

蛍光 X 線分析装置による岩石主要元素の分析精度の検証

Examination of Analytical Accuracy of Rock Major Element Using X-ray Fluorescence Spectrometry

小出良幸・山下浩之・川手新一・平田大二

Yoshiyuki KOIDE, Hiroyuki YAMASHITA, Shin-ichi KAWATE & Daiji HIRATA

Abstract. We describe the major element analyses using X-ray fluorescence spectrometry of Shimadzu XRF-1500, which is introduced to the Kanagawa Prefectural Museum of Natural History. We use crushed rock samples and flux, which are prepared a certain procedure, and the standard rock samples of Geological Survey of Japan. The analyzed glass beads are diluted by low ratio (1 : 2) of rock to flux (mixture of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and LiBO_2). Using the low diluted glass beads, we obtain high intensity of secondary X-ray fluorescence and high resolution. We adapt the calibration line method for raw data. We examine analytical accuracy of the calibrated data. In conclusively, accuracy of our chemical data can be assured enough to correlate and to discuss others.

Key words: X-ray fluorescence analyzer, Chemical analyses, GSJ standard analyses

I はじめに

現代の岩石学や鉱物学では、化学組成が不可欠な情報となっている。蛍光 X 線装置は、岩石や鉱物の主要元素や微量元素の化学組成の分析に広く利用されている。蛍光 X 線装置による分析手法的は、検量線法が主流として確立されている。検量線法では、装置毎に定期的に検量線を引く必要があり、その分析精度は研究室毎にあるいは検量線毎に違う。それは装置自体の性能にも依るが、主として検量線を引いた研究者の能力にも大きく依存する。装置の能力が同じとすると、検量線の精度は、研究

者の試行錯誤、分析手順の工夫や試料の調整法の厳格さによって高めることができる。

本報告では、神奈川県立生命の星・地球博物館に導入された蛍光 X 線分析装置を用いた検量線法による分析方法を示す。ここで使用された分析方法は、後述の文献による分析法を組み合わせたものである。その組み合わせは多岐に渡り、手順も簡便なものから煩雑なものまである。本報告では、分析精度が一番よくなる方法を採用したため、一部煩雑な手順を踏まなければならない。しかしこの分析手順をいかに再現性良くおこなうかが、研究室の分析精度となる。本稿で述べた分析法による標準試料やワーキング・スタンダードを用いた定量分析をおこない、分析精度を検討する。そして、他の研究室との比較をおこない、分析値が充分科学的議論に耐えられることを示す。

本研究において、小林真由美さんと神奈川県温泉地学研究所の萬年一剛さんの助力をいただいた。感謝申し上げます。

II 試料調製

分析用試料は、山田ほか (1995)、樋口・堀 (1996)、堀・樋口 (1996)、Kimura and Yamada (1996)、木村

小出良幸 (Yoshiyuki Koide)
神奈川県立生命の星・地球博物館
〒250-0031 神奈川県小田原市入生田 499
Kanagawa Prefectural Museum of Natural History
499, Iryuda, Odawara, Kanagawa 250-0031, Japan
koide@pat-net.ne.jp
山下浩之 (Hiroyuki Yamashita)
神奈川県立生命の星・地球博物館
川手新一 (Shin-ichi Kawate)
武蔵高等学校
〒176-0011 東京都練馬区豊玉上 1-26-1
Musashi High School
1-26-1, Toyotamaue, Nerima, Tokyo 176-0011, Japan
平田大二 (Daiji Hirata)
神奈川県立生命の星・地球博物館

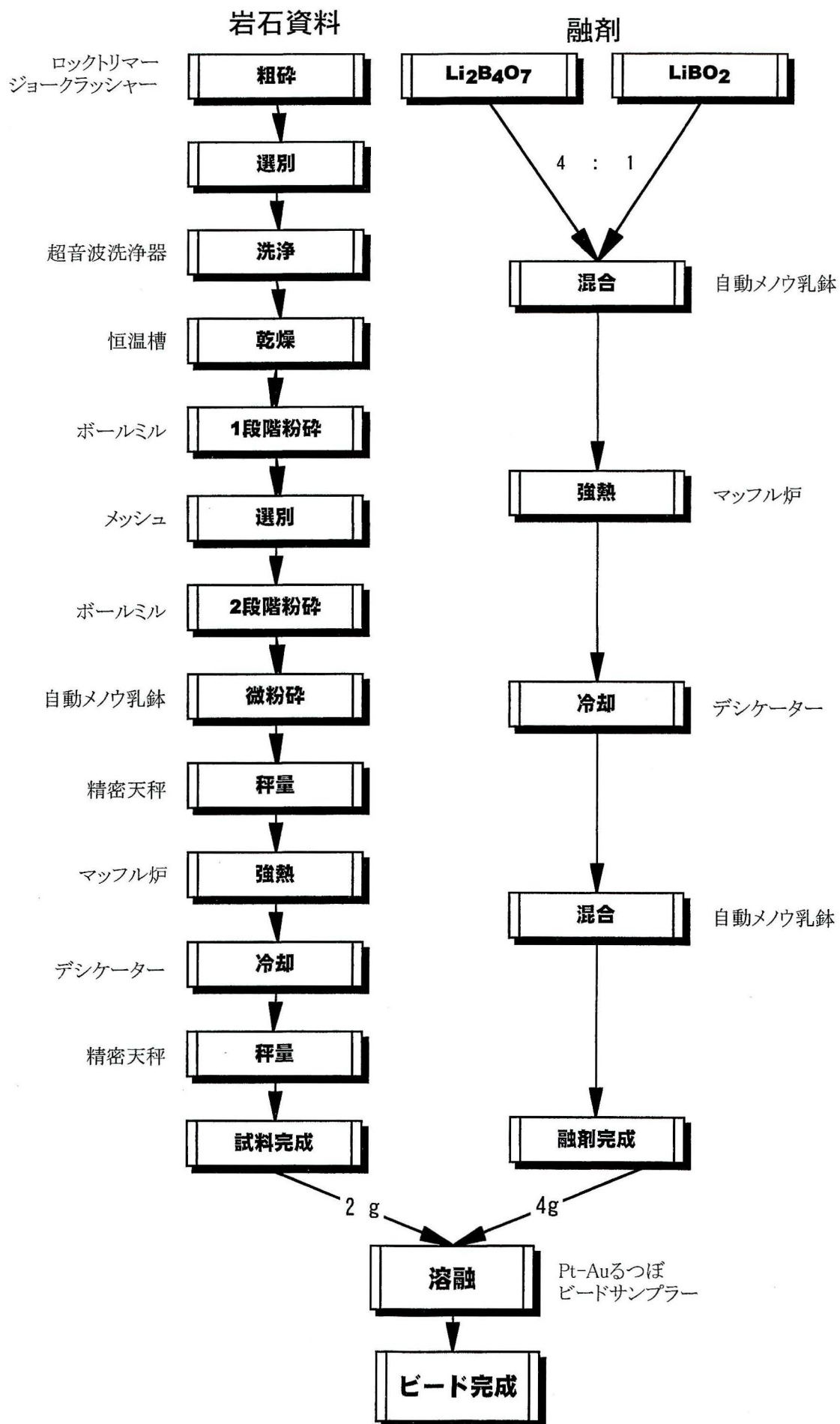


図 1. 試料作成手順.

表 1. 測定条件.

	Radiation		Soparation		Dotector		Anglo(2)			Counting timo(s)	
	kV	mA	slit	att crystal	det	PHA	peak	BG+	BG-	peak	BG
SiO ₂	50	50	Std	OFF PET	FPC	32-135	108.88	105.9	111.48	40	20
TiO ₂	50	50	Std	OFF LiF	SC	17-100	86.16	85.6	86.52	40	20
Al ₂ O ₃	50	50	Std	OFF PET	FPC	38-138	144.62	143.1	147	40	20
Fe ₂ O ₃	50	50	Std	OFF LiF	SC	14-94	57.52	56.2	58.84	40	20
MnO	50	50	Std	OFF LiF	SC	24-86	62.98	62.2	63.6	40	20
MgO	50	50	Std	OFF TAP	FPC	28-114	45.16	43.28	47.02	40	20
CaO	50	50	Std	OFF LiF	FPC	36-126	113.12	111	115	40	20
Na ₂ O	50	50	Std	OFF TAP	FPC	26-102	55.1	53.25	56.8	40	20
K ₂ O	50	50	Std	OFF LiF	FPC	36-124	136.68	134.4	139.4	40	20
P ₂ O ₅	50	50	Std	OFF Ge	FPC	28-136	141.1	139.4	143.16	40	20

ほか (1996)、吉崎ほか (1996) を参考にして作成した。その手順は図 1 に示した。なお今後本装置を使つての全岩化学組成の分析には、この手順を使うものとする。もしこの手順を変更する場合は、分析精度に変化が生じる可能性がある、その旨を銘記し、分析精度に変化がないか、あればその精度を示さなければならない。

分析用岩石試料は、ロックトリマーで数センチメートルの破片に砕き、ジョー・クラッシャー (吉田製作所製 2002-EX) を用いて粗砕する。粗砕した岩石片のうち、数mm 程度の新鮮で細脈のないものを選別する。選別した試料は水がにぎりなくなるまで洗浄し、超音波洗浄器で 10 分ほど洗浄した。その後、蒸留水で何度か洗浄し、再度超音波洗浄を 10 分ほどおこなう。洗浄後、100℃ の恒温槽の中で乾燥させる。途中でかき混ぜながら、2 時間ほどかけて完全に乾燥させる。

乾燥させた試料は、遊星ボッド型ボールミル (伊藤製作所製 LA-PO 4) で二段階の粉碎する。ボールミルは、石英 (国産化学株式会社製 10 ~ 15 mesh) を入れ、5 分ほど粉碎しながら「洗い」を 2 回繰り返す、試料を 5 分ほど粉碎して「共洗い」する。試料の粉碎は、洗浄したボールミルで 2,000 rpm で 10 分間ほどおこなう。一段階目の粉碎は、大型の焼結酸化アルミニウム製ミル (500 ml) と大型の焼結酸化アルミニウムのボール (直

径 21 mm) を用いて粉碎する。粉碎後、1 mm メッシュをかけ、粗い岩石片は取りのぞく。二段階目の粉碎は、小型の焼結酸化アルミニウム製ミル (80 ml) に焼結酸化アルミニウムのボール (直径 10 mm) 用いて粉碎する。粉碎の条件は一段目と同じである。

粉碎した試料は、自動メノウ乳鉢 (日本地科学社製) で、ネットリするほど (30 分程度) 細かく微粉碎する。微粉碎された試料は、プラスチック・ボトルに入れて、デシケーターで保存する。

ビードは、珪酸塩岩石を融剤で溶融しガラス化をおこなったものである。融剤の比率が多いほど、岩石は溶けやすくなるが、成分元素の濃度は薄まる。したがって、融剤の量は、岩石が溶融する範囲でできるだけ少ない方がよい。岩石と融剤の重量比は、1 : 10、1 : 5 (Tsuchiya *et al.*, 1989)、1 : 3 (山田ほか, 1997)、1 : 2 (山田ほか, 1995; 1998) などの比率が採用されている。1 : 2 を試し、希望の組成範囲で均質なビードが形成できることを確認した。したがって、本研究では、一番成分元素の濃度の高い、1 : 2 を採用した。

ビード作成のために、約 2.5g を精密天秤 (Zartorius 製 RC210P) で秤量する。事前に 1000℃ で 20 分間から焼いて、デシケーターで 15 分間冷却した磁性ルツボに、秤量した試料を入れる。マッフル炉 (いすゞ製作所製

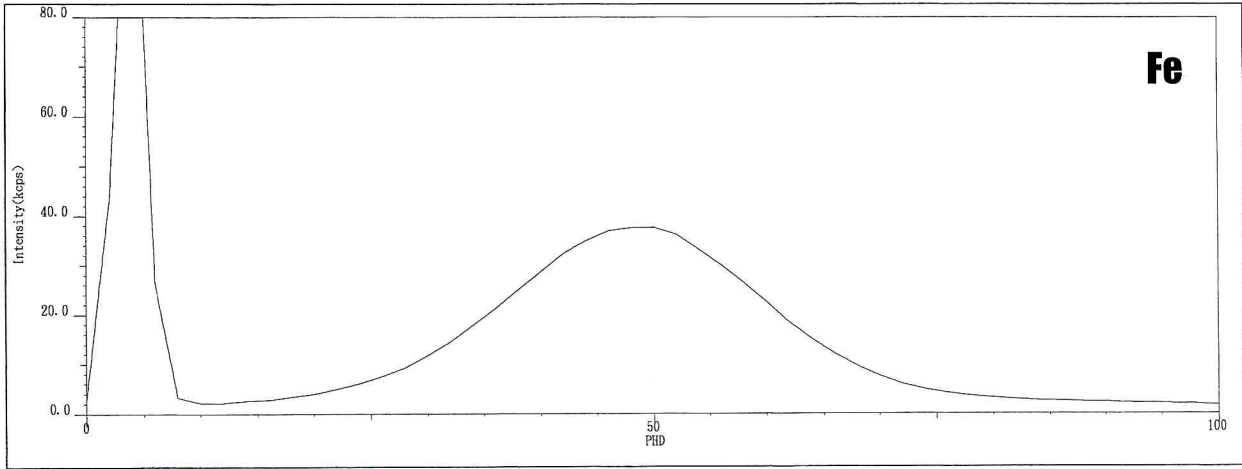


図 2. Fe の波高分析.

