

波長分散型蛍光X線分析装置を用いた 珪酸塩岩中の主要元素の定量分析法の確立

隅田祥光^{1*}

要 旨

明治大学黒曜石研究センター機器分析室設置の波長分散型蛍光X線分析装置を用いた、珪酸塩岩中の主要元素の定量分析法の確立を試みた。分析には、希釈率2.000と希釈率5.000の低希釈ガラスビードを、検量線の作成と分析値の算出には、セミファンダメンタルパラメーター (S-FP) 法、ファンダメンタルパラメーター (FP) 法を用いた。結果、S-FP法とFP法により得られる分析値の正確度と精度は、ほぼ同じであるが、希釈率2.000のガラスビードよりも希釈率5.000のガラスビードを用いた方が、良好な分析値が得られることが明らかとなった。希釈率2.000のガラスビードを用いた場合、特に、流紋岩質の黒曜石や珪長質試料において、希釈率5.000を用いた場合に比べ、SiO₂の分析値が1~2wt.%程度高い。ガラスビードを作製する際に、溶け残りが生じてしまったか、あるいは、均一化が不完全であったか、溶融時間の設定条件や、使用する融剤の種類について、再検討する必要がある。

キーワード：定量分析、蛍光X線分析装置、低希釈ガラスビード法、S-FP法、FP法、珪酸塩岩、黒曜石

1. はじめに

明治大学黒曜石研究センター(長野県長和町)には、考古学と地球科学による学際的研究の推進を目的とした機器分析室 (Instrumental Analysis Laboratory) が、2011年度に設置された。本分析室には、波長分散型蛍光X線分析装置 (WDXRF: Rigaku ZSX PrimusIII+)、エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDXRF: JEOL JSX-3100 II)、携帯型蛍光X線分析装置 (PXRF: Element Tester DELTA Premium) が設置されている。さらに、2013年3月には走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS: JEOL JSM-6610LA) が新たに設置される。本分析室で推進している研究は、1) 岩石・鉱物の定量分析法の確立、2) 黒曜石製遺物の非破壊分析法の開発、3) 黒曜石製標準試料の確立、4) 長野県霧ヶ峰・八ヶ岳地域を中心とした黒曜石原産地試料の化学組成のデータベース化である。これら個々の研究の最終目的は、旧石器時代から現在に至る、人類の文化圏・資源圏・環境圏を明らかにする為に必要

な、定量的情報を、黒曜石製石器石材の産地推定を通じて得ていくことにある。

国内においては、既に、理化学分析に基づく黒曜石製石器石材の産地推定の実践例と、多くの研究成果が公表されている (池谷2009など)。また、現在、特に、ヨーロッパやアメリカを中心に、考古学 (Archeological Science)、岩石考古学 (Petroarcheology) という新しい研究分野が推進され、まさに一つの学問分野として確立されている (Malainey 2011など)。これらは、いずれも、物理学的、化学的研究手法に基づく考古学的研究であり、そこでは、得られた結果が、第三者により検証可能であることが必要となる。その為には、定量的な理論と手法に基づいた、定量的な解析を実施し、黒曜石製石器石材の産地推定においては、たとえ、最終的な目的が「産地推定」のみにあっても、理化学機器による「分析結果」の検証と、分析値を用いた「解析結果」の検証が、それぞれ、独立したものとして、明確に実施できなければならない。

本論では、明治大学黒曜石研究センター機器分析室に

1 明治大学黒曜石研究センター

* 責任著者：隅田祥光 (geosuda@gmail.com)

おける、低希釈ガラスビード法による波長分散型蛍光X線分析装置を用いた主要元素組成の定量分析法の検討結果、そして、得られる分析値の評価を行った上で、主要な原産地における黒曜石の定量分析結果について報告する。

2. 蛍光X線分析法

低希釈ガラスビード法による蛍光X線分析装置を用いた定量分析では、希釈率（融剤の重量/試料の重量）2.0～10.0のガラスビードを用いる手法が一般的である（本吉・白石 1995; 本吉ほか1996; 高橋・周藤 1997; 角縁ほか1997; 山田ほか 1994, 1998; 梅本ほか 1999; 後藤ほか 2002; 瀬野ほか 2002; 中野ほか 2009; 川野 2010; 隅田・本吉 2011; 隅田ほか 2010, 2011 など）。ガラスビードは、分析試料を粉末化し、リチウムとホウ素を主とした融剤（例えば、四ホウ酸リチウム）と混合・熔融し作製される。本手法では、希釈率2,000と希釈率5,000の2種類の低希釈ガラスビードを用いた定量分析法について検討した。

蛍光X線分析における定量分析値の算出には、検量線法、ファンダメンタルパラメーター（FP）法が用いられる。検量線法とは、数種類の地球化学標準試料（標準試料）の標準値と測定強度の回帰計算から求められる検量線に基づいた手法のことである。一方、FP法とは、装置の感度係数と標準試料の含有率から算出される理論強度と、実際の測定強度の回帰計算から求められる感度曲線に基づいた手法のことである。本法では、FP法、およびFP法と検量線法を組み合わせた、セミファンダメンタルパラメーター（S-FP）法について検討した。

蛍光X線分析装置を用いた定量分析においては、共存元素による蛍光X線（測定線）の吸収と励起の影響、そして測定線への重なり線の影響を必ず考慮しなければならない。吸収と励起の補正には、希釈率10の低希釈ガラスビードを用いる手法、吸収励起（マトリックス）補正係数の算出による補正、散乱線による内標準法が用いられる（奥平ほか 1993; 本吉ほか 1996; 瀬野ほか 2002; Suda 2012 など）。マトリックス補正係数は、FP法の理論に基づき、ある代表値からの共存元素の含有率の微小変動に伴う理論強度の変化から算出することも可能であり、こ

のマトリックス補正係数の算出法と検量線法を組み合わせた定量分析法のことを、S-FP法と言う（リガク編 1982: p.87）。また、S-FP法におけるマトリックス補正係数の算出には、珪酸塩岩の場合、一般的には、de Jongh（デジョン）モデル、あるいは、Lachance-Traill（ラチャンス-トレイル）モデルが用いられる（中井編 2005: pp.84-86）。

de Jonghモデルは測定元素の自己吸収を考慮したモデル（測定元素自身を補正元素に加えるモデル）である。このモデルは、設定した基元素（ベース成分）を補正成分に用いない為、非測定成分（バランス成分）を含む試料の定量分析に適用可能である。一方、Lachance-Traillモデルは測定元素の自己吸収を考慮しないモデル（測定元素自身を補正元素に加えないモデル）である。このモデルは、測定元素以外の全成分で補正を行う為、非測定成分（バランス成分）を含まない試料の定量分析に適用可能である（リガク編 2011: p.53）。本手法では、Ig（構造水-Feの強熱増量）を非測定成分（バランス成分）としている為、Igを基元素（ベース成分）としたde Jonghモデルを用いマトリックス補正係数を算出することとした。

測定線への重なり線の影響は、複数の標準試料による測定強度と標準値（含有率）を用いた回帰計算により求められる補正係数（リガク編 1982: p.58）、もしくは、合成試料を用いた実際の測定強度から求められる補正係数（本吉ほか 1996）を用い補正することができる。本手法における主要元素の測定線には、全て $K\alpha$ 線を用いる。この場合、TiでBa-La線が、FeでMn- $K\beta 1$ 線が、MnでCr- $K\beta 1$ 線が、NaでZn-La線とZn-L $\beta 1$ 線が重なると、理論値から予想される。ただし、実際の測定線のスペクトルからは、顕著な重なり線は確認できない。また、一般的な珪酸塩岩の場合、測定元素である主要元素に対し、Ba, Cr, Znは微量成分であり、Feに対するMnの含有率も100分の1程度である。この為、本手法では、全ての測定線において重なり線の影響は考慮しないこととした。

3. 試料調整

標準試料として、産業技術総合研究所（AIST）発行の岩石標準試料（GSJ:JR-1, JR-2, JR-3, JA-1, JA-2, JA-3, JB-1, JB-2, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JGb-2, JP-1, JH-1,

JF-1, JF-2, JH-1, JCh-1) を用いた。推奨値 (Imai et al. 1995) は、隅田ほか (2010) に従い、全て、吸着水を除いた標準値に換算した。得られた分析値の評価用試料として、U.S. Geological Survey (USGS) 発行の岩石標準試料 (AGV-2, GSP-2) を使用した。さらに、ドリフト補正 (標準化) 用試料として、RGr (生駒山斑れい岩), RGr (三都橋花崗閃緑岩), RGr (RGr と RGr の混合試料) を用いた。

