

# 琉球大学学術リポジトリ

蛍光X線分析装置（XRF）による1：5希釈ガラスビードを用いた全岩主成分・微量成分元素の定量分析

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2008-03-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 新城, 竜一, 宮本, 正雪, Shinjo, Ryuichi, Miyamoto, Masayuki メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/5367">http://hdl.handle.net/20.500.12000/5367</a>

## 蛍光X線分析装置 (XRF) による 1:5 希釈ガラスビードを用いた全岩主成分・微量成分元素の定量分析

新城 竜一\*・宮本 正雪\*\*

\*琉球大学理学部物質地球科学科

\*\*琉球大学大学院理工学研究科物質地球科学専攻

### Analytical accuracy and precision of major and trace elements for bulk rocks using a 1:5 dilution glass bead by XRF

Ryuichi Shinjo\* and Masayuki Miyamoto\*\*

\*Department of Physics and Earth Sciences, University of the Ryukyus

\*\*Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus

#### Abstract

Analytical results of major and trace elements (Ba, Co, Cr, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, and Zr) for bulk rocks by XRF using 1:5 dilution glass bead were evaluated. Analytical conditions and protocol are also reported. The results show relatively good accuracy and precision for major and trace elements. This method could be suitable to basalts to andesites, with error  $< \pm 3\%$  for major elements and  $< \pm 10\%$  for trace elements.

#### 1. はじめに

蛍光X線分析装置 (X-ray fluorescence spectrometry: XRF) は、岩石試料の全岩主要成分および微量成分の分析に広く用いられている。これまで主要成分は、岩石粉末と融剤との混合物を溶融したガラスビードで (例えば、服部, 1971)、微量成分は、岩石粉末を圧縮したペレットで分析されることが多かった (例えば、Craudace & Gilligan, 1990)。しかし近年では、低希釈率ガラスビード (1:2) を用いることにより、主要成分、微量成分ともに同一ガラスビードで定量する方法も提案されている (Kimura & Yamada, 1996; 角縁ほか, 1997)。

主要成分の定量には、岩石粉末：融剤比が 1:5 や 1:10 の高希釈率ガラスビードが広く用いられている (後藤・巽, 1991; 永尾ほか, 1996; 矢嶋ほか, 2001など)。これは希釈率を大きくすることで、試料を均質に溶融することができ、さらに測定元素に対するマトリックスの影響を抑えることができるからである。しかし、高希釈率ガラスビードでは、微量元素の測定の際に十分なX線

強度が得られないと一般に考えられている。このため、高希釈率ガラスビードを用いた微量成分の定量はほとんどなされておらず、その正確度 (accuracy)・精密度 (precision) についても良く知られていない。

今回、岩石粉末 :  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1 : 5$  で作成したガラスビードを用いて、主要成分、微量成分 (V, Cr, Ni, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb) の定量分析を試みた。その結果、微量成分元素についても、比較的良好的な精度が得られることが分かったので、試料調整法を含めて分析条件、精度などを報告する。

## 2. ガラスビード作成方法、検量線試料

XRF に用いるガラスビードの作成において、均質なガラスを作成することが最も重要である (角縁ほか, 1997)。ガラスビードの作成は、琉球大学理学部に設置されている東京科学株式会社製のビードサンプラー装置 (TK-4200型) を用いて行った。岩石粉末を熔融する融剤 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  : Merck社製, Spectromelt A10) は、使用前に定温乾燥機中で250℃に保ち、一晩かけて水抜きを行った。

岩石粉末を1g ( $\pm 0.0005$ )、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を5g ( $\pm 0.0010$ )、電子天秤上で正確に秤量し、これらを白金るつぼ (Pt 95%, Au 5%) に移してスパチュラで良く混ぜ合わせた。そのあと剥離剤として10wt%ヨウ化リチウム水溶液を3滴 (約0.1ml) 加えた。白金るつぼ蓋をかぶせ、るつぼを装置にセットし、まずは800℃で120秒間停止加熱、次に1,200℃で160秒間停止加熱、そして1,200℃で180秒間の揺動加熱を行い、均質なメルトを生成した。そのあと、ファン付きの空冷ユニットへるつぼを移し、急冷させてガラスビードを生成した。アルミナ板上でるつぼをひっくり返し、ガラスビードを取り出した。分析面の反対側の面にサンプル番号を記したラベルをはり、分析までの期間はデシケータへ保存した。

