

## 波長分散型蛍光X線分析装置を用いた低希釈ガラスビードによる珪酸塩岩中の主要・微量元素分析

A method of X-ray fluorescence analysis of major and trace elements in silicate rocks by fused-bead method

隅田 祥光<sup>1</sup> 齊藤 哲<sup>2</sup>  
Yoshimitsu Suda<sup>1</sup>, Satoshi Saito<sup>2</sup>

<sup>1</sup>長崎大学教育学部地学教室

<sup>1</sup>Department of Geology, Faculty of Education, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan

<sup>2</sup>愛媛大学大学院理工学研究科数理物質科学専攻地球進化学

<sup>2</sup>Department of Earth Sciences, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

### Abstract

Whole-rock analysis using Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WD-XRF) is widely applied on the geological and petrological studies. We established the methodology of major and trace elements (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb and Th) analyses by the WD-XRF apparatus (model Rigaku ZSX Primus II) installed in the Ehime University. The semi-fundamental parameter (S-FP) method by the fused bead with dilution rate of 5 was applied, and standard reference materials of igneous rock series from GSJ were used on these analyses. Accuracy (diff.) and precision ( $2\sigma$ ) of the analysis were estimated to be <5% for major elements, and to be <10% for trace elements. We can confirm that the whole-rock analyses for silicate rocks of basic to felsic compositions are possible based on the method presented in this study.

Key words: X-ray fluorescence analysis, Major and trace element analysis, Fused-bead method

### 1. はじめに

愛媛大学理学部には2010年3月にリガク社製の波長分散型蛍光X線分析装置(WDXRF)が設置され、希釈率(融剤/試料の質量比)10のガラスビードを用いた主要元素の定量分析がルーチン化されてきた。しかし、山田ほか(1995 [1])以来、希釈率2や5のガラスビードを用いた主要・微量元素の定量分析法が主流となり(例えば、角縁ほか, 1997 [2]), さらに、近年は、波長分散型蛍光X線分析装置とレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計を用いた低希釈ガラスビードの迅速定量分析についても盛んに行われつつある

(例えば、中野ほか, 2012 [3])。すなわち、愛媛大学理学部においても同様の手法を用いた定量分析法を立上げることが、教育活動と研究活動をさらに推進していく上で必要不可欠となり、筆者らは2018年3月13日から17日にかけて、希釈率5のガラスビードを用いた定量分析法の新たな設定を行い、苦鉄質から珪長質に至る、珪酸塩岩の主要・微量元素についての定量分析を可能にした。本稿ではその結果について報告する。

### 2. 分析装置の概要

愛媛大学理学部に設置のWDXRF (ZSX Primus II)には、4.0 kwのRh管球が備わり、

2018年8月29日 受付 2018年10月11日 受理

基本的な操作は、Microsoft Windows XP がインストールされたオペレーションソフト (ZSX) を用いて実施することが出来る。また、ガラスビードを作成するための高周波溶融装置 (ビードサンブラ) として、愛媛大学理学部には東京科学社製 (現在、アメナテック株式会社) の TK-4100 が設置されている。本来ならば、この溶融装置を用いてガラスビード化された標準試料と、愛媛大学理学部に設置の WDXRF をセットとして、分析法の立上げを行うことが望ましいが、ここでは、時間短縮のため、事前に明治大学黒耀石研究センター設置のリガク社製の高周波溶融装置を用いてガラスビード化された標準試料を用いて立ち上げ作業を実施することとした。このため、既に、明治大学にてガラスビード化された3つの基準試料 (RGr, RGr, RGr) を、同じ希釈率で愛媛大学においてもガラスビード化し、両方のガラスビードから得られる分析値を比較することで、最終的な分析手法の信頼性を確認した。

### 3. 試料調整

本分析法では、産業技術研究所発行の岩石標準試料 (地球化学標準物質) と、ファンダメンタルパラメーター法 (FP 法) によるマトリックス補正係数を用いた検量線法 (Semi-FP 法) を採用することとした。標準試料は、超塩基性岩 (JP-1) を除く全ての火成岩シリーズ (JA-1, JA-2, JA-3, JB-1a, JB-2, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JR-3, JF-1, JF-2, JGB-1, JGb-2, JH-1, JSy-1) を使用し、これらは、使用する前に 110°C で 24 時間以上加熱し、吸着水 ( $H_2O$ ) を取り除くこととした。よって、検量線法で使用する標準試料の含有率は、Imai et al. (1994 [4]) による推奨値を、吸着水 ( $H_2O$ ) を取り除いた条件で再計算した値を用いることとした。その計算法は、隅田・土屋 (2014 [5]) に示される通りである。

分析に用いる希釈率 5 のガラスビードを作成するための融剤として Merck 社製の Spectromelt A12 ( $LiBO_2 : Li_2B_4O_7 = 34 \% : 66 \%$ ) を用いた。なお、これまで、愛媛大学理学部では、希釈率 10 のガラスビードを作成するための融剤として、Merck 社製の Spectromelt A10 ( $Li_2B_4O_7 = 100 \%$ ) を融剤として使用していた。しかし、メタホウ酸リチウムと四ホウ酸リチウムの混合融剤である A12 を用いた方が、試料との融点 (共融点) をより低下させることができ、結果的に希釈率 5 以下の高濃度なガラスビードであっても、容易に均一なガラスビードを作成することが出来る。なお、この融剤 (A12) は、使用する前に 450°C で 4 時間以上加熱し、試薬中の水分を取り除いて使用した。

分析に用いるガラスビードは、秤量誤差が希釈率 5.0000 に対して  $\pm 0.0001$  とし、最小表示が 0.01mg のエー・アンド・デイ社製の分析用天秤 (GH-202; 明治大学黒耀石研究センター設置) を用い、バランスディッシュ上で、試料 0.9000 g に対して、融剤 4.5000 g を加えた。そして、添加比が  $0.065 \pm 0.002$  ( $0.217 \times$  酸化剤の質量 / 試料の質量) になるように酸化剤として硝酸リチウム ( $LiNO_3$ ) を 0.27 g 加え、スパチュラで混ぜ合わせた。これらを白金るつばに移し入れたのち、剥離剤として、超純水を用いて溶液化させたヨウ化リチウム ( $LiI$ , 5%) をスポイトで 3~4 滴加えた。なお、剥離剤として使用したヨウ化リチウムは、潮解性が高く、粉末状のままでは、室内で取り扱いが困難なため溶液化させて使用した。そして、これらを高周波溶融装置にてガラスビード化し、その際の溶融温度 (最高温度) は 1200°C に、溶融時間は昇温時間も含め 450 秒に設定した。

分析値の正確度の評価と管理のための標準試料として、USGS (United States Geological Survey) reference materials の GSP-2, AGV-2, BHVO-2, そして、NIST (National Institute of

