

Rh 管球を用いた蛍光X線分析法による岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析

土谷 信高*・長谷 中利昭**

(1995年6月28日受理)

I. はじめに

岩石試料の主成分および微量成分化学組成は、地球科学の様々な分野における最も重要な情報の1つである。近年の機器分析法の進歩により、岩石試料の化学組成は比較的容易に得られるようになり、微量成分化学組成を駆使した研究例も年々増加している。中でも蛍光X線分析法は、試料調製が容易で迅速に分析できることから最も広く普及している方法である。

しかし、それらの分析値についての分析精度や分析法に関する情報は、必ず公表されているとは限らない。したがって、異なる研究機関で異なる方法により求められた分析値を同等に扱うことには、問題がある場合が多い。特に微量元素組成に関しては、分析精度を考慮しない議論を行うことにより、全く誤った結論が導かれる危険性さえある。したがって、分析精度に関する正確な情報を示すことは、化学分析値を公表する場合の最低限のマナーであると言える。また、最も広く普及している方法の一つである蛍光X線分析法の場合でさえ、測定上の技術的な問題点や標準試料の測定結果の情報などは必ずしも充分とは言い難い。このような状況にもかかわらず、多量の化学分析値が公表されていることは、決して好ましいこととは考えられない。以上のことから、筆者らの分析法の詳細を公表することは意義のあることだと考え、現在未解決の問題点や疑問点も含めてここに公表することとした。

筆者らは、Rh 管球を装着した理学電気製全自動蛍光X線分析装置を使用し、10の主成分元素と16の微量成分元素の定量法についてくわしく検討した。Rh 管球は軽元素から重元素に至る広い範囲の元素を定量可能であり、現在最も広く使用されているX線管球の1つである。微量元素、特に原子番号の大きな元素に関しては、Mo や Au 管球などの他の管球に比べて不利ではあるが、1種類の管球で多くの元素が分析可能なメリットは極めて大きい。本報告では、筆者らの分析法の詳細を述べるとともに、地質調査所標準岩石試料“堆積岩シリーズ”の測定結果を報告する。

II. 試料調整法と標準試料

測定試料の調整法は、主成分元素の分析の場合はガラスビード法、微量元素の分析の場合は粉末加圧ペレット法を採用した。ガラスビード法については、Tsuchiya *et al.* (1989) と同様の方法で4ホウ酸リチウムに融解した。筆者らの研究室ではビードサンプラーが使用できなかったため、以下の方法で試料を調整した。

* 岩手大学教育学部地学教室

** 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

白金るつぼに粉末試料約 1.2 g を正確に計りとり、ガスバーナーで 2 時間強熱して灼熱減量を定量する。灼熱減量定量後の粉末試料をメノウ乳鉢中で良くすり潰し、そのうちの約 1 g を正確に計りとる。粉末試料の重量の 5 倍量の 4 ホウ酸リチウム融剤を加えて良く混合した後、約 0.003 g の臭化リチウムを加える。4 ホウ酸リチウムは、700°C で 2 時間乾燥させたものを使用するか、またはあらかじめ測定しておいた灼熱減量から見積った減量分を加えることにより、加熱融融後に試料と融剤の比が正確に 1 : 5 となるように調製する。臭化リチウムは剥離剤として不可欠であるが、潮解性が強いと加熱条件により残留する量の変動するため、一定濃度にするには困難である。これらの混合物を白金 95 % 金 5 % のるつぼに入れ、ガスバーナー上で良く攪拌しながら加熱する。完全に溶融したらガスバーナーからおろして冷却し、るつぼの底面に接触していた方の面を測定面とする。これらの操作において、試料と融剤の比を一定にすることと良く攪拌することは、定量精度を一定に保つために特に重要である。また、良く攪拌しないとるつぼを傷める場合が多いので、理想的には自動的に攪拌されるビードサンプラーの使用が望ましい。

以上の方法で調製したガラスビードは、高濃度の臭素が含まれるため一部の微量元素の定量には適さないが、主成分元素の定量には問題はない (Tsuchiya *et al.*, 1989)。検量線用の標準試料には、地質調査所“火成岩シリーズ”および GIT-IWG (Groupe International de Travail and International Working Group) の MA-N の各標準岩石試料の他、これらの標準試料に純粋試薬を加えた合成標準試料、湿式分析値の得られている天然の岩石試料の合計 43 個を使用した。

微量元素定量用の試料調整は、粉末試料を加圧整形してペレットとする方法を採用した。岩石粉末をそのまま加圧整形しただけでは安定性に問題があるので、Nisbet *et al.*, (1979) や酒井ほか, (1987) などと同様に、岩石粉末にポリビニールアルコール水溶液を加え加圧整形後乾燥させる方法を採用した。具体的には以下のような方法で行った。良く細粉化した粉末試料 3.2 g を計りとり、ポリビニールアルコールの 4 % 水溶液 0.4~0.5 cc を加え、めのう乳鉢中で混合する。試料を良くほぐし、内径 31 mm 外径 34 mm 高さ 5 mm のアルミニウムリング中に入れ、タングステンカーバイド製のダイスにはさみ、700 kgf/cm² の圧力で 1~2 分間加圧整形する。タングステンカーバイドは硬度が高く試料成形用ダイスの材質に適しているが、腐蝕するとバインダーとして含まれるコバルトの汚染が起こるため、表面を時々研磨する必要がある。完成後、110°C で 2 時間以上乾燥させる。

このような方法で調製したペレットの安定性は良好であり、注意深く扱えば破損する心配はない。また、X線強度の経年変化はこれまでのところ認められていない。ポリビニールアルコールは、市販の特級試薬を使用しているが、今回測定した元素の含有量は無視できる程度であり、またペレット中の濃度が低いため質量吸収係数に与える影響も無視できる。なお、加圧条件（特に試料の重量および圧力）を一定にすることは、定量精度を一定に保つために重要である。

検量線用の標準試料には、地質調査所“火成岩シリーズ”のすべてと GIT-IWG の AC-E・BE-N・MA-N および USGS の STM-1・GSP-1 の各標準岩石試料、またそれらの標準試料を混合して作った合成標準試料の合計 28 個を使用した。微量元素の濃度は、文献による推奨値 (Govindaraju, 1989; Itoh *et al.*, 1992) を採用した。

III. 測定条件および補正計算法

1. 測定装置と測定条件

測定装置は、東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室に設置されている理学電機社製全自動蛍光X線分析装置(3080 E 2)であり、エンドウィンドー型Rh管球が装着されている。試料マスクは、SUS 304 内径 29 mm のものを使用した。マイクロコンピュータ Data Flex 151 B および付属のソフトウェアにより全自動分析が行われ、測定結果はオンラインで処理される。

主成分元素および微量成分元素における測定条件を、Table 1 および 2 にそれぞれ示す。主成分元素については、各元素のX線強度が最も高くなる条件に設定し、それぞれのX線強度に応じた測定時間を決定した。主成分 10 元素における測定時間は、1 サイクルの測定(ドリフト補正用のモニター試料 1 個と未知試料 5 個)あたり 140 分である。微量元素の場合は、すべての元素について分光結晶が LiF(200)、検出器はシンチレーションカウンターである。分解能の必要な場合にはコリメーターに Fine スリット (150 μm)、それ以外の場合には Coarse スリット (450 μm) を使用した。なお、Th・Pb の分析には Fine スリットを使用すべきであるが、X線強度の低下によりかえって精度が低下してしまうため Coarse を採用した。本装置は、分光結晶と検出器の組み合わせが固定されており、検出限界を小さくするためには測定時間を長くする以外に方法がない。したがって、微量元素の測定時間は一般的な測定プログラムよりも長めに設定されており、試料 1 個当たりの測定時間は 16 の微量元素について約 2 時間である。

2. バックグラウンド補正

主成分元素ではピーク/バックグラウンド比が高いため、バックグラウンド補正は測定精度に重大な影響を与えない。そこで、ピークの両側の 2 カ所の X 線強度の、ピークからの距離の逆比を乗じた平均値をバックグラウンド強度とした。ただし、妨害線が存在する場合は、バックグラウンドの測定はピークの片側のみで行っている。一方微量元素の場合は、ピーク/バックグラウンド比が低いため、バックグラウンド補正の精度を上げることが重要となる。一般にバックグラウンドの形状は曲線的であり、また妨害スペクトルの存在により必ずしもピークの両側で測定できるわけではない。したがって、小笠原 (1987) と同様に、ピークの片側でバックグラウンド強度を測定し、その値にスロープ係数を乗じてピーク位置におけるバックグラウンド強度を求める方法をとった。スロープ係数は、目的元素を含まない数種類の純粋試薬でペレットを作成し、ピーク位置及びバックグラウンド位置における X 線強度を測定することにより求めた。

Fig. 1 は、NbK α におけるスロープ係数の決定例を示したものであり、Nb を含まない純粋試薬における Nb のピークおよびバックグラウンド位置の X 線強度をプロットしたものである。図に示されるように、ほぼ比例関係が成立している。これらの関係は、厳密には原点を通らない直線で近似されるため、 $y = ax + b$ の形の係数を採用することが望ましい (Willis, 1989)。しかし本装置のソフトウェアではそれが不可能なため、y 切片は無視している。一般の元素ではこの方法で問題はないが、Ni・Cr・Cu などの、装置からの不純線の影響を受ける元素に関しては、比例関係からのずれが大きくなる。したがって、測定試料の質量吸収係数が標準試料と大きく異なるような場合には問題になる可能性がある。

Table 1. Analytical conditions of major element analyses.

element	line	2θ angle			counting time(s)		analyzing crystal	detector†	Error* (wt.%)
		peak	-back	+back	peak	back			
Fe	K _α	57.525	56.025	60.025	40	10	LiF(200)	SC	0.184
Mn	K _α	62.980	61.680	64.280	100	40	LiF(200)	SC	0.014
Ti	K _α	86.150	84.150	88.650	100	40	LiF(200)	SC	0.018
Ca	K _α	113.085	111.085	115.085	40	10	LiF(200)	SC	0.096
P	K _α	141.060	-	143.060	100	40	Ge	FPC	0.008
K	K _α	50.595	47.595	53.595	40	10	PET	FPC	0.045
Si	K _α	108.975	-	114.975	40	20	PET	FPC	0.411
Al	K _α	144.635	138.635	-	40	20	PET	FPC	0.243
Mg	K _α	45.290	43.790	47.790	100	40	TAP	FPC	0.165
Na	K _α	55.220	53.720	57.220	100	40	TAP	FPC	0.077

Rigaku 3080E2 operated at 45kv-40mA with a Rh anode tube and coarse collimator.

