

1:5 希釈ガラスビード法による波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた珪酸塩岩中の主要・微量元素分析手法の高度化と分析精度および正確度の評価

下岡和也^{1,2}・福井堂子¹・隅田祥光³・齊藤 哲¹

¹ 愛媛大学大学院理工学研究科地球科学分野

² 関西学院大学生命環境学部環境応用化学科

³ 長崎大学教育学部地学教室

Technical advancement and accuracy evaluation of major and trace element analysis for silicate rocks using a wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer with a 1:5 dilution glass bead method

Kazuya SHIMOOKA^{1,2}, Toko FUKUI¹, Yoshimitsu SUDA³, and Satoshi SAITO¹

¹ Department of Earth Sciences, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

² Department of Applied Chemistry for Environment, School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University, 1 Gakuen-Uegahara, Sanda 669-1330, Japan

³ Department of Geology, Faculty of Education, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan

Abstract We re-established the methodology of whole-rock chemical analysis for 10 major elements and 14 trace elements with newly included Ba, using a wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry with a 1:5 dilution glass bead method. We used standard samples of the Geological Survey of Japan and the US Geological Survey to prepare calibration curves. For most of the major elements, the relative errors between the analyzed and standard values of the standards were less than 4 %. For trace elements, low relative errors (< 10 %) were obtained for eight elements except Cr, Zn, Zr, Nb, Ba, and Th. Repeated analysis of the standards resulted in small standard deviations suggesting high reproducibility. The detection limit of each element is low enough for ordinary analysis. The accuracy estimated in this study is comparable to or lower than those obtained by previous studies for all elements except for Ba and Th. This result suggests that the re-established method presented here is practical enough for whole-rock major and trace element analysis of silicate rocks.

Keywords X-ray fluorescence analysis, major and trace element analysis, 1:5 dilution glass bead method

1. はじめに

蛍光 X 線分析は試料に X 線を照射することにより得られる蛍光 X 線（特性 X 線）を測定することで、試料中の元素組成を分析する定量分析法である（外西ほか, 2015）。蛍光 X 線分析装置を用いた化学組成の測

定には、一般的に粉末状の岩石試料を加圧成形したブリケット・ペレットや粉末状の岩石試料と融剤を混合して作成したガラスビードを使用する。特に、ガラスビード法は迅速かつ簡便に分析用試料を調整できることに加え、融解して均質化することにより加圧成形試料の分析時に生じる鉱物効果や粒度効果といった誤差

要因を排除して組成分析を行うことができる（例えば、清水ほか, 2017）。

愛媛大学理学部では 2010 年 3 月に波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WD-XRF) が設置され, 2018 年からは 1:5 希釈ガラスビードを用いた主要・微量元素の定量分析がルーチン化されてきた (隅田・齊藤, 2018)。筆者らは 2022 年 3 月 14 日から 17 日にかけて 1:5 希釈ガラスビードを用いた定量分析法の再設定を行い, 隅田・齊藤 (2018) の測定項目 (主要元素 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅; 微量元素 V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, Th) に, 新たに Ba を追加した。本稿では愛媛大学理学部において筆者らが行っている珪酸塩岩中の主要・微量元素分析についての手法を紹介するとともに, 得られた標準試料の分析値をもとに本手法による分析精度および正確度について述べる。

2. 分析手法

2.1. 分析装置の概要

愛媛大学理学部設置の WD-XRF (ZSX Primus II; リガク社) は, 上面照射波長分散型蛍光 X 線分析装置であり, 最大定格出力は 60 kV, 80 mA, X 線管は出力 4.0 kW の Rh 管球を備えている。F-Zr, F-Cu, F-Al, Al-2 を一次 X 線フィルターとして装備しており, 開口径は $\phi 30$ mm, 分光結晶は PET, LiF1, LiF2, RX4, RX25, RX40, Ge, GeC が利用可能である。本稿で紹介する手法では, PET, LiF1, LiF2, RX25, Ge を分光結晶として利用する。検出器は重元素用のシンチレーションカウンター (SC) と軽元素用のガスフロー型プロポーショナルカウンター (PC) を使い分けている。本装置の操作とデータ処理および解析は Microsoft Windows XP にインストールされたオペレーションソフトウェア (ZSX) を用いて実施する。

Table 1 List of the standard samples used in this study. Abbreviations: GSJ, Geological Survey of Japan; USGS, United States Geological Survey; NIST, National Institute of Standards and Technology.

standard	type	source	
JA-1	Andesite	GSJ	Hakone volcano
JA-2	Andesite	GSJ	Goshikidai sanukitoids
JA-3	Andesite	GSJ	Asama volcano
JB-1a	Basalt	GSJ	Kitamatsuura basalt
JB-1b	Basalt	GSJ	Kitamatsuura basalt
JB-2	Basalt	GSJ	Oshima volcano
JB-3	Basalt	GSJ	Fuji volcano
JG-1a	Granodiorite	GSJ	Sori granodiorite
JG-2	Granite	GSJ	Naegi granite
JG-3	Granodiorite	GSJ	Mitoya granodiorite
JR-1	Rhyolite	GSJ	Wada-toge obsidian, north of Wada-toge
JR-2	Rhyolite	GSJ	Wada-toge obsidian, south of Wada-toge
JR-3	Rhyolite	GSJ	Ashizuri peralkaline rhyolite
JF-1	Feldspar	GSJ	Ohira feldspar
JF-2	Feldspar	GSJ	Kurosaka feldspar
JGb-1	Gabbro	GSJ	Utsushigatake
JGb-2	Gabbro	GSJ	Tsukuba-san leucogabbro
JH-1	Hornblendite	GSJ	Nishi-dohira pyroxene hornblendite
JSy-1	Syenite	GSJ	Nephton, Ontario, Canada
GSP-2	Granodiorite	USGS	Silver Plume, Colorado, United States
AGV-2	Andesite	USGS	Guano Valley, Oregon, United States
BHVO-2	Basalt	USGS	Hawaii's Kilauea Caldera
SRM278	Rhyolite	NIST	Ciear Lake, Newberry Crater, Oregon

2.2. 標準試料

検量線作成とドリフト補正, 分析値の正確度の評価のための標準試料として, 産業技術総合研究所地質調査総合センター (Geological Survey of Japan; GSJ) の地球化学標準物質のうち, 超塩基性岩 (JP-1) を除く火成岩シリーズ (JA-1, JA-2, JA-3, JB-1a, JB-1b, 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) と米国地質調査所 (United States Geological Survey; USGS) reference materials の GSP-2, AGV-2, BHVO-2, そして NIST (National Institute of Standards and Technology) standard material の SRM278 を使用した (Table 1)。

標準試料はガラスビード作成前に 110 °C で 12 時間以上加熱し, 吸着水 (H_2O^-) を取り除いた。そのため, 検量線法で使用する標準試料の含有率は Imai et al. (1995) による推奨値から吸着水を取り除いた条件で再計算した値を用いた。計算法は隅田・土屋 (2015) に従った。岩石粉末を高温処理するガラスビード法では, 酸化にともないすべての鉄が 3 価の鉄として検出される。そこで, 本研究ではこの全鉄を $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ として記載する。