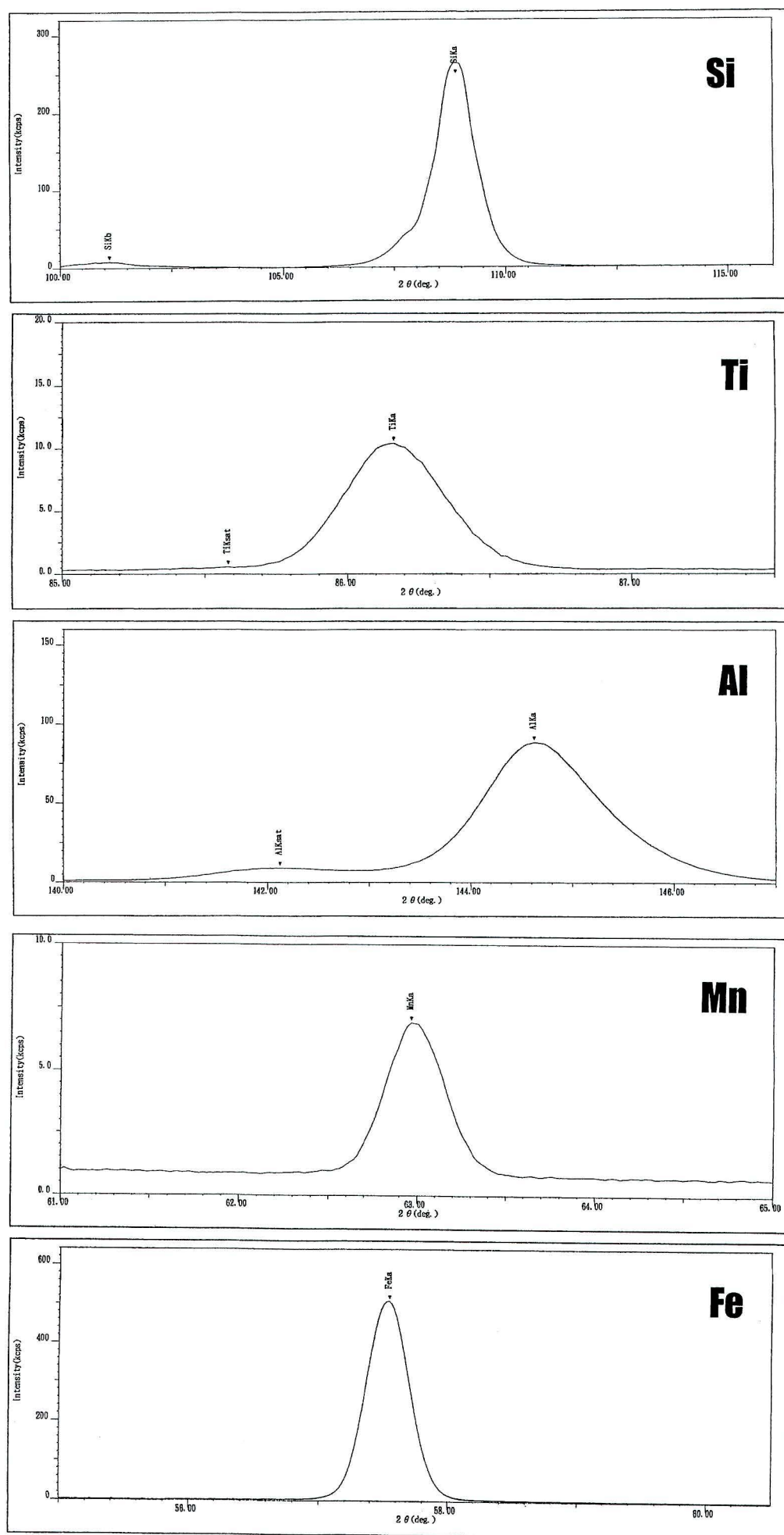


図 3. 元素ごとの測定角度 (2θ) と二次 X 線強度 (kcps).

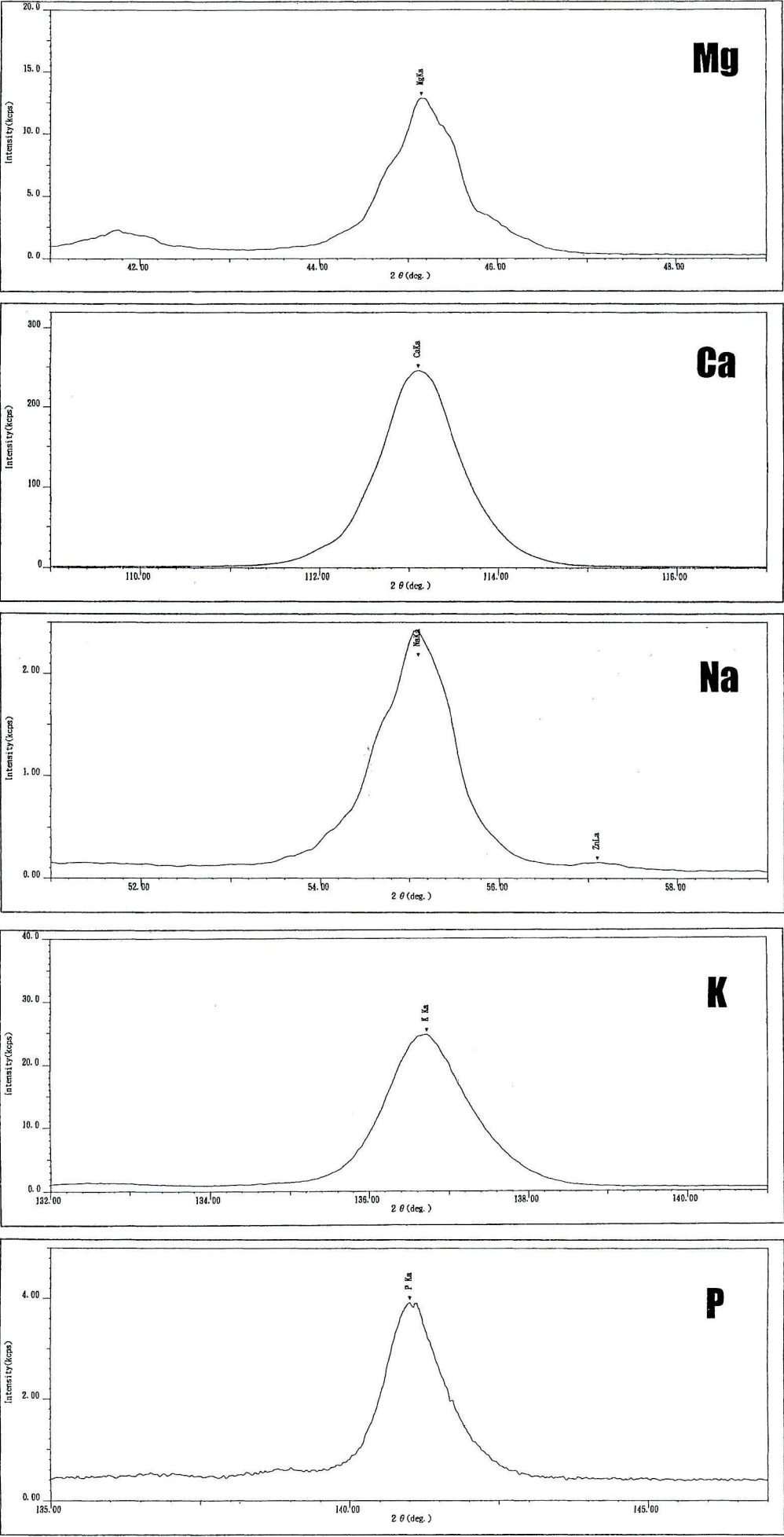


図 3 (つづき). 元素ごとの測定角度 (2θ) と 2 次 X 線強度 (kcps).

表 2. 標準試料の化学組成と組成範囲.

Sample	JB-1b	JB-2	JB-3	JA-2	JA-3	JR-1	JR-2	JR-3	JP-1
SiO ₂	51.11	53.25	50.96	56.42	62.27	75.45	75.69	72.48	42.38
TiO ₂	1.26	1.19	1.44	0.66	0.7	0.11	0.07	0.21	0.006
Al ₂ O ₃	14.38	14.64	17.20	15.41	15.56	12.83	12.72	12.10	0.66
Fe ₂ O ₃	3.29	3.33	3.20	2.16	1.15	0.35	0.27	2.63	1.98
FeO	5.16	9.98	7.85	3.69	4.83	0.49	0.44	1.91	5.99
MnO	0.147	0.218	0.177	0.108	0.104	0.099	0.112	0.085	0.121
MgO	8.14	4.62	5.19	7.60	3.72	0.12	0.04	0.05	44.60
CaO	9.60	9.82	9.79	6.29	6.24	0.67	0.50	0.09	0.55
Na ₂ O	2.63	2.04	2.73	3.11	3.19	4.02	3.99	4.68	0.021
K ₂ O	1.32	0.42	0.78	1.81	1.41	4.41	4.45	4.33	0.003
P ₂ O ₅	0.256	0.101	0.294	0.146	0.116	0.021	0.012	0.009	0.002
H ₂ O+	1.53	0.25	0.18	1.12	0.20	1.16	1.19	0.83	2.39
H ₂ O-	1.06	0.13	0.07	1.25	0.11	0.20	0.22	0.32	0.44
sum	99.883	99.989	99.861	99.774	99.6	99.93	99.704	99.724	99.143
Normalized									
SiO ₂	52.226	52.959	50.767	57.710	62.326	76.506	76.957	73.372	43.820
TiO ₂	1.288	1.184	1.435	0.675	0.701	0.112	0.071	0.213	0.006
Al ₂ O ₃	14.694	14.560	17.135	15.762	15.574	13.010	12.933	12.249	0.682
Fe ₂ O ₃ *	9.217	14.172	11.775	6.352	6.606	0.902	0.783	4.808	8.654
MnO	0.150	0.217	0.176	0.110	0.104	0.100	0.114	0.086	0.125
MgO	8.318	4.595	5.170	7.774	3.723	0.122	0.041	0.051	46.116
CaO	9.810	9.766	9.753	6.434	6.246	0.679	0.508	0.091	0.569
Na ₂ O	2.687	2.029	2.720	3.181	3.193	4.076	4.057	4.738	0.022
K ₂ O	1.349	0.418	0.777	1.851	1.411	4.472	4.524	4.383	0.003
P ₂ O ₅	0.262	0.100	0.293	0.149	0.116	0.021	0.012	0.009	0.002
	JH-1	JGb-1	JGb-2	JG-1a	JG-2	JG-3	JSy-1	JF-1	
SiO ₂	48.48	43.66	46.68	72.30	76.83	67.29	60.14	66.69	
TiO ₂	0.67	1.60	0.58	0.25	0.044	0.48	<0.005	0.005	
Al ₂ O ₃	5.56	17.49	23.32	14.30	12.47	15.48	23.45	18.08	
Fe ₂ O ₃	1.01	4.79	0.60	0.51	0.33	1.62	-	0.06	
FeO	8.39	9.43	5.62	1.36	0.57	1.83	-	<0.04*	
MnO	0.186	0.189	0.127	0.057	0.016	0.071	0.0024	0.001	
MgO	17.12	7.85	6.24	0.69	0.037	1.79	0.02	0.006	
CaO	15.02	11.90	14.20	2.13	0.70	3.69	0.24	0.93	
Na ₂ O	0.72	1.20	0.92	3.39	3.54	3.96	10.74	3.37	
K ₂ O	0.52	0.24	0.06	3.96	4.71	2.64	4.83	9.99	
P ₂ O ₅	0.11	0.056	0.007	0.083	0.002	0.122	<0.01	0.01	
H ₂ O+	1.82	1.28	1.36	0.59	0.33	0.67	0.27	0.23	
H ₂ O-	0.23	0.13	0.16	0.12	0.12	0.17	0.11	0.13	
sum	99.836	99.815	99.874	99.74	99.699	99.813	99.802	99.502	
Normalized									
SiO ₂	49.111	43.992	47.159	72.912	77.357	67.824	60.435	67.254	
TiO ₂	0.679	1.612	0.586	0.252	0.044	0.484	-	0.005	
Al ₂ O ₃	5.632	17.623	23.559	14.421	12.556	15.603	23.565	18.233	
Fe ₂ O ₃ *	10.464	15.175	6.920	2.017	0.977	3.719	0.090	0.081	
MnO	0.188	0.190	0.128	0.057	0.016	0.072	0.002	0.001	
MgO	17.343	7.910	6.304	0.696	0.037	1.804	0.020	0.006	
CaO	15.215	11.991	14.346	2.148	0.705	3.719	0.241	0.938	
Na ₂ O	0.729	1.209	0.929	3.419	3.564	3.991	10.793	3.398	
K ₂ O	0.527	0.242	0.061	3.994	4.742	2.661	4.854	10.074	
P ₂ O ₅	0.111	0.056	0.007	0.084	0.002	0.123	-	0.010	

normalized とは H₂O+ と H₂O- を取り、Fe をすべて 3 価 (Fe₂O₃*) として、100 wt% になるように計算したもの。

AT-S13) で、1000℃で2時間強熱し、デシケーター内で20分間冷却する。そして秤量し、重量変化を強熱減少 (Loss on Ignition) とする。強熱減少後、試料が固まった場合は、メノウ乳鉢で砕く。

融剤は、Merck 製無水四ホウ酸リチウム (Li₂B₄O₇) と Merck 製リチウムメタボレイト (LiBO₂) を4:1の比率に混合し、500℃で4時間強熱し、デシケーター内で冷却する。その後自動メノウ乳鉢で10分間砕く。融剤はポリエチレン・ボトルに入れ、デシケーター内に保存する。

焼いた試料2gを正確に秤量し、混合融剤も4gを秤量

して混合する。試料を白金ルツボ (Pt 95%、Au 5%の合金) に入れ、少量の (〜100 μm) のヨウ化リチウム (LiI) を加える。自動高周波加熱機のビードサンプラー (東京科学株式会社製NT-2100) を用いて自動溶融する。溶融プロセスは、1200℃で3.5分間熱し、その後5分間45℃の振動と回転をして均質に混合しながら溶かす。白金ルツボを水平にして約600℃くらいになるまで自然冷却させて後、装置からおろし、ビードサンプラーについている空冷スタンドで冷却する。完成したビードはビニール袋に入れデシケーターで保存する。

表 3. マトリックス補正による検量線の変化.