*Error of calibration line = $\sqrt{\sum(C_{calc} - C_{std})^2/n}$, where C_{calc} : calculated concentration in standards; C_{std} : recommended concentration in standards; n : number of standards.

†SC: scintillation counter, FPC: flow proportional counter.

Table 2. Analytical conditions of trace element analyses.

element	line	collimator	2θ angle		counting time(s)			overlap correction		LLD* (ppm)	Error† (ppm)
			peak	back	peak	back	slope factor	line factor			
Nb	K _α	Fine	21.385	20.585	100	100	0.8579			1.8‡	0.8
Zr	K _α	Fine	22.540	23.095	100	100	1.0783	Sr K _β	0.007527	1.9	3.7‡
Y	K _α	Fine	23.790	24.200	100	100	1.0428	Rb K _β	0.22465	2.2	2.8‡
Sr	K _α	Fine	25.135	24.200	100	100	0.9146			2.0	6.6‡
Rb	K _α	Fine	26.600	25.840	100	100	0.9269			2.4‡	2.3
Th	L _α	Coarse	27.470	28.715	300	300	1.1383			2.2‡	0.7
Pb	L _β	Coarse	28.250	28.715	300	300	1.0974			2.9‡	1.0
Ga	K _α	Coarse	38.925	38.125	100	100	0.9017			2.1‡	0.8
Zn	K _α	Coarse	41.805	40.905	100	100	1.0820			2.4	3.3‡
Cu	K _α	Coarse	45.030	45.580	100	100	1.5326			2.8‡	1.7
Ni	K _α	Coarse	48.670	46.500	100	100	1.2222			3.4	7.8‡
Co	K _α	Fine	52.785	54.000	100	100	1.1853	Fe K _β	0.000063	2.1	2.2‡
Cr	K _α	Coarse	69.355	68.000	100	100	0.9870	V K _β	0.000723	5.6	10.9‡
Ce	L _β	Coarse	71.635	70.760	1000	1000	0.9360			10.4‡	5.9
V	K _α	Coarse	76.945	78.100	200	200	1.1240	Ti K _β	0.000548	3.4	6.9‡
Ba	L _α	Coarse	87.170	89.000	500	500	1.1291	Ti K _α	0.000389	10.0	11.4‡

Rigaku 3080E2 operated at 50kv-50mA with a Rh anode tube, LiF(200) crystal, and scintillation counter.

*LLD (Lower limit of detection) is given by peak minus background(3σ confidence) in a SiO₂ matrix (after Norrish and Chappell, 1977).

†Error of calibration line = $\sqrt{\sum(C_{calc} - C_{std})^2/n}$, where C_{calc} : calculated concentration in standards; C_{std} : recommended concentration in standards; n : number of standards

‡Analytical error used in the text.

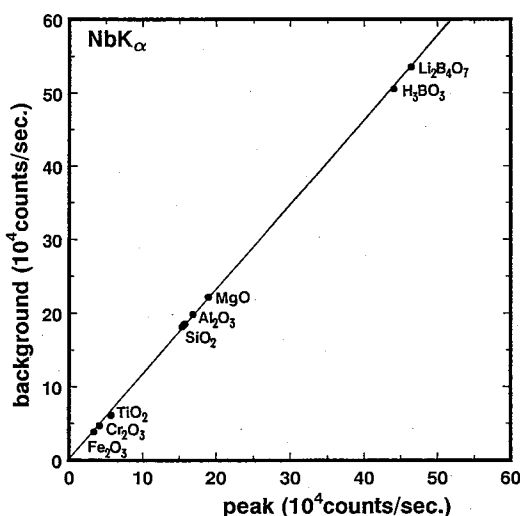


Fig. 1. Example of a calibration of "background slope factor" at NbK_α. Relationships between the X-ray intensity at background and that at peak for several Nb-free pure reagents.

3. スペクトルの重なり補正

主成分元素の場合は、測定精度に影響するほどのスペクトルの重なりは認められない。しかし微量元素の定量においては、スペクトルの重なり補正が特に重要であり、測定精度に大変大きな影響を与える。まず、目的元素を全く含まない純粋試薬にスペクトルが重なる可能性のある元素を適量混入させたペレットを作成し、重なるの効果を推定した。たとえば、YK_αの場合、SiO₂純粋試薬に100~1000 ppm程度のRbを加えたペレットを作成し、YK_αとRbK_αのピークおよびバックグラウンド位置におけるX線強度を測定し、それぞれのバックグラウンド補正後の正味カウント数の比から仮の重なり係数を求めた。そのようにして求めた仮の重なり係数と実際の岩石中に含まれる妨害元素の量を検討し、Table 2に示した元素について重なり補正を行うこととした。実際の補正計算には、目的元素・妨害元素とも濃度既知の標準試料を使用し、後述のマトリックス補正を施して最小2乗法で算出した重なり係数を使用した (Table 2)。

このような最小2乗法の計算に関しては、測定誤差や標準試料の不均一性などのために、不適當な係数が算出される危険性がある。したがって、初めの方法により求めた仮の重なり係数と最小2乗法で求めた重なり係数を比較して、両者が大体一致することを確認する必要がある。

なお、Table 2に示したものの以外にも、NbK_αに干渉するYK_βやCeL_βに干渉するNdL_αなどのさまざまな妨害線が存在する。これらは、重なり係数が低いため一般の岩石ではほとんど影響はないが、特殊な組成の岩石の場合には問題になる可能性がある。

4. マトリックス補正と検量線の作成

蛍光X線分析において、測定されたX線強度を濃度に換算するためには、共存元素効果 (マトリックス効果) の補正が必要である。主成分元素の場合には、共存元素の効果を実験的に見積もる方法 (de Jongh, 1973) を採用した。この計算は、本装置付属のソフトウェアにより、自動的に行える。それぞれの元素の補正係数の算出には、含有量の少ないMnとP以外の8元

素を被干渉元素として指定することにより、最小2乗法により実験的補正係数を計算した。このようにして求められた検量線の正確度を Table 2 に示した。表に示されるように、主成分元素における検量線の正確度は十分小さく、これまでに報告された他の装置によるもの(杉崎ほか, 1977; 松本・浦辺, 1980; 中田ほか, 1985; Tsuchiya *et al.*, 1989)と同程度の値である。

微量元素の定量においては、未知試料中のある元素のX線強度 (I_{unk}) を濃度 (C_{unk}) に換算するために、その試料の測定元素の波長 (λ) における質量吸収係数 ($\mu(\lambda)_{unk}$) を求め、次式の関係 (Reynolds, 1963 など) で補正する。

$$C_{unk} = \frac{I_{unk} \cdot \mu(\lambda)_{unk}}{I_{std} \cdot \mu(\lambda)_{std}} \times C_{std}$$

ただし、 I_{std} , $\mu(\lambda)_{std}$, C_{std} はそれぞれ標準試料中のX線強度、質量吸収係数、濃度である。質量吸収係数は、試料中の各元素の濃度とその波長における各元素の質量吸収係数の積の和で与えられるため、主成分化学組成から計算することができる。しかし、測定試料は必ず主成分化学組成が求められているとは限らないため、なんらかの方法で試料の質量吸収係数を求める必要が生じる。

ある物質のある波長における質量吸収係数は、X線管球の対陰極物質に由来するX線のコンプトン散乱線強度と良い相関を示すことが知られている (Reynolds, 1963)。また、測定元素のバックグラウンド強度がマトリックス補正に使用可能であるという報告もある (Andermann and Kemp, 1958)。ここで重要なことは、質量吸収係数の不連続的変化、すなわち吸収端の存在である。今回測定した元素の波長領域には、主成分元素のうち Fe・Mn・Ti の吸収端が存在する。このため、これらの元素を多く含む試料については、質量吸収係数が不連続的に変化する。そこで Nisbet *et al.*, (1979) と同様に、蛍光X線波長が Fe 吸収端より短波長側にあるもの (Nb・Zr・Y・Sr・Rb・Th・Pb・Ga・Zn・Cu・Ni), Fe 吸収端と Ti 吸収端の間にあるもの (Co・Cr・Ce), Ti 吸収端よりも長波長側にあるもの (V・Ba) に分けて補正法を検討した。CoK α と CrK α の間には Mn 吸収端が存在するが、一般の岩石中では Mn 含有量が低いため、Mn の影響は無視した。

Fe 吸収端よりも短波長側の元素のマトリックス補正には、X線管球の対陰極物質に由来する RhK α のコンプトン散乱線強度または各元素のバックグラウンド強度が使用可能である。そこで、RhK α のコンプトン散乱線強度と各元素のバックグラウンド強度を測定し、主成分および微量成分化学組成から計算で求めた質量吸収係数との相関を検討した。その結果、ほとんどの元素において、RhK α のコンプトン散乱線強度の方が質量吸収係数の計算値との相関が良好であった。いくつかの元素に関しては、バックグラウンド強度の方がより良好な相関を示したが、その差はそれほど著しくはなかった。以上のことは、バックグラウンド強度やレーリー散乱線強度よりも、コンプトン散乱線強度の方がより広い組成範囲の試料のマトリックス補正に使用可能であるとの指摘 (Willis, 1989) を裏付けるものであろう。したがって、これらの元素のマトリックス補正には、RhK α のコンプトン散乱線強度を使用することとした。

Fig. 2A には、JB-1 で規格化した RhK α の波長における質量吸収係数の計算値の逆数と、RhK α のコンプトン散乱線強度との相関を示した (質量吸収係数の計算には、Philips による質量吸収係数の表の最も近い波長の値を使用した。また以下の質量吸収係数は、すべて JB-1 の値で規格化した値を使用する)。図に示されるように、大変良い直線関係を示すことが分かる。また、この直線は原点の近くを通ることから、これらの間にはほぼ比例関係が成り立つことにな