2.3. ガラスビードの作成法

本分析手法では, 主成分元素および微量元素が同時に分析可能であり, 試料量を少なく抑えることのできる 1:5 希釈のガラスビード法を採用する。ガラスビードの作成手順を Fig. 1 に示す。岩石粉末試料をアルミナるつぼに $\geq 1\text{g}$ 測りとり, 110 °C に設定したオーブンで 12 時間加熱し付着水を除去する。融剤は Merck 社製の Spectromelt A12 (LiBO_2 34%, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 66%) を使用し, マッフル炉を用いて 450 °C で 5 時間加熱後, デシケーターで放冷する。酸化剤として富士フィルム和光純薬社製の硝酸リチウム (LiNO_3) を用い, 岩石粉末試料と同様に 110 °C に設定したオーブンで 7 時間以上加熱し, デシケーターで放冷する。本手法では剥離剤としてヨウ化リチウム (LiI) を使用する。ヨウ化リチウムは潮解性が高く, 粉末状のままでの取り扱いが困難なため, 事前に超純水を用いて 5 wt% ヨウ化リチウム水溶液を作成しておく。秤量には最小表示が 0.1 mg の OHAUS 社製分析天秤 (PA214CJP; 愛

媛大学理学部設置) を用いる。バランスディッシュ上に岩石粉末試料: 融剤 = $0.9000 \pm 0.0001\text{g}$: $4.5000 \pm 0.0005\text{g}$ となるよう, 正確に秤量する。次に, 酸化剤を 0.27 g 加え, スパチュラを用いてしっかりと攪拌し, 白金るつぼに移し入れたのち, 剥離剤をスポイトで 4 滴加え, 東京科学社製高周波溶融装置 (TK-4100; 愛媛大学理学部設置) を用いてガラスビード化する。高周波溶融装置を用いたガラスビード作成条件は, 溶融温度 1200 °C, 加熱時間 450 秒であり, 溶融時間は一次加熱が 750 °C で 50 秒, 二次加熱が 1200 °C で 170 秒, 揺動加熱が 1200 °C で 130 秒である。ガラスビード作成に使用するアルミナるつぼおよび白金るつぼは混染防止のため, 使用後にホットプレート上で温めた 25~30 wt% クエン酸水溶液に 15 分, 純水に 15 分浸して洗浄する。

2.4. 測定条件

本分析手法では, 隅田・齊藤 (2018) を踏襲し GSJ の地球化学標準物質と USGS の reference materials, 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) を採用した。主要元素として SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 の 10 元素, 微量元素として V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y,

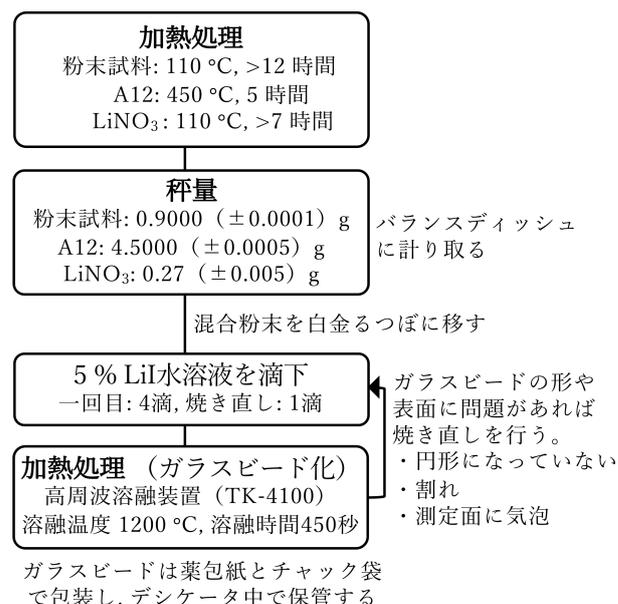


Figure 1 Method for making glass beads in this study.

Table 2 Standard values of the standard samples used in this study, net intensities for drift correction, and the conditions of the calibration curves. R^2 represents the correlation coefficient of the calibration curve.

	values			net intensities (kcps)			calibration curve ($I = a'W + b'$)			R^2	
	lower	upper	average	median	lower	upper	standard	sample	a'		b'
<i>in wt%</i>											
SiO ₂	43.72	JGb-1	76.92	JG-2	186.909	347.651	229.585	JB-1a	6.0209	0.2789	0.9992
TiO ₂	0.00	JSy-1	2.73	BHVO-2	-0.103	20.237	9.463	JB-1a	14.671	-0.1036	0.9999
Al ₂ O ₃	5.67	JH-1	23.51	JGb-2	25.523	111.231	66.836	JB-1a	6.0597	-0.6175	0.9997
T-Fe ₂ O ₃	0.06	JF-2	15.08	JGb-1	0.347	90.223	54.735	JB-1a	13.255	-0.1573	0.9999
MnO	0.00	JF-1	0.22	JB-2	0.010	2.956	2.000	JB-1a	28.496	0.0119	0.9993
MgO	0.00	JF-2	16.76	JH-1	-0.057	28.374	13.000	JB-1a	2.1141	-0.1184	0.9999
CaO	0.09	JR-3	15.05	JH-1	2.510	441.570	272.094	JB-1a	50.191	0.4337	0.9999
Na ₂ O	0.71	JH-1	10.75	JSy-1	0.455	7.524	1.857	JB-1a	0.8363	-0.0192	0.9998
K ₂ O	0.06	JGb-2	12.96	JF-2	1.945	430.720	48.516	JB-1a	57.309	-0.0020	0.9999
P ₂ O ₅	0.00	JF-2	0.48	AGV-2	0.018	4.620	2.477	JB-1a	15.675	-0.0562	0.9993
<i>in ppm</i>											
V	2.1	JSy-1	636.0	JGb-1	-0.001	1.503	0.550	JB-1a	0.0042	-0.0095	0.9998
Cr	2.0	JSy-1	617.0	JH-1	0.068	2.119	1.474	JB-1a	0.0070	0.0701	0.9998
Co	0.1	JF-1	60.2	JGb-1	0.002	2.089	1.314	JB-1a	0.0228	0.0022	0.9983
Ni	1.1	JSy-1	140.0	JB-1a	0.057	1.061	0.381	JH-1	0.0174	0.0412	0.9977
Cu	0.5	JG-2	225.0	JB-2	0.068	1.689	0.515	JB-1a	0.0202	0.0730	0.9991
Zn	1.4	JF-2	210.0	JR-3	0.068	3.206	1.096	JB-1a	0.0326	0.1009	0.9937
Rb	2.9	JGb-2	454.0	JR-3	0.046	4.210	3.009	JG-2	0.0206	0.0329	0.9996
Sr	8.1	JR-2	658.0	AGV-2	0.187	14.463	2.909	JH-1	0.0535	-0.1552	0.9985
Y	2.6	JSy-1	166.0	JR-3	0.040	3.010	1.736	JG-2	0.0292	-0.0121	0.9981
Zr	6.7	JF-2	1498.0	JR-3	0.182	25.605	2.116	JB-1a	0.0378	-0.1484	0.9998
Nb	0.5	JSy-1	511.0	JR-3	0.358	9.665	0.778	JB-1a	0.0397	0.3795	0.9998
Ba	15.7	JSy-1	1752.0	JF-1	-0.107	0.643	0.112	JB-1a	0.0008	-0.0521	0.9759
Pb	1.5	JGb-2	48.8	JF-2	0.002	0.247	0.164	JG-2	0.0111	-0.0022	0.9984
Th	0.2	JGb-2	112.0	JR-3	0.010	0.491	0.166	JG-2	0.0095	0.0184	0.9976

Table 3 Overlapping spectra and analysis conditions. Abbreviation: PHA, pulse-height analyzer.

