



JAEA-Testing

2025-002

DOI:10.11484/jaea-testing-2025-002

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 地質試料の全岩化学組成分析

Whole-rock Geochemical Analysis of Geological Samples Using
Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WDXRF) Spectrometer
with Glass Beads

木田 福香 渡邊 隆広 奈良 郁子

Fukuka KIDA, Takahiro WATANABE and Fumiko NARA

東濃地科学センター

Tono Geoscience Center

August 2025

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Testing

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan

E-mail: ird-support@jaea.go.jp

ガラスビードを用いた波長分散型蛍光 X 線分析装置による地質試料の全岩化学組成分析

日本原子力研究開発機構 東濃地科学センター

木田 福香^{*}、渡邊 隆広、奈良 郁子

(2025 年 4 月 28 日受理)

東濃地科学センターでは高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する研究開発のうち、深地層の科学的研究の一環として地質環境の長期安定性に関する研究を実施している。年代測定技術開発グループでは地質環境の長期安定性に関する研究で重要となる地質試料の年代測定技術や化学分析技術の高度化を進めている。全岩化学組成分析は岩石学や地球化学も含め多分野で幅広く活用されている。特に、鉱物組成や同位体比のデータと合わせることで岩石の成因に関するより詳細な情報を得られることから、火山の活動性評価の技術整備などへ適用されている。岩石試料についてはガラスビードを用いた蛍光 X 線分析装置による全岩化学組成の分析が主流であり、本手法により迅速かつ簡便に多数のデータを取得することができる。

本稿では、東濃地科学センターでのガラスビードの作成方法、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (ZSX Primus II、株式会社リガク製) の使用方法、岩石試料の主要元素 (SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MnO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、P₂O₅) および微量元素 (V、Cr、Ni、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、Pb、Th) の定量分析方法について示した。また、分析方法とともに作業時の安全上の留意点などについて詳細に記載した。さらに、地球化学標準試料を用いた繰り返し測定による分析精度の評価結果を示した。

Whole-rock Geochemical Analysis of Geological Samples Using Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WDXRF) Spectrometer with Glass Beads

Fukuka KIDA[✉], Takahiro WATANABE and Fumiko NARA

Tono Geoscience Center
Japan Atomic Energy Agency
Izumi-cho, Toki-shi, Gifu-ken

(Received April 28, 2025)

Whole-rock geochemical analysis is one of the basic approaches in petrology or geochemistry to characterize various types of rocks and to investigate their origins, particularly by combining the data on mineral compositions and isotopic ratios. This approach is regarded as an essential technique for providing the fundamental information of the geological sites. X-ray fluorescence (XRF) spectrometry on glass beads is widely used for whole-rock geochemical analysis due to its ability to analyze multiple samples rapidly and efficiently.

In this study, we present a quantitative method for analyzing major elements (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) and trace elements (V, Cr, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th), using wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF, Rigaku ZSX Primus II) spectrometer installed in Tono Geoscience Center. We also evaluate the analytical uncertainty through repeated measurements of geochemical standards. Furthermore, this report provides detailed instructions on glass bead sample preparation and the operation of ZSX Primus II, including precaution points, making it a useful reference for XRF analytical procedures.

Keywords: Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, WDXRF, Rock and Sediment Samples, Glass Bead, Major Elements, Trace Elements

✉ Collaborating Engineer

目次

1	はじめに.....	1
2	試料.....	2
2.1	概要.....	2
2.2	標準試料.....	2
2.3	ガラスビード作成方法.....	4
2.4	白金るつぼの洗浄.....	7
3	分析方法.....	8
3.1	概要.....	8
3.2	装置の概要.....	9
3.3	装置の立ち上げ.....	9
3.4	EZ スキャン.....	12
3.5	測定条件の設定.....	14
3.6	サンプルセッティング.....	26
3.7	標準試料測定.....	27
3.8	ドリフト補正.....	28
3.9	マトリックス補正、重なり補正.....	30
3.10	未知試料の測定.....	32
3.11	測定の終了.....	33
3.12	データの取り出し.....	34
4	検量線の評価.....	36
4.1	概要.....	36
4.2	各元素の検量線.....	36
4.3	検出下限および定量下限の評価.....	40
4.4	繰り返し測定による再現性の評価（岩石）.....	44
4.5	繰り返し測定による再現性の評価（堆積物等）.....	45
5	おわりに.....	48
	参考文献.....	49
	付録.....	51

Contents

1	Introduction	1
2	Sample preparation.....	2
2.1	Overview	2
2.2	Standard materials	2
2.3	Glass beads preparation.....	4
2.4	Cleaning procedures for platinum crucibles	7
3	Analytical methods.....	8
3.1	Overview.....	8
3.2	Instrumentation.....	9
3.3	Instrument setup	9
3.4	EZ scan mode	12
3.5	Analytical parameters setup.....	14
3.6	Sample setting.....	26
3.7	Standard sample measurement	27
3.8	Drift correction.....	28
3.9	Matrix and spectral overlap correction	30
3.10	Measurement of unknown samples	32
3.11	Finalization procedure.....	33
3.12	Data extraction	34
4	Calibration curve and analytical accuracy.....	36
4.1	Overview.....	36
4.2	Calibration curves.....	36
4.3	Evaluation of detection and quantification limits.....	40
4.4	Analytical uncertainty (Rock samples)	44
4.5	Analytical uncertainty (Sediment and soil samples)	45
5	Conclusion.....	48
	References.....	49
	Appendices.....	51