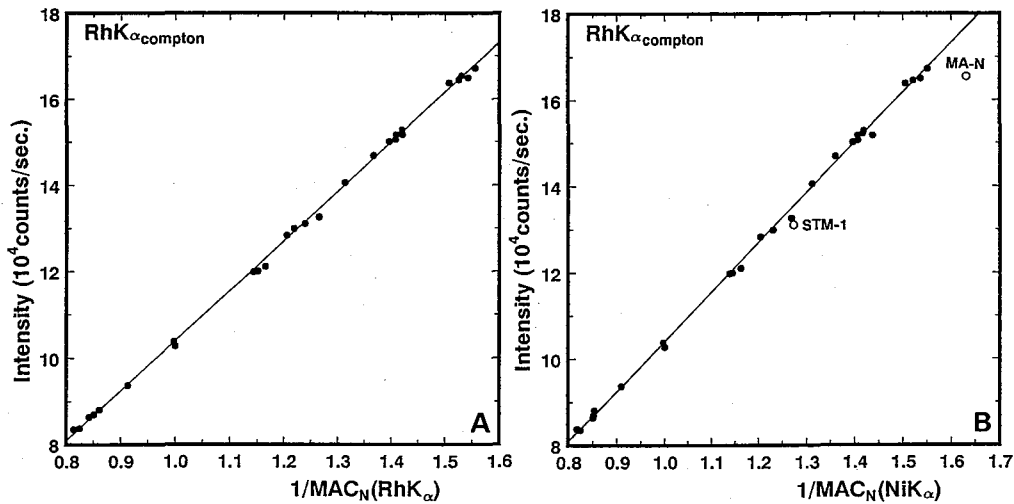


Fig. 2. X-ray intensity of the RhK_α of Compton-scattered peak plotted against reciprocal of MAC_N (mass absorption coefficients normalized by that of JB-1) at RhK_α(A) and NiK_α(B) calculated from chemical analyses.

る。

この関係は、RhK_αの波長との間に主成分元素の吸収端を持たないNiK_αの波長までの元素に関して成り立つはずである。しかし、この波長の範囲に吸収端を持つ微量元素(Mo~Co)を多く含む試料に関しては、質量吸収係数の計算値との間に食い違いが生じる。また、より波長の長いものほどRhK_αとの間に多くの元素の吸収端が存在することから、それらの間の食い違いが大きくなる傾向がある。Fig. 2Bは、最も長波長側のNiK_αの波長における例を示した。この図によると、Rbを非常に多く含むMA-Nが大きく外れ、またZrを多く含むSTM-1がやや外れてプロットされているが、それ以外の試料に関しては直線関係が保たれている。したがって、強アルカリ岩や超塩基性岩などの特殊な組成の岩石を除けば、この方法で問題は生じないと思われる。

以上のことから、それぞれの蛍光X線強度をRhK_αのコンプトン散乱線強度で割ることにより、マトリックス補正が可能となることが分かる。実際の補正計算では、RhK_αのコンプトン散乱線を内標準として指定することにより、本装置付属のソフトウェアで自動計算が可能である。また、Zr・Yなどのように重なり補正の必要な元素に関しても、被干渉元素を指定することにより、重なり補正係数と検量線定数とを同時に計算させることができる。

Fe吸収端よりも長波長側の元素については、RhK_αのコンプトン散乱線強度を使用する方法では補正できない。各元素のバックグラウンド強度と質量吸収係数の計算値との相関は、Fig. 3に示されるように、Fe吸収端より短波長側では良好であるが(Fig. 3AはSrK_αの例を示す)、Fe吸収端を越えると急激に悪化する(Fig. 3BはVK_αの例を示す)。このような現象は他の装置でも確認しており(Rh管球を装着したPhilips製PW 1404およびW管球を装着した理学電気製IKF-3064)、本装置固有の問題ではないが、現在のところ原因は不明である。そこで、RhK_αの波長における質量吸収係数と目的とする元素の波長における質量吸収係数との比と、それら

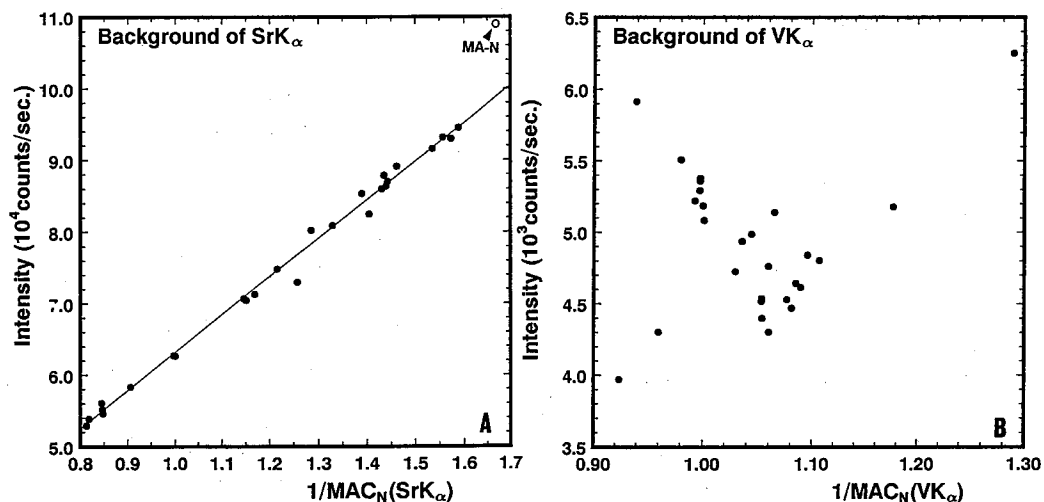


Fig. 3. X-ray intensity of the background intensity plotted against reciprocal of MAC_N at SrK_α (A) and VK_α(B) calculated from chemical analyses.

の波長の間には吸収端を持つ元素のX線強度との間に直線的な関係が存在すること (Walker, 1973; Nesbitt *et al.*, 1976) を利用して補正することとした。

Fig. 4A は、RhK_α の波長における質量吸収係数の計算値と CrK_α の波長におけるそれとの比と、FeK_α の強度との関係を示したものである。図に示されるように、これらの間にはほぼ直線的な関係が成り立つことが分かる。すなわち、Cr の定量を例にすれば、FeK_α の強度と RhK_α のコンプトン散乱線強度を測定することにより、それらの値と Fig. 2A および Fig. 4A の関係から、補正に必要な CrK_α の波長における質量吸収係数を求めることができる。以上のことは、Mn 吸収端の影響を無視しているため、Co・Ce についても同様に摘要できる。

同様に、Ti 吸収端を越える V・Ba についても補正が可能である。Fig. 4B は、CrK_α の波長における質量吸収係数の計算値と BaL_α の波長におけるそれとの比と、TiK_α の強度との関係を示したものである。図に示されるように、Ti 含有量の低いものはややばらつくものの、ほぼ直線的な関係が認められる。直線から大きく外れるものは、JP-1・JF-1・JF-2 などの特殊な化学組成のものに限られ、またそのずれの範囲は 3% 以内であることから、一般の岩石の定量には全く問題はないと思われる。したがって、Co・Cr・Ce の場合と同様に CrK_α の波長における質量吸収係数を求め、その値と TiK_α の強度 (Fig. 4B) の関係から BaL_α の波長における質量吸収係数を求めることができる。

これらの Fe 吸収端よりも長波長側の元素の補正計算は、複雑すぎるために本装置付属のソフトウェアでは実行できない。そこで、検量線用標準試料の各元素の濃度の代わりに、各元素の濃度をその元素の波長における質量吸収係数の計算値で割ったものを使用した。こうすることにより、各元素の質量吸収補正された濃度と生の X 線強度とが直線的な関係になるため、本装置のソフトウェアでも自動計算が可能となる。さらに、スペクトル線の重なり補正の必要な元素に関しても、被干渉元素を指定するだけで自動的に重なり係数も計算できるようになる。実際の補正計算では、まず各元素の生の X 線強度から質量吸収補正された濃度を求めた後、Fig.

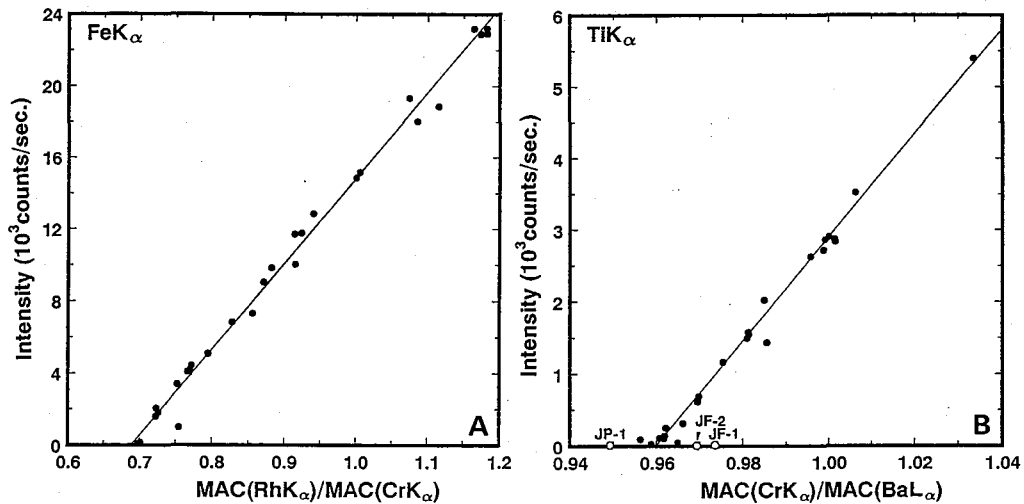


Fig. 4. Graphs demonstrating linear relationships between the intensity of the emission line of the element causing the absorption edge and the ratio of mass absorption coefficient at shorter wavelength side and that at longer wavelength side of the absorption edge. A: relationships between intensity of $\text{FeK}\alpha$ and $\text{MAC}_N(\text{RhK}\alpha)/\text{MAC}_N(\text{CrK}\alpha)$, and B: relationships between intensity of $\text{TiK}\alpha$ and $\text{MAC}_N(\text{CrK}\alpha)/\text{MAC}_N(\text{BaL}\alpha)$.

