

Precalibration パッケージ GEO-TRACE-PAK の紹介

—岩石中の希土類元素を含む微量元素分析用分析パッケージ—

山田 康治郎*

蛍光X線分析(XRF)は、多数試料を迅速かつ非破壊で分析できる手法である一方、相対分析であるため、定量分析には標準試料の準備や検量線作成、補正条件の最適化が必要となり、時間およびコストの負担が課題となる。本報では、岩石中の希土類元素を含む微量元素分析に特化したプリキャリブレーション型分析パッケージ「GEO-TRACE-PAK」の特徴と有効性を紹介する。

約110点の標準試料を基に最適化された測定条件および補正式を事前搭載した本パッケージを用い、複数の地質標準試料を分析した結果、含有元素に対する公表されている代表値・文献値と良好な一致が得られた。

GEO-TRACE-PAK は、標準試料を必要とせず迅速に分析を開始できる実用的な手法として、地質試料分析への有効な適用が期待される。

1. はじめに

蛍光X線分析(XRF)は、多数の試料の元素組成を非破壊で迅速かつ高精度に分析できることから、様々な分野における新材料の研究開発や、各種材料の製造工程における品質管理において活用されている。

一方、XRFは相対分析であることから、正確な分析値を取得するには複数の標準物質を準備し、検量線を作成する必要がある。この標準試料の準備にはコストがかかり、またたとえ準備できても正しい測定条件を検討し、さらに適切な補正方法(共存元素吸収励起補正、重なり補正)を正しく設定しなければならず、定量分析を行うには時間も費用も必要となる。

リガクでは定型的な分析対象に対して、分析アプリケーションパッケージを準備しており、定量アプリケーションパッケージとプリキャリブレーションパッケージの2種類がある。前者の定量アプリケーションパッケージは標準試料とドリフト試料自体が含まれ、付属している分析パラメータ(測定条件、標準試料条件、各種補正)をインストールし、その後正しく試料調整された標準試料を測定し、その後取得したX線強度データを用いて検量線を作成・登録し、装置感度を維持するドリフト補正試料を登録することで分析が可能となる。

後者のプリキャリブレーションパッケージは、標準試料は付属せず、付属している分析パラメータ(測定条件、標準試料条件、検量線定数や各種補正)をイン

ストールし、その後付属しているドリフト試料(安定しているガラス試料)をそのままドリフト補正試料として測定することで、実機での検量線格納が完了し、また同時に検量線感度を維持するドリフト補正試料設定が完了する。標準試料が不要であり、高価な標準試料を購入する必要もないことから、装置導入後にすぐに分析することができる。

このプリキャリブレーションパッケージとして岩石の希土類を含む微量成分分析に特化したGEO-TRACE-PAKの内容を紹介する。

2. GEO-TRACE-PAKについて

2.1. 特徴

プリキャリブレーションパッケージGEO-TRACE-PAK⁽¹⁾は約110点の岩石・土壌・鉱石・鉱物などの主に酸化物試料の標準試料を基盤として構築された粉末試料測定用定量アプリケーションである。本アプリケーションには分析条件、検量線定数、補正定数が事前に組み込まれており、37微量元素の分析が可能である。また、共存元素補正に用いるため8種の主要成分について参考値としての分析が含まれる。またパッケージに含まれるドリフト補正用ガラス試料を用いて検量線の長期に渡る維持管理を行うことができる。

成形性に乏しい試料に対しては、指定バインダーを混合して加圧成形する方法により測定が可能である。分析時に混合比を入力できるため、異なる混合比(混合比は試料重量に対して10%以下)の試料にも柔軟に対応できる。

*株式会社リガク プロダクト本部XRF WDXグループ

2.2. 測定元素/成分

今回の GEO-TRACE-PAK は更新版 (Version2) で、従来版に比べて希土類含む微量元素が追加されている (下線部の元素が更新版に追加)。以下に測定対象の元素・成分を示す。

なお、主要成分 (Al_2O_3 , SiO_2 以外) の一部は共存元素補正に用いるため、参考値扱いではあるが分析対象に含めている。

■微量元素 (希土類元素含む)

E, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb

Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb, Hf, W, Pb, Bi, Th, U

■主要成分 (参考値扱い)

Na_2O , MgO , P_2O_5 , S, K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3

2.3. 使用されている標準物質一覧

検量線の作成には、岩石および鉱物を中心とする標準試料を使用しており、その一覧を表1に示す。これらは多様な供給元からの提供された火成岩、石灰石、堆積物および各種鉱石 (銅、鉛、亜鉛、モリブデン、タングステン) 等、合計約 110 点の標準物質で構成されている。

2.4. 光学条件の最適化

重元素領域 (Ti-K 線以上のエネルギー) における微量元素分析では光学条件の設定が分析精度に大きく影響する。以下に設定時の重要なポイントを示す。

- 妨害線の影響を最小化するための最適なバックグラウンド位置の設定
- 分析線に対する妨害線の影響を可能な限り緩和する光学条件の選定
- 適切な一次X線フィルターを選択し、ピーク/バックグラウンド比 (P/B 比) を向上させることによる検出下限 (LLD) の改善

各分析線 (微量元素および主要成分) に対して採用されている一次X線フィルター、分光結晶、発散スリットの一覧を表2に示す。

また、F-K α ～S-K α までの測定線において、装置にX線保護フィルター Be30 を装着している場合には、同フィルターが測定条件として優先的に適用される。この場合、X線管前に常時フィルターが設定されている構造となるため、下面照射方式の装置においても、より安全な測定が可能となる。

2.4.1. 重元素領域での分光結晶と検出器について

重元素領域における微量元素分析では、項目 a), b) に示したとおり、分析線の重なりおよびバックグラウンド設定の最適化が特に重要となる。重元素領域では、含有元素からの蛍光X線であるK線、L線が複雑に重なり合うため、分光結晶にはLiF (200) より角度分解能が高いLiF (220) を用いるのが有効である。

使用する検出器は、角度分解能が優れている受光ス

リット一体のシンチレーションカウンタ (SC) を用いる。これにより、分析線の重なりを低減し、さらに正味強度取得のためのバックグラウンド角度設定の難易度も低下する。なお、角度分解能の向上によりX線強度は減少するが、測定時間を延長することで精度を十分に確保できる。

LiF (220) と LiF (200) の比較チャートを図 1-1, 1-2, 1-3 に示す (横軸は波長表示)。図 1-1 に示すように U-L α と Rb-K α の重なりは LiF (220) のほうが小さく、同周辺のバックグラウンドも平滑である。また図 1-2 に示す Ni-K α と Yb-L α の重なりにおいても LiF (220) のほうが分離度が高い。一般に岩石・鉱石中の Ni の含有率は数 ppm から % オーダーまで含有率範囲が広いいため、あらかじめ高分解能を優先した光学条件を設定する必要がある。

一方、検出器 SC の走査範囲は 2θ 角度で最大 118 deg であり、LiF (220) 使用時の測定可能な最大波長は約 0.24 nm (Nd-L α 付近の波長) である。このため、LiF (220) の走査範囲外となる La-L α , V-K α , Ba-L α , Sc-K α は LiF (200) を用いる。

V-K α と Ba-L α は岩石主成分 Ti の Ti-K α の重なりの影響を大きく受けることから、角度分解能がよい検出器 SC を用いる。

一方、La-L α は妨害線が少ないため、受光スリット長が短く分解能は高くないが、計数効率に優れるガスフロー型プロポーションナルカウンタ (FPC) を用いて感度を向上させる。

Sc-K α は主成分 Ca の Ca-K β_1 付近のサテライトピークの裾に位置するため、分光結晶 LiF (200) と検出器 FPC の組合せを用い、発散スリットは高分解能スリット S2 を適用することで分解能を向上させる。

分光結晶 LiF (220), LiF (200) と、検出器 SC, FPC の組合せに対する分析線を表3に示す。なお、自動交換可能な発散スリットは、重元素領域の測定に適した高分解能スリット (S2) をすべての条件で使用した。

K 線を利用する元素のうち、As を除くすべての元素では感度がよい K α 線を分析線として用いている。As については、As-K α が Pb-L α とほぼ同一ピーク位置に現れるため、Pb の含有率範囲が ppm～% と広い組成範囲で大きく変動する岩石・鉱石試料では、Pb の影響が無視できない。そのため、Pb の干渉を受けない As-K β_1 を分析線として採用した。

L 線を使用する元素については、L α と L β_1 とで感度がほぼ同じであることから、主成分との重なりやバックグラウンド形状に基づき、干渉の少ない線種を選択している。たとえば、Sm では、図 1-3 に示すように Sm-L β_1 が岩石主成分の Fe-K α ピークの裾部に位置するため、 Fe_2O_3 の含有率が 0.1–数十% と大きく変化する試料に対しては、Fe-K α のスローブ形状が異なる

表 1. 岩石・土壌・鉱石の使用標準物質一覧.