1 はじめに

日本原子力研究開発機構東濃地科学センターでは、原子力発電に伴い発生する高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する研究開発の一環として、地質環境の長期安定性に関する研究を進めている。日本列島はプレート収束帯に位置し、地殻変動や火成活動が活発であることから、地層処分を安全に進めるためには、自然現象の著しい影響を受けず、地層処分に好ましい地下環境の特性が長期にわたり確保可能かを調査・評価することが求められる。地層環境の長期安定性に関して影響を及ぼす現象として、地震・断層活動、火山・火成活動、隆起・沈降・侵食、気候・海水準変動および深部流体の分布・移行が挙げられ、これらの活動履歴や地層環境への影響の調査が進められている¹⁾。地層処分の観点から重要となる地質環境の特性としては、岩盤とそこに含まれる地下水の物理的・化学的性質などを考慮する必要がある^{2),3)}。このような地質環境の特性を把握する上で岩石試料の全岩化学組成の情報は必要不可欠な基礎データとして用いられる⁴⁾。また、最近では断層破砕帯物質（断層粘土）の化学組成分析からその断層の活動性を評価する研究などにも、全岩化学組成分析が用いられている⁵⁾。

蛍光 X 線分析装置を用いた全岩化学組成分析には、ガラスビード法が一般的に用いられている。ガラスビード法では、粉末試料に四ほう酸リチウムやメタほう酸リチウムまたはその混合物をアルカリ融剤として任意の割合（1：2～1：10 程度）で混合した後、白金るつぼ内で溶融・冷却・ガラス化し、ディスク状に成形したものを用いる。この方法では、粉末試料をアルカリ溶融することで鉱物効果・粒度効果を取り除くことができるため、粉末ペレット法などと比べ、精度の高い分析が可能であり、特にナトリウムやマグネシウムなどの軽元素の分析精度向上が期待される^{6),7),8)}。

当センターにおいては 2014 年 2 月に株式会社リガク製の波長分散型蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus II が導入し、清水ら (2017)⁹⁾によって試料調製法や分析方法が示された。しかし、導入から 10 年経過し、使用者の交代や測定対象元素の変更、適用範囲の拡大などによって分析条件等の見直しが求められている。そこで本稿では、蛍光 X 線分析装置を用いた全岩化学組成分析結果の品質管理の一助となるべく、分析に使用した試料や試料調製方法について（第 2 章）、装置の操作方法と測定の手順について（第 3 章）記述する。さらに第 4 章では検量線の評価と岩石や堆積物試料等の地球化学標準試料を測定し、認証値や ICP-MS 等で得られている既報値と比較することで、分析精度を評価した結果を述べる。

2 試料

2.1 概要

ガラスビード法による定量分析に用いる検量線作成のため、後述する元素濃度が既知の地球化学標準試料を使用した。試料を磁性皿に取り、乾燥機および電気炉内で脱水・強熱を行い吸着水や強熱減量成分を取り除いた後、秤量・混合しビードサンプラー（TK-4100、東京化学株式会社製）にて溶融することでガラスビードを得た。なお、天然試料を扱う際は、試料相互の汚染や収率の低下、分析試料の偏析等が起こらないように粉碎、縮分等の操作を行う必要がある。試料粉碎時の注意点や器具、手順については仙田（2020）¹⁰⁾や二宮（2024）¹¹⁾、JIS Z 8816¹²⁾などを参照されたい。

2.2 標準試料

表 2.2.1 に検量線および分析に使用した標準試料の種類と分類を示す。検量線作成用標準試料として、産業技術総合研究所発行の岩石標準試料（GSJ：JA-1、JA-2、JA-3、JB-1b、JB-2、JB-3、JF-1、JF-2、JG-1、JG-1a、JG-2、JG-3、JGb-1、JR-1、JR-2、JR-3、JCh-1）およびアメリカ地質調査所発行の岩石標準試料（USGS：GSP-2）の計 18 試料を用いた。検量線で使用する標準値として、JA-1、JA-2、JA-3、JB-2、JB-3、JF-1、JF-2、JG-1、JG-1a、JG-2、JG-3、JGb-1、JR-1、JR-2 については Imai et al. (1995)¹³⁾を、JB-1b については Terashima et al. (1998)¹⁴⁾を、JR-3 については Imai et al. (1999)¹⁵⁾を、JCh-1 については Imai et al. (1996)¹⁶⁾を、GSP-2 については Wilson et al. (1998)¹⁷⁾より引用し、式(2.2.1)に従い吸着水を除いた標準値に換算した¹⁸⁾。

$$W_i = V_i \times \frac{H_2O^+ + H_2O^- + \sum V_{mj}}{H_2O^+ + \sum V_{mj}} \quad \dots \text{式 (2.2.1)}$$

W_i ：元素 i の吸着水を除いた標準値 (mass%、mg/kg)

V_i ：元素 i の標準値 (mass%、mg/kg)

$\sum V_{mj}$ ：測定対象元素の標準値の合計 (mass%)

H_2O^+ ：結晶水の標準値 (mass%)

H_2O^- ：吸着水の標準値 (mass%)

測定元素は、主要元素（SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MnO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、P₂O₅）および微量元素（V、Cr、Ni、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、Pb、Th）とし、全 Fe を Fe₂O₃ で表記した。また、検量線の評価として、検量線に使用した岩石試料と併せて、産業技術総合研究所発行の堆積物・土壌試料の定量分析も行った。

表 2.2.1 分析に使用した標準試料

試料名 (検量線用)	試料種類	提供元
JA-1	安山岩	*GSJ
JA-2	安山岩	GSJ
JA-3	安山岩	GSJ
JB-1b	玄武岩	GSJ
JB-2	玄武岩	GSJ
JB-3	玄武岩	GSJ
JF-1	長石	GSJ
JF-2	長石	GSJ
JG-1	花崗閃緑岩	GSJ
JG-1a	花崗閃緑岩	GSJ
JG-2	花崗岩	GSJ
JG-3	花崗閃緑岩	GSJ
JGb-1	はんれい岩	GSJ
JR-1	流紋岩	GSJ
JR-2	流紋岩	GSJ
JR-3	流紋岩	GSJ
JCh-1	チャート	GSJ
GSP-2	花崗閃緑岩	**USGS

試料名 (分析評価用)	試料種類	提供元
JLk-1	湖底堆積物	GSJ
JSd-2	河川堆積物	GSJ
JSd-3	河川堆積物	GSJ
JMS-1	海底質	GSJ
JSO-1	土壌	GSJ