2A・4A・4Bの関係から求めた各試料の質量吸収係数を乗じることにより、真の濃度に換算することになる。以上の方法は複雑な計算を必要としないため、能力の低いコンピューターでも補正計算が行える。この方法によれば、ほとんどの蛍光X線分析装置付属のオンライン分析システムで、自動計算が可能となろう。

以上の方法で作成した各微量元素の検量線、および同じ方法によるFe・Tiの検量線をFig. 5およびFig. 6に示す。各微量元素とも、直線性の良い検量線が得られていることが分かる。また、Fe・Tiに関する限り、粉末加圧ペレットでも主成分元素の定量が可能なが分かる。ただし、標準岩石試料のいくつか (Fig. 5および6の白抜き記号のもの) は検量線からはずれるため、検量線定数や正確度の計算からは除いているが、これについては後述する。なお、RbとNiに関しては、含有量の極めて高い1個の試料 (それぞれMA-NおよびJP-1) がやや上方に外れる。これは、これらの標準試料がRbおよびNiを多く含むためにそれらの吸収端による効果が表れたものと思われる。その効果の大きさは、吸収端を持つ元素の濃度にほぼ比例すると考えられるので、便宜的に2次回帰による検量線を採用した。ただし2次の項の係数は大変小さいため、含有量の低い部分に関しては1次の検量線を採用した場合とほとんど差はない。

各元素の検量線の正確度および検出限界 (Norrish and Chappell, 1977の方法による) をTable 2およびFig. 7に示す。検量線の正確度は、これまでに他の装置で得られた値 (中田, 1987; 田村ほか, 1989) よりやや良好かあるいは同程度である。検出限界は、Norrish and Chappell (1977) によるMo・Au管球のものに比べるとやや大きく、特にCe・Baなどではかなり大きい。Rh管球を使用する以上やむをえない。

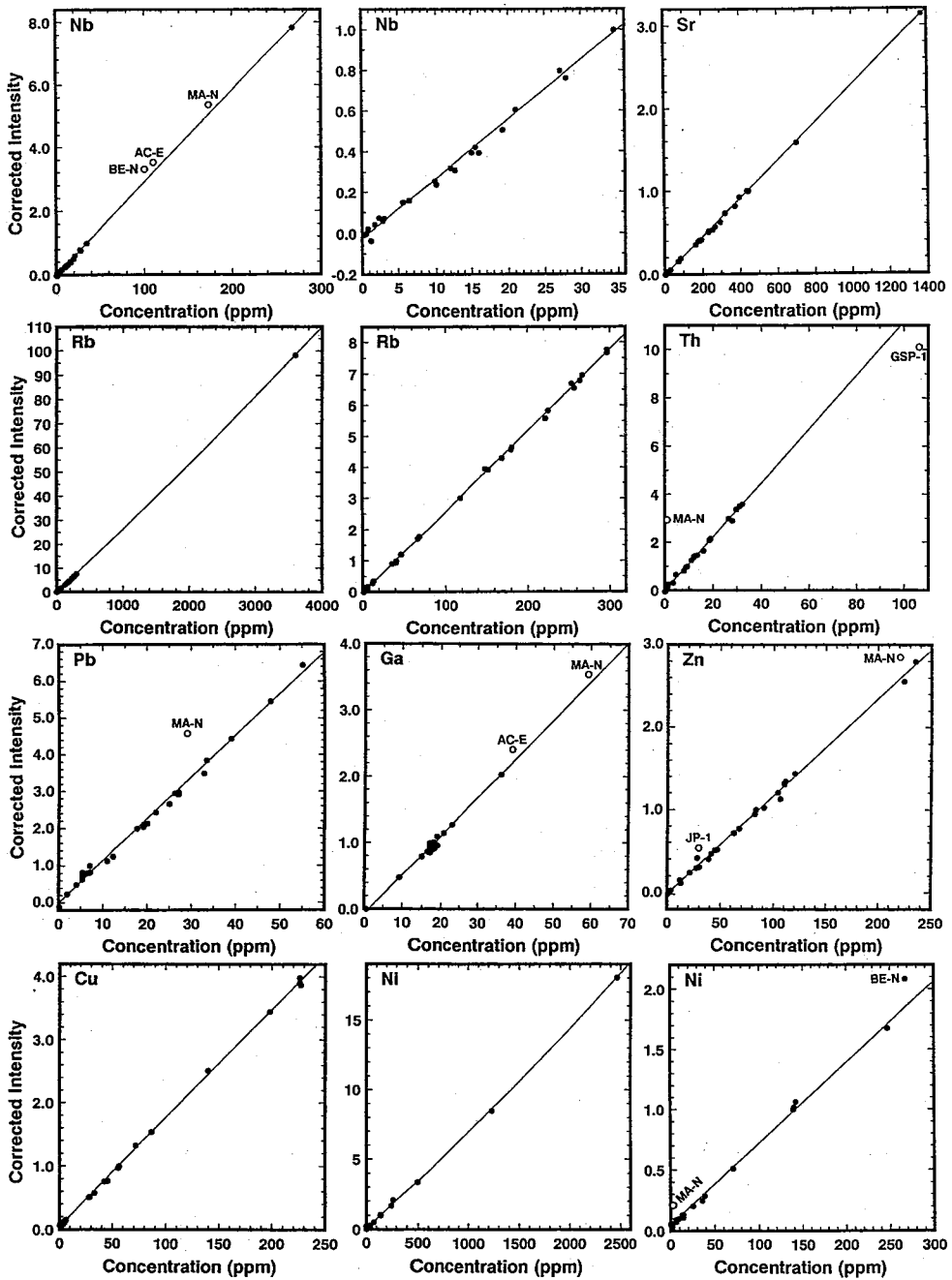


Fig. 5. Calibration lines for Nb, Sr, Rb, Th, Pb, Ga, Zn, Cu, and Ni. X-ray intensities after background correction and matrix correction are normalized by those of reference sample (JB-1) and plotted against concentration of each element.

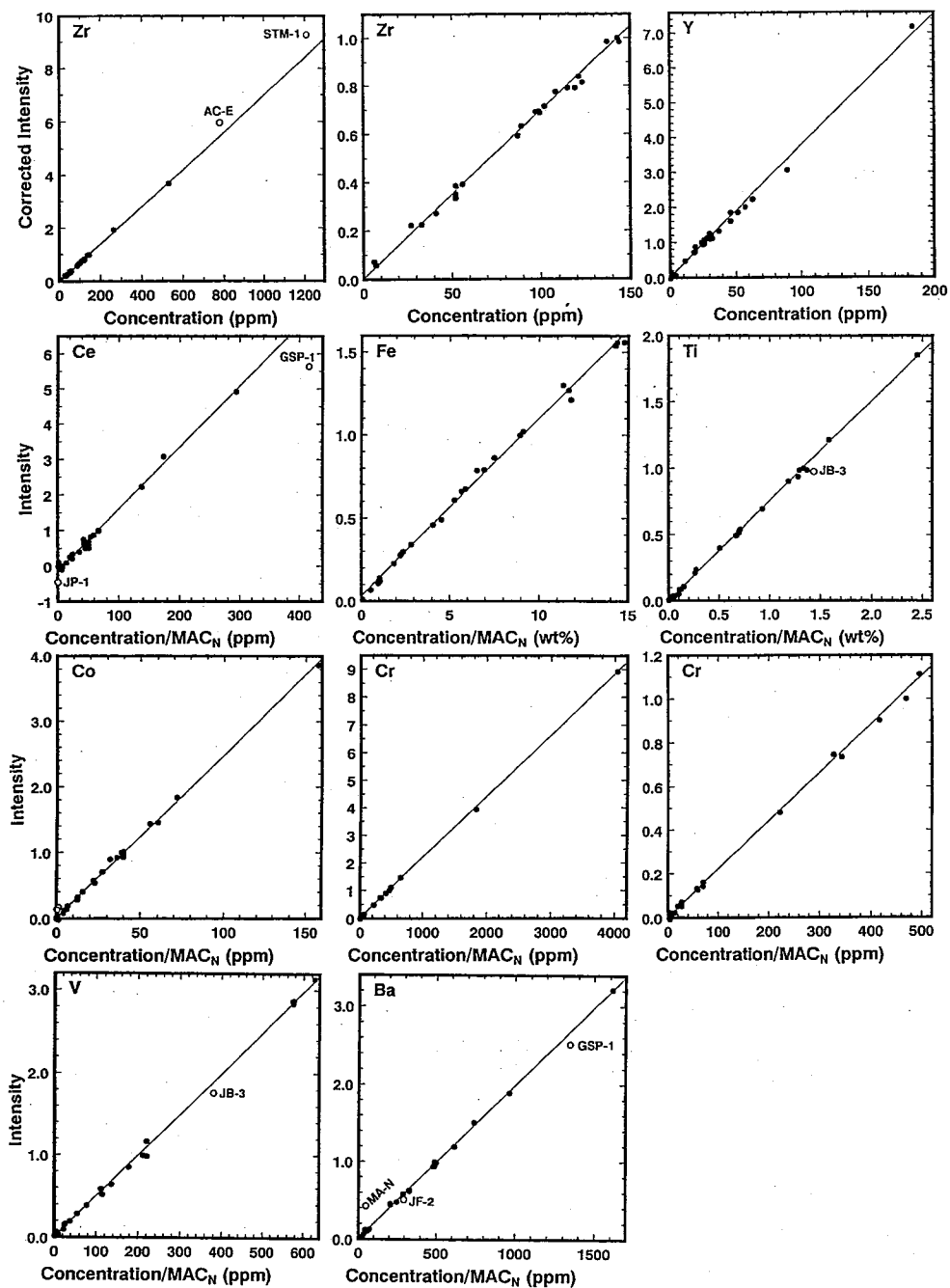


Fig. 6. Calibration lines for Zr, Y, Ce, Fe, Ti, Co, Cr, V, and Ba. In the case of Zr and Y, corrected intensities after line overlap correction are plotted in the same diagram as those in Fig. 5. The other graphs show relationships between X-ray intensities after background correction (normalized by JB-1) and concentration divided by normalized mass absorption coefficient at each X-ray. Line overlap correction is also made in Co, Cr, V, and Ba.