検量線は、旧通産省工業技術院地質調査所 (現産業技術総合研究所) とアメリカ地質調査所から配布されている岩石標準試料14個 (JA-1, JA-2, JA-3, JB-1, JB-1a, JB-2, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JR-1, JR-2, AGV-2) を用いて作成した。標準試料の推奨値は, Imai *et al.* (1995), インターネット上の地質調査所のホームページ (<http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcomej.html>) およびアメリカ地質調査所のホームページ ([http://minerals.cr.usgs.gov/geo\\_chem\\_stand/](http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/)) から引用した。検量線用のガラスビードは、吸着水を取り除いた標準試料で作成したので、主要元素の推奨値は、吸着水がないものとし、Feを全 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として再計算した。

未知試料の分析では、変質が進んでいる岩石やガラス質な火山岩については、強熱処理し、構造水を取り除いた岩石粉末を用いるのが好ましいが、新鮮な岩石であれば、このような処理はとくに必要ない。

## 3. 測定条件、補正方法

使用した XRF は、琉球大学理学部に設置されている島津製作所製の Lab Center XRF-1800 である。X線管球は Rh 管球であり、加速電圧と電流の条件をそれぞれ50kV, 60mA とし、主要成分および微量元素の測定で同一とした。本装置には、サンプルホルダーを8個セットできるサン

ル・ターレットが付いている。

Table 1に各元素の測定条件を示す。検量線計算において、主要成分については、AlにSiの共存元素補正、FeとNaにSi、Alの共存元素補正をかけた。それ以外の主要元素では、未補正での検量線の正確度が良いことから、共存元素補正は必要ないと判断した。微量元素のマトリックス補正については、Nb, Ni, Rb, Sr, ZrにSi, Alの共存元素補正(RbはSiのみ)をかけた。さらにBa, Co, Cr, Nb, V, Y, Zrの各元素には、それぞれTi, Fe, V, Y, Ti, Rb, Srの重なり補正を行った。これらの補正計算は、装置に標準で付属するソフトウェア(PCXRF Ver. 1.11)で行った。

Table 1. Instrumental setting of XRF

Element	Line	Angle ( $2\theta$ )			Counting time (s)			Analyzing crystal	Detector	Slit
		Peak	BG1	BG2	Peak	BG1	BG2			
(major)										
Si	K $\alpha$	108.86	106.50	111.00	40	20	20	PET	FPC	Standard
Ti	K $\alpha$	86.14	85.00	87.80	40	20	20	LiF	SC	Standard
Al	K $\alpha$	144.68	140.00	147.80	40	20	20	PET	FPC	Standard
Fe	K $\alpha$	57.50	56.00	59.00	40	20	20	LiF	SC	Standard
Mn	K $\alpha$	62.98	61.80	63.80	40	20	20	LiF	SC	Standard
Mg	K $\alpha$	45.18	42.80	47.40	40	20	20	TAP	FPC	Standard
Ca	K $\alpha$	113.12	108.00	116.40	40	20	20	LiF	FPC	Standard
Na	K $\alpha$	55.10	52.40	56.80	60	30	30	TAP	FPC	Standard
K	K $\alpha$	136.70	133.50	139.60	40	20	20	LiF	FPC	Standard
P	K $\alpha$	141.00	139.00	143.00	40	20	20	Ge	FPC	Standard
(trace)										
Ba	L $\alpha$	87.16	84.80	88.00	200	80	80	LiF	SC	High Sens.
Co	K $\alpha$	52.80	54.00	—	400	200	—	LiF	SC	High Res.
Cr	K $\alpha$	69.36	68.70	70.00	200	80	80	LiF	SC	High Sens.
Nb	K $\alpha$	21.42	21.08	21.72	800	400	400	LiF	SC	High Res.
Ni	K $\alpha$	48.66	48.00	49.30	400	160	160	LiF	SC	High Sens.
Rb	K $\alpha$	26.66	26.25	27.00	400	160	160	LiF	SC	High Res.
Sr	K $\alpha$	25.18	24.80	25.62	400	160	160	LiF	SC	High Res.
V	K $\alpha$	76.98	76.50	77.86	200	80	80	LiF	SC	High Res.
Y	K $\alpha$	23.83	23.50	24.12	400	160	160	LiF	SC	High Res.
Zr	K $\alpha$	22.58	22.30	23.00	400	160	160	LiF	SC	High Res.