化学分析用電子天秤 (A&D GH-202) を用い、総重量が約 5.4g になるよう、融剤 (Merck Spectromelt A12: dilithium tetraborate 66% + lithium metaborate 34%) と試料を、希釈率 2.000 (± 0.0002), ならびに希釈率 5.000 (± 0.0001) で調合した。酸化剤として、添加比 0.065 ($0.217 \times$ 酸化剤の重量 / 試料の重量) になるように硝酸リチウム (LiNO₃: Wako 特級) を加え、剥離剤として、ヨウ化リチウム (LiI: Wako 特級) の 5% の溶液を 3~4 滴 (0.3~0.4cc) 加えた。融剤は 450°C で 4 時間以上、硝酸リチウムと試料は 110°C で 6 時間以上加熱し、吸着水 (H₂O) を除去させた。調合した試料、融剤、酸化剤、剥離剤は、白金るつぼ (Au 5% を含む) に入れ、卓上型高周波ビードサンプラーを用い、仮焼時間が 1000°C で 100 秒、熔融が 1200°C で 450 秒 (うち揺動が 200 秒) と設定し、ガラスビード化した。なお、白金るつぼのふちに、しばしば残るガラス片は、クエン酸溶液で取り除いた。白金るつぼ使用後の洗浄、ヨウ化リチウム溶液の作成、分析試料の洗浄は、イオン交換式の超純水 (Millipore Direct-Q UV) を使用した。

4. 測定条件の設定

波長分散型蛍光X線装置を用いた定量分析を実施するには、1) X線管球の電流値と電圧値の設定、2) 一次X線フィルターの選択、3) ダイヤフラムとソーラーズリットの選択、4) 分光結晶の選択、5) 検出器の選択、6) 波高分析器のパルスハイトアナライザー (PHA) 設定が必要である。さらに、これら設定条件に従った、7) 測定線のバックグラウンドとピークの位置の設定と、測定元素に求める精度に基づいた、測定時間の設定が必要である。なお、分光室内の真空度は <6.0Pa, 恒温化は 36.5°C (\pm

0.5°C) であることを確認し測定条件を設定した。

4-1 管電流と管電圧

明治大学黒耀石研究センター設置の蛍光X線分析装置 (Rigaku ZSX PrimusIII+) には、3.0kW の Rh 管球が備わっている。管球から安定した一次X線を発生させるためには、管球へ電流と電圧を印加した後、数分以上待つ必要がある。また、管球の容量を最大限に使用することは、管球の寿命を縮めることに直結する。これらの理由から、全ての測定線で、管球への印加電流と電圧は、それぞれ 50mA と 50kV ($0.05A \times 50,000V=2,500W$) に設定した。

4-2 一次フィルター

一次フィルターには、Al, Ni を素材とした、膜厚の異なる Al25, Al125, Ni40, Ni400 が備わっている。Al と Ni では、同じ膜厚であれば、Ni-K の吸収端 (1.488Å) よりも短い波長、そして Al-K 吸収端 (7.949Å) よりも長い波長領域の X 線に対し、Al よりも Ni の方が吸収量は多い (中井編 2005: p.23-41)。また、膜厚が増加すればするほど、X 線に対する吸収量は多くなる。すなわち、同じ材質であっても Al25 よりも Al125 の方が、ある特定の X 線に対する吸収量は多い。一次フィルターは、ある測定線に対する吸収量が多いものを使用すればするほど、管球由来の連続 X 線の吸収により、測定線のバックグラウンドを低下させることができ、結果として、S/N 比が向上する。ただし、それと引き換えに測定強度が低下する。すなわち、無用に一次フィルターを使用することは好ましくなく、また、管球由来の連続 X 線の影響の小さい軽元素の K 線、L 線では、あまり効果が無く、むしろ重元素の K 線、L 線で効果が期待される。本手法では Ti, Fe, Mn の測定線で、フィルターをアウトもしくは Al125 のどちらを選択するか検討した。

4-3 ダイヤフラムとソーラーズリット

ダイヤフラムは、全ての測定線において最大径の 35mm に設定した。ソーラーズリットは、Ti よりも原子番号の高い元素の測定線 (Ti, Fe, Mn) で、シンチレーションカウンター (SC) との組み合わせで、最も高い分解能が得られるスリットの幅の最も狭いタイプ (S2) を選択し

た。一方、Caよりも原子番号の低い元素 (Si, Al, Mg, Ca, Na, K, P) の測定線で、プロポーショナルカウンター (F-PC) との組み合わせで、それよりもスリット幅のやや広いタイプ (S4) を選択した。

4-4 分光結晶

分光結晶は、面間隔の広い順にRX25, PET, Ge, LiF(200), LiF(220)が備わっている。RX25はNaとMgの測定線に使用、PETはSiとAlの測定線に使用、GeはPの測定線に使用した。LiF(200)の面間隔は4.0273Åで、一方、LiF(220)の面間隔は2.848Åである (リガク編1982: p.25)。すなわち、 $K\alpha$ 線を用いた主要元素の測定の場合、LiF(200)はKよりも原子番号の高い元素で使用可能であり、一方、LiF(220)はTiよりも原子番号の高い元素で使用可能である。ただし、LiF(220)を使用することにより、分解能の高いスペクトルが得られるが、それと引き換えに、測定強度は低下する。本手法では、Fe, Mnの測定線でLiF(200)かLiF(220)のどちらを選択するか検討した。

4-5 検出器

検出器として、シンチレーションカウンター (SC) と、プロポーショナルカウンター (F-PC) が備わっている。いずれも、入射X線を電荷パルスに変換し、波高分析器に導入する役目を担っている。検出器のエネルギー分解能は、SCよりも、F-PCの方が高い (中井編 2005: pp.47-50)。シンチレーション (SC) カウンターは、蛍光体NaIにX線が入射することにより発生する発光量を電荷パルスとして波高分析器 (PHA) に出力する。このタイプの検出器は、3.0Åよりも波長の短いX線 (重元素の測定線) で使用可能であり、本法ではTi, Fe, Mnの測定線で使用した。また、数え落としが発生しないよう1秒間あたりの計数率 (kcps: kilo count per second) が1,000以下になるよう、測定条件を設定した。

プロポーショナルカウンター (F-PC) は、ガスフロー型の比例計数管に相当する。この検出器は、入射X線によりArガスがイオン化することにより発生した電子を、陽極の芯線に向かわせることで、芯線近傍でさらに、Arを次々とイオン化し、電子なだれを発生させ、これを電荷パルスとして、波高分析器 (PHA) に出力する。この

タイプの検出器は、3.0Åよりも波長の長いX線 (軽元素の測定線) で使用可能であり、本法ではSi, Al, Mg, Ca, Na, K, Pの測定線で使用した。また、数え落としが発生しないよう、1秒間あたりの計数率 (kcps) が2,000以下になるよう、測定条件を設定した。なお、計数管ガス (PRガス: Ar 90%+CH₄ 10%) の流量は、毎分5~7mlに調整した。

4-6 PHA設定

波高分析器は、検出器 (SCとF-PC) から出力される電荷パルスの処理を行う部分である。検出器から出力される波高分析器に入力される電荷パルスは、低いものから高いものまで様々な波高値 (電圧・エネルギー) を持っている。その波高値ごとに電荷パルスの数をカウント (計数率) とすると、その頻度分布は、ある一つのピーク (平均波高値) を持ったガウス分布 (波高分布曲線) で示される。そのガウス分布で示される範囲の総カウント数 (面積) が、目的の測定線の強度に相当する。ただし、波高分析器に入力される電荷パルスの中には、低エネルギー側の電気ノイズや、高エネルギー側の高次線に由来するものも含まれる。また、分光結晶からの蛍光X線に由来するものも含まれる。そこで、ある設定値以上のエネルギーを持つ電荷パルスと、ある設定値以下のエネルギーを持つ電荷パルスを除外し、カウントに加える電荷パルスを、ある範囲のエネルギーを持つものだけに絞る必要がある。その範囲の上限 (U.L.) と下限 (L.L.) 値の設定をパルスハイトアナライザー (PHA) の設定と言う (中井編 2005: pp.47-50)。

本手法では、各測定線についての測定条件を設定後、各元素の最高含有率と最低含有率の標準試料を測定し、波高分布曲線を出力した。そして、測定線ごとにPHAの設定を行った。また、検出器の部品の経年劣化、PRガス密度の変化により、検出される波高値ないし波高分布曲線は変化する。この為、装置起動のたびに、PHA調整試料 (リガク提供) を使用した、これの較正 (PHA調整) を実施し、分解能が管理幅 (SC: <65%; F-PC: <45%) 内であることを確認することとした。