GSJ			USGS			CANMET			MINTEK		
No.	S. name	Rock type	No.	S. name	Rock type	No.	S. name	Rock type	No.	S. name	Rock type
1	JA-1	Andesite	34	AVG-2	Andesite	56	SY-2	Syenite	70	NIM-G	Granite
2	JA-2	Andesite	35	BCR-2	Basalte	57	SY-3	Syenite	71	NIM-S	Synite
3	JA-3	Andesite	36	BHVO-2	Basalte	58	SY-4	Diolite	72	NIM-L	Lujavrite
4	JB-1a	Basalte	37	BIR-1	Basalte	59	MRG-1	Gabbro	73	NIM-N	Norite
5	JB-1b	Basalte	38	BIR-1a	Basalte	60	FER-2	Iron formation	74	NIM-P	Pyroxenite
6	JB-2	Basalte	39	COQ-1	Carbonatite	61	FER-3	Iron formation			
7	JB-3	Basalte	40	DNC-1	Dolerite	62	FER-4	Iron formation			
8	JG-1a	Granite	41	DNC-1a	Dolerite	63	UM-2	Ultra magnific			
9	JG-2	Granite	42	DTS-2b	Dunite	64	HISS-1	Marine Sediment			
10	JG-3	Granite	43	GSP-2	Granodiorite	65	MESS-2	Estuarine Sediment			
11	JGb-1	Gabbro	44	GXR-1	Jasperoid	66	PACS-2	Marine Sediment			
12	JR-1	Rhyolite	45	MAG-1	Sediment	67	BH-1	W ore			
13	JR-2	Rhyolite	46	QLO-1a	Quartz	68	CH-1	W ore			
14	JR-3	Rhyolite	47	SCo-1	Shale	69	TLG-1	W ore			
15	JH-1	Hornblendite	48	SDC-1	Mica						
16	JMS-1	Marine Sediment	49	SGR-1	Shale						
17	JMS-2	Marine Sediment	50	SGR-1b	Shale						
18	JF-1	Feldspar	51	STM-1	Syenite						
19	JF-2	Feldspar	52	STM-2	Syenite						
20	JDo-1	Dolomite	53	W-2a	Diabase						
21	JP-1	Peridotite	54	RGM-1	Rhyolite						
22	JSy-1	Synite	55	RGM-2	Rhyolite						
23	JSl-1	Slate									
24	JSO-1	Black forest soil									
25	JSO-2	Soil									
26	JSd-1	Sediment									
27	JSd-2	Sediment									
28	JSd-3	Sediment									
29	JSd-4	River Sediment									
30	JLk-1	Lake sediment									
31	JLs-1	Limestone									
32	JCu-1	Cu ore									
33	JZn-1	Zn ore									

NRCGA			IGGE			NIST			NIES		
No.	S. name	Rock type	No.	S. name	Rock type	No.	S. name	Rock type	No.	S. name	Rock type
75	GSO-Cu-1	Cu ore	84	GSR-1	Granite	103	1646a	Estuarine Sediment	111	NIES2	Pond Sediment
76	GSO-Cu-1	Cu ore	85	GSR-2	Andesite	104	2709	San Joaquin soil			
77	GSO-Pb-1	Pb ore	86	GSR-4	Stream sediment	105	2709a	San Joaquin soil			
78	GSO-Pb-2	PC ore	87	GSR-5	Shale	106	2710	Montana I soil			
79	GSO-Zn-1	Zn ore	88	GSR-6	Carbonate	107	2710a	Montana I soil			
80	GSO-Mo-1	Mo ore	89	GSR-7	Syenite	108	2711	Montana II soil			
81	GSO-Mo-2	Mo ore	90	GSR-9	Diolite	109	2711a	Montana II soil			
82	GSO-W-1	W ore	91	GSR-10	Gabbro	110	8704	Buffalo River Sediment			
83	GSO-W-2	W ore	92	GSR-11	Rhyolite						
			93	GSD-2	Stream sediment						
			94	GSD-4	Stream sediment						
			95	GSD-6	Stream sediment						
			96	GSD-9	Sediment						
			97	GSD-11	Sediment						
			98	GSS-1	Soil						
			99	GSS-3	Soil						
			100	GSS-5	Soil						
			101	GSS-7	Soil						
			102	CJ-1	China Loess						

試料供給元	
GSJ:	Geological Survey of Japan
USGS:	United States Geological Survey
CANMET:	Canadian Certificated Reference Materials Project
MINTEK:	National Institute for Metallurgy
NRCGA:	National Reseach Center of Geoanalysis
IGGE:	Institute of Geophysical and Geochemical Exploration
NIST:	National Institute of Standards and Technology
NIES:	National Institute for Environmental Studies

ことにより正味強度の取得が困難になる。このため、それよりも干渉の少ないSm-L α を分析線とした。

Ceについては、Ce-L α がBa-L β_1 と重なるためBaに

よる妨害を避ける目的でCe-L β_1 を用いた。同様に、Pr-L α はLa-L β_1 と重なりが生じるため、干渉の少ないPr-L β_1 を採用している。

表2. 各分析線に対する一次X線フィルター、分光結晶、発散スリット一覧表。

主成分測定線および補正線	Rh-K α Compton																														Fe-K α	Ti-K α										Ca-K α	K-K α	S-K α	P-K α	Mg-K α	Na-K α			
微量・希土類元素測定線	Sb-K α	Sn-K α	Cd-K α	Ag-K α	Mo-K α	Nb-K α	Zr-K α	Y-K α	Se-K α	Rb-K α	Th-L α	Pb-L β_1	Br-K α	As-K β_1	Bi-L α	Ge-K α	Ga-K α	Zn-K α	W-L α	Cu-K α	Hf-L α	Ni-K α	Yb-L α	Co-K α	Mn-K α	Eu-L α	Sm-L α	Pr-L β_1	Cr-K α	Ce-L β_1	Nd-L α	V-K α	La-L α	Ba-L α	Sc-K α	F-K α														
一次X線フィルター	Ni400		Al25	Ni40										Al125					Al25	Al125					Al25					Al125					Be30 or Out															
分光結晶	LiF(220)																				LiF(200)										LiF(200)										Ge					RX26				
検出器	SC																				FPC										SC					FPC														
発散スリット	S2																				S2										S4					S2														

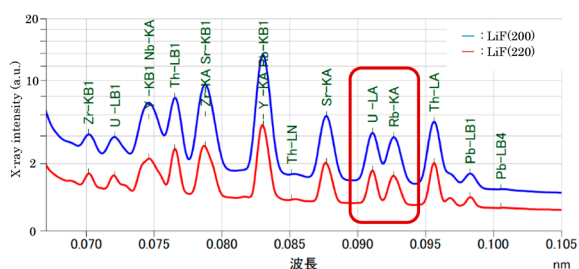


図1-1. LiF(220)とLiF(200)の比較チャート 波長0.070–0.105 nm 範囲。

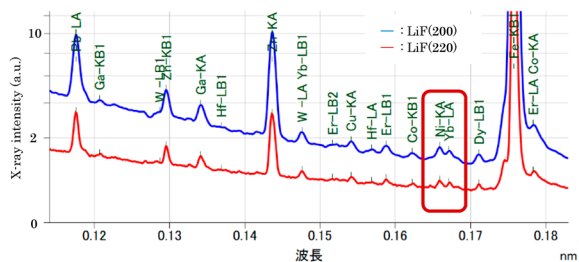


図1-2. LiF(220)とLiF(200)の比較チャート 波長0.120–0.180 nm 範囲。

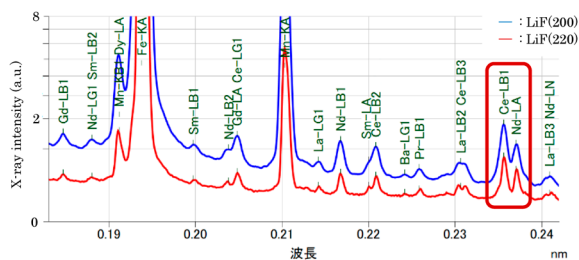


図1-3. LiF(220)とLiF(200)の比較チャート 波長0.185–0.240 nm 範囲。

2.4.2. 一次X線フィルターの活用

一次X線フィルターはX線管と試料の間に配置され、X線管から放射される特性X線および連続X線(バックグラウンド成分)を選択的に除去する役割をもつ。これにより、特性X線が分析線に重なる場合の干渉を防ぎ、バックグラウンド低減によるP/B比の向上およびLLDの改善が可能となる。特に、重元素領域の微量元素分析において有効な手法である。

