

珪酸塩岩石試料の主成分の蛍光X線分析 —低希釈率ガラスビードの作成と迅速分析の精度

三宅康幸*・津金達郎**・金井哲男*・池元壮彦*

*：信州大学理学部地質科学教室

**：東北大学大学院理学研究科地球物質科学専攻

(1997年2月6日受理)

はじめに

蛍光X線分析法は、珪酸塩岩石試料の主成分組成の分析方法としては現在最も一般的な方法となっている。それは試料の調整が容易であることに加えて、近年X線管球の性能が向上してRhなどの管球1本で管球の電流電圧を分析元素の最適条件に変えながら原子番号の広い範囲の元素が分析できるようになったこと、および多くの成分を含む試料におけるマトリックス効果の補正計算法の改良により精度が向上したことなどのためである。また、 $_{24}\text{Cr}$ から $_{41}\text{Nb}$ まで、さらには $_{56}\text{Ba}$ や希土類元素、 $_{90}\text{Th}$ など、珪酸塩岩石中では1～数100ppm程度の含有量である微量元素の測定にも蛍光X線分析法は用いられている。以上の分析の際の試料の調整方法としては、主成分の分析にはマトリックス効果の影響をできるだけ減じる意味合いから融剤(四硼酸リチウム)を試料の5～10倍程度添加して作成したガラスビードを用いる方法(Norrish and Hutton, 1969)が日本でも一般的であり(杉崎ほか, 1977; 松本・浦辺, 1980; 中田ほか, 1985; 小林ほか, 1981; Tsuchiya *et al.*, 1989; 後藤・巽, 1991)、一方微量元素の分析にはX線強度とピーク/バックグラウンド比を大きくする目的から粉末試料を加圧整形した粉末ペレットが用いられる例が多い(杉崎ほか, 1981; 中田, 1987; 小笠原, 1987; 田村ほか, 1989; 折橋ほか, 1993; 後藤・巽, 1992; Togashi and Nagano, 1989)。しかしながら主成分と微量元素で、分析試料の調整を二とおり行うことは効率が悪いし、また、粉末ペレット法には元素の含まれている物質の違いにより起こる鉍物効果や試料の粒径の違いによる粒径効果、さらに検量線作成のために既知濃度の物質を集めることに困難が大きいなどの難点がある。従って同一のガラスビードに対して主成分も微量元素も同時に分析できることは蛍光X線分析法のひとつの理想であった。その試みはすでにいくつかあった(市川ほか, 1987; 中田, 1985; Miyake, 1994)が、低濃度の元素に対して精度があがらないなどの問題があった。この方法が実現するためにはさらに高濃度・低希釈率のガラスビードを準備できること、および低希釈率のガラスビードで必然的に大きくなる主成分元素の間のマトリックス効果を有効に除去できる計算方法の開発が必要であった。近年Kimura and Yamada (1996)は、福島大学の蛍光X線分析装置RIX2000(理学電気社製)を用いて融剤と試料の比を2:1とした低希釈率のガラスビードを用いた主成分と微量元素の検量線を報告した。その結果、主成分についても希釈率5:1のビードを用いた場合とほぼ変わらない精度の検量線が得られたとしている。

本論文は、信州大学理学部に設置された蛍光X線分析装置PW2400(フィリップス社

製)を用いて、融剤：試料比=2：1のガラスビードを調整した際の問題点と、そのビードを用いた主成分元素の分析条件と検量線の精度について報告する。とりわけ迅速に大量の試料を分析してかつ議論に必要な精度を得られる分析条件の設定について議論した。なお、本研究に際して日本フィリップス(株)アプリケーションラボラトリー水平 学氏には有益な御助言・御討論をいただいた。お礼申し上げます。

ガラスビードの作成

1. 粉末の準備

岩石試料は粉碎器具からの元素の混入の影響をできるだけ小さくする目的で、鉄の乳鉢とめのう製自動乳鉢を用いて、指の腹で粒子を感じなくなるまで粉碎する。この方法により、炭化タングステン製の器具の場合のW, Ta, Co, Sc, Crなど、またステンレス製の器具からのCr, Niなどの諸元素の混入を防ぐことができ、かつ、鉄乳鉢からの Fe_2O_3 の混入量は最大で0.4%程度に抑えられている(三宅・武蔵野, 1991)。めのうからの SiO_2 の混入量のみつもりはできていないが、おそらく鉄とオーダーとしては同程度と考えられ、ほとんどの地殻構成岩石についてはこの程度の混入は議論の大勢に影響を与えるものではない。むしろもともとppmオーダーしか岩石中に含有されない他の元素の混入があるよりは無難である場合が多い。ただし上記混入微量元素の分析を行わない場合は、鉄の混入を少なくする意味から炭化タングステン製の器具を用いることが推奨されるが、同一試料で主成分・微量元素を同時に分析する場合には、上記の方法を選択する。