Non corrected			
	Accuracy	b	c
SiO ₂	0.6277	0.154323	9.942837
TiO ₂	0.0216	0.175632	0.003246
Al ₂ O ₃	0.5188	0.191698	0.253002
Fe ₂ O ₃	0.5482	0.024450	-0.241421
MnO	0.0067	0.031546	-0.005525
MgO	0.2589	0.407101	0.192765
CaO	0.1084	0.039115	0.091573
Na ₂ O	0.0992	1.048423	0.043028
K ₂ O	0.0605	0.036134	-0.078706
P ₂ O ₅	0.0048	0.090467	0.001865
All elements corrected			
	Accuracy	b	c
SiO ₂	0.1450	0.165972	-5.335075
TiO ₂	0.0021	3.187289	0.019409
Al ₂ O ₃	0.0799	0.166311	0.003543
Fe ₂ O ₃	0.0381	0.014807	-0.020172
MnO	0.0012	1.127248	-0.014589
MgO	0.0064	0.204684	0.017906
CaO	0.0203	0.031590	-0.002690
Na ₂ O	0.0677	1.809468	-0.148661
K ₂ O	0.0332	0.072828	0.045444
P ₂ O ₅	0.0028	-0.490575	-0.000989
5 elements corrected			
	Accuracy	b	c
SiO ₂	0.2913	0.163971	-2.022827
Al ₂ O ₃	0.1326	0.202239	0.001858
Fe ₂ O ₃	0.0528	0.031330	0.022927
MgO	0.0540	0.364302	0.052956
CaO	0.0549	0.040956	0.0031597
7 elements corrected			
	Accuracy	b	c
SiO ₂	0.1775	0.164172	-2.430597
Al ₂ O ₃	0.0848	0.171252	-0.021929
Fe ₂ O ₃	0.0456	0.032159	-0.008974
MgO	0.0318	0.302039	0.033423
CaO	0.0263	0.042288	-0.005019
Na ₂ O	0.0697	1.088394	-0.128538
K ₂ O	0.0446	0.042635	-0.010206

ワーキング・スタンダードと未知試料は、この手順でビードまで作成する。ただし、地質調査所が配布している標準試料は粉末状態であるため、強熱からの手順より始めた。

III 分析と検量線作成

分析に必要な装置の概要、分析条件、標準資料、検量線についてまとめた。

1 装置

蛍光X線装置は、一次X線を試料に照射して、試料から反射した二次X線（蛍光X線）から、試料の化学的性質を調べるものである。蛍光X線は元素に固有の波長をもち、試料に含まれる元素濃度に応じた強度となる。蛍光X線のスペクトルは各元素の濃度に応じたスペクトルが積分されたものであるため、目的元素のスペクトルのみに分離しなければならない。このような処理をした後の蛍光X線の強度から、濃度の定量が可能となる。

館に導入された装置は、島津製作所製のXRF-1500である。4 kWのX線を発生できるRhのターゲットのX線管を持ち、Al、Ti、Ni、Zrの4種類の一次X線フィルタが装備されている。X線の絞りはφ 30mmである。試料は一度に8個まで装着できる。試料と分光結晶の間には、三種（高分解能／標準／高感度）の第一スリットが装備されている。分光結晶は、LiF（200）、Ge、TAP、PETが装着されている。検出器はシンチレーションカウンタ（SC）とガス・フロー型比例計数管（FPC）が装備されている。

本装置は、一般的な蛍光X線分析装置である。本装置の特徴は4 kWの一次X線出力をもつことだが、主要元

表 4. マトリックス補正係数.

All element corrected										
	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
SiO ₂	-	0.029660	0.008899	0.005362	0.037673	0.008403	0.001101	0.004591	0.000873	-0.087335
TiO ₂	-0.009326	-	-0.009858	-0.011361	0.042286	-0.009869	-0.008560	-0.010230	-0.010026	-0.022719
Al ₂ O ₃	0.001222	0.021534	-	0.004788	0.011041	0.006084	0.001827	0.006944	0.000450	-0.014563
Fe ₂ O ₃	0.005480	0.084970	0.002376	-	0.412174	0.000837	0.019700	-0.033954	0.028150	0.010758
MnO	-0.009834	-0.009158	-0.009794	-0.009875	-	-0.009690	-0.009329	-0.008620	-0.009478	-0.014950
MgO	0.017355	-0.202390	0.006670	0.068654	-3.059045	-	0.011657	-0.070716	-0.020200	0.788109
CaO	0.003795	0.050582	0.002754	-0.008034	0.272727	0.002016	-	-0.014548	0.020745	-0.006867
Na ₂ O	0.012490	-0.265599	0.025149	0.029249	1.603019	0.021112	0.021044	-	0.033725	0.580270
K ₂ O	-0.004944	0.070203	-0.008476	-0.010869	-0.095338	0.000618	-0.016608	-0.001219	-	0.148185
P ₂ O ₅	-0.013335	0.033911	-0.013094	-0.001325	-0.491831	-0.010382	-0.011433	0.013522	-0.003898	-
5 element corrected										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO					
SiO ₂	-	0.007850	0.005842	0.005825	-0.000807					
Al ₂ O ₃	-0.000972	-	0.004710	0.004868	-0.003505					
Fe ₂ O ₃	-0.003744	-0.004154	-	-0.004438	0.006214					
MgO	0.001251	-0.000611	0.006565	-	0.003290					
CaO	0.000463	-0.000883	-0.003301	-0.001652	-					
7 element corrected										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O			
SiO ₂	-	0.007214	0.005877	0.006051	0.000237	0.003326	-0.000156			
Al ₂ O ₃	0.000915	-	0.006623	0.006316	0.000684	0.005981	-0.000091			
Fe ₂ O ₃	-0.003947	-0.003975	-	-0.004570	0.005758	-0.005182	0.007136			
MgO	0.006132	-0.000452	0.008399	-	0.003569	0.001329	-0.039940			
CaO	-0.000702	-0.000232	-0.002774	-0.001112	-	0.000094	0.017526			
Na ₂ O	-0.000012	-0.002665	0.000438	0.004187	0.007513	-	0.006752			
K ₂ O	-0.001646	-0.001022	-0.003820	0.002569	-0.009929	-0.003990	-			

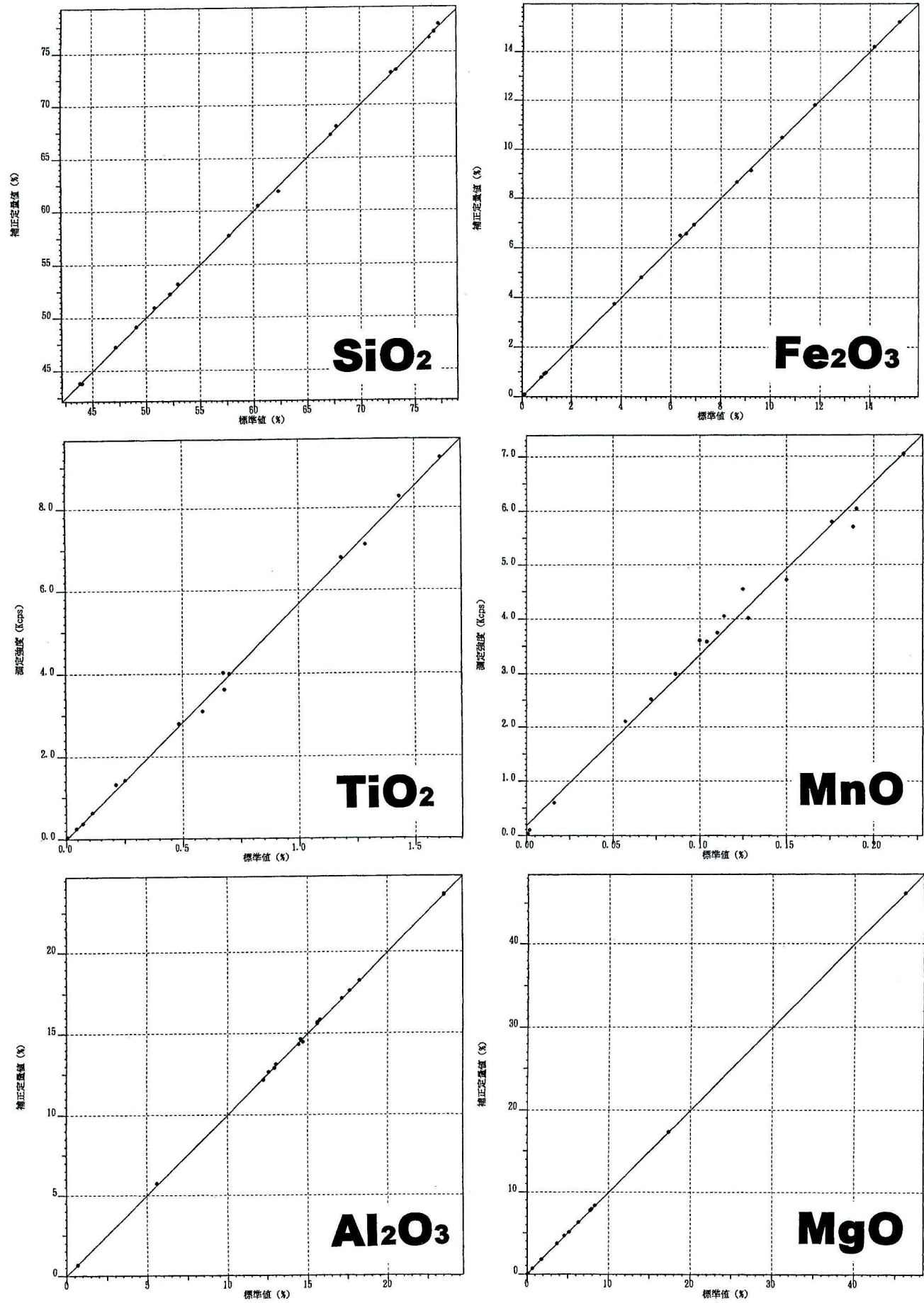


図 4. 元素ごとの検量線.

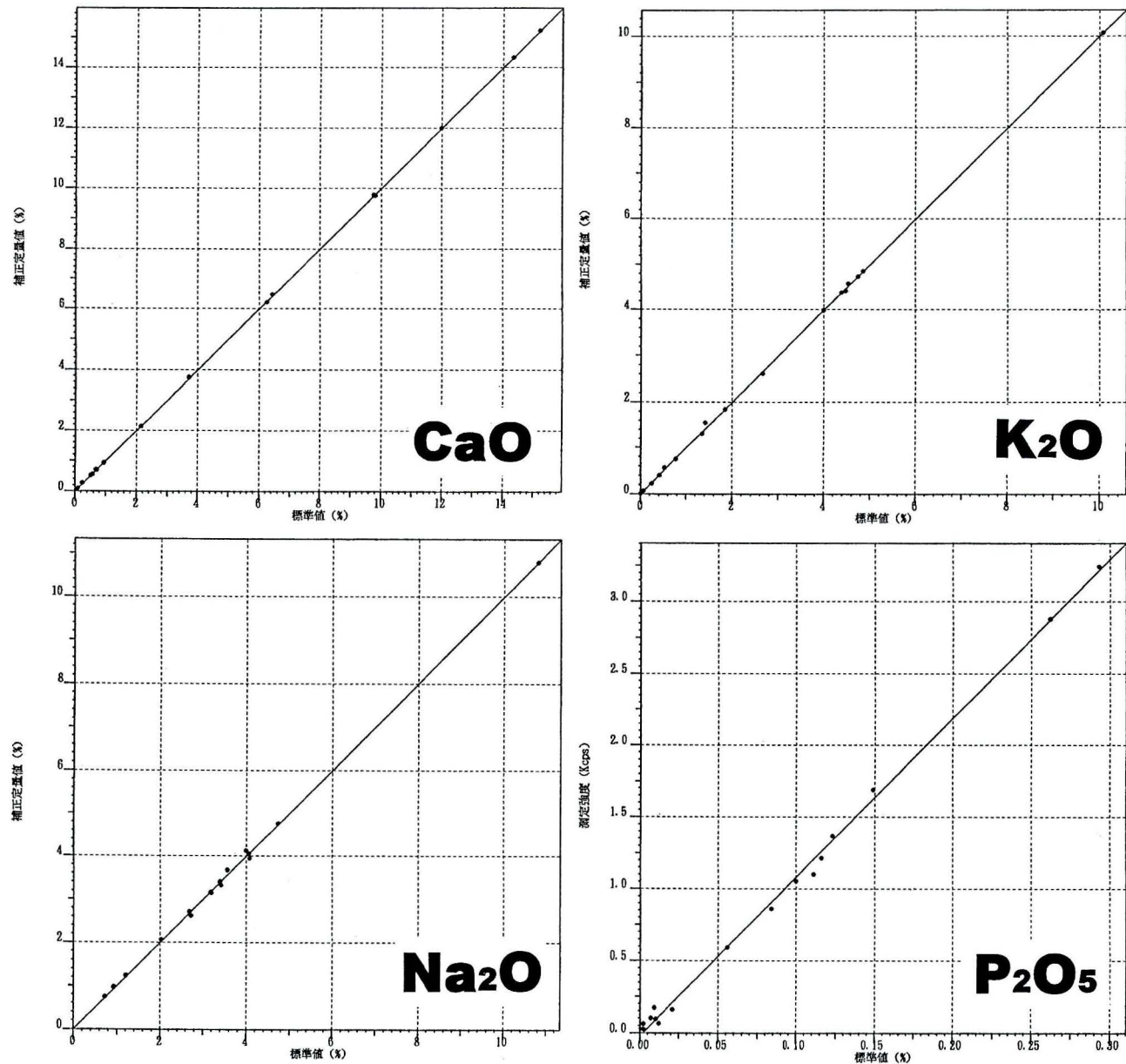


図 4 (つづき). 元素ごとの検量線.

表 5. 保証組成範囲と検出限界.

