

Report

Hokkaido Soil Research Cooperative Association

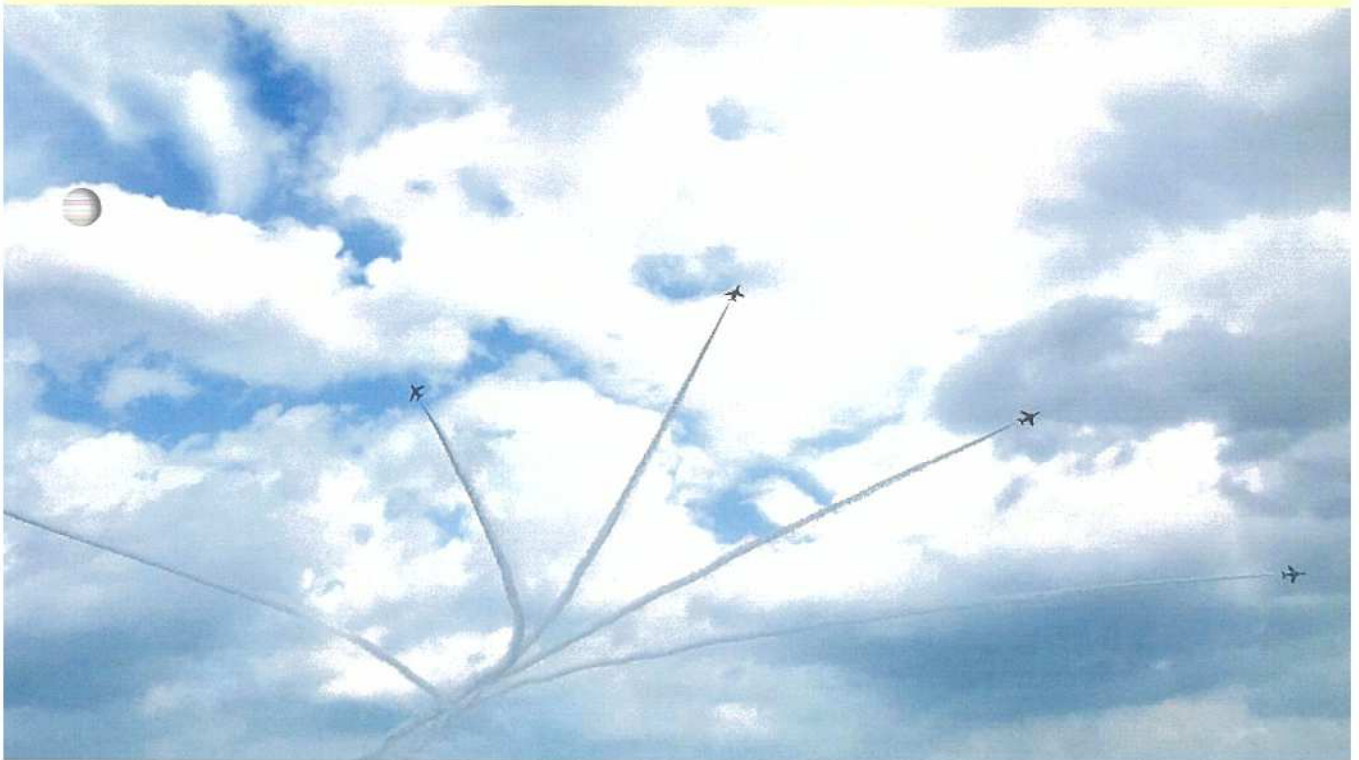
SRC



2022. 9
No. 396

ISSN 1342-1409

北海道土質試験協同組合広報誌



表紙写真 千歳基地航空祭2022
[写真説明]
3年ぶりに千歳基地航空祭が開催されました

目

次

1. 蛍光X線分析（XRF）の実例	1
2. 三軸試験用試料のサンプリング分取・検討事項について	5
3. 令和4年度第4回理事会議事録	7
4. 電源設備更新に伴う室内業務休止のお知らせ	7
5. 部門別試験実績	8
6・7月分	