また、補助的な用途として、下面照射型装置において試料が測定中に飛散した場合、X線管を保護する効果も有する。そのため、分析条件に応じて適切なX線

表3. 微量元素に対する分光結晶(LiF(220), LiF(200))と検出器選択(SC, FPC)LiF(220)-SCを適用した分析線と元素一覧。

分析線	元素
K α	Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb
K β_1	As
L α	Nd, Sm, Eu, Yb, Hf, W, Bi, Th, U
L β_1	Ce, Pr, Pb

LiF(200)-SCまたはLiF(200)-FPCを適用した分析線と元素一覧。

分析線	検出器	元素
K α	FPC	Sc
	SC	V
L α	SC	Ba
	FPC	La

表4. 重元素領域における一次X線フィルターと分析線の組合せ。

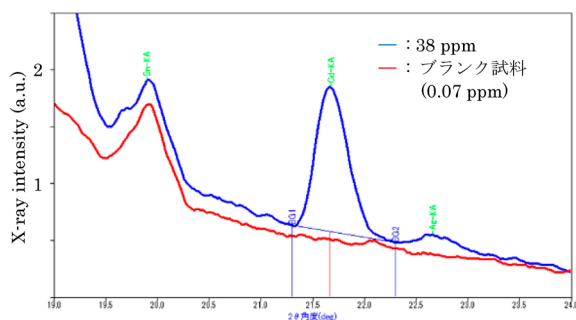
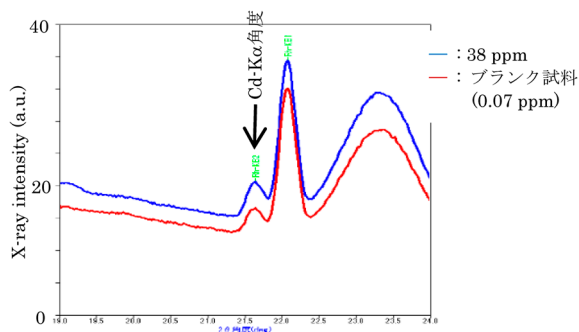
一次X線フィルター	適用分析線
Ni400	Ag-K α , Cd-K α , Sn-K α , Sb-K α
Ni40	Ga-K α , Ge-K α , As-K β_1 , Br-K α , Rb-K α , Sr-K α , Y-K α Zr-K α , Nb-K α , Mo-K α Pb-L β_1 , Bi-L α , Th-L α , U-L α
Al125	Cr-K α , V-K α , Mn-K α , Co-K α , Ni-K α , Cu-K α , Zn-K α La-L α , Ce-L β_1 , Pr-L β_1 , Nd-L α , Sm-L α , Eu-L α , Yb-L α Hf-L α , W-L α
Al25	Ba-L α , Sc-K α

用途：

- ・Ni400: Rh X線管からの特性X線とコンプトン散乱線の除去、連続X線の最大強度付近のP/B比改善
- ・Ni40: Ga～MoのK線領域、Pb～UのL線領域の連続X線の低減、P/B比改善
- ・Al125: Cr～ZnのK線領域、La～YbのL線領域の連続X線の低減、P/B比改善
- ・Al25: X線管保護用フィルター。K-K α 以上のエネルギー領域でNi400, Ni40, Al125を使用しない場合に適用

フィルターを選択することが重要である。

重元素領域における各種一次X線フィルターと分析線の組合せを表4に示す。

図2-1. Ni400 フィルター Cd-K α 重ね書きチャート.図2-2. フィルターOUT Cd-K α 重ね書きチャート.

一次X線フィルターのNi400, Ni40, Al125に対し、代表的な測定線の評価事例を示す。

〈Ni400の適用事例1：Cd-K α (特性X線除去)〉

Rh X線管の特性X線であるRh-K β_2 はCd-K α と重なり、Cdの正確な定量を妨げる。この干渉を除去するため、Ni400フィルターを用いる。

・Cd含有量38 ppm試料とブランク試料(検出下限以下の0.07 ppm含有試料)重ね書きチャートを図2-1に示す。

・同じ試料でフィルターなし(Out)のスペクトルを図2-2に示す。

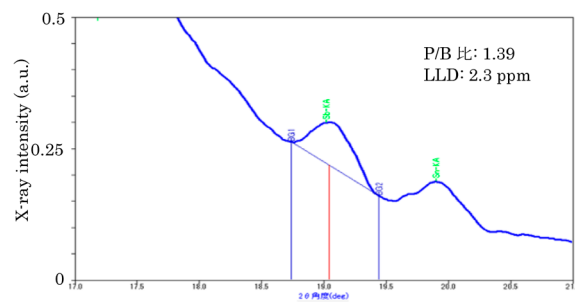
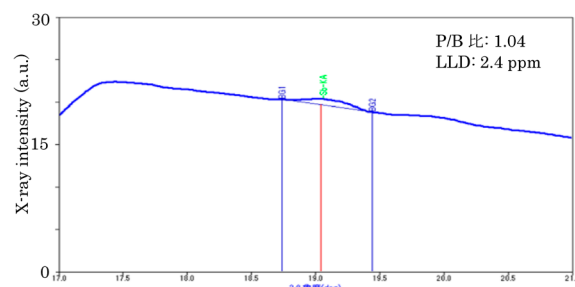
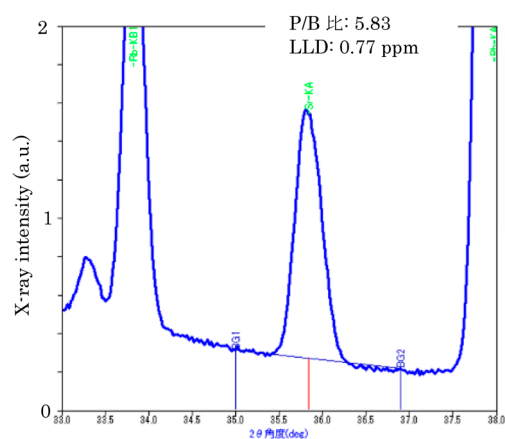
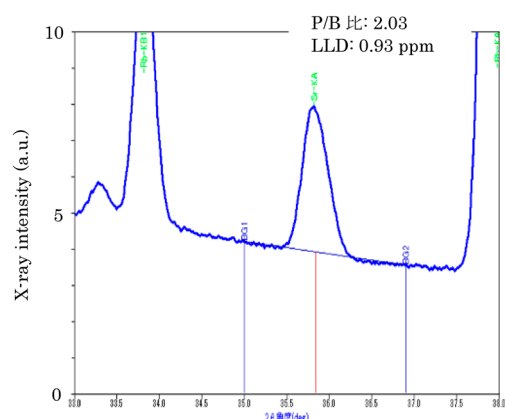
フィルターなし(OUT)条件では、Cd-K α の測定角度にRh-K β_2 が存在するため、Cd-K α の有無を明確に判別することが困難である。一方、Ni400を用いることでRh-K β_2 が効果的に除去され、Cd-K α のみが明確に検出されていることがわかる。

〈Ni400の適用事例2：Sb-K α (P/B比改善, LLD向上)〉

連続X線の最大強度付近に位置する分析線Sb-K α について、Ni400フィルターの適用効果を評価した。Sbを19 ppm含有する試料の定性チャート(Ni400使用時)を図3-1に、同試料でフィルターを使用しない場合(Out)を図3-2に示す。Ni400を適用することで、P/B比が1.04から1.39へと大きく改善した。また、測定条件(Peak 40 s, BG 20 s $\times$ 2)における検出下限値も2.4 ppmから2.3 ppmと改善し、微量Sbの検出感度向上に寄与している。

〈Ni40の適用事例：Sr-K α (P/B比改善, LLD向上)〉

Srが62 ppm含有する試料について、分析線Sr-K α に

図3-1. Ni400 フィルター Sb-K α (19 ppm).図3-2. フィルターOUT Sb-K α (19 ppm).図4-1. Ni40 フィルター Sr-K α (62 ppm).図4-2. フィルターOUT Sr-K α (62 ppm).