試料と四硼酸リチウム(メルク社製Spectromelt A10)粉末は恒温乾燥器内で 110°C で12時間以上乾燥させる。四硼酸リチウムは、大型シャーレー内に厚さ5mm以下に広げた上で乾燥させる。こうすると四硼酸リチウムの乾燥による重量減少(吸着水の除去された量)は約0.3%であるが、例えば2cm以上の厚さで乾燥させたのではその量は0.1%程度であり、底近くの四硼酸リチウムに吸着している水が十分除去できない。また、四硼酸リチウムはデシケータ内で冷却させた後秤量するが、その秤量作業中に、1分で0.04%、2分で0.07%、5分では0.1%ほど重量が増加(水が吸着)する。デシケータ内で冷却させずに乾燥機から出してすぐのものでは、1, 2, 5分後にこの重量増加率は0.07, 0.11, 0.2%と大きい。なお、デシケータ内でも15時間で約0.3%は重量が増加する。こうした吸着水の影響はそのまま測定誤差に跳ね返ってくるので、試料と融剤は十分に乾燥させた後すみやかに秤量する必要がある。作業の効率を上げるため、大型シャーレーで乾燥させた四硼酸リチウムは適宜50mlのビーカー多数に移し、ビード作成時にビーカーを乾燥器より取り出して半分ずつ使いきっていくという工程をとる。

四硼酸リチウム4.000gと試料2.000gを正確に秤量して、それらをめのう製乳鉢内で手ざりで十分攪拌する。秤量にあたり重要なことは四硼酸リチウムと試料の比が正確に2：1であることであるが、総量も重要である。量が少ないとできたビードの厚さが薄くなり、微量元素のマトリックス補正の際には入射X線は透過しないということが条件であるのに対して、照射X線が透過してしまうので好ましくない。ビードの背面にMo金属板を置いて60kVで照射すると総量6gのビードであっても入射した $\text{RhK}\alpha$ 線と金属板から発生した $\text{MoK}\alpha$ 線はビードを透過していることが確認される。実はこの事情は総量10

gのビードでも変わらない。しかしながら、CrK α について同様の実験をおこなうと、CrK α はMoK α ほどエネルギーが強くないため6gのビードを透過しない。従ってCr程度あるいはそれより軽元素である主成分元素に関する限りは入射X線の透過は考えなくて良い。しかし、念のためCrを含むマジックインクで試料番号などをビード裏面に記入する際には入射X線照射範囲の裏面部分は避けるべきである。

なお、検量線作成のための標準試料はすでに粉末の形態であるがやや粒度が粗いので、乾燥秤量後めのう製乳鉢の中での攪拌過程でさらに細かく粉碎した。

2. 溶融条件

溶融に用いたビードサンプラーは、日本フィリップス社製のNP1234である。白金と金の合金製の重量80gのルツボを用いて、温度の上昇、ルツボの回転、ルツボの傾動、圧搾空気の吹き付けによる泡抜きなどの工程を以下のように6stepに分けて行った。

step1: 温度を0°Cから300°C (温度はすべて装置の表示温度であり、これはルツボ底面近くにある熱電対が感知した温度である。この表示温度とルツボ内部の温度との対応につい

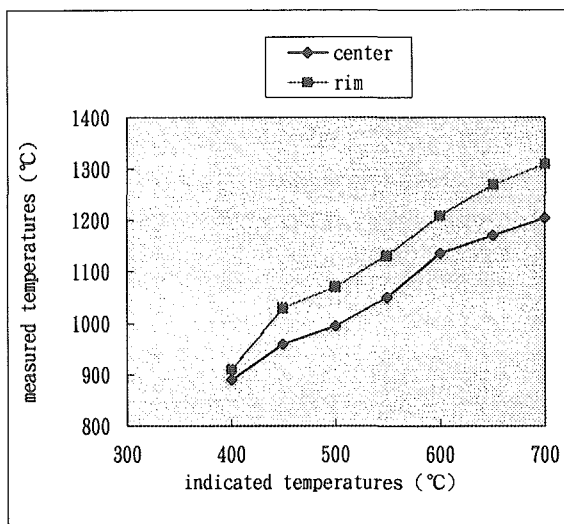


Fig.1 Relation between the optically measured and the indicated temperatures.

The temperatures of the bead are measured using an optical pyrometer (CHINO model IR-U) for various indicated temperatures.

ては Fig.1参照) にまで上げる; 45秒間。

step2: 温度を300°Cで保ち、ルツボを回転させる; 30秒間。

step3: ルツボを回転させつつ、温度を550°Cまで上げる; 2分間。

step4: 温度を550°Cに保ち、ルツボを回転させると同時に30度に反復傾動させる; 5分30秒間。なお、そのstep開始15秒後から4分50秒間泡抜きを行う。圧搾空気の圧力は別に取り付けたエアコントロールセットで3.5kg/cm²に調整する。

step5: 温度を550°Cに保ち、泡抜きと傾動をせず回転のみさせる; 15秒間。

step6: 回転を停止して温度を常温にもどす; 15秒間。

以上, 全行程は約10分間で終わることになる。

ガラスビードの作成にあたり重要なことは以下の3点である。第1に融け残りがなく, 水平方向にも厚み方向にも均一なビードであること。例えば石英などが融け残ると, ルツボ底面, すなわち分析面近くに滞るため分析値はSiO₂過多となる。第2に泡がないこと。底面近くの泡の全面積にたいする割合の分だけ全分析元素の分析値は低くなる。第3に熔融過程で四硼酸リチウムの飛散あるいは蒸発がないこと。この減量分に応じて全分析元素の分析値は割高になると同時に, この減量が多いことに示される高温条件下では, 試料の特定の元素も揮発している。Fig.2に示すように, 同一のビード(試料はJsy-1)を通常よりもやや長時間, 4回熔融させて1回熔融する毎