Standards and Technology) standard material の SRM278 を使用し、これらについても同様の手法でガラスビード化した。さらに、明治大学と愛媛大学に設置されている異なった高周波溶融装置を用いてガラスビード化した試料の分析値を比較するため、隅田ほか(2010 [6])などで使用された $< 20 \mu\text{m}$ に粉碎された基準試料 (RGr, RGr, RGr) についても愛媛大学においてガラスビード化し分析を行った。

愛媛大学に設置の高周波溶融装置 (TK-4100) は、最高温度が  $1200^{\circ}\text{C}$ 、溶融時間が昇温時間も含めて 420 秒に設定した。ガラスビードの均一性を高めるために、全ての試料について、溶融回数を 2 回以上、すなわち溶融時間を 2 倍以上とした。ガラスビードのための秤量には、最小表示が  $0.1 \text{ mg}$  の OHAUS 社製分析天秤 (PA214CJP) を用いた。

#### 4. 分析の設定条件

ここでは、愛媛大学設置の蛍光 X 線分析装置 (ZSX Primus II) のオペレーションソフト (ZSX) の操作手順に基づいて、分析条件の設定方法について説明する。まず、PC にインストールされたオペレーションソフトを立ち上げ、ユーティリティーから化合物テーブルに入り、特殊化合物の登録画面上で、 $\text{LiNO}_3$  (硝酸リチウム) を酸化剤のタイプとして、 $\text{Li}$  (ヨウ化リチウム) を剥離剤のタイプとして登録する。さらに複合化合物の登録画面上で  $\text{A12}$  ( $\text{LiBO}_2 : \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 34\% : 66\%$ ) を融剤のタイプとして登録する。

次に、定量アプリケーションを開き、ガラスビード、検量線法による、新規アプリケーションを作成する。ここでの新規アプリケーションの名称は RockMT5.0\_180314 とした。そして、測定成分として、主要元素を単位 mass % の酸化物で入力し、微量元素は単位 ppm の元素 (金属) で入力した。これらの測定成分の最後には、バランス成分として Ig

(Ignition loss) を単位 mass % として、特殊成分の全化合物の項目から入力した。なお、ここでのバランスとは、合計 100 % になる質量の不足分のことであり、理論上、ケイ酸塩岩の場合は構造水 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) の質量から  $\text{FeO}$  の酸化による質量の増量分を差し引いた値のことである。

試料処理情報の画面に進み、粉碎容器 (メノウ)、酸化剤 ( $\text{LiNO}_3$ )、剥離剤 ( $\text{Li}$ )、融剤 (A12)、融剤質量 (4.5 g)、試料質量 (0.9 g)、試料サイズ径 (35 mm)、溶融温度 ( $1200^{\circ}\text{C}$ )、溶融時間 (7.5 分) の情報を入力した。ここで、フラックスレシオ (希釈率) が 5.000 になっていることを確認した。さらに、標準試料の設定の画面に進み、標準試料の種類 (JA-1 など) と、それらの標準値を入力し、測定成分の列の右端の融剤 (A12) の行に希釈率 5.0 を入力した。この時に Ig は「バランス」に設定されている。

分析パラメータに進み分析条件の設定を行った。本研究における各測定線の分析条件を表 1 に示す。ここでは、測定成分ごとに測定線、測定位置、時間、管電圧と電流、一次フィルター、分光結晶、検出器などの設定を行うことができる。まず、全ての測定線において、管電圧と電流は  $50 \text{ kV}$  と  $60 \text{ mA}$  に設定した。測定線の種類、一次フィルター、分光結晶、検出器の設定条件は、隅田ほか(2010 [6])、隅田ほか(2011 [7])、隅田・本吉 (2011 [8])、隅田 (2013 [9])、隅田・土屋(2015[5])を参考にした。なお、一次フィルターは、隅田(2013 [9])と隅田・土屋(2015 [5])で使用された明治大学設置の WDXRF (Primus III+) の Al125 が、愛媛大学に設置の Primus II の Al-2 に相当する。同じく Primus III+ の Ni40 が Primus II の F-Cu と類似した効果があるものとされる。また、分光結晶 LiF1 は K よりも高い原子番号 ( $\geq 19$ ) の元素の測定において、分光結晶 LiF2 は Ti よりも高い原子番号 ( $\geq 22$ ) の元素の測定に使用でき、LiF1 よりも LiF2 を使用することで

表1 測定条件

Meas.	Overlap	Filter	Crystal	Slit	Counter	PHA	Angle (2θ)			Dwell time (s)		
							Peak	Background		Peak	Background	
Si-Kα		out	PET	S4	PC	100-300	109.05	106.05	111.90	10	2	2
Ti-Kα		out	LiF1	S2	SC	100-290	86.11	85.20	87.29	40	20	20
Al-Kα		out	PET	S4	PC	100-300	144.61	147.85	139.10	10	2	2
Fe-Kα		Al-2	LiF2	S2	SC	100-300	85.71	83.47	87.84	10	2	2
Mn-Kα		Al-2	LiF1	S2	SC	100-320	62.95	63.67	62.15	32	16	16
Mg-Kα		out	RX25	S4	PC	100-250	38.44	40.75	35.85	60	30	30
Ca-Kα		out	LiF1	S4	PC	100-300	113.12	116.50	110.00	10	2	2
Na-Kα		out	RX25	S4	PC	100-300	46.68	48.95	43.80	32	16	16
K-Kα		out	LiF1	S4	PC	100-300	136.68	129.65	145.70	10	2	2
P-Kα		out	Ge	S4	PC	150-420	141.19	143.64	138.02	80	40	40
V-Kα	Ti-Kβ	out	LiF1	S2	SC	100-300	76.91	77.89	76.40	120	60	60
Cr-Kα	V-Kβ	out	LiF1	S2	SC	100-310	69.33	68.94	69.78	160	80	80
Co-Kα	Fe-Kβ	out	LiF1	S2	SC	100-300	52.77	50.64	54.09	160	80	80
Ni-Kα		Al-2	LiF1	S2	SC	100-290	48.65	48.21	49.00	160	80	80
Cu-Kα		Al-2	LiF1	S2	SC	100-290	45.01	45.42	44.62	140	70	70
Zn-Kα		Al-2	LiF1	S2	SC	100-300	41.78	41.39	42.21	60	30	30
Rb-Kα		F-Cu	LiF2	S2	SC	100-290	37.98	37.54	38.60	120	60	60
Sr-Kα		F-Cu	LiF1	S2	SC	100-290	25.13	25.55	24.74	60	30	30
Y-Kα	Rb-Kβ	F-Cu	LiF2	S2	SC	100-300	33.89	33.52	34.34	80	40	40
Zr-Kα	Sr-Kβ	F-Cu	LiF2	S2	SC	100-300	32.09	29.84	30.89	60	20	20
								31.43	33.05		20	20
Nb-Kα	Y-Kβ	F-Cu	LiF2	S2	SC	100-300	30.43	29.84	30.89	120	20	20
								31.43	33.05		20	20
Pb-Lβ		F-Cu	LiF1	S2	SC	100-300	28.24	27.97	28.55	160	80	80
Th-La		F-Cu	LiF2	S2	SC	100-280	39.22	38.95	39.51	120	60	60