	Chemical Range		Lower Limit of Detection				S/N
	Max (wt%)	Min (wt%)	C-BG (counts)	C-LLD (%)	M-BG (kcps)	M-LLD (%)	BEC (%)
SiO ₂	77.357	43.992	436083	0.008213	0.9360	0.0160	1.80790
TiO ₂	1.612	0.005	669	0.000325	0.2607	0.0085	-0.00281
Al ₂ O ₃	23.565	0.682	7558	0.001180	0.3408	0.0076	0.03420
Fe ₂ O ₃ *	15.175	0.081	10876	0.000248	1.1066	0.0223	0.00863
MnO	0.217	0.001	7320	0.000201	0.7046	0.0104	0.00574
MgO	17.343	0.006	4058	0.001497	0.3441	0.0082	-0.03180
CaO	15.215	0.091	889	0.000100	0.8393	0.0285	0.00100
Na ₂ O	10.793	0.022	4588	0.004546	0.1475	0.0079	0.10265
K ₂ O	10.074	0.003	10537	0.000330	0.6144	0.0158	0.01130
P ₂ O ₅	0.293	0.002	1142	0.000229	0.3594	0.0093	-0.00258

素の化学組成分析より、微量元素の分析でその効力を発揮するはずである。微量元素の分析については別の機会に報告する予定である。

2 分析条件

館に導入したXRF-1500は、4 kWの出力能力がある。しかし、主要元素成分ではX線の出力は50 kV、50 mAでも十分な蛍光X線の強度が得られるので、このような設定で分析をおこなうことにした。岩石の主要元素として、Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Na、K、Pの分析をおこなった。岩石の状態ではすべて酸化物と考えられるので、測定値は酸化物で示した。Feに関しては強熱とビード作成過程によってすべてFe³⁺になっているものとしてFe₂O₃で表示することにした。

測定雰囲気は25 Paの真空状態でおこなった。各元素ごとの測定は、表1のような分光結晶、検出器、波高分析器(PHA)の条件を用いておこなった。PHAの設定の一例として、Feの条件を図2に示した。2θのピーク位置とバックグラウンドは、2θのスキャンマップを見て決定した。図3に全元素の2θのスキャンマップとピーク位置を示した。

3 標準試料

標準試料は通商産業省工業技術院地質調査所のものを使った。主要成分では一般の岩石の分析においては十分な組成範囲があると考え、試薬の添加はおこなわなかった。

標準試料として使用したのは、火山岩類のJB-1b、JB-2、JB-3、JA-2、JA-3、JR-1、JR-2、JR-3と深成岩類のJP-1、JH-1、JGb-1、JGb-2、JG-1a、JG-2、JG-3、JSy-1そして鉱物のJF-1である。その公表値は表2に示した。データは通産省工業技術院日本地質調査所の1999年2月23日に、ホームページ(<http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcomej.html>)よりダウンロードしたものを引用した。

4 検量線

岩石の定量値を、蛍光X線装置を用いて得るためには、元素ごとのX線強度と濃度の一義的に決定できる関係を求めなければならない。

この関係を

$$I = F(w)$$

という関数で示す。ここで、Iは蛍光X線強度(kcps)で、wは含有量(wt%)である。

F(w)は双曲線に近いといわれているが、含有量範囲が狭ければ一次式あるいは二次式で近似できる。つまり

$$w = b \cdot I + c$$

あるいは、

$$w = a \cdot I^2 + b \cdot I + c$$

となる。ここで、a、bは勾配(wt%/kcps²、wt%/kcps)

を、cは切片(wt%)を示す。

このような近似式の係数を標準試料から事前に決定しておき、標準試料とマトリックスの近い未知試料の分析に用いることができる。この近似式を検量線という。

実際の測定において、蛍光X線強度はスペクトル処理として、計数の数え落し(dead time)の補正とバックグラウンド補正をおこなわなければならない。また、目的の元素以外の共存する元素の種類や濃度によって蛍光X線強度は変化する。このような共存元素の吸収作用による効果をマトリックス効果といい、マトリックス補正もおこなう必要がある。また、元素のスペクトルが重なり、目的元素のスペクトルの妨害を与えるときは、重なり補正をおこなわなければならない。

したがって、ある目的元素の蛍光X線強度(I)から、一次式の検量線の場合には、濃度(W, wt%)は、

$$W = (b \cdot (I - I_{BG} - \sum I_j \cdot I_j) + c) \cdot (1 + \sum d_j \cdot W_j)$$

となる。ここでbは検量線の勾配(wt%/kcps)、I_{BG}はバックグラウンド強度、I_jは重なっている元素jの重なり補正係数、I_jは共存元素濃度(kcps)、cは検量線の切片(wt%)、d_jは共存元素jのマトリックス効果の補正係数、W_jは共存元素jの濃度(wt%)、I_jは妨害元素jの重なり補正係数である。

このような手順をふんで検量線を求めることになる。マトリックス補正にはいくつかの方法があるが、今回は一般的なdj法を用いた。dj法はJIS G 1256にも記載されている。方法は、多元素の系を2元素系に近似して求める。基元素(base)中に目的元素が含まれているという推定をおこなう。

検量線を求めるにあたり、多数の検量試料を用いて、係数(a、b、c)と補正係数djを同時に計算する、重回帰法を用いた。重回帰法によるdj法では、いくつかの条件に気をつける必要がある。(1) dj法を用いる元素は、定量元素も共存元素も含有量範囲は、1 wt%以上であること。(2) djの補正係数の絶対値が0.1以下であること。(3) 補正は標準試料数まで可能であるが、標準試料数の1/3 ~ 1/5 個程度の元素数で補正をおこなうと信頼性が向上する。(4) また著者らの判断として、補正後の検量線の勾配が補正前ものと比べて2倍以上や1/2以下に変化するものは信頼性が低い。

このような観点でマトリックス補正をおこなった結果を示す。表3には検量線の精確さ(accuracy)と勾配(b)と切片(c)を、マトリックス補正しないもの(non corrected)と全元素での補正をしたもの(all elements corrected)、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaOの5元素で補正したもの(5 elements corrected)、5元素にNa₂O、K₂Oを加えた7元素で補正したもの(7 elements corrected)の結果を示した。表4にはマトリックス補正係数を示した。

前述のdj法の条件から検量線を得るための条件を決定する。まず、マトリックス補正をしない検量線の精確

図5. 装置の立ち上がり時におけるX線強度の時間変化(右ページ)。上の図はKPMB3全元素の時間による強度変化を重量%によるJB-3で規格化した値で比べた。下の図は、KPMB3、KPMA2、KPMR12のSiO₂の濃度変化を時間ごとに示したものである。

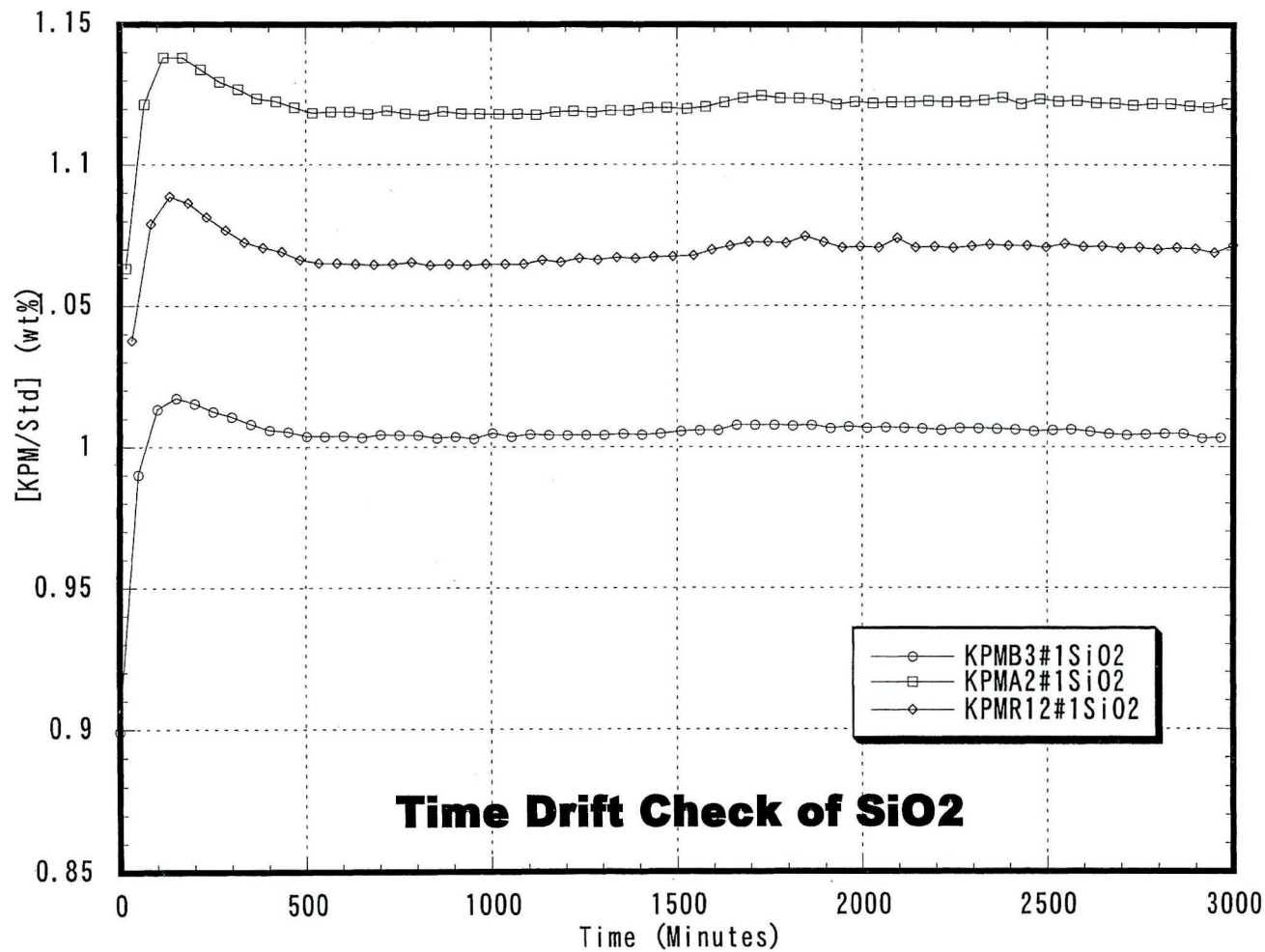
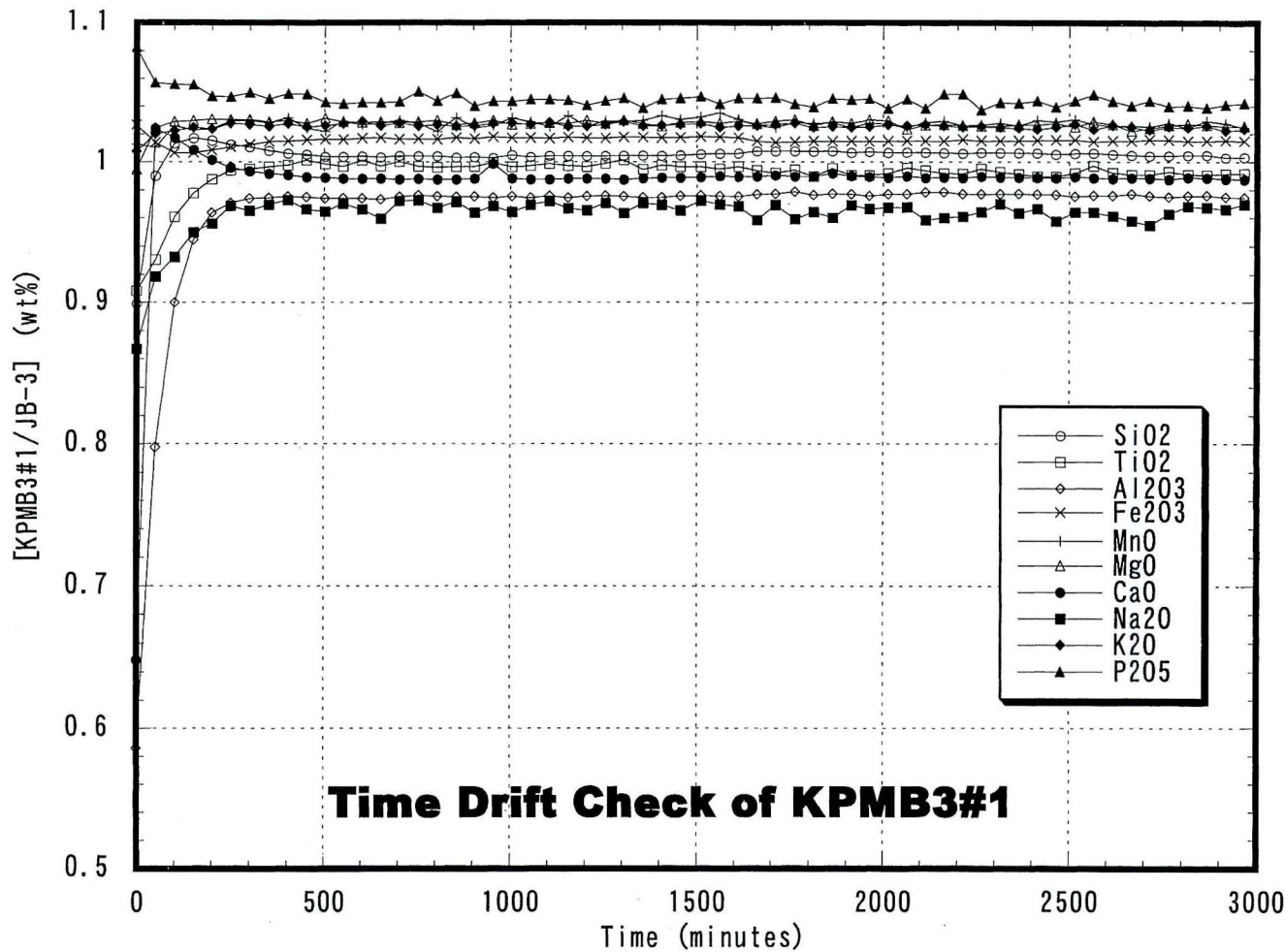


表 6. 装置安定性・精確さ・再現性テスト.

