

蛍光X線による全岩化学組成の分析：その1.主要元素

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 望月, 敦人 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000350

蛍光X線による全岩化学組成の分析

—その1. 主要元素—

望月 敦人¹

Whole rock analyses by X-ray fluorescence spectrometry

— 1. Major elements —

Atsuhito MOCHIZUKI¹

Abstract X-ray fluorescence analysis (XRF) is one of the easiest and most rapid analytical methods that can be used for major and trace element analyses of rock samples. This paper presents an analytical technique for major elements in rock samples by XRF.

Grinding experiments were done by the planetary ball mill Fritsch P-5, and granodiorite and andesite were used as hard and less hard samples. First, samples were crushed into small pieces (< 4 mm in diameter). Approximately 20-25 g of samples were set in containers made of tungsten carbide (WC) and agate. A rotation speed of 200-300 rpm and a grinding time of 20 min yielded rock powders with an average grain size of 3.7-8.4 μm and a dispersion of 11.7-122 μm^2 for WC containers, and an average grain size of 5.9-6.2 μm and a dispersion of 34.8-69.2 μm^2 for agate containers. However, agate containers could not grind granodiorite samples completely.

Rock powder was fused into a glass bead by a glass-bead sampler Philips THG-5. The rock powder was put into an oven and dried overnight at 110 °C. The mixing ratio of the sample:flux was chosen to be 1:10 to reduce matrix effects and 0.5000 g of the sample and 5.000 g of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ were weighed and put into a Pt cup. After trial and error, the most suitable conditions of fusion were determined.

To correct for variations in X-ray intensity, three corrections were made: monitor and drift corrections to adjust the temporal variations for long and short periods, and a bead correction to cancel variations arising from the roughness of the bottom of the Pt cup. Among these, the drift correction was found unnecessary because of the stable X-ray intensity during the measurement. The bead correction is expected to be useful, but its effect could not be confirmed.

36 samples ranging in composition from basalt to dacite were analysed by XRF machines of Shizuoka University and the Institute of Earthquake Research, University of Tokyo. Both gave consistent results with relative errors of $\pm 5\%$ for SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO and CaO . The relative errors are less than $\pm 10\%$ for MnO (> 0.1 wt%), Na_2O (> 2 wt%), K_2O (> 0.5 wt%) and P_2O_5 (> 0.2 wt%).

Key words: X-ray fluorescence spectrometry, whole rock analyses, major elements, glass beads.

¹ 静岡大学理学部地球科学教室 422 静岡市大谷836.

現所属: 基礎地盤コンサルタンツ株式会社. 102 東京都千代田区九段北1-11-5.

¹ Institute of Geosciences, Shizuoka University. 836 Oya, Shizuoka, 422 Japan.

Present address: Kiso-Jiban Consultants Co. Ltd. 1-11-5 Kudan-kita, Chiyoda-ku, Tokyo, 102 Japan.

はじめに

蛍光X線分析法 (XRF) は全岩化学組成の定量に広く用いられ、大量の試料を迅速、高精度で分析することが可能である。本報はXRFを用いた岩石試料の全岩化学組成分析に必要な岩石の粉碎法、ガラスビードの作成及び主要元素の定量のための補正方法についてまとめたものである。

試料調整法

試料調整の手順

試料調整の作業の流れ図を Fig.1 に示す。以下にこの作業内容について記す。

試料のスライスの作成

次の粗割を簡便に行うための作業であり、試料の量や状態によっては省略する。分析する岩石試料を、岩石カッターで厚さ 5mm ほどの板状に加工する。この時、明らかに変質している部分、試料番号が書いてある部分をカッターで切り落とすか、タングステンカーバイド製の乳鉢で粗割して手で取り除く。試料はビーカーに入れ、水道水で洗浄し、あらかじめアセトン(和光純薬工業(株)の特級試薬)で拭いたアルミ箔のふたをして乾燥させる。

試料の洗浄

海水等に長時間さらされていた試料は、海水の浸透

により二次的な塩分を含んでいる可能性が高いため、塩抜きを行う。まず、スライスした岩石試料をタングステンカーバイドの乳鉢で径 1cm ほどに粉碎し、1 リットルのビーカーに蒸留水とともに入れる。約一時間煮沸した後、硝酸銀水溶液を数滴たらして反応を見る。塩化銀による白濁が生じた場合は、海水起源の塩化ナトリウムの除去が十分でないと考えられるので、試料を水道水でよくすすいだ後、蒸留水で洗浄し、再度蒸留水を入れて一時間煮沸する。これを硝酸銀を加えても塩化銀による白濁が生じなくなるまで繰り返す。塩化銀に対する反応がなくなった試料は、水道水と蒸留水でよくすすぎ、蒸留水中でさらに一時間煮沸した後、蒸留水で十分洗浄し、アセトンで拭いたアルミ箔でふたをしてオープン中で乾燥させる。

また、二次的な炭酸塩鉱物の脈や気泡充填物等を含む試料は、希塩酸に24時間浸けて炭酸塩鉱物を溶解した後、蒸留水でよくすすぎ、アセトンで拭いたアルミ箔でふたをしてオープン中で乾燥させる。

試料の粗割

試料をボールミルで粉碎できる大きさにする作業である。粗割を行う場所を清掃した後、キムタオルを広げて敷く。その上にタングステンカーバイドの乳鉢を置いて、スライスした岩石試料を入れて粗割する。その際、砕いた岩石片が周囲に飛び散らないように、中心に穴を開けた下敷き等を乳鉢にかぶせ、穴から乳棒を入れて砕くとよい。乳鉢や乳棒の破損や混入を避けるために、乳棒は必ず岩石試料だけに当たるようにし、

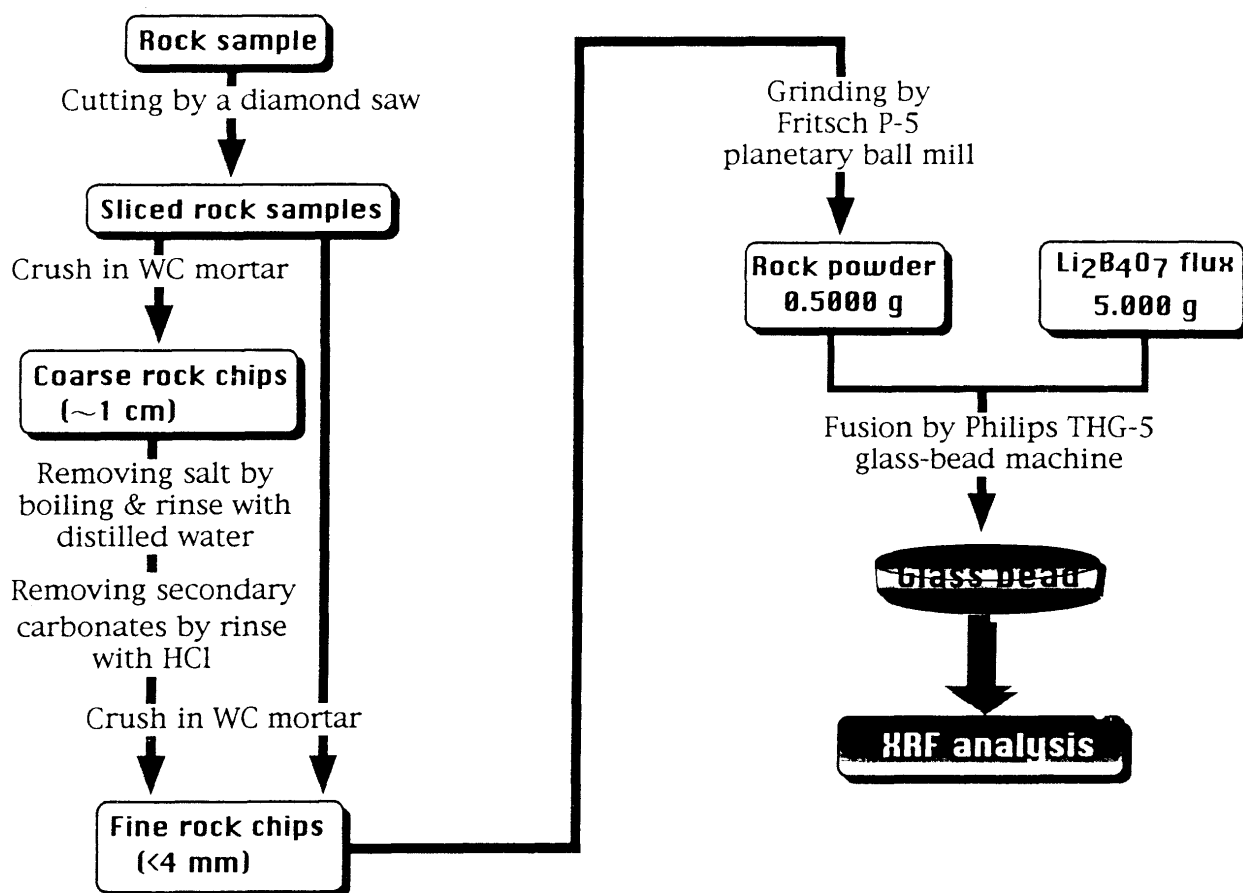


Fig. 1 Flowchart showing the procedure for the sample preparation.