4-7 測定位置と測定時間

一次X線フィルターと分光結晶の選択は、測定線のピークとバックグラウンド位置の設定と、それらの測定時間の設定とともに、以下の手順で行った。1) 各元素の最高含有率 (W_{\max}) と最低含有率 (W_{\min}) の標準試料を選定する。2) 一次X線フィルター (Filter) と分光結晶 (Crystal) の設定条件を変え、各元素、各条件についての測定線のスペクトルチャートを作成する。3) 重なり線、サテライトピークを確認後、最適なバックグラウンドとピークの位置を設定する。4) ピークとバックグラウンドの測定強度から、測定線のS/N比 (ピークの強度をバックグラウンドの強度で割った値) を計算する。5) 標準試料の下限 (Lower) と上限 (Upper) の二点から暫定的な検量線 ($W = a \times I + b$) を作成する。6) 検量線の範囲の下限からプラス5%位置での含有率 ($W_{0.05} = W_{\min} + \{(W_{\max} - W_{\min}) \times 0.05\}$) の変動係数 (C.V.) が2.0% (MnとP)、1.0% (その他の元素) とした場合に必要なピークの測定時間を計算式⁹⁾から算出する。この計算式に基づくと、含有率と変動係数が同じ場合、ピークの測定時間は、S/N比が高いほど、また、測定強度が高いほど短くなる。また、バックグラウンドの測定時間は、ピークの測定時間に最低含有率試料におけるS/N比の逆数をかけた値で与えられる。

希釈率2.000と希釈率5.000のガラスビードによる、各測定条件の測定強度、S/N比、ならびに、ピークとバックグラウンドの測定時間の計算値を表1に一覧する。なお、表1におけるネット強度 (I_{net}) は、グロス強度 (I_{gross}) からバックグラウンド強度 (I_{BG}) を差し引いたものに相当する。X線強度は、単位秒あたりのキロカウント数 (kcps) で示す。

希釈率5.000と2.000のガラスビード、いずれも、Tiの測定線では、Al125を使用することによりS/N比が向上するが、測定時間が150秒を超える為、一次X線フィルターは使用しないこととした。同様、Feの測定線では、Al125とLiF(220)の組み合わせにより最もS/N比が高くなり、測定時間も数秒である。また、この設定で、バックグラウンド位置を容易に読み取ることのできる理想的なスペクトルチャートが描かれる。このため、Feの測定線で

はAl125とLiF(220)の組み合わせを採用することとした。Mnの測定線では、いずれのガラスビードを用いた場合も、Al125とLiF(220)の組み合わせによりS/N比は最も高くなるが、ピークの測定時間が100秒を超える。Al125とLiF(200)の組み合わせでは、その次にS/N比が高く、ピークの測定時間は数十秒で済む。このため、Mnの測定線ではAl125とLiF(200)の組み合わせを採用することとした。

これと同じ手法で得られる、他の元素の測定線の測定時間を付表1に示す。さらに、最終的な各測定線の設定条件、測定時間、検出限界 (*l.l.d.*) を表2に一覧する。なお、検出限界は、マイナスのものを除く、最も低いネット強度を持つ標準試料の標準値、ネット強度、バックグラウンド強度から、理論式 (リガク編 1982: p.68) を用いて算出した。主要元素の測定時間は、希釈率2.000のガラスビードを用いた場合は約9分、希釈率5.000のガラスビードを用いた場合は約12分である。

5. 正確度の評価

S-FP法とFP法による、希釈率2.000 (1: 2 bead) と、希釈率5.000 (1: 5 bead) のガラスビードを用いた、分析値の正確度 (Accuracy) について評価した。なお、ここでの正確度とは、分析試料が持つ化学組成の真の値からの「ずれ」を意味する。評価は、検量線の作成に用いたGSJ標準試料の分析値と標準値の相関係数 (R)、USGS標準試料 (AGV-2, GSP-2) の分析値と推奨値 (Wilson 1998a, b) の差の絶対値 ($Diff.$) で行った (表3)。なお、使用したUSGS標準試料の推奨値は、GSJ標準試料の標準値の範囲内にある。AGV-2とGSP-2の分析値と推奨値を付表2に示す。

USGS標準試料に加え、GRb (生駒山斑れい岩)、RGr (三都橋花崗岩)、RGrb (RGrとRGrの混合試料) を用い、 $RGrb = a \times RGb + b \times RGr$ についての最小二乗近似法に基づくマスバランス計算を行い、得られた分析値の妥当性をRMSR (root mean squares of the residuals) 値で評価した。なお、マスバランス計算とRMSR値の算出は、津根 (2005) によるJavaプログラムで行った。なお、これら試料は、日常的な管球のコンディションの変動を補正する為のドリフト補正試料としても採用した。

表1 測定時間の理論計算

1:2 bead	*			*			*			
	TiO ₂	T-Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	T-Fe ₂ O ₃	MnO	T-Fe ₂ O ₃	MnO	T-Fe ₂ O ₃	MnO
Filter	out	out	out	Al125	Al125	Al125	out	out	Al125	Al125
Crystal	LiF1	LiF1	LiF1	LiF1	LiF1	LiF1	LiF2	LiF2	LiF2	LiF2
Lower										
W _{min} (wt.%)	0.002	0.060	0.001	0.002	0.060	0.001	0.060	0.001	0.060	0.001
I _{gross} (kcps)	0.170	3.500	0.600	0.025	1.200	0.050	1.000	0.192	0.376	0.020
I _{BG} (kcps)	0.170	1.000	0.500	0.025	0.120	0.035	0.300	0.175	0.028	0.015
I _{net} (kcps)	0.000	2.500	0.100	0.000	1.080	0.015	0.700	0.017	0.348	0.005
S/N ratio	1.000	3.500	1.200	1.000	10.000	1.429	3.333	1.097	13.429	1.333
Upper										
W _{max} (wt.%)	1.602	15.079	0.218	1.602	15.079	0.218	15.079	0.218	15.079	0.218
I _{gross} (kcps)	11.300	667.871	8.300	2.400	295.700	2.800	196.300	2.564	86.087	0.878
I _{BG} (kcps)	0.170	1.268	0.600	0.025	0.240	0.060	0.400	0.210	0.089	0.020
I _{net} (kcps)	11.130	666.603	7.700	2.375	295.460	2.740	195.900	2.354	85.998	0.858
S/N ratio	66.471	526.712	13.833	96.000	1232.083	46.667	490.750	12.210	1077.300	24.846
W = a × I + b										
a =	0.144	0.023	0.029	0.674	0.051	0.080	0.077	0.093	0.175	0.255
b =	0.002	0.004	-0.002	0.002	0.005	0.000	0.006	0.001	-0.001	0.000
W _{0.05}	0.082	0.811	0.012	0.082	0.811	0.012	0.811	0.012	0.811	0.012
C. V. (%)	1.000	1.000	2.000	1.000	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
± W _{0.05}	0.001	0.008	0.000	0.001	0.008	0.000	0.008	0.000	0.008	0.000
Peak time (s)	34.63	0.56	13.93	162.27	1.25	34.15	1.88	41.09	4.33	109.80
BG time (s)	34.63	0.16	11.61	162.27	0.13	23.91	0.56	37.45	0.32	82.35
1:5 bead	*			*			*			
	TiO ₂	T-Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	T-Fe ₂ O ₃	MnO	T-Fe ₂ O ₃	MnO	T-Fe ₂ O ₃	MnO
Filter	out	out	out	Al125	Al125	Al125	out	out	Al125	Al125
Crystal	LiF1	LiF1	LiF1	LiF1	LiF1	LiF1	LiF2	LiF2	LiF2	LiF2
Lower										
W _{min} (wt.%)	0.002	0.060	0.001	0.002	0.060	0.001	0.060	0.001	0.060	0.001
I _{gross} (kcps)	0.200	3.172	0.700	0.030	0.940	0.050	1.000	0.230	0.300	0.021
I _{BG} (kcps)	0.200	1.200	0.620	0.030	0.170	0.040	0.400	0.200	0.050	0.017
I _{net} (kcps)	0.000	1.972	0.080	0.000	0.770	0.010	0.600	0.030	0.250	0.004
S/N ratio	1.000	2.643	1.129	1.000	5.529	1.250	2.500	1.150	6.000	1.235
Upper										
W _{max} (wt.%)	1.602	15.079	0.218	1.602	15.079	0.218	15.079	0.218	15.079	0.218
I _{gross} (kcps)	8.063	498.488	6.354	1.693	218.128	2.120	147.030	1.924	64.638	0.646
I _{BG} (kcps)	0.200	1.500	0.750	0.030	0.240	0.060	0.450	0.230	0.060	0.026
I _{net} (kcps)	7.863	496.988	5.604	1.663	217.888	2.060	146.580	1.694	64.578	0.620
S/N ratio	40.315	332.325	8.472	56.433	908.867	35.333	326.733	8.365	1077.300	24.846
W = a × I + b										
a =	0.204	0.030	0.039	0.962	0.069	0.106	0.103	0.131	0.233	0.353
b =	0.002	0.000	-0.002	0.002	0.007	0.000	-0.002	-0.003	0.002	0.000
W _{0.05}	0.082	0.811	0.012	0.082	0.811	0.012	0.811	0.012	0.811	0.012
C. V. (%)	1.0	1.0	2.0	1.000	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
± W _{0.05}	0.001	0.008	0.000	0.001	0.008	0.000	0.008	0.000	0.008	0.000
Peak time (s)	49.01	0.75	19.57	231.75	1.69	44.88	2.54	68.55	5.74	153.77
BG time (s)	49.01	0.28	17.34	231.75	0.31	35.91	1.02	59.61	0.96	124.48