蛍光X線分析 (XRF) の実例

技術顧問 岡村 聡

当協同組合では、蛍光X線分析装置(XRF; X-ray Fluorescence Spectrometer)により、試料の化学組成分析業務を行っています。対象となる試料は、土壌や火山灰から硬岩に至る広い範囲をカバーしています。これまで様々な試料の依頼分析を受けてきましたが、本装置による分析方法の使い分けや分析精度について、ご質問を受ける機会がありました。本稿では、当組合で実施している分析方法の特徴と活用例を紹介します。なお、X線分析装置の一つとして、試料の微小部(直径数 μm 程度)の化学分析を目的とした電子線マイクロアナライザー(EPMA)があります。今回紹介する蛍光X線分析装置は、試料全体を粉砕した粉体として、あるいはそれを溶融成型したガラスビードで分析するため、全岩化学組成分析と呼ぶことがあります。当組合では、EPMAを用いた化学組成分析も行っていますが、その特徴については別の機会に紹介いたします。



写真1 波長分散型蛍光X線分析装置(XRF)
パナリティカル社(旧フィリップス社)製
MagiX

1. 蛍光X線分析装置の種類と分析方法

X線を用いた組成分析は、各元素のX線スペクトルを、波長ごとに検出するか、エネルギー値によって検出するかによって二つのタイプに分かれます。当組合が所有するのは前者の波長分散型蛍光X線分析装置であり、後者(エネルギー分散型)に比べ分解能や定量分析精度が高い特徴があります。現有装置は、パナリティカル社製蛍光X線分析装置MagiXで、X線管球としてロジウム管球(エンドウインドウ型)が使われています(写真1)。本装置による組成分析の方法は、検量線法とファンダメンタル・パラメータ(FP)法の二種類があり、検量線法は高精度定量分析、FP法は標準試料を用いない半定量分析です。以下に紹介するように、それぞれの特徴を生かし目的にそって使い分けます。

2. 検量線法による化学組成分析

当組合では、標準試料として、産総研地質調査総合センターの各種火成岩を用いており、これらの試料の組成範囲であれば高精度定量分析が可能です。したがって、天然の火成岩・堆積岩・変成岩、さらには火山灰などが分析対象となります。分析可能な元素は、

Na以上の原子番号元素(表1のChannel欄)が対象となりますが、本方法では、H₂Oに代表される揮発性元素については、1000℃に加熱して強熱減少(Loss on Ignition)として定量しています。

表1 検量線法による分析条件と精度(宮本・岡村, 2003)

微量成分元素の検出限界(LLD)は、Nbの7.3 ppm、Baの6.8 ppmを除き、いずれも数ppm以下。

Channel	Line	X-tal	Collimator	Detector	Tube filter	kV	mA	Angle	Offset Bg1	Offset Bg2	Offset Bg3	Counting time(s)	LLD (ppm)
SiO ₂	Kα	PE 002	300 μm	Flow	-	24	125	109.06	-13.90	10.64		20	
TiO ₂	Kα	LiF 200	150 μm	Flow	-	40	75	86.16	-3.76	4.03		20	
Al ₂ O ₃	Kα	PE 002	300 μm	Flow	-	24	125	144.87	-15.56			20	
Fe ₂ O ₃	Kα	LiF 220	150 μm	Duplex	-	60	50	85.68	-3.33	4.11		15	
MnO	Kα	LiF 200	300 μm	Duplex	-	60	50	62.97	-1.60	0.89		20	
MgO	Kα	PX1	700 μm	Flow	-	24	125	22.66	3.16			20	
CaO	Kα	LiF 200	300 μm	Flow	-	30	100	113.13	-3.02	3.14		20	
Na ₂ O	Kα	PX1	700 μm	Flow	-	24	125	27.45	2.67			20	
K ₂ O	Kα	LiF 200	300 μm	Flow	-	24	125	136.73	-6.33	4.98		16	
P ₂ O ₅	Kα	Ge 111	300 μm	Flow	-	24	125	140.93	2.97			20	
V	Kα	LiF 220	150 μm	Duplex	-	50	60	123.18	-2.72	3.82		120	2.85
Cr	Kα	LiF 200	150 μm	Duplex	-	50	60	69.32	-0.99	1.04		60	1.90
Co	Kα	LiF 220	150 μm	Duplex	-	60	50	77.75	2.10			150	0.75
Ni	Kα	LiF 200	300 μm	Duplex	Al (200 μm)	60	50	48.64	-0.64	0.60		100	0.64
Cu	Kα	LiF 200	300 μm	Duplex	Al (200 μm)	60	50	45.03	-0.66	0.71		40	0.88
Zn	Kα	LiF 200	300 μm	Scint.	Al (750 μm)	60	50	41.76	-0.88	0.82		50	0.84
Rb	Kα	LiF 220	150 μm	Scint.	Al (750 μm)	60	50	37.90	-0.67	0.84		120	0.19
Sr	Kα	LiF 220	150 μm	Scint.	Al (750 μm)	60	50	35.75	-0.77	0.88		50	1.40
Zr	Kα	LiF 220	150 μm	Scint.	Al (750 μm)	60	50	32.00	-0.58	0.50		120	0.75
Y	Kα	LiF 220	150 μm	Scint.	Al (750 μm)	60	50	33.75	-0.51	0.72		60	0.94
Nb	Kα	PX9	150 μm	Scint.	Al (750 μm)	60	50	21.29	-0.69	0.45	0.76	80	7.29
Ba	Lα	LiF 200	150 μm	Flow	-	40	75	87.16	-3.27	1.73		180	6.76