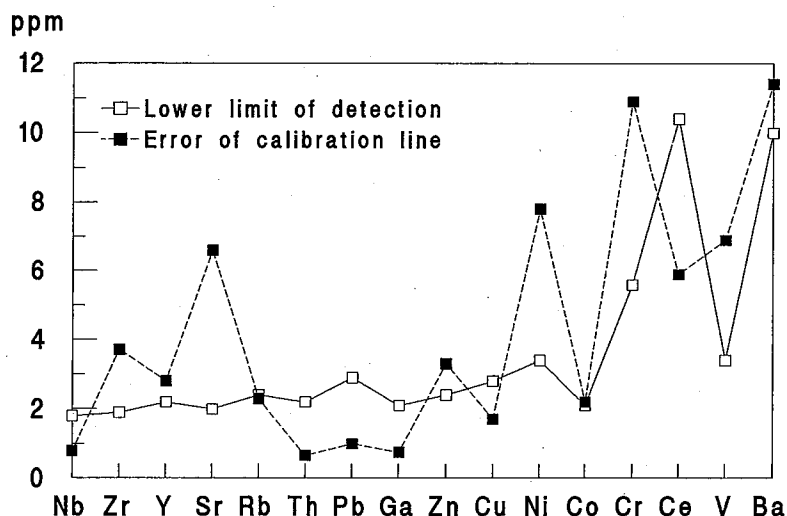


Fig. 7. Lower limits of detection and errors for each trace element analyses.

IV. 定量精度と考察

1. 標準岩石試料の分析結果

Table 3 は、主成分元素の検量線を使用し、検量線用標準試料に使用していない地質調査所標準試料“堆積岩シリーズ”のうち、検量線の範囲から大きく外れる JLs-1・JDo-1 以外の試料についての主成分元素の測定値を文献による推奨値 (Terashima *et al.*, 1990) と比較したものである。測定値は、灼熱減量を加えた total が元の測定結果と同一になるように再計算したものを示した¹⁾。測定値と推奨値は大変良く一致しており、主成分元素に関してはこの分析法が十分な精度を持っていることが分かる。

Table 4 は、検量線用標準試料を未知試料として定量したときの微量元素の濃度を、文献による推奨値 (Govindaraju, 1989; Itoh *et al.*, 1992) と比較したものである。Fig. 4 の検量線の直線性が良好なことから分かるように、全般的には両者は良く一致している。しかしながら、いくつかの標準試料の定量値は推奨値から大きく外れている。特に、GIT-IWG の MA-N・BE-N・AC-E にその傾向が著しい。これらのうちの MA-N は、一般の岩石にはごくわずかしかな含まれない Sn を 1050 ppm 含んでいるため、Sn による妨害スペクトルの重なりが影響しているものと思われる。たとえば、 SnL_{γ_4} ($2\theta=87.23^\circ$) が BaL_α ($2\theta=87.17^\circ$) に干渉し、 SnK_α ($n=2$; $2\theta=28.29^\circ$) が PbL_β ($2\theta=28.26^\circ$) および ThL_α ($2\theta=27.47^\circ$) に干渉する。また、Rb を 3600 ppm 含んでいるため RbK_{β_1} ($n=2$; $2\theta=48.61^\circ$) が NiK_α ($2\theta=48.67^\circ$) に干渉する。したがって、MA-N のこれらの元素における検量線からのずれは、妨害スペクトルの重なりで説明される。重なり補正によってこれらの効果を除去することは可能であるが、一般の岩石の場合は無視しても問題はないため補正は行っていない。

これ以外の検量線から外れるものに関しては、ピークの重なりでは説明できない。特に著しいものは、Ce・Th において GSP-1 がかなり低いこと、Nb において BE-N・AC-E・MA-N

Table 3. Comparison with the analytical results of major elements and recommended values of standard samples of "sedimentary rock series".

Name	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
JSI-1	59.31	0.76	17.32	6.91	0.063	2.47	1.51	2.24	2.91	0.18	6.04	99.70
R.V.	59.35	0.73	17.62	6.84	0.062	2.48	1.43	2.20	2.85	0.19	5.96	99.71
JSI-2	59.01	0.80	17.74	6.96	0.089	2.44	1.95	1.35	2.99	0.16	6.22	99.70
R.V.	59.26	0.75	17.98	6.62	0.085	2.43	1.93	1.39	2.93	0.17	6.28	99.83
JCh-1	97.53	0.026	0.78	0.33	0.021	0.12	0.048	0.007	0.22	0.011	0.52	99.61
R.V.	98.02	0.03	0.72	0.38	0.018	0.075	0.04	0.031	0.224	0.01	0.43	99.98
JLk-1	56.76	0.72	16.48	6.93	0.26	1.78	0.70	1.02	2.78	0.19	11.43	99.06
R.V.	57.09	0.67	16.86	6.98	0.27	1.76	0.68	1.05	2.77	0.21	12.00	100.34
JSd-1	66.26	0.67	14.41	5.23	0.10	1.85	3.10	2.76	2.20	0.11	3.14	99.83
R.V.	66.42	0.65	14.66	5.11	0.093	1.85	3.07	2.73	2.19	0.12	3.14	100.03
JSd-2	60.40	0.64	12.29	11.55	0.12	2.73	3.65	2.44	1.13	0.10	4.10	99.15
R.V.	60.27	0.63	12.47	11.51	0.123	2.81	3.63	2.48	1.15	0.08	3.52	98.67
JSd-3	75.29	0.44	10.03	4.43	0.15	1.22	0.58	0.37	1.92	0.075	4.77	99.27
R.V.	75.36	0.42	10.14	4.39	0.144	1.18	0.53	0.44	2.01	0.09	4.79	99.49

Fe₂O₃*: total Fe as Fe₂O₃.R.V.: recommended value after Terashima *et al.* (1990).

が高いこと、ZrにおいてSTM-1・AC-Eが高いこと、GaにおいてAC-E・MA-Nが高いことである。また、BaにおいてGSP-1・JF-2がやや低いこと、V・TiにおいてJB-3がやや低いこと、ZnにおいてJP-1がやや高いことも目につく。これらの不一致の原因については、分析法の問題であるのか、標準試料の不均一性その他によるものかは不明であり、現在のところ特定できない。しかし、地質調査所標準岩石試料に関しては、検量線から著しく外れているものはない。したがって、地質調査所標準岩石試料のような一般的な組成の火成岩に限れば、推奨値からの大きなずれはなく、それらの分析には十分な精度であることは間違いない。

Table 5は、検量線用標準試料に使用していない地質調査所標準試料“堆積岩シリーズ”の微量成分の測定値を文献による推奨値 (Terashima *et al.*, 1990; Itoh *et al.*, 1992) と比較したものである。ただし、これらの試料に関する微量元素の測定値はあまり多くなく、推奨値のない元素に関してはAndo *et al.* (1990) および石川ほか (1991) の値と比較した。表に見られるように、今回の方法による測定値と推奨値や文献値とは良く一致している。なお、JL_s-1やJD_o-1において、Ce・Crなどの含有量の少ない元素が高めの値となっている。これらは化学組成が特殊でありマトリックスが大きく異なるため、バックグラウンドのスロープ係数の違いが影響しているのかもしれない。このように特殊な化学組成の場合を除けば、今回の方法が十分な精度を持っていることが分かる。

2. くり返し誤差および測定精度

主成分元素の測定におけるくり返し誤差は大変小さく、同一ガラスビードの測定における測定値のばらつきは、最大であるNaにおいてもTable 1の検量線の正確度よりも小さい。また、同一試料から別々にガラスビードを作成した場合のばらつきも、ガラスビードの作成を注意深

Table 4. Comparison with the analytical results of trace elements and recommended values of standard samples using calibration.

