaO	6.71	6.42	Sr	61	241
MgO	3.79	3.00	Y	N. D	29.7
TiO ₂	0.80	0.75	Zr	27	102
MnO	0.19	0.13	V	71	160
Na ₂ O	3.18	3.51	Cr	17	196
K ₂ O	1.60	1.53	Zn	21	54.2
P ₂ O ₅	0.16	0.17	Ni	24	N. D

②FP法によるXRF分析とEPMA元素分析の比較:主要成分についてFP法によるXRF分析とEPMAによるEDXおよびWDXでの分析比較を行った。微量成分については、表1の結果よりFP法でXRF分析は信頼性を得られないと考えられるため、ここでは考察を省略する。表2より、主要成分について、最も含有多い含有成分であるSiO₂はXRF分析EPMA-EDX、EPMA-WDXともに10%程度の誤差に留まった。また、Al₂O₃、CaOについても、数%程度の誤差となり、これら成分については、FP法によるXRF分析は比較的有効に分析できたことが確認できた。また、EDXおよびWDXのそれぞれの誤差を比較すると、Na₂O以外の元素でEDXよりWDXの方が誤差が少ないことが確認できた。誤差の傾向として主要元素の中でも含有成分の少ないものほど誤差が大きくなることが確認された。

表 2. FP法による主要成分の分析結果

型式	XRF			EPMA		
	検出方式	WDX	EDX	誤差[%]	WDX	誤差[%]
SiO ₂		58.1	51.78	10.87	64.1	10.33
Al ₂ O ₃		16.2	15.52	4.20	16.73	3.27
Fe ₂ O ₃		9.11	13.93	52.91	5.5	39.63
CaO		6.71	6.6	1.64	6.6	1.64
MgO		3.79	2.75	27.44	1.93	49.08
TiO ₂		0.80	1.03	28.75	0.61	23.75
MnO		0.19	0.56	194.74	0.06	68.42
Na ₂ O		3.18	2.96	6.92	1.62	49.06
K ₂ O		1.60	2.12	32.5	1.16	27.5
P ₂ O ₅		0.16	5.88	3575	0.05	68.75

単位: mass%

③検量線法によるXRF分析とEPMA元素分析の比較:EPMA-EDXで分析した化学成分については、主要元素はXRF分析との比較ができたものの、微量元素は定量限界となる成分が多く、その比較はできなかった。XRF分析とEPMA-WDXでの主要元素の比較については、表3よりSiO₂やAl₂O₃といった主要元素はわずか数%の誤差に対し、含有化学成分の少量のものほど、誤差が大きい傾向があることが確認された。また、主要元素に関しては、誤差を検証するとEDXに対してWDXの方が、誤差が少ないことが確認された。

表 3. 検量線法による主要成分の分析結果

型式	XRF			EPMA		
	検出方式	WDX	EDX	誤差[%]	WDX	誤差[%]
SiO ₂		60.9	51.78	14.98	64.1	5.25
Al ₂ O ₃		16.9	15.52	8.17	16.73	1.01
Fe ₂ O ₃		7.12	13.93	95.65	5.5	22.75
CaO		6.42	6.6	2.80	6.6	2.80
MgO		3	2.75	8.33	1.93	35.67
TiO ₂		0.75	1.03	37.33	0.61	18.67
MnO		0.13	0.56	330.77	0.06	53.85
Na ₂ O		3.51	2.96	15.67	1.62	53.85
K ₂ O		1.53	2.12	38.56	1.16	24.18
P ₂ O ₅		0.17	5.88	3358.82	0.05	70.59

単位: mass%

微量成分については、表4の通り、XRF分析とEPMA-WDXで誤差が大きく生じる結果となった。なお、EPMA-WDXの結果については、単位を質量パーセントは百万分立へ換算した。今回の方法での結果として桜島火山灰の微量成分については試料のガラスビードを作成し、検量線法によるXRF分析とEPMAの元素分析の比較は困難であることが分かった。

本研究の成果については、大学教育における分析化学の充実や桜島火山灰の産業開発を行う際の指標となると考えられる。また、XRF装置不慮のため、本研究ではガラスビードの希釈率を変えた分析は行っていないが、今後は低希釈率のガラスビードでのXRF分析も再検証していく予定である。

表4. 検量線法による微量成分の分析結果

型式	XRF	EPMA	
検出方式	WDX	WDX	誤差[%]
Ba	258	55.2	78.60
Cr	196	14.4	92.65
Nb	6.86	13	85.71
Ni	N.D.	6.87	N.D.
Rb	52.9	5.4	89.81
Sr	241	1.3	99.46
V	160	0.23	99.86
Y	29.7	2.59	91.37
Zn	54.2	1.2	97.78

単位：ppm

3. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 件)

〔学会発表〕(計 2件)

- ① 「桜島火山灰のFP法及び検量線法での蛍光X線分析に関する検証」七村和彰, 泉水仁, 西村泰央, 和田雄一郎, 松井陸哉, 玉木俊昭, 松井春美, 市川慎太郎, 2019年度分子科学研究所機器・分析技術研究会 2019.8
- ② 「桜島火山灰に対するXRFの定量分析とEPMAによる元素分析の比較」七村和彰, 実験・実習技術研究会 2020 鹿児島大学 2020.3

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年：
 国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年：
 国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

4. 研究組織

研究協力者

研究協力者氏名：なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。