対する一次X線フィルターNi40の効果を評価した。Ni40使用時の定性チャートを図4-1、フィルター無し(Out)でのスペクトルを図4-2に示す。

Ni40を用いることでP/B比が2.03から5.83へと大幅

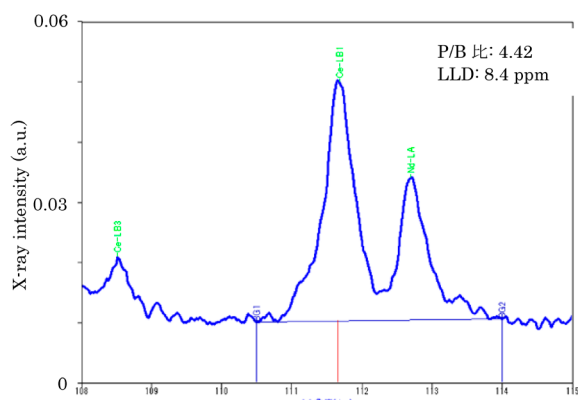


図5-1. Al125 フィルター Ce-Lβ1 (327 ppm).

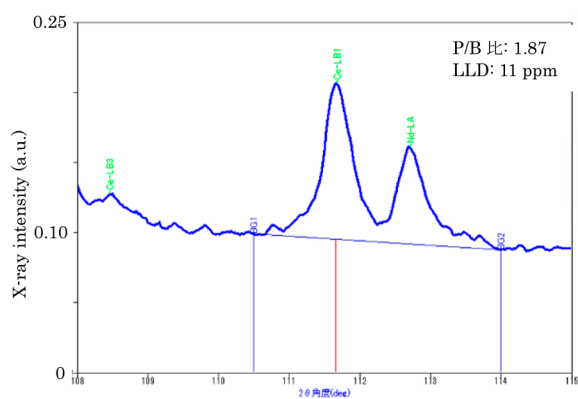


図5-2. フィルターOUT Ce-Lβ1 (327 ppm).

に改善した。また、測定条件(Peak 20 s, BG 10 s×2)における検出下限値(LLD)も 0.93 ppm から 0.77 ppm と改善し、微量Srの検出感度向上に寄与していることがわかる。

〈Al125の適用事例：Ce-Lβ1 (P/B比改善, LLD向上)〉

Ceを 327 ppm 含有する試料について、分析線Ce-Lβ1に対する一次X線フィルターAl125の効果を評価した。Al125使用時の定性チャートを図5-1に、フィルターなし(Out)での定性チャートを図5-2に示す。Al125を適用することでP/B比が1.87から4.42へと大幅に改善した。また、測定条件(Peak 200 s, BG 100 s×2)におけるLLDも 11 ppm から 8.4 ppm と改善しており、微量Ceの検出感度向上に有効であることがわかる。

2.4.3. 微量元素ランタンにおける検出器FPCの適用

重元素領域における微量元素Laの分析線La-Lαは、比較的妨害元素の影響が少ない。このため、本測定線に対しては感度向上を優先し、計数効率に優れる検出器FPCを適用することでLLDを図った。

Laが 179 ppm 含有する試料を用い、検出器FPCによる定性チャートを図6-1に、検出器SCによる定性チャートを図6-2に示す。検出器FPCを用いることでP/B比が2.9から6.4へと大きく改善した。また、測定条件(Peak 200 s, BG 100 s×2)における検出下限値も 7 ppm から 3.2 ppm と大きく改善しており、FPCの適

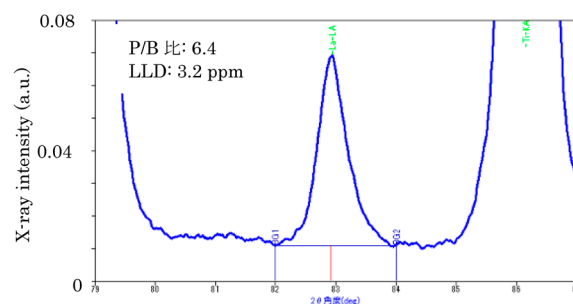


図6-1. LiF (200)-FPC La-Lα (179 ppm) Al125 フィルター使用.

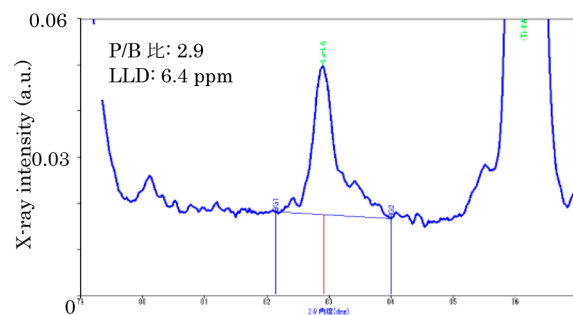


図6-2. LiF (200)-SC La-Lα (179 ppm) Al125 フィルター使用.

用が微量Laの高感度測定に有効であることがわかる。

2.4.4. 軽元素領域の微量元素フッ素分析について

本分析パッケージでは、微量元素フッ素(F)も分析対象に含めている。岩石試料におけるフッ素分析が困難となる要因は、分析線F-Kαの近傍に岩石主成分である鉄のFe-Lα線が存在し、その重なりを適切に除去する必要がある点となる。

本装置には、F～Mgの軽元素用領域に対し、分解能を優先した標準分光結晶RX26が搭載されている。RX26はスペクトル分解能に優れ、Fe-Lαの影響を極めて抑制してF-Kαを測定できる。

一方、オプション分光結晶RX35は、RX26に比べ約4倍感度が高い。しかし、スペクトル分離能がRX26より劣るため、F-KαがFe-Lαの裾部に位置し、特に鉄含有率が広範囲に変動する岩石試料では重なり補正誤差が大きくなる。その理由により定量正確さが低下することになる。

以上の理由から、本アプリケーションではF-Kαの分析に分光結晶RX26を採用している。

Fを 972 ppm 含有する試料を用い、分光結晶RX26による定性スペクトルを図7-1に、RX35によるスペクトルを図7-2に示す。RX26を用いることでFe-Lαの干渉が極めて小さく抑えられており、F-Kαの分離が良好であることが確認できる。

2.4.5. バックグラウンド設定について

正確な分析を行うためには分析線の正味強度を適切に求めることが不可欠であり、そのためのバックグラウンド設定は極めて重要である。特に岩石試料の微量元素分析では、バックグラウンド位置に他元素の蛍光

X線が重なる可能性が高く、微量元素由来の妨害線に十分留意する必要がある。

バックグラウンド位置の最適化には、使用する標準試料の中から

- 分析元素の含有率が最大の試料
- 分析元素の含有率が最小の試料
- 分析線に重なる妨害元素が最大含有の試料

を選択し、重ね書きチャートによりバックグラウンド候補位置を確認することが求められる。特にバックグラウンド設定時、通常は意識されないが一部の重元素

では、K線・L線以外に、M殻からN殻への遷移等に由来する弱い蛍光X線(マイナー遷移線)がバックグラウンド近傍に現れることがあり、バックグラウンド角度設定時にはこれらも考慮することが望ましい。

図8に微量元素Scの分析(Sc-K α 線)において、バックグラウンド位置に重元素のマイナー遷移線が重なる事例を示す。

一般に岩石中のScを分析する際、Sc-K α に重なる元素は主成分Caに由来するCa-K β_1 およびそのサテライト線(Ca-SK β')である。このため、バックグラウンド設定ではSc含有率が最大の試料、最小の試料、さらにCa含有量が最大の試料を用いてSc-K α を中心とした重ね書きチャートを取得し、Caの遷移線の影響を受けない角度をバックグラウンド位置として選択する必要がある。

しかし、岩石試料にはThを約1000 ppm程度含有する場合があります。Thのマイナー遷移線Th-M $_2$ N $_4$ がSc-K α のバックグラウンド候補位置に極めて近接することがある。本研究で示すチャート(図8)においても、このThマイナー線がバックグラウンド角度設定に影響を及ぼし得ることが確認された。

したがって、バックグラウンド設定に際しては、このようなマイナー遷移線を避け、例えば低角度側の干渉のない角度領域を選択することが重要である。

2.5. 共存元素補正

岩石中の重元素領域を分析する際、共存元素によるマトリックス効果を適切に補正することが重要である。特に、岩石試料の主要成分であるFe $_2$ O $_3$ 、TiO $_2$ 、CaO、K $_2$ Oは分析線に対して大きな吸収・励起効果を及ぼす。

Fe-K吸収端(Fe-K $_{abs}$)より波長が短い(=エネルギーが高い)分析線に対しては、Rh-K α -Compton散乱線強度を内標準に使用したコンプトン散乱線内標準法(以

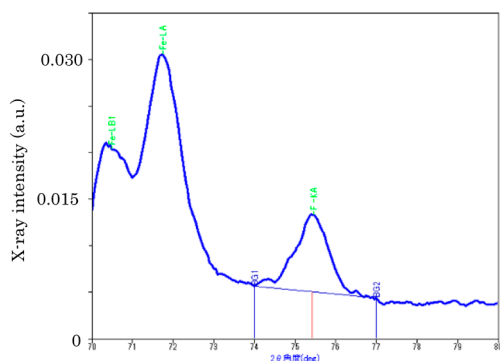


図7-1. RX26-FPC F-K α (972 ppm).