Flowはガスフロー検出器、Scint.はシンチレーション検出器、Duplexはガスフロー型とXeシールド型のタンデム型検出器。LLDは検出限界(lower limit of detection)で、 $3/\sqrt{S}$ (R/t)と表される。ただし、RはバックグラウンドのX線強度(kcps)、tは測定時間(sec)、Sは測定元素1ppmあたりのX線強度(kcps/ppm)。

主成分元素(表1;酸化物表記)と微量成分元素の分析精度はともに高く、その指標の一つとして、主成分元素の繰り返し測定による変動係数(標準偏差 $\sigma \times 100$ /平均値)はほとんど1%以下であり、微量成分元素は低濃度を除き5%以下のばらつきに収まります。微量成分元素の検出限界(表1のLLD欄)は、一部を除き数ppm以下を示しています(宮本・岡村, 2003)。

検量線法による高精度分析結果を用いることで、試料の化学組成の微妙な違いによる分類が可能となります。当組合が請け負った「安山岩柱状節理墓標に関する理化学的分析」(北海道大学 2019)業務では、本方法を用いて、石狩低地帯の縄文遺跡から出土の安山岩礫墓標の原産地を推定し、縄文人の交流経路を考察する試みが行われました(図1;坂口・岡村, 2020)。

3. FP法による化学組成分析

分析方法は、標準試料を必要としない理論計算法(FP法)による演算処理で算出する半定量プログラムを用います。試料は粉体状態で試料カップ中に軽く加圧成型して供試体とします。本方法では、Na~Uの元素が定量可能であり、C、N、Oといった軽元素は検出できません。この点は検量線法と同じ条件です。ただし、炭酸塩や有機物を含む試料の場合、炭素含有量を別の分析方法で求め、その他の元素をFP法分析結果と組み合わせることで全元素含有量を求めることが可能です(表2の試料2、3)。

この方法は、標準試料を用いないため、検量線法に比べ分析誤差が大きく、微量成分元素の検出限界は、10ppm程度以上の含有量がないと判別が困難です(表2の試料1、図2)。一方、検量線法の場合、標準試料と同程度の組成範囲、言い換えると、組成が予測

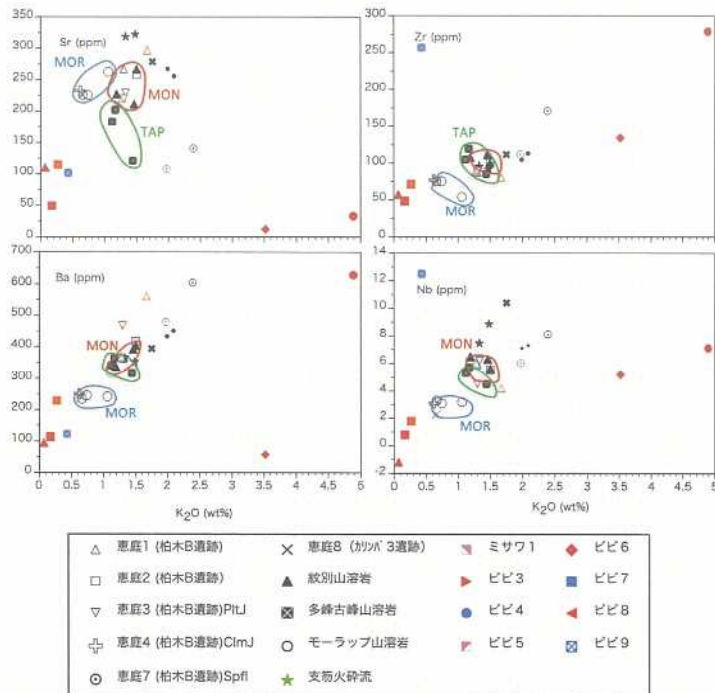


図1 検量線法で分析した遺跡出土の安山岩礫墓標(坂口・岡村, 2020)
石狩低地帯の縄文遺跡から出土した墓標の原産地は、支笏湖畔のモーラップ山溶岩 (MOR; 柏木B遺跡とカリンバ3遺跡の柱状礫墓標) と、紋別山溶岩 (MON; 柏木B遺跡の板状礫配石) と推定された。