*は本手法で採用した設定条件を示す

表2 測定条件と検出限界

1:2 bead

Line	Filter	Slit	Crystal	Detector	Count time (sec)			Angle (deg)			PHA		l.l.d. (wt.%)		
					Peak	BG1	BG2	Peak	BG1	BG2	L.L.	U.L.			
14	Si	K α	out	S4	PET	PC	8	2	2	109.070	106.080	111.900	100	490	0.008
22	Ti	K α	out	S2	LiF1	SC	40	20	20	86.136	87.978	84.904	90	385	0.001
13	Al	K α	out	S4	PET	PC	8	2	2	144.806	147.960	139.140	100	450	0.005
26	Fe	K α	Al125	S2	LiF2	SC	10	4	-	85.714	83.144	-	90	400	0.002
25	Mn	K α	Al125	S2	LiF1	SC	40	40	-	62.960	63.662	-	105	310	0.000
12	Mg	K α	out	S4	RX25	PC	40	20	20	37.956	39.696	40.982	110	400	0.001
20	Ca	K α	out	S4	LiF1	PC	10	4	-	113.102	109.760	-	110	490	0.001
11	Na	K α	out	S4	RX25	PC	30	10	10	46.130	43.130	48.420	100	400	0.013
19	K	K α	out	S4	LiF1	PC	10	8	-	136.664	129.220	-	105	490	0.001
15	P	K α	out	S4	Ge	PC	60	30	30	141.106	137.932	143.238	155	440	0.000

1:5 bead

Line	Filter	Slit	Crystal	Detector	Count time (sec)			Angle (deg)			PHA		l.l.d. (wt.%)		
					Peak	BG1	BG2	Peak	BG1	BG2	L.L.	U.L.			
14	Si	K α	out	S4	PET	PC	8	2	2	109.070	106.080	111.900	100	450	0.011
22	Ti	K α	out	S2	LiF1	SC	60	30	30	86.134	87.978	84.904	90	385	0.001
13	Al	K α	out	S4	PET	PC	8	2	2	144.800	147.960	139.140	100	450	0.008
26	Fe	K α	Al125	S2	LiF2	SC	10	4	-	85.744	83.080	-	100	345	0.002
25	Mn	K α	Al125	S2	LiF1	SC	60	30	30	62.960	62.182	63.664	105	310	0.000
12	Mg	K α	out	S4	RX25	PC	80	40	40	37.956	39.696	40.982	115	410	0.002
20	Ca	K α	out	S4	LiF1	PC	10	4	-	113.102	109.760	-	110	490	0.002
11	Na	K α	out	S4	RX25	PC	60	10	10	46.128	43.990	48.230	100	400	0.020
19	K	K α	out	S4	LiF1	PC	10	4	4	136.666	129.240	144.590	100	445	0.001
15	P	K α	out	S4	Ge	PC	80	40	40	141.104	137.932	143.238	155	440	0.001

LiF1はLiF(200), LiF2はLiF(220)を示す

表3 GSJ, USGS標準試料の分析値の正確度の評価

1:2 bead

1:5 bead

	S-FP: de Jongh model			FP method			S-FP: de Jongh model			FP method		
	<i>R</i>		<i>Diff.</i>	<i>R</i>		<i>Diff.</i>	<i>R</i>		<i>Diff.</i>	<i>R</i>		<i>Diff.</i>
	GSJ	AGV-2	GSP-2	GSJ	AGV-2	GSP-2	GSJ	AGV-2	GSP-2	GSJ	AGV-2	GSP-2
SiO ₂	0.99832	0.87	0.33	0.99832	0.83	0.29	0.99982	0.05	0.02	0.99982	0.04	0.01
TiO ₂	0.99982	0.012	0.012	0.99982	0.010	0.011	0.99991	0.005	0.016	0.99991	0.005	0.016
Al ₂ O ₃	0.99945	0.17	0.04	0.99945	0.16	0.03	0.99984	0.07	0.07	0.99983	0.07	0.07
T-Fe ₂ O ₃	0.99980	0.13	0.03	0.99978	0.09	0.01	0.99996	0.05	0.04	0.99994	0.02	0.01
MnO	0.99944	0.002	0.001	0.99942	0.001	0.001	0.99916	0.001	0.001	0.99915	0.001	0.001
MgO	0.99998	0.03	0.02	0.99999	0.03	0.03	0.99999	0.01	0.01	0.99999	0.01	0.01
CaO	0.99991	0.01	0.03	0.99992	0.00	0.04	0.99998	0.01	0.01	0.99999	0.01	0.01
Na ₂ O	0.99971	0.02	0.01	0.99971	0.02	0.00	0.99985	0.10	0.06	0.99985	0.10	0.06
K ₂ O	0.99996	0.06	0.08	0.99996	0.05	0.08	0.99981	0.05	0.08	0.99981	0.05	0.08
P ₂ O ₅	0.99900	0.005	0.002	0.99900	0.004	0.002	0.99900	0.000	0.002	0.99900	0.000	0.002
<i>Mass balance: RGr=a × RGr+b × RGb</i>												
<i>a</i> =	0.47			0.46			0.46			0.46		
<i>b</i> =	0.53			0.54			0.54			0.54		
RMSR	0.165			0.150			0.106			0.102		

表4 GSJ標準試料を用いた分析値の精度の評価

1:2 bead

	S-FP method (n=5)						FP method (n=5)					
	JB-3		JA-3		JR-1		JB-3		JA-3		JR-1	
	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %
SiO ₂	0.21	0.41	0.10	0.17	0.27	0.36	0.21	0.41	0.10	0.17	0.27	0.36
TiO ₂	0.01	0.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.62	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.04	0.25	0.08	0.55	0.08	0.64	0.04	0.21	0.08	0.55	0.08	0.64
T-Fe ₂ O ₃	0.03	0.22	0.02	0.30	0.01	1.00	0.03	0.25	0.03	0.39	0.01	0.99
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.02	0.44	0.00	0.00	0.01	10.33	0.02	0.44	0.00	0.00	0.02	17.20
CaO	0.02	0.20	0.01	0.22	0.00	0.00	0.02	0.20	0.01	0.22	0.01	1.32
Na ₂ O	0.04	1.28	0.05	1.72	0.05	1.21	0.04	1.28	0.06	1.84	0.05	1.21
K ₂ O	0.01	1.15	0.01	0.64	0.01	0.25	0.01	1.42	0.01	0.64	0.01	0.25
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

1:5 bead

	S-FP method (n=5)						FP method (n=5)					
	JB-3		JA-3		JR-1		JB-3		JA-3		JR-1	
	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %	± (2σ)	C.V. %
SiO ₂	0.15	0.30	0.17	0.27	0.15	0.20	0.16	0.31	0.16	0.26	0.15	0.20
TiO ₂	0.00	0.00	0.01	1.30	0.00	0.00	0.01	0.62	0.01	1.30	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.06	0.35	0.06	0.35	0.03	0.23	0.07	0.39	0.06	0.39	0.03	0.22
T-Fe ₂ O ₃	0.04	0.33	0.04	0.55	0.01	1.00	0.04	0.32	0.04	0.55	0.01	0.99
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.02	0.44	0.01	0.30	0.01	7.50	0.02	0.44	0.01	0.30	0.01	6.30
CaO	0.02	0.23	0.02	0.35	0.00	0.00	0.02	0.17	0.02	0.28	0.00	0.00
Na ₂ O	0.02	0.73	0.04	1.35	0.02	0.57	0.02	0.73	0.04	1.35	0.02	0.45
K ₂ O	0.00	0.00	0.01	0.77	0.01	0.24	0.00	0.00	0.01	0.77	0.02	0.37
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