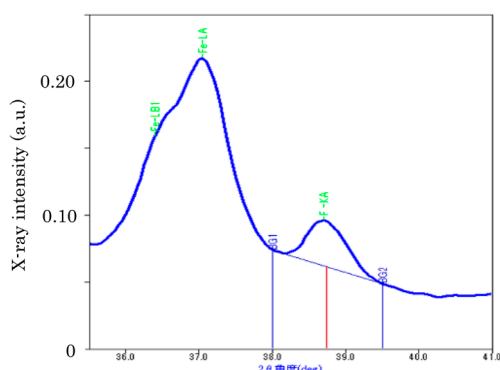


図7-2. RX35-FPC F-K α (972 ppm).

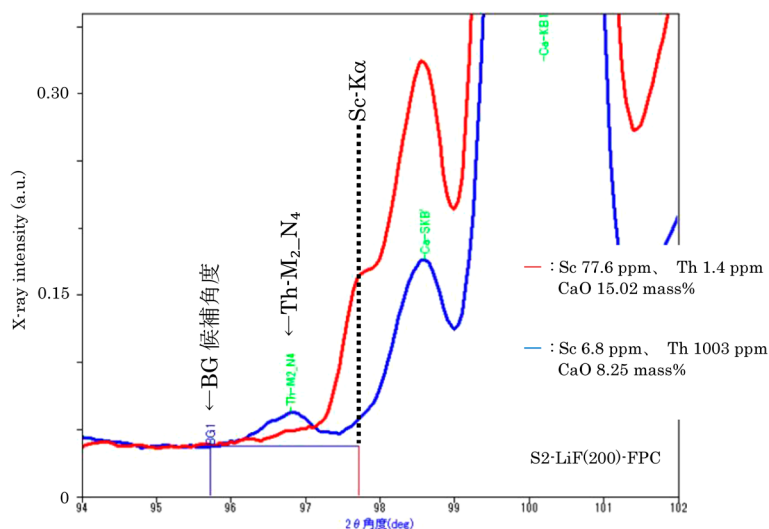


図8. Sc-K α のバックグラウンド付近のThマイナー遷移線.

表5. 測定線と適用する共存元素補正方法一覧表.

共存元素補正	コンプトン散乱線内標準法	吸収補正			共存元素補正無し
		a)TiO ₂ , CaO, K ₂ O	b)CaO, K ₂ O	c)K ₂ O	
主成分吸収端		Fe-K _{abs}	Ti-K _{abs}	Ca-K _{abs}	K-K _{abs}
主成分測定線および補正線	Rh-Kα Compton	Fe-Kα	Ti-Kα	Ca-Kα	K-Kα, S-Kα, P-Kα, Mg-Kα, Na-Kα
微量・希土類元素測定線	Sb-Kα, Sn-Kα, Cd-Kα, Ag-Kα, Mo-Kα, Nb-Kα, Zr-Kα, Y-Kα, Sr-Kα, U-Lα, Rb-Kα, Th-Lα, Pb-Lβ1, Be-Kα, As-Kβ1, Bi-Lα, Ge-Kα, Ga-Kα, Zn-Kα, W-Lα, Cu-Kα, Fe-Lα, Ni-Kα, Yb-Lα	Co-Kα, Mn-Kα, Eu-Lα, Sm-Lα, Pr-Lβ1, Cr-Kα, Ce-Lβ1, Nd-Lα	V-Kα, La-Lα, Ba-Lα, Se-Kα		F-Kα

下、散乱線内標準法)を適用した。

一方、Fe-K_{abs}より波長が長い(=エネルギーが低い)分析線については、影響が支配的となる主成分の吸収端であるTi-K_{abs}(Ti-K吸収端)、Ca-K_{abs}(Ca-K吸収端)、K-K_{abs}(K-K吸収端)のみを対象とした吸収補正を適用した。補正係数には理論マトリックス補正に基づく係数を用いている。

測定線ごとの補正方法の対応を表5に示す。

〈散乱線内標準法〉

コンプトン散乱線強度は質量吸収係数と反比例する特性があり、この散乱線を内標準線とすることにより、分析線へのマトリックスの影響を補正することが可能である。内標準法の検量線式を式(1),(2)に示す。

$$W_i = aI_{IR} + b \quad (1)$$

$$I_{IR} = \frac{I_i}{I_{Rh-K\alpha-C}} \quad (2)$$

W_i : 分析元素の含有率

a : 検量線傾き

b : 切片

I_{IR} : 強度比

I_i : 分析線強度

$I_{Rh-K\alpha-C}$: Rh-Kα-Compton強度

〈吸収補正〉

Fe-K_{abs}からCa-Kαまでの波長領域の測定線では、TiO₂, CaO, K₂Oといった主成分の吸収端の影響が大きいため、吸収補正を適用する。共存元素補正式を式(3)に示す。

$$W_i = (aI_i + b) (1 + \sum \alpha_j W_j) \quad (3)$$

W_i : 分析元素の含有率

W_j : 共存元素の含有率

a : 検量線傾き

b : 切片

I_i : 分析線強度

α_j : 共存元素補正定数(理論マトリックス補正)

2.5.1. 散乱線内標準法と吸収補正との検量線正確度比較

正確度(Accuracy, ACC)は、標準値と計算値の差に基づく標準偏差として定義し、式(4)で算出される。ACCの値が小さいほど、検量線に良好にフィットしていることを示している。

$$ACC = \sqrt{\frac{\sum (W_i - X_i)^2}{n-1}} \quad (4)$$

W_i : 分析元素の標準試料標準値

X_i : 分析元素の計算値

n : 標準試料数

〈散乱線内標準法を適用しているSrの事例〉

Srの分析において、Sr-Kα線を用いた無補正(図9-1)、散乱線内標準法(図9-2)、および吸収補正(図9-3)による検量線を比較した。Srの濃度範囲は約1000 ppmまでとした。なお、Sr-Kαに対する吸収補正では、吸収端の影響が支配的であるFe₂O₃, TiO₂, CaO, K₂Oを主要共存成分として補正を適用した。

結果としては、無補正(図9-1)のACCは58 ppm、散乱線内標準法(図9-2)では12 ppmと大幅な改善が認められた。一方、吸収補正(図9-3)でも一定の改善は見られるものの、その効果は十分とはいえない。この結果は、散乱線内標準法において、コンプトン散乱強度が主成分だけでなく炭酸根や炭素などの軽元素の影響も反映するため、主成分のみを用いた吸収補正よりも正確な補正が可能であることを示しており、散乱線内標準法を採用した。

〈吸収補正を適用しているBaについて〉

Baの分析について、Ba-Lα線を用いた無補正(図10-1)、散乱線内標準法(図10-2)、および吸収補正(図10-3)による検量線の比較をした。Baの濃度範囲は約2500 ppmまでとした。なお、Ba-Lαに対する吸収補正には、吸収端による影響を及ぼす主成分として支配的なCaO, K₂Oを共存成分として補正をしている。

無補正の場合(図10-1)、ACCは65 ppmであった。一方、散乱線内標準法(図10-2)では正確度が180 ppmにまで悪化した。これは、散乱線として用いるRh-Kα-Compton強度が、共存元素Feの吸収端(Fe-K_{abs})の影響

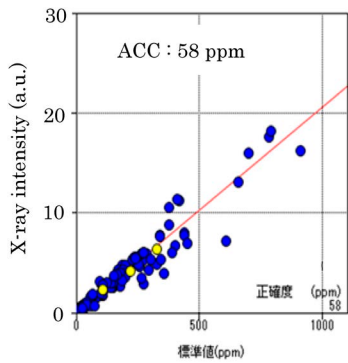


図9-1. 分析線Sr-Kα 無補正.

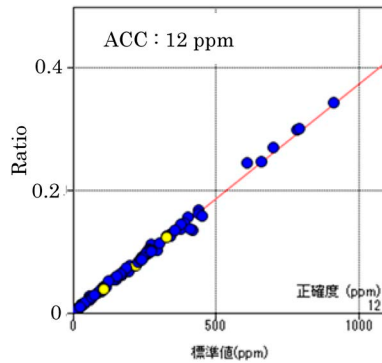


図9-2. 分析線Sr-Kα 散乱線内標準法.

