

## 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析: (2) 微量元素

本吉 洋一<sup>1</sup>・石塚 英男<sup>2</sup>・白石 和行<sup>1</sup>

### Quantitative Chemical Analyses of Rocks with X-ray Fluorescence Analyzer: (2) Trace Elements

Yoichi MOTOYOSHI<sup>1</sup>, Hideo ISHIZUKA<sup>2</sup> and Kazuyuki SHIRAIISHI<sup>1</sup>

**Abstract :** Analytical procedures for trace elements in rocks (Ba, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr), using an X-ray fluorescence analyzer (RIGAKU RIX3000) at the National Institute of Polar Research, are summarized. Samples are fused with  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (weight proportion of 1 : 5) to prepare glass bead in order to avoid analytical errors caused by mineralogical effect, grain size effect and segregation. The results were satisfied with correcting spectral line overlap, interference X-ray of heavy elements, and matrix effect by means of peak-over-back method.

**要旨 :** 国立極地研究所の蛍光 X 線分析装置 (理学電機工業製, RIX3000) による岩石試料中の微量元素 (Ba, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr) の定量化学分析について, その分析条件, 補正法をまとめた. 鉱物効果, 粒度効果, 偏析による分析誤差を防ぐために, 試料は, 融剤 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) との希釈率を 1 : 5 (重量比) としたガラスビードにしてから測定した. スペクトルの重なり補正, X 線管からの重元素の妨害補正, さらに peak-over-back 法によるマトリックス補正を行うことによって, 精度のよい分析結果が得られた.

### 1. はじめに

蛍光 X 線分析法は, 特に熟練を必要とせず, 多くの試料を迅速・簡便に, かつ再現性よく分析できるため, 岩石の全岩分析法の主流になっている. また, 高感度のため微量成分分析にも適しており, その際の補正 (重なり補正とマトリックス補正) もそれほど複雑ではない. 国立極地研究所地殻活動進化研究部門に導入された蛍光 X 線分析装置 (理学電機工業製, RIX3000) による岩石の定量化学分析のうち, 主要元素分析についてはすでに報告した (本吉・白石, 1995). 今回は, 微量元素 (Ba, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr) の分析法および分析結果について, ここにその概要を報告する.

<sup>1</sup> 国立極地研究所. National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173.

<sup>2</sup> 高知大学理学部地質学教室. Department of Geology, Faculty of Science, Kochi University, 5-1, Akebono-cho, Kochi 780.

## 2. 標準試料とガラスビード

検量線ならびに機器校正用の標準試料は、工業技術院地質調査所調製の地球化学的標準試料 (JG-1, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JA-1, JB-1, JB-2, JB-3, JGb-1, JF-1, JF-2) を使用した。表 1 に今回使用した、微量元素 (Ba, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr) 定量分析用の標準試料の推奨分析値 (ANDO *et al.*, 1989) を示す。

表 1 地質調査所地球化学的標準試料の推奨分析値 (ANDO *et al.*, 1989)

Table 1. Recommended values of geochemical standard samples prepared by the Geological Survey of Japan (ANDO *et al.*, 1989). (単位: ppm)

	JG-1	JG-2	JG-3	JR-1	JR-2	JA-1	JB-1	JB-2	JB-3	JGb-1	JF-1	JF-2
Ba	462	67	453	40	39	307	490	208	251	63	1680	320
Co	4.0	4.5	11.4	0.65	0.4	11.8	38.7	39.8	36.3	61.6	0.2	0.4
Cr	64.6	7.6	23.6	2.3	2.6	7.3	469	27.4	60.4	59.3	5.8	4.0
Cu	1.5	0.4	6.0	1.4	1.4	42.2	56.3	227	198	86.8	0.2	0.3
Nb	12.6	15	5.6	15.5	19.2	1.7	34.5	0.8	2.3	2.8	0.5	0.3
Ni	6.0	2.1	13.0	0.66	0.84	1.8	139	14.2	38.8	25.4	0.4	0.4
Rb	181	297	66	257	297	11.8	41.2	6.2	13	4	264	222
Sr	184	16	372	30	8	266	435	178	395	321	163	193
V	25	3.0	73	<8	<8	105	212	578	383	640	3	0.7
Y	30	89	19	46	51	31.4	24	26	28	11	4	0.2
Zn	41.5	12.7	44.8	30	27.2	90.6	83	110	106	111	3.2	0.8
Zr	108	97	137	102	98.5	87	143	52	99.4	33	41	7