S/N 比（ピークとバックグラウンドの強度比）を向上させることができる。しかし、LiF2 は LiF1 よりも面間隔が狭いため、LiF1 を使用した時に比べて測定強度が大きく低下する。これにより、理論上の測定時間が大幅に増える場合（500 秒以上）は、LiF1 を使用することとした。また、この分析条件の設定の「詳細設定」の画面で APC（真空度制御）が作動しないように設定した。この APC が作動する状況で、後述の標準試料の測定を行うと、試料投入時に真空系のエラー（主室の真空度が監視上限値を超えました）が起きる。

次に、測定位置（角度）と時間を決定するため、測定線ごとに 2θ チャートの作成（測定）、波高分析器の PHA の設定を行った。ここでは、それぞれの測定成分（測定元素）について、最高含有率試料と最低含有率試料のチャートを重ね合わせ、ピークとバックグラウンドの位置を正確に確認しながら測定位置の決定、

そして PHA の設定を行った。例えば、Co の設定を行うために、最低含有率試料である JF-1 と、最高含有率試料である JGb-1 を測定した。それぞれの測定元素の最低含有率試料（*lower*）と最高含有率試料（*upper*）は、表 2 に示す通りである。

測定位置の決定を終えたら、各測定元素の測定線について、2θ チャート上のピークのクロス強度とバックグラウンド強度から、リガク(1982 [10])の手法に基づいて、測定時間（*dwell time*）の算出と決定を行った。この手法で決定された理論上（計算上）の分析精度（*estimated precision*）とその変動係数（*CV%*）を表 3 に示す。

全ての測定条件の決定後、標準試料の測定を行った。標準試料の測定が終了すると、先の標準試料の標準値（推奨値を H<sub>2</sub>O を除いた値に換算した値）を入力した画面上で、ピーク強度（ネット強度）とバックグラウンド強

表2 標準試料の上限と下限, ならびにドリフト補正試料の標準値

in wt. %	Values							Net intensities (kcps)			
	lower	upper	ave.	median	rep.	lower	upper	stand.	sample		
SiO <sub>2</sub>	43.72	JGb-1	76.92	JG-2	61.82	63.25	61.82	226.778	420.426	360.573	GSP-2
TiO <sub>2</sub>	0.002	JSy-1	1.60	JGb-1	0.56	0.52	0.52	0.00479	10.7731	4.47013	GSP-2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.67	JH-1	23.51	JGb-2	15.52	15.39	15.39	28.7673	125.295	81.1459	RGr
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	JF-2	15.08	JGb-1	5.59	5.51	5.51	0.31818	86.8190	48.3100	RGr
MnO	0.001	JF-2	0.22	JB-2	0.10	0.11	0.10	0.01218	2.64104	2.38981	RGr
MgO	0.004	JF-2	16.76	JH-1	3.57	1.68	1.68	-0.06682	35.5442	16.8843	RGr
CaO	0.09	JF-2	15.05	JH-1	5.42	4.71	4.71	2.51392	437.423	254.217	RGr
Na <sub>2</sub> O	0.71	JH-1	10.75	JSy-1	3.37	3.28	3.28	0.57835	9.24073	3.07545	RGr
K <sub>2</sub> O	0.06	JGb-2	12.96	JF-2	3.32	2.24	2.24	1.93179	413.185	178.838	GSP-2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.002	JG-2	0.29	JB-3	0.09	0.07	0.07	0.02931	3.50113	3.41101	GSP-2
in ppm											
V	2.1	JSy-1	636	JGb-1	151	87.6	87.6	-0.00415	1.35310	0.23593	RGr
Cr	2.0	JSy-1	617	JH-1	104	20.0	20.0	0.08361	1.92652	0.62264	RGr
Co	0.1	JF-1	60.2	JGb-1	18.7	12.0	12.0	-0.01014	1.84020	1.20140	RGr
Ni	1.1	JSy-1	140	JB-1a	27.4	10.3	10.3	0.16458	0.78349	0.23916	RGr
Cu	0.5	JG-2	225	JB-2	39.9	7.7	7.7	0.07996	1.43976	0.41187	GSP-2
Zn	1.4	JF-2	210	JR-3	61.6	55.3	55.3	0.10299	2.82843	1.55153	GSP-2
Rb	2.9	JGb-2	454	JR-3	129	66.9	66.9	0.07926	3.64392	1.93365	GSP-2
Sr	8.1	JR-2	446	JB-1a	210	194	194	0.16767	8.18352	4.91816	GSP-2
Y	2.6	JSy-1	166	JR-3	32.3	22.7	22.7	0.14205	2.65808	1.23828	RGr
Zr	6.7	JF-2	1498	JR-3	160	97.1	97.1	0.20182	21.8410	1.91480	RGr
Nb	0.5	JSy-1	511	JR-3	35.2	3.8	3.8	-0.07578	7.80380	0.24069	GSP-2
Pb	1.5	JGb-2	48.8	JF-2	16.0	9.7	9.7	0.00248	0.22700	0.10701	RGr
Th	0.2	JSy-1	112	JR-3	13.7	2.4	2.4	0.02745	0.40835	0.11617	RGr

Abbreviations: lower, 下限; upper, 上限; ave., 平均値; median, 中間値; rep., 代表値; stand., 基準強度; sample, 基準試料

度が新たに表示される。さらに、これらの測定強度を出力し、先に設定した測定線の測定時間からリガク(1982 [10])に基づいて、検出限界 (*lld*: lower limit of detection) の値を算出した。この算出結果は表3の *lld* に示される通りである。

各測定成分についての検量線の作成では、全ての測定線において FP 法により算出された理論マトリックス補正定数を用いたマトリックス補正、そして、V, Cr, Co, Y, Zr, Nb の成分分析においては、 $\alpha$  線に対する  $\beta$  線の重なり補正を実施することとした (表1)。理論マトリックス補正定数の算出においては、de Jongh (デ・ジョン) モデルを採用し、ベース成分を Ig に、第二ベース成分を無しに設定した。また、この FP 法による理論マトリックス補正定数は、標準試料の含有率のある代表値に対して、測定成分の理論的な補正係数が

算出される。また、バランス成分である Ig をベース成分とした場合、代表値の合計が 95 wt.%以下でなければ計算エラーが生じる。このため、単純に標準試料の平均値や中間値をその代表値とした場合、含有率の代表値を修正する必要がある。ここでは、標準試料の平均値 (*ave.*) と中間値 (*median*) を基準に表2の *rep.* (*represent*) に示す値 (含有率) を代表値として使用した。