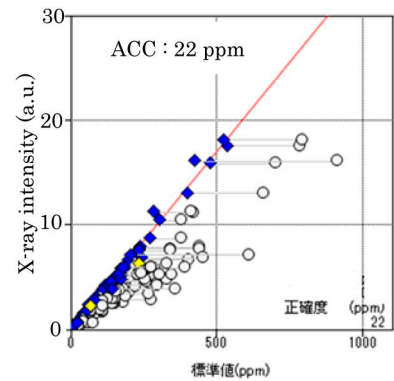


図9-3. 分析線Sr-Kα 吸収補正.

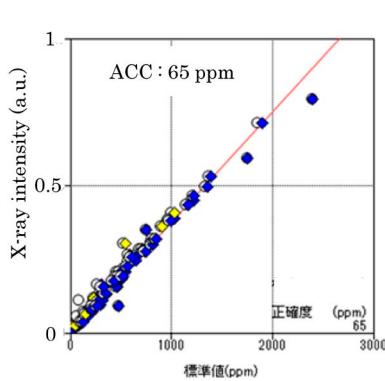


図10-1. 分析線Ba-Lα 無補正.

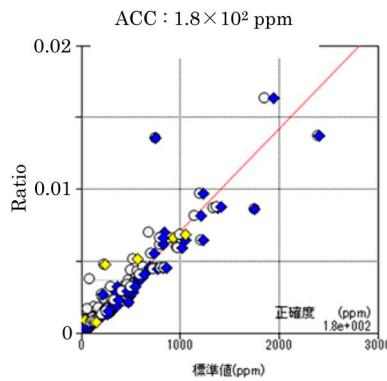


図10-2. 分析線Ba-Lα 散乱線内標準法.

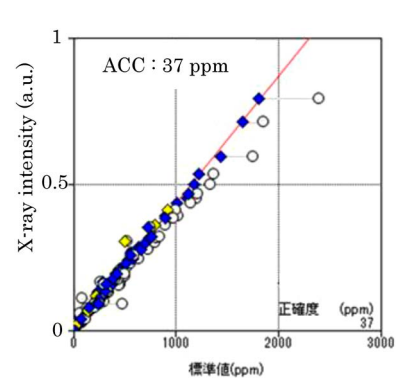


図10-3. 分析線Ba-Lα 吸収補正.

により大きく変動する一方、Ba-LαはFe-K吸収端の影響を受けないためである。したがって、Ba-Lαの補正としてRh-Kα-Compton比を用いることは適切ではない。

吸収補正(図10-3)を適用した場合、正確度は37 ppmとなり、無補正と比較して大幅に改善している。

2.6. バインダー添加比補正

加圧成形性が低い試料については、バインダーを添加して成形性を確保する。しかし、バインダーを添加することによる希釈効果により、分析線の強度はそれに応じて低下する。また、散乱線内標準法を適用している元素においては、さらに散乱線強度が高くなることにより、強度比が変動する。これらの影響は、いずれも共存元素効果に起因する強度変化として扱うことができ、適切な補正式を用いることで補正することができる。

2.6.1 バインダー添加比補正式

バインダーの添加による希釈および散乱線比の変動を共存元素効果の一部として取り扱い、以下の補正式を用いる。

下記に補正式を式(5)に示す。

$$W_i = (aI_i + b) \left(1 + \sum \alpha_j W_j - \alpha_{\text{Binder}} \bar{R}_{\text{Binder}} + \alpha_{\text{Binder}} R_{\text{Binder}} \right) \quad (5)$$

W_i : 分析元素の含有率

W_j : 共存元素の含有率

a : 検量線傾き

b : 切片

I_i : 分析線強度 (レシオ強度 I_{IR} も含む)

α_j : 共存元素補正定数 (理論マトリックス補正)

α_{Binder} : バインダー・試料添加比に対する補正係数 (理論マトリックス補正)

$\bar{R}_{\text{Binder}}$: バインダー・試料の基準添加比

R_{Binder} : バインダー・試料の実添加比

上式は、定数項をまとめることで次式のように表せる。

$$W_i = (aI_i + b) (1 + \sum \alpha_j W_j + k_i + \alpha_{\text{Binder}} R_{\text{Binder}}) \quad (6)$$

ただし、

$$k_i = -\alpha_{\text{Binder}} \bar{R}_{\text{Binder}} \quad (7)$$

となる。式(6)における $k + \alpha_{\text{Binder}} R_{\text{Binder}}$ の項によって基準比からのずれの影響を補正できる。

補正定数 α_j と α_{Binder} は装置付属のデータ処理システムに実装されているファンダメンタルパラメータ (FP) 法により算出した。 α_{Binder} と $\bar{R}_{\text{Binder}}$ は定数項として設定可能であり、運用上は式(6)、(7)を適用する。

2.6.2. 実施例

バインダーの添加比補正の有効性を検証するため、バインダー無添加で作成した検量線を基準として、バインダー添加試料の定量値の偏差を評価した。試料作

製条件と基準は下記に示す。

・試料作製条件

バインダー：試料 = 1 : 9 (添加量 10%)

バインダー：試料 = 2 : 8 (添加量 20%)

バインダー種：Chemplex 社製 SpectroBlend® (Cat.No. 660, 44 μm Powder)

・基準添加比： $\bar{R}_{\text{Binder}} = 1 : 9$ (添加量 10%)

評価は、無添加の検量線作成に用いた代表的試料を用い、上記 10% および 20% の添加条件で試料を作製し、無添加条件での X 線分析値を基準とし、各混合比に対する補正適用後 X 線分析値との差分を評価する。

〈Sr-K α ：散乱線内標準法適用している検量線〉

無添加試料で作成した Sr-K α の検量線と、バインダー添加量 10%、20% の試料を同一検量線上にプロットした結果を図 11 に示す。また、Sr-K α の X 線強度および散乱線強度を表 6 に示す。

Sr-K α はエネルギーが高く分析深さが深いいため、主要元素が CHNO であるバインダーを添加しても、Sr-K α に対する吸収効果が小さく、Sr-K α 強度はほとんど減衰しない。その一方、散乱線は質量吸収係数に反比例して増加するため、バインダー添加により散乱線強度が大きくなり、強度比が大きく変化していることがわかる。

そこで、バインダー添加による影響を補正するために前述のバインダー補正 (式 (6)) を適用した。その結果、添加試料のプロットは無添加検量線上 (またはその近傍) に整列しており、補正が有効に機能していることが確認できる。

さらに、同一試料について検量線から得られた定量値を表 7 に示す。無添加条件での定量値を基準として、各添加条件 (10%、20%) の差分 (分析値 - 基準) および対基準差分比率 (相対誤差) を評価した結果、いずれも数 % 以内に収まり、再現性が良好であることがわかる。

〈Ba-L α ：吸収補正適用している検量線〉

吸収補正を適用する重元素領域である Ba-L α について、無添加試料で作成した Ba-L α の検量線と、バインダー添加量 10%、20% の試料を同一検量線上にプロットした結果を図 12 に示す。また、Ba-L α の X 線強度を表 7 に示す。

添加量が異なる同一の試料について検量線から得られた定量値を表 7 に示す。無添加条件を基準として、10% および 20% の添加条件における差分 (分析値 - 基準) および対基準差分比率 (相対誤差) を評価した結果、いずれも数 % 以内に収まり、再現性が良好であることがわかる。

2.6.3 フッ素分析 (F) について対してのバインダー添加時での注意点

XRF 分析において、粉末試料の成形性向上のため

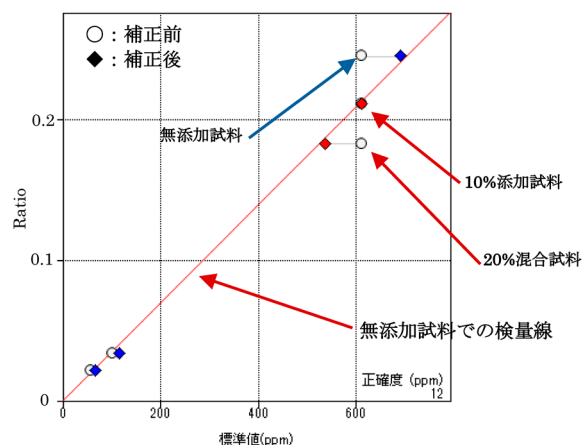


図 11. バインダー混合有無の試料での Sr-K α 検量線。

表 6. バインダー添加量の違いによる Sr-K α 強度、散乱線強度および強度比一覧。

バインダー 添加量	Sr-K α		散乱線		強度比 Sr-K α / 散乱線強度
	X 線強度 (kcps)	比	X 線強度 (kcps)	比	
0% (基準)	7.0644	1	28.8549	1	0.2448
10%	7.0645	1.000	33.4282	1.1585	0.2113
20%	7.0606	0.9995	38.5990	1.3377	0.1829