	overlap	filter	crystal	slit	counter	PHA	angle (2θ)			dwell times (s)		
							peak	background		peak	background	
Si-K α		out	PET	S4	PC	100–300	109.050	106.050	111.900	10	2	2
Ti-K α		out	LiF1	S2	SC	100–290	86.110	85.200	87.290	40	20	20
Al-K α		out	PET	S4	PC	100–300	144.610	147.850	139.100	10	2	2
Fe-K α		Al-2	LiF2	S2	SC	100–300	85.710	83.470	87.840	10	2	2
Mn-K α		Al-2	LiF1	S2	SC	100–320	62.950	63.670	62.150	32	16	16
Mg-K α		out	RX25	S4	PC	100–250	38.440	40.750	35.850	60	30	30
Ca-K α		out	LiF1	S4	PC	100–300	113.120	116.500	110.000	10	2	2
Na-K α		out	RX25	S4	PC	100–300	46.680	48.950	43.800	32	16	16
K-K α		out	LiF1	S4	PC	100–300	136.680	129.650	145.700	10	2	2
P-K α		out	Ge	S4	PC	150–420	141.190	143.640	138.020	80	40	40
V-K α	Ti-K β	out	LiF1	S2	SC	100–300	76.910	77.890	76.400	120	60	60
Cr-K α	V-K β	out	LiF1	S2	SC	100–310	69.330	68.940	69.780	160	80	80
Co-K α	Fe-K β	out	LiF1	S2	SC	90–300	52.770	50.640	54.090	160	80	80
Ni-K α		Al-2	LiF1	S2	SC	100–290	48.650	48.210	49.000	160	80	80
Cu-K α		Al-2	LiF1	S2	SC	100–290	45.010	45.420	44.620	140	70	70
Zn-K α		Al-2	LiF1	S2	SC	100–300	41.780	41.390	42.210	60	30	30
Rb-K α		F-Cu	LiF2	S2	SC	100–290	37.980	37.540	38.600	120	60	60
Sr-K α		F-Cu	LiF1	S2	SC	100–290	25.130	25.550	24.740	60	30	30
Y-K α	Rb-K β	F-Cu	LiF2	S2	SC	100–300	33.890	33.520	34.340	80	40	40
Zr-K α	Sr-K β	F-Cu	LiF2	S2	SC	100–300	32.090	29.840	30.890	60	20	20
								31.430	33.050		20	20
Nb-K α	Y-K β	F-Cu	LiF2	S2	SC	100–300	30.360	30.890		120	120	
Ba-K α		out	LiF1	S2	SC	100–300	87.130	86.680	87.780	160	80	80
Pb-L β 1		F-Cu	LiF1	S2	SC	100–300	28.240	27.970	28.550	160	80	80
Th-L α		F-Cu	LiF2	S2	SC	100–280	39.220	38.950	39.510	120	60	60

Zr, Nb, Ba, Pb, Th の 14 元素の計 24 元素の測定を行う。ZSX の画面上の操作手順は隅田・齊藤 (2018) に従った。本手法では、全ての測定線において管電圧と電流は 50 kV と 60 mA に設定している。分析条件の最適化を行うため、各元素に対して Table 1 の標準試料の中から最低含有率試料と最高含有率試料を選定した (Table 2)。選定した各標準試料について測定線ごとに 2θ チャートの作成 (測定) を行い、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と波高分析器 (PHA; pulse-height analyzer) の設定を行った。測定後は、各測定元素の測定線についてピークのプロファイルとバックグラウンド強度からリガク (2009) の手法により測定時間の算出と決定を行った。各元素の分析条件を Table 3 に示す。なお、隅田・齊藤 (2018) は当時の課題として V, Cr, Cu, Nb, Th について測定時間の見直しと Nb についてバックグラウンドとピーク位置の見直しを挙げたが、今回は分析

条件を大きく変更せず新たに Ba を測定可能とする分析条件の設定を行なった。

本手法で用いる蛍光 X 線分析の検量線法では、標準試料を用いて X 線強度と元素の含有量との関係式である検量線 (リガク, 2009) を作成する。

$$W = aI + b \quad (1)$$

ここで、 W は元素の含有量を、 I は X 線強度を、 a および b は検量線定数を示す。上記検量線について、各測定元素の検量線作成において共存元素による蛍光 X 線の強度変化を補正するため、FP 法の 1 つである de Jongh モデル (de Jongh, 1973) を用いたマトリックス補正を行った。マトリックス補正では、検量線作成に用いた標準試料の平均値と中央値を使用し、ZSX を用いて補正係数を算出し、補正係数を組み込んだ検量線を作成する。さらに、V, Cr, Co, Y, Zr, Nb の分析では他の元素の蛍光 X 線による干渉が生じるため (Table 3