FPC, proportional counter; SC, scintillation counter; High Sens., high sensitivity (coarse); High Res., high resolution (fine).

Table 2に検量線の正確度を示す。主要成分については、FP法(ファンダメンタルパラメータ法;河野ほか,1988)による補正も試みた。しかし、検量線用試料の組成範囲が広範囲をカバーしていることや、炭酸塩岩や超苦鉄質岩の分析は意図していないことなどから、標準の多重回帰計算法を採用した。Table 2の脚注に示したように、正確度は検量線試料の濃度の平均値が高いほど

値が大きくなる。広範囲な組成をカバーしている割には、主要成分、微量成分とも良好な正確度が得られている。

Table 2. Accuracies of calibration lines

Major element	Accuracy	Trace element	Accuracy
SiO <sub>2</sub> (wt%)	1.45	Ba (ppm)	8
TiO <sub>2</sub>	0.01	Co	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	Cr	7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.13	Nb	1
MnO	0.00	Ni	3
MgO	0.07	Rb	2
CaO	0.08	Sr	8
Na <sub>2</sub> O	0.05	V	6
K <sub>2</sub> O	0.03	Y	1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	Zr	6

$$Accuracy = \sqrt{\sum(Cm - Cr)^2 / (n - 1)}$$

where Cm, measured value; Cr, recommended value; n, number of samples.

\* total iron calculated as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4. 分析正確度および考察

Table 3に、検量線作成に用いた標準試料中の4試料と、検量線作成には使用しなかったアメリカ地質調査所の標準岩石 (BHVO-2, BCR-2) 2試料の計6試料についての繰り返し測定の結果を示す。これらは5~6個の未知試料の定量分析毎に、1~2個の標準岩石を測定し、計3回の繰り返し測定を行った結果である。

主要成分のσ (wt%) は、SiO<sub>2</sub> ≤ 0.26, TiO<sub>2</sub> ≤ 0.003, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 0.02, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 0.02, MnO ≤ 0.001, MgO ≤ 0.03, CaO ≤ 0.04, Na<sub>2</sub>O ≤ 0.13, K<sub>2</sub>O ≤ 0.01, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ≤ 0.003である。SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Oは、やや精密度が悪いが、その他の元素は、おおむね良好な精密度が得られている。Naは、ガラス中でX線照射に対して不安定な挙動をすることが知られているので、Na<sub>2</sub>Oを最初に測定するなどの改良を加えれば、精密度は向上すると思われる。

微量成分のσ (ppm) は、Ba ≤ 10, Co ≤ 2, Cr ≤ 1, Nb ≤ 0.4, Ni ≤ 2, Rb ≤ 0.7, Sr ≤ 2, V ≤ 6, Y ≤ 0.6, Zr ≤ 2となっている。

相対標準偏差 (RSD: 平均値に対する標準偏差の%) は、ほとんどの主要成分元素で<1%であり、微量元素では≤7.1%である。Table 3の標準岩石は、通常の玄武岩~安山岩の組成範囲であるため、これらの濃度範囲あるいはそれ以上の濃度を持つ岩石であれば、相対標準偏差<10%で議論が可能である。

本研究で得られたデータと推奨値との相対的な違い (Diff. %) をみると、主要成分元素については大部分の標準岩石で<±3%である。また微量元素については、一部の試料を除き大部分が<±10%の範囲である。