Name	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Th	Pb	Ga	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	Ce	V	Ba
JG-1	11	111	29	182	181	13	26	16	41	2	6	3	59	38	31	442
R.V.	12.6	114	28.5	184	181	13.5	26.2	17	41.5	1.5	6	4	64.6	45.9	25	462
JG-1a	12	113	29	179	178	13	26	16	36	1	4	5	22	34	29	449
R.V.	12	121	31.6	185	180	12.1	27	17	38.8	1.3	6.4	5.7	18.6	45.2	23	458
JG-2	14	99	81	18	296	30	31	18	11	1	1	5	7	42	5	61
R.V.	15	101	88.2	16	297	29.7	32.8	19	12.7	0.4	2.1	4.3	7.6	49.5	3	67
JG-3	6	141	20	361	67	7	11	16	45	6	12	10	22	34	73	443
R.V.	5.6	143	17.2	372	66	8	12.3	17	44.8	6	13	11.4	23.6	40.1	73	453
JR-1	15	102	42	29	253	27	18	17	28	3	0	2	8	50	9	58
R.V.	15.5	101	45.4	30	257	26.5	19.1	17.6	30	1.4	0.66	0.65	2.3	47.1	8	40
JR-2	18	99	49	10	300	32	21	17	27	3	1	5	10	46	6	40
R.V.	19.2	97.2	51.3	8	297	32.2	21.9	18.2	27.2	1.4	0.84	0.4	2.6	38.8	8	39
JA-1	2	85	32	254	12	0	7	18	88	42	0	12	9	13	109	292
R.V.	1.7	88.3	30.6	266	11.8	0.82	5.8	17.3	90.6	42.2	1.8	11.8	7.3	13.5	105	307
JA-2	10	113	19	238	70	6	19	16	62	27	152	34	468	29	123	301
R.V.	9.8	119	18.1	252	68	4.7	19.3	16.4	62.7	28.6	142	30	465	32.7	130	317
JA-3	3	116	23	278	36	3	7	17	67	42	30	22	68	26	164	298
R.V.	3	119	21.3	294	36	3.4	6.7	17	67.5	45.3	35.5	21	67.5	23.3	172	318
JB-1	35	143	26	440	40	9	9	18	86	56	142	41	456	66	203	508
R.V.	34.5	143	24.4	435	41.2	9.2	7.1	18.1	83	56.3	139	38.7	469	66.7	212	490
JB-1a	28	141	25	439	38	9	7	19	81	54	145	37	406	64	198	493
R.V.	27	146	24.0	443	41	8.8	7.2	18	82	55.5	140	39.5	415	66.1	220	497
JB-2	2	50	27	178	8	0	6	18	112	223	12	37	32	2	572	221
R.V.	0.8	51.4	24.9	178	6.2	0.33	5.4	17	110	227	14.2	39.8	27.4	6.77	578	208
JB-3	3	98	30	407	14	2	7	21	97	198	36	38	60	24	365	249
R.V.	2.3	98.3	27.0	395	13	1.3	5.5	20.7	106	198	38.8	36.3	60.4	21.5	383	251
JGb-1	3	32	13	325	7	1	2	20	115	87	23	60	62	7	645	56
R.V.	2.8	33.5	10.75	321	4	0.53	1.9	18.9	111	86.8	25.4	61.6	59.3	7.86	640	63
JP-1	0	10	3	4	1	0	0	1	46	6	2463	114	2952	0	30	13
R.V.	1.2	6.3	<1	1	1	0.18	0.114	0.5	29.5	5.7	2460	116	2970	0.2	29	17
JF-1	1	39	2	160	262	2	34	18	4	2	1	0	3	9	7	1731
R.V.	0.5	39.1	2.99	163	264	1.3	33.4	18.1	3.2	0.2	0.4	0.2	5.8	4.11	3	1680
JF-2	1	8	0	186	216	2	48	17	0	2	1	0	7	8	5	281
R.V.	0.3	6.6	<1	193	222	1	47.9	18	0.8	0.3	0.4	0.4	4	1.20	0.7	320
AC-E	121	853	189	3	153	19	39	43	218	5	0	1	0	165	5	56
R.V.	110	780	184	3	152	18.5	39	39	224	4	1.5	0.2	3.4	154	3	55
BE-N	114	276	33	1372	48	11	4	18	123	74	302	65	378	152	255	1030
R.V.	100	265	30	1370	47	11	4	17	120	72	267	61	360	152	235	1025
MA-N	184	32	3	87	3600	26	41	62	243	144	24	0	3	13	13	205
R.V.	173	27	1	84	3600	1	29	59	220	140	3	1	3	1	4.6	42
STM-1	268	1325	49	693	117	31	18	36	238	4	0	6	7	261	5	563
R.V.	268	1210	46	700	118	31	17.7	36	235	4.6	0.3	0.9	4.3	259	8.7	560
GSP-1	27	526	26	231	259	91	57	23	103	31	7	7	11	322	57	1252
R.V.	27.9	530	26	234	254	106	55	23	104	33	8.8	6.6	13	399	53	1310

R.V.: recommended and proposed values after Govindaraju (1989) and Itoh *et al.* (1992).

Table 5. Comparison with the analytical results of trace elements and recommended values of standard samples of "sedimentary rock series".

Name	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Th	Pb	Ga	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	Ce	V	Ba
JSI-1	10	174	31	189	114	10	18	22	107	37	35	16	63	50	140	289
R.V.	9.9 [†]	167	30.3	192	116	-	18	-	112	40	38.5	14.7	58	60.5	135	283 [†]
JSI-2	13	197	34	227	115	12	21	23	102	39	39	16	72	62	131	287
R.V.	13.5 [†]	194	31.1	231	117	-	21	-	107	40.8	39.1	14.8	64	71.1	127	271 [†]
JCh-1	1	13	5	7	9	0	0	1	8	13	8	15	10	3	12	272
R.V.	0.7 [†]	11.7	1.84	4.6	8.5	-	2	-	9.1	15.5	7.5	15.0	9	4.72	6	389 [†]
JLs-1	1	7	5	274	0	4	5	1	7	2	0	2	16	11	10	387
R.V.	-	<5	<0.5	296	<0.2	0.4*	<1	-	2.9	<0.5	0.3	<0.3	3	0.93	<5	503.9*
JDo-1	1	7	13	111	0	4	3	1	36	1	0	0	23	11	9	0
R.V.	0.2 [†]	<10	11.2	119	<0.2	-	1	-	34.4	1.4	2.9	<0.3	7	2.54	<5	-
JLk-1	17	142	46	70	144	21	47	24	152	61	35	21	72	89	122	546
R.V.	15.5 [†]	146	40.8	69	144	19.6*	45	-	151	59.8	36.9	18.1	69	89.1	116	586*
JSD-1	11	128	17	334	66	5	14	17	97	22	7	15	23	32	81	498
R.V.	11.9 [†]	134	15.7	323	65	-	14	-	99	22.2	6.9	10.9	22	35.4	81	532 [†]
JSD-2	4	111	18	202	27	1	150	14	1910	1021	102	52	128	30	143	1075
R.V.	4.9 [†]	108	17.0	202	27	-	151	-	2070	1114	94	48	104	20.7	124	1202 [†]
JSD-3	8	124	16	57	286	16	86	14	137	393	20	16	42	89	83	468
R.V.	8.5 [†]	129	12.9	60	285	-	82	-	139	426	19.6	12.5	35	41.4	72	432 [†]

R.V.: recommended and proposed values after Terashima *et al.* (1990) and Itoh *et al.* (1992).*Ando *et al.* (1990), †Ishikawa *et al.* (1991).**Table 6.** Results of eight replicate analyses of two individual pellets of JB-1 and JG-1, respectively.

Name	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Th	Pb	Ga	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	Ce	V	Ba
JB-1(1)	34.4	144.2	26.1	440.9	40.8	8.8	7.6	18.4	84.9	54.4	135.5	40.2	470.0	69.5	208.5	507.4
1 σ	0.4	1.0	0.3	1.5	0.3	0.2	0.7	0.3	1.0	0.7	1.6	1.1	3.8	1.9	2.8	9.8
JB-1(2)	35.2	143.9	25.9	442.4	40.8	9.0	8.4	18.4	85.2	54.3	135.4	47.3	466.8	67.9	204.4	509.8
1 σ	0.4	0.8	0.4	1.0	0.6	0.4	0.7	0.4	0.6	0.9	1.1	0.9	3.3	2.4	2.0	5.5
R.V.	34.5	143	24.4	435	41.2	9.2	7.1	18.1	83	56.3	139	38.7	469	66.7	212	490
JG-1(1)	11.7	113.0	30.0	180.6	179.0	13.0	25.4	16.3	41.2	2.0	7.7	3.6	56.9	39.3	30.4	449.0
1 σ	0.3	0.5	0.5	0.9	1.1	0.3	0.4	0.2	0.4	0.4	0.6	1.3	1.1	1.0	0.9	6.3
JG-1(2)	11.6	111.8	30.0	182.0	178.4	12.8	25.8	16.3	41.4	1.7	7.5	9.1	59.0	36.2	30.8	448.1
1 σ	0.4	0.8	0.3	1.0	1.0	0.2	0.4	0.3	0.4	0.5	0.6	0.9	1.3	1.1	0.9	5.1
R.V.	12.6	114	28.5	184	181	13.5	26.2	17	41.5	1.5	6	4	64.6	45.9	25	462

R.V.: recommended and proposed values after Govindaraju (1989) and Itoh *et al.* (1992).

く行いさえすれば、検量線の正確度を越えることはない。以上のように繰り返し誤差は検量線の正確度よりも小さいため、検量線の正確度を主成分元素の測定における測定誤差としてよいだろう。

Table 6 は微量成分元素の測定におけるくり返し誤差を検討したものであり、地質調査所標準試料の JB-1 と JG-1 の別々に作成したそれぞれ 2 個ずつのペレットについて 8 回ずつ測定した結果を示したものである。JB-1・JG-1 のいずれにおいても、異なるペレットによる測定値は Co^{2+} を除けば大変良く一致しており、ペレット作成を含めた再現性には問題のないことが分かる。また 8 回測定における測定値の標準偏差は、Table 2 に示した検出限界よりも小さい。以上のことから、微量元素の測定における繰り返し誤差は、Norrish and Chappell (1977) の方法による検出限界よりも小さいことが分かる。

微量元素の測定誤差は、主成分元素の場合と同様に、Table 2 と Fig. 7 に示した検量線の正確度が一応の目安となろう。検量線の正確度が検出限界とほぼ同程度である元素については、実際に行われた補正が効果的であり良好な検量線が得られていることになる。また検量線の正確度が検出限界よりもずっと大きい元素 (Sr・Cr・V など) に関しては、補正に問題があるかあるいは標準試料の中に何らかの問題があるのかもしれない。また逆に、検量線の正確度が検出元素よりもずっと小さな元素 (Nb・Th・Ga など) の場合は、標準試料が含有量の低いものにかたよっているために、見かけ上低く算出されてしまったものと思われる。したがって、本報告では、検量線の正確度と検出限界のうちの大きな方を測定誤差として採用することとした (Table 2 中に⁴で示した)。こうすることにより、測定誤差を必要以上に大きく見積もってしまう場合があるかもしれないが、十分安全な測定誤差を示すことができる。

Fig. 8 は、測定誤差の大きさを視覚的に理解するために、地質調査所標準岩石試料の JB-1・

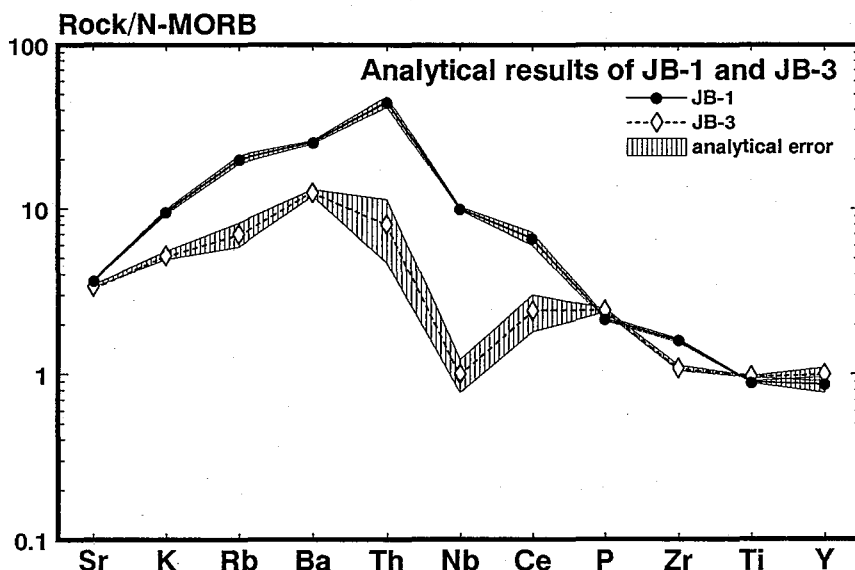


Fig. 8. Analytical results and analytical error of the GSJ standard samples, JB-1 and JB-3, plotted in the N-MORB normalizing diagram after Pearce (1983).