にビード重量とX線強度を測定し, その際のビードの重量減率と, 各元素の計測濃度と真の濃度との差の真の濃度に対する割合を見てみると, Kについては明らかに強度が減少しておりNaでも若干の減少が見られる。Alなどのように不揮発性の元素にあっては, 四硼酸リチウムの減少した分濃度が濃くなっているのがわかる。第1, 第2の点は熔融温度を高く, 時間を長くすれば解決するが, 第3の点はその逆の処理を必要とする。できたビードについていちいち重量を計測して顕微鏡下で確認しつつ, かつできるだけ短時間でビードを作成するためのプログラムが以上のものである。これで作成されるビードの重量減率は約1%程度, 泡は少なくとも分析する中心から直径25mmの円の内側にはほとんど見られない。鉄の含有量の多い試料の場合(Fe₂O₃>10%)はできたビードがルツボから剝離しにくいいため, 沃化リチウムを耳搔き一杯程度添加しておく。また, できたビードに泡が多く残っている場合には, 重量減率が有意に増加しない範囲で再度短時間熔融すると, 泡が除去されることがある。

分析条件・方法

分析には信州大学理学部地質科学教室所有フィリップス社製PW2400型蛍光X線分析装置を用い, 管球にはエンドウインドウ型でRh対陰極をもつフィリップス社製のセラミック絶縁スーパーシャープ管球を用いた。装置の運転の制御と補正計算等はフィリップス社のソフトWINX40Jver.1.5aによってWindows3.1上でパソコンを通じてなされる。測定は真空環境で行い, また各元素の分析条件はTable1に示すとおりである。分析時間は分析効率をあげる目的で, 通常の議論に必要な精度を得ることのできる最小時間に設定した。この結果, 1試料の全主成分元素の自動分析に必要な時間は6分15秒間である。

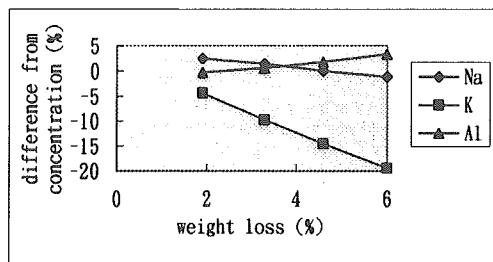


Fig.2 X-ray intensities from a repeatedly fused glass bead .

GSJ standard rock sample Jsy-1 was fused four times and the ratio of the weight loss to the weight and X-ray intensities were measured after each fusing procedure. The percentage of the difference between the analyzed result and the reported concentration, to the concentration is shown.

Table 1 Operating conditions.

FL : gas flow proportional counter, DUP : duplex use of gas flow proportional counter and scintillation counter. The total time for the whole analysis of one specimen including stand-by time is 6 minutes 15 seconds.

Element & line		Tube kV-mA	collimeter (μm)	crystal	counter	angle(2θ)			pulse height interval (%)	counting time(sec)	
						peak	background	offset		peak	background
Si	K α	24-125	700	PET	FL	109.157	-4.052	8.652	25-75	10	10
Ti	K α	40-75	300	LiF 200	FL	86.128	-2.332	2.350	15-75	10	10
Al	K α	24-125	700	PET	FL	144.979	-4.570		18-79	10	10
Fe	K α	60-50	300	LiF 200	DUP	57.496	-2.014	2.902	36-79	10	10
Mn	K α	60-50	300	LiF 200	DUP	62.947	-1.205	1.249	34-79	10	10
Mg	K α	24-125	700	TAP	FL	45.120	-3.526	3.054	25-75	10	10
Ca	K α	30-100	300	LiF 200	FL	113.103	-5.207		29-75	10	10
Na	K α	24-125	700	TAP	FL	55.062	-2.408	2.684	25-75	20	10
K	K α	25-120	300	LiF 200	FL	136.677	-2.872	4.295	28-77	10	10
P	K α	24-125	700	Ge	FL	141.039	-3.372	5.464	21-79	20	10

Table 2 α coefficients used for the matrix correction.