今回測定した微量元素は、岩石中に ppm オーダーで含まれており、従来の分析では融剤の希釈による感度の低下を避けるため、岩石を粉碎した粉末を、アルミや塩化ビニールのリングとともにプレスした加圧成型試料を用いて測定されていた。しかし、この方法は、1) 粒度効果 (試料の粒径が小さくなると、検出される蛍光 X 線強度が増加 (場合によっては減少) する現象)、2) 鉱物効果 (岩石に含まれる鉱物の種類により、目的とする元素の X 線強度が異なる現象)、3) 偏析 (試料の混合の度合いが不均質であるために生じる分析誤差)、により分析精度が大きく影響されることが知られている。また、溶融法に比べ、多量の試料 (通常 5~6g) を必要とするなどの問題点がある。そのため、今回は試料と融剤を 1:5 (重量比) で溶融させたガラスビードを用いた。従来、試料と融剤との希釈率は、1:10, 1:5, 1:2 などが採用されてきたが、希釈率を 1:5 にした理由は、1) 主要元素と同じ 1:10 では微量成分の感度が不十分であること、2) 逆に 1:2 では、融剤として四ホウ酸リチウムのみを用いたガラスビードでは試料の融け残りが問題となり、より低融点で融解力の強い融剤を加える必要があること、3) その際、試料の強熱減量や強熱増量、秤量誤差の見積りなど、補正が複雑になること、などを避けたかったためである。さらに、分析の能率を上げるため、同一のガラスビードを用いて、微量・主要元素を一度に測定することも念頭に入れたものである。なお、最近、山田ら

(1995) は、希釈率 1:2 のガラスビードを用いた主要・微量元素の同時測定法を報告している。

ガラスビードの作成手順は次のとおりである。岩石粉末試料と融剤 (ドイツ Merck 社製, 四ホウ酸リチウム  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) はともに  $110^\circ\text{C}$  にセットしたオーブンで 2 時間乾燥させ、デシケーター内で放冷させる。秤量は電子天秤を用いて試料 0.8 g を精秤し、さらにその 5 倍の融剤を計り取る。次に薬包紙上で両者を十分混合し、とりこぼしがないように白金ルツボに移し、高周波ビードサンプラーで溶融させる。溶融条件は、 $1200^\circ\text{C}$ , 7 分 (2 分静止その後 5 分間揺動溶融) である。その他のガラスビード作成の際の注意点は、前報 (本吉・白石, 1995) の主成分元素の場合と同様である。希釈率が主要元素測定の際の比率 (1:10) より低くなったことによるガラスビード作成上の問題点は、これまでのところ特に認められない。ただし、鉄を多く含む試料は、冷却の過程でビードにヒビ割れを生じることがある。

### 3. 分析条件

#### 3.1. 測定条件

標準試料、未知試料の各元素の測定条件を表 2 に示す。これらは、後藤・巽 (1992) および RIGAKU Application Report (XRF 059) を参考に、また一部は今回新たに決定したものである。主要元素同様、試料室の雰囲気は真空であり、試料ホルダーは測定中試料室内でスピンするようになっている。概略は以下のとおりである。

(1) スペクトルは、Ba については  $L_\alpha$  線、その他の元素はすべて  $K_\alpha$  線を測定した。

(2) 極地研の RIX3000 の X 線管はエンドウインドウ型 Rh/Cr デュアルターゲットであるが、微量元素はすべて Rh ターゲットで測定した。また、 $\text{CrK}_\alpha$  については、Cr ターゲットからの妨害を除去するため、一次 X 線フィルターとして Ti フィルターを使用した (後述)。

(3) 印加電圧・電流はいずれも 50 kV, 50 mA とした。

表 2 微量元素の分析条件  
Table 2. Measuring conditions for trace elements.

Element	Target	kV	mA	Filter	Slit	Crystal	Counter	P.H.A	$2\theta$		
									Peak (s)	BG1(s)	BG2 (s)
Ba $L_\alpha$	Rh	50	50	-	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	87.10 (100)	82.70 (50)	89.46 (50)
Co $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Fine	LiF (200)	SC	100-300	52.78 (100)	50.80 (50)	53.35 (50)
Cr $K_\alpha$	Rh	50	50	Ti	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	69.32 (100)	68.50 (50)	-
Cu $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	45.00 (100)	44.20 (50)	45.60 (50)
Nb $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Fine	LiF (200)	SC	100-300	21.36 (100)	20.98 (50)	21.78 (50)
Ni $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	48.64 (100)	47.70 (50)	49.60 (50)
Rb $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Fine	LiF (200)	SC	100-300	26.60 (100)	25.94 (50)	27.30 (50)
Sr $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Fine	LiF (200)	SC	100-300	25.14 (100)	24.60 (50)	25.76 (50)
V $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Fine	LiF (200)	SC	100-300	76.90 (100)	76.36 (50)	78.00 (50)
Y $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Fine	LiF (200)	SC	100-300	23.76 (100)	23.10 (50)	24.40 (50)
Zn $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	41.76 (100)	41.06 (50)	42.46 (50)
Zr $K_\alpha$	Rh	50	50	-	Fine	LiF (200)	SC	100-300	22.48 (100)	21.94 (50)	23.20 (50)