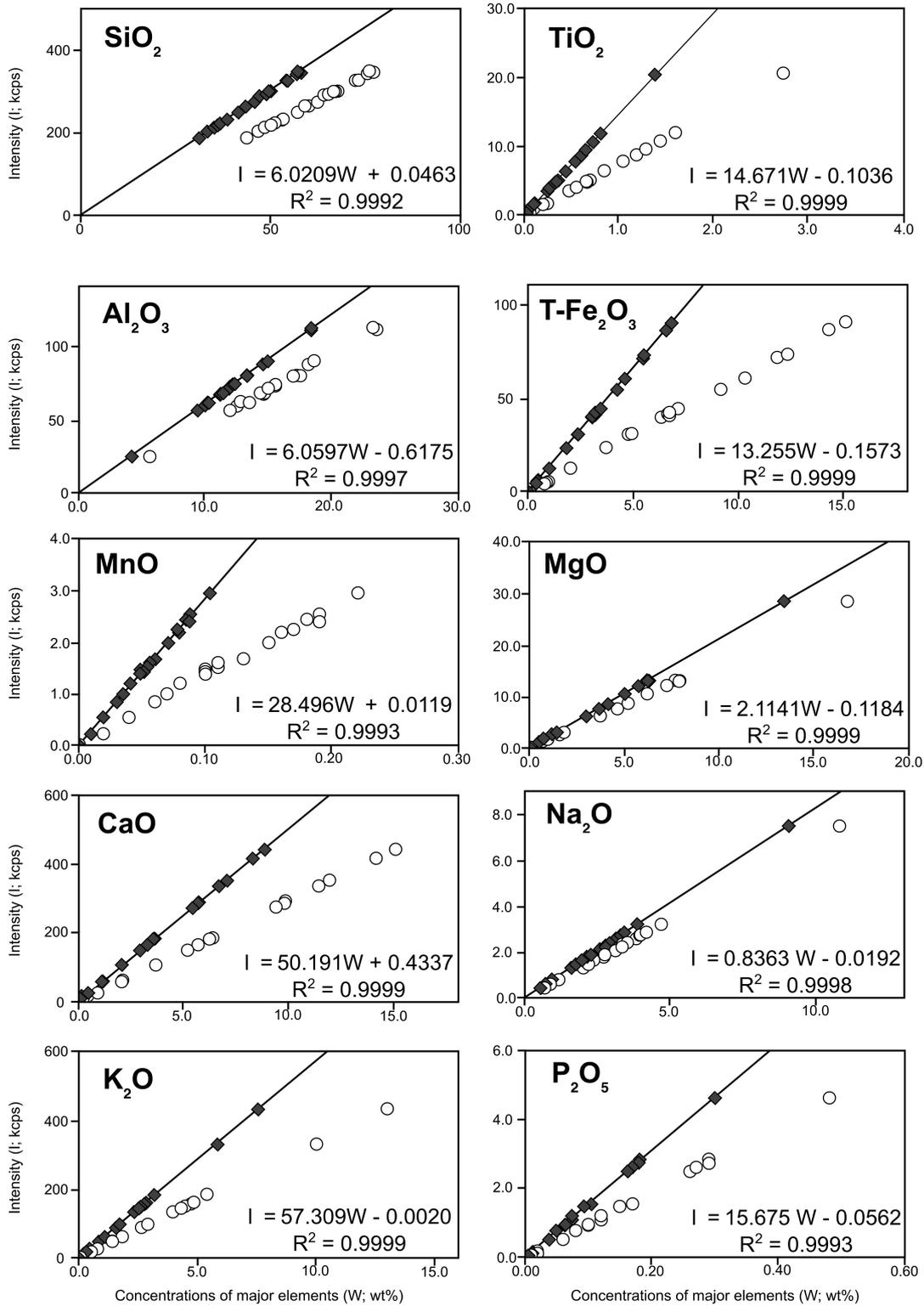


Figure 2 Calibration curves for the major elements obtained in this study with regression formulae and correlation coefficients (R^2). Open circles represent data before correction, and black diamonds represent data after correction.

WD-XRF を用いた元素分析法の高度化とその評価

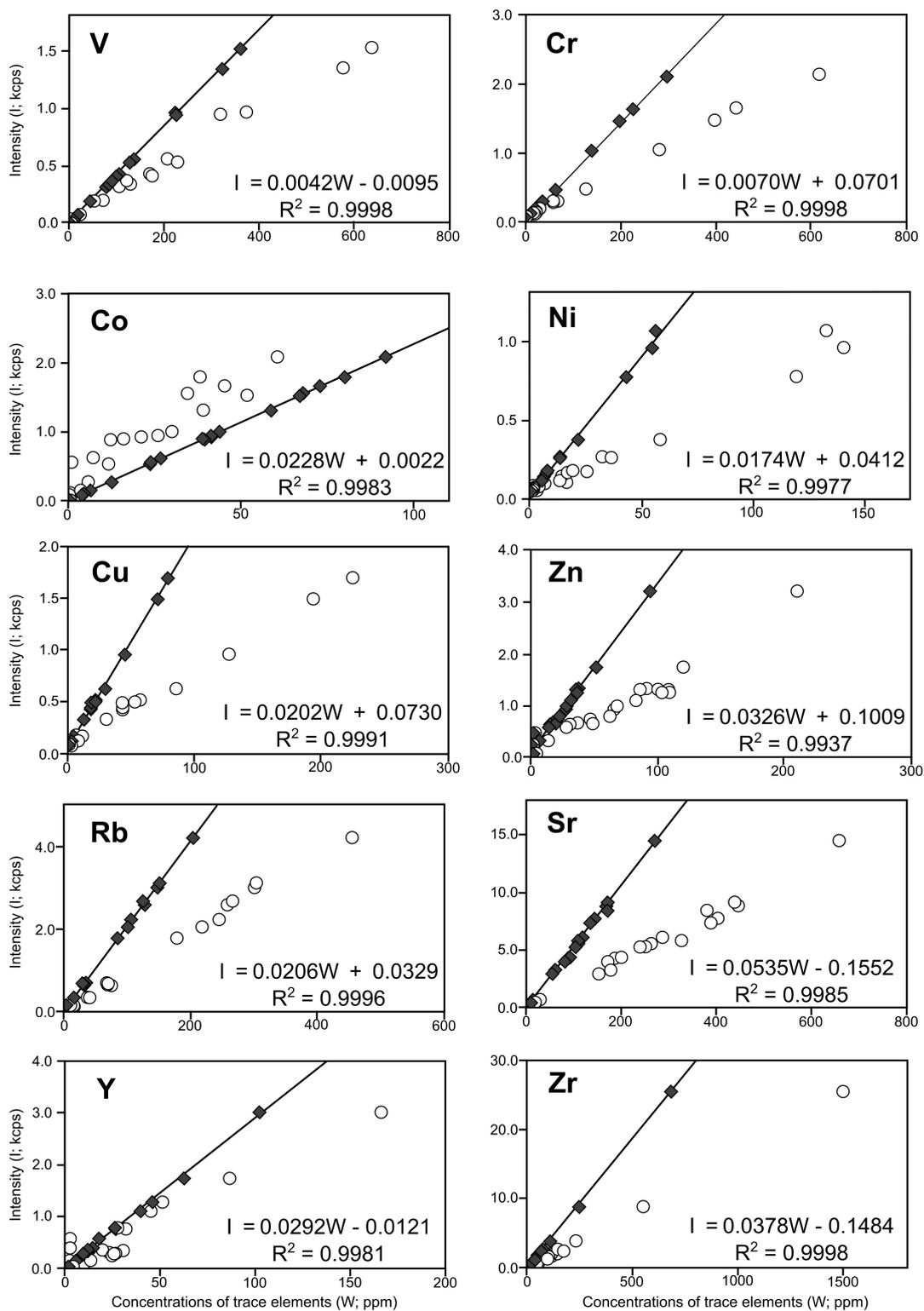


Figure 3 Calibration curves for the trace elements in this study. The plots are the same as in Fig. 2.

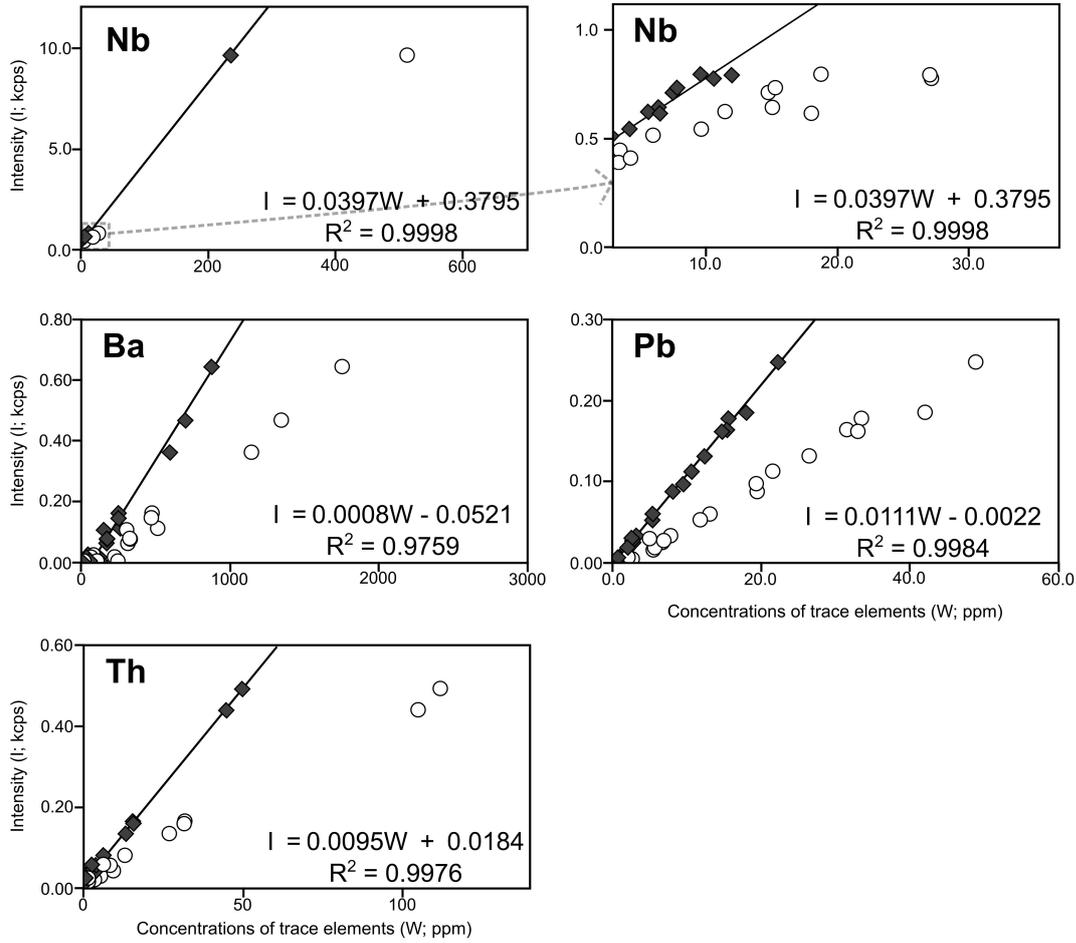


Figure 3 Continued.