表 7. バインダー添加量の違いによる Sr 分析値および相対誤差。

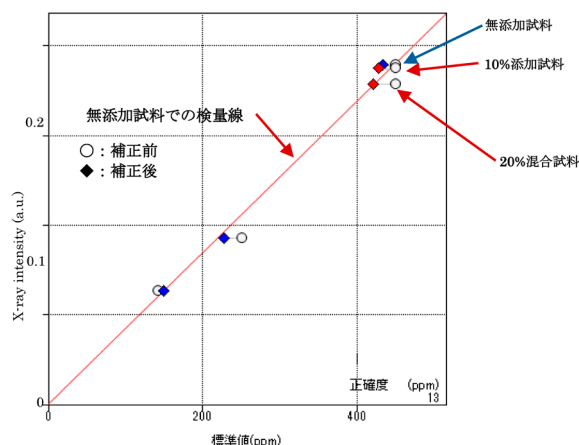
バインダー 添加量	Sr 分析値 (ppm)	差分 (分析値 - 基準) (ppm)	対基準差分比率 (%)
0% (基準)	623	—	—
10%	607	-16	-2.5
20%	600	-23	-3.7

添加するバインダーは、粉末粒子の表面をコーティングする。このコーティング効果は、分析線のエネルギーが高い場合には、X 線の吸収が小さいため誤差は比較的軽微である。

しかし、エネルギーが低い分析線では状況が異なり、バインダーのコーティングによる吸収効果により、必要以上に X 線強度が減衰する。その結果、添加量以上に強度低下が生じ、補正では十分に対応しきれない状況が発生する。

フッ素分析におけるこの影響を評価するため、無添加試料で作成した F-K α の検量線に対し、バインダーを 10%、20% 添加した試料を同一検量線上にプロットした結果を図 13 に示す。また、F-K α の X 線強度を表 10 に示す。

補正を適用しても無添加の検量線からは大きくずれ、対基準差分比率 (相対誤差) を評価した結果、10% 添加では -13%、20% 添加では -33% と添加に比例して誤差が増大していることが確認できた。

図 12. バインダー混合有無の試料での Ba-L α 検量線。表 8. バインダー添加量の違いによる Ba-L α 強度一覧。

バインダー添加量	Ba-L α	
	X 線強度 (kcps)	比
0% (基準)	0.18919	1
10%	0.18759	0.9915
20%	0.17875	0.9448

表 9. バインダー添加量の違いによる Ba 分析値および相対誤差。

バインダー添加量	Ba 分析値 (ppm)	差分 (分析値 - 基準) (ppm)	対基準差分比率 (%)
0% (基準)	469	—	—
10%	470	+1	+0.2
20%	455	-14	-3.0

分析パッケージにおいて、このバインダー添加補正が十分に機能しない軽元素としては、参考定量成分である MgO、Na₂O および微量成分 F が該当する。これら成分および元素については、バインダー添加が必要な場合でも、10% 程度にとどめ、得られた分析値は約 10% 程度の低くなるとして取り扱うことが適切である。

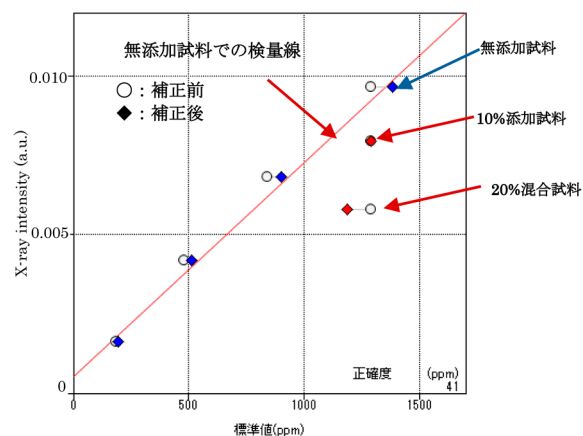
2.7. GEO-TRACE-PAK 測定線、光学条件、共存元素補正方法まとめ

本章で説明した本分析パッケージでの測定線、光学条件、共存元素補正方法まとめを表 12 に示す。

3. GEO-TRACE-PAK を用いた分析例

岩石標準試料の IGGE 製試料 (GSR-4, GSR-5, GSR-10) および CANMET 製試料 (SY-3) を分析試料として用いて定量分析を行った。一部の試料については成形性安定性の向上の目的でバインダーを添加した。希土類元素を含む微量元素の分析結果を表 13 に示す。

さらに、韓国地質標準試料 [KIGAM : Korea Insti-

図 13. バインダー混合有無の試料での F-K α 検量線。表 10. バインダー添加量の違いによる F-K α 強度一覧。

バインダー添加量	F-K α	
	X 線強度 (kcps)	比
0% (基準)	0.00966	1
10%	0.00796	0.8240
20%	0.00580	0.6004

表 11. バインダー添加量の違いによる F 分析値および相対誤差。

バインダー添加量	F 分析値 (ppm)	差分 (分析値 - 基準) (ppm)	対基準差分比率 (%)
0% (基準)	1262	—	—
10%	1101	-161	-12.8
20%	848	-414	-32.8

tute of Geoscience and Mineral Resources] の試料 (KB-1, KGB-1, KD-1, KT-1) についても同様に分析を行い、その結果を表 14 に示す。

いずれの試料においても本分析結果は公表されている代表値または文献値と良好に一致しており、本手法による XRF 分析が十分な精度と再現性を有することが確認された。

4. まとめ

本研究では、岩石および鉱石を中心とした約 110 点の多様な標準試料を用い、最適化された検量線をあらかじめ搭載した GEO-TRACE-PAK を用いた XRF による微量元素分析を評価した。本パッケージは最適化された光学条件および共存元素補正を含む各種パラメータが事前に設定されているため、高価な標準試料を新たに購入することなく、装置導入後に分析アプリケーションをインストールし、数点の感度校正用モニター試料を測定するのみで迅速に分析を開始できる特長を

表 12. 本分析パッケージでの測定線, 光学条件, 共存元素補正方法まとめ.

共存元素補正	コンプトン散乱線内標準法				吸収補正				共存元素補正無し																											
					a)TiO ₂ , CaO, K ₂ O		b)CaO, K ₂ O				c)K ₂ O																									
主成分吸収端																																				
主成分測定線 および補正線	Rb-Kα Compton				Fe-Kα	Ti-Kα	Ca-Kα	K-Kα	K-Kα	Sr-Kα	P-Kα	Mg-Kα	Nu-Kα																							
微量・希土類元素 測定線	Sh-Kα	Sn-Kα	Cd-Kα	Ag-Kα	Mo-Kα	Nb-Kα	Zr-Kα	Y-Kα	U-La	Th-La	Pb-Liβ	Br-Kα	As-Kβ	Bi-La	Ge-Kα	Ga-Kα	Zn-Kα	W-La	Cu-Kα	Hf-La	Ni-Kα	Yb-La	Co-Kα	Mn-Kα	Eu-La	Sm-La	Pr-Liβ	Cr-Kα	Ce-Liβ	Nd-La	V-Kα	La-La	Ba-La	Sc-Kα	Al ₂ S	F-Kα
一次X線 フィルター	Ni400		Al ₂ S		Ni40												Al ₁ 25				Al ₁ 25												Al ₁ 25		Be ₃₀ or Out	
分光結晶	LiF(220)																												LiF(200)		Ge		RX26			
検出器	SC																												FPC		SC		FPC			
発散スリット	S2																												S4		S2					

表 13. 分析結果 IGGE 製試料 (GSR-4, GSR-5, GSR-10) と CANMET 製試料 (SY-3).