乳鉢の側面には当てないように注意する。一度に砕く岩石スライスは1枚にし、何回かに分けて行う。後に述べるように、岩片は直径4mm程の大きさになるまで砕いておくと、ボールミルで粉碎し易い。砕いた試料はピーカーに移し、あらかじめアセトンで洗浄したアルミ箔でふたをして、オープン(110℃)で乾燥させる。一つの試料が終わった後は、アセトン、キムタオル、キムワイブを用いて、乳鉢、乳棒、作業場所を丁寧に清掃し、下に敷いたキムタオルを交換する。

粉碎の手順

粉碎には、FRITSCH社製の“遊星型ボールミルP-5 (Pulverisette 5)”を用いた。容器、ボールをアセトンで拭いた後、80ccの容器に、直径10mmのボール30個と試料を入れて、本体にセットする。容器は1箇所2個積み重ねるようにセットするが、バランスを保つため必ず容器を一度に4個又は、8個セットする。全ての容器に入れるだけの試料がない場合は、何も入れずに空のままセットする。細粒化した試料の凝集を防ぐためにヘキサン(n-ヘキサン、和光純薬工業(株))の高速液体クロマトグラフ用試薬を加える場合は、容器のふたをビニールテープで封印しておく。時間と回転数をセットすると、粉碎が始まる。

粉碎が終了して、試料を取り出した後、容器とボールを水洗いする。タングステンカーバイドの容器は、外殻をなすステンレスとの接合部が腐食しやすいので、すぐキムタオルで水気を取り除き、ランプの下で乾燥させる。次に容器にボールを入れ、石英砂(和光純薬工業(株))を容器の2/3まで入れ、10分間、回転数200rpmで運転し容器を洗浄する。洗浄後は、石英砂を取り出し、水洗いし、すぐ水気を取り除き、乾燥させる。最後に容器はアセトンで拭いておく。ボールは、ピーカーに入れアセトンを満たしてから10分間超音波洗浄を行う。超音波洗浄後、ボールを取り出し、もう一度アセトンで洗い、乾燥させる。粉碎した試料は、アセトンで洗浄した試料びんに入れ、デシケーター中に保存する。試料びんにはサンプル名を記入した紙のラベルを張りつけておく。また、試料びんのふたにも忘れずにサンプル名を記入する。

試料の粉碎条件

次に、ボールミルでの粉碎条件設定のための実験について述べる。ボールミルにかける最適な岩片の大きさを調べるために、直径10mm, 5mm, 4mm, 2mmの大きさのものを用意し、ボールミルの回転数、粉碎時間、試料量、ヘキサンの添加の有無などの条件を変えて実験を行なった。

タングステンカーバイド容器

タングステンカーバイド容器での粉碎の結果をTable 1に示す。粉碎試料は、花崗閃緑岩である。径4mm以下にそろえた岩片は回転数200rpmで40分間以上粉碎を行えば、分析に使用できる大きさになる。乾式およびヘキサンを5mlと10mlを加えた3つについて、回転数を250rpmにして粉碎を行ってみたが、いずれも20分間では粉碎しきれなかった。しかし、乾式でも回転数300rpmでは20分間で分析に使用するのに十分な粒度が得られた。

Table 1 Result of grinding experiment by WC containers.

Sample	Weight (g)	Rotation speed (rpm)	Grinding time (min)	Diameter of chips, with or without hexane	Result
Granodiorite	30	200	10	Ø10 mm, dry	×
			20		×
			30		×
			40		×
			50		×
			60		×
	35	200	10	Ø5 mm, dry	×
			20		×
			30		×
	30	200	40	Ø5 mm, dry	×
			50		×
	35	200	40	Ø5 mm, dry	×
			50		×
	25	200	20	Ø5 mm, dry	×
			30		×
			40		×
	20	200	20	Ø4 mm, dry	×
			30		×
			40		○
	20	250	10	Ø4 mm, dry	×
			20		×
	20	250	10	Ø4 mm, Hexane 5 ml	×
			20		×
	20	250	10	Ø4 mm, Hexane 10 ml	×
20			×		
20	300	10	Ø4 mm, dry	○	
		20		○	
25	300	10	Ø4 mm, dry	○	
		20		○	

メノウ容器

メノウ容器での粉碎は、回転数を全て300rpmで行った(Table 2)。花崗閃緑岩では、径4mm以下の試料を60分間粉碎しても砕け残りがあった。また、細粒になった岩石粉は凝集を起こしていた。ヘキサンを15ml加えて60分間粉碎したところ、粘土状になり、砕け残りがみられた。次に、ヘキサンを20mlにしてみたが、同様であった。さらに、ヘキサンを5ml加えて10分間続けたが、砕け残りがあった。そこで、ヘキサンをサラリー状になるまでさらに10ml加えてみたが、あまり変化が見られなかった。次に、サンプルの量を20gから15gに減らし、最初からヘキサンを35ml入れて100分間粉碎してみたが、砕け残りがあった。さらに、20分間粉碎を続けても同様であった。砕け残りを水篩して立体顕微鏡で観察したところ、斜長石の結晶片であった。安山岩試料についても同様の実験を行ったところ、径4mmの試料では乾式でも湿式でも粉碎しきれなかった。しかし、径2mm以下にしたところ、乾式30分間で粉碎できた。

以上より、メノウ容器では粗粒の長石・石英等の硬い鉱物を主とした岩石は粉碎できず、粉碎可能であっても長時間を要することがわかった。そこで本研究では通常の試料の粉碎にはタングステンカーバイド製の容器を用い、コバルトなど容器からの微量元素の混入

Table 2 Result of grinding experiment by agate containers.

Sample	Weight (g)	Rotation speed (rpm)	Grinding time (min.)	Diameter of chips, with or without hexane	Result
Granodiorite	20	300	40	Ø4 mm, dry	×
			50		×
			60		×
	15	300	60	Ø4 mm, Hexane 15 ml	×
			60	Ø4 mm, Hexane 15 ml	×
	20	300	60+10+10	Ø4 mm, Hexane 20, 5, 10 ml	×
			60+10+20		×
			60+10+10		×
	15	300	60+10+20	Ø4 mm, Hexane 20, 5, 10 ml	×
			100		×
120			×		
Andesite	10	300	30	Ø4 mm, Hexane 20 ml	×
	20	300	30	Ø4 mm, dry	×
	20	300	30+30	Ø4 mm, dry, Hexane 15 ml	×
	15	300	30	Ø4 mm, Hexane 15 ml	×
	15	300	30	Ø4 mm, Hexane 30 ml	×
			60		×
	20	300	30	Ø2 mm, dry	○
			60		○

を避ける必要がある場合のみ、メノウの容器を使用することにした。

条件設定

粉碎することのできた合計8つの場合について、粉末試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、粒度解析を行った。試料はスライドガラス上でエポキシ樹脂と混合し、硬化させた後、粒子が表面にでるまで研磨した。この試料のSEM写真をスキャナーでパソコンに入力し、粒子の数、長径、面積などを測定した。

その結果をTable 3に、粒径と粒子数、積算粒子数の関係をFig. 2に示した。粉末試料a, c, e, g, hの5サンプルでは10 µm以上の粒子が50%以上を占め、全体的に粒径が大きくまとまりがない。また、粉末試料b, d, e, fは、比較的粒径が小さくまとまっていて、一見すると差はあまりないようだが、特に分散の値の小さいfの条件がよいことがわかる (Table 3)。

粒径の小さい試料ほど、分析結果のバラつきが小さくなる (伊藤・大野, 1979) ことから、8つの粉碎条件の中では粉碎する試料が25g、粉碎時間が20分、回転数が300rpmという条件が最も望ましいと思われる。

ガラスビードの作製

主成分元素の定量分析はガラスビード法による。融剤には無水四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) を用い、希釈率を後藤・巽 (1991) に従って、1:10とした。これにより補正の必要がない程度にまでマトリックス効果を小さくすることができると考えられる。試料中に硫化物が含まれている場合には、ビード作成にかかる前に試料を1000°Cで焼いて、硫化物を分解しておく。この場合ビード作成に必要な量の2~3倍 (約1.5g) の試料を陶器のルツボに秤り取り、陶器のふたをする。電気炉に入れた後、温度を1000°Cに設定して数時間~一晩置いておく。電気炉が冷えたら、サンプルを取り出し、焼結している場合はメノウ乳鉢で粉末にする。

ガラスビード作製法

粉碎した試料の入っているガラスびんをオープン (110°C) で乾燥させる。融剤の無水四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) もピーカーに入れ、アセトンで拭いたアルミ

箔でふたをしてオープンで一晩乾燥させる。融剤は、同じ会社のもので製造ロットが違えば、X線強度が変わることが指摘されている (後藤・巽, 1991)。そこで、キシダ化学 (株) の蛍光X線分析用試薬の同じ製造ロット番号のものを用意した。また、秤量は0.1mgまで表示できる電子天秤 (ザルトリウス社製電子ウルトラマイクロ天びんS4) を用いた。

秤量を行う前に、作業場所を清掃しておく。オープンから取り出した試料はデシケーターの中で放冷させた後、 $0.5000 \pm 0.0001\text{g}$ の範囲で秤量し、融剤も放冷後、 $5.0000 \pm 0.0010\text{g}$ の範囲で秤量する。秤量に用いるスパチュラは、アセトンで拭いた後、必ず空拭きを行う。次に、秤量した試料と融剤を一つの薬包紙に入れ、薬包紙を折り曲げるようにして混合させる。この混合は、試料、融剤を飛散させないよう丁寧に行う。飛散させた場合は秤量からやり直す。

試料と融剤の混合物は合金 (Pt 95%, Au 5%) のルツボにいれ、ガラスビードサンプラーにセットしガラスビードを作る。ガラスビードは、ルツボと密着していた面が分析面となるので、素手で触れないようにする。一つのルツボが使用可能なうちは同じルツボを用い、作成したビードにはルツボ毎に通し番号を付ける。ルツボの底が傷んできたら、必要に応じて専用の研磨機で磨くが、底がたわんできれいな分析面が得られなくなったら新しいルツボと交換する。溶融後、ビードに溶け残りや大きな穴 (気泡) がないことを確認し、分析面の反対の面に試料名とビード番号 (通し番号) を記入したシールをはり、チャック付きの小さなビニール袋に入れ、デシケーター中に保存しておく。このビニール袋にも試料名、ビード番号とともにビード作製日、溶融プログラム番号を記しておく。