*GSJ : Geological Survey of Japan

**USGS : United States Geological Survey

2.3 ガラスビード作成方法

蛍光 X 線分析用のガラスビードの作成手順を図 2.3.1 に、ガラスビード作成に使用する物品を表 2.3.1 に示す。



図 2.3.1 ガラスビードの作成手順

表 2.3.1 ガラスビード作成時に使用する物品

品名	用途
磁性皿 (50ml)	乾燥および強熱の際の器
薬包紙	試料の量り取りや混合
スパーテル	試料の量り取りや混合
卓上集塵機	粉体試料の暴露防止
イオナイザー	試料や器具の除電
白金るつぼ (Pt95-Au5%)	ガラスビードの作成容器
白金付きトング	高温の白金るつぼの運搬
皮手袋	やけど防止の保護具
レーザー温度計	試料温度測定

(1) 試料の準備

粉末で市販されている地球化学標準試料を使用し、あらかじめ試料に含まれる吸着水および強熱減量成分（結晶水や揮発性元素、有機物等）を下記の手順に従い除去する。図 2.3.2 に試料の乾燥および強熱時に使用した物品を示す。恒量になるまで乾燥した磁性皿に試料を適量入れ、110℃に設定した乾燥機で2時間以上加熱し吸着水を除去し、950℃に設定した電気炉で3時間加熱し強熱減量成分を除去する。加熱前後の磁性皿の重量を小数第 5 位まで電子天秤で量り、式 (2.3.1) で吸着水を、式 (2.3.2) で強熱減量をそれぞれ算出する¹⁹⁾。乾燥および強熱後の試料は長期間放置すると空気中の水分などを吸水し正確な重量が得られないため、乾燥・強熱後はすみやか

に重量を測定する。強熱減量は測定時、Ig (Ignition loss)や LOI (Loss On Ignition)として装置に入力する。ZSX Primus II のオペレーションソフト (ZSX ソフトウェア) では試料情報の入力の際に強熱減量成分を設定することで出力データの補正も可能である。

$$\text{吸着水 } w = \frac{f_w}{b_i} \times 100 \quad \dots \text{式 (2.3.1)}$$

$$\text{強熱減量 } k = \frac{f_k}{b_i - b_w} \times 100 \quad \dots \text{式 (2.3.2)}$$

w : 吸着水 (%)

k : 強熱減量 (%)

f_w : 吸着水の残量 (g)

f_k : 強熱減量の残量 (g)

b_i : 乾燥および強熱前の試料重量 (g)

b_w : 乾燥後の試料重量 (g)



乾燥機



電気炉



強熱後の試料

(STN620DA、ADVANTEC 製) (DD-1500T、伊勢久株式会社製)

図 2.3.2 試料の乾燥・強熱時に使用した装置と試料の外観

融剤は Johnson Matthey 製の Spectroflux 100B (ほう酸リチウム LiBO₂ 80%+四ほう酸リチウム LiB₄O₇ 20%) を用いる。Spectroflux 100B は、吸着水および結晶水を取り除くため 500℃ に設定した電気炉で 5 時間以上加熱したのちに使用する。加熱後はサンプル管瓶に入れ、デシケータ内で保存する。デシケータ内での吸湿性は 1 ヶ月で 0.1%以下と無視できる程度であるが、長期保管では吸湿量が徐々に増加するため、保管期間は半年程度を目安とする。

(2) 秤量

図 2.3.3 に試料秤量の様子を示す。乾燥および強熱済みの試料を、薬包紙に試料 2.000 ± 0.001 g、融剤 4.000 ± 0.002 g を電子天秤でそれぞれ量り取り、小数第 5 位まで記載する。秤量後すぐにガラスビード作成を行わない場合は、薬包紙に包んだ試料および融剤をチャック付きビニール袋に入れ、デシケータ内で保存する。



図 2.3.3 試料秤量の様子

(3) 混合

秤量した試料および融剤を薬包紙に移し、酸化剤（硝酸アンモニウム、富士フィルム和光純薬製試薬）をスパーテルで 2～3 杯程度加えて、薬包紙上で試料がこぼれないように丁寧に混合する。混合の際は作業による粉末の吸引を防ぐため、卓上集塵機を使用する。集塵機の使用が困難である場合は、防塵マスクなどを着用し粉末を吸い込まないように注意する。混合した試料を白金るつぼ（Pt95%-Au5%）に移し、剥離剤（50%ヨウ化リチウム水溶液）をマイクロピペットで 50 μ L 加える（図 2.3.4）。秤量や混合時は、静電気による試料の飛散を防ぐため、粉末試料や器具は必要に応じてイオナイザーを使用し除電しておくが良い。



混合前の試料と融剤



試料を入れた白金るつぼ

図 2.3.4 試料の混合

(4) 溶融

白金るつぼに蓋をかぶせ、ビードサンプラーにて溶融しガラスビードを作成する。図 2.3.5 にビードサンプラーと作成したガラスビードを示す。溶融条件は、初段加熱を 860 $^{\circ}$ C で 120 秒、本加熱溶融を 1050 $^{\circ}$ C で 360 秒、揺動加熱を 1050 $^{\circ}$ C で 240 秒行う。溶融終了後の白金るつぼを移動する際は非常に高温であるため、皮手袋を着用の上で白金付きトングを使用し、やけどには十分注意する。ガラスビードは冷却時に急冷するとガラスビードが破損する恐れがあり、一方で徐冷するとガラス化が良好に行われず、剥離が困難になる場合がある²⁰⁾。良好なガラスビードを得るためには、温度プログラム終了後、耐火レンガなどの上で 30 秒～1 分間程度（ピキッと音が鳴る

まで) 自然冷却し、ビードサンプラーの冷却部で強制冷却することを推奨する。ガラスビード試料内に溶け残りや気泡、亀裂混入時は、ガラスビードを裏返して再度溶融する。ガラスビードがろつぽから剥がれない場合は剥離剤をさらに 1、2 滴加え、再溶融する。ガラスビードを白金ろつぽから取り出す際は、レーザー温度計で 40 度以下になっていることを確認する。