(4) スリットは、 $\text{BaL}_\alpha$ ,  $\text{CrK}_\alpha$ ,  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\text{NiK}_\alpha$ ,  $\text{ZnK}_\alpha$  については coarse を、残りのスペクトルについては fine を使用した。

(5) 分光結晶、カウンターはいずれも  $\text{LiF}$  (200)、シンチレーションカウンター (SC) を使用した。

(6) 各スペクトルのピーク、バックグラウンドの位置、波高分析器 (Pulse Height Analyzer: P.H.A.) の上限値と下限値は、実際の試料を測定してマニュアル操作で決定した。測定時間は、ピーク 100 秒、バックグラウンド低角側、高角側各 50 秒である。Ba, Co, V の重なり補正 (後述) のための妨害スペクトル測定 ( $\text{BaL}_\alpha$  に対する  $\text{TiK}_\alpha$ ,  $\text{CoK}_\alpha$  に対する  $\text{FeK}_\beta$ ,  $\text{VK}_\alpha$  に対する  $\text{TiK}_\beta$ ) を含め、1 試料の分析時間は約 50 分である。

### 3.2. 重なり補正

主要元素と異なり、微量元素の分析では近接したスペクトルの重なりが問題となる。今回は、1)  $\text{BaL}_\alpha$  に対する  $\text{TiK}_\alpha$ , 2)  $\text{YK}_\alpha$  に対する  $\text{RbK}_\beta$ , 3)  $\text{ZrK}_\alpha$  に対する  $\text{SrK}_\beta$ , 4)  $\text{NbK}_\alpha$  に対する  $\text{YK}_\beta$ , 5)  $\text{VK}_\alpha$  に対する  $\text{TiK}_\beta$ , 6)  $\text{CoK}_\alpha$  に対する  $\text{FeK}_\beta$  の重なりについて、それぞれ補正を試みた。重なり補正の手順は、後藤・巽 (1992) に従い、補正元素のピーク位置における妨害元素スペクトルのネット強度を求め、その値を補正元素スペクトルのネット強度から差し引くことにより、真のネットピーク強度を求めた。また、RIX3000 に搭載されている重なり補正計算プログラムで処理可能な場合は、それを用いて計算した。以下にそれぞれの場合について、重なり補正の方法を記述する。なお、ピーク位置でのバックグラウンドの X 線強度を求める式は、

$$I_{\text{BG}} = \{ (2\theta_{\text{BG2}} - 2\theta_{\text{Peak}}) \cdot I_{\text{BG1}} + (2\theta_{\text{Peak}} - 2\theta_{\text{BG1}}) \cdot I_{\text{BG2}} \} / (2\theta_{\text{BG2}} - 2\theta_{\text{BG1}}).$$

ここで、 $I$ : X 線強度 (kcps),  $2\theta$ : 測定角度, Peak, BG1, BG2: ピーク、バックグラウンド (低角側), バックグラウンド (高角側) である。また、ピーク位置でのネット強度 ( $I^*$ ) は、

$$I^* = I_{\text{Peak}} - I_{\text{BG}},$$

で定義される。

今回、和光純薬工業製の特級試薬、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ , ルチル型), 炭酸ルビジウム ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ), 炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ), 酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) それぞれ 0.1 g に二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 0.7 g を加え、さらにそれらを用いて重量比 1 : 5 のガラスビードを作成して、重なり補正係数算出のための測定試料とした。 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  と  $\text{SrCO}_3$  については、溶融の過程で  $\text{CO}_2$  が放出されるため、最終的に 1 : 5 になるように四ホウ酸リチウムを混合した。なお、作成したビードを実際に測定した後、数え落としが出るほど X 線強度が高い場合には、アッテネーター (減衰比 1/10) を挿入したり、ダイヤフラムの径を 5–10 mm に落すなどして再測定した。測定結果と計

表3 人工試料の実測による重なり補正係数の算出

Table 3. Overlap correction constants obtained by measuring artificially prepared samples.