ビードを取り出したルツボは、アセトンで拭き、空拭きをした後、ガラスが残っていないことを確かめ、次の試料を入れる。一日の作業後、ルツボは希塩酸中に浸しておく。

ルツボからはがれないビードがあった場合は、剥離剤を入れて再度溶融し、できるだけルツボから取り除く。それでもとれないガラス塊があれば、融剤のみを約5gルツボに入れ、ビードサンプラーで再度溶融する。さらにルツボに残るガラス塊は、底面に生じた傷などに付着している可能性が高い。その場合はルツボを希塩酸に一晩つけて残ったガラス塊を取り除く。急ぐ場合は希塩酸とともにピーカーに入れてホットプレート上で沸騰させないように加熱する。きれいにガラス塊を取り除いたら、日本サーモニクス社製の研磨機のヘッドに径1mmのダイヤモンドペーストをつけて、ルツボの底面を研磨する。研磨は無理に平面を作ろうとせず、底面に付いた傷を取り除くように、平滑にすればよい。研磨後ルツボは再び希塩酸につけて洗っておく。

ビードサンプラーの溶融条件の設定

ガラスビードの作製には、日本フィリップス社製 "T HG-5" を用いた。これは、温度、回転、振動のそれぞれの動作時間を設定した溶融プログラムを9種類まで記憶させておくことができる。ただし、この温度はルツボの底約3mm下に設置した熱電対で測ったもので、溶融中の試料の温度ではない。最高温度、溶融時間などの異なる4つの溶融プログラムを設定し (プログラム1, 7, 8, 9; Table 4), 溶融実験を行った。

最初に、メルトの粘性を下げ、脱ガスを容易にし、

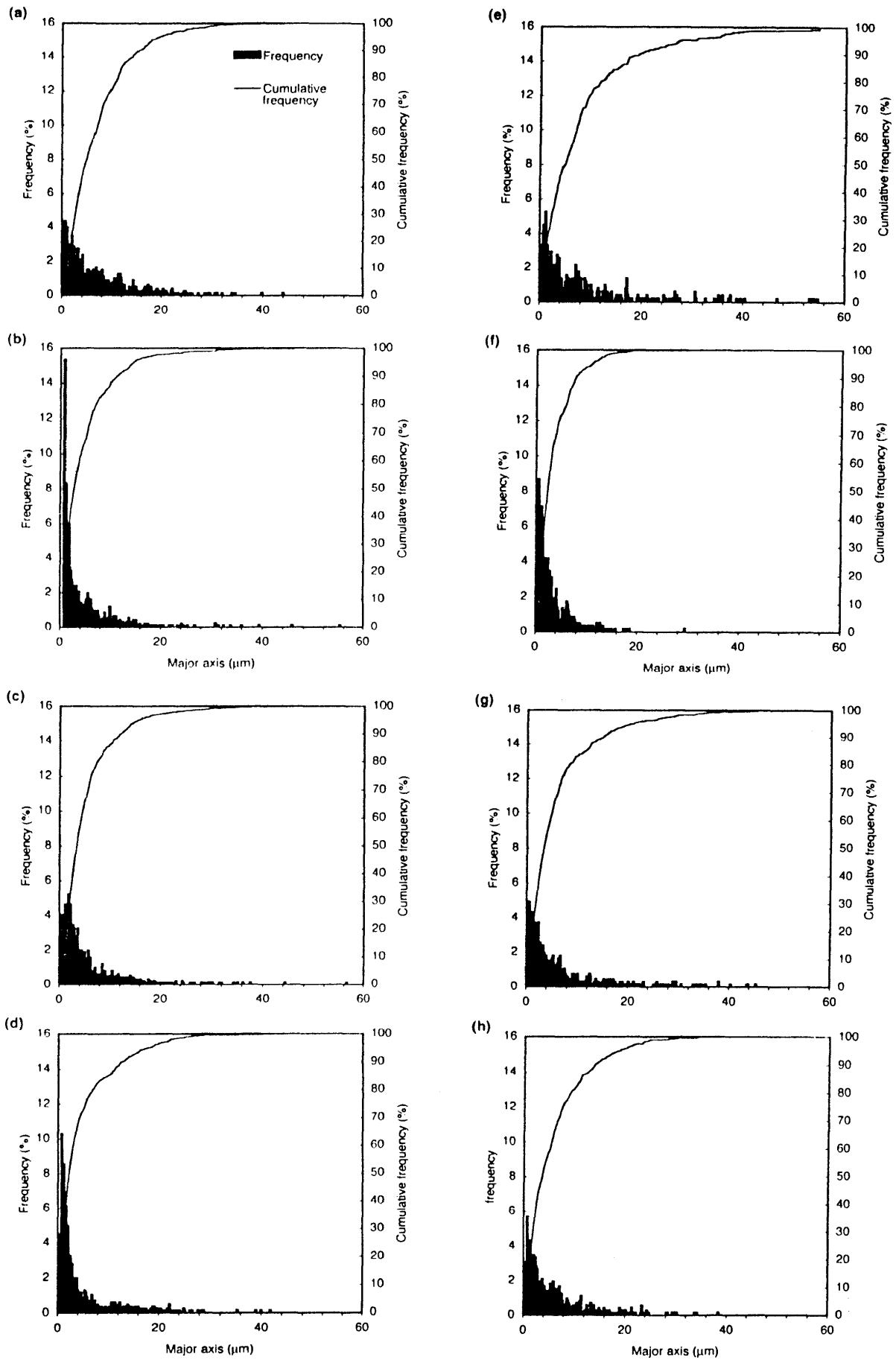


Fig. 2 Grain size distributions of rock samples ground by the planetary ball mill Fritsch P-5. (a)-(h) correspond to the run I.D. of Table 3.

Table 3 Grinding conditions and average grain size and dispersion of ground samples.

Run I.D.	a	b	c	d	e	f	g	h
Sample	granodiorite	granodiorite	granodiorite	granodiorite	granodiorite	granodiorite	andesite	andesite
Weight (g)	20	20	20	20	25	25	20	20
Rotation speed (rpm)	200	200	300	300	300	300	300	300
Grinding time (min.)	40	50	10	20	10	20	30	60
Average size of grain (μm)	7.12	4.93	5.41	4.79	8.41	3.65	6.23	5.91
Dispersion	40.9	31.5	32.4	34.0	121.9	11.7	69.2	34.8

冷却後の剥離性を高めるために、臭化リチウム水溶液 (0.3 g/ml) を加え、実験を行った。その結果、超塩基性岩からデイサイトまでの広い組成範囲に渡って、臭化リチウム水溶液 0.22g にプログラム 1 で良好なビードを作製することができた。また、流紋岩はプログラム 7 で臭化リチウム水溶液 0.30g を要した。

多量の臭化リチウム水溶液を使用すると、ビード中に残留する臭素の $L\alpha$ 線が $Al K\alpha$ 線にオーバーラップする問題が生じる。そこで臭化リチウムを添加せずにビードを作製する実験を行った。先に行った実験で地質調査所の標準試料の中では JR-1~3 が最も熔融しにくかったので、この 3 試料について最高温度を 560°C から 700°C まで変えて (プログラム 1, 7, 9) 熔融実験を行った。その結果、プログラム 1 では一度で熔融することができなかった。再度プログラム 1 を実行したところ、熔融することができた。プログラム 1, 7, 9 によって作成したビードの元素濃度と後述するビード補正を施した X 線強度を比較すると、温度が最も高いプログラム 9 は Si の X 線強度が高く、K が低くなっている。プログラム 7 とプログラム 1 を 2 回実行して作成したビードの方はほとんど変わらず、プログラム 8 で作成した他の標準試料のトレンドに近いところにプロットされている (Fig. 3)。これは、プログラム 9 では高温で長時間熔融したため、融剤や K が蒸発した可能性が考えられる。従って、試料は高温で熔融するよりも、できるだけ低温で短時間で熔融し、一度で熔融できないときは同じプログラムを繰り返し行なう方がよいと考えられる。そこで、プログラム 1 よりも時間を短くしたプログラム 8 を用意し、その他の標準試料はプログラム 8 で熔融した。しかし、長石を多量に含む試料は剥離剤の添加なしでは、ルツボからはがれず、また、他の標準試料の検量線から大きくはずれ、とくに Si $K\alpha$ の強度が純粋な SiO_2 試薬のビードの 2 倍近い強度に達することがあることが判明した。これは、長石のような重合度の高いテクト珪酸塩鉱物では完全に熔融したように見えても、ガラス中に元の結晶に近い構造を残しているためと思われる。このような場合には最高温度を 600°C にまで上げて (プログラム 10) 剥離剤を添加することによって解消した。

以上のことから、通常の試料は剥離剤を添加せずにプログラム 8 で熔融し、1 回目に熔融できなかった場合は、もう一度プログラム 8 を繰り返すことにした。また、特にシリカもしくは長石に富む試料は、より高温のプログラム 10 で剥離剤を用いて熔融することにした。

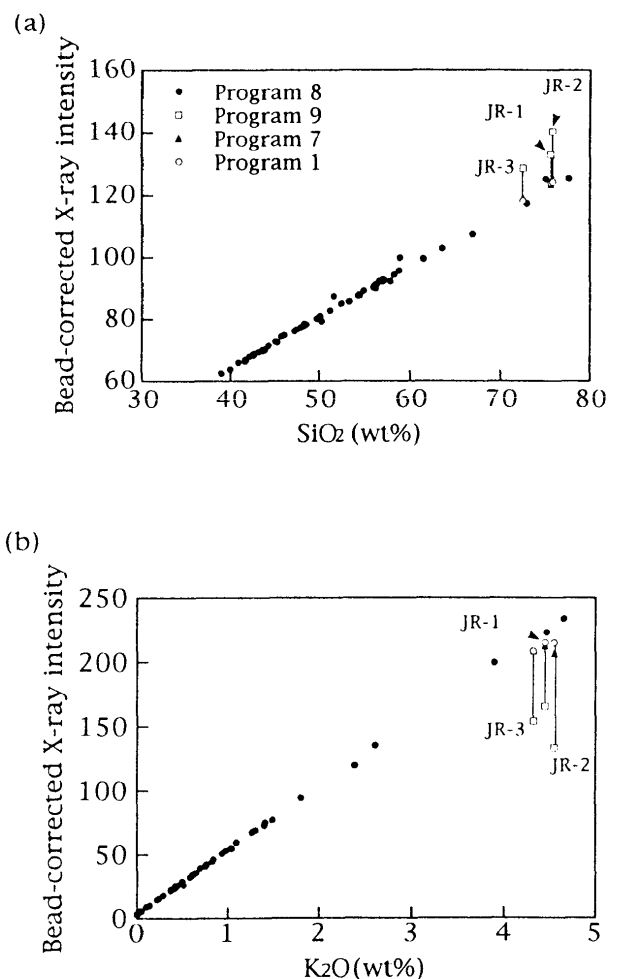


Fig. 3 Corrected X-ray intensities of the standard glass beads made by four melting programs (Table 4). The X-ray intensities were normalised by those of ST-9 beads according to the procedure described in the text.

