

ガラスビードを用いた蛍光 X 線分析装置による
珪酸塩岩石の主・微量成分分析：
3 倍・6 倍・11 倍希釈ガラスビード法の分析精度の評価

谷 健一郎*・折橋裕二**・中田節也***

Major and Trace Components Analysis of Silicate Rocks by X-ray Fluorescence
Spectrometer Using Fused Glass Beads :
Evaluation of Analytical Precision of Three, Six, Eleven Times
Dilution Fused Glass Beads Methods

Kenichiro TANI*, Yuji ORIHASHI** and Setsuya NAKADA***

Abstract

We established a quantitative analysis for 10 major and 15 trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), using three types of dilution ratio glass bead, i.e., sample : flux ratios of 1 : 2, 1 : 5 and 1 : 10. The individual calibration lines, constructed using 24 igneous rock reference materials issued by USGS and GSJ, showed excellent accuracy and correlation coefficient for both major and trace elements, and no difference among the three types of glass beads, but, overall, the low dilution glass bead method (1 : 2) presented good analytical precision of both major and trace element in comparison with the other high dilution glass beads (1 : 5 and 1 : 10).

For the assessment of our data quality, five reference rock materials of SY-2, SY-3, MRG-1, MIN-L and NIM-G, issued by SABS and CANMET were measured using above low dilution glass bead method. Our results were in good agreement with the recommended values reported by Potts *et al.* (1992), excluding Nb in SY-2, Co, Cr and Rb in SY-3, Ba and Pb in MRG-1, and Co and Ni in NIM-G. This suggests that our XRF method using low dilution glass bead is suitable to rapid and accurate determination of major and trace elements in silicate rocks from single glass bead.

Key words : X-ray fluorescence spectrometry, Low dilution glass bead, Silicate rock, Major and trace element determinations

はじめに

蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いた珪酸塩岩石の主・微

量元素分析は、試料調整の簡便さや分析の迅速さからよく用いられている定量分析法である。同分析法は分析試料の調整方法によって大きく二種類にわけられる。広く用いられているのが、融剤（例えば、四硼酸リチウム）を用いて岩石粉末試料を溶融し、ガラスビードを作成する方法（例えば、Norrish and Hutton, 1969; Norrish and Chappell, 1977; 杉崎ほか, 1977; 松本・浦辺, 1980; 小林ほか, 1981; 中田ほか, 1985; 市川ほか, 1987; 村田, 1993; 大石ほか, 1995; Enzweiler and Webb, 1996; 吉田・高橋, 1997 など）であり、後述するように岩石粉末試料と融剤の混合比（希釈率）を調整することで、主要元素または主・微量元素両方の分析に用いられている。もうひとつは岩石粉末試料

2002 年 9 月 4 日受付, 2002 年 10 月 22 日受理.

* 海洋科学技術センター固体地球統合フロンティア研究システム地球内部物質循環研究領域,

** 東京大学地震研究所地球ダイナミクス部門,

*** 火山噴火予知推進センター.

* Program for Geochemical Evolution, Institute for Frontier Research on Earth Evolution, Japan Marine Science & Technology Center,

** Division of Geodynamics,

*** Volcano Research Center, Earthquake Research Institute, University of Tokyo.

をそのまま加圧成型したペレットを用いる方法（例えば、杉崎ほか，1981；後藤・大野，1981；小笠原，1987；中田，1987；角縁ほか，1989；後藤・巽，1991；折橋ほか，1993 a, b；村田，1993；堀・樋口，1996；吉田・高橋，1997 など）であり，主に微量元素分析に用いられている。

ガラスビード法とペレット法はどちらも長所・短所がある。ガラスビード法は融剤を用いて岩石試料を均質化するためペレット法のように粒度効果や鉱物効果の影響が全くない反面，従来の方法では融剤で岩石粉末試料を6倍以上希釈するため，微量元素の測定においてペレット法ほど十分な二次 X 線強度を得ることはできない点で難があった。その後，低希釈率（3倍希釈）ガラスビードを用いて主・微量元素を同時に定量分析する手法（例えば，村田ほか，1994；Kimura and Yamada，1996；Tanaka and Orihashi，1997；小出ほか，2000；後藤ほか，2002 など）が確立され，微量成分分析における二次 X 線強度の不足の点は克服できるようになった。一方で，この方法は高希釈率のガラスビード法に比べ，主要元素分析においてマトリックス効果の影響を大きく受けてしまうため，幅広い組成範囲の岩石試料を取り扱うことが難しい（Tanaka and Orihashi，1997）という問題が残っている。

本研究では，東京大学地震研究所設置の蛍光 X 線分析装置（フィリップス社製 PW2400 型）を用いて3倍・6倍・11倍の希釈ガラスビードについて，それぞれ主要元素10種類（Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P）と微量元素15種類（Sc, V, Cr, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th）の定量分析法を確立するとともに，希釈率の違いによる主・微量元素の分析精度や検量線の正確さについて比較・検討したところ，多くの点で低希釈率ガラスビードの有用性が示された。そこで，同分析法を用いて今回検量線作成に用いなかった SABS（South African Bureau of Standards）および CANMET（Canada Centre for Mineral and Energy Technology）発行の標準岩石試料 SY-2, SY-3, MRG-1, NIM-G（SARM-1）および NIM-L（SARM-3）の5試料について主・微量元素分析を行ない，その結果を報告するとともに，今回得られた分析結果と推奨値の整合性について検討した。