**Table 3.** Result of reproducibility tests for major and trace elements of standard rock samples.

<b>JB-1a (basalt)</b>	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.( $\sigma$ )	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	51.79	51.95	52.30	52.01	0.26	0.5	52.52	-1.0
TiO <sub>2</sub>	1.288	1.289	1.286	1.288	0.002	0.1	1.283	0.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.44	14.46	14.43	14.44	0.02	0.1	14.48	-0.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.20	9.19	9.17	9.19	0.02	0.2	9.07	1.3
MnO	0.145	0.144	0.144	0.144	0.00	0.4	0.148	-2.5
MgO	7.82	7.82	7.81	7.82	0.01	0.1	7.85	-0.4
CaO	9.34	9.34	9.35	9.34	0.01	0.1	9.33	0.1
Na <sub>2</sub> O	2.93	2.93	2.93	2.93	0.00	0.0	2.74	6.9
K <sub>2</sub> O	1.45	1.44	1.45	1.45	0.01	0.4	1.40	3.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.260	0.260	0.260	0.260	0.000	0.0	0.261	-0.4
<b>Total</b>	<b>98.66</b>	<b>98.82</b>	<b>99.13</b>	<b>98.87</b>			<b>99.08</b>	
Ba (ppm)	499	499	509	502	6	1.1	504	-0.3
Co	36	36	36	36	0	0.0	38.6	-6.7
Cr	374	374	376	375	1	0.3	392	-4.4
Nb	26.1	26.7	26.6	26.5	0.3	1.2	26.9	-1.6
Ni	143	141	140	141	2	1.1	139	1.7
Rb	37.9	37.9	37.3	37.7	0.3	0.9	39.2	-3.8
Sr	451	451	450	451	1	0.1	442	2.0
V	196	200	200	199	2	1.2	205	-3.1
Y	23.8	23.5	24.5	23.9	0.5	2.1	24.0	-0.3
Zr	143	143	143	143	0	0.0	144	-0.7

  

<b>JA-2 (andesite)</b>	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.( $\sigma$ )	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	57.41	57.45	57.14	57.33	0.17	0.3	57.06	0.5
TiO <sub>2</sub>	0.688	0.690	0.692	0.690	0.002	0.3	0.667	3.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.61	15.63	15.65	15.63	0.02	0.1	15.58	0.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.61	6.61	6.63	6.62	0.01	0.2	6.28	5.4
MnO	0.110	0.111	0.110	0.110	0.001	0.5	0.109	1.2
MgO	7.93	7.94	7.93	7.93	0.01	0.1	7.69	3.2
CaO	6.36	6.35	6.36	6.36	0.01	0.1	6.36	-0.1
Na <sub>2</sub> O	3.18	3.20	3.26	3.21	0.04	1.3	3.15	2.0
K <sub>2</sub> O	1.82	1.82	1.83	1.82	0.01	0.3	1.83	-0.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.157	0.156	0.151	0.155	0.003	2.1	0.148	4.5
<b>Total</b>	<b>99.88</b>	<b>99.96</b>	<b>99.75</b>	<b>99.86</b>			<b>98.87</b>	
Ba (ppm)	332	313	327	324	10	3.0	321	0.9
Co	31	30	31	31	1	1.9	29.5	5.1
Cr	434	433	434	434	1	0.1	436	-0.5
Nb	10.2	9.4	9.8	9.8	0.4	4.1	9.47	3.5
Ni	128	128	129	128	1	0.5	130	-1.5
Rb	70.7	70.2	71.6	70.8	0.7	1.0	72.9	-2.9
Sr	261	261	262	261	1	0.2	248	5.2
V	124	125	123	124	1	0.8	126	-1.6
Y	18.6	19.0	18.3	18.6	0.4	1.9	18.3	1.6
Zr	122	122	122	122	0	0.0	116	5.2

meas., measurement; Stdev., standard deviation; RSD, relative standard deviation; R.V., recommended value; Diff., difference relative to R. V. ( $=[(\text{measured average value}/\text{R.V.})-1] \times 100$ ).