チャンネル名 化合物	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
TiO ₂	0.076	0.023	0.131	1.413	1.400	0.154	-0.295	0.170	-0.303	-0.279
Al ₂ O ₃	0.425	-0.057	-0.015	-0.057	-0.057	-0.032	-0.057	-0.031	-0.058	-0.060
Fe ₂ O ₃	0.313	-0.289	0.380	0.503	0.257	0.405	-0.265	0.422	-0.241	-0.133
MnO	0.261	-0.295	0.324	0.459	0.458	0.347	-0.289	0.363	-0.270	-0.165
MgO	0.374	-0.105	0.440	-0.110	-0.108	-0.051	-0.102	-0.063	-0.100	-0.094
CaO	0.025	1.311	0.075	1.419	1.393	0.095	-0.051	0.108	-0.276	-0.309
Na ₂ O	0.311	-0.154	0.378	-0.162	-0.160	0.402	-0.149	-0.107	-0.146	-0.134
K ₂ O	-0.022	1.277	0.024	1.371	1.348	0.042	1.225	0.053	-0.098	-0.337
P ₂ O ₅	0.001	0.052	0.022	0.059	0.057	0.021	0.049	0.020	0.047	-0.284

主成分元素の検量線作成のための標準試料としては、地質調査所の岩石標準試料火成岩シリーズを用いた。推奨値は Imai *et al.*(1995)による。また、一部の元素では同じく機器分析用シリーズの Jsy-1も使い、その分析値は Terashima *et al.*(1995)に従った。それぞれ H₂Oを除いて規格化した値を用いた。

試料と蛍光X線との相互作用のために、主成分元素は他の元素の蛍光X線により励起されたり、またその元素の蛍光X線は他の諸元素による吸収を受けたりする。そうした主成分元素相互のマトリックス効果の影響は、高希釈率低濃度のビードにあっては小さい。それは融剤のリチウムや硼素などの軽元素の量が試料よりも圧倒的に多ければ、その吸収効果がマトリックス効果の大部分を占め、試料の主成分組成差に起因するマトリックス効果の影響を小さくするからである。しかし、低希釈率高濃度のビードにあってはそうしたことは望めず適切なマトリックス補正が必要となる。WINX40Jには Philips 法の補正計算法が組み込まれている。その計算には加速電圧などの分析条件や検量線作成に使用した標準試料の平均組成などをもとに算出された理論 α 係数 (Table2) を用いる。なお、計算の過程で分析元素数よりも1つ係数を減らすことができるので含有量最大の SiO₂の α 係数は0とした。

結 果

1) ガラスビード作成に関わる誤差

同一粉末試料 (その組成と X線強度は Table3に示す) を用いて上述した溶融条件で 5

Table 3 Analytical errors compared to the concentrations.

A specimen of the shown X-ray intensities and chemical concentration was used for the test of reproducibility. Three errors are shown as the ratio of deviation to concentration (%).

Specific error of count (%) = $100 (I_p/t_p + I_b/t_b)^{1/2} / (I_p - I_b)$, where I_p and I_b : peak and background intensity (cps), respectively; and t_p and t_b : counting time interval of peak and background, respectively.

* : ratio of RMS (see Table 4) to the average concentration of the used standard samples.

	NET intensity (kcps)	concentration (wt. %)	Specific error of count (SEC) (%)	error compared to concentration		
				among five beads (%)	repeated analyses (%)	calibration line* (%)
SiO ₂	129.55	48.2	0.088	0.11	0.10	0.39
TiO ₂	7.47	0.6	0.383	0.39	0.37	1.24
Al ₂ O ₃	37.72	12.4	0.164	0.16	0.14	1.50
Fe ₂ O ₃	625.49	11.3	0.040	0.09	0.08	0.84
MnO	8.89	0.2	0.375	0.31	0.32	2.81
MgO	15.69	11.0	0.256	0.29	0.32	0.80
CaO	119.01	11.0	0.092	0.13	0.13	1.05
Na ₂ O	0.99	2.0	0.762	0.91	0.84	1.04
K ₂ O	19.97	1.6	0.226	0.55	0.18	0.55
P ₂ O ₅	4.75	0.7	0.345	0.39	0.42	3.47