各元素における測定線のドリフト補正試料と基準強度を付表3に示す。また、これら試料の定量分析値を付表4に示す。

まず、異なった二つの算出法（S-FP法とFP法）による分析値を比較する。希釈率2,000のガラスビードを用いた場合、GSJ標準試料の分析値の相関係数（*R*）は、S-FP法では0.99832（Si）～0.99996（K）、FP法では0.99832（Si）～0.99999（Mg）で、FP法の方が、若干相関性が高い。USGS標準試料の分析値の誤差（*Diff.*）は、S-FP法よりもFP法の方が全体的にやや小さい傾向にある。マスバランスの計算結果は、S-FP法よりもFP法の方が、RMSRの値が低く相関性が高い。一方、希釈率5,000のガラスビードを用いた場合、GSJ標準試料の分析値の相関係数（*R*）は、S-FP法では0.99982（Si）～0.99999（Mg）、FP法では0.99982（Si）～0.99999（Mg, Ca）で、両手法間の優劣は認められない。USGS標準試料の分析値の誤差（*Diff.*）からも同じく、両手法間の優劣は認められな

い。マスバランスの計算結果は、S-FP法よりもFP法の方がRMSRの値が0.004低くなるが、希釈率2,000のガラスビードを用いた場合（0.015）に比べると、その差は非常に小さい。

次に、希釈率の異なった二つのガラスビード（希釈率2,000と希釈率5,000）による分析値を比較する。S-FP法を用いた場合、FP法を用いた場合ともに、GSJ標準試料の分析値の相関係数（*R*）、USGS標準試料の分析値との誤差（*Diff.*）、マスバランスの計算結果（RMSR）からは、希釈率2,000よりも希釈率5,000のガラスビードを用いた方が、明らかに良好な分析結果が得られることが示される。これらのことから、FP法とS-FP法による分析値間には、顕著な正確度の優劣は認められないものの、希釈率の異なったガラスビードを用いた場合の分析値は、希釈率2,000よりも希釈率5,000を用いた方が、より正確度の高い分析値が得られていると言える。

6. 精度の評価

S-FP法とFP法による、希釈率2,000 (1:2 bead) と、希釈率5,000 (1:5 bead) のガラスビードを用いた、分析値の精度 (Precision) を評価した。なお、ここでの精度とは、ある特定の試料の繰り返し測定により得られる分析値の「ばらつき」を意味する。精度は、繰り返し5回の測定から得られた、GSJ標準試料 (JB-3, JA-3, JR-1) の分析値の標準偏差 (2σ) と変動係数 ($C.V.: 100 \times 2\sigma / \text{平均値}$) で評価した (表4)。これらGSJ標準試料の分析値を付表2に示す。

まず、異なった二つの算出法 (S-FP法とFP法) による分析値を比較すると、標準偏差と変動係数からは、算出法の違いによる分析値の精度の顕著な優劣は認められない。次に、希釈率の異なった二つのガラスビード (希釈率2,000と希釈率5,000) による分析値を比較すると、JB-3とJA-3の分析値からは精度の顕著な優劣は認められないものの、JR-1では、希釈率2,000の分析値の方が、希釈率5,000の分析値よりも明らかに標準偏差が高く、変動係数も高い。すなわち、JR-1においては希釈率5,000を用いた方が明らかに精度の高い分析値が得られることが示される。

測定条件の設定においては、たとえ希釈率が異なっていたとしても、ほぼ同じ分析精度が得られるピークとバックグラウンドの測定時間を設定した為、理論的には、希釈率が異なっても、ほぼ同じ分析精度が得られるはずである。JB-3とJA-3の試料に関しては、おおよそ、理論式に基づいた計算結果と測定結果は一致していると言えるが、JR-1の試料に関しては一致していない。

7. 黒曜石の定量分析

希釈率2,000 (1:2 bead) と希釈率5,000 (1:5 bead) のガラスビードを用い、黒曜石の主要元素組成分析を行った。分析値の算出には、S-FP法、FP法を用いた。試料は、長野県和田峠産 (WT-2)、北海道白滝産 (obstd-1)、ペルーアヤクチョ産 (PAY-1) の3種を用いた。分析結果を表5に示す。S-FP法、SP法による分析値間、そして

希釈率2,000と希釈率5,000のガラスビードによる分析値間における精度の優劣は認められない。一方、主要元素の分析値の合計は、希釈率2,000では100.44~103.61wt.%で、希釈率5,000では99.13~99.91wt.%である。さらに、 SiO_2 の分析値は、希釈率2,000では76.77~79.79wt.%で、希釈率5,000では75.95~76.56wt.%である。Imai et al. (1995) によるJR-1とJR-2の公表値では、吸着水 (H_2O) からFeの強熱増量 ($0.111 \times \text{FeO}$) を差し引いた値は、それぞれ0.15wt.%と0.17wt.%であり、本手法による、一般的な黒曜石の主要元素の分析値の合計は、99.83~99.85wt.%程度になると伺える。また、同じく、 SiO_2 の含有率は75.60~75.86wt.%程度と窺える。すなわち、希釈率5,000の分析値は、ほぼ理想的な正確度が得られていると言えるが、希釈率2,000の分析値には、問題があると窺える。

ドリフト補正に用いる三都橋花崗岩 (RGr) の分析値も、希釈率2,000の値の方が、希釈率5,000の値に比べ、1.0wt.%程度、 SiO_2 の分析値が高い (付表4)。また、希釈率が5,000のガラスビードの場合、JR-1の測定 (ネット) 強度の平均値 (149.996 kcps) に対し、WT-1・obstd-1・PAY-1の測定強度は、その1.004~1.012倍 (150.644~151.87 kcps) である。一方、希釈率が2,000のガラスビードの場合、JR-1の測定強度の平均値 (273.161 kcps) に対し、WT-1・obstd-1・PAY-1の測定強度は、その1.006~1.033倍 (274.928~282.306 kcps) であり、得られる強度が相対的に高い。さらに、分析精度の評価結果においては、理論式から、たとえ希釈率が異なっていたとしても、ほぼ同じ分析精度が得られる測定時間を設定したにも関わらず、希釈率2,000によるJR-1の分析値の精度は、希釈率5,000による分析値の精度よりも明らかに低く、理論値と測定値が一致していない。

これらの原因には、1) マトリックス補正係数の算出法の問題、2) 試料調整法 (ガラスビードの作製法) の問題が考えられる。マトリックス補正係数は、分析装置付属のプログラム (ZSX ver6.48) により算出し、また、同じ手法で、希釈率5,000においては、適切な補正係数が算出されている。このため、マトリックス補正係数の算出法の問題とは言い難い。一方、一般的に物質の粘性は、 SiO_2 の含有率が高ければ高いほど高くなるとされる (Gill 2010:

表5 主要な黒曜石の定量分析値

1:2 bead

in wt.%	S-FP method (n=5)						FP method (n=5)					
	WT-2		obstd-1		PAY-1		WT-2		obstd-1		PAY-1	
	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$
SiO ₂	77.67	0.19	79.79	0.14	76.77	0.12	77.67	0.19	79.79	0.14	76.77	0.12
TiO ₂	0.06	0.00	0.04	0.00	0.14	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00	0.14	0.00
Al ₂ O ₃	12.89	0.02	13.38	0.07	13.27	0.06	12.89	0.02	13.38	0.07	13.27	0.06
T-Fe ₂ O ₃	0.75	0.01	1.22	0.01	0.85	0.00	0.75	0.01	1.22	0.01	0.85	0.00
MnO	0.12	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.12	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00
MgO	0.01	0.01	0.01	0.02	0.12	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.12	0.01
CaO	0.49	0.00	0.53	0.00	0.84	0.01	0.49	0.00	0.53	0.00	0.84	0.01
Na ₂ O	4.08	0.02	3.90	0.03	3.93	0.02	4.08	0.02	3.90	0.03	3.93	0.02
K ₂ O	4.57	0.01	4.66	0.01	4.46	0.01	4.57	0.01	4.66	0.01	4.46	0.01
P ₂ O ₅	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00
total	100.64		103.61		100.44		100.64		103.61		100.44	