Table 3. (continued)

<b>JA-3 (andesite)</b>	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.( $\sigma$ )	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	62.19	62.24	62.64	62.36	0.25	0.4	62.20	0.3
TiO <sub>2</sub>	0.691	0.692	0.692	0.692	0.001	0.1	0.699	-1.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.53	15.53	15.53	15.53	0.00	0.0	15.54	-0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.62	6.62	6.60	6.61	0.01	0.2	6.59	0.4
MnO	0.105	0.105	0.106	0.105	0.001	0.5	0.104	1.3
MgO	3.70	3.71	3.70	3.70	0.01	0.2	3.72	-0.4
CaO	6.23	6.24	6.22	6.23	0.01	0.2	6.23	0.0
Na <sub>2</sub> O	3.23	3.26	3.17	3.22	0.05	1.4	3.19	0.9
K <sub>2</sub> O	1.41	1.41	1.41	1.41	0.00	0.0	1.41	0.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.113	0.116	0.113	0.114	0.002	1.5	0.116	-1.7
<b>Total</b>	<b>99.82</b>	<b>99.92</b>	<b>100.18</b>	<b>99.97</b>			<b>99.80</b>	
Ba (ppm)	332	333	333	333	1	0.2	323	3.0
Co	23	20	22	22	2	7.1	21.1	2.7
Cr	64	64	65	64	1	0.9	66.2	-2.8
Nb	3.7	3.6	3.6	3.6	0.1	1.6	3.41	6.5
Ni	27	26	26	26	1	2.2	32.2	-18.2
Rb	35.4	35.1	34.9	35.1	0.3	0.7	36.7	-4.3
Sr	284	284	284	284	0	0.0	287	-1.0
V	167	166	166	166	1	0.3	169	-1.6
Y	23.6	23.5	23.3	23.5	0.2	0.7	21.2	10.7
Zr	113	112	112	112	1	0.5	118	-4.8

  

<b>AGV-2 (andesite)</b>	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.( $\sigma$ )	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	59.53	59.85	59.48	59.62	0.20	0.3	59.3	0.5
TiO <sub>2</sub>	1.055	1.057	1.058	1.057	0.002	0.1	1.05	0.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.77	16.76	16.76	16.76	0.01	0.0	16.91	-0.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.76	6.75	6.76	6.76	0.01	0.1	6.69	1.0
MnO	0.099	0.099	0.099	0.099	0.000	0.0	0.10	-1.0
MgO	1.78	1.77	1.78	1.78	0.01	0.3	1.79	-0.7
CaO	5.11	5.11	5.09	5.10	0.01	0.2	5.20	-1.9
Na <sub>2</sub> O	4.29	4.24	4.21	4.25	0.04	1.0	4.19	1.4
K <sub>2</sub> O	2.96	2.96	2.96	2.96	0.00	0.0	2.88	2.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.474	0.474	0.478	0.475	0.002	0.5	0.48	-1.0
<b>Total</b>	<b>98.83</b>	<b>99.07</b>	<b>98.68</b>	<b>98.86</b>			<b>98.59</b>	
Ba (ppm)	1142	1141	1140	1141	1	0.1	1140	0.1
Co	17	17	16	17	1	3.5	16	4.2
Cr	17	15	17	16	1	7.1	17	-3.9
Nb	14.9	15.2	14.9	15.0	0.2	1.2	15	0.0
Ni	19	18	18	18	1	3.1	19	-3.5
Rb	67.6	67.2	67.3	67.4	0.2	0.3	68.6	-1.8
Sr	670	667	669	669	2	0.2	658	1.6
V	120	125	117	121	4	3.3	120	0.6
Y	21.5	20.5	20.5	20.8	0.6	2.8	20	4.2
Zr	223	221	224	223	2	0.7	230	-3.2

Table 3. (continued)