蛍光 X 線分析法

分析線と XRF の測定条件の決定

本研究には静岡大学理学部地球科学教室のフィリップス PW2400 型蛍光 X 線分析装置を用いた。本機はエンドウィンドウ型 Rh 管球を備え、管球の出力を 3kW に保ったまま加速電圧 24-60kV、管電流 125-50mA の範

Table 4 Four melting programs of the glass-bead machine. (a) Program 1 with the maximum temperature of 570°C, (b) Program 7 with the maximum temperature of 660°C, (c) Program 8 with the maximum temperature of 560°C and (d) Program 9 with the maximum temperature of 700°C.

(a)

Program 1	STEP 1	STEP 2	STEP 3	STEP 4	STEP 5	STEP 6	STEP 7	STEP 8	STEP 9
Temperature (°C)	500	500	570	570	570	570	570	300	0
Time (sec)	60	60	120	150	150	150	90	30	1
Rotation time start		30	0	0	0	0	0	0	
duration (sec)		30	120	150	150	150	90	30	
Tilting time start				30	10	10	30		
duration (sec)				120	140	140	60		

(b)

Program 7	STEP 1	STEP 2	STEP 3	STEP 4	STEP 5	STEP 6	STEP 7	STEP 8	STEP 9
Temperature (°C)	500	500	660	660	660	660	660	300	0
Time (sec)	60	60	120	150	150	150	180	30	1
Rotation time start		30	0	0	0	0	0	0	
duration (sec)		30	120	150	150	150	180	30	
Tilting time start				30	15	15	15		
duration (sec)				120	135	135	165		

(c)

Program 8	STEP 1	STEP 2	STEP 3	STEP 4	STEP 5	STEP 6	STEP 7
Temperature (°C)	500	500	560	560	560	300	0
Time (sec)	60	60	60	90	210	30	1
Rotation time start		30	0	0	0	0	
duration (sec)		30	60	90	210	30	
Tilting time start				30	60		
duration (sec)				30	180		

(d)

Program 9	STEP 1	STEP 2	STEP 3	STEP 4	STEP 5	STEP 6	STEP 7	STEP 8	STEP 9
Temperature (°C)	500	500	700	700	700	700	700	300	0
Time (sec)	60	60	120	150	150	150	85	30	1
Rotation time start			0	0	0	0	15	0	
duration (sec)			120	150	150	150	70	30	
Tilting time start				30	15	15	25		
duration (sec)				120	135	135	60		

(e)

Program 10	STEP 1	STEP 2	STEP 3	STEP 4	STEP 5	STEP 8	STEP 9
Temperature (°C)	500	500	600	600	600	300	0
Time (sec)	60	60	60	150	150	30	1
Rotation time start			0	0	0	0	
duration (sec)			60	150	150	30	
Tilting time start				30	15		
duration (sec)				120	135		

Table 5 Analytical conditions of major elements. Count errors are those at concentrations listed on the left.

Element	Line	Voltage (kV)	Electric current (mA)	Counting time (s)	Collimator (μm)	Spectrum crystal	2 θ angle ($^\circ$)	Detector	Count errors ($\pm 2s$) at low concentrations as an oxide (wt%)
Si	K α	30	100	30	300	PE	109.05	FL	0.5 ± 0.01
Ti	K α	30	100	40	300	LiF200	86.14	DU	0.05 ± 0.001
Al	K α	30	100	30	300	PE	144.86	FL	0.36 ± 0.0072
Fe	K α	30	100	10	150	LiF200	57.44	DU	0.5 ± 0.01
Mn	K α	30	100	10	300	LiF200	62.88	DU	0.02 ± 0.001
Mg	K α	30	100	30	300	PX1	23.35	FL	0.5 ± 0.01
Ca	K α	30	100	40	300	LiF200	113.14	FL	0.5 ± 0.02
Na	K α	30	100	100	700	PX1	28.22	FL	0.2 ± 0.004
K	K α	30	100	40	300	LiF200	136.7	FL	0.05 ± 0.001
P	K α	30	100	100	700	Ge	140.93	FL	0.05 ± 0.0013

囲で選ぶことができる。一般にどの元素についても分析に利用できる分析線はいくつか存在するが、それぞれのピーク周辺をスキャンし、検出限界がより低く（最もピーク強度の自乗/バックグラウンド強度比が高く）、妨害線が存在しないものを分析線として選んだ。Rh管球を使用した場合、NaK α からKK α までの励起電圧が低い元素の分析線の最大強度を与える加速電圧は24kVであるが、TiK α ～FeK α と励起電圧が高くなるにつれて最適加速電圧は40～75kVと上昇する。しかし、元素毎に加速電圧を変えることによる管球への負荷と、電圧・電流の安定性を考慮して全ての主要元素を30kVで測定することにした。この電圧・電流値でも40秒の計測でTiO₂含有量0.05 wt%のガラスビードのX線強度の2 σ (カウント誤差)は0.001 wt%以下である。また、MnOでも含有量0.02 wt%でカウント誤差0.001 wt%である。Table 5にそれぞれの分析線の測定条件を示した。多くの火成岩では主要元素のピーク位置におけるgross強度はバックグラウンドに比べて十分高く、バックグラウンド強度をgross強度から差し引いたネット強度は、gross強度とほとんど変わらない。そこで測定を簡略化し、測定時間を短縮するためピーク位置でのみ測定した。

補正法

分析値には装置の一次X線強度の変動、ビードと管球の間の距離の変化、真空度など、装置自体に起因する補正困難な誤差の他に、秤量の個人差やルツボの底面の劣化等によるビードの状態の差異、XRFの機器の状態の短期的変動および長期的変動に起因する誤差が含まれている。これらは以下に述べるビード補正、ドリフト補正、モニター補正によって補正可能である。

モニター補正

これは、検量線を求めた日と、未知試料の測定日における試料のX線強度の変化の補正である。

測定に取りかかる前に各分析線のピーク位置を校正(角度校正)する必要があるが、角度校正、モニター補正ともに化学薬品を調査して作成した合成試料を用いた。合成に用いた試薬、混合量をTable 6に示す。試薬をオープン(110 $^\circ\text{C}$)で一晩乾燥後、秤量し、メノウ乳鉢に入れる。これにアセトンを混合試料がサラリ状になるまで入れ、よく混合する。アセトンが蒸発したらもう一度アセトンを加え混合する。次にアセ

トンが蒸発したら、完全に乾燥させるため、アセトンで拭いたアルミ箔を乳鉢にかぶせオープンに数時間入れた後、合成試料をガラス瓶に入れデシケーター中に保存しておく。このようにして調査したモニター補正用試料を、先に述べた要領でガラスビードにした。

モニター補正は標準試料を測定する時に補正用のビードの測定を行い、同じ検量線を用いて定量分析をする際に再び補正用のビードを測定することによって行う。

モニター補正にはMON-1～5までのビードを用いた。補正は初回のモニター補正用ビードのX線強度と、各測定時の強度が同じになるように行う。フィリップスのオンライン補正では検量線の傾きと切片を補正しているが、本研究では未知試料のX線強度を、標準試料測定時に相当するX線強度になるように補正している。モニター補正用ビードのある分析線の最初の測定値をX₀、今回の測定値をXとしたとき、

$$X_0 = a \cdot X + b$$

となるようなa, bを全てのモニター補正用ビードのデータを使って求める。次に、全ての未知試料のX線強度をXに代入して、初期値X₀を推定し、補正值とする。

ドリフト補正

これは、試料を測定している間のX線強度の変動の補正で、測定試料のビードを数個～20個測定する毎に、同じドリフト補正用ビードを繰り返し測定し、その強度が最初の測定値と等しくなるように補正する。ドリフト補正にはモニター補正用ビードのMON-5を用い、標準試料、未知試料どちらの測定時にも行う。

ドリフト補正用ビードは、モニター補正に続いて、最初に測定する。その後、およそ10個の測定試料のビードを測る毎に測定し、最後にも必ず測定する。MON-5のX線強度が全ての元素について100になるようにMON-5の間に測定した他のビードのX線強度を規格化する。この時MON-5のX線強度は、時間とともに直線的に変化したものと仮定する。MON-5の1番目と2番目のX線強度をそれぞれX_{DR1}, X_{DR2}とし、その間のビードのX線強度をX_{SP1}, X_{SP2}, ……X_{SPn}とすると、i番目のビードのX線強度X_{SPi}の補正後の強度X_{SPi'}は、

$$X_{SPi}' = 100 \cdot X_{SPi} / \{ (X_{DR2} - X_{DR1}) / (n+1) \} \cdot i + X_{DR1}$$

Table 6 (a) Chemical compounds used to compose monitor samples (MON-1~5). MON-2 was used to compose MON-5. (b) Chemical compositions of the monitor samples and bead-correction samples, R05 and ST-9.