試料調整

1. 3倍希釈ガラスビードの作成

村田ほか（1994）と同様に，同低希釈率ガラスビードの作成には1.8gの岩石粉末と3.6gの融剤（Johnson Matthey Material Technology 社製 Spectroflux 100B； $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ：20%， LiBO_2 ：80%）と酸化剤として0.54gの硝酸リチウム（和光純薬工業社製）を用いた。岩石試料と融剤は予め110℃で24時間以上乾燥させて吸着水を取り除き，秤量中の試料損失を抑えるため電子天秤（最小目盛0.1

mg）内に直接白金ルツボ（95% Pt-5% Au・内径30mmφ）を置き，融剤・硝酸リチウム・岩石試料の順に正確に秤量した。秤量後の粉末はタッチ・ミキサーを用いてよく混合し，高周波炉ビード・サンプラー（東京科学社製 NT-2100 型）を用いてガラスビードを作成した。作成条件は一次溶融が120秒，二次溶融が240秒，攪拌が600秒で，溶融温度は全て1,200℃である。また攪拌の最後に剥離剤としてヨウ化リチウム（Aldrich Chemical 社製・固体）を約50mg加えた。白金ルツボはガラスビード作成毎にフッ素酸・硝酸混合溶液に20分以上漬けて洗浄した。

ガラスビードが前述した試料調整の条件で適切に作成されているか否かを評価するため，日本工業規格 JIS R2216 法（耐火レンガ及び耐火モルタルの蛍光 X 線分析法についての規定）にしたがって検定した。本研究では地質調査所発行の標準岩石試料 JB-2 と JR-2 についてそれぞれ6個のガラスビードを同一条件で作成し，ガラスビードの質量を秤量するとともに，後述する測定条件で主要元素の二次 X 線強度を測定した。その結果，ガラスビードの合計質量の相対標準偏差（RSD）は JB-2 で0.095%，JR-2 で0.055%であり，これは共に JIS R2216 法に定められた $\text{RSD} < 0.1$ を満たしている。また含有量（Z）が8wt%以上の主要元素におけるガラスビードの相互均質性（ σ ）は，JB-2 で SiO_2 （53.20 wt%）が0.15， Fe_2O_3 （14.34 wt%）が0.059，CaO（9.89 wt%）が0.055であり，JR-2 で SiO_2 （75.65 wt%）が0.15， Al_2O_3 （12.82 wt%）が0.037であった。これらの結果も JIS R2216 法に定められた $Z > 40$ の時， $\sigma < 0.2$ ， $8 < Z < 40$ の時， $\sigma < 0.1$ の検定条件を全て満たしている。

2. 6倍および11倍希釈ガラスビードの作成

6倍希釈については岩石粉末0.8gに対し融剤4.0g，11倍希釈では岩石粉末0.4gに対し融剤4.0gを混合した。使用した融剤は1:2希釈率とは異なり，無水四硼酸リチウム（和光純薬工業社製）を用いている。秤量の方法は3倍希釈率と同じである。高周波炉ビード・サンプラーの作成条件は6倍希釈率，11倍希釈率ともに，一次溶融が120秒，二次溶融が180秒，攪拌が300秒で，溶融温度は全て1,150℃である。また攪拌の最後に剥離剤としてヨウ化リチウム（Aldrich Chemical 社製・固体）を約50mg加えた。

高希釈率ガラスビードの作成方法についてはこれまで多くの研究機関により長年検討されており，高希釈率ガラスビードでの均質化はすでに克服されているので，ここでは6倍と11倍希釈ガラスビードの JIS R2216 法の検討を行っていない。6倍希釈については大石ほか（1995）に詳しく検討されているので，これを参照されたい。

測定条件および補正方法

1. 測定条件

本研究で使用した装置は東京大学地震研究所設置の蛍光 X 線分析装置（フィリップス社製 PW2400 型）であり、同装置には Rh 対陰極のエンドウィンドー型 X 線管球が装着されている。試料ホルダーは内径 28 mmφ の Cu マスクであり、一度に 30 試料の自動分析が可能である。測定結果はオンライン・コンピューター内のフィリップス社製ソフトウェア SuperQ 上で統計処理・各種補正が行われ、分析結果が随時プリンターに打ちだされるようになっている。また、分析結果はテキスト形式で保存可能である。測定元素のスペクトル角度は Coltide Prop. 社の K. Norrish 博士によって作成されたモニター・ガラスビード（各測定元素を約 2,000 ppm ずつ含有する）を用い、未知試料の分析の際、後述するドラフト補正のモニターとして毎回使用している。測定条件を表 1 にまとめて示す。

本研究では前述したように Cu マスクを使用しているため、Cu の定量分析は行っていない。

2. 補正方法

マトリックス補正：主要元素及び微量元素ともにマトリックス補正はソフトウェア SuperQ 上でファンダメンタル・パラメータ法に基づいた理論値（ α 係数）を主要元素に対して算出し、それを以下の補正式に導入して検量線を作成している；

$$C_i = (D_i + E_i \cdot R_i) (1 + \sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot C_j) ;$$

C_i ：測定元素 i の濃度， E_i ：元素 i の検量線傾きの逆数， D_i ：検量線と濃度軸との交点， R_i ：元素 i について計測された net count rate， a_{ij} ：測定元素 i に対する共存元素 j の影響の補正係数（ α 係数）， C_j ：元素 j の濃度，

重なり補正：蛍光 X 線分析では一部の元素について、その元素の特性 X 線が他の元素の特性 X 線によって干渉を受けることが知られている（例えば、杉崎ほか，1981）。重なる補正についても、干渉の影響がある全ての元素に対して、検量線作成時にソフトウェア SuperQ 上で補正係数を決定している。本研究で重なり補正を行った元素の一覧を表 2 に示す。