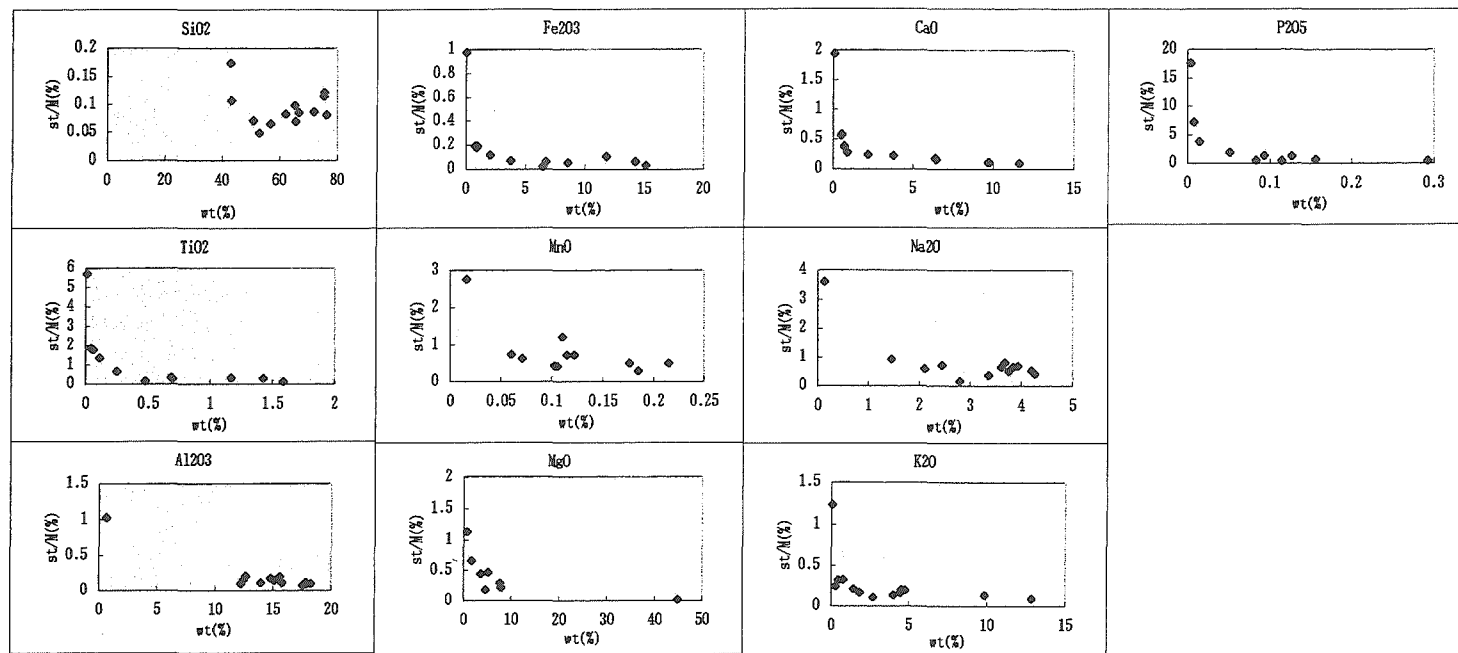
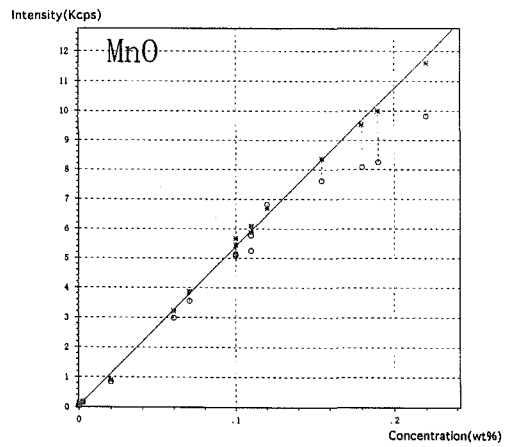
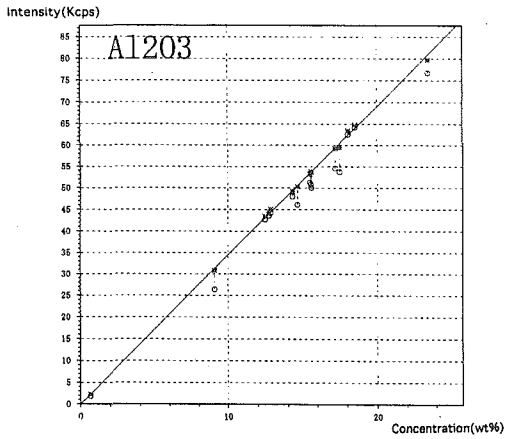
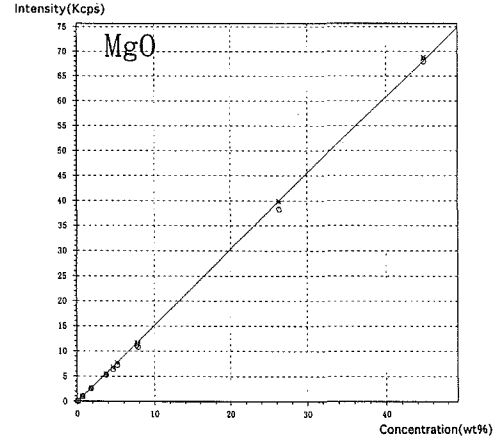
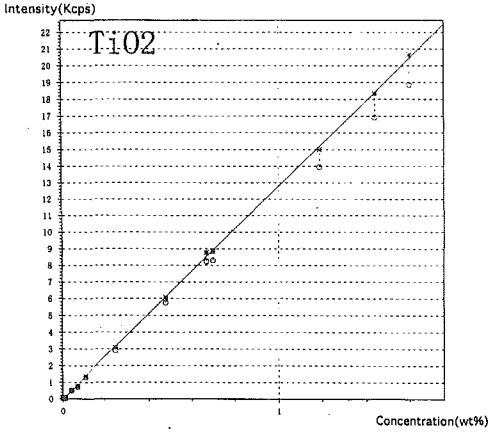
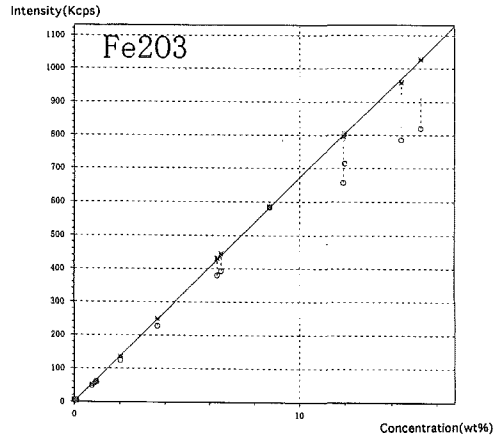
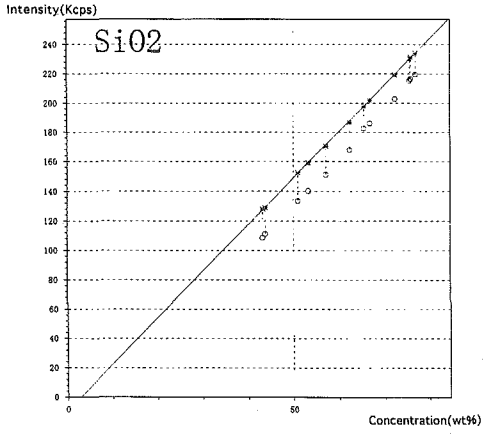