(a)

Chemical Regents & MON-2	Amounts of chemical reagents and MON-2 (g)					Purity	Manufacturer
	MON-1	MON-2	MON-3	MON-4	MON-5		
SiO ₂	6.6000	9.5680	8.5037	16.8000	0	99.900	和光純薬工業 (株)
TiO ₂	0	0.8108	0.0854	0	0	99.900	和光純薬工業 (株)
α-Al ₂ O ₃	0	0.3249	4.4397	3.2000	0.7926	99.999	高純度化学研究所 (株)
α-Fe ₂ O ₃	4.0000	0	0.1708	0	0.7926	99.990	高純度化学研究所 (株)
MnO ₂	0	0.1850	0.0195	0	0	99.990	高純度化学研究所 (株)
MgO	9.4000	1.6217	0.1708	0	0	99.990	高純度化学研究所 (株)
CaCO ₃	0	0.2894	6.0954	0	1.4147	99.990	高純度化学研究所 (株)
Na ₂ CO ₃	0	3.0506	0.2920	0	0	99.980	旭硝子 (株)
K ₂ CO ₃	0	3.7521	0.1809	0	0	99.900	和光純薬工業 (株)
K ₂ HPO ₄	0	0.3980	0.0419	0	0		小宗化学薬品 (株)
MON-2					7.0000		
Total (g)	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	10.0000		

(b)

Elements	Monitor samples (wt%)					Bead samples (wt%)	
	MON-1	MON-2	MON-3	MON-4	MON-5	R05	ST-9
SiO ₂	33.00	59.00	49.80	84.00	41.30	49.68	61.70
TiO ₂	0.00	5.00	0.50	0.00	3.50	0.51	0.76
Al ₂ O ₃	0.00	2.00	26.00	16.00	11.40	14.30	16.74
Fe ₂ O ₃	20.00	0.00	1.00	0.00	10.00	9.09	6.19
MnO	0.00	1.00	0.10	0.00	0.70	0.16	0.11
MgO	47.00	10.00	1.00	0.00	7.00	12.25	2.66
CaO	0.00	1.00	20.00	0.00	10.70	11.03	5.59
Na ₂ O	0.00	11.00	1.00	0.00	7.70	1.49	3.55
K ₂ O	0.00	10.00	0.50	0.00	7.00	0.27	1.95
P ₂ O ₅	0.00	1.00	0.10	0.00	0.70	0.08	0.19
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	98.86	99.44

で与えられる。以下、2番目以降のMON-5に挟まれるビードのX線強度も同様に補正する。

ビード補正

これは、ビード作成時の秤量の個人差、ルツボの底面状態の劣化によるX線強度の変化に起因する誤差である。これらの誤差を後藤・巽 (1991) にならい、ビード補正用試料を用いて補正する。ビード補正はドリフト補正同様、標準試料、未知試料どちらの測定時にも行う。

ビード補正用試料として、ハヶ岳前^{まへ}蓼科山溶岩 (ST-9) と霊山のカンラン石玄武岩 (R05) を用意した。それぞれの化学組成を Table 6 に示す。前者は普通輝石シソ輝石角閃石安山岩 (河内, 1974) で、全ての主要元素を適量含んでいる。これまでに作成した十数個のビードのX線強度の変動が小さいことから、得られた粉末試料は均質であると考えられる。一方、R05は作成したビードのX線強度の変動が大きいことから、粉末試料は不均質であると考えられるため、補正には用いないことにした。

ビード補正の準備はビードを作製する段階から行う。まずビード補正用試料 (ST-9) を最初に秤量し、ビードを作成する。2個目から測定試料のビードの作成にか

かるが、その後も10~20個毎にST-9のビードを作成する。この間にルツボの底面が荒れて作成したビードがうまくはがれなかったり、底面に生じた傷から気泡が発生するようであれば、ビードの作成を中止し、前述のようにルツボの底面を専用の研磨機で磨く。磨き終わったルツボでのビード作成は、最初と同様にST-9から始める。全ての測定試料のビードを作り終わったら、最後にまたST-9のビードを作成する。

ビード補正は、ドリフト補正と同様に行う。即ち、ST-9のX線強度が全ての元素について100になるようにST-9の間に測定したビードのX線強度を規格化する。この時ドリフト補正用のビードのデータは除いておく。ST-9の1番目と2番目のX線強度をそれぞれX_{BD1}, X_{BD2}とし、その間のビードのX線強度をX_{SP1}, X_{SP2}, ... X_{SPn}とすると、i番目のビードのX線強度X_{spi}の補正後の強度X_{spi'}は、

$$X_{spi}' = 100 \cdot X_{spi} / \{ (X_{BD2} - X_{BD1}) / (n+1) \} \cdot i + X_{BD1}$$

で与えられる。以下、2番目以降のST-9に挟まれるビードのX線強度も同様に補正する。

Table 7 Repeated analyses of a single bead (OM3-162SF).

Measuring order	Si (kcps)	Ti (kcps)	Al (kcps)	Fe (kcps)	Mn (kcps)	Mg (kcps)	Ca (kcps)	Na (kcps)	K (kcps)	P (kcps)
1	29.606	3.134	9.029	122.299	1.275	4.620	49.192	1.156	4.803	0.407
2	29.675	3.147	9.035	122.593	1.280	4.657	49.242	1.167	4.783	0.407
3	29.804	3.164	9.020	122.584	1.284	4.641	49.399	1.161	4.808	0.405
4	29.787	3.154	9.019	122.699	1.283	4.669	49.370	1.164	4.819	0.404
5	29.852	3.148	8.981	122.753	1.283	4.666	49.428	1.171	4.799	0.407
6	29.814	3.147	9.017	122.597	1.283	4.653	49.376	1.178	4.803	0.406
7	29.732	3.159	9.019	122.513	1.278	4.614	49.372	1.186	4.808	0.408
8	29.737	3.156	9.004	122.347	1.277	4.638	49.289	1.168	4.804	0.405
9	29.682	3.145	9.004	122.406	1.281	4.633	49.298	1.167	4.787	0.406
10	29.797	3.138	9.011	122.579	1.276	4.639	49.361	1.171	4.788	0.406
11	29.747	3.163	8.990	122.572	1.279	4.650	49.442	1.178	4.804	0.410
12	29.747	3.147	9.015	122.635	1.284	4.654	49.385	1.160	4.799	0.412
13	29.624	3.152	9.018	122.450	1.282	4.633	49.327	1.162	4.786	0.411
14	29.687	3.161	9.017	122.528	1.282	4.632	49.344	1.157	4.783	0.410
15	29.738	3.161	9.025	122.491	1.285	4.631	49.385	1.168	4.792	0.407
16	29.678	3.144	9.024	122.595	1.283	4.638	49.413	1.178	4.809	0.409
17	29.837	3.150	9.021	122.690	1.284	4.649	49.449	1.173	4.805	0.411
18	29.835	3.163	9.001	122.833	1.284	4.652	49.466	1.173	4.798	0.409
19	29.798	3.146	9.016	122.681	1.290	4.651	49.410	1.171	4.808	0.410
20	29.689	3.165	9.026	122.491	1.287	4.634	49.289	1.147	4.787	0.410
21	29.679	3.153	9.025	122.473	1.278	4.610	49.359	1.152	4.781	0.408
22	29.733	3.150	9.025	122.365	1.279	4.635	49.378	1.155	4.791	0.407
23	29.773	3.149	9.032	122.476	1.281	4.628	49.342	1.141	4.779	0.407
24	29.733	3.145	9.033	122.679	1.279	4.646	49.397	1.157	4.775	0.405
25	29.763	3.158	9.030	122.430	1.276	4.606	49.317	1.148	4.795	0.402
26	29.807	3.157	9.013	122.623	1.286	4.632	49.316	1.141	4.779	0.403
27	29.697	3.149	9.041	122.553	1.287	4.608	49.278	1.152	4.794	0.402
28	29.726	3.143	9.025	122.357	1.281	4.617	49.348	1.151	4.775	0.406
29	29.763	3.155	9.014	122.770	1.279	4.635	49.431	1.151	4.780	0.402
30	29.772	3.148	9.027	122.570	1.284	4.647	49.401	1.147	4.790	0.408
Avr.*	29.744	3.152	9.018	122.554	1.282	4.637	49.360	1.162	4.794	0.407
Std.**	0.061	0.008	0.013	0.130	0.004	0.016	0.062	0.012	0.012	0.003
Std./Avr.	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.003	0.001	0.010	0.002	0.007

* Avr.: Average **Std.: Standard deviation

ビード補正とドリフト補正の評価

まず、測定装置自体の安定性を見るために、同一ビード (OM3-162SF) を繰り返し 30 回測定したときの各元素の平均値、標準偏差、相対誤差 ($100 \times \text{標準偏差} / \text{平均値}$) を Table 7 に示す。Na と P を除くと相対誤差は概ね $\pm 0.4\%$ 以下である。Na, P では相対誤差は 1.0% と 0.66% とやや大きい。

次に、標準試料のビード作成時に作成したビード補正用試料 (R05) の 8 つのビード (B-1~B-8) を用いて、ドリフト補正の効果を検討する。各ビードの測定の間には 10 ないし 20 個の標準試料の測定を行っている。Table 8 はドリフト補正しない場合の X 線強度と補正後の値、それぞれの平均値と標準偏差、標準偏差を平均値で割った値 (相対誤差) を示している。両者を比較すると、どちらも K と P 以外は相対誤差が 0.6% 以内

に収まっており、両者の差はほとんど認められない。この値は同一のビード (OM3-162SF) を連続測定したときの X 線強度の変動の相対誤差と同じオーダーであり、Mn, Mg, P についてはほぼ同じ大きさである。また、未補正値の標準偏差は平均値のカウント誤差よりもかなり小さい。従って、装置の安定性は十分高く、ドリフト補正を行う必要はないと考えられる。

次に同一試料の X 線強度について、ビード補正の効果を検討する。ビード補正は ST-9 のビードで行うわけであるが、過去 1 年間に作成した 600 個のビードの中から同じ日に作成したビード補正用の ST-9 のビードを 3 つ一組で選び出し、2 番目に作成した ST-9 ビードを前後の ST-9 ビードで補正した値と未補正値を比較した (Table 9)。

Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca では補正値の方が未補正

Table 8 Comparison of drift-corrected and uncorrected X-ray intensities of 8 R05 beads.