ドリフト補正：検量線作成時及び未知試料測定時には Rh 管球の一次 X 線強度の時間変動や真空度の変化などに起因する誤差が生じる。この影響を抑えるために、前述したモニター用ガラスビードを用いて測定毎にドリフト補正を行っている。具体的には検量線作成時に一緒に測定したモニター・ガラスビードをその検量線を用いて未知試料測定を行う毎に再び測定し、検量線作成時と未知試料測定時のモニタービードの二次 X 線強度が等しくなるように補正を行う。モニター・ガラスビードの検量線作成時の二次 X 線強度を X_0 、測定を行う時の強度を X とすると、

$$X_0 = aX + b$$

となるような a, b をモニター・ガラスの測定結果から求める。この結果を用いて未知試料の X 線強度を補正している。

検量線

検量線は地質調査所 (GSJ) 標準試料 15 種類 (JA-1, JA-2, JA-3, JB-1, JB-1a, JB-2, JB-3, JG-1, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JP-1, JR-1, JR-2) とアメリカ地質調査所 (USGS) 標準試料 9 種類 (BIR-1, DNC-1, DTS-1, G-2, QLO-1, RGM-1, SDC-1, STM-1, W-2) を用いて作成した。使用した標準試料の詳細については表 3 に示した。また、標準試料の推奨値として、GSJ については Imai *et al.* (1995) を、USGS については Govindaraju (1994) の値を用いた。

表 4 に、各測定元素の検量線に用いた標準試料の濃度範囲と検量線の相関係数および正確度を示す。正確度とは各測定元素の推奨値と実測値とのばらつきを示し、以下の式で表される；

$$\Sigma |(Cr - C)|^2 / (n - 1)^{1/2} ;$$

Cr ：推奨値， C ：実測値， n ：標準試料数

また相関係数 r は以下の通りである；

$$r^2 = \frac{\Sigma |(Cr - Crm)(C - Cm)|^2}{\Sigma (Cr - Crm)^2 \Sigma (C - Cm)^2} ;$$

Cr ：推奨値， Crm ：用いた標準試料の推奨値の平均， C ：実測値， Cm ：実測値の平均

表 4 には本研究で作成した検量線の正確度と相関係数を各希釈率（3 倍，6 倍および 11 倍）のガラスビードごとに示している。従来、低希釈率ガラスビードの場合、マトリックス補正の問題で主要元素の検量線は高希釈率ガラスビードを用いた場合よりも悪くなるのが指摘されていたが（例えば、Tanaka and Orihashi, 1997）、今回の結果を見るかぎり、希釈率の違いによる主要元素の検量線の正確度の有意な違いは認められなかった。また、微量元素の検量線についても同様のことが言える。

検出下限と繰り返し精度

1. 検出下限

検出下限 (Lower limit of detection : LLD) の定義については統一的な定義はなく、研究機関や個人ごとにそれぞれ独自の算出式を用いて求めている (Norrish and Chappell, 1977 など)。本研究では希釈率ごとの検出下限を同一算出法で比較するために、検出下限はソフトウェア SuperQ を用いて求めた。本ソフトでは検出下限を以下の式で算出している；

$$LLD(\%) = 3000 * [\Sigma_{i=1}^n (a_i^2 * R_i / T_i)]^{1/2} ;$$

a_i ：各角度のバックグラウンド強度積算値と周辺のバックグラウンド強度の積算値との比， R_i ：バックグラウンドの計

表 1. 測定条件

Element	Line	kV	mA	Counting time (s)			Angle (2θ)			Crystal	Detector	Collimator (μm)
				Peak	BG1	BG2	Peak	BG1	BG2			
Si	K α	24	125	30	10	-	109.2	3.84	-	PE002	FL	700
Al	K α	24	125	30	10	-	145.04	2.86	-	PE002	FL	700
Ca	K α	30	100	30	10	-	113.1	2.62	-	LIF200	FL	300
Ti	K α	40	75	50	20	-	86.13	-1.11	-	LIF200	FL	300
Mn	K α	60	50	50	20	-	62.93	-1.28	-	LIF200	FS	300
Fe	K α	60	50	30	10	-	57.47	1.87	-	LIF200	FS	300
Mg	K α	24	125	50	20	-	23.64	2.95	-	PX1	FL	700
Na	K α	24	125	60	30	-	28.58	2.57	-	PX1	FL	700
K	K α	24	125	30	10	-	136.65	-3.47	-	LIF200	FL	300
P	K α	24	125	60	30	-	141.04	2.28	-	Ge111	FL	700
Sc	K α	40	75	400	200	-	97.68	-0.65	-	LIF200	FL	300
V	K α	50	60	200	100	-	76.94	-0.67	-	LIF200	FS	300
Cr	K α	50	60	160	80	80	69.33	-0.59	0.79	LIF200	FS	300
Co	K α	60	50	200	100	-	52.74	0.61	-	LIF200	FS	300
Ni	K α	60	50	120	60	60	48.61	-0.44	0.91	LIF200	FS	300
Zn	K α	60	50	120	60	60	41.72	-0.44	0.42	LIF200	SC	300
Ga	K α	60	50	200	100	100	38.84	-0.35	0.26	LIF200	SC	300
Rb	K α	60	50	160	80	80	26.54	-0.32	0.26	LIF200	SC	300
Sr	K α	60	50	100	50	50	25.07	-0.42	0.39	LIF200	SC	300
Y	K α	60	50	120	60	60	23.72	-0.36	0.37	LIF200	SC	300
Zr	K α	60	50	100	50	50	22.47	-0.34	0.34	LIF200	SC	300
Nb	K α	60	50	300	150	150	21.32	-0.29	0.39	LIF200	SC	300
Ba	L α	40	75	400	200	-	87.16	0.86	-	LIF200	FL	300
Pb	L β 1	60	50	300	150	150	28.19	-0.33	0.39	LIF200	SC	300
Th	L α	60	50	300	150	150	27.36	-0.34	0.36	LIF200	SC	300

Rh-anode X-ray tube was used for analysis. Sample spinning was used for all samples.