No	日付	試料数	測定法	測定回数	目的
Test 1	5/19 ~ 20	3	ダイナミック	60	時間ドリフト
Test 2	5/26	8	スタティック	10	単純繰り返し測定 1、日間再現性 1
Test 3	6/2 ~ 6/4	17	スタティック	10	精確さ
Test 4	6/4 ~ 6/5	8	ダイナミック	10	出し入れ再現性 1
Test 5	6/5 ~ 6/6	8	スタティック	10	日間再現性 2
Test 6	6/10 ~ 6/11	8	スタティック	10	単純繰り返し測定 2、日間再現性 3
Test 7	6/11 ~ 6/12	8	ダイナミック	10	出し入れ再現性 2
Test 8	6/16 ~ 6/17	8	スタティック	10	日間再現性 4
Test 9	6/24 ~ 6/25	8	スタティック	10	日間再現性 5

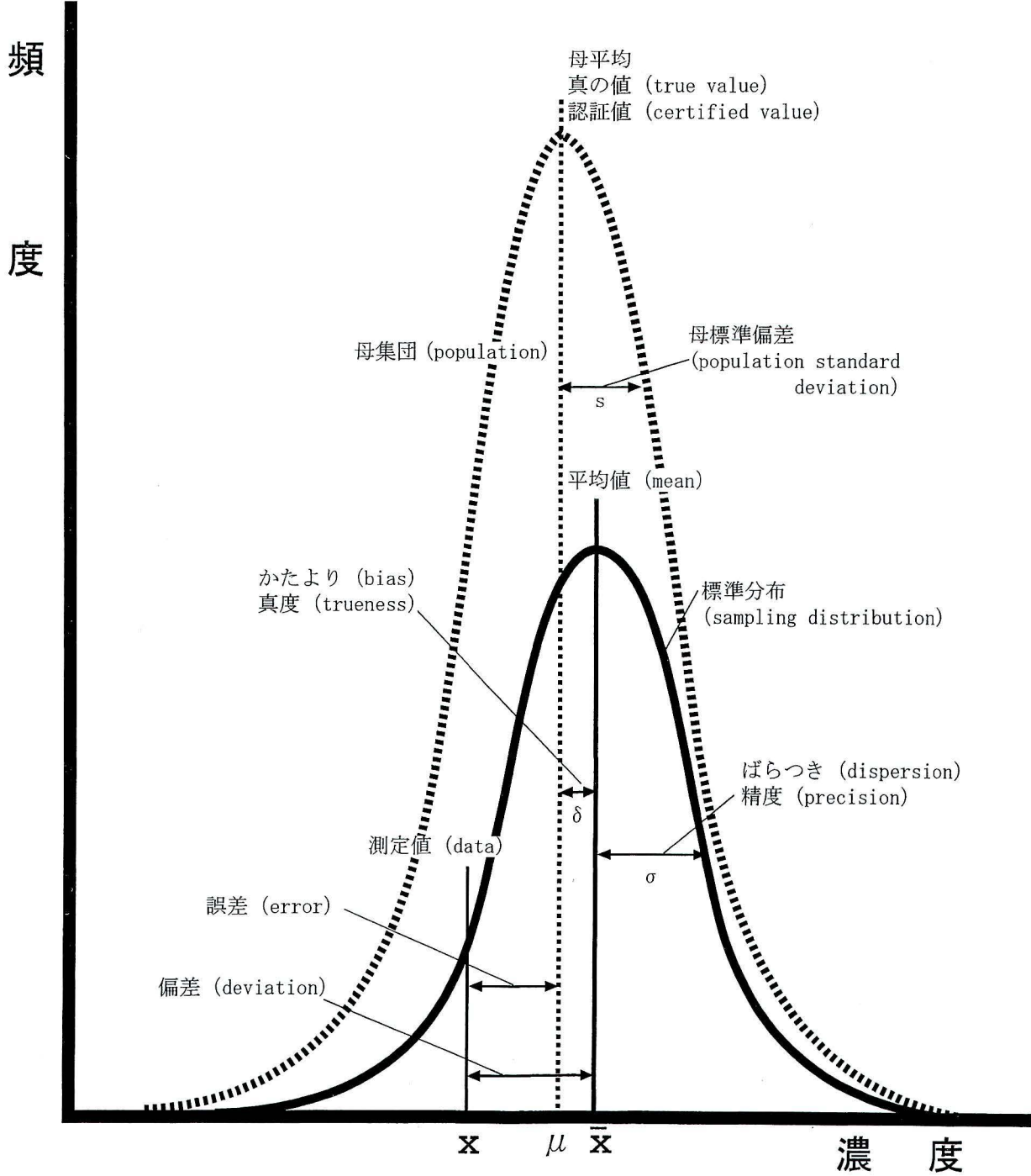


図 6. 分析値の統計的意味.

表 7. 併行実験結果.

Static Mode					Dynamic Mode				
Test 2		Test 6		Test 4		Test 7			
	Ave	Std Dev	Ave	Std Dev	Ave	Std Dev	Ave	Std Dev	
JB-2									
SiO ₂	53.307	0.0560	53.391	0.0483	53.142	0.2168	53.481	0.0863	
TiO ₂	1.184	0.0054	1.119	0.0032	1.099	0.0062	1.102	0.0046	
Al ₂ O ₃	14.667	0.0114	14.674	0.0173	14.649	0.0354	14.685	0.0136	
Fe ₂ O ₃	14.027	0.0092	13.856	0.0146	13.697	0.0155	13.823	0.0145	
MnO	0.216	0.0006	0.213	0.0005	0.210	0.0006	0.213	0.0007	
MgO	4.684	0.0092	4.681	0.0071	4.668	0.0191	4.683	0.0075	
CaO	9.731	0.0031	9.705	0.0080	9.672	0.0309	9.706	0.0118	
Na ₂ O	1.924	0.0066	1.938	0.0082	1.929	0.0086	1.938	0.0100	
K ₂ O	0.408	0.0007	0.407	0.0005	0.407	0.0008	0.407	0.0006	
P ₂ O ₅	0.096	0.0006	0.096	0.0004	0.096	0.0004	0.096	0.0008	
JA-2									
SiO ₂	57.962	0.0385	58.109	0.0267	57.842	0.1184	58.081	0.1090	
TiO ₂	0.703	0.0018	0.664	0.0016	0.652	0.0025	0.653	0.0038	
Al ₂ O ₃	15.869	0.0106	15.883	0.0106	15.839	0.0186	15.868	0.0190	
Fe ₂ O ₃	6.436	0.0026	6.367	0.0017	6.287	0.0040	6.348	0.0066	
MnO	0.112	0.0004	0.111	0.0002	0.110	0.0003	0.111	0.0002	
MgO	7.803	0.0071	7.809	0.0146	7.809	0.0089	7.808	0.0111	
CaO	6.478	0.0030	6.460	0.0023	6.441	0.0053	6.452	0.0049	
Na ₂ O	3.184	0.0090	3.185	0.0129	3.192	0.0101	3.184	0.0082	
K ₂ O	1.879	0.0014	1.874	0.0012	1.872	0.0016	1.871	0.0014	
P ₂ O ₅	0.154	0.0009	0.153	0.0006	0.154	0.0005	0.154	0.0010	
KPMB3#1									
SiO ₂	50.787	0.0368	50.900	0.0143	50.694	0.0831	50.868	0.0747	
TiO ₂	1.486	0.0029	1.409	0.0034	1.382	0.0050	1.384	0.0093	
Al ₂ O ₃	16.691	0.0143	16.709	0.0103	16.652	0.0196	16.673	0.0171	
Fe ₂ O ₃	12.099	0.0056	11.962	0.0040	11.816	0.0087	11.931	0.0124	
MnO	0.182	0.0005	0.180	0.0005	0.178	0.0006	0.180	0.0004	
MgO	5.290	0.0076	5.290	0.0093	5.287	0.0096	5.290	0.0078	
CaO	9.629	0.0040	9.610	0.0035	9.582	0.0122	9.601	0.0101	
Na ₂ O	2.584	0.0103	2.601	0.0081	2.597	0.0086	2.601	0.0106	
K ₂ O	0.804	0.0010	0.802	0.0011	0.802	0.0008	0.802	0.0008	
P ₂ O ₅	0.304	0.0012	0.303	0.0007	0.305	0.0011	0.303	0.0009	
KPMB3#2									
SiO ₂	50.898	0.0217	50.944	0.0627	50.782	0.0871	50.952	0.0786	
TiO ₂	1.487	0.0033	1.410	0.0028	1.382	0.0051	1.386	0.0068	
Al ₂ O ₃	16.714	0.0065	16.728	0.0134	16.673	0.0125	16.698	0.0220	
Fe ₂ O ₃	12.093	0.0052	11.968	0.0081	11.818	0.0088	11.935	0.0114	
MnO	0.182	0.0004	0.180	0.0003	0.178	0.0006	0.180	0.0004	
MgO	5.297	0.0055	5.296	0.0056	5.296	0.0073	5.298	0.0094	
CaO	9.628	0.0035	9.599	0.0082	9.579	0.0128	9.593	0.0115	
Na ₂ O	2.602	0.0068	2.609	0.0095	2.604	0.0043	2.599	0.0074	
K ₂ O	0.778	0.0008	0.777	0.0009	0.776	0.0008	0.776	0.0007	
P ₂ O ₅	0.305	0.0010	0.303	0.0013	0.305	0.0011	0.303	0.0011	
KPMA2#1									
SiO ₂	64.394	0.0519	64.209	0.0262	64.136	0.1687	64.382	0.1418	
TiO ₂	0.907	0.0030	0.859	0.0025	0.844	0.0043	0.846	0.0041	
Al ₂ O ₃	15.813	0.0071	15.793	0.0099	15.764	0.0210	15.786	0.0137	
Fe ₂ O ₃	7.081	0.0032	7.025	0.0024	6.930	0.0048	6.998	0.0049	
MnO	0.168	0.0004	0.167	0.0004	0.164	0.0006	0.166	0.0005	
MgO	1.695	0.0038	1.692	0.0046	1.692	0.0047	1.694	0.0025	
CaO	5.879	0.0034	5.859	0.0040	5.848	0.0040	5.858	0.0045	
Na ₂ O	3.843	0.0112	3.852	0.0123	3.858	0.0086	3.850	0.0080	
K ₂ O	0.771	0.0008	0.771	0.0012	0.769	0.0006	0.769	0.0008	
P ₂ O ₅	0.163	0.0005	0.162	0.0006	0.163	0.0004	0.162	0.0006	
KPMA2#2									
SiO ₂	64.270	0.0330	64.194	0.0187	64.065	0.1355	64.299	0.1188	
TiO ₂	0.904	0.0031	0.855	0.0030	0.841	0.0046	0.845	0.0049	
Al ₂ O ₃	15.781	0.0126	15.771	0.0118	15.752	0.0184	15.768	0.0135	
Fe ₂ O ₃	7.089	0.0034	7.023	0.0020	6.931	0.0045	7.002	0.0084	
MnO	0.169	0.0007	0.166	0.0005	0.164	0.0004	0.166	0.0004	
MgO	1.689	0.0043	1.690	0.0036	1.691	0.0043	1.689	0.0058	
CaO	5.876	0.0037	5.855	0.0036	5.847	0.0058	5.856	0.0056	
Na ₂ O	3.832	0.0099	3.838	0.0099	3.848	0.0086	3.844	0.0084	
K ₂ O	0.766	0.0010	0.765	0.0008	0.764	0.0007	0.764	0.0005	
P ₂ O ₅	0.162	0.0006	0.161	0.0009	0.162	0.0006	0.161	0.0007	
KPMR12#1									
SiO ₂	81.285	0.0873	81.270	0.0350	81.131	0.2600	81.369	0.1976	
TiO ₂	0.100	0.0013	0.095	0.0010	0.093	0.0009	0.093	0.0008	
Al ₂ O ₃	14.083	0.0074	14.095	0.0070	14.081	0.0176	14.092	0.0206	
Fe ₂ O ₃	0.795	0.0006	0.788	0.0005	0.777	0.0015	0.787	0.0015	
MnO	0.070	0.0003	0.069	0.0004	0.068	0.0004	0.069	0.0003	
MgO	0.068	0.0025	0.070	0.0019	0.069	0.0024	0.068	0.0020	
CaO	0.377	0.0006	0.376	0.0005	0.375	0.0007	0.376	0.0008	
Na ₂ O	3.244	0.0070	3.245	0.0112	3.240	0.0113	3.246	0.0065	
K ₂ O	4.945	0.0029	4.921	0.0020	4.915	0.0038	4.919	0.0052	
P ₂ O ₅	0.009	0.0005	0.009	0.0004	0.008	0.0004	0.009	0.0003	
KPMR12#2									
SiO ₂	80.927	0.0829	80.907	0.0359	80.688	0.2196	81.101	0.1962	
TiO ₂	0.099	0.0009	0.094	0.0012	0.093	0.0008	0.093	0.0006	
Al ₂ O ₃	13.945	0.0099	13.949	0.0106	13.926	0.0153	13.952	0.0197	
Fe ₂ O ₃	0.794	0.0008	0.788	0.0007	0.779	0.0012	0.786	0.0014	
MnO	0.070	0.0003	0.069	0.0003	0.069	0.0004	0.069	0.0004	
MgO	0.069	0.0025	0.070	0.0017	0.069	0.0021	0.069	0.0020	
CaO	0.377	0.0007	0.376	0.0006	0.376	0.0004	0.375	0.0005	
Na ₂ O	3.238	0.0073	3.275	0.0106	3.264	0.0106	3.273	0.0069	
K ₂ O	4.963	0.0024	4.942	0.0031	4.940	0.0036	4.941	0.0033	
P ₂ O ₅	0.008	0.0003	0.009	0.0004	0.008	0.0005	0.008	0.0006	

さは、マトリックス補正をしたものに比べて明らかに劣っている。そのためマトリックス補正は必要であることがわかる。次にマトリックス補正をおこなう元素とその数であるが、全元素でおこなう場合、TiO₂、MnO、P₂O₅など1 wt %より低濃度のものを含み、補正係数の絶対値も0.1を越えるものがある。そのため、全元素によるマトリックス補正は適切ではない。

今回用意した標準元素は17個であるので、6元素前後の元素でのマトリックス補正が有効であることになる。そこで、濃度の多いものから5元素と7元素でのマトリックス補正の結果を比べると、7元素による補正の結果がすべての元素において、5元素の補正のものより勝っている。また、補正係数の絶対値も0.1を越えないし、補正後の勾配も著しく変わるものもなかった。

表 8. 長期繰り返し実験結果.