元素	単位	GSR-4 (Sandstone)		GSR-5 (Shale)		GSR-10 (Gabbro)		SY-3 (Syenite)	
		バインダー添加: 0%		バインダー添加: 0%		バインダー添加: 5%		バインダー添加: 10%	
		XRF 分析値 *	代表値	XRF 分析値 *	代表値	XRF 分析値 *	代表値	XRF 分析値 *	代表値
Sc	ppm	4.9±0.6	4.2	21±1	18.5	20±1	22.5	2.8±0.8	6.8
V	ppm	34±0.9	33	87±1	87	773±3	768	36±1.2	50
Cr	ppm	26±3	20	128±5	99	18±5	14.5	14±4	11
Mn	ppm	155±7	155	184±8	173	1361±23	1498	2328±29	2483
Co	ppm	9.6±1.1	6.4	29±2	21	100±3	93	16±2	8.8
Ni	ppm	17±1	16.6	44±2	37	91±3	69	21±2	11
Cu	ppm	19±1	19	44±1	42	32±2	28.3	13±1	17
Zn	ppm	19±1	20	54±1	55	122±2	118	248±2	244
Ga	ppm	5.3±0.7	5.3	23±1	26	22±1	23.7	27±1	27
Ge	ppm	< 1	1.16	4.1±0.4	3.1	< 1	1.06	< 1	1.4
As	ppm	8.9±1.6	9.1	< 5	1.4	< 5	0.21	23±3	18.8
Br	ppm	< 0.7	1	< 1	0.4	< 1	0.32	< 1	0.646
Rb	ppm	29±1	29	212±1	205	3.7±0.6	4.79	208±1	206
Sr	ppm	59±1	58	94±1	90	664±2	612	305±1	302
Y	ppm	24±1	21.5	31±1	26	7.5±0.7	4.9	705±2	718
Zr	ppm	204±1	214	98±1	96	16±1	29	346±1	320
Nb	ppm	4.9±0.4	5.9	14±1	14.3	5.1±0.7	9.3	136±1	148
Mo	ppm	< 1	0.76	< 1	0.35	< 1	0.094	< 1	1
Ag	ppm	< 2	0.062	< 2	0.047	< 2	0.05	< 2	1.5
Cd	ppm	< 2	0.06	< 2	0.033	< 2	0.09	< 2	0.203
Sn	ppm	< 1	1.1	5.7±1.0	2	18±2	0.89	17±1	6.5
Sb	ppm	< 2	0.6	< 2	0.18	< 2	0.04	< 2	0.31
Ba	ppm	147±3	143	465±4	450	54±6	86.2	439±4	450
La	ppm	21±2	21	67±2	62	< 3	1.71	1355±7	1430
Ce	ppm	58±6	48	144±7	109	< 11	4.2	2646±19	2230
Pr	ppm	< 8	5.4	19±7	13.6	< 8	0.84	252±10	223
Nd	ppm	24±3	21	59±4	48	< 6	4.1	788±8	670
Sm	ppm	6.9±1.2	4.7	12±4	8.4	< 2	1.22	144±6	109
Eu	ppm	< 1	1.02	1.4±0.5	1.7	2.4±0.7	0.74	8.9±0.8	17
Yb	ppm	< 3	1.9	< 3	2.6	< 3	0.36	59±2	62
Hf	ppm	2.7±1.2	6.6	2.9±1.4	2.9	< 2	0.65	12±2	9.7
W	ppm	< 1	1.2	< 1	0.79	< 1	0.1	7.1±2	1.1
Pb	ppm	7.0±0.8	7.6	6.9±0.9	8.7	< 1	5.16	144±2	133
Bi	ppm	< 2	0.18	< 2	0.23	< 2	0.04	< 2	0.8
Th	ppm	7.0±0.6	7	13±1	12.8	< 1	0.28	1023±3	1003
U	ppm	5.3±0.5	2.1	2.8±0.6	1.5	2.6±0.9	0.086	681±2	650
F	ppm	300±65	183	1061±89	1290	148±84	60	6285±146	6960

*XRF 分析値の誤差の表記は測定結果から得られる標準偏差 (1 σ)

表 14. 分析結果 KIGAM 製試料 (KB-1, KGB-1, KD-1, KT-1).

元素	単位	KB-1 (Basalt)		KGB-1 (Gabbro)		KD-1 (Diorite)		KT-1 (Trachyte)	
		バインダー添加：0%		バインダー添加：0%		バインダー添加：0%		バインダー添加：0%	
		XRF 分析値 *	文献値 ^{a)}	XRF 分析値 *	文献値 ^{a)}	XRF 分析値 *	文献値 ^{a)}	XRF 分析値 *	文献値 ^{a)}
Sc	ppm	16±1	19.4, 23	20±1	25, 27.3	18±0.8	15.3, 22	< 1	0.67, 5.1
V	ppm	152±2	151	160±2	104	123±2	106	8.8±0.9	8.05
Cr	ppm	313±7	281–304	84±5	69–85	62±4	54.3–62	15±3	6
Mn	ppm	1165±20	1217	919±18	1001	974±18	1008	1677±23	1860
Co	ppm	53±2	24–54	29±2	26–29	25±2	20.1–45	4.0±1.1	0.4–7
Ni	ppm	186±3	164–193	28±1	22–26	20±1	16–24	2.6±1.1	1.3
Cu	ppm	64±2	—	47±1	—	37±1	—	< 3	—
Zn	ppm	80±1	73, 87	73±1	80, 86	67±1	63, 79	95±1	107
Ga	ppm	19±1	—	18±1	—	18±1	—	23±1	—
Ge	ppm	< 1	—	< 1	—	< 1	—	< 2	—
As	ppm	< 5	—	< 5	—	< 5	—	< 5	—
Br	ppm	< 1	—	< 1	—	< 1	—	< 1	—
Rb	ppm	22±1	19.3–26	62±1	55–65	72±1	66–75	127±1	115–130
Sr	ppm	530±2	488–518	437±1	412–431	451±1	432–444	719±2	697–733
Y	ppm	24±1	—	28±1	—	28±1	—	43±1	—
Zr	ppm	157±1	153–164	178±1	155–199	181±1	171–204	712±1	543–737
Nb	ppm	26±1	—	6.8±0.5	—	6.9±1	—	125±1	—
Mo	ppm	< 1	—	< 1	—	< 1	—	2.4±0.2	—
Ag	ppm	< 2	—	< 2	—	< 2	—	< 2	—
Cd	ppm	< 2	—	< 2	—	< 2	—	< 2	—
Sn	ppm	9.4±1.2	—	7.9±1.1	—	6.7±1.1	—	6.9±1.0	—
Sb	ppm	< 2	—	< 2	—	< 2	—	< 2	—
Ba	ppm	293±4	113–275	529±5	424–557	551±5	443–647	1150±6	905–1450
La	ppm	20±2	21	27±2	32	28±2	32	93±2	99
Ce	ppm	48±7	33–42	65±7	51–66	64±7	47–62.8	185±8	174–184
Pr	ppm	13±7	6	9.8±6	7	< 7	7.7	24±6	16.9
Nd	ppm	23±4	27	32±4	31	29±4	40	69±4	82
Sm	ppm	< 4	4.54–4.97	5.3±4	5.9	6.4±4	5.8	10±4	11
Eu	ppm	1.8±0.6	1.7	1.4±0.6	1.4	1.4±0.6	1.5	1.2±0.6	3.1
Yb	ppm	< 3	2.1	< 3	2.8	< 2.9	2.8	3.8±1.1	4.3
Hf	ppm	4.9±1.8	3.6	5.4±1.6	4.9	5.8±1.6	5	12±9	16
W	ppm	< 1	—	< 1	—	< 1	—	< 2	—
Pb	ppm	3.0±1.1	—	12±1	—	15±1	—	6.4±0.9	—
Bi	ppm	< 2	—	< 2	—	< 2	—	< 2	—
Th	ppm	2.7±0.9	2.1–2.7	6.8±0.8	4.9–7.1	8.4±0.8	8.3, 8.9	16±1	14.6–17
U	ppm	2.5±0.7	0.7	3.1±0.6	1.1	3.1±0.6	1.58	4.2±0.6	4
F	ppm	413±73	—	548±79	—	536±77	—	228±61	—

*XRF 分析値の誤差の表記は測定結果から得られる標準偏差 (1σ)

^{a)} 白井直樹ほか, 「INAA, ICP-AES および ICP-MS による韓国地質標準試料の多元素分析」, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 303 巻, pp. 1367–1374, 2015 年

有する。

標準岩石試料を用いた検証の結果、本手法による分析値は公表されている代表値や文献値と良好に一致し、十分な分析精度と信頼性があることが確認された。Geo-Trace-PAK は導入の容易さと高い実用性を兼ね備え、今後の地質試料分析において有用な分析手法として幅広い活用が期待される。

参考文献

- (1) Rigaku Corporation: Trace Element Analysis in Geological Samples by Pressed Powder Method Using GEO-TRACE-PAK, XRF Application Note, XRF 1099