理論マトリックス補正定数が算出されると、全ての測定成分において、このマトリックス補正が反映された検量線が描かれる。各測定成分のマトリックス補正定数については「補正定数」の画面で確認することができる。さらに、この画面内で、重なり補正が必要な V, Cr, Co, Y, Zr, Nb の測定成分については、含有率に対する重なり補正定数の算出を行った。これらの計算を行うことで、マトリックス

表3 検出限界と検量線定数

in wt.%	estimated precision	lld	CV%	calibration curve ( $I = aW + b$ )		correlation
				a	b	r
SiO <sub>2</sub>	45.38±0.04	0.0057	0.1	7.24323	1.18866	0.99980
TiO <sub>2</sub>	0.08±0.00	0.0011	0.9	13.20455	-0.06211	0.99981
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.56±0.02	0.0047	0.2	6.87957	-2.00931	0.99954
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.81±0.01	0.0014	0.7	12.72287	-0.15202	0.99992
MnO	0.01±0.00	0.0004	2.1	25.71673	0.00064	0.99930
MgO	0.84±0.00	0.0034	0.4	2.66230	-0.09788	0.99989
CaO	0.84±0.00	0.0012	0.3	49.68475	0.47073	0.99998
Na <sub>2</sub> O	1.21±0.01	0.0072	0.8	1.02554	0.01367	0.99979
K <sub>2</sub> O	0.71±0.00	0.0009	0.3	54.95321	1.44984	0.99980
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02±0.00	0.0004	1.1	19.63009	-0.07903	0.99831
<i>in ppm</i>						
V	33.8±0.5	1.89	1.4	0.00379	-0.00904	0.99983
Cr	32.8±0.5	0.21	1.5	0.00638	0.07009	0.99982
Co	3.1±0.0	0.08	1.1	0.02168	-0.01060	0.99774
Ni	8.0±0.4	0.11	4.4	0.01562	0.03814	0.99661
Cu	11.7±0.2	0.04	2.0	0.01750	0.07683	0.99951
Zn	11.8±0.2	0.88	1.8	0.02986	0.05438	0.99893
Rb	25.5±0.3	0.40	1.0	0.01748	0.05494	0.99939
Sr	30.0±0.2	0.71	0.8	0.04876	-0.10623	0.99873
Y	10.8±0.2	0.51	1.6	0.02580	-0.01473	0.99976
Zr	81.3±0.5	0.89	0.6	0.03227	-0.10870	0.99985
Nb	26.0±0.1	1.65	0.6	0.03402	-0.10679	0.99996
Pb	3.9±0.1	1.05	2.3	0.01029	-0.00668	0.99646
Th	5.8±0.3	0.15	4.5	0.00789	0.01654	0.99799

Abbreviations: ; r, 相関係数; lld, 検出限界; CV%, 変動係数

ス補正と重なり補正を加えた検量線を描くことが出来る。各測定成分（元素）の検量線定数と相関係数を表3に示す。

ドリフト補正試料の選定と基準強度の決定は、この定量アプリケーション内で、検量線上の標準試料から選ぶことも可能であるが、ここでは検量線に用いていない試料、USGSの標準試料（GSP-2）と、隅田ほか(2010 [6])による基準試料（RGr, RGr, RGr）をドリフト補正試料として使用することとした。まず、その選定を行うために、標準試料の含有率の平均値（ave.）と中間値（median）を算出した(表2)。そして、GSP-2の推奨値とRGr, RGr, RGrの公表値(隅田ほか, 2010 [6], 2011 [7]; 隅田・本吉, 2011 [8]; 隅田, 2013 [9]; 隅田・土屋, 2015 [5])を参考に、各測定線の基準試料として最適なものを、これらの中から選び出した（sample: 表2）。次に、検量線を作成した際のアプリケーション

（RockMT5.0\_180314）と同じ測定条件になるようにコピーした新規アプリケーション（RockMT5.0\_drift）を作成した上で、GSP-2, RGr, RGr, RGr の繰り返し3回の測定を行った。そして、それらの測定強度をExcelファイルに出力した上で、それらの平均値を算出しドリフト補正を行うための基準強度とした。各測定線のドリフト補正を行うための基準試料（sample）と基準強度（stand.），ならびに検量線上の標準試料の強度の下限（lower）と上限（upper）は、表2の Net intensity の項目に示す通りである。

## 5. 分析値の評価

分析値の精度（precision）を見積もるために、隅田ほか(2010 [6])による3つの基準試料（RGr, RGr, RGr）の繰り返し測定を3回行い、それらの平均値、標準偏差（± 2σ），

変動係数 (CV%) を算出し、先行研究による分析値をまとめた値 (*ref.*) と比較した (表 4)。なお、ここでの精度とは、分析値の再現性を意味する。

まず、主要元素については、ほとんど全ての結果において変動係数が 1% を下回る。変動係数が 1% を上回るものについては、RGr の MnO (4.3 %), RGr と RGr の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20 % と 14 %), RGb の Na<sub>2</sub>O (1.9 %) において見られるが、いずれも有効数字の一番下の桁の変動は「± 1」である (例えば、RGr の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の分析値と変動は 0.05 ± 0.01 wt.% である)。

次に、微量元素について確認すると変動係数が 10% を上回るものは、RGr の V (40 %), Cr (73 %), Cu (64 %) と、RGr の Cu (14 %), Rb (28 %), Pb (12 %) である。これらの元素の含有率は、最大で 6.5 ppm (RGr の V) であり、その多くが 5 ppm を下回っていることから、これらの元素の分析結果に関しては、分析値が 5 ppm を下回る場合、変動係数が 10 % を大きく超える場合があることを意味し、

特に変動係数の高い V, Cr, Cu については、測定時間を長くするなどの見直しが必要かもしれない。また、RGr の Nb と Th の分析結果は検出限界を下回り (< *lld*), 先行研究によるこれらの分析値 (*Ref.*) は、それぞれ 2.1 ppm と 1.4 ppm である。これらの元素についても、検出限界を低くするために、測定時間の長くするなどの見直しを行った上で再測定する必要がある。また、表 3 に示す理論計算から求められた検出限界 (*lld*) についても、今後、ブランク試料 (高純度 SiO<sub>2</sub> 試薬で作製したガラスビード) の測定に基づいて、その有効性を検証していく必要がある。

続いて、分析値の正確度 (Accuracy) を見積もるために、USGS の標準試料 (GSP-2, AGV-2, BHVO-2), NIST の標準試料 (SRM278) についての分析を行った (表 5)。これらの推奨値 (*rec.*: Potts et al., 1992 [11]) との誤差 (絶対誤差: *diff.*) と、推奨値に対する誤差の比率 (相対誤差: *diff.* %) を求めると、まず、主要元素については、ほとんど全ての結果におい