Fig.3 Deviations of analytical results by the repeated analyses.

Each of thirteen GSJ standard rock samples were analyzed five times, and the proportion of the standard deviation to the average is shown against its concentration.



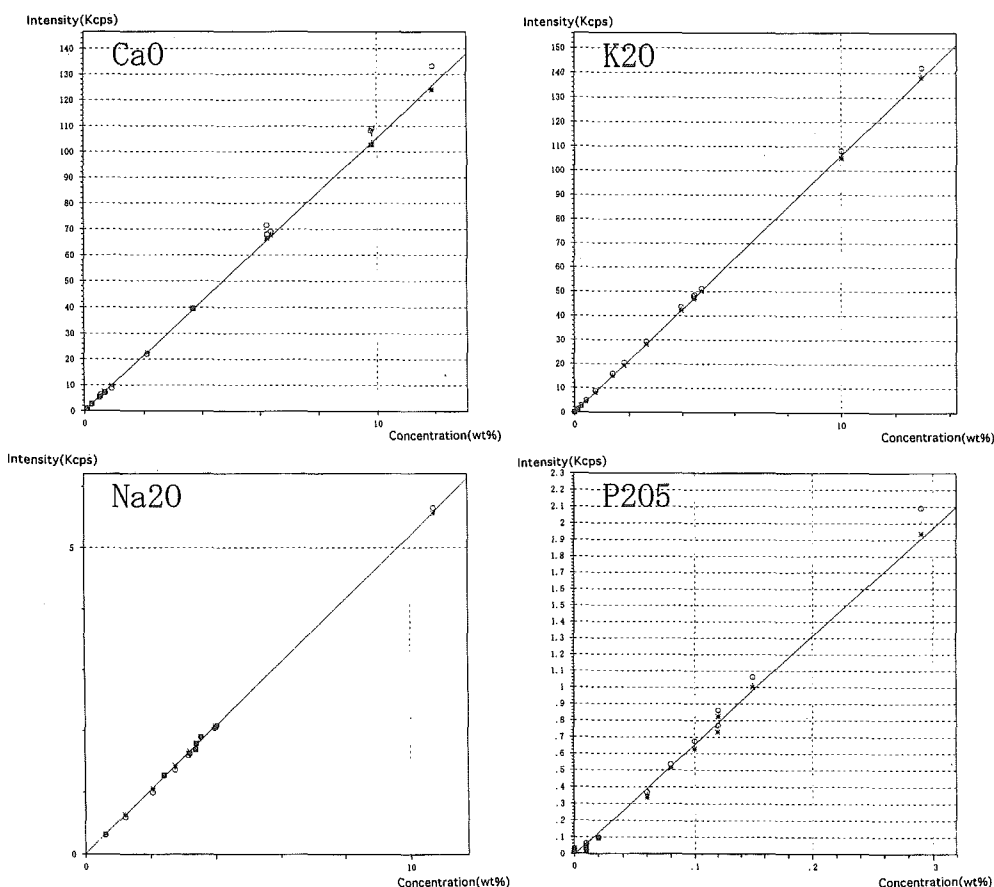


Fig. 4 Calibration lines.
circle : not corrected, cross : corrected intensity

Table 4 Factors of calibration lines.

The concentration of the element i (C_i) is shown as ;

$C_i = D_i + E_i R_i (1 + \sum_j \alpha_{i,j} C_j)$, where, D_i is X-axis intercept, E_i is inverse slope of the calibration line, $\alpha_{i,j}$ is α coefficient for the effect of element "j" on element "i", C_j is the concentration of the element "j".