1) BaL <sub>α</sub> に対するTiK <sub>α</sub> の重なり補正係数							
		TiK <sub>α</sub>			BaL <sub>α</sub>		
		BG1	Peak	BG2	BG1	Peak	BG2
X線強度 (kcps)	1	0.2538	80.948	0.2794	0.1511	0.3614	0.1351
	2	0.2516	80.909	0.2795	0.1510	0.3625	0.1349
	3	0.2528	80.863	0.2787	0.1533	0.3657	0.1343
	Av.	0.2527	80.907	0.2792	0.1518	0.3632	0.1348
	BG強度(I <sub>BG</sub> )		0.2657			0.1409	
	ネット強度(I <sup>*</sup> Peak)		80.641			0.2223	
	重なり補正係数	0.0028					
2) YK <sub>α</sub> に対するRbK <sub>β</sub> の重なり補正係数							
		RbK <sub>β</sub>			YK <sub>α</sub>		
		BG1	Peak	BG2	BG1	Peak	BG2
X線強度 (kcps)	1	0.6056	98.283	0.9713	0.4209	25.211	0.8026
	2	0.6166	98.269	0.9665	0.4241	25.166	0.8053
	3	0.6153	98.239	0.9705	0.4220	25.204	0.8062
	Av.	0.6125	98.264	0.9694	0.4223	25.194	0.8047
	BG強度(I <sub>BG</sub> )		0.7857			0.6174	
	ネット強度(I <sup>*</sup> Peak)		97.478			24.576	
	重なり補正係数	0.2521					
3) ZrK <sub>α</sub> に対するSrK <sub>β</sub> の重なり補正係数							
		SrK <sub>β</sub>			ZrK <sub>α</sub>		
		BG1	Peak	BG2	BG1	Peak	BG2
X線強度 (kcps)	1	0.6977	76.956	1.0074	1.2982	13.972	0.8175
	2	0.6969	76.870	1.0154	1.2922	14.004	0.8180
	3	0.6975	76.856	1.0186	1.2957	13.963	0.8195
	Av.	0.6974	76.894	1.0138	1.2954	13.980	0.8183
	BG強度(I <sub>BG</sub> )		0.8447			1.0909	
	ネット強度(I <sup>*</sup> Peak)		76.049			12.889	
	重なり補正係数	0.1695					
4) NbK <sub>α</sub> に対するYK <sub>β</sub> の重なり補正係数							
		YK <sub>β</sub>			NbK <sub>α</sub>		
		BG1	Peak	BG2	BG1	Peak	BG2
X線強度 (kcps)	1	0.0309	6.8440	0.0620	0.1051	0.1893	0.0409
	2	0.0311	6.8454	0.0614	0.1053	0.1863	0.0417
	3	0.0306	6.8556	0.0606	0.1067	0.1875	0.0414
	Av.	0.0309	6.8483	0.0613	0.1057	0.1877	0.0413
	BG強度(I <sub>BG</sub> )		0.0463			0.0751	
	ネット強度(I <sup>*</sup> Peak)		6.8020			0.1126	
	重なり補正係数	0.0166					
5) VK <sub>α</sub> に対するTiK <sub>β</sub> の重なり補正係数							
		TiK <sub>β</sub>			VK <sub>α</sub>		
		BG1	Peak	BG2	BG1	Peak	BG2
X線強度 (kcps)	1	0.1498	8.4227	0.1225	0.1192	0.5494	0.1306
	2	0.1487	8.4569	0.1251	0.1208	0.5558	0.1334
	3	0.1461	8.4392	0.1230	0.1211	0.5482	0.1317
	Av.	0.1482	8.4396	0.1235	0.1204	0.5511	0.1319
	BG強度(I <sub>BG</sub> )		0.1372			0.1242	
	ネット強度(I <sup>*</sup> Peak)		8.3024			0.4269	
	重なり補正係数	0.0514					

算された重なり補正係数の一覧を表3に示す。測定は、ピーク、バックグラウンドそれぞれ100秒間3回繰り返し、その平均をとった。

#### 1) BaL<sub>α</sub>に対する TiK<sub>α</sub>の重なり補正

両者のスペクトルのピーク位置は、BaL<sub>α</sub> = 87.10°, TiK<sub>α</sub> = 86.10°であり、近接してはいるものの完全に重なることはない。表3から、重なり補正係数は0.0028となった。したがって、BaL<sub>α</sub>の真のネット強度 ( $I^*_{\text{BaL}_\alpha}$ ) を求める式は、

$$I^*_{\text{BaL}_\alpha} = (I_{\text{BaL}_\alpha} - I_{\text{BaBG}}) - 0.0028 \cdot (I_{\text{TiK}_\alpha} - I_{\text{TiBG}}).$$

なお、RIX3000には、重なり補正係数の計算プログラムが内蔵されているため、両元素を含むJB-1をスキャンし、関数分離法(ガウス波形とローレンツ波形の合成として計算)により重なり補正係数を求めたところ0.0026となり、実測値とよい一致を示した。