FL: Flow counter, SC: Scintillation counter, FS: Duplex counter of FL and FS

表 2. 検量線の相関係数・検量線作成に用いた標準試料の濃度範囲・重なり補正

El.	Overlap correction
Sc	
V	Lo(R): Ti
Cr	Lo(R): V
Co	Lo(R): Fe
Ni	Lo(R): Co
Zn	
Ga	
Rb	
Sr	
Y	Lo(R): Rb
Zr	Lo(R): Sr
Nb	Lo(R): Y
Ba	Lo(C): Ti
Pb	
Th	

Lo(C): The concentration based line overlap contribution in concentration (wt%, ppm)

Lo(R): The count rate based line overlap contribution (kcps)

数率 (kcps), Ti: 各バックグラウンドの測定時間 (s), i: バックグラウンドの計測回数

測定元素の検出下限を希釈率ごとに表 5 にまとめた。同結果から判るように検出下限は各元素とも高希釈率ほど高くなっており、11 倍希釈では 3 倍希釈と比較して各元素とも約 2~3 倍検出下限が高い。一方、同じ希釈率でも Sc, V, Ba は検出下限が比較的高いがこれは Rh 管球の励起効率が ScK α と VK α 付近の波長領域で低いためであり、また Ba については BaL α を用いているためである。

しかしながら、最も検出下限の高い 11 倍希釈の場合でも、Sc: で 5.5 ppm, V で 6.5 ppm, Ba で 19 ppm であり、Imai *et al.* (1995) が報告した地質調査所標準試料「火成岩シリーズ」の推奨値で、この検出下限を下回るのは、Sc では JF-1 (0.23 ppm), JG-2 (2.42 ppm), JR-1: (5.07 ppm), V では JF-1 (5.43 ppm), JF-2 (4.86 ppm), JR-2 (3.00 ppm) のみであり、Ba は全て検出下限以上である。

3 倍希釈と 6 倍希釈についても同様の評価を行うと、3 倍希釈では JF-1 の Sc, 6 倍希釈では JF-1 と JG-2 の Sc と JR-2 の V 以外は全ての標準試料の含有量が検出下限を上回っている。

表 3. 検量線作成に用いた地質標準試料の詳細

試料名	配布先	スプリット	ポジション	岩石タイプ
JA-1	GSJ ^{*1}	5	15	Andesite
JA-2	GSJ	4	13	Andesite
JA-3	GSJ	7	9	Andesite
JB-1	GSJ	1	-	Basalt
JB-1a	GSJ	2	56	Basalt
JB-2	GSJ	5	15	Basalt
JB-3	GSJ	7	115	Basalt
JG-1	GSJ	5	-	Granodiorite
JG-1a	GSJ	7	92	Granodiorite
JG-2	GSJ	9	6	Granite
JG-3	GSJ	2	25	Granodiorite
JGb-1	GSJ	3	65	Gabbro
JP-1	GSJ	3	65	Peridotite
JR-1	GSJ	5	15	Rhyolite
JR-2	GSJ	3	64	Rhyolite
BIR-1	USGS ^{*2}	No.1512		Basalt
DTS-1	USGS	46	28	Dunite
DNC-1	USGS	No.1131		Diabase
G-2	USGS	9	31	Granite
QLO-1	USGS	18	11	Quartz latite
RGM-1	USGS	-	31	Rhyolite
SDC-1	USGS	104	32	Mica schist
STM-1	USGS	8	23	Syenite
W-2	USGS	No.192		Diabase

*1: Geological Survey of Japan

*2: United States Geological Survey

表 4. 検量線作成に用いた標準試料の濃度範囲・検量線の相関係数・正確度

	内挿領域 (wt%)	相関係数 (R^2)			正確度 (wt%, ppm)		
		3希釈	6希釈	11希釈	3希釈	6希釈	11希釈
SiO ₂	40.49-76.92	0.9997	0.9988	0.9977	0.20	0.67	0.56
TiO ₂	0-1.6	0.9994	0.9994	0.9995	0.013	0.013	0.011
Al ₂ O ₃	0.32-18.42	0.9995	0.9972	0.9989	0.11	0.24	0.15
Fe ₂ O ₃	0.77-15.08	0.9997	0.9996	0.9996	0.076	0.090	0.089
MnO	0.02-0.22	0.9977	0.9980	0.9979	0.0028	0.0026	0.0026
MgO	0.04-49.68	0.9999	0.9999	0.9998	0.16	0.12	0.19
CaO	0.14-13.25	0.9999	0.9999	0.9999	0.053	0.035	0.039
Na ₂ O	0.02-8.96	0.9997	0.9998	0.9996	0.059	0.028	0.034
K ₂ O	0-4.72	0.9998	0.9999	0.9999	0.024	0.019	0.018
P ₂ O ₅	0-0.29	0.9923	0.9922	0.9927	0.0081	0.0079	0.0077
	(ppm)						
Sc	0.61-53.5	0.9937	0.9912	0.9901	1.2	1.5	1.5
V	3-635	0.9995	0.9991	0.9991	3.9	5.5	5.5
Cr	2.83-3920	0.9997	0.9998	0.9947	17	14	19
Co	0.46-139	0.9989	0.9989	0.9987	1.2	1.2	1.3
Ni	1.7-2460	0.9999	0.9999	0.9989	6.4	5.2	4.3
Zn	13.6-235	0.9983	0.9978	0.9983	1.9	2.1	1.9
Ga	0.15-36	0.9550	0.9672	0.9583	1.4	1.2	1.4
Rb	0.06-303	0.9997	0.9998	0.9997	1.8	1.2	1.6
Sr	0.33-700	0.9997	0.9995	0.9988	3.3	4.2	6.3
Y	0-86.5	0.9984	0.9988	0.9978	0.73	0.62	0.86
Zr	0.23-1210	0.9989	0.9994	0.9960	6.1	6.0	5.1
Nb	0.03-268	0.9989	0.9993	0.9993	1.8	1.4	1.4
Ba	0.51-1880	0.9995	0.9994	0.9975	10	12	13
Pb	0.12-31.5	0.9852	0.9840	0.9728	1.2	1.2	1.6
Th	0.01-31.6	0.9771	0.9918	0.9306	1.7	1.0	3.0