ビードサンプラー (TK-4100、東京化学株式会社製)



作成したガラスビード

図 2.3.5 ガラスビードの作成

(5) 保管

作成したガラスビードは試料名、作成日等を記載し、チャック付きビニール袋に入れ、デシケータ内で保存する。

2.4 白金ろつぽの洗浄

試料の混染防止のため、ガラスビード作成に使用した白金ろつぽは下記の手順に従い使用毎に洗浄を行う。使用済みの白金ろつぽを超純水で超音波洗浄した後、0.5 M 硝酸+0.05 M フッ酸の入ったテフロンジャーに入れ、ホットプレートで加熱する。酸洗浄後は、白金ろつぽを超純水で十分に洗い流し、自然乾燥する。サンプルの種類や白金ろつぽの状態によっては融剤や試料の溶け残りが付着し、剥がれない場合がある。残留物が融剤（ガラス化したもの）の場合は 10%程度に調製したリン酸水溶液中で加熱、岩石試料等の場合は通常の酸洗浄を長めに行うことで取り除くことができる。

また、ガラスビードを繰り返し作成すると白金ろつぽの底面にモザイク模様やシミ、細かい傷が発生する場合がある。これらは酸洗浄での除去が困難なため、コンパウンド等を使用し、バフ研磨 (#1000→#3000→#8000→#15000 の順に研磨) を行った後、上記の手順に従い酸洗浄を行う。ただし、コンパウンドは成分にアルミニウム、ナトリウム、クロムなどを含むため、研磨後は中性洗剤で洗い、取り残しがないように注意する。

3 分析方法

3.1 概要

本章では、波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いたガラスビード法による岩石試料等の定量分析の作業手順を記載する。株式会社リガク製の波長分散型蛍光 X 線分析装置 (ZSX Primus II) の詳細な操作方法については、装置メーカーから提供されている取扱説明書を参照されたい。本センターにて行った定量分析の作業フローを図 3.1.1 に示す。

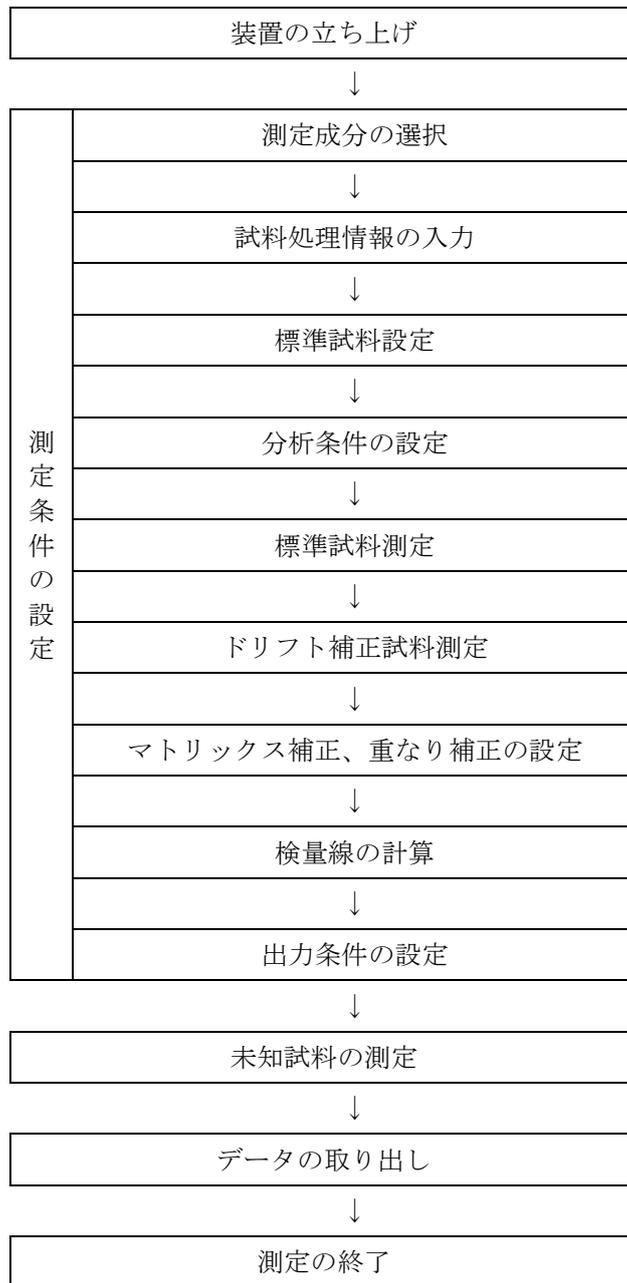


図 3.1.1 定量分析の作業フロー

3.2 装置の概要

本測定で使用する装置は、株式会社リガク製の波長分散型蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus II である。本装置は最大定格出力 60kV-150mA、X 線管は Rh 管球（最大出力 4kW）を用いているが、管球の寿命延命を考慮し、3kW で使用することとした。バックグラウンド低減のための 1 次 X 線フィルタは Ni400、Ni40、Al125、Al25 の計 4 種類、分光結晶は LiF (200)、LiF (220)、Ge、PET、RX25、RX40、RX61、RX75 の計 8 種類が装着されている。また、検出器はシンチレーション計数管 (SC) と比例計数管 (PC) の 2 種類がある。装置の操作と取得データの処理および解析は、本装置に接続した PC 上のオペレーションソフト (ZSX ソフトウェア) により行う。

3.3 装置の立ち上げ

(1) 装置の起動

- ① 本体の電源ブレーカーの起動 (ON) を確認する。
- ② PR ガス (Ar : 90%+CH₄ : 10%) のバルブが開いていることを確認する。
- ③ 装置本体右側にある電源を起動 (ON) にする (図 3.3.1)。