可能な供試体を対象に行われるのに対し、FP法では、その制約がなく、Na~Uのあらゆる元素範囲について、同定とおよその定量分析が可能です。FP法のもう一つの利点として、検量線法のような前処理(強熱減少、ガラスビードと検量線の作成)が不要な簡易分析法であるため、分析に要するコストパフォーマンスが検量線法の約半分程度に抑えることができます。

蛍光X線分析による組成分析について、より一層のご利用をお待ちしております。

文献

宮本佳彦・岡村 聡(2003)蛍光X線分析法による地質試料の主成分及び微量成分元素の高精度分析. 北海道教育大学紀要(自然科学編), 54, 49-59.

坂口 隆・岡村 聡(2020)北海道縄文時代後期における石製墓標の原産地研究. 考古学雑誌, 103(1), 1-35.

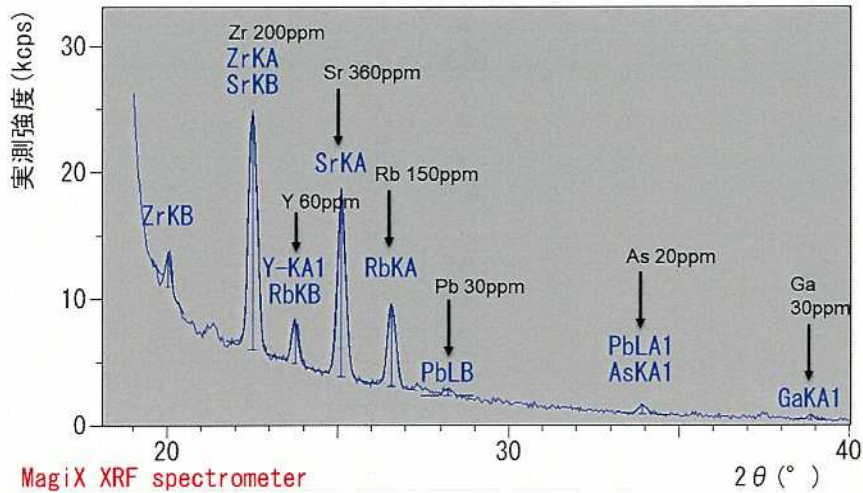


図2 FP法による分析例(試料1のX線スペクトルの一部)
微量成分元素は、10 ppm程度以上のX線スペクトルを判別することができる。

表2 FP法による分析例

	試料1 誤差(±)		試料2	試料3
(重量%)				
SiO ₂ /二酸化ケイ素	49.08	0.20	0.32	51.68
TiO ₂ /二酸化チタン	0.93	0.01	n.d.	0.53
Al ₂ O ₃ /酸化アルミニウム	18.31	0.10	0.19	11.60
Fe ₂ O ₃ */酸化鉄(III)	8.11	0.03	0.09	3.77
MnO/酸化マンガン	0.17	0.01	n.d.	0.11
MgO/酸化マグネシウム	3.91	0.02	1.23	3.16
CaO/酸化カルシウム	11.91	0.05	51.97	15.31
Na ₂ O/酸化ナトリウム	1.50	0.04	n.d.	2.39
K ₂ O/酸化カリウム	4.42	0.02	0.02	2.52
P ₂ O ₅ /五酸化リン	0.22	0.01	0.03	0.16
SO ₂ /二酸化硫黄	1.20	0.01	0.01	0.15
CO ₂ **/二酸化炭素	—		46.10	8.46
(ppm)				
Zn/亜鉛	220	10	n.d.	n.d.
Ga/ガリウム	30	10	n.d.	n.d.
As/ヒ素	20	10	n.d.	n.d.
Rb/ルビジウム	150	10	n.d.	100
Sr/ストロンチウム	360	10	360	300
Y/イットリウム	60	10	n.d.	40
Zr/ジルコニウム	20	10	n.d.	110
Ba/バリウム	150	30	50	810
Pb/鉛	30	10	n.d.	n.d.