	Test 2		Test 5		Test 6		Test 8		Test 9	
	Ave	StdDev	Ave	StdDev	Ave	StdDev	Ave	StdDev	Ave	StdDev
JB-2										
SiO ₂	53.307	0.056	52.775	0.038	53.391	0.048	53.529	0.026	53.474	0.057
TiO ₂	1.184	0.005	1.086	0.003	1.119	0.003	1.071	0.003	1.007	0.003
Al ₂ O ₃	14.667	0.011	14.570	0.013	14.674	0.017	14.686	0.014	14.686	0.004
Fe ₂ O ₃ ⁺	14.027	0.009	13.644	0.009	13.856	0.015	13.649	0.013	13.380	0.003
MnO	0.216	0.001	0.209	0.000	0.213	0.000	0.210	0.000	0.206	0.000
MgO	4.684	0.009	4.636	0.008	4.681	0.007	4.679	0.008	4.662	0.005
CaO	9.731	0.003	9.618	0.006	9.705	0.008	9.698	0.005	9.666	0.007
Na ₂ O	1.924	0.007	1.926	0.008	1.938	0.008	1.941	0.006	1.941	0.012
K ₂ O	0.408	0.001	0.405	0.001	0.407	0.001	0.407	0.001	0.406	0.001
P ₂ O ₅	0.096	0.001	0.096	0.001	0.096	0.000	0.096	0.000	0.096	0.001
JA-2										
SiO ₂	57.962	0.038	57.900	0.044	58.109	0.027	58.128	0.051	58.107	0.062
TiO ₂	0.703	0.002	0.643	0.003	0.664	0.002	0.635	0.002	0.594	0.00
Al ₂ O ₃	15.869	0.011	15.837	0.012	15.883	0.011	15.879	0.010	15.877	0.009
Fe ₂ O ₃ ⁺	6.436	0.003	6.262	0.003	6.367	0.002	6.272	0.004	6.136	0.004
MnO	0.112	0.000	0.109	0.000	0.111	0.000	0.110	0.000	0.107	0.000
MgO	7.803	0.007	7.806	0.013	7.809	0.015	7.805	0.011	7.792	0.010
CaO	6.478	0.003	6.440	0.002	6.460	0.002	6.441	0.004	6.411	0.005
Na ₂ O	3.184	0.009	3.192	0.007	3.185	0.013	3.193	0.010	3.193	0.009
K ₂ O	1.879	0.001	1.870	0.002	1.874	0.001	1.869	0.002	1.861	0.001
P ₂ O ₅	0.154	0.001	0.155	0.001	0.153	0.001	0.154	0.001	0.153	0.001
KPMB3#1										
SiO ₂	50.787	0.037	50.738	0.060	50.900	0.014	50.839	0.022	50.903	0.021
TiO ₂	1.486	0.003	1.365	0.003	1.409	0.003	1.344	0.002	1.262	0.003
Al ₂ O ₃	16.691	0.014	16.668	0.014	16.709	0.010	16.691	0.010	16.692	0.009
Fe ₂ O ₃ ⁺	12.099	0.006	11.772	0.006	11.962	0.004	11.790	0.004	11.538	0.005
MnO	0.182	0.001	0.177	0.000	0.180	0.000	0.178	0.000	0.174	0.00
MgO	5.290	0.008	5.289	0.008	5.290	0.009	5.283	0.008	5.276	0.00
CaO	9.629	0.004	9.585	0.010	9.610	0.004	9.581	0.005	9.559	0.005
Na ₂ O	2.584	0.010	2.597	0.007	2.601	0.008	2.607	0.008	2.598	0.010
K ₂ O	0.804	0.001	0.802	0.001	0.802	0.001	0.801	0.001	0.798	0.001
P ₂ O ₅	0.304	0.001	0.305	0.001	0.303	0.001	0.304	0.001	0.302	0.001
KPMB3#2										
SiO ₂	50.898	0.022	50.748	0.030	50.944	0.063	50.951	0.030	51.054	0.021
TiO ₂	1.487	0.003	1.364	0.002	1.410	0.003	1.343	0.003	1.261	0.003
Al ₂ O ₃	16.714	0.006	16.674	0.012	16.728	0.013	16.704	0.009	16.710	0.009
Fe ₂ O ₃ ⁺	12.093	0.005	11.777	0.003	11.968	0.008	11.790	0.004	11.538	0.006
MnO	0.182	0.000	0.177	0.000	0.180	0.000	0.178	0.001	0.174	0.000
MgO	5.297	0.005	5.290	0.013	5.296	0.006	5.296	0.008	5.279	0.008
CaO	9.628	0.003	9.571	0.006	9.599	0.008	9.575	0.007	9.562	0.003
Na ₂ O	2.602	0.007	2.604	0.006	2.609	0.010	2.599	0.008	2.590	0.010
K ₂ O	0.778	0.001	0.775	0.001	0.777	0.001	0.775	0.001	0.771	0.001
P ₂ O ₅	0.305	0.001	0.305	0.001	0.303	0.001	0.304	0.001	0.303	0.00
KPMA2#1										
SiO ₂	64.394	0.052	64.089	0.041	64.209	0.026	64.407	0.033	64.571	0.023
TiO ₂	0.907	0.003	0.832	0.003	0.859	0.003	0.818	0.003	0.768	0.003
Al ₂ O ₃	15.813	0.007	15.765	0.011	15.793	0.010	15.797	0.011	15.805	0.009
Fe ₂ O ₃ ⁺	7.081	0.003	6.906	0.004	7.025	0.002	6.912	0.003	6.750	0.002
MnO	0.168	0.000	0.164	0.001	0.167	0.000	0.164	0.000	0.161	0.000
MgO	1.695	0.004	1.691	0.007	1.692	0.005	1.692	0.003	1.691	0.004
CaO	5.879	0.003	5.841	0.003	5.859	0.004	5.844	0.003	5.825	0.002
Na ₂ O	3.843	0.011	3.855	0.017	3.852	0.012	3.865	0.007	3.871	0.014
K ₂ O	0.771	0.001	0.769	0.001	0.771	0.001	0.768	0.001	0.765	0.001
P ₂ O ₅	0.163	0.001	0.164	0.001	0.162	0.001	0.163	0.001	0.162	0.001
KPMA2#2										
SiO ₂	64.270	0.033	63.968	0.025	64.194	0.019	64.362	0.039	64.587	0.062
TiO ₂	0.904	0.003	0.828	0.003	0.855	0.003	0.815	0.004	0.766	0.003
Al ₂ O ₃	15.781	0.013	15.732	0.011	15.771	0.012	15.778	0.008	15.801	0.009
Fe ₂ O ₃ ⁺	7.089	0.003	6.908	0.003	7.023	0.002	6.913	0.003	6.752	0.004
MnO	0.169	0.001	0.164	0.001	0.166	0.000	0.164	0.000	0.161	0.000
MgO	1.689	0.004	1.691	0.006	1.690	0.004	1.688	0.004	1.689	0.004
CaO	5.876	0.004	5.840	0.003	5.855	0.004	5.839	0.004	5.824	0.003
Na ₂ O	3.832	0.010	3.850	0.011	3.838	0.010	3.850	0.010	3.856	0.011
K ₂ O	0.766	0.001	0.763	0.001	0.765	0.001	0.763	0.001	0.760	0.001
P ₂ O ₅	0.162	0.001	0.163	0.000	0.161	0.001	0.162	0.001	0.161	0.001
KPMR12#1										
SiO ₂	81.285	0.087	80.975	0.066	81.270	0.035	81.583	0.090	82.076	0.137
TiO ₂	0.100	0.001	0.091	0.001	0.095	0.001	0.091	0.001	0.085	0.001
Al ₂ O ₃	14.083	0.007	14.055	0.012	14.095	0.007	14.113	0.013	14.143	0.009
Fe ₂ O ₃ ⁺	0.795	0.001	0.775	0.001	0.788	0.001	0.776	0.001	0.755	0.001
MnO	0.070	0.000	0.068	0.000	0.069	0.000	0.068	0.000	0.067	0.000
MgO	0.068	0.003	0.070	0.001	0.070	0.002	0.067	0.001	0.068	0.001
CaO	0.377	0.001	0.374	0.001	0.376	0.000	0.374	0.000	0.373	0.001
Na ₂ O	3.244	0.007	3.233	0.007	3.245	0.011	3.258	0.011	3.266	0.007
K ₂ O	4.945	0.003	4.909	0.003	4.921	0.002	4.906	0.003	4.885	0.003
P ₂ O ₅	0.009	0.000	0.009	0.000	0.009	0.000	0.008	0.000	0.008	0.000
KPMR12#2										
SiO ₂	80.927	0.083	80.595	0.125	80.907	0.036	81.658	0.045	81.546	0.114
TiO ₂	0.099	0.001	0.091	0.001	0.094	0.001	0.089	0.001	0.084	0.001
Al ₂ O ₃	13.945	0.010	13.913	0.014	13.949	0.011	14.013	0.010	13.980	0.007
Fe ₂ O ₃ ⁺	0.794	0.001	0.775	0.001	0.788	0.001	0.773	0.001	0.756	0.001
MnO	0.070	0.000	0.068	0.000	0.069	0.000	0.068	0.000	0.067	0.000
MgO	0.069	0.002	0.134	0.201	0.070	0.002	0.068	0.002	0.070	0.002
CaO	0.377	0.001	0.375	0.001	0.376	0.001	0.373	0.001	0.374	0.001
Na ₂ O	3.238	0.007	3.263	0.007	3.275	0.011	3.280	0.008	3.290	0.011
K ₂ O	4.963	0.002	4.888	0.139	4.942	0.003	4.919	0.002	4.908	0.002
P ₂ O ₅	0.008	0.000	0.009	0.000	0.009	0.000	0.008	0.000	0.008	0.000

表 9. 標準試料の繰り返し測定結果.

	JB-1b			JB-2			JB-3		
	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc
SiO ₂	52.464	0.0368	1.0046	53.180	0.0225	1.0042	50.810	0.0460	1.0009
TiO ₂	1.201	0.0032	0.9331	1.134	0.0030	0.9581	1.374	0.0033	0.9576
Al ₂ O ₃	14.473	0.0112	0.9849	14.617	0.0111	1.0039	17.123	0.0097	0.9993
Fe ₂ O ₃ *	8.915	0.0064	0.9672	13.812	0.0055	0.9746	11.513	0.0039	0.9777
MnO	0.141	0.0005	0.9356	0.212	0.0003	0.9792	0.173	0.0004	0.9805
MgO	8.377	0.0040	1.0071	4.657	0.0096	1.0135	5.096	0.0110	0.9857
CaO	9.755	0.0035	0.9944	9.727	0.0052	0.9959	9.738	0.0046	0.9985
Na ₂ O	2.717	0.0099	1.0112	2.073	0.0071	1.0216	2.613	0.0069	0.9607
K ₂ O	1.300	0.0011	0.9642	0.400	0.0003	0.9579	0.749	0.0009	0.9635
P ₂ O ₅	0.262	0.0006	1.0026	0.097	0.0005	0.9654	0.295	0.0010	1.0072
sum	99.606			99.908			99.484		
	JA-2			JA-3			JR-1		
	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc
SiO ₂	57.789	0.0460	1.0014	61.866	0.0402	0.9926	76.835	0.0440	1.0043
TiO ₂	0.672	0.0022	0.9959	0.666	0.0019	0.9510	0.109	0.0006	0.9784
Al ₂ O ₃	15.532	0.0100	1.0044	15.567	0.0119	0.9996	13.120	0.0088	1.0085
Fe ₂ O ₃ *	6.326	0.0042	0.9959	6.432	0.0033	0.9737	0.896	0.0011	0.9932
MnO	0.110	0.0003	0.9981	0.105	0.0003	1.0096	0.106	0.0004	1.0595
MgO	7.780	0.0121	1.0008	3.673	0.0103	0.9865	0.133	0.0014	1.0928
CaO	6.431	0.0035	0.9995	6.201	0.0019	0.9929	0.698	0.0010	1.0279
Na ₂ O	3.155	0.0105	0.9916	3.156	0.0077	0.9886	3.961	0.0111	0.9718
K ₂ O	1.829	0.0012	0.9877	1.547	0.0008	1.0960	4.410	0.0014	0.9861
P ₂ O ₅	0.154	0.0004	1.0321	0.112	0.0007	0.9636	0.016	0.0004	0.7566
sum	100.078			99.327			100.285		
	JR-2			JR-3			JP-1		
	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc
SiO ₂	76.495	0.0568	0.9940	73.352	0.0697	0.9997	43.653	0.0302	0.9962
TiO ₂	0.063	0.0009	0.8872	0.222	0.0016	1.0447	0.007	0.0005	1.1735
Al ₂ O ₃	12.859	0.0082	0.9943	12.124	0.0123	0.9898	0.654	0.0031	0.9589
Fe ₂ O ₃ *	0.765	0.0011	0.9777	4.676	0.0027	0.9724	8.446	0.0055	0.9759
MnO	0.119	0.0004	1.0488	0.087	0.0003	1.0093	0.136	0.0003	1.0854
MgO	0.060	0.0014	1.4704	0.053	0.0019	1.0554	45.978	0.0227	0.9970
CaO	0.508	0.0006	1.0002	0.084	0.0005	0.9246	0.540	0.0012	0.9487
Na ₂ O	4.053	0.0124	0.9990	4.763	0.0079	1.0053	-0.021	0.0037	-0.9570
K ₂ O	4.548	0.0022	1.0053	4.366	0.0022	0.9961	0.006	0.0003	1.9472
P ₂ O ₅	0.008	0.0005	0.6196	0.017	0.0004	1.8857	0.004	0.0004	2.0793
sum	99.479			99.745			99.404		
	JH-1			JGb-1			JGb-2		
	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc
SiO ₂	49.109	0.0472	1.0000	43.845	0.0234	0.9966	47.311	0.0224	1.0032
TiO ₂	0.604	0.0022	0.8906	1.523	0.0029	0.9445	0.511	0.0019	0.8723
Al ₂ O ₃	5.730	0.0075	1.0174	17.608	0.0107	0.9991	23.589	0.0092	1.0013
Fe ₂ O ₃ *	10.222	0.0050	0.9769	14.798	0.0049	0.9752	6.712	0.0028	0.9699
MnO	0.171	0.0002	0.9068	0.180	0.0003	0.9457	0.118	0.0003	0.9214
MgO	17.314	0.0262	0.9983	7.869	0.0080	0.9948	6.313	0.0087	1.0014
CaO	15.182	0.0121	0.9978	11.980	0.0088	0.9991	14.330	0.0093	0.9989
Na ₂ O	0.747	0.0048	1.0239	1.235	0.0079	1.0216	0.954	0.0074	1.0264
K ₂ O	0.558	0.0005	1.0583	0.221	0.0004	0.9154	0.062	0.0003	1.0185
P ₂ O ₅	0.101	0.0007	0.9069	0.055	0.0005	0.9800	0.011	0.0005	1.5512
sum	99.738			99.314			99.911		
	JG-1a			JG-2			JG-3		
	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc
SiO ₂	73.353	0.0233	1.0060	77.831	0.0693	1.0061	68.000	0.0400	1.0026
TiO ₂	0.238	0.0012	0.9446	0.045	0.0011	1.0110	0.462	0.0019	0.9559
Al ₂ O ₃	14.338	0.0088	0.9942	12.617	0.0068	1.0049	15.680	0.0141	1.0049
Fe ₂ O ₃ *	1.951	0.0007	0.9674	0.930	0.0006	0.9526	3.629	0.0019	0.9758
MnO	0.059	0.0004	1.0321	0.013	0.0003	0.8045	0.072	0.0002	1.0044
MgO	0.677	0.0022	0.9735	0.052	0.0009	1.3899	1.777	0.0045	0.9851
CaO	2.129	0.0011	0.9912	0.677	0.0007	0.9599	3.732	0.0022	1.0033
Na ₂ O	3.337	0.0108	0.9760	3.672	0.0074	1.0302	4.116	0.0155	1.0313
K ₂ O	3.970	0.0013	0.9940	4.703	0.0024	0.9917	2.590	0.0016	0.9733
P ₂ O ₅	0.079	0.0003	0.9489	0.007	0.0003	3.7046	0.126	0.0006	1.0237
sum	100.132			100.547			100.185		
	Jsy-1			JF-1					
	Ave	StdDev	Acc	Ave	StdDev	Acc			
SiO ₂	60.535	0.0315	1.0017	67.354	0.0128	1.0015			
TiO ₂	0.004	0.0008	-	0.009	0.0007	1.8226			
Al ₂ O ₃	23.594	0.0089	1.0012	18.257	0.0079	1.0013			
Fe ₂ O ₃ *	0.061	0.0366	0.6800	0.083	0.0004	1.0325			
MnO	-0.002	0.0002	-1.0324	-0.005	0.0001	-4.4722			
MgO	0.027	0.0015	1.3409	0.010	0.0015	1.6659			
CaO	0.259	0.0006	1.0756	0.928	0.0012	0.9892			
Na ₂ O	10.808	0.0084	1.0014	3.417	0.0083	1.0055			
K ₂ O	4.825	0.0026	0.9941	10.030	0.0046	0.9956			
P ₂ O ₅	0.005	0.0005	-	0.010	0.0005	1.0124			
sum	100.116			100.094					