の overlap を参照), ZSX 上で補正係数の算出を行い, 重なり補正を実施した。検量線の使用には検出器や分光結晶などの経年変化による測定 X 線強度の変化を補正 (ドリフト補正) する必要がある。そのため, 検量線作成に使用していない JH-1, JB-1a, JG-2 を使用し, ドリフト補正係数を算出し, 検量線に組み込んだ。本手法における理論マトリックス計算では, ガラスビード作成時の強熱減量分をバランス成分として設定することで, 強熱減量分を含めた補正係数を得ている。そのため, 分析に際して強熱減量を求める必要はない。

マトリックス補正と重なり補正, ドリフト補正を組み込んだ検量線は下記の式で表される (リガク, 2009)。

$$W_i = (a_i D_i I_i + b_i) \left(1 + \sum A_{ij} W_j \right) - \sum B_{ij} W_j \quad (2)$$

ここで, W_i と W_j はそれぞれ測定元素 (i) と共存元素

(j) の含有量を示す。 a_i , b_i は検量線定数, I_i は測定元素の X 線強度である。また, D_i は測定元素のドリフト補正係数, A_{ij} は測定元素に対する共存元素のマトリックス補正係数, B_{ij} は測定元素に対する共存元素の重なり補正係数を示す。各測定元素の検量線を Figs. 2, 3 に, ドリフト補正のための基準試料と基準強度ならびに検量線定数と相関係数を Table 2 に示す。

3. 分析結果と考察

3.1. 検量線と繰り返し精度の検証

検量線を評価するため分析値の推奨値・標準値に対する絶対誤差 (diff) と相対誤差 (diff%) を見積もった (Table 4)。分析に用いた試料は隅田ほか (2010) による基準試料 RGbr, RGr, RGb と GSJ の JB-1b (Terashima et al., 1998), ならびに NIST の標準試料 SRM 278 (Potts

Table 4 Analytical results of standard samples compared with standard values. Abbreviations: stand, standard value; diff, absolute error; diff%, relative error; lld, lower limit of detection; *n*, number of analysis.

	JB-lb (<i>n</i> = 1)			RGbr (<i>n</i> = 1)			RGb (<i>n</i> = 1)		
	stand*	result	diff%	stand**	result	diff%	stand**	result	diff%
<i>in wt%</i>									
SiO ₂	51.11	51.57	0.46	58.29	57.80	0.49	47.12	46.45	0.67
TiO ₂	1.26	1.23	0.03	0.11	0.10	0.01	0.18	0.19	0.01
Al ₂ O ₃	14.38	14.28	0.10	15.56	15.42	0.14	15.80	15.57	0.23
T-Fe ₂ O ₃	9.02	8.90	0.12	7.85	7.72	0.13	12.62	12.23	0.39
MnO	0.15	0.15	0.00	0.22	0.22	0.00	0.22	0.21	0.01
MgO	8.14	8.32	0.18	7.95	7.81	0.14	14.76	14.48	0.28
CaO	9.60	9.62	0.02	5.38	5.33	0.05	8.67	8.52	0.15
Na ₂ O	2.63	2.64	0.01	2.01	2.00	0.01	0.55	0.56	0.01
K ₂ O	1.32	1.30	0.02	2.03	2.02	0.01	0.10	0.10	0.00
P ₂ O ₅	0.26	0.26	0.00	0.04	0.04	0.00	0.02	0.02	0.00
total	97.86	98.27		99.44	98.46		100.04	98.33	
<i>in ppm</i>									
V	214	206	8.0	62.5	62.5	0.0	114	110	4.0
Cr	439	441	2.0	94.1	93.6	0.5	164	165	1.0
Co	40.3	38.5	1.8	48.6	49.4	0.8	62.3	60.7	1.6
Ni	148	147	1.0	19.4	19.5	0.1	30.9	33.5	2.6
Cu	55.5	55.9	0.4	3.4	2.4	1.0	4.3	4.9	0.6
Zn	80	77	3.0	50.6	45.5	5.1	84.3	79.2	5.1
Rb	39.1	35.5	3.6	37.6	37.8	0.2	3.5	lld	
Sr	439	437	2.0	335	320	15.0	402	392	10.0
Y		22.8		59.3	58.4	0.9	4.3	4.6	0.3
Zr		126.3		133	127	6.0	18	14	4.3
Nb		24.7		1.6	2.0	0.4	2.2	0.3	1.9
Ba		424.0		1204	1233	29.0	46	127	81.0
Pb	6.8	6.5	0.3	12.5	12.9	0.4	3.5	lld	
Th		6.5		11.1	12.0	0.9	1.4	lld	

* Terashima et al. (1998)

** Mean value of Suda et al. (2010), Suda et al. (2011), Suda and Motoyoshi (2011), Suda (2013), Suda and Tsuchiya (2015), Suda et al. (2018), and Suda and Saito (2018)

Table 4 Continued.

	RGr (<i>n</i> = 1)			SRM278 (<i>n</i> = 1)		
	stand**	result	diff	stand***	result	diff
<i>in wt%</i>						
SiO ₂	71.65	71.65	0.00	73.05	72.16	0.89
TiO ₂	0.04	0.02	0.02	0.25	0.24	0.01
Al ₂ O ₃	15.48	15.38	0.10	14.15	14.09	0.06
T-Fe ₂ O ₃	2.14	2.18	0.04	2.04	2.07	0.03
MnO	0.19	0.19	0.00	0.05	0.05	0.00
MgO	0.12	0.15	0.03	0.23	0.28	0.05
CaO	2.07	2.06	0.01	0.98	0.98	0.00
Na ₂ O	3.61	3.58	0.03	4.84	4.78	0.06
K ₂ O	3.93	3.93	0.00	4.16	4.07	0.09
P ₂ O ₅	0.06	0.06	0.00	0.04	0.04	0.00
total	99.29	99.20		99.79	98.76	
<i>in ppm</i>						
V	8.0	4.7	3.3		12.9	
Cr	2.2	lld		6.4	11.2	4.8
Co	47.6	48.2	0.6		1.9	
Ni	7.7	4.3	3.4	3.6	8.0	4.4
Cu	1.9	1.7	0.2	5.9	5.5	0.4
Zn	9.5	7.8	1.7	54	52	2.0
Rb	72.7	72.7	0.0	128	137	9.0
Sr	267	259	8.0	63.5	67.1	3.6
Y	96.3	94.5	1.8	41	43	2.0
Zr	251	264	13.0	295	293	2.0
Nb	2.2	4.3	2.1	16	22	6.0
Ba	2338	2344	6.0		941	
Pb	22.3	23.3	1.0	16.4	17.0	0.6
Th	26.9	24.2	2.7	12.4	13.3	0.9

** Mean value of Suda et al. (2010), Suda et al. (2011), Suda and Motoyoshi (2011), Suda (2013), Suda and Tsuchiya (2015), Suda et al. (2018), and Suda and Saito (2018)

*** Potts et al. (1992)

Table 5 Repeatability analysis results for standard samples. The results were obtained by taking the mean of 10 analyses. Abbreviations: stand, standard value; SD, standard deviation; CV%, coefficient of variation as percentage; *n*, number of repeated analysis.