1:5 bead

in wt.%	S-FP method (n=5)						FP method (n=5)					
	WT-2		obstd-1		PAY-1		WT-2		obstd-1		PAY-1	
	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$	result	$\pm (2\sigma)$
SiO ₂	76.25	0.29	76.56	0.05	75.95	0.12	76.25	0.29	76.56	0.05	75.95	0.12
TiO ₂	0.06	0.00	0.04	0.00	0.14	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00	0.14	0.00
Al ₂ O ₃	12.69	0.04	12.86	0.06	13.17	0.04	12.69	0.04	12.86	0.06	13.17	0.04
T-Fe ₂ O ₃	0.74	0.01	1.18	0.01	0.84	0.00	0.74	0.01	1.18	0.01	0.84	0.00
MnO	0.12	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.12	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00
MgO	0.05	0.01	0.05	0.02	0.16	0.02	0.05	0.01	0.05	0.02	0.16	0.02
CaO	0.49	0.00	0.54	0.00	0.85	0.01	0.49	0.00	0.54	0.00	0.85	0.01
Na ₂ O	4.16	0.04	3.98	0.03	4.00	0.03	4.16	0.04	3.98	0.03	4.00	0.03
K ₂ O	4.57	0.01	4.62	0.01	4.47	0.02	4.57	0.01	4.62	0.01	4.47	0.02
P ₂ O ₅	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00
total	99.13		99.91		99.65		99.13		99.91		99.65	

pp.170-171など). すなわち, 希釈率が低いほど, また珪長質試料であればあるほど, 完全に均一なガラスビードを作製し難く, 溶け残りも発生し易いと考えられる. これらのことから, マトリックス補正係数の問題と言うよりも, 本手法で用いた希釈率2,000のガラスビードの均一性が, 特に珪長質試料において不完全であり, 試料の調整法に問題があった可能性が高いと窺える.

8. 今後の課題

希釈率5,000のガラスビードを用いた, 波長分散型蛍光X線分析装置による主要元素組成の定量分析法に関しては, 良好な分析値が得られるものの, 希釈率2,000のガラスビードを用いた定量分析法に関しては, 特に, 珪長質試料において問題が残された. その原因は, ガラスビードを作製する際の試料調整法にあると窺える. 坂倉編

(2005: pp.11-13)には, 日本規格協会が設定したガラスビードの均一性の検定法が記されている. この検定法は6個のガラスビードによる測定強度と含有率から算出される測定成分の標準偏差で規定される. まずは, この検定を実施した上で, ガラスビードの作製方法について, 特に, 溶融時間の延長などの溶融条件の設定, 四ホウ酸リチウム (di-lithium tetraborate: Li₂B₄O₇) とメタホウ酸リチウム (Lithium metaborate: BLiO₂) の混合比の異なった融剤の使用について再検討する. そして, SEM-EDSなどを用いたガラスビードの元素マッピングを実施し, 組成的に均一なガラスビードであることを確認する. この問題を解決した上で, 希釈率2,000, ないし希釈率5,000のガラスビードを用いた微量元素の定量分析法を確立する.

謝 辞

本研究では、平成24年度、明治大学若手研究「蛍光X線分析装置による考古学的石器石材の非破壊分析法の開発と標準試料の確立」(研究代表者：隅田祥光)、ならびに、平成23～27年度、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「ヒト—資源環境系の歴史の変遷に基づく先史時代人類誌の構築」(研究代表者：小野 昭)を使用した。明治大学の納谷廣美前学長には機器分析室の設立と充実に理解と尽力をいただいた。株式会社リガクの青木 悠氏には、蛍光X線分析法に関する具体的なご指導をいただいた。同社の高橋学人氏には、素稿を読んでいただき大変多くの改善意見をいただいた。本稿は、大阪市立大学の奥平敬元博士に査読していただき、ご指摘、ご助言により、大きく改善された。本研究を実施するにあたり、明治大学黒耀石研究センターの小野 昭特任教授、会田 進客員教授、橋詰 潤特任講師に、ご協力、ご指導いただいた。ここに記して感謝します。

註

- 1) 測定時間は、以下の計算式(1～9)に基づいて算出した。
 (A) 測定時間 t (s) としての時の、測定強度 I (kcps) の統計変動 (δ) と変動係数 (C.V.) 理論式は以下で与えられる (中井編 2005: pp.214-215).

$$\left\{ \begin{aligned} \delta(ksp) &= \sqrt{\frac{I \times 1000}{t}} \times \frac{1}{1000} = \sqrt{\frac{I}{t \times 1000}} \quad \dots (1) \\ C.V.(%) &= \frac{\delta}{I} \times 100 = \sqrt{\frac{10}{I \times t}} \quad \dots (2) \end{aligned} \right.$$

- (B) 測定強度 I (kcps) において、変動係数 (C.V.) ないし統計変動 (δ) の値を任意に設定した場合の測定時間を求める計算式は、変動係数の理論式(2)を変形すると、以下で与えられる。

$$t(s) = \frac{10}{I \times C.V.^2} = \frac{1}{t \times \delta^2} \quad \dots (3)$$

(測定強度10kcpsにおいて変動係数10%を満たす測定時間は0.01秒となる)

- (C) 変動係数 (C.V.) をある値に任意に設定し、測定条件 i から測定条件 i' に変更した時の測定時間 (ti') を求める計算式は、測定条件 i における測定強度 Ii (kcps)、測定条件 i' における測定強度 Ii' (kcps)、測定条件 i における測定時間 ti (s) を用い、変動係数の理論式 (2) より、以下で与えられる。

$$\begin{aligned} C.V. &= \sqrt{\frac{10}{Ii \times ti}} = \sqrt{\frac{10}{Ii' \times ti'}} \\ Ii \times ti &= Ii' \times ti' \\ ti' &= \frac{Ii}{Ii'} \times ti \quad \dots (4) \end{aligned}$$

(測定強度が10分の1になれば、測定時間は10倍必要となる)

- (D) ピークに対するバックグラウンド (BG) の測定時間倍率を求める計算式は、ピークの統計変動 (δ_P) と、BGの統計変動 (δ_B) の値が等しければ良いことから、ピークの測定強度 (I_P)、バックグラウンドの測定強度 (I_B) を用い、統計変動の理論式 (1) より、以下で与えられる。

$$\begin{aligned} \delta_P &= \delta_B \\ \sqrt{\frac{I_P}{t_P \times 1000}} &= \sqrt{\frac{I_B}{t_B \times 1000}} \\ t_B &= \frac{I_B}{I_P} \times t_P \quad \dots (5) \end{aligned}$$

(BGの測定時間はピークの測定時間に対しS/N比 (I_P/I_B) の逆数倍となる)

- (E) ピークの測定時間 (t_P) をある値に任意に設定した時の、含有率 (W_i) における含有率の統計変動 (δ_w) と変動係数 (C.V._w) の値を求める計算式は以下の手順で導かれる。

まず、ピークとバックグラウンドの設定をした時の統計変動の理論式 (中井編 2005: pp.214-215) より以下の式が与えられる。

$$\delta i = \sqrt{\delta_P^2 + \delta_B^2} = \sqrt{\frac{I_P}{t_P \times 1000} + \frac{I_B}{t_B \times 1000}}$$

次に、ピークに対するBGの測定時間の関係式 (5) を代入し以下の式が与えられる。

$$\delta i = \sqrt{\frac{I_P}{t_P \times 1000} + \frac{I_P}{t_P \times 1000}} = \sqrt{\frac{2 \times I_P}{t_P \times 1000}}$$

さらに、検量線 ($W_i = a \times I + b$) の検量線定数 (a , b) を代入し以下の式が与えられる。

$$\delta i = \sqrt{\frac{2}{t_P \times 1000} \times \frac{W_i - b}{a}} = \sqrt{\frac{2 \times (W_i - b)}{a \times t_P \times 1000}}$$

結果、最終的に以下の計算式が与えられる。

$$\left\{ \begin{aligned} \delta_w &= a \times \delta_i = \sqrt{\frac{2 \times a \times (W_i - b)}{t_P \times 1000}} \quad \dots (6) \\ C.V._w &= \frac{\delta_w}{W_i} \times 100 = \sqrt{\frac{20 \times a \times (W_i - b)}{t_P \times W_i^2}} \quad \dots (7) \end{aligned} \right.$$

- (F) ある任意の含有率 (W_i) において、含有率の統計変動 (δ_w) と変動係数 (C.V._w) を設定した時のピーク位置の測定時間の計算式は、それぞれ (6) と (7) の計算式を変形し、以下で与えられる。

$$\left\{ \begin{aligned} t_P &= \frac{2 \times a \times (W_i - b)}{\delta_w^2 \times 1000} \quad \dots (8) \\ t_P &= \frac{20 \times a \times (W_i - b)}{C.V._w^2 \times W_i^2} \quad \dots (9) \end{aligned} \right.$$