表 4 分析値の精度

in wt.%	RGr (n=3)						RGr (n=3)						RGr (n=3)					
	Meiji Univ.			Ehime Univ.			Meiji Univ.			Ehime Univ.			Meiji Univ.			Ehime Univ.		
	<i>ref.</i>	<i>result</i> (2σ)	CV %	<i>result</i> (2σ)	CV %	<i>ref.</i>	<i>result</i> (2σ)	CV %	<i>result</i>	CV %	<i>ref.</i>	<i>result</i> (2σ)	CV %	<i>result</i> (2σ)	CV %			
SiO <sub>2</sub>	58.28	58.47±0.28	0.5	58.32±0.08	0.1	71.61	71.96±0.14	0.2	71.92±0.04	0.1	47.20	47.1±0.18	0.4	46.62±0.08	0.2			
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.10±0.00	0.0	0.10±0.00	0.0	0.04	0.01±0.00	0.0	0.01±0.00	0.0	0.18	0.19±0.00	0.0	0.19±0.00	0.0			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.54	15.48±0.20	1.3	15.68±0.05	0.3	15.46	15.32±0.16	1.0	15.64±0.03	0.2	15.80	15.70±0.19	1.2	15.78±0.03	0.2			
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.84	7.86±0.05	0.6	7.88±0.01	0.1	2.14	2.15±0.02	0.9	2.18±0.02	0.9	12.60	12.55±0.02	0.2	12.76±0.06	0.5			
MnO	0.22	0.23±0.01	4.3	0.23±0.01	4.3	0.19	0.19±0.00	0.0	0.19±0.00	0.0	0.22	0.22±0.00	0.0	0.22±0.00	0.0			
MgO	7.95	7.93±0.02	0.3	7.92±0.03	0.4	0.12	0.12±0.00	0.0	0.12±0.01	8.3	14.77	14.73±0.04	0.3	14.69±0.08	0.5			
CaO	5.38	5.40±0.04	0.7	5.38±0.00	0.0	2.07	2.09±0.00	0.0	2.07±0.00	0.0	8.67	8.68±0.01	0.1	8.66±0.01	0.1			
Na <sub>2</sub> O	2.01	2.02±0.01	0.5	1.99±0.02	1.0	3.61	3.61±0.03	0.8	3.58±0.02	0.6	0.56	0.53±0.01	1.9	0.52±0.01	1.9			
K <sub>2</sub> O	2.03	2.05±0.01	0.5	2.08±0.00	0.0	3.91	3.98±0.00	0.0	4.07±0.01	0.2	0.10	0.06±0.00	0.0	0.07±0.00	0.0			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.05±0.01	20	0.04±0.00	0.0	0.06	0.07±0.01	14.3	0.06±0.00	0.0	0.02	0.03±0.00	0.0	0.02±0.01	50			
<i>in ppm</i>																		
V	61.6	63.3±3.6	5.7	67.0±1.3	1.9	7.6	6.5±5.3	81.5	8.9±1.5	16.9	114	115±4	3.5	115±3	2.6			
Cr	93.9	95.3±1.5	1.6	94.9±1.4	1.5	2.0	1.5±2.2	146.7	2.8±1.1	39.3	164	167±1	0.6	166±3	1.8			
Co	48.7	48.4±0.4	0.8	48.0±1.2	2.5	48.1	46.6±1.1	2.4	45.8±1.5	3.3	62.9	61.0±1.9	3.1	60.1±0.2	0.3			
Ni	19.2	19.9±0.1	0.5	19.9±0.6	3.0	8.5	5.2±0.9	17.3	4.6±0.4	8.7	30.2	34.3±0.2	0.6	33.5±0.8	2.4			
Cu	3.5	2.1±0.1	4.8	2.7±0.8	29.6	1.7	1.1±1.3	118.2	2.8±0.6	21.4	4.8	3.5±1.0	28.6	2.1±1.1	52.4			
Zn	50.8	49.5±1.3	2.6	49.0±1.6	3.3	8.8	10.9±1.8	16.5	12.9±1.1	8.5	84.7	83.3±0.2	0.2	82.5±0.8	1.0			
Rb	38.3	39.4±0.3	0.8	33.3±0.6	1.8	73.4	76.5±1.9	2.5	68.9±1.4	2.0	3.5	3.6±2.1	58.3	<i>lld</i>				
Sr	336	333±1	0.3	325±3	0.9	269	265±1	0.4	255±1	0.4	403	402±2	0.5	399±2	0.5			
Y	59.5	59.7±1.3	2.2	58.6±0.8	1.4	96.9	94.0±2.1	2.2	93.2±1.6	1.7	4.0	4.4±0.7	15.9	5.7±1.4	24.6			
Zr	131	138±2	1.4	143±1	0.7	253	251±1	0.4	244±2	0.8	18.0	20.3±1.6	7.9	19.8±1.7	8.6			
Nb	1.2	1.8±0.1	5.6	2.8±1.4	50.0	1.3	3.2±0.6	18.8	4.1±0.2	4.9	2.1	<i>lld</i>		2.8±0.4	14.3			
Pb	12.4	13.7±0.8	5.8	12.8±0.4	3.1	22.4	23.6±0.5	2.1	21.9±1.7	7.8	3.9	1.7±0.4	23.5	2.3±1.8	78.3			
Th	11.1	11.5±1.0	8.7	10.7±1.0	9.3	26.3	26.6±1.8	6.8	29.8±2.1	7.0	1.4	<i>lld</i>		<i>lld</i>				

Abbreviations: *ref.*, 公表値; *result*, 分析値; 2σ, 標準偏差; CV %, 変動係数

て相対誤差は3%以下である。相対誤差が3%を超えるもの(4.0~13%)の絶対誤差は0.01~0.03 wt.%の範囲であり、これらの分析値の正確度に大きな問題があるとは言えない。

次に、微量元素について、分析値の相対誤差が10%を超えるものは、GSP-2のV(13%), Cr(27%), Nb(15%)と、AGV-2のNb(32%), BHVO-2のRb(19%), SRM278のCr(56%), Ni(72%), Cu(15%)である。これらのうち、分析値が10 ppmを下回るものを除くと、GSP-2のV, Cr, Nbと、AGV-2のNbになる。繰り返し分析による分析値の評価でも示した通りVとCrについては、測定時間を長くすることで、正確度を高めていくことが出来る可能性がある。一方で、Nbについては、今後、バックグラウンドとピークの位置、測定時間について再検討し、正確度を高めていく取り組みが必要であろうと考える。

続いて、検量線の範囲を超える標準試料である超苦鉄質岩(JP-1)と珪質岩(チャート)についても分析値と標準値を比較した(表5)。すると、検量線の範囲を大きく下回るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分析値は、JP-1とJCh-1いずれも0.4 wt.%