RMS (root mean square) = $(\sum (C_1 - C_2)^2 / (n - 2))^{1/2}$ (C_1 and C_2 : calculated and proposed concentrations, respectively)

	available composition		calibration line			RMS from the literatures		
						Kimura and Yamada	Yoshizaki	Nakada
	min.	max.	D	E	RMS	(1996)	(1996)	(1985)
SiO ₂	43	76	2.8373	0.3165	0.231	0.217	0.082	0.229
TiO ₂	0.01	1.6	0.0026	0.0781	0.010	0.010	0.005	0.032
Al ₂ O ₃	0.7	23	0.0015	0.2899	0.178	0.153	0.060	0.126
Fe ₂ O ₃	0.8	15	-0.0344	0.0149	0.067	0.077	0.025	0.209
MnO	0.002	0.21	-0.0009	0.0187	0.003	0.007	0.001	0.013
MgO	0.04	44	0.0366	0.6578	0.177	0.217	0.029	0.215
CaO	0.09	11	-0.0146	0.0951	0.058	0.080	0.024	0.183
Na ₂ O	0.6	10	-0.0197	1.9292	0.055	0.048	0.032	0.132
K ₂ O	0.1	12	0.0021	0.0942	0.033	0.021	0.011	0.094
P ₂ O ₅	0.01	0.29	0.0010	0.1516	0.005	0.004	0.003	0.015

個のビードを作成して、その分析値の標準偏差を分析値の平均値で割った値（ビード間誤差）を求めた。その結果を Table3 に示す。ここに示されたビード間誤差は必ずしもビード作成過程における誤差だけを示すものではなく、機器分析の際の測定誤差も内包している。同表に同一ビードの繰り返し測定の標準偏差の含有量に対する割合（測定誤差）も示したが、ビード間誤差が測定誤差よりも有意に大きな値を示しているのは K_2O のみである。ビード作成過程におけるカリウムの揮発の程度の違いのためにこのような誤差が生じたものと考えられる (Fig. 2)。

2) 機器測定誤差

上述した分析誤差を、試料の X 線強度と計測時間から求めた X 線計測に関わる統計誤差 (SEC) と比較する (Table3) と、分析誤差は、ほとんどの元素において SEC と同程度であるといえる。とりわけ Si, Ti, Al, Mn, Mg, Na, K, P などにおいては、測定誤差はほとんど統計誤差に由来するといつてよいし、他の元素で見ても両者に大きな違いはない。

さらに、地質調査所の岩石標準試料火成岩シリーズ13試料を繰り返し測定し、そのさいの分析値の標準偏差を含有量で割った値を機器による分析誤差として、Fig. 3 に示した。上述のことより当然のことながら、測定誤差は含有量により異なっており、含有量が小さいと分析誤差も大きくなる。

3) 検量線の精度

主成分10元素について得られた検量線を Fig. 4 に示す。またその諸要素を Table4 に示す。Table4 には比較のために、Rigaku RIX2000 を用いて 2 : 1 の希釈率のガラスビード上で地質調査所の岩石標準試料を標準試料とした Kimura and Yamada (1996)、我々と同じ Philips PW2400 を用いて 10 : 1 の希釈率のガラスビード上で地質調査所の岩石標準試料を標準試料とした吉崎ほか(1996)、それに Rigaku 3063P を用いて 5 : 1 の希釈率のガラスビード上で化学薬品を調合して標準試料とした中田ほか(1985)などの検量線の精度を示した。

検量線の精度の良さは RMS (root mean square) の小ささで示される (Table4)。今回の検量線はいずれの元素についても岩石学的議論に差し支えない精度が得られているといえる。例えば RMS の絶対値としては SiO_2 で大きな値になっているが、メノウ製乳鉢を用いて試料を粉碎する過程での SiO_2 の混入（おそらく 0.1% のオーダー）を考えると、これ以上の精度を要求するのは意味がない。また、RMS の標準試料の含有量平均値に対する割合 (Table3) は、Mg, Na, K を除く多くの元素においては、ビード間誤差や測定誤差よりもはるかに大きい値である。すなわち検量線の誤差は上述したプロセス以外の要因で主に発生している。それらは補正計算の問題や標準試料の問題を含むであろう。Mg, Na については、もし必要であれば分析時間をより長くして統計誤差を小さくすれば検量線の精度をさらに上げることができよう。一方、K については、検量線の誤差はビード間誤差に等しく測定誤差より大きな値となっているので、ビード作成過程をより良くコントロールすることで検量線精度の改善が見込まれる。

他の公表された検量線と比較すると、吉崎ほか(1996)は今回得られたものよりもはるかに良い精度を示している (Table4)。高希釈率であるほど補正計算に起因する誤差は小さくなるためであろう。ただしX線強度は落ちるので分析時間は長時間を必要とする。Kimura and Yamada(1996)と比べると今回得られた検量線の精度は全元素ではほぼ同様である。中田ほか(1985)に比べるとSi, Al以外の元素で大幅な精度の向上がみられる。結局、ビード中の濃度の上昇により、他の方法に比べて極めて短時間で十分な精度を得られている。

結 論

- 1) 2 : 1の希釈率のガラスビードをできるだけ短時間で作成する最適条件を求め、ビード作成工程で生じる誤差を見積もった。その誤差はK以外の元素では装置反復分析誤差よりも有意に大きなものではないが、Kについては熔融過程の揮発により生じるビード間差異を制御する必要がある。それは融剤四硼酸リチウムの減率を指標として行える。
- 2) 低希釈率ビードを用いると、X線強度は高いので短時間の分析で装置分析誤差を十分小さくすることができる。
- 3) 地質調査所の標準試料を用いて主成分元素の検量線を引き、十分な精度を得ることができた。