表 5. 検出下限

(ppm)	ガラスビード		
	3希釈	6希釈	11希釈
Sc	2.0	3.4	5.5
V	2.5	4.0	6.5
Cr	1.5	2.4	4.0
Co	1.4	2.0	3.2
Ni	1.0	1.6	2.6
Zn	0.65	1.1	1.7
Ga	0.52	0.97	1.7
Rb	0.47	0.81	1.4
Sr	0.47	0.81	1.4
Y	0.44	0.77	1.4
Zr	0.40	0.73	1.3
Nb	0.27	0.50	0.93
Ba	7.2	12	19
Pb	0.97	1.6	2.6
Th	0.78	1.3	1.6

2. 繰り返し精度

本分析法で得られた測定結果の繰り返し精度（再現性）をクロスチェックするために、各希釈率について検量線作成に用いた JA-1, JB-2, JR-2 のガラスビードを連続して 10 回ずつ繰り返し測定を行い、各元素の 10 回測定値の相対標準偏差（RSD）を求めた。

その結果を表 6 に示す。微量元素の場合、JA-1, JB-2, および JR-2 において、JA-1 の Co, Th と JR-2 の V を除き、繰り返し精度はすべての元素において 3 倍希釈ガラスビードを用いた方がその他の高希釈率ガラスビード用いた場合よりも良い。主要元素においても JA-1 の MnO と JB-2 の CaO 以外はすべて 3 倍希釈ガラスビードの方が他の高希釈率のものよりも良く、従来考えられていたような低希釈率ガラスビードでの主要元素測定の際のマトリックス効果やガラスビードの不均質性に起因した問題はないと言える。

表 6. 繰り返し測定から求めた分析精度 (相対標準偏差; %RSD)

(%)	JB-2			JA-1			JR-2					
	平均 (wt%)	3希釈	6希釈	11希釈	平均 (wt%)	3希釈	6希釈	11希釈	平均 (wt%)	3希釈	6希釈	11希釈
SiO ₂	52.38	0.085	0.17	0.27	63.93	0.054	0.70	0.22	75.74	0.066	0.44	0.68
TiO ₂	1.17	0.14	0.17	0.38	0.85	0.13	0.54	0.30	0.06	0.73	0.93	2.4
Al ₂ O ₃	14.51	0.067	0.14	0.36	15.13	0.11	0.62	0.21	12.70	0.083	0.49	0.70
Fe ₂ O ₃	14.26	0.071	0.085	0.38	6.93	0.028	0.49	0.50	0.78	0.12	0.38	0.64
MnO	0.22	0.20	0.32	0.20	0.15	0.92	0.46	0.17	0.11	0.29	0.52	0.47
MgO	4.59	0.057	0.40	0.50	1.55	0.13	0.76	0.71	0.04	2.8	5.3	9.6
CaO	9.72	0.11	0.10	0.25	5.71	0.10	0.53	0.18	0.50	0.25	0.46	0.54
Na ₂ O	1.99	0.19	0.38	1.1	3.89	0.16	0.80	0.63	4.00	0.091	0.60	0.74
K ₂ O	0.41	0.18	0.46	0.57	0.77	0.25	0.55	0.27	4.51	0.071	0.32	0.43
P ₂ O ₅	0.10	0.73	0.85	0.82	0.16	0.48	0.91	1.0	0.01	0	7.4	6.96
Sc	51	1.7	2.8	3.8	28	2.5	3.2	8.1	(ppm)	4.5	25	37
V	563	0.25	0.38	0.96	101	1.2	1.7	2.0	3.7	29	17	n.d.
Cr	31	2.1	3.7	9.4	8.2	9.7	17	38	5.8	7.5	12	37
Co	10	1.2	2.5	3.3	12	6.9	3.0	11	1.3	30	n.d.	n.d.
Ni	165	5.9	12	20	1.9	20	n.d.	n.d.	2.8	14	n.d.	n.d.
Zn	107	0.56	0.89	1.4	92	0.29	1.3	1.2	28	1.8	2.2	2.2
Ga	17	1.5	8.7	5.8	17	1.1	3.6	5.1	16	2.1	3.3	4.9
Rb	5.5	4.1	5.9	11	13	1.9	2.5	7.3	307	0.12	0.55	0.70
Sr	174	0.20	0.37	0.57	262	0.11	0.70	0.47	8.0	2.1	3.1	8.7
Y	24	1.1	2.7	2.5	30	0.96	1.5	1.9	51	0.65	1.1	1.1
Zr	50	0.42	0.86	2.9	84	0.36	0.67	1.9	91	0.26	0.41	0.78
Nb	0.9	25	38	46	1.3	7.7	18	14	18	0.64	1.3	2.0
Ba	226	1.1	1.8	3.5	300	1.3	1.6	2.5	34	8.1	9.6	24
Pb	6.5	12	13	27	6.1	6.3	8.5	25	22	1.4	2.7	4.7
Th	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.8	18	38	n.d.	31	1.3	1.8	2.3

Reference materials were continuously analyzed 10 times each.

n.d. : not detected

また 6 倍希釈ガラスビードと 11 倍希釈との繰り返し精度を比較すると、基本的には 6 倍希釈の方が 11 倍希釈よりも良い。しかし JA-1 では主要元素で TiO₂, Al₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, および K₂O が、微量元素では Zn, Sr および Nb が、JB-2 では主要元素で MnO と P₂O₅ が、微量元素では Ga と Y が、JR-2 では主要元素で MnO と P₂O₅ がそれぞれ 11 倍希釈の方が 6 倍希釈よりも繰り返し精度が良い。

図 1 に JA-1, JB-2 および JR-1 (島弧火山岩類の代表として) において、本分析法で取り扱った微量元素と繰り返し精度の関係を示した。これから以下のことが分かった；