の誤差があり、標準値に対する誤差も>40%と大きい。また、同じく検量線の範囲から大きく外れるJP-1のCrとNiの誤差は100 ppmを超えるが標準値との誤差は<5%である。さらに、検量線の範囲から外れるJP-1のRbとZrについても、標準値に対する誤差は100%を超えている。すなわち、ここでの分析アプリケーションでは、特にJP-1のような超苦鉄質岩の分析には適さない。また、無理にJP-1やJCh-1を標準試料として検量線に加えていくと、先述の通り、最適な理論マトリックス補正定数の算出を実施することができない。測定成分の分析条件の設定は変更せずに、検量線だけを、測定試料の状況に応じて複数用意することで、この問題については、おそらく解決することができるであろう。

## 6. 分析値の比較

隅田(2013 [9])で用いられている珪長質から苦鉄質の3つの基準試料(RGbr, RGr, RGb)の分析結果を表4に示す。明治大学設置の高周波溶融装置(TK-4100)によるガラスビード

表5 分析値の正確度

in wt. %	SRM278 (n=1)				GSP-2 (n=1)				AGV-2 (n=1)				BHVO-2 (n=1)				JCh-1 (n=1)				JP-1 (n=1)			
	rec.	result	diff.	diff. %	rec.	result	diff.	diff. %	rec.	result	diff.	diff. %	rec.	result	diff.	diff. %	rec.	result	diff.	diff. %	rec.	result	diff.	diff. %
SiO <sub>2</sub>	73.05	72.37	-0.68	0.9	66.60	66.93	0.33	0.5	59.30	59.58	0.28	0.5	49.90	50.27	0.37	0.7	97.96	98.78	0.82	0.8	42.47	43.00	0.53	1.2
TiO <sub>2</sub>	0.25	0.24	-0.01	4.0	0.66	0.67	0.01	1.5	1.05	1.05	0.00	0.0	2.73	2.80	0.07	2.6	0.03	0.03	0.00	0.0	0.01	0.01	0.00	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.15	13.93	-0.22	1.6	14.90	14.87	-0.03	0.2	16.91	16.77	-0.14	0.8	13.50	13.55	0.05	0.4	0.74	1.09	0.35	47.3	0.66	1.07	0.41	62.1
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	2.09	0.05	2.5	4.90	4.97	0.07	1.4	6.69	6.82	0.13	1.9	12.30	12.55	0.25	2.0	0.36	0.40	0.04	11.1	8.39	8.49	0.10	1.2
MnO	0.05	0.05	0.00	0.0	0.04	0.04	0.00	0.0	0.10	0.10	0.00	0.0	0.17	0.17	0.00	0.0	0.02	0.02	0.00	0.0	0.12	0.12	0.00	0.0
MgO	0.23	0.26	0.03	13.0	0.96	0.96	0.00	0.0	1.79	1.75	-0.04	2.2	7.23	7.23	0.00	0.0	0.08	0.10	0.02	25.0	44.69	45.03	0.34	0.8
CaO	0.98	0.98	0.00	0.0	2.10	2.09	-0.01	0.5	5.20	5.22	0.02	0.4	11.40	11.51	0.11	1.0	0.04	0.03	-0.01	25.0	0.55	0.54	-0.01	1.8
Na <sub>2</sub> O	4.84	4.80	-0.04	0.8	2.78	2.83	0.05	1.8	4.19	4.24	0.05	1.2	2.22	2.21	-0.01	0.5	0.03	0.02	-0.01	33.3	0.02	<i>lld</i>		
K <sub>2</sub> O	4.16	4.19	0.03	0.7	5.38	5.51	0.13	2.4	2.88	2.92	0.04	1.4	0.52	0.49	-0.03	5.8	0.22	0.18	-0.04	18.2	0.003	<i>lld</i>		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.04	0.00	0.0	0.29	0.29	0.00	0.0	0.48	0.48	0.00	0.0	0.27	0.27	0.00	0.0	0.02	0.02	0.00	0.0	0.002	0.01	0.01	400.0
total	99.79	98.95			98.61	99.16			98.59	98.93			100.24	101.05			99.50	100.67			96.92	98.27		
<i>in ppm</i>																								
V		10.3			52.0	58.7	6.7	12.9	120	122	2	1.7	317	321	4	1.3	10.4	10.0	-0.4	3.8	27.7	26.9	-0.8	2.9
Cr	6.4	10.0	3.6	56.3	20.0	14.6	-5.4	27.0	17.0	16.9	-0.1	0.6	280	284	4	1.4	7.1	11.2	4.1	57.7	2813	2924	111	3.9
Co		2.6			7.3	7.7	0.4	5.5	16.0	16.6	0.6	3.8	45.0	44.6	-0.4	0.9	15.5	12.5	-3.0	19.4	116	114	-2	1.7
Ni	3.6	6.2	2.6	72.2	17.0	18.7	1.7	10.0	19.0	18.6	-0.4	2.1	119	116	-3	2.5	8.8	9.7	0.9	10.2	2465	2361	-104	4.2
Cu	5.9	6.8	0.9	15.3	43.0	44.7	1.7	4.0	53.0	51.7	-1.3	2.5	127	126	-1	0.8	15.3	18.0	2.7	17.6	6.7	4.4	-2.3	34.3
Zn	54.0	53.5	-0.5	0.9	120	115	-5	4.2	86.0	91.2	5.2	6.0	103	103	0	0.0	7.9	8.5	0.6	7.6	41.9	48.0	6.1	14.6
Rb	128	133	5	3.9	245	252	7	2.9	68.6	72.9	4.3	6.3	9.8	11.7	1.9	19.4	8.6	13.3	4.7	54.7	0.8	2.0	1.2	150.0
Sr	63.5	64.7	1.2	1.9	240	238	-2	0.8	658	656	-2	0.3	389	399	10	2.6	4.2	7.2	3.0	71.4	3.3	5.2	1.9	57.6
Y	41.0	41.6	0.6	1.5	28.0	30.7	2.7	9.6	20.0	21.1	1.1	5.5	26.0	26.9	0.9	3.5	1.8	2.3	0.5	27.8	1.5	2.0	0.5	33.3
Zr	295	282	-13	4.4	550	553	3	0.5	230	227	-3	1.3	172	175	3	1.7	11.5	15.4	3.9	33.9	5.9	15.1	9.2	155.9
Nb	16.0	16.4	0.4	2.5	27.0	22.9	-4.1	15.2	15.0	10.2	-4.8	32.0	18.0	17.6	-0.4	2.2	1.7	<i>lld</i>			1.5	<i>lld</i>		
Pb	16.4	15.0	-1.4	8.5	42.0	38.7	-3.3	7.9	13.0	13.5	0.5	3.8		2.6			2.0	1.6	-0.4	20.0	0.1	<i>lld</i>		
Th	12.4	12.4	0.0		105	108	3	2.9	6.1	6.7	0.6	9.8	1.2	<i>lld</i>			0.7	1.1	0.4	57.1	0.2	<i>lld</i>		