	GSP-2 (<i>n</i> = 10)				JB-2 (<i>n</i> = 10)				JG-2 (<i>n</i> = 10)			
	stand*	result	SD	CV%	stand**	result	SD	CV%	stand**	result	SD	CV%
<i>in wt%</i>												
SiO ₂	66.60	66.67	0.09	0.13	53.25	53.12	0.05	0.09	76.83	77.01	0.04	0.06
TiO ₂	0.66	0.66	0.00	0.22	1.19	1.16	0.00	0.19	0.04	0.06	0.00	0.96
Al ₂ O ₃	14.90	14.92	0.02	0.13	14.64	14.70	0.02	0.16	12.47	12.54	0.03	0.20
T-Fe ₂ O ₃	4.90	4.88	0.01	0.20	14.25	14.06	0.02	0.16	0.97	0.99	0.00	0.27
MnO	0.04	0.04	0.00	1.63	0.22	0.22	0.00	0.44	0.02	0.02	0.00	2.99
MgO	0.96	0.92	0.00	0.42	4.62	4.27	0.01	0.31	0.04	0.08	0.00	1.66
CaO	2.10	2.09	0.00	0.08	9.82	9.75	0.01	0.07	0.70	0.68	0.00	0.25
Na ₂ O	2.78	2.87	0.01	0.41	2.04	2.08	0.01	0.42	3.54	3.77	0.02	0.40
K ₂ O	5.38	5.33	0.00	0.09	0.42	0.42	0.00	0.29	4.71	4.76	0.00	0.09
P ₂ O ₅	0.29	0.32	0.00	0.21	0.10	0.13	0.00	0.39	0.00	0.04	0.00	1.02
total	98.61	98.70			100.55	99.91			99.32	99.95		
<i>in ppm</i>												
V	52	54	1.36	2.50	575	565	2.86	0.51	3.8	3.8	1.03	27.34
Cr	20	19	0.75	3.91	28.1	31.3	0.44	1.42	6.4	8.3	1.11	13.32
Co	7.3	7.7	0.48	6.26	38	35	0.81	2.30	3.6	3.3	0.50	15.48
Ni	17	20	0.36	1.83	16.6	12.7	0.37	2.91	4.4	6.6	0.20	2.99
Cu	43	44	0.37	0.83	225	239	0.62	0.26	0.5	5.6	0.23	4.21
Zn	120	117	0.72	0.62	108	108	0.65	0.61	13.6	11.5	0.40	3.47
Rb	245	257	0.77	0.30	7.4	5.1	0.23	4.58	301	307	0.52	0.17
Sr	240	242	0.51	0.21	178	186	0.63	0.34	17.9	22.8	0.25	1.11
Y	28	31	0.50	1.62	24.9	25	0.53	2.13	86.5	88.0	0.54	0.62
Zr	550	575	0.92	0.16	51.2	56.4	0.35	0.63	97.6	109.8	0.55	0.50
Nb	27	27	0.33	1.25	1.6	0.2	0.35	147.34	14.7	19.4	0.43	2.23
Ba	1340	1307	4.74	0.36	222	173	6.54	3.78	81	194	5.75	2.97
Pb	42	40	0.66	1.65	5.4	5.2	0.92	17.66	31.5	30.7	0.49	1.59
Th	105	111	0.69	0.62	0.4	2.2	0.49	22.22	31.6	35.7	0.76	2.12

* Gunderson (1998)

** Imai et al. (1994)

et al., 1992) である。主要元素では, diff% の多くが 4% 以下に収まり, 4% を超えている場合もその diff は 0.01 から 0.05 wt% の範囲内であるため, 良好な検量線を得ることができていると言える。一方で, 微量元素では, RGr の Cu (29.4%), Zn (10.1%), RGb の Cu (14.0%), Zr (24.1%), Nb (86.4%), Ba (176.1%), RGr の V (41.3%), Ni (44.2%), Cu (10.5%), Zn (17.9%), Nb (95.5%), SRM 278 の Cr (75.0%), Ni (122.2%), Nb (37.5%) で分析値の diff% が 10% を大きく上回った。diff% が 10% を大きく上回る試料のうち分析値が 10 ppm 以下のものを除くと, RGr の Zn (45.5 ppm), RGb の Zr (14 ppm), Ba (127 ppm), RGr の Th (24.2 ppm), SRM278 の Cr (11.2 ppm), Nb (22 ppm) が該当する。Nb の測定誤差が大きくなる原因として, バックグラウンドの X 線強度の測定法があげられる。本手法では, Nb の測定においてバックグラウンドを除去するための X 線強度の測定を 1 点でのみ行っている。このことにより, Nb のピーク位置におけるバックグラウンド強度を過小もしくは過大に見積もっている可能性が考えられる。Ba の含有量が低い試料 (RGr; 推奨値 46 ppm) において diff% が大きくなる原因として, 本手法において Ba の測定に L 線を使用していることによる X 線の強度低下と安定性の悪化, BaL α 線付近に TiK α 線が存在することによる X 線の強度低下が考えられる。Zn, Ba, Th については測定時間を長くすることで分析精度が向上する可能性がある。一方で, Cr, Zr, Nb については隅田・齊藤 (2018) でも指摘されていた通り, バックグラウンドとピーク位置や測定時間について再度見直しを行い分析精度の向上を図る必要がある。

本手法で得られる測定結果の再現性を確認するために, GSJ の JB-2, JG-2 および USGS の GSP-2 について各計 10 回の繰り返し分析を実施し, 標準偏差 (SD) および変動係数 (CV%) を求めた (Table 5)。まず, 主要元素については, GSP-2, JB-2, JG-2 とともに SiO₂ を除く全ての元素で SD が 0.03 wt% 以下の精度が得られた。一方で, SiO₂ の CV% は GSP-2 が 0.13%, JB-2 が 0.09%, JG-2 が 0.06% と他の元素と比較しても十分に小さい値が得られた。次に, 微量元素については Ba が GSP-2, JB-2, JG-2 とともに 4 ppm 以上の SD を示すものの, CV% はそれぞれ 0.36%, 3.78%, 2.97%

であり, 他の元素の示す CV% の範囲内に収まる。

3.2. 検出限界

元素の検出限界 (lld) はしばしば分析精度の目安として捉えられる。一方で, 検出限界の計算については統一的な手法はなく, 研究者や機関ごとに異なる手法が取られることがある (例えば, 谷ほか, 2002)。本手法では, 作成した検量線を用いて低含有率の標準試料 1 点の分析値から, 下記リガク (2009) の計算式により lld の算出を行った (Table 6)。

$$lld = 3 \left(\sqrt{2} \frac{W}{R_{P+B} - R_B} \cdot \frac{R_B}{T} \right) \quad (3)$$

Table 6 Lower limit of detection (lld). See equation (3) for the lld formula.

	lld by calculation	lld of this study
<i>in wt%</i>		
SiO ₂	0.0073	0.0073
TiO ₂	0.0015	0.0015
Al ₂ O ₃	0.0045	0.0045
T-Fe ₂ O ₃	0.0017	0.0017
MnO	0.0007	0.0007
MgO	0.0428	0.0428
CaO	0.0015	0.0015
Na ₂ O	0.0142	0.0142
K ₂ O	0.0012	0.0012
P ₂ O ₅	0.0038	0.0038
<i>in ppm</i>		
V	2.81	2.81
Cr*	0.21	2.0
Co	0.95	0.95
Ni*	0.14	1.1
Cu*	0.06	0.50
Zn*	0.13	1.40
Rb*	0.50	2.90
Sr*	0.98	8.10
Y*	0.30	2.60
Zr*	0.90	6.70
Nb*	0.02	0.50
Ba	23.86	23.86
Pb	4.99	4.99
Th*	0.09	0.20

* The lowest value of the standard sample is used for lld in this study.