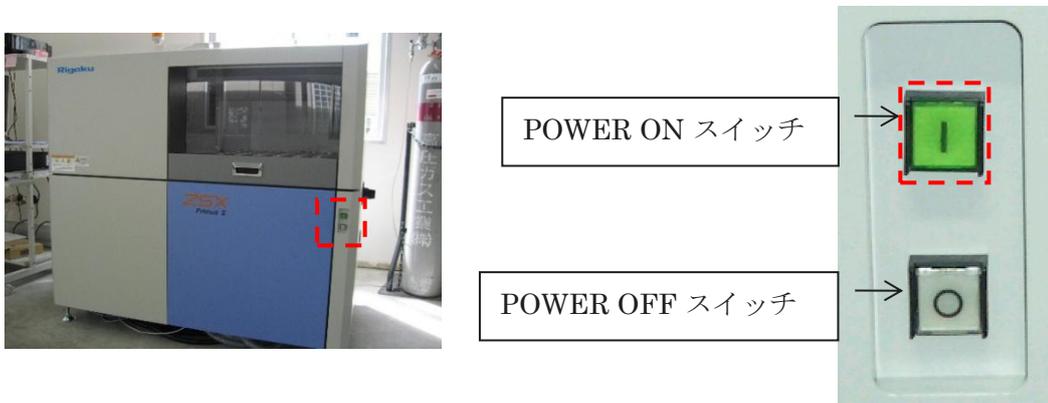


図 3.3.1 XRF 本体の起動

- ④ 制御 PC の電源を起動する。
- ⑤ ZSX アイコン (図 3.3.2) をダブルクリックし ZSX ソフトウェアを起動する。



図 3.3.2 ZSX アイコン

- ⑥ ZSX ソフトウェアが起動すると装置との通信が開始され、自動的に装置の初期化が行われる。
- ⑦ 初期化終了後、[装置状態]のタイトルバーをダブルクリックすると装置状態の詳細が確認できる (図 3.3.3)。



図 3.3.3 装置状態の確認

- ⑧ 装置の立ち上げ時、分光室内は自動で真空引きが開始される。ただし、長時間起動していない場合など、分光室内の雰囲気が大気となっている際は手動で雰囲気を変更する。[起動・遮断]→[管球・雰囲気変更]→[雰囲気を切り替える]にチェックを入れ、[真空]を選択し、[開始]を押す (図 3.3.4)。



図 3.3.4 分光室内の雰囲気の変更

- ⑨ ディスクトップ上の Excel ファイル[★XRF 使用記録簿]に点検項目を記入し、使用基準を満たしていることを確認する (図 3.3.5)。

日時	PRガス		冷却水		空白気		PHA調整		X線源 OFF	使用者	分析内容	備考
	1次圧 (MPa)	流量 (mL/min)	流量 (L/min)	温度 (°C)	ライン等の確認	真空確認	PC分解能 (%)	SC分解能 (%)				
使用基準	<1	<5	<3.5		リークなし	真空	<40%	<60%				
R6.28-8	9.8	6.5	4.25	24.1	○	○(真空OK)	2.8	31.4	41.4	○	測定	粉末ベレット
R6.28	9.8	6.7	4.25	24.1	○	○(真空OK)	2.6	31.6	41.1	○	検量線	
R6.221	9.5	6.5	4.24	24.2	○	○(真空OK)	2.5	31.2	40.9	○	測定	

図 3.3.5 使用点検簿

(2) 測定準備

- ① ツールバーの[起動・遮断]→[装置起動]を選択し、装置を起動する (図 3.3.6)。



図 3.3.6 装置の起動

- ② 図 3.3.7 に[装置起動]タブを、表 3.3.1 に PHA 調整結果の確認項目を示す。未操作の項目にチェックがされていることを確認し (枠内には自動でチェックがつく)、試料位置 H-6 に PHA 調整用の試料を置き[開始]をクリックする。装置を 24 時間以上連続して分析する場合は 1 日 1 回を目安とし、PC、SC 両方の検出器を調整する。また、PR ガスを交換した場合は、流量が安定するまで 30 分程度経過後に PHA 調整を行う。



図 3.3.7 装置の起動および PHA 調整の基準

表 3.3.1 PHA 調整結果の確認項目

	ピーク	分解能
SC	200 ± 20 以内	60%以下
PC	200 ± 20 以内	40%以下

- ③ 装置起動および PHA 調整終了後、測定可能な状態となる。
- ④ PHA調整結果を確認し、[XRF使用記録簿]に記録する。過去のPHA調整結果は、ツールバーの[メンテナンス]→[メンテナンス記録]→[PHA調整記録]から確認でき、最新の調整記録が一番下に表示される（図 3.3.8）。