Abbreviations: rec., 推奨値; result, 分析値; diff., 絶対誤差; diff. %, 相対誤差

を用いた場合の測定結果と比較する。繰り返し 3 回の分析によって得た変動係数は、全ての元素において、両者で大きな違いは見られない。また、5 ppm 以下の元素については、新たに *lld* になるもの (R**G**b の R**b**) や、> *lld* の分析値が得られるもの (R**G**b の N**b**) が見られる。

次に、愛媛大学に設置の高周波溶融装置により作成したガラスビードを用いた岩石標準試料 (JA-2, JB-2, JG-2) の分析結果を表 6 に示す。JB-2 と JG-2 については、主要元素の合計が、推奨値よりも 0.4~0.6 wt.% 程度、高めになる傾向が見られる。また、JB-2 の MgO, JB-2 の Zn を除くと、主要元素ならびに 10 ppm を超える微量元素の変動係数 (CV%) は < 10 % である。また、標準値 (*rec.*) と分析値 (*result*) の相対誤差 (*diff. %*) は、JB-2 の Ni, JB-2 の Sr と Th を除くと、< 10 % である。

このように、幾つかの元素については、先述の通り、特に測定時間についての再検討が必要かもしれない。特に、主要元素の合計が

大きく 100 wt.% を超える場合は、ドリフト補正の測定時間を 2 倍以上に設定した上で、2 回以上の繰り返し測定の平均値を分析結果とする。それでも改善が見られない場合は、ガラスビードを再溶融するなどの対応が考えられる。

## 7. 未知試料の測定手順

本愛媛大学理学部設置の WDXRF (Primus II) の本体と PC に電源を入れ、オペレーションソフトを立ち上げると、通常、装置の初期化が始まる。装置の初期化が終了したら、PR ガスの流量が毎分 7.5 ml 程度 (推奨範囲: 毎分 5~10 ml), 分光室内の真空度 (< 10 Pa), 恒温化温度 36.5°C (± 0.5°C), 冷却水が正常であることを確かめ、装置起動の画面から「X 線をオンにする」と、「X 線管をエージングする」を実行する。また、同じ画面上で検出器 (PC と SC) の PHA 調整が、X 線管のエージングが終了後に始まるよう設定をしておく。X 線

表6 分析値の正確度と精度

in wt. %	JA-2 (n=3)						JB-2 (n=9)						JG-2 (n=6)					
	<i>rec.</i>	<i>result</i>	2σ	CV %	<i>diff.</i>	<i>diff. %</i>	<i>rec.</i>	<i>result</i>	2σ	CV %	<i>diff.</i>	<i>diff. %</i>	<i>rec.</i>	<i>result</i>	2σ	CV %	<i>diff.</i>	<i>diff. %</i>
SiO <sub>2</sub>	57.13	56.93	0.10	0.2	-0.20	0.4	53.32	53.43	0.18	0.3	0.11	0.2	76.92	77.16	0.18	0.2	0.24	0.3
TiO <sub>2</sub>	0.67	0.68	0.01	1.5	0.01	1.5	1.19	1.19	0.01	0.8	0.00	0.0	0.04	0.05	0.00	0.0	0.01	25.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.60	15.74	0.05	0.3	0.14	0.9	14.66	14.86	0.07	0.5	0.20	1.4	12.49	12.66	0.07	0.6	0.17	1.4
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.29	6.37	0.02	0.3	0.08	1.3	14.27	14.46	0.11	0.8	0.19	1.3	0.97	1.01	0.01	1.0	0.04	4.1
MnO	0.11	0.11	0.00	0.0	0.00	0.0	0.22	0.22	0.01	4.5	0.00	0.0	0.02	0.02	0.00	0.0	0.00	0.0
MgO	7.70	7.74	0.03	0.4	0.04	0.5	4.63	4.46	0.46	10.3	-0.17	3.7	0.04	0.05	0.00	0.0	0.01	25.0
CaO	6.37	6.39	0.01	0.2	0.02	0.3	9.83	9.88	0.04	0.4	0.05	0.5	0.70	0.68	0.00	0.0	-0.02	2.9
Na <sub>2</sub> O	3.15	3.04	0.02	0.7	-0.11	3.5	2.04	2.01	0.04	2.0	-0.03	1.5	3.54	3.51	0.05	1.4	-0.03	0.8
K <sub>2</sub> O	1.83	1.82	0.01	0.5	-0.01	0.5	0.42	0.39	0.00	0.0	-0.03	7.1	4.72	4.92	0.02	0.4	0.20	4.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.16	0.01	6.3	0.01	6.7	0.10	0.10	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.01	0.00	0.0	0.01	400
total	99.00	98.98					100.68	101.00					99.44	100.07				
<i>in ppm</i>																		
V	128	127	1.0	0.8	-1	0.8	576	582	7.0	1.2	6	1.0	3.8	4.9	1.9	38.8	1.1	28.9
Cr	442	447	1.0	0.2	5	1.1	28.1	29.4	2.4	8.2	1.3	4.6	6.4	6.2	1.5	24.2	-0.2	3.1
Co	29.9	30.0	1.5	5.0	0.1	0.3	38.0	37.1	2.1	5.7	-0.9	2.4	3.6	3.7	1.0	27.0	0.1	2.8
Ni	132	139	1.0	0.7	7	5.3	16.6	11.8	0.6	5.1	-4.8	28.9	4.4	5.3	0.6	11.3	0.9	20.5
Cu	30.1	30.4	0.2	0.7	0.3	1.0	225	236	11.0	4.7	11	4.9	0.5	5.6	0.8	14.3	5.1	1020
Zn	65.5	62.6	0.6	1.0	-2.9	4.4	108	109	2.0	1.8	1	0.9	13.6	13.5	1.5	11.1	-0.1	0.7
Rb	73.8	66.5	0.8	1.2	-7.3	9.9	7.4	1.1	1.4	127	-6.3	85.1	301	305	3.0	1.0	4	1.3
Sr	251	242	1.0	0.4	-9	3.6	178	184	2.0	1.1	6	3.4	17.9	21.6	0.3	1.4	3.7	20.7
Y	18.5	19.5	1.0	5.1	1.0	5.4	24.9	26.1	1.0	3.8	1.2	4.8	86.6	85.6	1.3	1.5	-1.0	1.2
Zr	117	111	1.0	0.9	-6	5.1	51.3	55.5	2.0	3.6	4.2	8.2	97.7	106	1.0	0.9	8.3	8.5
Nb	9.6	9.9	1.1	11.1	0.3	3.1	1.6	4.5	0.8	17.8	2.9	181.3	14.7	15.6	1.0	6.4	0.9	6.1
Pb	19.4	19.1	1.3	6.8	-0.3	1.5	5.4	6.3	1.2	19.0	0.9	16.7	31.5	29.3	1.9	6.5	-2.2	7.0
Th	5.1	2.0	1.4	70.0	-3.1	60.8	0.4	1.3	1.9	146	0.9	225.0	31.6	35.3	2.4	6.8	3.7	11.7