JB-3 について、火成岩岩石学で良く使用される Pearce (1983) のスパイダーダイアグラムにプロットしたものである。JB-1 は、これらのインコンパティブル元素に富むために誤差は小さく、精度良く定量できている。Pearce (1983) が示した典型的なプレート内玄武岩のパターンを示すが、Th が最も高い特徴を示す。また JB-3 は、インコンパティブル元素にやや乏しいために誤差が相対的に大きくなるが、Pearce (1983) の海洋性島弧のカルクアルカリ玄武岩と類似のパターンである。一般的なカルクアルカリ玄武岩は Nb・Zr・Ti・Y などの HFS 元素の含有量が MORB よりもずっと小さい特徴があるが、JB-3 においてはこれらの元素の含有量が

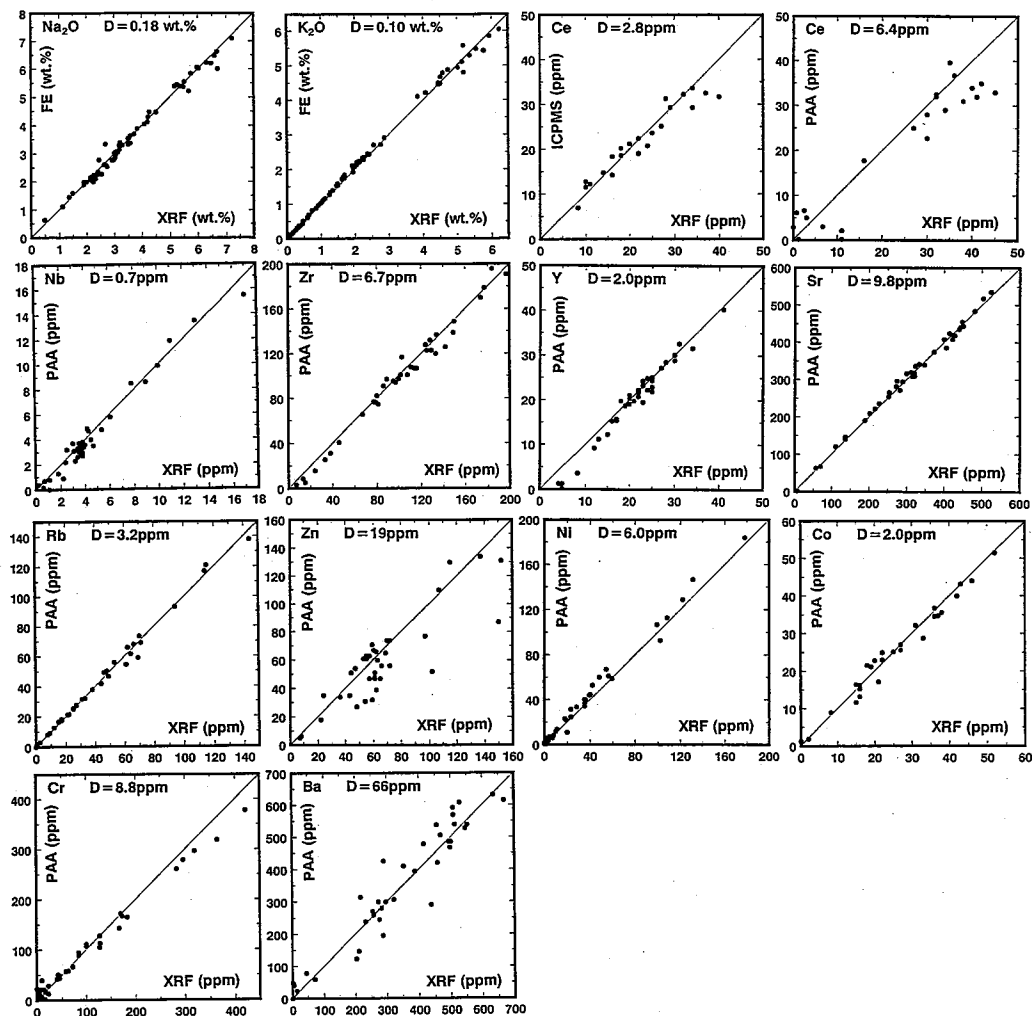


Fig. 9. A comparison between the data obtained by XRF and by FE (frame emission photometry), PAA (photon activation analysis), and ICPMS (inductively coupled plasma-mass spectrometry) for various rock samples. The diagonal line in each plot represents a 1:1 correlation of absolute values. $D = \sqrt{\sum (C_{XRF} - C_{Other})^2 / n}$, where C_{XRF} : concentration obtained by the XRF; C_{Other} : concentration obtained by the other methods; n : number of analyses.

MORBと同程度であり、HFS元素にやや富むことが分かる。以上のJB-1・JB-3に認められる特徴は、Yoshida and Aoki (1985)による20元素あまりを使用した検討などに示されている特徴と同一であるが、今回の測定誤差を考慮してもはっきりと認められる。

3. 他の分析法との比較

Fig. 9は、様々な組成の未知試料に関して、今回の方法で測定した値と他の方法で測定した値とを比較したものである。主成分元素に関しては、石川ほか(1991)と同様の蛍光光度法(FE)により定量した $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}$ との比較を行った。微量成分元素に関しては、Shinjo (1992 MS)が誘導結合プラズマ質量分析法(ICPMS)により定量したCe、およびYoshida *et al.* (1981; 1986)の方法で光量子放射化分析法(PAA)により定量したCe・Nb・Zr・Y・Sr・Rb・Zn・Ni・Co・Cr・Baの各元素について比較を行った。図に示されるように、光量子放射化法によるZn・Baとの間に大きな違いがあるほかは、良く一致している。ZnとBaは、光量子放射化法の中でも検出限界の悪い元素であり(Yoshida *et al.*, 1986)、恐らく光量子放射化法の精度に問題があると思われる。それ以外の元素については、異なる分析法の測定値間の差の平均は、蛍光X線分析における検量線の正確度と同じかやや大きい程度であり、実用上十分な精度であると考えられる。

V. まとめおよび問題点

今回示した主成分および微量成分元素の分析法の測定誤差は、これまでに報告された他の蛍光X線分析法のものよりも良好かあるいは同程度である。主成分元素に関しては、堆積岩も含めた広い組成範囲の岩石試料の分析に利用可能である。また、微量元素に関しても、地質調査所“火成岩シリーズ”のような一般の火成岩試料に限れば、十分な精度で分析可能である。今回示した10の主成分および16の微量成分の定量結果を使用することにより、様々な地球化学的検討が可能となる。たとえばTsuchiya and Kanisawa (1994)は、北上山地の花崗岩類を今回の方法で多数分析し、それらの起源物質に関する新たな見解を示した。

すなわち、Rh管球を使用した蛍光X線分析法により、一般の火成岩試料の様々な地球化学的検討に必要な成分の化学組成を、X線管球を交換することなく精度良く定量可能であると言える。1日当たりに測定可能な個数は、主成分で約40個、微量成分で約11個である。微量成分元素の検出限界を下げるために測定時間は長めになっているが、試料調製の容易さや完全自動分析が可能なることを考えると、他の分析法よりも有利である。したがって、大量の試料を分析する必要のある場合に特に有効であろう。

一般の火成岩試料に加えて特殊な組成の岩石の分析も行えるようにするためには、標準試料の組成範囲を広げることが不可欠である。そこで、純粋試薬のみあるいは岩石標準試料と純粋試薬の混合物から作った合成標準試料を使用する方法も検討したが、これらは天然の岩石標準試料の検量線から系統的にずれてしまい標準試料として使用できない場合が多かった。したがって、一般の火成岩とマトリックスの大きく異なる特殊な組成の岩石の微量元素の定量については、十分な検討が行えなかった。合成標準試料が使用できない理由は、粉末加圧ペレットにおける粉末試料の物理的あるいは化学的均一性が蛍光X線強度に重大な影響を与える(後藤・大野, 1981; 大野ほか, 1987など)ためであると考えられる。このように、標準試料の組成範

囲が限られてしまう場合があるのは、粉末ペレット法の大きな欠点であろう。

粉末加圧ペレットにおける粉末試料の不均一性を避けるためには、主成分の分析の場合と同様に、4ホウ酸リチウムに溶解したガラスビードを使用する方法もある (Jagoutz and Palme, 1978; 中田, 1985 など)。本装置においてこの方法を検討した結果、他の分析条件が同一の場合、1:5に調製したガラスビードの検出限界は粉末加圧ペレットのそれの約3倍と大きくなってしまふ。したがって、検出限界が比較的大きくなるRh管球による蛍光X線分析の場合、粉末加圧ペレットを使用した方が明らかに有利である。なお、試料と融剤の希釈率を1:2としたガラスビード法により、良好な結果が得られることが最近報告された (村田ほか, 1994; 木村, 1995)。したがって、均質な高濃度のガラスビードが得られさえすれば、ガラスビード法も十分有効な方法であると思われる。