Bead I.D.	Uncorr. Si	Corr. Si	Uncorr. Ti	Corr. Ti	Uncorr. Al	Corr. Al	Uncorr. Fe	Corr. Fe	Uncorr. Mn	Corr. Mn	Uncorr. Mg	Corr. Mg	Uncorr. Ca	Corr. Ca	Uncorr. Na	Corr. Na	Uncorr. K	Corr. K	Uncorr. P	Corr. P
B-1	41.951	185.260	5.630	29.640	10.270	174.798	44.542	77.919	4.330	32.312	2.547	48.304	31.161	63.242	2.381	60.607	11.118	20.258	0.685	32.634
B-2	41.741	184.760	5.601	29.572	10.269	174.158	44.635	77.961	4.350	32.433	2.527	47.819	31.045	63.038	2.367	60.246	11.100	20.198	0.682	32.533
B-3	42.082	186.228	5.638	29.761	10.313	174.892	44.612	77.930	4.339	32.356	2.570	48.648	31.329	63.615	2.379	60.527	10.934	19.899	0.698	33.284
B-4	41.991	185.634	5.619	29.613	10.288	174.674	44.571	77.927	4.325	32.288	2.559	48.622	31.293	63.577	2.372	60.381	11.148	20.321	0.694	33.163
B-5	42.391	187.432	5.666	29.862	10.374	176.186	45.092	78.837	4.350	32.479	2.555	48.553	31.486	63.975	2.346	59.694	10.693	19.494	0.695	33.212
B-6	41.769	184.637	5.603	29.570	10.224	173.909	44.201	77.325	4.313	32.143	2.552	48.397	31.044	63.071	2.379	60.749	10.990	20.015	0.684	32.712
B-7	41.840	184.939	5.681	29.973	10.282	174.815	44.550	77.916	4.340	32.344	2.544	48.234	31.101	63.185	2.381	60.793	11.062	20.147	0.689	32.926
B-8	41.946	185.238	5.629	29.605	10.285	175.276	44.656	78.054	4.372	32.723	2.547	48.350	31.226	63.412	2.370	60.437	11.125	20.261	0.692	32.983
Avr.*	41.962	185.516	5.633	29.700	10.288	174.838	44.607	77.983	4.340	32.385	2.550	48.366	31.211	63.389	2.372	60.429	11.021	20.074	0.690	32.931
Std.**	0.195	0.867	0.026	0.141	0.040	0.649	0.227	0.384	0.017	0.159	0.012	0.251	0.144	0.300	0.011	0.326	0.142	0.255	0.005	0.263
Std./Avr.	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.013	0.013	0.008	0.008
1σ***	1.122	0.475	0.075	0.474	0.556	0.667	0.668	0.208	0.208	0.277	0.277	0.487	1.117	0.487	0.487	0.487	0.664	0.664	0.263	0.263

* Avr.: Average **Std.: Standard deviation ***1σ of average gross count derived from count statistics

Table 9 Comparison of bead-corrected and uncorrected X-ray intensities of 10 ST-9 beads. Bead number is a serial number of the beads fused in the same Pt crucible.

Bead no.*	Uncorr. Si	Corr. Si	Uncorr. Ti	Corr. Ti	Uncorr. Al	Corr. Al	Uncorr. Fe	Corr. Fe	Uncorr. Mn	Corr. Mn	Uncorr. Mg	Corr. Mg	Uncorr. Ca	Corr. Ca	Uncorr. Na	Corr. Na	Uncorr. K	Corr. K	Uncorr. P	Corr. P
238	41.492	99.486	5.557	99.530	10.023	99.254	44.262	99.507	4.374	100.944	2.545	100.498	31.330	100.989	2.170	99.582	11.109	99.964	0.681	99.198
272	41.703	99.865	5.588	99.783	10.138	100.105	44.428	99.778	4.301	99.435	2.524	99.562	30.992	99.927	2.163	99.422	11.038	99.255	0.681	99.472
318	41.255	99.466	5.567	99.416	9.938	99.569	44.280	99.391	4.379	100.051	2.531	99.765	31.428	99.586	2.193	94.311	10.995	99.758	0.683	99.114
358	41.646	99.813	5.599	100.225	10.130	99.688	44.322	99.851	4.371	99.997	2.523	99.573	31.140	100.067	2.293	104.058	10.966	100.200	0.683	99.181
398	41.607	100.009	5.592	100.190	10.120	100.114	44.247	99.874	4.316	98.382	2.519	99.519	31.135	99.818	2.189	100.326	10.973	99.656	0.681	98.988
434	41.416	99.410	5.694	101.745	9.906	98.466	44.508	99.924	4.350	100.427	2.521	100.923	31.085	100.368	2.162	98.651	11.085	99.763	0.688	100.592
466	41.895	100.288	5.636	100.053	10.132	100.146	44.818	100.468	4.357	100.706	2.502	100.450	30.972	100.473	2.135	98.168	10.858	98.418	0.686	100.344
498	41.668	100.036	5.622	99.789	10.103	100.154	44.607	99.995	4.346	100.653	2.481	99.397	30.786	99.909	2.138	99.867	10.979	99.794	0.689	100.379
530	41.722	100.121	5.628	99.863	10.094	99.869	44.542	99.681	4.345	100.667	2.482	99.670	30.779	99.768	2.465	115.798	11.126	102.773	0.688	99.929
576	41.577	99.749	5.608	99.644	10.049	99.378	44.492	99.679	4.273	98.420	2.491	100.264	30.766	99.486	2.144	99.059	10.985	100.528	0.684	99.789
Avr.**	41.598	99.824	5.609	100.024	10.063	99.674	44.448	99.815	4.341	99.968	2.512	99.962	31.041	100.039	2.205	100.924	11.011	100.011	0.684	99.699
Std.***	0.169	0.293	0.037	0.627	0.079	0.510	0.174	0.281	0.033	0.887	0.021	0.499	0.217	0.432	0.097	5.446	0.076	1.065	0.003	0.562
Std./Avr.	0.004	0.003	0.007	0.006	0.008	0.005	0.004	0.003	0.008	0.009	0.008	0.005	0.007	0.004	0.044	0.054	0.007	0.011	0.004	0.006
1σ****	1.117	0.474	0.474	0.549	0.549	0.667	0.667	0.208	0.208	0.275	0.275	0.470	1.114	0.470	0.470	0.470	0.664	0.664	0.262	0.262

* Bead no.: Bead number ** Avr.: Average ***Std.: Standard deviation ****1σ of average gross count derived from count statistics

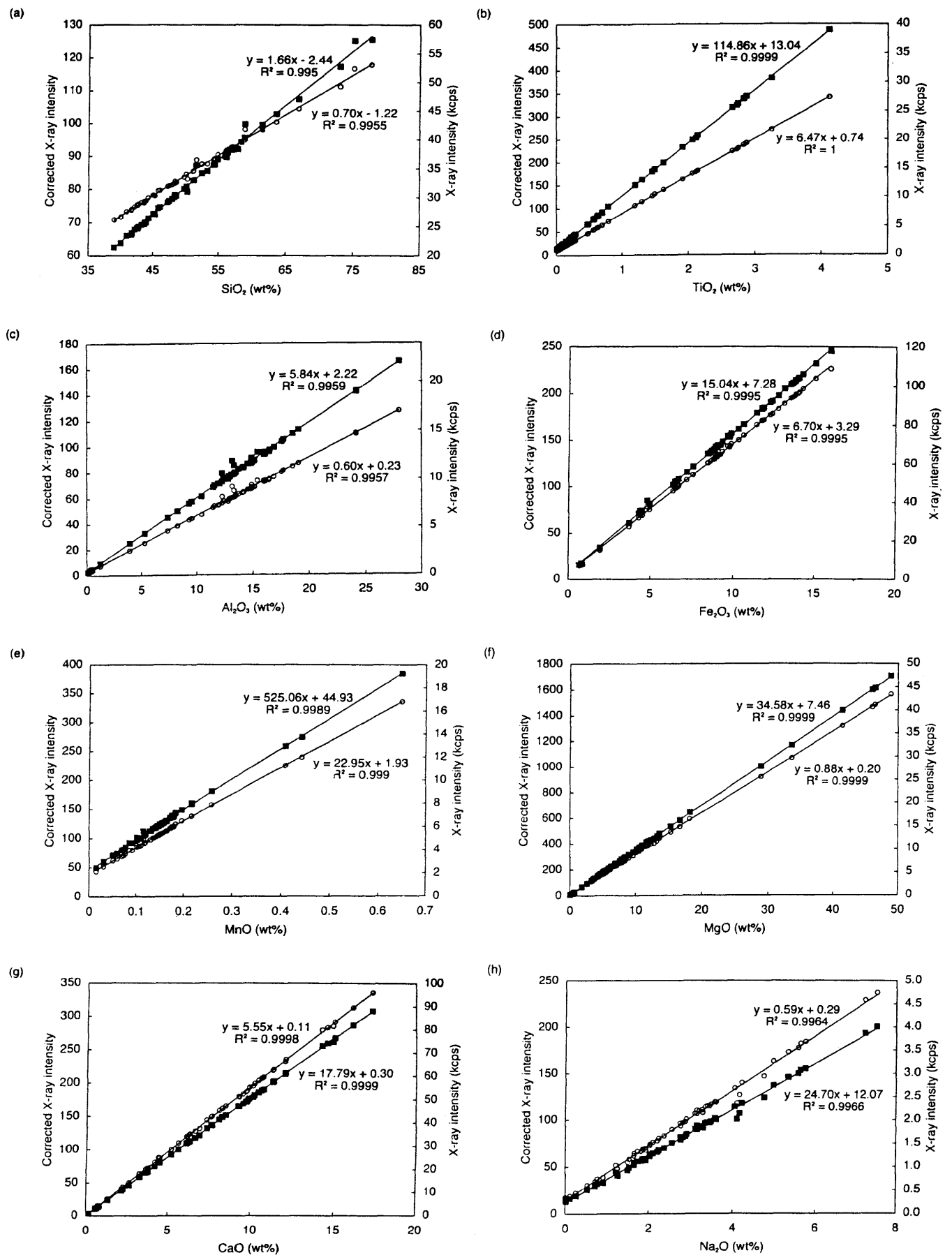


Fig. 4 a-h Uncorrected (open circles) and bead-corrected (solid squares) X-ray intensities of the standard beads.