引用文献

- Gill, R. 2010 *Igneous Rocks and Processes*, 428p., Oxford, Wiley-Blackwell.
- 後藤晶子・堀江太一郎・大場司・藤巻宏和 2002 「珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広範囲の組成における主成分元素および微量元素のXRF低希釈ガラスビード分析」『*岩鉱*』31: 132-173
- 池谷信之 2009 『*黒曜石考古学*』, 306p., 東京, 神泉社
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. 1995 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical Journal* 29: 91-95.
- 板倉省吾編 2005 『*耐火物製品の蛍光X線分析方法*』, 82p., 東京, 日本規格協会
- 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一 1997 「低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量」『*山口大学機器分析センター報告*』5: 16-25
- 川野良信 2010 「蛍光X線装置による珪酸塩岩石および堆積物の定量化学分析」『*地球環境研究*』12: 85-97
- Malainey, M. E. 2011 *A Consumer's Guide to Archaeological Science*, 603p., Berlin, Springer-Verlag.
- 本吉洋一・石塚英男・白石和行 1996 「蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析: (2) 微量元素」『*南極資料*』40: 53-63
- 本吉洋一・白石和行 1995 「蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析: (1) 主要元素」『*南極資料*』39: 40-48
- 中井 泉編 2005 『*蛍光X線分析の実際*』, 242p., 東京, 朝倉書店
- 中野信彦・角縁 進・小山内康人・米村和紘・桑原義博 2009 「低希釈率ガラスビードを用いた主成分・微量・軽希土類元素の分類」『*比較社会文化*』15: 1-15
- 奥平敬元・早坂康隆・星野健一・池田圭一 1993 「蛍光X線分析装置 (Cr管球) による珪酸塩岩石中の微量元素の定量」『*地球科学*』47: 439-444
- リガク 1982 『*蛍光X線分析の手引き*』, 167p., 東京・大阪
- リガク 2011 『*ZSX PrimusIII+ 簡易操作説明書 Ver.1.0*』, 62p., 東京・大阪
- 瀬野公美子・石塚英男・本吉洋一・白石和行 2002 「蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析: (3) 希土類元素」『*南極資料*』46: 15-33
- Suda, Y. 2012 Chemical analysis of obsidian by Wave Length-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry: application to nondestructive analysis of archeological obsidian artifacts. *Natural Resource Environment and Humans* 2: 1-14.
- 隅田祥光・小泉奈緒子・奥平敬元 2011 「蛍光X線分析装置を用いた珪酸塩岩 (火成岩・堆積岩・堆積物・土壌) 中の主要・微量・希土類元素の定量分析」『*MAGMA*』93: 19-32
- 隅田祥光・本吉洋一 2011 「蛍光X線分析装置を用いた低希釈ガラスビード法による珪酸塩岩石中の主要, 微量, 希土類元素の定量分析」『*南極資料*』55: 93-108
- 隅田祥光・奥平敬元・古山勝彦 2010 「低希釈ガラスビード法による蛍光X線分析装置 (RIX-2100) を用いた珪酸塩岩中の主成分・微量成分の定量分析」『*MAGMA*』92: 21-39
- 高橋俊郎・周藤賢治 1997 「蛍光X線分析装置 RIX3000 による, 珪酸塩岩中の主要成分元素および微量元素の定量分析」『*理学電機ジャーナル*』28(2): 25-37
- 津根 昭 2005 「Javaで作成したマスバランス計算機」『*情報地質*』16(4): 235-241
- 梅本研吾・今岡照喜・山崎 徹・大和田正明 1999 「混合融剤 (A12) を使用した岩石の蛍光X線分析」『*山口大学機器分析センター報告*』8: 16-23
- Wilson, S. A. 1998a Data compilation and statistical analysis of intralaboratory results for AGV-2, U.S. Geological Survey Open File report (in progress). http://crustal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/pdfs/andesite2.pdf, accessed 10 October 2012.
- Wilson, S. A. 1998b Data compilation for USGS reference material GSP-2, Granodiorite, Silver Plume, Colorado, U.S. Geological Survey Open File report (in progress). http://crustal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/pdfs/grano.pdf, accessed 10 October 2012.
- 山田康次郎・河野久征・村田 守 1994 「低希釈率ガラスビード法による岩石の主成分と微量成分分析」『*X線分析の進歩*』26: 33-44
- 山田康次郎・河野久征・白木敬一・永尾隆志・角縁 進・大場 司・川手新一・村田 守 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

(2013年1月4日受付/2013年1月21日受理)

付表1 測定時間の理論計算

1:2 bead								1:5 bead							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	
Filter	out	out	out	out	out	out	out	out	out	out	out	out	out	out	
Crystal	PET	PET	RX25	LiF1	RX25	LiF1	Ge	PET	PET	RX25	LiF1	RX25	LiF1	Ge	
Lower															
W _{min} (wt.%)	43.72	5.670	0.004	0.090	0.711	0.059	0.002	43.72	5.670	0.004	0.090	0.711	0.059	0.002	
I _{gross} (kcps)	144.00	20.685	0.270	2.300	0.467	0.300	0.120	84.40	11.000	0.193	1.700	0.280	1.415	0.110	
I _{BG} (kcps)	0.35	0.150	0.220	0.300	0.120	0.200	0.090	0.20	0.100	0.170	0.400	0.070	0.350	0.095	
I _{net} (kcps)	143.65	20.54	0.05	2.00	0.35	0.10	0.03	84.20	10.90	0.02	1.30	0.21	1.07	0.02	
S/N ratio	411.43	137.90	1.23	7.67	3.89	1.50	1.33	422.00	110.00	1.14	4.25	4.00	4.04	1.16	
Upper															
W _{min} (wt.%)	76.92	23.513	16.760	15.05	10.752	4.825	0.294	76.92	23.513	16.760	15.05	10.752	4.825	0.294	
I _{gross} (kcps)	276.96	89.21	12.77	369.10	6.86	124.63	2.19	155.00	47.20	6.90	243.04	3.40	81.31	1.47	
I _{BG} (kcps)	0.60	0.40	0.30	0.80	0.10	0.30	0.12	0.40	0.20	0.20	0.86	0.07	0.29	0.10	
I _{net} (kcps)	276.4	88.8	12.5	368.3	6.8	124.3	2.1	154.6	47.0	6.7	242.2	3.3	81.0	1.4	
S/N ratio	461.59	223.04	42.58	461.38	68.59	415.44	18.25	387.50	236.00	34.50	282.61	48.57	278.47	14.72	
W = a × I + b															
a =	0.250	0.261	1.349	0.041	1.566	0.038	0.143	0.472	0.494	2.510	0.062	3.218	0.060	0.215	
b =	7.772	0.304	-0.063	0.008	0.168	0.055	-0.002	4.001	0.283	-0.054	0.009	0.035	-0.004	-0.001	
W _{0.05}	45.377	6.562	0.842	0.838	1.213	0.297	0.017	45.377	6.562	0.842	0.838	1.213	0.297	0.017	
C. V. (%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	
± W _{0.05}	0.454	0.066	0.008	0.008	0.012	0.003	0.000	0.454	0.066	0.008	0.008	0.012	0.003	0.000	
Peak time (s)	0.09	0.76	34.46	0.96	22.24	2.10	49.07	0.19	1.44	63.43	1.47	51.50	4.07	69.60	
BG time (s)	0.00	0.01	28.08	0.13	5.71	1.40	36.80	0.00	0.01	55.87	0.34	12.87	1.01	60.11	