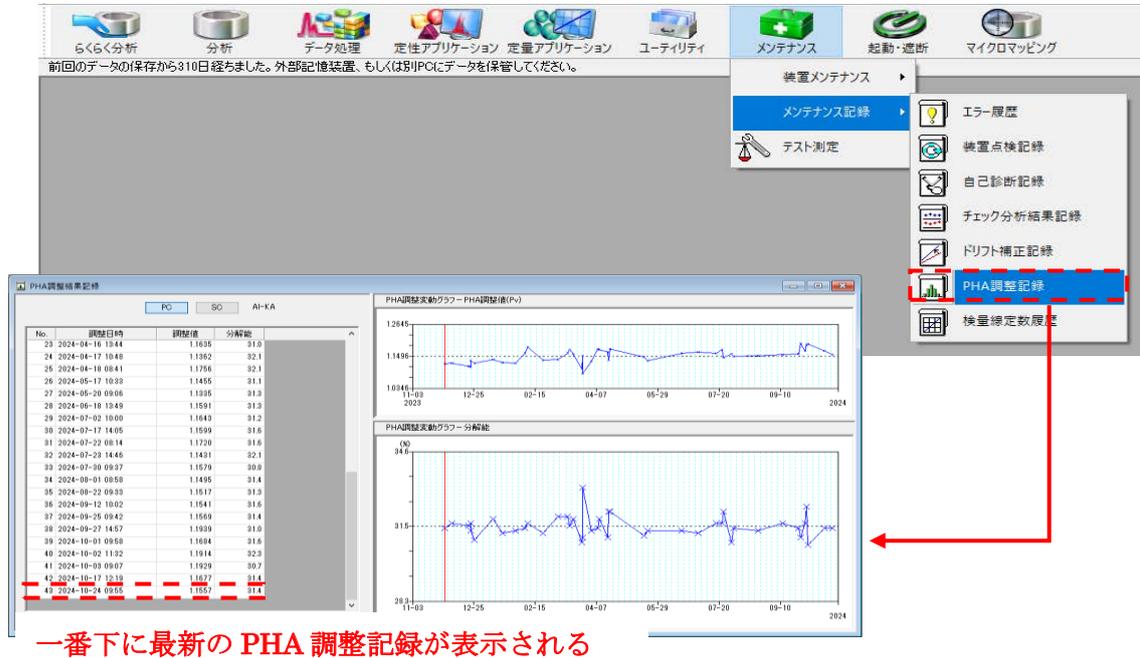


図 3.3.8 PHA 調整記録の確認方法

3.4 EZ スキャン

3.5 節から示す定量分析法では分析結果のスペクトルデータを得られないため、未知試料の分析を行う際は任意で EZ スキャン（アプリケーションを作成せずに行える定性分析）を活用すると良い。詳細に分析したい場合は定性分析アプリケーションなどを適宜使用する。

(1) EZ スキャンの設定

- ① ツールバーの[らくらく分析]または[分析]をクリックし、[EZ スキャン]を選択する。
- ② 図 3.4.1 に EZ スキャンの設定方法を示す。図 3.4.1 および③～⑨に従って、試料タイプ、測定範囲、測定径、測定時間等を選択する。
- ③ 試料タイプで[ガラスビード]を選択する。粉末ペレットを分析する際は[粉末]を選択する。
- ④ 測定範囲で[F~U]を選択する。
- ⑤ 測定径で[30mm]を選択する。粉末ペレットの場合は[20mm]を選択する。
- ⑥ 測定時間で、[長い]、[標準]、[短い]の中から選択する。
- ⑦ スペクトルデータなどの分析結果を保存する場合は、必ずファイル名を入力する。
- ⑧ 試料を装置にセットし、試料位置を選択する。ガラスビード試料のセッティング方法については後述する 3.6 サンプルセッティングを参照されたい。
- ⑨ 必要に応じて、試料名、分析者名等を入力する。

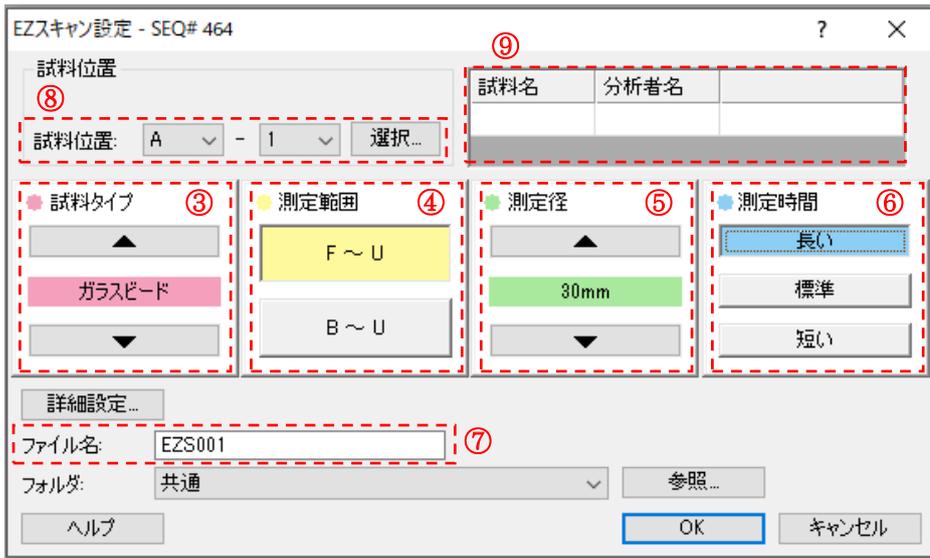


図 3.4.1 EZ スキャンの設定

(2) スペクトルの見方

- ① ツールバーの[データ処理]を選択する。図 3.4.2 および②～③に定性スペクトルの表示手順を示す。
- ② [定性分析結果]→[スペクトル対話]を選択する。
- ③ ファイルを選択し、表示したいスペクトル名にチェックを入れる。表示を押すと、選択したスペクトルが表示される。