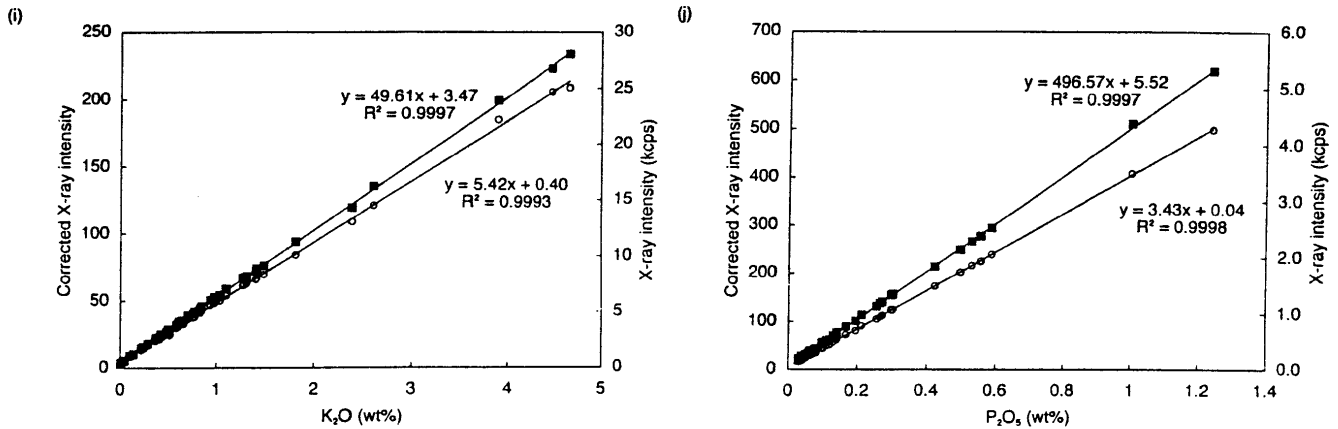


Fig. 4 i-j Uncorrected (open circles) and bead-corrected (solid squares) X-ray intensities of the standard beads.

値に比べて標準偏差/平均X線強度がわずかに小さくなっているが、Mn, Na, K, Pでは逆転している。とくにMgの相対誤差の未補正值は大きなビード番号ほど小さくなる傾向があるが、補正後には見られなくなっている (Table 9)。これがルツボの底面の劣化によるものであれば、同じ長波長の分析線であるNaにも影響がでるものと考えられるが (MÜLLER, 1972)、特に系統的な変化は認められない。また、未補正值の標準偏差はカウント誤差の数分の1から1桁以上小さく、補正の有無にかかわらず両者の検量線の直線性にはほとんど違いはない (Fig. 4)。これはビードを数十個作成する毎にルツボ底面を研磨したことによって、分析面の平滑さが保持されたためと思われる。従って、定期的なルツボ底面の研磨をすることで、ビード補正は省略できると考えられる。ただし、今回は同一のルツボで作成したガラスビードの分析データのみの比較となったので、標準試料ビードの作成時と異なったルツボで未知試料ビードを作成した場合について、ビード補正の有効性について検討する必要がある。従って、今後十分な比較データが得られるまで、当面ビード補正を行うことにした。

検量線

本報で用いた58個の標準試料の組成を Table 10 に示す。日本地質調査所の岩石標準試料だけでは組成範囲が限られるため、多数の湿式の分析値のある岩石試料を独自に用意してXRFで分析した。しかし、Al, Fe, Mn, Pで分析機関毎の系統的な違いが見られたため、全ての試料を京都大学総合人間学部の巽研究室で分析し、これを採用した。分析試料はあらかじめ1000℃で12時間加熱処理してから秤量した。マトリックス補正はしていないが、試料全体のトレンドから著しく外れているJR-1, 2, 3およびLa33PWを除いた標準試料の全組成範囲にわたって一次直線で回帰することができる (Fig. 4)。従って、後藤・巽 (1991) に示されたように1:10希釈のガラスビードの分析ではマトリックス補正の必要はないことがわかる。

定量結果

未知試料の定量は、モニター補正・ビード補正を行った後のX線強度を上述の検量線に代入することで得られる。東京大学地震研究所の理学電機3080E3型XRF

によって分析した小笠原諸島母島のカルクアルカリ安山岩～デイサイトとニュージーランドのオークランド火山群のアルカリ玄武岩類 (佐野, 1991MS; 山本, 1991MS) のうち合計36個を本教室のXRFによって分析し、比較を行った (Fig. 5)。MnOについては、原点を通る1:1の直線からややはずれ、NaO (>2wt%), K₂O (>0.5wt%), P₂O₅ (>0.2wt%) で10%以下の違いを生じた。しかし、SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaOでは双方の分析値の差は5%前後に収まり、ほぼ一致した結果を得ることができた。東京大学地震研究所では地質調査所の標準試料とその推奨値を採用しており、本研究で用いた標準試料のセットと採用した分析値の違いを考慮すると、実用上問題ないと思われる。

まとめ

XRFによる岩石試料の主要元素における試料調整法を確立し、ボールミル、ガラスビードサンプラーの条件設定および定量分析に置ける補正の検討を行った。

1. フリッチュ製ボールミルP-5の粉碎条件は、80ccのWC容器に径4mm以下にした試料を25g入れ、20分間、回転数300rpmとした。
2. ガラスビードは、臭化リチウムを入れずにプログラム8 (Table 4) で溶融する。融け残りを生じた場合は、再度プログラム8を繰り返す。主として長石からなる試料の場合には、剥離剤を添加してプログラム10で溶融する。
3. 定量分析のためにドリフト補正とビード補正の検討を行った。ドリフト補正についてはX線強度の短時間の安定性が高いことから必要ないことがわかった。また、同じルツボで溶融する間は、定期的なルツボ底面の研磨によってビード補正を省略できる。しかし、ルツボを変えた場合の有効性については今後の検討が必要である。
4. 1:10のガラスビードではマトリックス補正をしなくても一次直線回帰で実用に足る検量線が得られた。

謝辞：本論は静岡大学理学部地球科学教室の卒業論文をもとにまとめたものである。同教室の海野 進博士には卒業研究を通して指導していただいた。また、石川剛志博士には粗稿を読んでいただいた。分析に用いた標準試料は京都大学総合人間学部の巽好幸博士に定

Table 10 Whole rock compositions of the standard samples measured at Kyoto University.