付表2 GSJ, USGS 標準試料の定量分析値

1:2 bead															
in wt.%	GSJ standard									USGS standard					
	JB-3			JA-3			JR-1			AGV-2			GSP-2		
	s.v.	S-FP	FP	s.v.	S-FP	FP	s.v.	S-FP	FP	r.v.	S-FP	FP	r.v.	S-FP	FP
SiO ₂	51.00	51.30	51.30	62.34	60.05	60.03	75.60	75.66	75.66	59.30	60.17	60.13	66.60	66.93	66.89
TiO ₂	1.44	1.46	1.45	0.70	0.68	0.68	0.11	0.11	0.11	1.05	1.06	1.06	0.66	0.67	0.67
Al ₂ O ₃	17.21	17.31	17.30	15.58	15.21	15.20	12.86	12.89	12.89	16.91	17.08	17.07	14.90	14.94	14.93
T-Fe ₂ O ₃	11.83	11.96	11.97	6.61	6.67	6.64	0.89	0.90	0.91	6.69	6.82	6.78	4.90	4.93	4.89
MnO	0.18	0.18	0.18	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.04	0.04	0.04
MgO	5.19	5.22	5.22	3.72	3.72	3.72	0.12	0.11	0.10	1.79	1.76	1.76	0.96	0.94	0.93
CaO	9.80	9.89	9.89	6.25	6.36	6.35	0.67	0.68	0.68	5.20	5.21	5.20	2.10	2.07	2.06
Na ₂ O	2.73	2.79	2.79	3.19	3.14	3.14	4.03	3.96	3.96	4.19	4.21	4.21	2.78	2.79	2.78
K ₂ O	0.78	0.78	0.77	1.41	1.39	1.39	4.42	4.45	4.46	2.88	2.94	2.93	5.38	5.46	5.46
P ₂ O ₅	0.29	0.29	0.29	0.12	0.11	0.11	0.02	0.02	0.02	0.48	0.48	0.48	0.29	0.29	0.29
total	100.45	101.18	101.17	100.02	97.44	97.36	98.82	98.88	98.89	98.59	99.84	99.74	98.61	99.05	98.95
1:5 bead															
in wt.%	GSJ standard									USGS standard					
	JB-3			JA-3			JR-1			AGV-2			GSP-2		
	s.v.	S-FP	FP	s.v.	S-FP	FP	s.v.	S-FP	FP	r.v.	S-FP	FP	r.v.	S-FP	FP
SiO ₂	51.00	51.06	51.07	62.34	62.31	62.30	75.60	75.33	75.33	59.30	59.35	59.34	66.60	66.62	66.61
TiO ₂	1.44	1.44	1.44	0.70	0.69	0.69	0.11	0.11	0.11	1.05	1.06	1.05	0.66	0.68	0.68
Al ₂ O ₃	17.21	17.25	17.25	15.58	15.71	15.71	12.86	12.79	12.79	16.91	16.84	16.84	14.90	14.83	14.83
T-Fe ₂ O ₃	11.83	11.83	11.84	6.61	6.61	6.57	0.89	0.90	0.91	6.69	6.74	6.71	4.90	4.94	4.91
MnO	0.18	0.18	0.18	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.04	0.04	0.04
MgO	5.19	5.14	5.14	3.72	3.69	3.69	0.12	0.14	0.14	1.79	1.78	1.78	0.96	0.97	0.97
CaO	9.80	9.79	9.79	6.25	6.32	6.32	0.67	0.69	0.69	5.20	5.19	5.19	2.10	2.09	2.09
Na ₂ O	2.73	2.75	2.75	3.19	3.20	3.20	4.03	4.00	4.00	4.19	4.29	4.29	2.78	2.84	2.84
K ₂ O	0.78	0.76	0.76	1.41	1.42	1.42	4.42	4.52	4.52	2.88	2.93	2.93	5.38	5.46	5.46
P ₂ O ₅	0.29	0.29	0.29	0.12	0.11	0.11	0.02	0.02	0.02	0.48	0.48	0.48	0.29	0.29	0.29
total	100.45	100.49	100.52	100.02	100.17	100.12	98.82	98.59	98.62	98.59	98.76	98.71	98.61	98.76	98.72

s.v. と r.v. は、それぞれ Imai *et al.* (1995) と Wilson (1998a, b) の公表値を示す

付表3 各測定元素の基準強度

	GSJ standard		1:2 bead				1:5 bead				Drift Sample
	lower (wt.%)	upper (wt.%)	lower (kcps)	upper (kcps)	Ref. Int. (kcps)	$\pm (2\sigma)$ n=5	lower (kcps)	upper (kcps)	Ref. Int. (kcps)	$\pm (2\sigma)$ n=5	
SiO ₂	42.47	97.96	134.83814	380.70054	197.97928	0.50661	78.72399	202.80206	112.09009	0.36370	RGbr
TiO ₂	0.002	1.60	0.00294	11.24336	1.31299	0.00660	0.00613	7.88277	0.90558	0.00541	RGb
Al ₂ O ₃	0.66	23.51	2.14102	89.27821	58.41657	0.19974	1.24241	47.26085	30.79206	0.13563	RGbr
T-Fe ₂ O ₃	0.06	15.08	0.31120	89.17685	50.96240	0.19056	0.23163	64.51112	35.84143	0.07212	RGbr
MnO	0.001	0.22	0.01502	2.78830	2.56660	0.00807	0.00690	2.01933	1.80678	0.01876	RGr
MgO	0.004	44.69	0.02366	74.26735	12.96890	0.04972	0.00793	38.38467	6.67038	0.02849	RGbr
CaO	0.05	15.05	0.89956	366.56493	126.24628	0.14133	0.60322	241.30961	84.32899	0.15453	RGbr
Na ₂ O	0.02	10.75	-0.00368	6.74083	1.16570	0.01219	0.00275	3.34510	0.61265	0.00968	RGbr
K ₂ O	0.003	12.96	0.17163	335.06375	53.93380	0.20132	-0.05165	221.00506	35.32851	0.09463	RGbr
P ₂ O ₅	0.002	0.29	0.01466	2.14547	0.41756	0.00482	0.00423	1.34726	0.26259	0.00849	RGr

標準試料 (GSJ standard) の標準値とネット強度の下限 (lower) と上限 (upper), およびドリフト補正用の基準強度 (Ref. Int.) と測定試料 (Drift Sample) を示す

付表4 ドリフト補正用試料の定量分析値

1:2 bead	in wt.%	RGbr			RGb			RGr		
		p.v.	S-FP	FP	p.v.	S-FP	FP	p.v.	S-FP	FP
	SiO ₂	58.27	58.98	58.96	47.33	46.79	46.84	71.81	72.62	72.60
	TiO ₂	0.11	0.11	0.11	0.18	0.18	0.18	0.04	0.04	0.04
	Al ₂ O ₃	15.50	15.91	15.90	15.83	15.58	15.59	15.51	15.66	15.66
	T-Fe ₂ O ₃	7.84	7.85	7.82	12.67	12.31	12.35	2.14	2.17	2.16
	MnO	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21	0.21	0.19	0.19	0.19
	MgO	7.98	8.09	8.09	14.78	14.65	14.67	0.11	0.10	0.10
	CaO	5.40	5.41	5.41	8.71	8.60	8.60	2.07	2.07	2.06
	Na ₂ O	2.01	1.95	1.94	0.57	0.58	0.59	3.64	3.66	3.66
	K ₂ O	2.03	2.04	2.03	0.10	0.12	0.12	3.92	3.94	3.94
	P ₂ O ₅	0.05	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.06	0.06	0.06
	total	99.41	100.62	100.54	100.39	99.05	99.18	99.49	100.50	100.47
1:5 bead	in wt.%	RGbr			RGb			RGr		
		p.v.	S-FP	FP	p.v.	S-FP	FP	p.v.	S-FP	FP
	SiO ₂	58.27	58.43	58.42	47.33	47.05	47.07	71.81	71.68	71.69
	TiO ₂	0.11	0.11	0.11	0.18	0.18	0.18	0.04	0.04	0.04
	Al ₂ O ₃	15.50	15.59	15.58	15.83	15.74	15.75	15.51	15.45	15.45
	T-Fe ₂ O ₃	7.84	7.86	7.84	12.67	12.45	12.48	2.14	2.14	2.13
	MnO	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.19	0.18	0.18
	MgO	7.98	7.94	7.93	14.78	14.69	14.70	0.11	0.13	0.13
	CaO	5.40	5.39	5.39	8.71	8.64	8.64	2.07	2.08	2.08
	Na ₂ O	2.01	2.01	2.01	0.57	0.55	0.55	3.64	3.59	3.59
	K ₂ O	2.03	2.04	2.04	0.10	0.10	0.10	3.92	3.92	3.93
	P ₂ O ₅	0.05	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.06	0.06	0.06
	total	99.41	99.63	99.59	100.39	99.65	99.70	99.49	99.30	99.30

p.v. は, 隅田・本吉 (2011) の公表値を示す

Quantitative analytical methodology for major elements in siliceous rocks by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Yoshimitsu Suda^{1*}

Abstract

This paper discusses the quantitative methods of analyzing major elements in siliceous rocks by using an X-ray fluorescence spectrometer which has recently been acquired by the Center for Obsidian and Lithic Studies in Meiji University. The results of the analysis indicate that the low-dilution fused glass beads with dilution ratio of 5,000 is the most preferable method of analysis, but also that both the Semi-Fundamental Parameter (S-FP) and the Fundamental Parameter (FP) method were applicable for all of the measurements. The fused glass beads, with dilution ratio of 2,000, do not fulfill the condition of chemical homogeneity, which would inevitably result in inaccurate and unreliable analytical results.

Keywords: Quantitative analysis; obsidian; X-ray fluorescence spectrometry; Low-dilution fused glass bead method; S-FP method; FP method

(Received 4 January 2013 / Accepted 21 January 2013)

¹ Center for Obsidian and Lithic Studies, Meiji University
* Corresponding author: Y. Suda (geosuda@gmail.com)