微量元素の測定精度をさらに上げるため、あるいは含有量がさらに低い微量元素を定量するためには、バックグラウンド補正の精度を上げることがぜひとも必要である。そのためには、小笠原 (1987) が指摘するように、数点のバックグラウンドの測定値を曲線近似してピーク位置におけるバックグラウンド強度を求める方法が有効であるかもしれない。しかしながら、岩石粉末試料やガラスビード試料はバックグラウンド強度がピーク強度に比べて極めて高いことから、バックグラウンド補正の精度を大幅に高めることは不可能である。したがって、目的とする成分を抽出してバックグラウンド強度を下げる必要がある。こうすることにより、試料調製が難しくなり迅速性は失われるものの、微量元素の定量精度が高まりさらに含有量の低い元素の定量も可能となる (たとえば Robinson *et al.*, 1986)。今後は、これらの方法にも検討を加え、さらに精度の高い蛍光X線分析法を探求してゆくことが望まれる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、東北大学理学部の蟹澤聰史・吉田武義・石川賢一の各氏を始め、多くの方々に様々な御協力・御援助をいただいた。特に、伴 雅雄 (山形大学理学部)・太田岳洋 (現在鉄道総合技術研究所)・梅田浩司 (現在動燃事業団)・赤石和幸 (現在大阪教育大学教育学部)・野町聡史 (現在古川女子高校)・新城竜一 (現在琉球大学理学部)・馬場秀人 (横浜国立大学教育学部, 現在住鉱コンサルタント)・本間 寿 (東北大学理学部)・花室孝広 (現在動燃事業団)・大竹真紀子 (東北大学理学部)・麻木孝郎 (現在石油公団) の各氏には、定量プログラム初期バージョンにおける様々な実験や標準試料の分析結果の提供などの御協力をいただいた。本研究の一部には文部省科学研究費補助金 (研究代表者: 土谷信高, 課題番号: 03740411, 06640574) を使用した。以上の方々および関係各位に深く感謝する。

注

- 1) 灼熱減量を加えた total を 100% として再計算した分析値を時々見かけるが、これは好ましいことではない。主成分元素の total が 100% に近いかどうかは測定精度の目安として重要であるから、これをきちんと表示するのは最低限の義務である。
- 2) Co の再現性が悪いのは、タングステンカーバイド製試料成形用ダイスの腐蝕によるペレット表面からの汚染であると判明している。これはダイスの再研磨により回避でき、また他の元素に与える影響は無視できることが確認されている。

引用文献

- [1] Andermann, G. and Kemp, J. W. (1958), Scattered X-rays as internal standards in X-ray emission spectroscopy. *Anal. Chem.*, **30**, 1306-1309.
- [2] Ando, A., Okai, T., Inouchi, Y., Igarashi, T., Sudo, S., Marumo, K., Itoh, S., and Terashima, S. (1990), Jlk-1, Jls-1 and JDo-1, GSJ rock reference samples of the "Sedimentary rock series". *Bull. Geol. Surv. Japan*, **41**, 27-48.
- [3] de Jongh, W. K. (1973), X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections. Stainless steel. *X-ray Spectrom.*, **2**, 151-158.
- [4] Govindaraju, K. (1989), 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards. *Geost. Newslet.*, **13**, Spec. Issue, 1-113.
- [5] 後藤隼次・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報—粉末加圧成形法における粉体試料の粒度及びコンタミネーション—, 地調月報, **32**, 213-226。
- [6] 石川賢一・吉田武義・蟹澤聰史 (1991), 地質調査所標準試料堆積岩シリーズの主成分および微量元素組成, 岩鉱, **86**, 432-437。
- [7] Itoh, S., Terashima, S., Imai, N., Kamioka, H., Mita, N., and Ando, A. (1992), 1992 compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium and hafnium in twenty-six GSJ reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **43**, 659-733.
- [8] Jagoutz, E. and Palme, C. (1978), Determination of trace elements on small geological samples fused in lithium tetraborate with X-ray fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.*, **50**, 1555-1558.
- [9] 木村純一 (1995), 2:1希釈ガラスビードを用いた蛍光X線分析法の検討, 日本岩石鉱物鉱床学会平成6年度総会ならびに学術講演会(仙台)講演要旨集, 59。
- [10] 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の自動蛍光X線分析, 岩鉱, **75**, 272-278。
- [11] 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線微量成分分析, 日本岩石鉱物鉱床学会平成5年度学術講演会要旨, 岩鉱, **89**, 147-148。
- [12] 中田節也(1985), ガラス円板を使った珪酸塩岩石中微量元素のけい光X線分析, 九大理研報(地質), **14**, 117-127。
- [13] 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**, 37-44。
- [14] 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**, 103-115。
- [15] Nesbitt, R. W., Mastings, H., Stolz, G. W., and Bruce, D. R. (1976), Matrix corrections in trace-element analysis by X-ray fluorescence: an extension of the Compton scattering technique to long wavelengths. *Chem. Geol.*, **18**, 203-213.
- [16] Nisbet, E. G., Dietrich, V. J., and Esenwein, A. (1979), Routine trace element determination in silicate minerals and rocks by X-ray fluorescence. *Fortschr. Miner.*, **57**, 264-279.
- [17] Norrish, K. and Chappell, B. W. (1977), X-ray fluorescence spectrometry. In *Physical methods in determinative Mineralogy*, 2nd ed, Ed., Zassman, J., Academic Press, London, 201-272.

- [18] 小笠原正継 (1987), Rh 管球を用いた蛍光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.
- [19] 大野勝美・川瀬 晃・中村利廣 (1987), X線分析法, 日本分析化学会編, 共立出版, 260 頁。
- [20] Pearce, J. A. (1983) The role of sub-continental lithosphere in magma genesis at destructive plate margins. *In* Continental basalt and mantle xenolith. Eds., Hawkesworth, C. J. and Norry, M. J., Shiva, Nantwich, 230-249.
- [21] Reynolds, R. C., Jr. (1963), Matrix corrections in trace element analysis by X-ray fluorescence: estimation of the mass absorption coefficient by compton scattering. *Amer. Mineral.*, 48, 1133-1143.
- [22] Robinson, P., Higgins, N. C., and Jenner, G. A. (1986), Determination of rare-earth elements, yttrium and scandium in rocks by an ion exchange-X-ray fluorescence technique. *Chem. Geol.*, 55, 121-137.
- [23] 酒井隆太郎・渡邊久芳・本間弘次 (1987) けい光X線分析装置による Co, Ni, Cu, Zn の定量法について, *Technical Rep. ISEI, Okayama Univ. Ser. B*, 5, 11p.
- [24] Shinjo, R. (1992MS), Petrology and geochemistry of volcanic rocks from the Okinawa Trough and Ryukyu Islands. Ph. D. Thesis, Tohoku Univ., Japan (unpublished).
- [25] 杉崎隆一・木下 貴・下村孝行・安藤和人 (1981), 蛍光X線による岩石中の微量元素の自動分析, 地雑, 87, 675-688.
- [26] 田村真一・小林 豊・周藤賢治 (1989), 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分析, 地球科学, 43, 180-185.
- [27] Terashima, S., Ando, A., Okai, T., Kanai, Y., Taniguchi, M., Takizawa, F., and Itoh, S. (1990), Elemental concentrations in nine new GSJ rock reference samples "Sedimentary Rock Series". *Geost. Newslet.*, 14, 1-5.
- [28] Tsuchiya, N. and Kanisawa, S. (1994), Early Cretaceous Sr-rich silicic magmatism by slab melting in the Kitakami Mountains, Northeast Japan. *J. Geophys. Res.*, 99, 22,205-22,220.
- [29] Tsuchiya, N., Shibata, T., Koide, Y., Owada, M., Takazawa, E., Goto, Y., Choi, Jai Ho, Terada, S., and Hariya, H. (1989), Major element analysis of rock samples by X-ray fluorescence spectrometry using scandium anode tube. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. IV*, 22, 489-502.
- [30] Walker, D. (1973), Behavior of X-ray mass absorption coefficients near absorption edges: Reynolds' method revisited. *Amer. Mineral.*, 58, 1069-1072.
- [31] Willis, J. P. (1989), Compton scatter and matrix correction for trace element analysis of geological materials. *In* X-ray fluorescence analysis in the geological sciences, Ed., Ahmedali, S. T., Geol. Soc. Canada Short Course, vol. 7, 91-140.
- [32] Yoshida, T., Fujimaki, H., and Aoki, K. (1981), Analysis of igneous rocks by instrumental photon-activation. *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III*, 15, 101-119.
- [33] Yoshida, T. and Aoki, K. (1985), Photon-activation analysis of GSJ standard rocks. *Res. Rep. Lab. Nuc. Sci. Tohoku Univ.*, 18, 336-350.
- [34] Yoshida, T., Masumoto, K., and Aoki, K. (1986), Photon-activation analysis of standard rocks using an automatic γ -ray counting system with a micro-robot. *J. Japan. Assoc. Min.*

Petr. Econ. Geol., 81, 406-422.

Summary

Major and trace element analyses of rock samples by X-ray fluorescence spectrometry using Rh anode tube

Nobutaka T_{SUCHIYA} (Department of Geology, Faculty of Education, Iwate University) and Toshiaki H_{ASENAKA} (Institute of Mineralogy, Petrology, and Economic Geology, Tokoku University)

Detailed analytical methods and correction procedures are described for 10 major elements (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, and P) and 16 trace elements (Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Th, Pb, Ga, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Ce, V, and Ba) using X-ray fluorescence spectrometry with Rh anode tube. Analytical results on standard samples of "sedimentary rock series" of GSJ are also presented. Major elements are determined on fused glass discs. Matrix correction factors are calculated empirically by regression analyses of 43 standard samples. Trace element analyses are made on pressed powder pellets. Matrix corrections are based on the mass absorption coefficients estimated by intensities of RhK_α Compton scattered peak. At wavelength longer than the Fe-absorption edge, mass absorption coefficients are estimated using a combination of intensities of the RhK_α Compton scattered peak and the emission line of the element causing the absorption edge (Fe and Ti). Twenty-eight standard samples are used for calibration. The results obtained with the present study are in good agreement with the other analytical methods and show high to acceptable accuracy. The present method is particularly useful for multi-element determination on a large number of igneous rock samples.