#### 2) YK<sub>α</sub>に対する RbK<sub>β</sub>の重なり補正

両者のスペクトルのピーク位置は、YK<sub>α</sub> = 23.76°, RbK<sub>β</sub> = 23.74°であり、ほとんどオーバーラップしてしまう。この場合、RbK<sub>β</sub>を使ってYK<sub>α</sub>を補正するのは不可能なので、かわりにRbK<sub>α</sub> (2θ = 26.60°) を使って補正を行う。表3から、重なり補正係数は0.2521となった。したがって、YK<sub>α</sub>の真のネット強度 ( $I^*_{\text{YK}_\alpha}$ ) を求める式は、

$$I^*_{\text{YK}_\alpha} = (I_{\text{YK}_\alpha} - I_{\text{YBG}}) - 0.2521 \cdot (I_{\text{RbK}_\alpha} - I_{\text{RbBG}}).$$

#### 3) ZrK<sub>α</sub>に対する SrK<sub>β</sub>の重なり補正

両者のスペクトルのピーク位置は、ZrK<sub>α</sub> = 22.48°, SrK<sub>β</sub> = 22.41°であり、2)のケース同様、SrK<sub>α</sub> (2θ = 25.14°) を用いてZrK<sub>α</sub>の補正を行った。表3から、重なり補正係数は0.1695となった。したがって、ZrK<sub>α</sub>の真のネット強度 ( $I^*_{\text{ZrK}_\alpha}$ ) を求める式は、

$$I^*_{\text{ZrK}_\alpha} = (I_{\text{ZrK}_\alpha} - I_{\text{ZrBG}}) - 0.1695 \cdot (I_{\text{SrK}_\alpha} - I_{\text{SrBG}}).$$

#### 4) NbK<sub>α</sub>に対する YK<sub>β</sub>の重なり補正

両者のスペクトルのピーク位置は、NbK<sub>α</sub> = 21.36°, YK<sub>β</sub> = 21.19°であり、ほとんどオーバーラップしてしまう。そこで、YK<sub>α</sub> (2θ = 23.76°) を用いて補正を行った。ただし、2)で示したように、YK<sub>α</sub>はRbK<sub>β</sub>の重なりの影響を受けているため、二重の補正が必要になる。表3から、重なり補正係数は0.0166となった。したがって、NbK<sub>α</sub>の真のネット強度 ( $I^*_{\text{NbK}_\alpha}$ ) を求める式は、

$$\begin{aligned} I^*_{\text{NbK}_\alpha} &= (I_{\text{NbK}_\alpha} - I_{\text{NbBG}}) - 0.0166 \cdot I^*_{\text{YK}_\alpha} \\ &= (I_{\text{NbK}_\alpha} - I_{\text{NbBG}}) - 0.0166 \cdot \{ (I_{\text{YK}_\alpha} - I_{\text{YBG}}) - 0.2521 \cdot (I_{\text{RbK}_\alpha} - I_{\text{RbBG}}) \}. \end{aligned}$$

5) CoK<sub>α</sub> に対する FeK<sub>β</sub> の重なり補正

両者のスペクトルのピーク位置は, CoK<sub>α</sub> = 52.78°, FeK<sub>β</sub> = 51.71° であり, 分離可能である. 1) のケース同様, RIX3000 の重なり補正計算プログラムを利用し, Co の濃度の高い JGb-1 をスキャンさせて重なり補正係数 (0.0039) を求めた. したがって, CoK<sub>α</sub> の真のネット強度 ( $I^*_{\text{CoK}\alpha}$ ) を求める式は,

$$I^*_{\text{CoK}\alpha} = (I_{\text{CoK}\alpha} - I_{\text{CoBG}}) - 0.0039 \cdot (I_{\text{FeK}\beta} - I_{\text{FeBG}}).$$

6) VK<sub>α</sub> に対する TiK<sub>β</sub> の重なり補正

両者のスペクトルのピーク位置は, VK<sub>α</sub> = 76.90°, TiK<sub>β</sub> = 77.24° であり, 分離可能である. 表 3 から, 重なり補正係数は 0.0514 となった. したがって, VK<sub>β</sub> の真のネット強度 ( $I^*_{\text{VK}\alpha}$ ) を求める式は,

$$I^*_{\text{VK}\alpha} = (I_{\text{VK}\alpha} - I_{\text{VBG}}) - 0.0514 \cdot (I_{\text{TiK}\beta} - I_{\text{TiBG}}).$$

なお, RIX3000 の重なり補正計算プログラムを利用し, JGb-1 をスキャンさせて求めた重なり補正係数は 0.0499 となり, 実測値とよい一致を示した.