*全Fe量をFe₂O₃として計算した値。

**JGS 0231-2009の試験法によって測定した炭素含有量。

n.d.;分析値なし(検出限界以下)

三軸試験用試料のサンプリング分取・検討事例について

技術部 高橋 孝輔

常日頃、力学試験試料として搬入して頂く不攪乱粘性土試料は、通常11cm程度でカットし力学試験用にトリミングを実施致します。しかし礫の混入や緩い砂、軟弱・乱れ・崩れなどの影響により、供試体必要本数の分取が難しい場合や採取長が短く試料が足りないなどといった事でのご相談を受けることがあり、別途、搬入サンプルが頂けない場合、確保可能本数で実施するか、一度乱して、供試体を作製するなど検討が必要になります。攪乱して作製するような状況は盛土部でのサンプリングによく見られます。本内容では、三軸試験のサンプリングに着目した試料の分取・検討事例を紹介致します。

分取・検討事例1



写真1 シンウォールサンプリング 粘性土

側面は均質な粘性土に見えるが、断面観察で礫・砂が多量に混入しているため、実寸径にて分取。30cm以降が、高含水比のため軟弱で乱れた状態。2供試体分取可能だが、必要本数確保のため別途、搬入サンプルが必要。攪乱した状態での供試体作製を検討する場合、湿潤密度を計測し、試料を崩した後、所定の密度・含水に調整し供試体作製を行う。φ50径で作製する場合、-9.5mmに調整し残試料量が供試体作製に必要確保出来るか確認する必要がある。

分取・検討事例2



写真2 シンウォールサンプリング 砂質シルト

シルトと砂が混じる不均質な試料。70cm以降、砂が主体となっている。全体的に高含水比・軟弱であり、クラックも見受けられる。軟弱で変形も見られるため、供試体分取不可であり、別途、搬入サンプルが必要。攪乱土を検討する場合、対象土を選定の上、測定可能な箇所湿潤密度を計測。試料を崩し-9.5mmに調整、残試料量の確認を行う。高含水比のため、所定の密度で作製出来るか検討し、作製不可の場合、含水比を下げる検討が必要になる。

分取・検討事例3

写真3 トリプルサンプリング 粘性土質砂質礫

全体的に礫・砂が主体の粘性土質砂質礫。実寸径で分取。2供試体分取可能だが、必要本数確保のため別途、搬入サンプルが必要。攪乱土にてφ50径の供試体作製を検討する場合、礫径が大きいため作製不可。φ100径では、必要量が足りないため、別途、攪乱試料が必要。供試体の密度を計測もしくは、突固めによる締固め試験にて得られた乾燥密度、含水比を採用するなど目的に応じた作製条件の検討を行う必要がある。

分取・検討事例4

写真4 トリプルサンプリング 火山灰質砂・礫

火山灰質砂・礫であり、拔出し時に刃先・頭部方向を確認し、試料が自立不可であることを確認・報告した後、凍結対応。凍結後、実寸径にて分取。各種試験を行う上で問題は見受けられないが、対象土が供試体3本分あるか確認をする必要がある。また、試料を凍結させる際は、細粒土や中間土の場合、凍結すると膨張し強度低下が懸念されるため、凍結させる前の水抜きはもちろんのこと、試料の状況についてしっかりと説明と報告が必要である。

自然堆積した状態を乱してしまうと、土の骨格構造が変わり元の特性とは異なるものとなってしまいますので、乱さない状態での試験を実施するのが大前提ですが、試料採取の状態から試験試料の分取が難しい場合や、乱して実施しても影響の少ない範囲で、各担当者様からのご相談をお受けしております。今回、上げた事例は、ごく一部であり、拔出しを進めていく上で様々な状況が想定されます。ご相談、ご検討を行いながら、満足な試験結果が得られますよう担当職員一同努めて参ります。

令和4年度 第4回理事会 議事録

1. 開催日時 2. 開催場所 3. 理事の総数 4. 議事の経過の概要	令和4年8月2日(火) 午後1時30分 組合会議室 7名 議案(1) 事業報告 令和4年度の6月事業実績を資料に基づき説明した。受注・売り上げは、計画を上回っており、原価・管理費が昨年より若干下回っていることに加え、今後の受注状況についても昨年度より若干多くなっていることを報告した。 (有)共同土質試験の営業実績についても審議し、計画売上をやや下回っていることを報告した。 議案(2) その他 ア. 第6回SRC理事長杯ゴルフコンペを令和4年9月10日(土)に開催する予定であることを報告した。 イ. 新職員採用について何名かの面接を行い7月19日から2名(3か月試用雇用中)勤務していることを報告した。 ウ. 次回理事会は、令和4年9月15日(木)に開催する事を決定した。
---	---