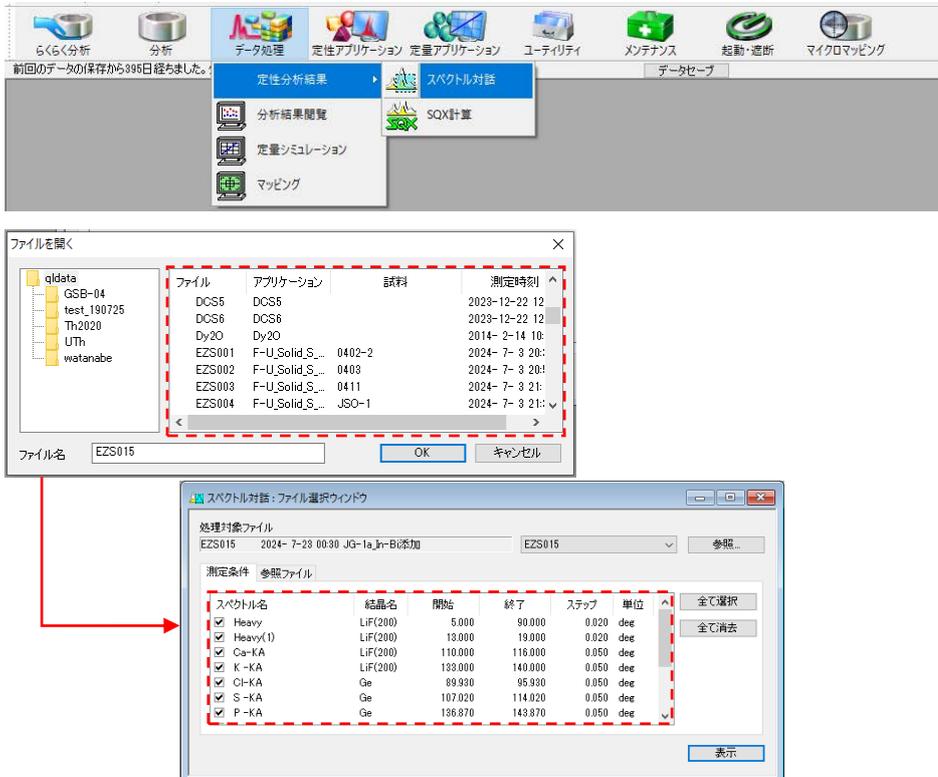


図 3.4.2 定性スペクトルの表示手順

(3) 元素検索、2θ 検索

- ① スペクトルを表示した状態で、[マーカ編集]→[元素検索]または[2θ 検索]をクリックする。図 3.4.3 および②～③に元素検索および 2θ 検索手順を示す。
- ② [元素検索]では、検索したい元素を選択すると、2θ 角度と、スペクトル上に各線種が表示される。スペクトルに元素を追加したい場合は、追加したい線種にチェックを入れ、[追加]をクリックする。
- ③ [2θ 検索]では、検索したい 2θ 角度を入力し、[検索]をクリックすると、入力した 2θ 角度付近の線種が表示される。スペクトルに追加したい場合は線種を選択し、[追加]をクリックする。

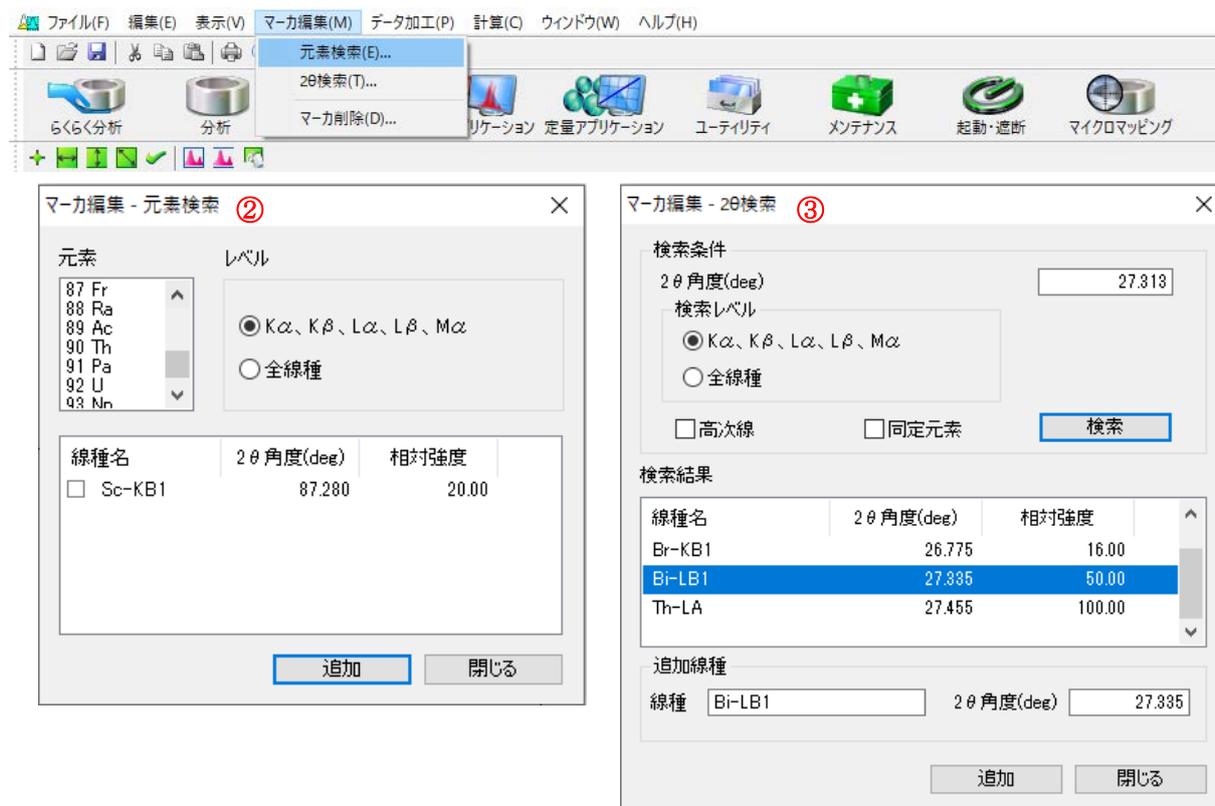


図 3.4.3 元素検索および 2θ 検索画面

3.5 測定条件の設定

(1) アプリケーションファイルの作成

- ① ツールバーの[定量アプリケーション]を選択する (図 3.5.1)。



図 3.5.1 分析モードの選択画面

- ② 既存の検量線を使用して測定を行う場合は、3.6 サンプルセッティングおよび 3.10 未知試料の測定を参照。
- ③ 新規で検量線を作成する場合は、[新しいアプリケーションを作成する]を選択し、既存の検量線の条件等を変更する場合は、[既存のアプリケーションを開く]を選択し、[次へ]をクリックする (図 3.5.2)。以下、新規で定量分析アプリケーションを作成する手順を示す。