## 3.3. X線管からの重元素妨害 X 線の補正

極地研究所の RIX3000 には, エンドウインドウ型の Rh/Cr デュアルターゲット X 線管が装着されている. 微量元素はすべて Rh ターゲットを用いて測定されるが, この時, Rh ターゲットに隣接する Cr ターゲットからの妨害 X 線, ならびに Cu, Ni, Zn などの妨害 X 線に注意する必要がある<sup>\*1</sup>. 一般に, CrK<sub>α</sub> については, Ti フィルターを使用することにより, その X 線強度の 99% 以上を除去することができるとされているが, 微量元素の測定ではより厳密な対処が必要である.

そこで, まずこれらの重元素がどの程度検出されるのか, 以下の方法でチェックした. 和光純薬工業製の二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) 特級試薬を用いて希釈率 1 : 5 のガラスビード (SiO<sub>2</sub>-blank 試料) を作成し, Cr, Cu, Ni, Zn の K<sub>α</sub> のピーク周辺を測定条件と同一条件でスキャンさせた. 図 1 に示すように, SiO<sub>2</sub>-blank 試料において各元素の明らかなピークが認められた (なお, 重元素のうち, Co, V についてはピークは認められなかったため, 補正の対象から除外した). 同様の測定を JB-3 についても行い, ピーク強度を確かめた (図 2). さらに, Ti フィルターを挿入して同一スキャンを試みた. 明らかにピークは減衰しているが, 完全に消滅しているわけではない. また, フィルターを挿入することによって, ピーク, バックグラウンドともに X 線強

\*1 これらの重元素については, 試料ホルダー, 試料マスクからの影響である可能性もある.

度が大幅に低下していることがわかる。この結果から、妨害 X 線の影響の大きい Cr 以外は、フィルターを挿入せずに測定することとし、X 線強度の低下を防ぐことにした。

SiO<sub>2</sub>-blank 試料の測定結果を表 4 に示す。補正方法は、SiO<sub>2</sub>-blank 試料の Cr, Cu, Ni, Zn の各ピークとバックグラウンドをそれぞれ 100 秒、50 秒合計 3 回測定し、各元素の平均値を X 線管からの妨害 X 線強度とみなした。そして、標準・未知試料のピークのネット強度から SiO<sub>2</sub>-blank 試料での妨害 X 線のピークのネット強度を差し引くことにより、真のネット強度とした。なお、この補正は、未知試料測定と同時に進行すべきであることは言うまでもない。

### 3.4. マトリックス補正

X 線強度は、共存する元素の種類とその含有量により影響を受ける。これをマトリックス効果という。主要元素の分析では、理論マトリックス補正係数を用いて補正を行ったが(本吉・白石, 1995)、微量元素については、peak-over-back 法を採用した。この方法は、CHAMPION *et al.* (1966) により提唱されたもので、ピーク角度とバックグラウンド角度は  $2\theta$  が近いので

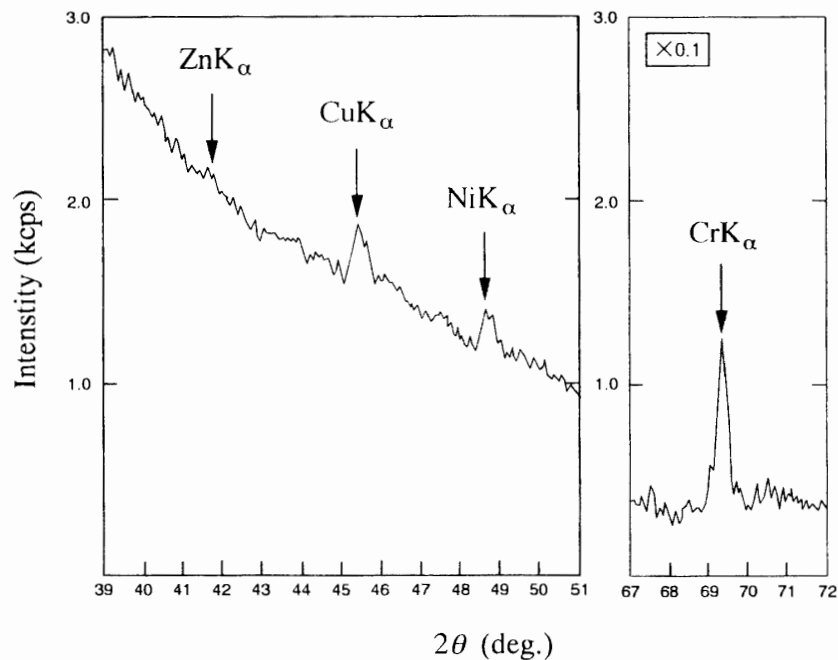


図 1 SiO<sub>2</sub>-blank 試料の ZnK<sub>α</sub>, CuK<sub>α</sub>, NiK<sub>α</sub>, CrK<sub>α</sub> のスペクトル。ZnK<sub>α</sub>, CuK<sub>α</sub>, NiK<sub>α</sub> はフィルターなしで測定し、CrK<sub>α</sub> については、Ti フィルターを使用して測定した。測定条件は、表 2 を参照されたい。これらの元素を含まない試料でありながら、スペクトルが検出されることに注意。