Sample I.D.	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	Total
AK216	48.56	2.13	15.12	12.25	0.16	7.82	9.68	3.40	0.70	0.30	100.11
AK289	48.30	1.91	14.07	12.76	0.17	9.63	9.28	3.11	0.61	0.27	100.08
AK300	43.92	2.73	13.48	13.78	0.18	10.55	10.12	3.21	1.10	0.50	99.56
AK309	44.29	2.66	13.11	13.51	0.17	10.94	10.45	2.55	0.98	0.42	99.08
AK310	42.68	2.74	12.04	13.66	0.18	12.33	10.74	3.49	1.28	0.53	99.67
AK318	43.22	2.82	13.20	13.63	0.18	10.53	10.19	3.60	1.40	0.59	99.36
AK327	41.78	2.87	12.88	14.03	0.18	11.85	10.63	2.36	1.03	0.56	98.17
AK78	47.95	2.14	14.52	12.38	0.16	8.29	9.51	3.35	0.76	0.30	99.37
AKZOO	42.56	2.83	12.49	13.81	0.18	11.57	10.43	3.15	1.27	0.55	98.85
CH140-2	54.42	0.09	7.38	10.62	0.18	18.19	5.63	1.25	0.14	0.04	97.92
CH21	54.87	0.16	11.58	9.12	0.15	10.17	7.34	2.10	0.65	0.05	96.20
CH2309A	61.49	0.16	11.48	7.59	0.14	6.80	6.12	1.93	0.37	0.07	96.14
CH430	58.26	0.21	14.14	8.82	0.13	5.02	8.10	2.20	0.48	0.06	97.43
CH565	55.97	0.14	13.35	9.80	0.12	7.58	7.66	1.49	0.50	0.05	96.64
CH633	56.13	0.15	12.89	8.61	0.14	8.93	7.61	1.65	0.44	0.05	96.61
D1335	43.70	0.06	19.03	4.96	0.08	13.54	14.55	0.76	0	0.03	96.70
D1337	47.25	0.19	24.15	4.27	0.07	5.84	16.11	1.65	0	0.03	99.57
D1339	47.48	0.03	18.51	4.50	0.09	11.91	14.99	0.71	0.04	0.03	98.28
D1342	46.08	0.07	27.98	1.91	0.03	4.12	17.27	1.53	0	0.03	99.02
G5103	38.96	0.02	0.09	11.73	0.17	48.89	0.59	0.00	0	0.03	100.46
G5110	41.72	0.07	1.24	13.81	0.20	41.45	0.81	0.00	0	0.03	99.33
G5112	40.01	0.09	5.30	15.99	0.22	28.91	5.18	0.26	0.01	0.04	95.98
G5118	63.57	0.64	14.70	6.71	0.65	3.49	4.19	5.58	0.42	0.10	100.04
G5120	54.23	0.47	16.86	11.42	0.10	5.55	3.63	7.53	0.24	0.04	100.07
JA-2	56.20	0.69	15.97	6.37	0.11	7.87	6.34	3.16	1.81	0.17	98.67
JA-3	61.45	0.70	16.09	6.61	0.11	3.67	6.28	3.29	1.41	0.13	99.73
JB-2	52.46	1.19	14.84	14.26	0.22	4.55	9.88	2.03	0.41	0.12	99.95
JB-3	50.13	1.45	17.52	11.75	0.17	5.13	9.82	2.75	0.77	0.30	99.80
JG-1a	72.98	0.25	14.83	1.92	0.06	0.66	2.16	3.46	3.89	0.10	100.30
JG-2	77.63	0.04	13.00	0.82	0.02	0.00	0.75	3.58	4.66	0.03	100.52
JG-3	66.88	0.49	16.07	3.68	0.07	1.80	3.73	4.05	2.61	0.14	99.51
JGb-1	42.78	1.62	17.65	15.05	0.18	7.82	12.05	1.22	0.22	0.08	98.66
JGb-2	45.79	0.56	24.16	6.50	0.12	6.22	14.23	0.90	0.05	0.04	98.57
JP-1	41.71	0.01	0.36	9.20	0.14	46.46	0.65	0.02	0	0.03	98.58
JR-1	75.67	0.10	13.32	0.77	0.10	0.09	0.75	4.16	4.45	0.04	99.46
JR-2	75.86	0.06	13.16	0.64	0.12	0.01	0.58	4.10	4.55	0.03	99.10
JR-3	72.52	0.22	12.28	4.80	0.09	0.01	0.17	4.75	4.32	0.04	99.21
K1143	58.87	2.06	14.86	11.85	0.44	3.26	2.61	5.63	0.04	0.27	99.90
K1246	49.76	0.56	12.26	9.01	0.41	4.92	12.02	2.88	1.31	0.08	93.19
La33PW	75.08	0.26	12.39	4.39	0.12	0.27	4.40	2.76	0.51	0.06	100.24
La38PW	50.29	0.58	12.83	9.76	0.15	4.36	14.90	5.34	0.10	0.10	98.40
NK1772-6	45.09	0.11	3.92	7.59	0.05	33.58	2.23	0.12	0.02	0.05	92.77
NK2578-1B	56.95	0.23	8.29	8.46	0.15	16.71	3.25	1.86	0.60	0.07	96.56
NK2578-1D	56.97	0.23	8.25	8.49	0.15	16.69	3.29	1.91	0.58	0.06	96.64
NK2678-11	57.80	0.29	10.42	8.85	0.15	12.81	3.81	1.73	0.64	0.07	96.57
NK3178-5	56.35	0.27	9.55	9.01	0.14	13.19	3.26	1.83	1.04	0.06	94.72
NK31790-3	57.10	0.15	14.18	8.91	0.14	6.98	8.25	2.02	0.42	0.05	98.21
NK3188-2	56.66	0.14	13.39	9.06	0.15	8.41	8.29	1.85	0.38	0.05	98.38
OM2-224PW	53.28	0.57	14.94	7.21	0.18	8.07	6.18	5.76	0.62	0.06	96.87
OM2-238B	58.80	0.79	11.93	8.92	0.17	2.56	9.23	2.24	1.49	0.11	96.25
OM2-73SF	51.18	0.16	9.33	8.69	0.16	15.26	11.30	0.52	0.29	0.04	96.93
OM3-108ADK	40.94	4.12	13.74	13.13	0.12	5.51	11.34	2.90	2.39	1.00	95.19
OM3-163LSF	51.61	1.49	15.40	9.87	0.16	6.13	6.89	4.98	0.84	0.21	97.57
OM3-162SF	45.28	2.12	14.86	13.97	0.15	5.34	9.74	3.28	0.83	0.26	95.82
OM3-74B	43.69	3.25	16.42	10.32	0.13	5.17	6.65	2.82	4.47	1.24	94.15
U2223	54.31	1.30	16.48	9.33	0.16	3.66	4.48	7.24	0.03	0.20	97.18
U2230	48.34	0.61	15.98	8.97	0.26	7.10	8.49	4.22	0.94	0.07	94.98
Y-1501	42.16	0.01	0.48	9.64	0.14	46.06	1.32	0.02	0	0.03	99.86

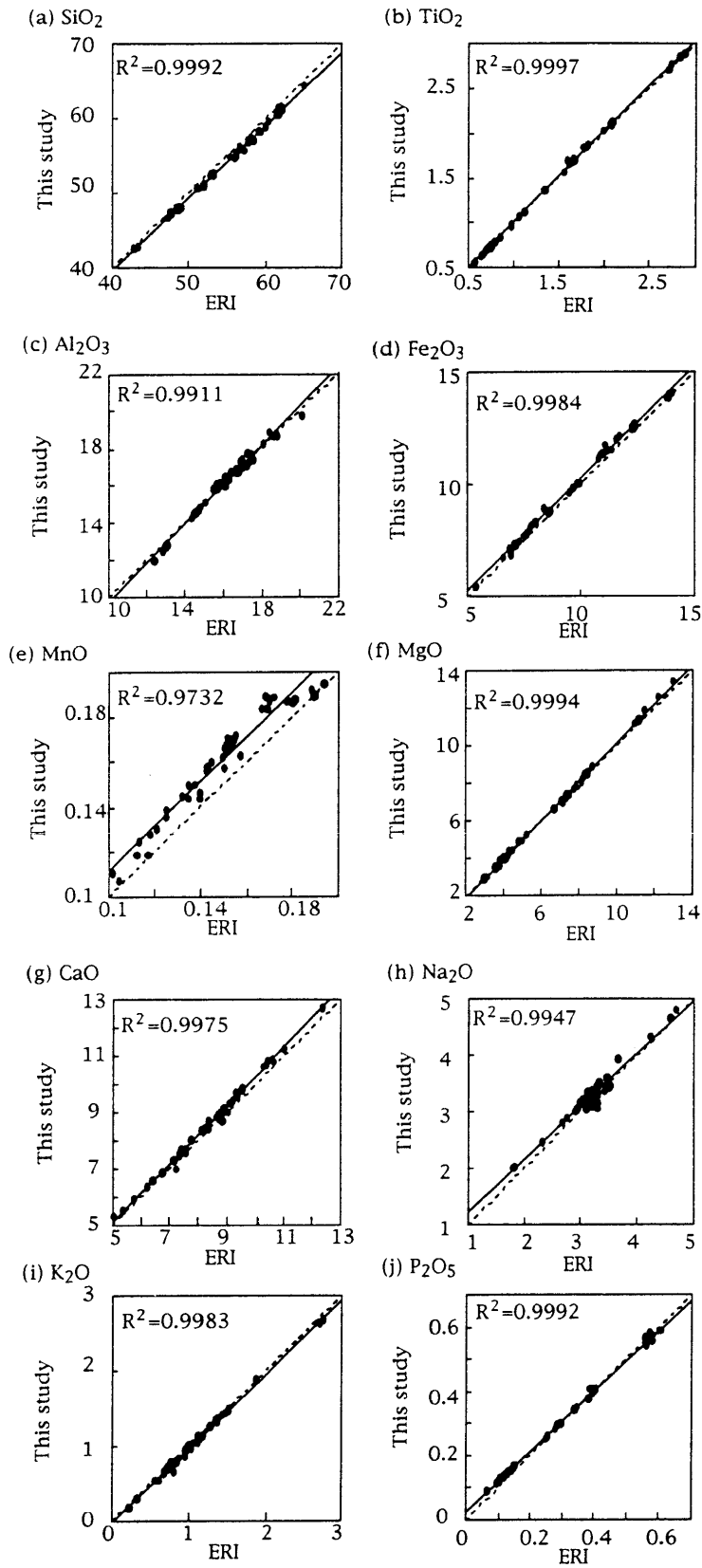


Fig. 5 Comparison of the quantitative XRF analyses of the same samples carried out by the Rigaku 3080E3 of the Earthquake Research Institute (SANO, 1991; YAMAMOTO, 1991) and the Philips PW2400 of the Department of Biology & Geosciences, Shizuoka University (This study). Solid lines are the best fit for the data points and broken lines are those of 1:1.

量していただいた。また、東京大学理学部地質学教室の吉田英人氏には分析に関するアドバイスを賜った。以上の方々に感謝します。

引 用 文 献

後藤 篤・巽 好幸 (1991), 蛍光X線分析装置による岩石試料の定量分析 (I). 理学電機ジャーナル, 22, 28-44.

伊藤単次・大野正一 (1979), 第40回分析化学討論会講演要旨集, 167p.

MÜLLER, R. O. (1972), *Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence*. Plenum Press, New York, 326p.

SANO, T. (1991), The Petrological study of the Auckland Volcanic Field, New Zealand. *Graduation thesis of Shizuoka University*, 93p.

山本純一 (1991), 小笠原諸島母島の火山岩のマグマ混合と本源マグマ, 静岡大学理学部卒業論文, 73p.