(1) 島弧玄武岩組成 (JB-2) では 3 倍希釈ガラスビード法で Nb と Pb を除いた測定元素について相対標準偏差

(RSD) が 6% 以内で議論が可能である。また 6 倍希釈でも Ni, Nb と Pb を除く測定元素について、11 倍希釈でも Ni, Rb, Nb および Pb を除く全測定元素について相対標準偏差が 10% 以内である。ただし、Th はすべての希釈率のガラスビードで検出下限を下回った。

(2) 島弧安山岩組成 (JA-1) では 3 倍希釈のガラスビード法で Ni と Th 以外の測定元素について RSD が 10% 以内であり、6 倍希釈では Cr, Nb および Th を除き、11 倍希釈でも Cr, Co および Nb 以外は RSD が 10% 以下の議論ができるが、Th と Ni について、高希釈率ガラスビードで検出下限を下回った。

(3) 島弧流紋岩組成 (JR-2) では 3 倍希釈で V, Co および Ni 以外で RSD は 9% 以下であり、6 倍希釈では Sc, V

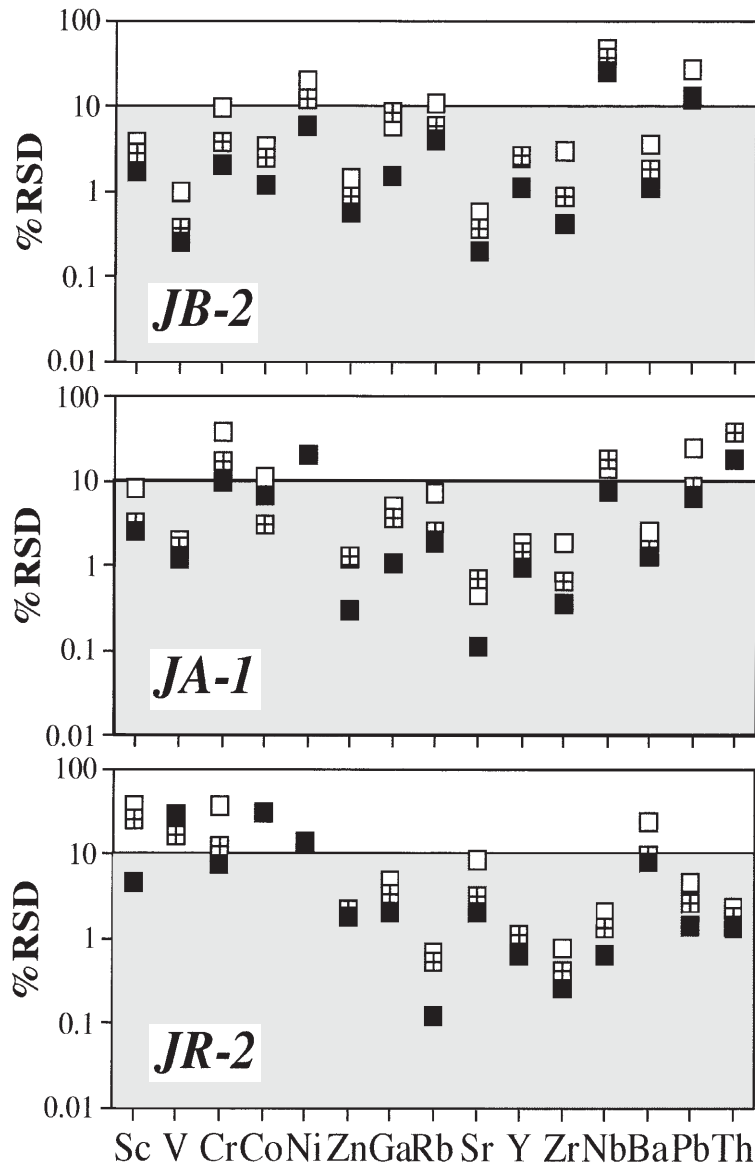


図 1. JB-2, JA-1 および JR-2 における微量元素の繰り返し精度とガラスビード法の各希釈率との関係。■: 3 倍希釈, 田: 6 倍希釈, □: 11 希釈ガラスビードを示す。

表 7. 標準試料の分析結果

(wt%)	SY-2		SY-3		MRG-1		NIM-G (SARM-1)		NIM-L (SARM-3)	
	測定値	推奨値	測定値	推奨値	測定値	推奨値	測定値	推奨値	測定値	推奨値
SiO ₂	59.58	60.11	59.26	59.68	39.18	39.12	75.41	75.70	52.06	52.4
TiO ₂	0.14	0.15	0.14	0.15	3.87	3.77	0.09		0.48	0.48
Al ₂ O ₃	11.88	12.04	11.53	11.76	8.41	8.47	12.07	12.08	13.37	13.64
Fe ₂ O ₃	6.30	6.31	6.38	6.49	18.13	17.98	2.00	2.00	9.94	9.91
MnO	0.32	0.32	0.32	0.32	0.17	0.17	0.018	0.02	0.74	0.77
MgO	2.62	2.69	2.64	2.67	13.53	13.55	0.034	(0.06)	0.22	(0.28)
CaO	8.02	7.96	8.25	8.25	14.85	14.7	0.76	0.78	3.14	3.22
Na ₂ O	4.19	4.31	4.13	4.12	0.68	0.74	3.27	3.36	8.57	8.37
K ₂ O	4.46	4.45	4.17	4.23	0.20	0.18	4.98	4.99	5.41	5.51
P ₂ O ₅	0.43	0.43	0.53	0.54	0.06	(0.08)	0.01	0.01	0.06	0.06
(ppm)										
Sc	9.9	7.0	2.0 ⁽⁺⁾	6.8	54	55	1.0 ⁽⁺⁾	0.9	0.7	0.5
V	51	50	46	50	536	526	1.4 ⁽⁺⁾	(2)	83	81
Cr	10	(9.5)	n.d.	(11)	441	430	14	12	11	(10)
Co	11	8.6	22	(9)	88	87	3.3	0.36	2.6	2.44
Ni	7.8	(10)	9.3	(11)	186	193	2.5	(8)	2.5	2.2
Zn	247 ⁽⁺⁾	248	233	244	207	191	51	50	413 ⁽⁺⁾	395
Ga	28	29	24	27	18	17	28	27	43 ⁽⁺⁾	(54)
Rb	193	217	137 ⁽⁺⁾	206	9.2	8.5	324 ⁽⁺⁾	325	191	190
Sr	272	271	293	(302)	270	266	13	10	4479 ⁽⁺⁾	4600
Y	135 ⁽⁺⁾	128	714 ⁽⁺⁾	718	14	14	139 ⁽⁺⁾	143	21	22
Zr	277	280	324	320	102	108	266	300	10160 ⁽⁺⁾	11000
Nb	6.0	(29)	128	(148)	21	(20)	55	53	965 ⁽⁺⁾	960
Ba	448	460	446	450	48	61	120	(120)	403	450
Pb	66 ⁽⁺⁾	85	80 ⁽⁺⁾	133	5.4	(10)	37 ⁽⁺⁾	40	44 ⁽⁺⁾	43
Th	332 ⁽⁺⁾	379	867 ⁽⁺⁾	1003	2.7	0.93	48 ⁽⁺⁾	51	55 ⁽⁺⁾	66