Fig. 1. Spectra of ZnK<sub>α</sub>, CuK<sub>α</sub>, NiK<sub>α</sub> and CrK<sub>α</sub> on SiO<sub>2</sub>-blank sample. ZnK<sub>α</sub>, CuK<sub>α</sub> and NiK<sub>α</sub> were measured without filter, whereas CrK<sub>α</sub> was measured with Ti-filter. See Table 2 for the detail of the measuring conditions. Note that these spectra were detected on the sample free from the elements.



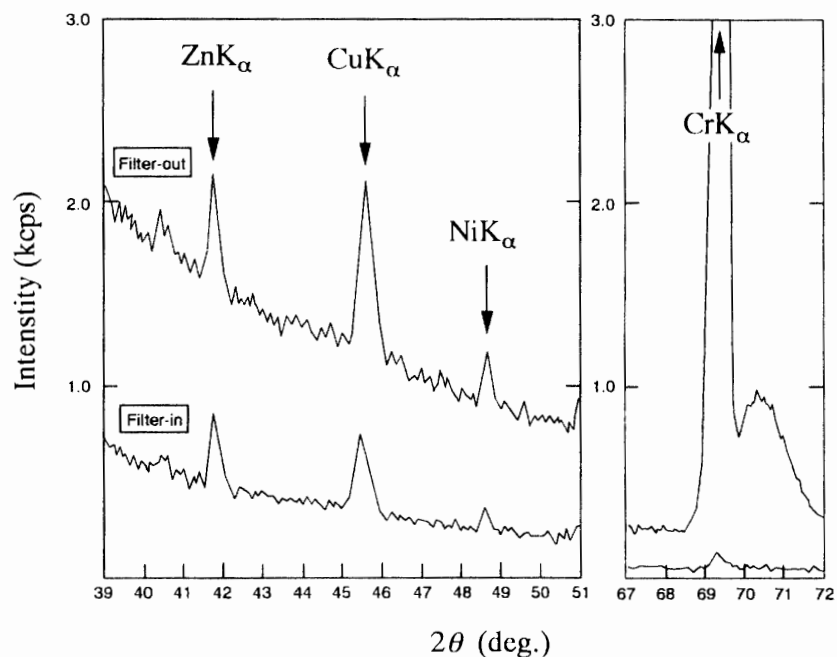


図2 JB-3のZnK $\alpha$ , CuK $\alpha$ , NiK $\alpha$ , CrK $\alpha$ のスペクトル。X線強度の高いスペクトルは、フィルターを挿入しない場合、低いスペクトルは、Tiフィルターを挿入した場合。測定条件は、表2を参照されたい。

Fig. 2. Spectra of ZnK $\alpha$ , CuK $\alpha$ , NiK $\alpha$  and CrK $\alpha$  on JB-3. Results by using Ti-filter (lower X-ray intensity) and without filter (higher X-ray intensity) are presented for each spectrum. See Table 2 for the details of the measuring conditions.

表4 SiO<sub>2</sub>-blank における重元素妨害スペクトルの X 線強度

Table 4. X-ray intensity of interference spectra of heavy elements on SiO<sub>2</sub>-blank sample. (単位: kcps)

		$I_{BG1}$	$I_{Peak}$	$I_{BG2}$	$I_{Net}$
CrK $\alpha$	1	0.0380	0.1077	-	0.0697
	2	0.0352	0.1077	-	0.0725
	3	0.0389	0.1078	-	0.0689
	Av.	0.0374	0.1077	-	0.0704
CuK $\alpha$	1	1.6868	1.8651	1.5727	0.2435
	2	1.6912	1.8728	1.5755	0.2477
	3	1.6949	1.8619	1.5743	0.2359
	Av.	1.6910	1.8666	1.5742	0.2424
NiK $\alpha$	1	1.2928	1.4030	1.1447	0.1835
	2	1.2950	1.4047	1.1476	0.1826
	3	1.2897	1.4098	1.1400	0.1942
	Av.	1.2925	1.4058	1.1441	0.1868
ZnK $\alpha$	1	2.2750	2.1769	1.9878	0.0455
	2	2.2666	2.1741	1.9851	0.0482
	3	2.2571	2.1765	1.9778	0.0590
	Av.	2.2662	2.1758	1.9836	0.0509