以上のことから、今回はSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂Oについてはd₁法の重回帰法によるマトリックス補正をおこなった検量線を、それ以外のTiO₂、MnO、P₂O₅についてはマトリックス補正をおこなわない検量線を用いることにする。各元素の検量線は、図4に示した。

IV 分析結果とその検討

上記の方法で決めた分析条件および検量線を用いて、実際の測定の適用範囲と測定値の評価をおこなった。

1 検量線の適用範囲

検量線はすべての組成の岩石に適応可能かという、そうではない。検量線法は、似たマトリックスを持つ試料に対する分析法であるから、マトリックスがあまりに違うものには適応できない。検量線の性質上、低濃度側は0 wt%まで、高濃度側は使用した標準試料の組成範囲である。

表5に標準試料の各成分の最大値と最小値を示す。最大値を越える未知試料については、検量線の保証外で、新たにその未知試料に類似する標準試料を用いて作成する必要がある。

低濃度側は、実際には微量元素用の検量線を用意する

表 10. 標準試料の測定結果の比較.

	JB-1b		JB-2		JB-3				JA-2								
	TW	TW	K	Yo	Ya	TW	K	Yo	Ya	TW	K	Yo	Ya				
SiO ₂	1.0046	1.0042	0.9949	0.9975	1.0002	1.0009	0.9963	0.9994	1.0014	1.0014	0.9960	1.0045	1.0009				
TiO ₂	0.9331	0.9581	1.0000	1.0085	0.9832	0.9576	1.0000	1.0000	0.9931	0.9959	1.0145	1.0147	1.0303				
Al ₂ O ₃	0.9849	1.0039	0.9979	0.9918	0.9918	0.9993	1.0178	0.9959	0.9965	1.0044	1.0153	0.9918	1.0045				
Fe ₂ O ₃ *	0.9672	0.9746	1.0064	1.0064	0.9986	0.9777	1.0085	1.0008	0.9983	0.9959	1.0497	1.0047	1.0193				
MnO	0.9356	0.9792	1.0500	1.0046	1.0000	0.9805	1.0625	0.9886	1.0056	0.9981	1.0000	1.0091	0.9907				
MgO	1.0071	1.0135	1.0130	1.0065	0.9913	0.9857	1.0096	1.0058	0.9865	1.0008	1.0076	0.9961	1.0132				
CaO	0.9944	0.9959	0.9939	1.0010	0.9990	0.9985	1.0010	1.0010	1.0082	0.9995	0.9849	0.9953	1.0032				
Na ₂ O	1.0112	1.0216	0.9539	1.0296	0.9853	0.9607	1.0000	1.0221	1.0037	0.9916	0.9937	1.0031	0.9904				
K ₂ O	0.9642	0.9579	1.0000	1.0238	1.0476	0.9635	1.0000	1.0000	1.0000	0.9877	1.0054	1.0000	0.9724				
P ₂ O ₅	1.0026	0.9654	0.9000	1.0100	0.9406	1.0072	1.0000	1.0000	1.0068	1.0321	1.0667	1.0268	1.0822				
	JA-3		T	K	Yo	Ya	JR-1		K	Yo	Ya	JR-2		K	Yo	Ya	
	TW	TW					TW	TW				TW	TW				
SiO ₂	0.9926	0.9909	0.9982	0.9992	0.9973	1.0043	0.9995	0.9992	0.9995	0.9995	0.9940	1.0009	1.0006	0.9997			
TiO ₂	0.9510	1.0000	1.0147	0.9857	0.9857	0.9784	1.1000	1.0000	1.0000	0.8872	0.7778	0.8571	0.8571				
Al ₂ O ₃	0.9996	1.0032	1.0141	0.9955	1.0051	1.0085	0.9969	1.0023	0.9953	0.9943	0.9915	0.9977	0.9929				
Fe ₂ O ₃ *	0.9737	1.0000	1.0305	0.9924	1.0000	0.9932	0.9063	1.0000	0.9775	0.9777	1.0000	0.8391	0.9610				
MnO	1.0096	1.0377	1.0000	1.0192	1.0096	1.0595	1.1000	0.9900	1.0000	1.0488	1.0909	0.9912	0.9911				
MgO	0.9865	1.0137	1.0246	1.0215	0.9839	1.0928	1.0000	1.0833	1.2500	1.4704	0.2000	1.2500	1.7500				
CaO	0.9929	1.0095	1.0111	0.9984	1.0064	1.0279	1.1094	1.0294	1.0448	1.0002	1.1087	1.0196	1.0400				
Na ₂ O	0.9886	1.0032	1.0220	0.9937	0.9781	0.9718	0.9880	0.9975	0.9876	0.9990	1.0024	1.0025	1.0075				
K ₂ O	1.0960	1.0140	1.0071	0.9858	1.0071	0.9861	1.0067	1.0067	1.0000	1.0053	1.0044	0.9978	1.0022				
P ₂ O ₅	0.9636	1.0000	1.0000	0.9569	0.9914	0.7566	1.0000	0.8095	0.8571	0.6196	1.0000	0.5833	0.5833				
	JR-3		JP-1		K	Yo	Ya	JH-1		K	Yo	Ya	JG-2		K	Yo	Ya
	TW	TW	TW	TW				TW	TW				TW	TW			
SiO ₂	0.9997	1.0038	0.9962	0.9975	0.9881	0.9972	1.0000	0.9966	1.0107	1.0043	0.9995	1.0032	0.9934				
TiO ₂	1.0447	1.0349	1.1735	-	1.0000	1.6667	0.8906	0.9445	1.0061	1.0000	1.0000	0.8723	1.0240				
Al ₂ O ₃	0.9898	0.9552	0.9589	1.0313	0.9265	25.0000	1.0174	0.9991	0.9871	0.9574	0.9954	1.0013	1.0068				
Fe ₂ O ₃ *	0.9724	0.9650	0.9759	0.9380	1.0035	0.9988	0.9769	0.9752	0.9954	1.0046	1.0007	0.9699	1.0216				
MnO	1.0093	0.9297	1.0854	0.9167	1.0000	0.9752	0.9068	0.9457	1.0588	1.0053	0.9947	0.9214	1.0912				
MgO	1.0554	0.1976	0.9970	1.0037	1.0108	1.0004	0.9983	0.9948	1.0279	1.0076	0.9936	1.0014	0.9883				
CaO	0.9246	0.6586	0.9487	0.9483	0.9825	0.9818	0.9978	0.9991	1.0008	0.9958	1.0000	0.9989	1.0128				
Na ₂ O	1.0053	1.0195	-	0.5000	3.0000	1.0000	1.0239	1.0216	1.0161	1.0165	1.0500	1.0264	0.9898				
K ₂ O	0.9961	0.9764	1.9472	-	-	6.6667	1.0583	0.9154	1.0000	1.0000	1.0417	1.0185	1.3198				
P ₂ O ₅	1.8857	1.0976	2.0793	-	2.0000	1.5000	0.9069	0.9800	1.0000	1.0536	0.9464	1.5512	1.4141				
	JG-1a		Yo	Ya	JG-2		K	Yo	Ya	JG-3		T	K	Yo	Ya		
	TW	TW			TW	TW				TW	TW						
SiO ₂	1.0060	1.0151	1.0008	1.0032	1.0061	1.0003	1.0010	1.0017	1.0026	0.9945	1.0009	0.9976	0.9967				
TiO ₂	0.9446	1.0000	1.0000	0.9615	1.0110	1.2500	1.2500	1.1364	0.9559	0.9792	1.0000	1.0000	1.0000				
Al ₂ O ₃	0.9942	1.0085	0.9903	0.9923	1.0049	1.0096	1.0072	0.9936	1.0049	0.9955	1.0000	1.0000	1.0013				
Fe ₂ O ₃ *	0.9674	0.8160	0.9950	1.0000	0.9526	0.9894	0.9796	0.9794	0.9758	1.0882	1.0187	1.0161	1.0108				
MnO	1.0321	1.0000	1.0175	1.0351	0.8045	1.0000	1.0625	1.0625	1.0044	0.9589	1.0000	0.9722	1.0141				
MgO	0.9735	0.9130	1.0000	360.00	1.3899	0.2500	0.7500	1.6216	0.9851	1.0111	0.9722	1.0056	1.0056				
CaO	0.9912	1.0283	0.9907	0.9953	0.9599	0.8625	0.9714	0.9857	1.0033	0.9868	1.0026	1.0188	1.0054				
Na ₂ O	0.9760	1.0088	1.0058	0.9882	1.0302	1.0056	1.0000	0.9915	1.0313	0.9926	1.0025	0.9975	1.0303				
K ₂ O	0.9940	1.0050	1.0075	1.0000	0.9917	0.9937	0.9979	0.9915	0.9733	1.0113	1.0038	0.9962	0.9962				
P ₂ O ₅	0.9489	1.0125	0.9524	0.9759	3.7046	-	2.0000	3.0000	1.0237	1.0000	1.0000	1.0163	1.0410				
	JSy-1		JF-1	Average	others		TW	Yo	Ya	others		TW	Yo	Ya			
	TW	TW			TW	TW				TW	TW						
SiO ₂	1.0017	1.0015	1.0015	0.9996	1.0011	-	1.0017	1.0015	1.0015	0.9996	1.0011	1.0017	1.0015	1.0015			
TiO ₂	-	1.8226	1.0000	1.0252	1.0764	-	-	-	-	1.8226	1.0000	-	-	-			
Al ₂ O ₃	1.0012	1.0013	0.9923	1.6276	2.4450	-	-	-	-	1.0012	1.0013	-	-	-			
Fe ₂ O ₃ *	0.6800	1.0325	1.0000	0.9900	0.9944	-	-	-	-	0.6800	1.0325	-	-	-			
MnO	-	-	1.0000	1.0115	1.0153	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
MgO	1.3409	1.6659	2.0000	10.4570	22.7061	-	-	-	-	1.3409	1.6659	-	-	-			
CaO	1.0756	0.9892	0.9787	0.9940	0.9889	-	-	-	-	1.0756	0.9892	-	-	-			
Na ₂ O	1.0014	1.0055	1.0029	1.0416	1.0082	-	-	-	-	1.0014	1.0055	-	-	-			
K ₂ O	0.9941	0.9956	0.9990	1.1691	1.3647	-	-	-	-	0.9941	0.9956	-	-	-			
P ₂ O ₅	-	1.0124	1.1000	1.1090	1.2576	-	-	-	-	-	1.0124	-	-	-			

標準試料の測定結果の比較は真度 (δ) で示した。 $\delta = x/\mu$ で求めた。 x は得られた測定値で、 μ は各論文で示された認証値 (示されていない場合は、表 2 の値) である。 TW: This Work, T: Tsuchiya *et al.*, 1989; K: Kimura *et al.*, 1996; Yo: 吉崎ほか, 1996; Ya: 山田ほか, 1998.