ここで、 R_{P+B} 、 R_B はそれぞれピーク位置におけるピーク強度 (kcps) とバックグラウンド強度 (kcps) を、 T は計測時間 (s) を示す。計算式によって得られた I_{ld} は、主要元素では MgO を除くすべての元素で 0.01 wt% 以下の値を示しており、 MgO においても 0.04 wt% と低い値を示していることから、良い検量線が得られていることがわかる。一方で、微量元素については、たとえば Nb (0.02 ppm) をはじめとしたいくつかの元素において I_{ld} が非常に低い値を示した。これは、先述の測定誤差と同様に、各測定元素のピーク位置におけるバックグラウンド強度を過小評価しているためと考えられる。このため、算出した I_{ld} が検量線作成に使用した標準試料の最低値を下回るものは、標準試料の最低値を I_{ld} として採用した。

3.3. 先行研究との正確度の比較

本研究における検量線を評価するため、正確度 (*accuracy*) を用いた先行研究との比較をおこなった。正確度は検量線から求めた各元素の分析値と標準値を用いて、下記の式で表すことができる (リガク, 2009)。算出した各元素の正確度は値が低いほど未知試料測定時の正確性が高いことを示す。

$$accuracy = \sqrt{\frac{\sum (C_m - C_r)^2}{n - 2}} \quad (4)$$

ここで、 C_m は検量線から求めた分析値を、 C_r は元素の標準値を、 n は測定試料数を示す。正確度は、測定条件や分析装置の性能、標準試料の数に大きく依存する (外西ほか, 2015)。このため、本章では、本手法での正確度を、同一機器を用いた先行研究である隅田・齊藤 (2018) と比較するとともに、同一機種である ZSX Primus II および後継機の ZSX Primus III+ (リガク社) を用いた先行研究 (川野, 2010; 中野ほか, 2012; Kusano et al., 2014; 外西ほか, 2015; 隅田・土屋, 2015; 清水ほか, 2017; 隅田・齊藤, 2018; Sano et al., 2020) と比較した (Fig. 4; Table 7)。なお、隅田・齊藤 (2018) の正確度は、分析アプリケーション「RockMT5.0_180314」から各標準試料の測定データを閲覧し、算出している。

本手法の主要元素の正確度は、 SiO_2 を除くすべての元素で、また、微量元素では、V, Cr, Co, Ni, Rb, Zr, Pb で隅田・齊藤 (2018) と同等かそれ以下の値を

示した (Table 7)。一方で、 SiO_2 、Cu, Zn, Sr, Y, Nb, Th が隅田・齊藤 (2018) より高い値を示した。

本手法で得られた主要元素の正確度は全て先行研究の値の範囲内か、より低い値を示しており (Fig. 4)、本研究の検量線が十分に実用的であることを示している。微量元素の正確度は多くの元素で先行研究の示す正確度の範囲内であり、Ni と Cu については最も低い値を示すものの、Ba と Th で先行研究よりも高い値を示した (Table 7; Fig. 4)。これらの先行研究よりも高い値を示す元素については、先述の通り、バックグラウンドとピーク位置や測定時間について再度の見直しが必要であろう。

3.4. 未知試料の測定手順

ここでは、愛媛大学理学部設置の ZSX Primus II を用いた測定手順を紹介する。まず、ZSX Primus II の本体とパーソナルコンピューターの電源を入れる。ZSX Primus II の自動試料交換装置チャック部の駆動終了後、デスクトップ上の ZSX を起動すると装置の初期化が開始される。装置の初期化終了後、PR ガス (Proportional Gas) 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 ± 0.5 °C、冷却水が正常であることを確認する。装置起動のタブを選択し、「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。この際、同一画面上で X 線管のエージング終了後に検出器の PHA 調整が開始されるようチェックボックスにチェッ

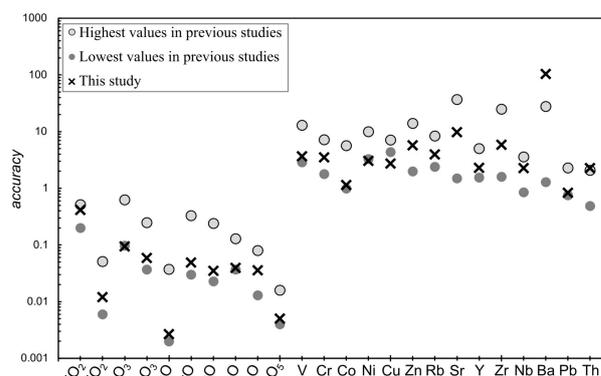


Figure 4 Comparison of measurement accuracy with previous studies. See Table 7 for data on each accuracy. The accuracy formula (4) and the previous studies cited here are described in the text.

Table 7 Comparison of measurement accuracy with previous studies. See equation (4) for the accuracy formula.

method	this study	Suda and Saito (2018)	Kawano (2010)	Nakano et al. (2012)	Kusano et al. (2014)	Hokanishi et al. (2015)	Suda and Tsuchiya (2015)	Shimizu et al. (2017)	Sano et al. (2020)
					Major12	majorOl			Igneous
<i>in wt%</i>									
SiO ₂	0.41	0.22	0.49	0.32	0.52	0.39	0.24	0.20	0.42
TiO ₂	0.01	0.01	0.03	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Al ₂ O ₃	0.09	0.13	0.63	0.18	0.20	0.13	0.10	0.10	0.20
T-Fe ₂ O ₃	0.06	0.06	0.25	0.11	0.23	0.15	0.04	0.07	0.20
MnO	0.00	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01
MgO	0.05	0.07	0.29	0.09	0.23	0.33	0.04	0.04	0.25
CaO	0.03	0.03	0.13	0.24	0.07	0.03	0.02	0.04	0.10
Na ₂ O	0.04	0.05	0.13	0.09	0.04	0.05	0.05	0.04	0.08
K ₂ O	0.04	0.07	0.08	0.06	0.03	0.03	0.01	0.02	0.06
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
<i>in ppm</i>									
V	3.7	3.8		5.6		2.9		7	13
Cr	3.5	3.6	1.8	4.8		7.1		7.2	7
Co	1.2	1.4		1.6		1.7		1	5.7
Ni	3.1	3.6		10.0		4.2		3.3	7.1
Cu	2.7	2.1	6.6	7.2		4.4			6.1
Zn	5.8	2.5		3.6		2.6	2.0		14
Rb low	4.0	5.0	4.3	8.4		1.4 (< 80)	6.0	2.4	1.6 (< 60)
Rb high						4.0 (> 80)			22 (> 60)
Sr	9.8	7.9	1.5	6.2		3.4	4.9	4.0	37
Y	2.3	0.9	1.8	5.1		1.8	1.6	2.3	2.7
Zr	5.9	6.0	1.6	5.0		7.5	4.8	6.1	25
Nb	2.3	1.1	2.4	0.9		3.6	1.1	2.3	1.9
Ba	104.8		1.3	7.4		6.1		20	28
Pb	0.8	1.2	1.3			2.3		0.8	1
Th	2.3	1.8				1.0	1.3	2.1	0.5