<b>BHVO-2 (basalt)</b>	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.( $\sigma$ )	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	49.31	49.27	49.06	49.21	0.13	0.3	49.9	-1.4
TiO <sub>2</sub>	2.714	2.716	2.720	2.717	0.003	0.1	2.73	-0.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.46	13.43	13.42	13.44	0.02	0.2	13.5	-0.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.93	11.93	11.96	11.94	0.02	0.1	12.3	-2.9
MnO	0.162	0.163	0.162	0.162	0.001	0.4	0.17	-4.5
MgO	7.10	7.16	7.15	7.14	0.03	0.5	7.23	-1.3
CaO	11.50	11.57	11.54	11.54	0.04	0.3	11.4	1.2
Na <sub>2</sub> O	2.59	2.36	2.37	2.44	0.13	5.3	2.22	9.9
K <sub>2</sub> O	0.51	0.51	0.51	0.51	0.00	0.0	0.52	-1.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.273	0.271	0.271	0.272	0.001	0.4	0.27	0.6
<b>Total</b>	<b>99.55</b>	<b>99.38</b>	<b>99.16</b>	<b>99.36</b>			<b>100.24</b>	
Ba (ppm)	141	150	156	149	8	5.1	130	14.6
Co	42	43	42	42	1	1.4	45	-5.9
Cr	257	259	257	258	1	0.4	280	-8.0
Nb	16.2	15.8	16.0	16.0	0.2	1.3	18	-11.1
Ni	123	122	122	122	1	0.5	119	2.8
Rb	9.3	9.4	10.0	9.6	0.4	4.0	9.8	-2.4
Sr	371	369	369	370	1	0.3	389	-5.0
V	321	311	309	314	6	2.0	317	-1.1
Y	26.2	25.6	26.7	26.2	0.6	2.1	26	0.6
Zr	171	170	170	170	1	0.3	172	-1.0

  

<b>BCR-2 (basalt)</b>	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.( $\sigma$ )	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	53.89	53.84	53.69	53.81	0.10	0.2	54.1	-0.5
TiO <sub>2</sub>	2.318	2.315	2.312	2.315	0.003	0.1	2.26	2.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.31	13.30	13.29	13.30	0.01	0.1	13.5	-1.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.33	13.36	13.37	13.35	0.02	0.2	13.8	-3.2
MnO	0.196	0.196	0.197	0.196	0.001	0.3	0.20	-1.8
MgO	3.50	3.53	3.52	3.52	0.02	0.4	3.59	-2.0
CaO	7.11	7.10	7.10	7.10	0.01	0.1	7.12	-0.2
Na <sub>2</sub> O	3.32	3.38	3.44	3.38	0.06	1.8	3.16	7.0
K <sub>2</sub> O	1.83	1.84	1.84	1.84	0.01	0.3	1.79	2.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.358	0.357	0.357	0.357	0.001	0.2	0.35	2.1
<b>Total</b>	<b>99.16</b>	<b>99.22</b>	<b>99.12</b>	<b>99.17</b>			<b>99.87</b>	
Ba (ppm)	697	680	678	685	10	1.5	683	0.3
Co	40	41	40	40	1	1.4	37	9.0
Cr	22	22	21	22	1	2.7	18	20.4
Nb	10.9	10.6	10.7	10.7	0.2	1.4	12.6	-14.8
Ni	17	16	17	17	1	3.5	18	-7.4
Rb	40.9	40.8	41.0	40.9	0.1	0.2	48	-14.8
Sr	305	303	303	304	1	0.4	346	-12.2
V	424	418	420	421	3	0.7	416	1.1
Y	31.6	32.1	31.4	31.7	0.4	1.1	37	-14.3
Zr	175	175	175	175	0	0.0	188	-6.9



矢嶋ほか (2001) の 1 : 5 ガラスビードによる測定結果と本研究での結果との比較を Table 4 に示す。彼らと同様な精度が、本研究でも得られている。計測時間を比較すると、矢嶋ほか (2001) の V, Cr, Ni, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb の計測時間の合計は 2 時間 18 分であるのに対し、本研究では 1 時間 45 分と短時間である。

Table 4. Comparison of trace element precision.