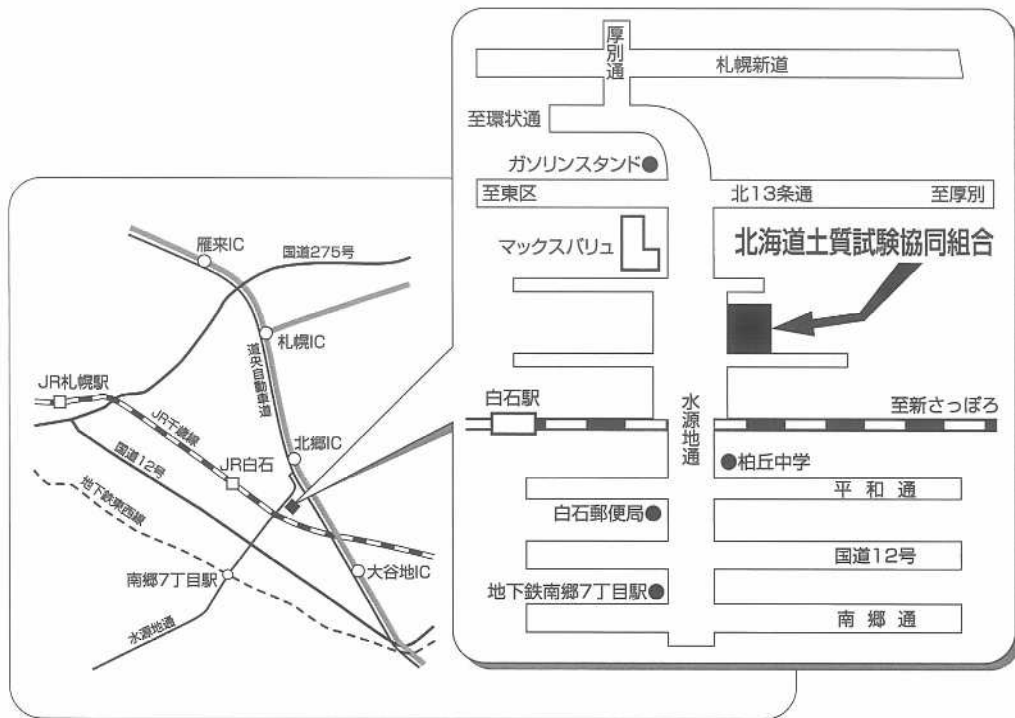
電源設備更新に伴う室内業務休止のお知らせ

電源設備の耐用年数を超過しており、試験機や環境設備の増加も踏まえて電源設備の更新工事を現在実施しております。

既存高圧引込線の切離しや各幹線への接続等の切替工事のため、**11月15日(火)～11月17日(木)の3日間は建物が終日停電となります。**

室内の照明はもちろんパソコン、電話等の通信機器も使用ができないため、この3日間の室内業務を止む無く全休とさせていただきます。室内業務以外では予定済の現場作業については通常通りとなっており、現場作業の連絡については各担当者の携帯電話への連絡をお願いいたします。

組合員皆様に大変ご迷惑をおかけいたしますが、ご協力の程宜しくお願い致します。



① 高速道路を利用した場合

旭川方面から 札幌IC出口より 約10分

小樽方面から 大谷地IC出口より 約10分

室蘭方面から 札幌南IC出口より 約15分・北郷IC出口より 約8分

② 国道を利用した場合

旭川方面から 国道12号から水源地通りを右折

小樽方面から 札幌新道(国道274号)から厚別通りを右折し水源地通りを左折

室蘭方面から 国道36号から水源地通りを右折

③ 公共交通機関を利用した場合

JRを利用した場合 JR白石駅下車、徒歩約15分

地下鉄を利用した場合 市営地下鉄東西線、南郷7丁目駅下車、徒歩25分

又は、北海道中央バス(白25番)に乗り継ぎ、北郷2条8丁目下車

● 発行所

北海道土質試験協同組合

〒003-0831 札幌市白石区北郷1条8丁目3番1号

TEL 011-873-9895 (代表)

FAX 011-873-9890 (総務部)

FAX 011-874-1910 (技術部)

ホームページアドレス <http://www.src.or.jp/>

地質調査業者登録

土壤汚染指定調査機関登録

ISO/IEC17025:2005認定登録

● 発行日

第396号 令和4年9月15日

● 編集責任者

折 笠 章

● 印 刷

株エーシーピー TEL 231-7575