SY-2 (Syenite), SY-3 (Syenite), MRG-1 (Gabbro): CANMET; NIM-G (Granite), NIM-L (Lujaurite): SABS

Recommended values from Potts et al. (1992); (): Information value

(+): Range over, (-): under LLD

および Cr 以外の元素については RSD が 10% 以下で議論可能である。11 倍希釈でも 15 の微量元素中 10 元素 (Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb および Th) で RSD が 10% 以下であった。しかしながら, Co と Ni については高希釈率ガラスビードで検出下限以下であった。

標準試料の分析結果

今回検量線作成に用いなかった標準岩石計 5 試料について, 前述した分析ルーチンにしたがって 3 倍希釈率ガラスビード法を用いて定量分析を行った。使用した標準岩石試料は以下の通りである; CANMET (Canada Centre for Mineral and Energy Technology) の SY-2 (Syenite), SY-3 (Syenite) と MRG-1 (Gabbro), SABS (South Africa Bureau of Standards) の NIM-G (SARM-1; Granite) と NIM-L (SARM-3; Lujaurite)。

分析結果と Potts *et al.* (1992) に基づく推奨値 (参考値) を表 7 に示す。今回の分析値と推奨値を比較すると, 主要元素では NIM-G と NIM-L の MgO と MGR-1 の P_2O_5 で今回の分析結果と推奨値との間に 20-40% の差が認められたが, その他では非常に良く一致した。微量元素では Ga, Sc, Sr, V, Y, Zn および Zr で 5 試料すべてにおいて今回の分析結果と推奨値は良く一致した。一方, Th については MIR-1 を除く 4 試料において, 今回の分析値は推奨値に比べ系統的に 6-24% 低めに出ている。試料別にみると, SY-2 と SY-3 の Rb ではともに今回の分析値が推奨値よりも 11-33% 低く, 逆に Pb では 11-40% 低く出ている。また, SY-2 の Nb, SY-3 の Co と Cr, MRG-1 の Ba, NIM-G の Co と Ni に 20% 以上の有意の差が認められた。しかしながら, Ba, Co, Cr, Nb, Ni, Pb および Rb について, その他の標準岩石試料では比較的良く一致している。

NIM-L の Zn, Ga, Sr, Zr, Nb および Pb はいずれも今回作成した検量線の外挿領域にあたり, Sr では検量線の内挿領域での最大含有量 (700 ppm) の約 6 倍であり, Zr では最大含有量 (1,210 ppm) の約 8 倍に達する。しかし前述した微量元素について今回の分析結果は推奨値と比べて 3-12% 程度低くなるだけで外挿領域であるにも関わらず比較的良好的な結果であった。

Th を除けば, 今回の分析結果と推奨値の間に標準岩石試料ごと, または測定元素ごとの系統的なズレは認められない。したがって, 今回の分析値と推奨値との間に見いだされた有意の差は本分析法でのガラスビード作成時や検量線作成時の分析上のミスや分析精度が原因であるとは考えられない。しかしながら, 本報ではこの有意の差が標準岩石試料の推奨値に問題があるのか, 標準岩石試料内の不均質性によりものか, またはその他の原因によるものか言及することはできない。Th については, 今回検量線作成に使用した標準岩石試料の推奨値の信頼性を含めて, 本分析法

についてさらなる検討を行なう予定である。

ま と め

(1) 東京大学地震研究所設置の蛍光 X 線分析装置 (フィリップス社製 PW2400 型) を用い, 岩石試料と融剤が 3 倍, 6 倍, 11 倍の希釈率のガラスビード法についてそれぞれ主・微量成分 (計 25 元素) の定量分析ルーチンを作成した。測定条件は各希釈率ガラスビード法とも同じで, 検量線も同様に GSJ と USGS の火成岩地質標準試料, 計 24 個を用いて作成した。

(2) 主要元素における検量線の正確度は 3 倍希釈率ガラスビード法においてもその他の高希釈率ガラスビード法に比べほとんど有意な差は無く, 従来指摘されたような低希釈率ビード法における主要元素分析のマトリックス効果やガラスビードの不均質性の影響は全くない。3 倍希釈率ガラスビード法は今回測定した主・微量元素の検出下限 (LLD) と繰り返し測定の実験精度 (RSD) においてその他の高希釈率ガラスビード法と比べて優れている。一方, 11 倍希釈ガラスビード法でも 10% 前後の測定誤差であれば, 島弧火山岩類の多くの微量元素分析が可能である。