(ppm)	JB-1a				JA-2			
	Yajima et al.		This study		Yajima et al.		This study	
	Ave.	$\sigma$	Ave.	$\sigma$	Ave.	$\sigma$	Ave.	$\sigma$
V	189	4.3	199	2.3	122	2.0	124	1.0
Cr	407	1.3	375	1.2	441	3.6	434	0.6
Ni	132	1.4	141	1.5	137	1.0	128	0.6
Rb	40	0.7	37.7	0.3	70	0.7	70.8	0.7
Sr	444	1.3	451	0.6	246	0.3	261	0.6
Ba	501	8.1	502	5.8	305	8.7	324	9.8
Y	20	0.9	23.9	0.5	19	0.3	18.6	0.4
Zr	137	0.2	143	0.0	109	0.6	122	0.0
Nb	26	1.0	26.5	0.3	9	0.7	9.8	0.4

これまで示してきたように、1 : 5 ガラスビードでも、微量成分について、比較的良好な正確度・精密度が得られることが分かった。

Ba は  $L\alpha$  線を計測するため精密度が悪いが、相対標準偏差が 10% の濃度 ( $\sim 100$  ppm) に関して、一般的な火山岩や珪長質深成岩の Ba 濃度は、それよりも大きい場合が多い。ただし、はんれい岩や流紋岩など、一部の低 Ba の岩石には注意が必要である。本論では、Rh エンドウィンドー管球を用いたが、近年 Rh/W デュアル管球を装着した XRF も見受けられるので、そのような XRF が使用可能な場合には、Ba 測定を W 管球でなせば、精度は向上すると思われる (山田ほか, 1997)。

低アルカリソレライトなどを定量する際には、Rb と Nb について、珪長質火山岩および深成岩などの場合は、V, Cr, Ni の精密度に注意する必要がある。

本研究の 1 : 5 ガラスビードを用いた分析法は、島弧玄武岩～安山岩などには充分適用可能な分析方法である。

## 謝 辞

海洋自然科学科の渡久山 章教授には原稿を読んで頂いた。また本研究では、平成 14 年度の理工系教育高度化設備費 (申請代表者: (故) 山本 聰) による機器 (XRF とビードサンプラー) を使用し、理学部特殊装置維持費から分析必要経費を支出した。故山本教授および渡久山教授、および当局に感謝申し上げます。さらに、本研究の一部に文部科学省科学研究費補助金 (新城竜一; 基盤研究 C, 課題番号 17540458) を使用した。

## 引用文献

- Croudace, I.W., & Gilligan, J. (1990): Versatile and accurate trace element determinations in iron-rich and other geological samples using X-ray fluorescence analysis. *X-ray Spectrometry*, 19, 117-123.
- 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 (1). *理学電気ジャーナル*, 22, 28-44.
- 服部 仁 (1971) : 蛍光X線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調整法. *地調月報*, 22, 103-118.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., & Ando, A. (1995): 1994 composition values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. J.*, 29, 91-95.
- 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一 (1997) : 低希釈率ガラス円板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*, 5, 16-25.
- 河野久征・村田 守・片岡由行・新井智也 (1988) : 蛍光X線分析の自動化. *X線分析の進歩*, 19, 307-332.
- Kimura, J., & Yamada, Y. (1996): Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ration of two to one glass beads. *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, 91, 62-72.
- 永尾隆志・角縁 進・白木敬一 (1996) : 全自動蛍光X線分析装置 (理学/RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. *山口大学機器分析センター報告*, 5, 10-15.
- 山田康治郎・河野久征・白木敬一・永尾隆志・角縁 進・大場 司・川手新一・村田 守 (1997) : Rh/WデュアルX線管を用いた低希釈率ガラスビード法による岩石中の主成分, 微量成分および希土類の分析, *X線の進歩*, 29, 47-70.
- 矢嶋一仁・小野 勝・藤巻宏和 (2001) : XRFによる1:5ガラスビードを用いた全岩主要成分・微量成分の分析正確度および精密度. *岩石鉱物科学*, 30, 28-32.