クを入れておく。PHA 調整終了後にプリンターから結果が出力されるため、SC 分解能 < 65 %, PC 分解能 < 45 % であることを確認する。

次に、定量分析のタブを選択し「分析試料の設定」の画面で PHA 調整, ドリフト補正, 分析精度確認試料 (チェック試料), 未知試料の試料情報を入力する。PHA 調整は 1 日 1 回程度行うことが推奨されている (例えば, 隅田・齊藤, 2018)。「分析試料の設定」中の「分析管理」の画面から PHA 調整にチェックを入れ, SC, PC それぞれについて PHA 調整を行う。

PHA 調整の後はドリフト補正を行う。「分析試料の設定」中の「分析管理」の画面からドリフト補正を選択し, ドリフト補正試料を入力する。本手法では, JH-1 を「最初の試料」, JB-1a を「途中の試料」, JG-2 を「最後の試料」とし, 試料位置, 試料名, 分析者名を入力後, 測定を開始する。測定終了後, プリンターから結果が出力されるため, 全ての測定線の「分析条件: 係数」の値が 0.95~1.05 の間であることを確認する。係数の値がこの範囲を大幅に超える場合やエラーと表示される場合には, 検量線の更新を行う必要がある。

ドリフト補正終了後はチェック試料, 未知試料の測定を行う。「分析試料の設定」中の「定量分析」において, 試料位置, 試料名, 分析者名を入力し, 分析アプリケーション (品種名)「RockMT5.0_220317」を選択する。その後「分析」から測定を開始する。なお, 「分析試料の設定」において入力した内容および「定量分析」の画面上の「分析結果」に表示されている情報はコピー&ペーストで再度同じ条件で分析することが可能である。特に, ドリフト補正用標準試料およびチェック試料 (JH-1, JB-1a, JB-2, GSP-2, JB-2, JG-2) の使用を試料トレイ D 列の 1~6 に, PHA 調整用試料を H 列の 6 に固定することにより「分析結果」からのコピー&ペーストでドリフト補正およびチェック試料の測定, PHA 調整を迅速かつ正確に実施することができる。測定終了後は「分析結果」中の該当する測定結果を選択し, 右クリックで表示される「定量データの転送」中の「表計算ソフト形式」を選択し, CSV 形式ファイルで出力する。

4. 今後の課題

本手法における測定項目の中で Cr, Zn, Zr, Nb, Ba, Th については, 分析の一部で推奨値・標準値に対する分析値の diff% が 10% を超えることが確認された。Zn, Ba, Th については測定時間を長くすることで分析精度が向上する可能性がある。一方で, Cr, Zr, Nb についてはバックグラウンドとピーク位置, 測定時間についての見直しを行い, さらなる正確度の向上が必要である。さらに, 一部の微量元素については低濃度試料と高濃度試料で検量線の傾きが異なることが指摘されている (佐野, 2002)。検量線の精度をさらに向上させるため, Rb をはじめとした微量元素の検量線の分割を行うことも必要かもしれない。

謝辞

愛媛大学大学院理工学研究科の谷脇由華氏には, 分析法立ち上げに用いる標準試料のガラスビード作成に協力していただいた。2 名の査読者と編集委員による建設的なご指摘により, 本稿は大きく改善された。記して心から感謝申し上げる。

引用文献

- de Jongh, W. K., 1973, X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix correction. *Stainless steel. X-Ray Spectrometry*, **2**, 151–158.
- Gunderson, L., 1998, Granodiorite, Silver Plume, Colorado, GSP-2. *U.S. Geological Survey Certificate of Analysis*. Available from (accessed September 2, 2024): https://emrlibrary.gov.yk.ca/ygs/open_files/2019/2019-1/Appendix\%20C/C4_QAQC/GSP-2_StandardInformation_USGS.pdf.
- 外西奈津美・安田 敦・中田節也, 2015, ガラスビード法による蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いた珪酸塩岩石の主・微量成分分析. *東京大学地震研究所 彙報*, **90**, 1–14.
- 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.
- 川野良信, 2010, 蛍光 X 線装置による珪酸塩岩石および

- 堆積物の定量化学分析. 地球環境研究, **12**, 85–97.
- Kusano, Y., Umino, S., Kobayashi, J., Mizukami, T., Okuno, M. and Arai, S., 2014, Quantitative analysis of major elements in igneous rocks with X-ray fluorescence spectrometer “ZSX primus II” using a 1:10 dilution glass bead. *Science Reports of the Kanazawa University*, **58**, 31–44.
- 中野伸彦・小山内康人・足立達朗・米村和紘・吉本 紋・Setiawan, N., 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.
- Potts, P. J., Tindle, A. G. and Webb, P. C., 1992, *Geochemical reference material compositions*. Whittles Publishing, UK, 313p.
- リガク編, 2009, 蛍光 X 線分析の手引き 第五版. 株式会社リガク, 175p.
- 佐野貴司, 2002, 蛍光 X 線分析装置を用いた火成岩中の主成分および微量成分の定量. 富士常葉大学研究紀要, **2**, 43–60.
- Sano, T., Tani, K. and Murch, A. P., 2020, Major and trace element analyses of igneous rocks and sediments by X-ray fluorescence spectrometry using glass bead and pressed powder pellet. *Bulletin of the National Museum of Nature and Science, Series C*, **46**, 1–14.
- 清水麻由子・佐野直美・柴田健二, 2017, 東濃地科学センターにおける蛍光 X 線分析装置を用いた岩石試料の主要元素および微量元素の定量分析. *JAEA-Testing*, **2016-004**, 1–40.
- 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.
- Suda, Y., Andrei, V. G., Kuzmin, Y. V., Glascock, M. D., Wada, K., Ferguson, J. R., Kim, J., Popov, V. K., Rasskazov, S. V., Yasnygina, T. A., Saito, N., Takehara, H., Carter, T., Kasztovszky, Z., Biró, K. T. and Ono, A., 2018, Inter-laboratory validation of the WDXRF, EDXRF, ICP-MS, NAA and PGAA analytical techniques and geochemical characterisation of obsidian sources in northeast Hokkaido Island, Japan. *Journal of Archaeological Science: Reports*, **17**, 379–392.
- 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**, 19–31.
- 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中の主要・微量・希土類元素の定量分析. 南極資料, **55**, 93–108.
- 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.
- 隅田祥光・齊藤 哲, 2018, 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. 愛媛大学理学部紀要, **21**, 1–11.
- 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.
- 谷 健一郎・折橋裕二・中田節也, 2002, 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. 東京大学地震研究所技術研究報告, **8**, 26–36.
- Terashima, S., Taniguchi, M., Mikoshiba, M. and Imai, N., 1998, Preparation of two new GSJ geochemical reference materials: basalt JB-1b and caol fly ash JCFA-1. *Geostandards Newsletter*, **22**, 113–117.