波長に大きな差はなく、したがって両者の波長の質量吸収係数はほぼ同じとみなすことができるということに基づいている。そこで、ピークとバックグラウンドが同じようにマトリックス効果を受けていると仮定して、ピークのネット X 線強度をバックグラウンドの X 線強度で割ることにより ( $I^*_{\text{Peak}}/I_{\text{BG}}$ )、マトリックス効果が相殺されることになる。検量線は、 $I^*_{\text{Peak}}/I_{\text{BG}}$  と標準試料の推奨分析値との相関として求めた。

#### 4. 分析結果

検量線を引くための標準試料に加えなかった JB-1a, JG-1a, JGb-2, JH-1 を用いて、分析精度をチェックした。その結果を表 5 に示す。JB-1a, JG-1a については、推奨分析値に加え、後藤・巽 (1992) が加圧成型試料を用いて分析した結果も示した。JH-1, JGb-2 は TERASHIMA *et al.* (1993) による分析結果である。おおむね良好な結果が得られているが、酸性岩である JG-1a の重元素の低濃度側で一部ばらつきが見られた。この原因は、希釈率が 1:5 であるために低濃度の重元素に対し十分な X 線強度を得られなかったためなのか、あるいは試料の不均質さによるものなのか、今回は結論が出せなかった。

なお、希釈率 1:5 のガラスビードを用いての主要元素分析については、検量線法、ファンダメンタル・パラメーター法ともに良好な結果が得られており、これにより、同一ガラスビードを用いての主要・微量元素の同時定量が可能になった。

表 5 地球化学的標準試料による分析比較  
Table 5. Comparison of analyses using geochemical standard samples. (単位: ppm)

	JB-1a			JG-1a			JGb-2		JH-1	
	R.V.	NIPR	G&T	R.V.	NIPR	G&T	T	NIPR	T	NIPR
Ba	497	483.4		458	447.1					
Co	39.5	39.8		5.7	5.7		28	29.2	53	55.7
Cr	415	415.5		18.6	11.3		130	112.2	630	637.1
Cu	55.5	55.4		1.3	5.0		11	9.9	9	5.7
Nb	27	26.5	23.5	12	10.2	9.4				
Ni	140	135.2		6.4	13.7		13.8	13.7	56	50.0
Rb	41	41.0	40.5	180	180.4	175	<3	1.2	12	13.7
Sr	443	443.1		185	183.2	188	435	437.7	155	154.6
V	220	218.1		23	21.9		175	176.0	231	222.0
Y	25	22.3	21.2	32	28.9					
Zn	82	81.8		38.8	38.0		48	43.8	62	58.1
Zr	144	139.8	135.0	115	115.6	105				

R.V.: Recommended values by ANDO *et al.* (1989).

T: Analytical results by TERASHIMA *et al.* (1993).

G&T: Analytical results by GOTO and TATSUMI (1992).

NIPR: This study.

## 謝 辞

通産省工業技術院地質調査所の今井 登博士には、地球化学的標準試料の入手にあたり便宜をはかっていただいた。国立極地研究所の瀬野公美子氏には、試料の調製・準備・測定にあたり、お手伝いいただいた。

なお、本研究には文部省科学研究費補助金 (課題番号: 06640591, 研究代表者: 白石和行) の一部を使用した。

## 文 献

- ANDO, A., KAMIOKA, H., TERASHIMA, S. and ITOH, S. (1989): 1988 values for GSJ rock reference samples: "Igneous rock series". *Geochem. J.*, **23**, 143–148.
- CHAMPION, K.P., TAYLOR, J.C. and WHITEM, R.N. (1966): Rapid X-ray fluorescence determination of traces of strontium in samples of biological and geological origin. *Anal. Chem.*, **38**, 109–112.
- 後藤 篤・巽 好幸 (1992): 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析 (II). *理学電機ジャーナル*, **23**, 50–69.
- 本吉洋一・白石和行 (1995): 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析: (1) 主要元素. *南極資料*, **39**, 40–48.
- TERASHIMA, S., ITOH, S., UJIE, M., KAMIOKA, H., TANAKA, T. and HATTORI, H. (1993): Three new GSJ rock reference samples: Rhyolite JR-3, gabbro JGb-2 and hornblendite JH-1. *Geostand. Newslett.*, **17** (1), 1–4.
- 山田康治郎・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.

(1995 年 11 月 30 日受付; 1995 年 12 月 22 日改訂稿受理)