(3) 検量線作成に用いなかった標準岩石 5 試料 (SY-2, SY-3, MRG-1, NIM-L および NIM-G) を用いて 3 倍希釈ガラスビード法で主・微量元素の定量分析を行った。一部の標準岩石試料の測定元素 (例えば, SY-2 の Nb, SY-3 の Cr, Co および Rb, MRG-1 の Ba と Pb, NIM-G の Co と Ni) について有意の差が認められる以外は今回の分析結果と推奨値は良く一致した。

謝 辞: 地球ダイナミクス部門の藤井敏嗣教授および安田 敦助教授には XRF 分析装置の使用にあたり便宜を図っていただいた。東京大学理学系研究科の吉田英人氏および日本フィリップス・アプリケーションラボラトリーの水平 学氏には XRF 分析全般について有益なご助言をいただいた。記して謝意を表す。

文 献

- Enzweiler, J. and P.C. Webb, 1996, Determination of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 1 : 5 glass disc : comparison of accuracy and precision with pressed powder pellet analysis, *Chem. Geol.*, **130**, 195-202.
- 後藤準次・大野正一, 1981, 粉末法による岩石及び鉱物中の諸成分のけい光 X 線分析 第 1—粉末加圧成型法による粉末試料の粒度及びコンタミネーション—, *地調月報*, **32**, 213-226.
- 後藤晶子・堀江太郎・大場 司・藤巻宏和, 2002, 珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広範囲の組成における主要元素および微量元素の XRF 低希釈率ガラスビード分析, *岩石鉱物科学*, **31**, 162-173.
- 後藤 篤・巽 好幸, 1991, 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析 (I), *理学電機ジャーナル*, **22**, 28-41.
- Govindaraju, K., 1994, Special Issue 1994 complication of

- working valued and sample description for 383 geostandard, *Geostand. Newslett.*, **18**, 1-158.
- 堀 利栄・樋口 靖, 1996, Rh 管球を用いた蛍光 X 線による岩石中の微量元素の定量, *愛媛大理学部紀要*, **2**, 27-36.
- 市川博之・酒井利啓・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, *島根大地質研報*, **6**, 161-169.
- Imai, N., S. Terashima, S. Ithoh and A. Ando, 1995, 1994 complication values for GSJ reference samples, "Igneous rock series", *Geochem. J.*, **29**, 91-95.
- 角縁 進・永尾孝志・今岡照喜・松本征夫・白木敬一, 1989, 蛍光 X 線分析装置による岩石中の微量元素の定量, *山口大教養部紀要*, **23**, 43-54.
- Kimura, J. and Y. Yamada, 1996, Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass bead, *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **91**, 62-72.
- 小出良幸・山下浩之・川手新一・平田大二, 2000, 蛍光 X 線分析装置による岩石主要元素の分析精度の検証, *研究報告 (神奈川県博)*, **29**, 107-125.
- 小林英夫・渡辺暉夫・飯泉 滋, 1981, 珪酸塩岩石主成分元素の蛍光 X 線による全自動分析, *島根大理学部紀要*, **15**, 115-124.
- 松本 良・浦辺徹郎, 1980, ガラス円板試料による珪酸塩岩石中の主成分分析の自動蛍光 X 線分析, *岩鉱*, **75**, 272-278.
- 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元素の分析, *鳴門教育大紀要 (自然科学編)*, **8**, 37-50.
- 村田 守, 山田康次郎・河野久征, 1994, 酸化剤を加えた低希釈率ガラスビードの蛍光 X 線微量元素分析, *岩鉱*, **89**, 147-148.
- 中田節也, 1987, 珪酸塩岩石中の微量元素のけい光 X 線による定量 (その 2), *九大理研報 (地質)* **15**, 1, 27-44.
- 中田節也・柳 哮・前田俊一・方 大赫・山口 勝, 1985, けい光 X 線による珪酸塩岩石の主成分分析, *九大理研報 (地質)* **14**, 3, 103-115.
- Norrish, K. and J.T. Hutton, 1969, An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples, *Geochem. Cosmochim. Acta*, **33**, 431-453.
- Norrish, K. and B.W. Chappell, 1977, X-ray fluorescence spectrometry, in *Physical Methods in Determinative Mineralogy* 2nd Ed., J. Zussman, ed., Academic Press, London, 201-272.
- 小笠原正継, 1987, Rh 管球を用いたけい光 X 線分析による岩石中の微量元素の定量, *地調月報*, **38**, 57-68.
- 大石祥之・折橋裕二・柚原雅樹, 1995, 蛍光 X 線分析装置 (Cr 管球) による珪酸塩岩石中の主成分分析—JIS R2216 法の適用と, IGGE および SABS 標準岩石試料の推奨値の相対的信頼度—, *Tech. Rep. ISEI, Ser. B*, **15**, 1-17.
- 折橋裕二・柚原雅樹・本間弘次, 1993 a, 蛍光 X 線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量 (その 1), *Tech. Rep. ISEI, Ser. B*, **12**, 1-22.
- 折橋裕二・柚原雅樹・加々美寛雄・本間弘次, 1993 b, 蛍光 X 線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量 (その 2), *Tech. Rep. ISEI, Ser. B*, **13**, 1-29.
- Potts, P.J., A.G. Tindle and P.C. Webb, 1992, Geochemical reference material composition, CRC Press Inc., U.S.A., 313 p.
- 杉崎隆一・下村孝行・安東和人, 1977, 蛍光 X 線による珪酸塩岩石の主成分元素の自動分析, *地質学雑誌*, **83**, 725-733.
- 杉崎隆一・木下 貫・下村孝行・安東和人, 1981, 蛍光 X 線による岩石中の微量元素の自動分析, *地質学雑誌*, **87**, 675-688.
- Tanaka, R. and Y. Orihashi, 1997, XRF analysis of major and trace elements for silicate rocks using low dilution ratio fused glass, *HUPS Tech. Rep.*, **2**, 1-20.
- 吉田英人・高橋奈津子, 1997, 北海道日高帯, 幌満マントルダイアピル内での全岩化学組成と微量元素組成の挙動, *岩鉱*, **92**, 391-409.