予定であるが、ここでは、実測による検出限界 (Lower Limit of Detection 以下 LLD と略) と理論的に計算される LLD を表 5 に示しておく。

実測による LLD は、標準試料 17 個のうち最も低濃度の試料によるバックグラウンドの 10 回の繰り返し測定によるカウント数を用いて計算した。この LLD の値は、10 回測定による標準偏差の 3 倍を LLD としている。実際には濃度 0 wt% のもので測定しなければならないが、今回は、この条件でおこなった。ピークのすそ野でのカウント数なので高い LLD となっている。それを考慮しても、検量線の精確さ (accuracy) の値を下まわっているため、十分に低い値とみなせる。

理論計算による LLD は、以下の式で検量線から求め

られる。

$$LLD = 3 \cdot b \cdot (I_{BG})^{1/2} / (t \cdot 1000)$$

ここで

$$BG = -c / (b \cdot 1000 \cdot t)$$

である。

I_{BG} とは検量線から計算によって求めたバックグラウンド (kcps) で、 b は検量線の勾配 (wt%/kcps)、 c は検量線の切片 (wt%)、 t は測定時間 (sec) である。LLD は、検量線の精確さより、2 桁小さいので、充分低いと考えられる。

信号とノイズの強度比も検討しておかなければならない。ピーク強度 (S) とバックグラウンド強度 (N) との比率として、一般に S/N と呼ばれる。 S/N 比を

background equivalency of concentration (以下 BEC と略) として評価できる。BEC は、

$$BEC = -c$$

で求められる。ここで c は検量線の切片 (wt%) である。本装置の BEC (wt%) は表 6 に示した。BEC は充分小さく、S/N は良いと評価できる。

2 装置の始動

本装置は分析の安定化をはかるために、各種の工夫がなされている。たとえば冷却水の温度チェック、装置内温度の安定化、PR ガスの流量調整、分光室と試料室の真空管理が自動的になされている。しかし、X 線の出力を目的の電流・電圧にして、すぐに測定はできない。安定した X 線照射になるのを待ってから測定する必要がある。

X 線照射からどれほどで X 線が安定して照射されるかを、分析値の変化で判断することにした。X 線照射のから KPMB3#1 と KPMA2#1、KPMR12#1、3 個を繰り返し測定した (Test 1)。その結果を図 5 に示した。

図 5 の上には KPMB3#1 の全元素の組成変化を示した。下は 3 つの試料における SiO_2 の濃度の変化を示した。縦軸は、基準となる標準試料の濃度で KPM の値を割ったもので示した。これは、変動の程度を規格化して比較するためである。

図 5 より、X 線照射の初めには、変動が激しいことがわかる。一定時間を経ると安定した値となる。 SiO_2 の組成変化でみると、最初は低く、100～200 分ほどで急激に増え、200～500 分では減少し、500 分以上たつと安定した値となる。他の元素についても似たような結果となる。ただ、元素によって変化傾向は違う。

このような検討より、X 線は、500 分 (8 時間ほど) 以上測定条件の電流電圧に保持した後、測定を開始しなければならないことが判明した。

3 評価の方法

上述のような手順で決定した検量線を用いて分析をおこなうことになるのだが、未知試料の分析をおこなう前に、分析の精確さ (accuracy) を知る必要がある。

一つ試料を繰り返し測定して真の値を求める場合を考える。ある測定値 (data) x は、図 6 に示したような統計的関係を背景に持つ (加藤, 1998)。測定値 (x) と真の値 (true value) とは、誤差 (error) を持っており、より良い測定値を得るために繰り返し測定をすることがおこなわれる。測定値を繰り返し測定すれば、ばらつきを持ちながらもある一定の値に収斂するはずである。このような測定値による分布曲線は、一般に正規分布 (ガウス分布ともいう) となる。もし正規分布でない分布曲線になれば、測定値を得る手順のどこかにミスや系統的变化が起きていると考えられる。地質調査所の認証値 (certified value) を真の値と見なすと、標本分布の平均値 ($\bar{x}$) は、一般に真の値と一致するとは限らず、かたより (bias) がある。かたよりの程度を真度 (trueness) と呼び、 δ で表わす。また、標本の分布曲線自体のばらつき (dispersion) の程度を精度 (precision) と呼び、標準偏差 (σ) などで表わす。真度や精度より判断して、

測定値の精確さ (accuracy) という。

本稿では、精確さを調べるためにいくつかの再現性 (reproducibility) のチェックをおこなった (石川ほか, 1990)。併行条件 (repeatability condition) での再現性実験、室内再現条件 (within laboratory reproducibility condition) での実験をおこなった。そして標準試料の繰り返し測定による精度と真度のチェックから、本装置による検量線の精確さを検討した。

再現性をチェックするための 8 個の試料を用意した。地質調査所の標準試料として JB-2 と JA-2 を用いた。また、JB-3 (富士山) と JA-2 (箱根外輪山溶岩)、JR-1 と JR-2 (和田峠) と同じ産地の試料を、博物館で独自に調整したものをそれぞれ KPMB3、KPMA2、KPMR12 として再現実験用のワーキング・スタンダードとした。8 個のビードを毎回測定に使用することにした。

以下では、本装置の性能や安定性、検量線の精確さや再現性を検討する。検討したテスト内容の一覧を表 6 に示した。

4 併行再現性実験：装置の安定性

同じ条件で、1 つのビードを繰り返し測定すること、併行条件とみなせる。試料を出し入れすることなく、測定位置に設置したまま、同じ電流・電圧で一定にした X 線を照射し続けながら、10 回連続して、各元素の蛍光 X 線強度を測定した。単純な繰り返しによる再現性をみるもので、短時間における装置の安定性に対する評価となる。本装置ではスタティックな繰り返し測定と呼ばれる。スタティックな併行再現実験をワーキング・スタンダードでおこなった (Test 2、6)。

また同じワーキング・スタンダードを使って、試料を一度装置の外に出して再度試料を入れて測定する、ダイナミックな繰り返し測定もおこなった (Test 4、7)。スタティックによる再現実験に近いが、駆動部を含めた装置の安定性の評価となる。

両再現実験の結果を表 7 に示した。両テストによって、ダイナミック測定のほうがスタティック測定によるものより明らかに精度が悪い。これは、試料を出し入れすることにより、分析装置の条件が変化し、測定精度を落としているものと考えられる。同一試料の統計的データを取るには、スタティック測定のほうが良いことが判明した。また、ダイナミック測定は試料を一度外に出し入れをするため、時間のロスが生じ、機械的な故障を生じる可能を加えることになる。したがって試料の繰り返し測定は、スタティック測定でおこなうことにする。

5 再現性 1：長期間繰り返し測定

長期間における装置の安定性を確認するために、一週間毎に、JB-2 と JA-2 およびワーキング・スタンダードの KPMB3 (2 個)、KPMA2 (2 個)、KPMR12 (2 個) の 5 種 8 個を 5 週にわたって測定した。測定は 10 時間以上かけて装置を安定化した後、スタティックによる 10 回繰り返し測定をおこなった (Test 2、5、6、8、9)。その結果を、平均値 (Ave) と標準偏差 (StdDev) として表 8 に示した。

各回の測定は、標準偏差でみると、大差はなく、誤差範囲で一致しているとみなせる。安定性はもっと長期にわたって変化していく可能性がある。今後定期的にワーキング・スタンダードを用いてモニターしていく。ただし、今後装置に大きな変更、たとえばPRガス取り替え、検出器やマイラ膜の取り替えなど変更があれば、検量線の引き直しが必要であろう。

6 再現性2：標準試料の繰り返し測定

本装置の精確さを知るために標準試料の繰り返し測定をおこなった (Test 3)。スタティックで10回の測定をおこない、その結果を表9に示した。

精度を標準偏差 (σ) で見ると、 SiO_2 は 0.0128 ~ 0.0697 平均 0.0389、 TiO_2 は 0.0005 ~ 0.0032 平均 0.0018、 Al_2O_3 は 0.0031 ~ 0.0141 平均 0.0094、 Fe_2O_3 は 0.0004 ~ 0.0366 平均 0.0051、 MnO は 0.0002 ~ 0.0005 平均 0.0003、 MgO は 0.0009 ~ 0.0262 平均 0.0075、 CaO は 0.0005 ~ 0.0121 平均 0.0034、 Na_2O は 0.0048 ~ 0.0155 平均 0.0090、 K_2O は 0.0003 ~ 0.0046 平均 0.0014、 P_2O_5 は 0.0003 ~ 0.0010 平均 0.0005、となった。

真度 (δ) は、認証値 (μ) と平均値 (x) との比

$$\delta = x / \mu$$

で表すことができる。真度でみると、 SiO_2 は 0.9926 ~ 1.0061 平均 1.0009、 TiO_2 は 0.8723 ~ 1.8226 平均 1.0201、 Al_2O_3 は 0.9589 ~ 1.0174 平均 0.9981、 Fe_2O_3 は 0.6800 ~ 1.0325 平均 0.9611、 MnO は 0.8045 ~ 1.0854 平均 0.9814、 MgO は 0.9735 ~ 1.6659 平均 1.1152、 CaO は 0.9246 ~ 1.0756 平均 0.9940、 Na_2O は 0.9607 ~ 1.0313 平均 1.0041、 K_2O は 0.9154 ~ 1.9472 平均 1.0497、 P_2O_5 は 0.6196 ~ 3.7046 平均 1.2024 となった。

精度および真度から、本検量線の精確さが決定できた。今後、本検量線で岩石・鉱物の化学組成を検討するときには、上述の精確さに基づいて議論する必要がある。

いくつかの研究室の値を比べる (表 10)。基準としている標準試料の値 (認証値: δ) が研究室毎で違うために、真度 (δ) で比べる。真度による比較では、 CaO と Na_2O で他の研究室の平均を下まわったが、他の元素ではすべて上まわる結果を得た。

V さいごに

本検量線の精確さ、つまり室間再現性は、標準偏差と変動変数でみると大差はなく誤差範囲内である。したがって本検量線による、岩石・鉱物の化学組成を他の化学組成と比較することが可能となる。

蛍光X分析装置は、多くの研究室で利用されている。岩石学や鉱物学にたずさわる研究者にとっては、X線回折装置や電子線微小部分分析装置 (EPMA) と同じほど、普及している装置である。そのため、維持管理が十分おこなわれている研究室では、しかるべき手順にしたがって分析すれば、装置や分析内容を知らないものでも、誰でも一定の精度の分析値が得られる。しかし、よく起こる間違いとして、分析精度の無視した議論がおこなわれることがある。装置や得られた分析値についての有効数字や誤算、精度を考慮しないと、このような間違いを犯す

ことがある。化学分析値を扱うときは、十分な配慮が必要である。

分析精度を高めることは重要なことである。分析値が、より広い適用範囲をもてば、より詳細な現象の記述ができるようになるからである。分析精度を高めるには、誤差のボトルネックがどこに存在するかを知っておくことが必要である。本装置の場合のボトルネックは、一つは装置の再現性で、もう一つは人為的誤差と考えられる。

装置の再現性による誤差は、スタティック測定とダイナミック測定による分析で、判断できる。スタティック測定は、試料を装置に入れたまま繰り返し測定をすることで、ダイナミック測定は1回の分析が終了するといった試料を装置外に出し再度測定するというものである。ダイナミック測定の方が、スタティック測定より分析精度が劣ることからわかる。また、再現実験で1週間ごとに分析を繰り返すと、明らかに平均値はある統計的変動としてばらつく。これは、装置の安定性による誤差といえる。

もう一つの人為的誤差とは、ビード作成時による誤差である。検量線法では、標準試料と未知試料を同じ工程でビードを作成する。計り取りの誤差は、有効数字の上では無視できる。分析値の精度は、有効数字が3桁から4桁であるのに対し、計り取りの誤差は有効数字5桁もしくは6桁でおこなわれている。岩石試料の場合、成分や鉱物組成によって溶けやすいものから溶けにくいものまである。したがって、一定のビード作成手順でおこなったとしても、ビード自体にムラができる可能性がある。

以上のような誤差によって、分析値の精度が左右されていると考えられる。今後、より精度を上げる努力をするとともに、より微量成分やマトリックスの違った岩石・鉱物の分析も可能になるように調整したい。

文献

- 樋口靖・堀利栄, 1996. 蛍光X線による微量成分分析のための珪質岩石試料の調整. 愛媛大学理学部紀要, **2**: 1-14.
- 堀利栄・樋口靖, 1996. Rh管球を用いた蛍光X線による岩石中の微量成分の定量. 愛媛大学理学部紀要, **2**: 27-36.
- 石川馨・久米均・藤森利美, 1990. 化学者および化学技術者のための統計的方法 (第2版). 315 p. 東京化学同人, 東京.
- 加藤誠軌, 1998. X線分光分析. 349 p. 内田老鶴圃, 東京.
- Kimura, J. & Y. Yamada, 1996. Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ration of two to one glass beads. *Jour. Min. Petr. Econ. Geol.*, **91**: 62-72.
- 木村純一・吉田武義・石川賢一, 1996. 韓国標準岩石試料の主成分および微量元素組成. 岩鉱, **91**: 102-108.
- Tsuchiya, N., T. Shibata, Y. Koide, M. Owada, E. Takazawa, Y. Goto, J. H. Choi, S. Terada & Y. Hariya, 1989. Major element analysis of rock samples by X-ray fluorescence spectrometry, using Scandium anode tube. *Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ.*, **22**: 489-502.
- 山田康治朗・河野久征・村田守, 1995. 低希釈率ガラスビード法による岩石中の主成分と微量成分分析. X線分析の進歩, **26**: 33-44.
- 山田康治朗・大場司・村田守, 1997. 低希釈率ガラスビード法による高珪石質等の微量成分分析. X線分析の進歩, **28**:

133-144.

山田康治朗・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, 1998. 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 線分析の進歩, **29**: 47-70.

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. 愛媛大学理学部紀要, **2**: 15-25.

摘 要

小出良幸・山下浩之・川手新一・平田大二, 2000. 蛍光 X 線分析装置による岩石主要元素の分析. 神奈川県立博物館研究報告 (自然科学), (29): 107-125. (Y. Koide, H. Yamashita, S. Kawate & D. Hirata, 2000. Rock Major Element Analyses Using X-ray Fluorescence Spectrometry. *Bull. Kanagawa prefect. Mus. (Nat. Sci.)*, (29): 107-125.)

神奈川県立生命の星・地球博物館に導入された島津製作所の XRF-1500 型蛍光 X 線分析装置を用いた岩石主要成分の元素分析のための方法を示した。1:2 の低希釈率ガラスビードをもちいた検量線法による分析で、その精度の検討をおこなった。その結果、本装置での主要化学組成は、他の研究室との比較検討可能な精度をもつことが明らかになった。

(受付: 1999 年 11 月 18 日; 受理 2000 年 1 月 20 日.)