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)。理学電気ジャーナル, **22**, 28-44.
- 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 (II)。理学電気ジャーナル, **23**, 50-69.
- 市川博之・酒井利啓・渡辺暉夫・飯泉 滋 (1987) ガラス円板を使ったケイ酸塩岩石中の微量元素の蛍光X線分析装置 (Rh管球) による分析。島大地質学研報, **6**, 161-169.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical J.*, **29**, 91-95.
- Kimura, J. and Yamada, Y. (1996) Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads. *Jour. Min. Petr. Econ. Geol.*, **91**, 62-72.
- 小林英夫・渡辺暉夫・飯泉 滋 (1981) 珪酸塩岩石主成分元素の蛍光X線による全自動分析。島大理紀要, **15**, 115-124.
- 松本 良・浦辺徹郎 (1980) ガラス円板試料による珪酸塩岩石中の主要成分の自動蛍光X線分析。岩鉱, **75**, 272-278.
- Miyake, Y. (1994) Geochemistry of the igneous rocks formed within a Miocene back arc rifting zone at the Japan Sea margin. *Geochem. J.*, **28**, 451-472.
- 三宅康幸・武蔵野実 (1991) 中性子放射化分析用試料の粉碎に際して混入する元素とその量について。島根大学地質学教室研究報告, **10**, 31-34.
- 中田節也 (1985) ガラス円板を使った珪酸塩岩石中微量元素のけい光X線分析。九大理研報, **14**, 117-127.
- 中田節也 (1987) 珪酸塩岩石中の微量元素のけい光X線による定量 (その2)。九大理研報, **15**, 37-44.
- 中田節也・柳 哮・前田俊一・方 大赫・山口 勝 (1985) けい光X線による珪酸塩岩石の主成分分

- 析。九大理研報, **14**, 103-115.
- Norrish, K. and Hutton, J. T. (1969) An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **33**, 431-543.
- 小笠原正継 (1987) Rh 管球を用いたけい光X線分析による岩石中の微量元素の定量。地調月報, **38**, 57-68.
- 折橋裕二・柚原雅樹・本間弘次 (1993), 蛍光X線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量 (その1)。地内研報, **12**, 1-13.
- 杉崎隆一・下村孝行・安東和人 (1977) 蛍光X線による岩石中の主成分元素の自動分析。地質学雑, **83**, 725-733.
- 杉崎隆一・木下 貴・下村孝行・安東和人 (1981) 蛍光X線による岩石中の微量元素の自動分析。地質学雑, **87**, 675-688.
- 田村真一・小林 豊・周籐賢治 (1989) 蛍光X線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量分析。地球科学, **43**, 180-185.
- Terashima, S., Usui, A. and Imai, N. (1995) Two new GSJ geochemical reference samples: syenite JSy-1 and manganese nodule JMn-1. *Geostandards Newsletter*, **19**, 221-229.
- Togashi, S. and Nagano, S. (1989) Determination of highly concentrated Y, Zr and Nb using Sc/Mo tube by the Compton scattering calibration. Open-file report No. 138, Geol. Surv. Jap., 19p.
- Tsuchiya, N., Shibata, T., Koide, Y., Owada, M., Takazawa, E., Goto, Y., Choi, K. H., Terada, S. and Hariya, Y. (1989) Major element analysis of rock samples by X-ray fluorescence spectrometry, using scandium anode-tube. *Jour. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. IV*, **22**, 489-502.
- 吉崎 正・田村洋子・佐野 栄・堀 利栄・小松正幸 (1996) 蛍光X線分析法による珪酸塩岩石の主要元素の分析。愛媛大理紀要, **2**, 1-14.

X-ray fluorescence analysis of major elements in silicate rocks — preparation of glass bead pellets of a high ratio of sample to flux and the accuracy of the rapid analysis.

Yasuyuki Miyake*, Tatsuro Tsugane**, Tetsuo Kanai*
and Masahiko Ikemoto*

* : Department of Geology, Faculty of Science, Shinshu University

** : Graduate school of Science, Tohoku University

(Received February 6, 1997)

Abstract

In order to analyze both major and trace elements on a single pellet, it is necessary to prepare a glass bead of as high ratio of sample to flux as 1 : 2. In our laboratory, we determined the operating condition of the bead sampler (Philips-Japan NP1234) by which a glass bead is made under the temperatures less than 1150°C and the duration of 10 minutes. The weight loss of the bead during the fusion is less than 1%. Vaporization of elements during the fusion is tested to be negligible except for potassium, X-ray intensity of which becomes remarkably lower as the weight loss of the bead increases, so the extent of weight loss must be controlled to be equal among the glass beads.

We tested the reproducibility of X-ray intensities on many glass beads and by repeated analyses using the analyzer Philips PW2400 of Shinshu University. A rapid analysis becomes possible with sufficient accuracy, the total time for the analysis of one sample being about 6 minutes. With usage of the Geological Survey of Japan standard rocks as standards, calibration lines are obtained and accuracy of the analysis is shown in Table 4.