Abbreviations: *rec.*, 推奨値; *result*, 分析値; 2σ, 標準偏差; CV%, 変動係数; *diff.*, 絶対誤差; *diff. %*, 相対誤差

管のエージングが終了すると、管電圧と管電流は 50 kV と 50 mA になる。この PHA 調整が終わったら、SC の分解能が < 65 %、PC の分解能が < 45 % であることを確認する。

次に、定量分析の画面から「分析試料の設定」を入力し、PHA 調整（必要に応じて）、ドリフト補正、分析管理試料の測定、未知試料の測定を行う。まず、PHA 調整は、先述の装置起動の画面でも可能であるが、1 日に 1 回程度行うこと好ましいとされる。よって、連続して分析を行う際などは、「分析試料の設定」から「分析管理」の画面に入り PHA 調整にチェックを入れる。すると、条件名に PC と SC が表示されるので、PC と SC それぞれについての PHA 調整を実施していく。

次に、ドリフト補正を行うために、分析試料の設定から「分析管理」に入りドリフト補正にチェックを入れる。すると、ソフト内に格納している全てのアプリケーション内のドリフト補正試料名が表示される。その中から、まず RGbr を選択し、「最初の試料」にチェックを入れたのち、試料位置、試料名、分析者名を入力し、「OK」を押す。次に、RGr を選択し「途中の試料」にチェックを入れ同様の入力作業を行い、さらに RGb についても「途中の試料」として、同様の入力作業を行う。最後に GSP-2 を選択し「最後の試料」にチェックを入れ、試料位置、試料名、分析者名を入力し、これでドリフト補正の測定の設定が終了する。このドリフト補正は、ある特定名のドリフト補正用試料に対して実施されるため、分析アプリケーションを、ここで指定する必要はない。これらの作業を終えて分析を実行するとドリフト補正用試料の分析が開始される。このドリフト補正は、必要に応じて、測定時間を 2 倍にした方が望ましい。全てのドリフト補正のための測定が終了し、それらの結果がプリントアウトされると、全ての測定線の「分析条件：係数」の値（測定強度／基準強度）を確認し、0.95～1.05 の間であるこ

とを確認する。なお、係数が繰り返しこの範囲を大幅に超えるようであれば、標準試料を再測定し、検量線の更新を行った方が良い。

このドリフト補正の確認が終えたら、分析管理用試料と未知試料の測定を行う。分析管理用試料と未知試料の測定の操作方法は同じで、まず、分析試料の設定から「定量分析」に入り、定量分析にチェックが入っていることを確認し、分析アプリケーション（品種名）「RockMT5.0\_180314」を選択し、試料位置、試料名、分析者名を入力する。目的の分析アプリケーションが表示されない場合はフォルダの中から探す。ここでの分析管理用の試料は、全ての元素において安定したシグナルが得られる程度の含有率を有する USGS の GSP-2 が最適である。すなわちドリフト補正の最後の試料として用いた GSP-2 を、そのまま定量分析すれば良い。さらに「定量分析」の画面上の分析結果に残されている情報をコピーして分析試料の設定に貼り付けることで、同じ条件で分析することができる。すなわち、PHA の調整からドリフト補正、分析管理用試料までは、それらの過去の分析結果（列）の全てをコピーし、「分析試料の設定」の列に貼り付け、必要に応じて、試料位置などの情報のみを書き換えることで、単純な入力ミスを防ぐこと、入力の手間を省くことができる。

## 8. 今後の課題

苦鉄質から珪長質岩に至る主要元素と微量元素の定量分析法が新たに確立されたが V、Cr、Cu については、しばしば、分析結果の精度と正確度がともに、分析値の 10 % を大きく超えることがありこれらの元素については、測定時間の見直しなどが必要であろう。また、Nb に関しても、10 ppm 以上の含有率があったとしても、しばしば正確度が 10 % を大きく超えることがあり、これについては、バックグラウンドとピークの位置も含めた測定時間の

見直しによって、より分析値の信頼性を向上させることが出来よう。同時に、Nb と Th においては、より低濃度試料の分析値を得るために、特に測定時間の見直しが必要であろう。

これらの問題を解決するために、今後、希釈率 2 の、より高濃度のガラスビードを用いた定量分析法を立ち上げ、さらに、チャートなどの珪質岩、かんらん岩などの超苦鉄質岩を含めた、広範囲の組成を持った岩石試料の定量分析を行うための分析法を確立させていくことが望まれる。

### 謝辞

愛媛大学大学院理工学研究科の仲田光輝氏には、分析法の立ち上げ作業において、試料交換やデータ入力サポートをして頂きました。その他、ご協力頂いた愛媛大学理学部地球科学科の学生の方々に、心から感謝申し上げます。

### 引用文献

- [1] 山田康次郎・河野久征・村田 守, 1995, 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.
- [2] 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一, 1997, 低希釈率ガラス円盤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書, **5**, 16 – 25.
- [3] 中野伸彦・小山内康人・足立達朗・米村和紘・吉本 紋・Nugroho SETIAWAN, 2012, 蛍光 X 線分析装置・レーザー溶出型誘導結合プラズマ質量分析計を用いた低希釈率ガラスビードの主成分・微量・希土類元素の迅速定量分析, 比較社会文化, **18**, 81 – 94.
- [4] Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1995, 1994 compilation values for GSJ reference samples, “Igneous rock series”, *Geochemical Journal*, **29**, 91 – 95.
- [5] 隅田祥光・土屋美穂, 2015, 長野県霧ヶ峰地域における黒曜石原産地試料の元素分析と広原遺跡群の黒曜石製石器の原産地解析(予報), 資源環境と人類, **5**, 65 – 82.
- [6] 隅田祥光・奥平敬元・古山勝彦, 2010, 低希釈ガラスビード法による蛍光 X 線分析装置 (RIX-2100) を用いた珪酸塩岩中の主成分・微量成分の定量分析, *MAGMA*, **92**, 21 – 39.
- [7] 隅田祥光・小泉奈緒子・奥平敬元, 2011, 蛍光 X 線分析装置を用いた珪酸塩岩(火成岩・堆積岩・堆積物・土壌)中の主要・微量・希土類元素の定量分析, *MAGMA*, **93**, 19 – 32.
- [8] 隅田祥光・本吉洋一, 2011, 蛍光 X 線分析装置を用いた低希釈ガラスビード法による珪酸塩岩石中の主要, 微量, 希土類元素の定量分析, 南極資料, **55**, 93 – 108.
- [9] 隅田祥光, 2013, 波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた珪酸塩岩中の主要元素の定量分析法の確立, 資源環境と人類, **3**, 31 – 45.
- [10] リガク, 1982, 蛍光 X 線の手引き, 167p., 東京・大阪.
- [11] Potts, P. J., Tindle, A. G. and Webb, P. C., 1992, *Geochemical reference material compositions*. 313p., Whittles Publishing, UK.