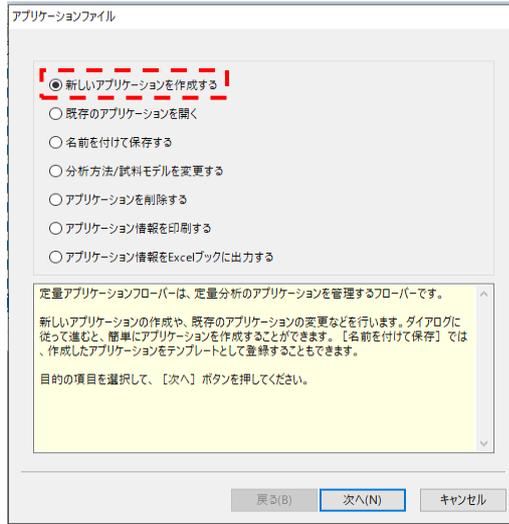


図 3.5.2 アプリケーションファイルの立ち上げ

④ [ガラスビード]→[岩石]を選択し、[次へ]をクリックする (図 3.5.3)。

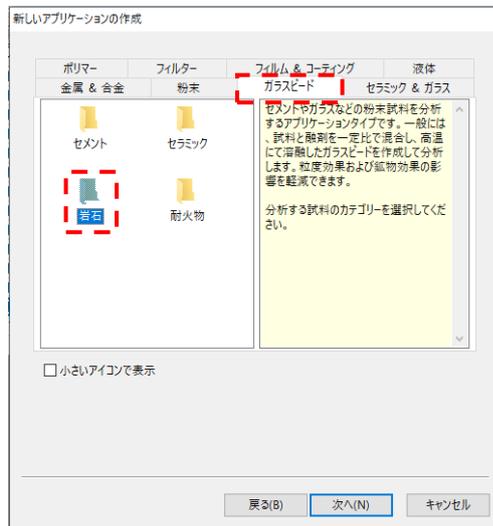


図 3.5.3 分析試料の選択

- ⑤ [テンプレートを使用しない]を選択し、[次へ]をクリックする（図 3.5.4）。

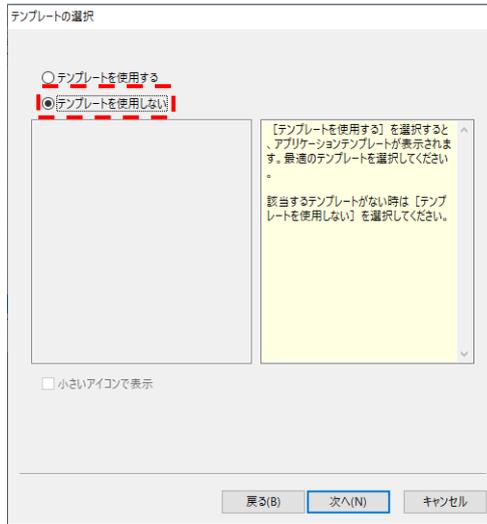


図 3.5.4 テンプレートの選択

- ⑥ アプリケーション名を入力し、分析方法は[検量線法]を選択する。保管するフォルダは[共通]を選択し、[完了]をクリックすると、図 3.5.5 のようにフローバーが表示される。以下、ZSX ソフトウェアの画面左側に表示されるフローバーに従って各項目を設定する。

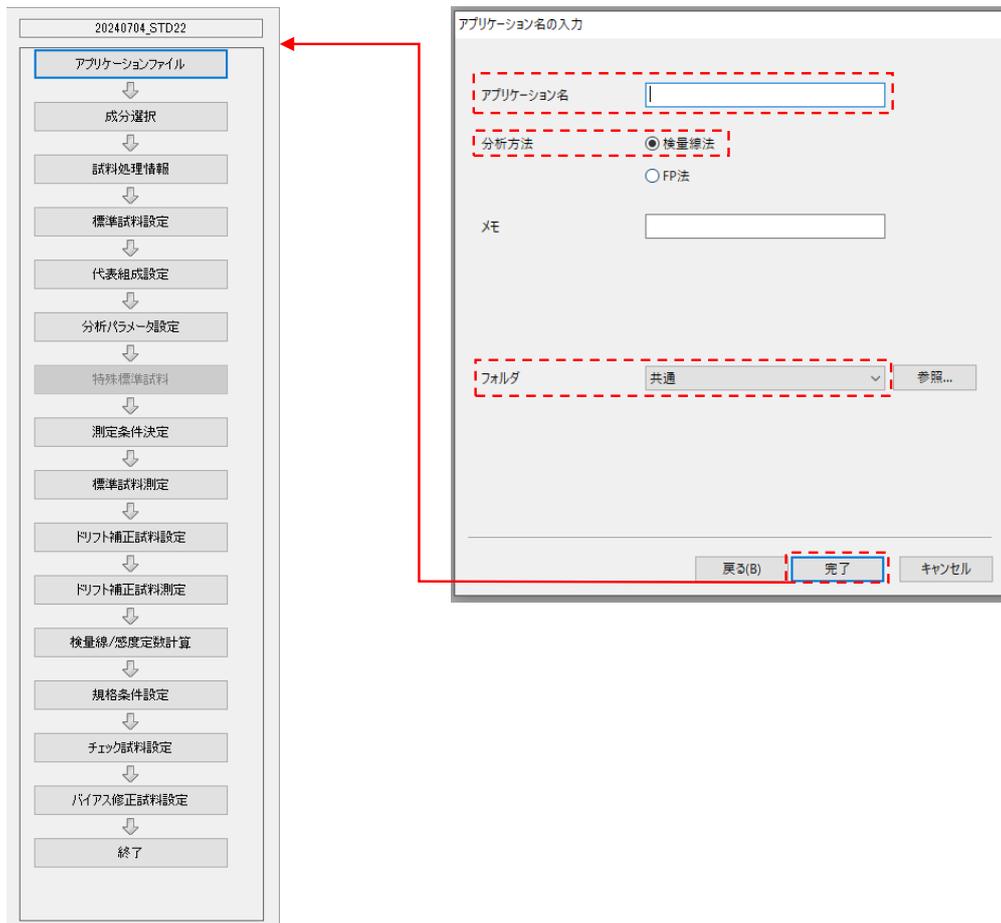


図 3.5.5 定量アプリケーションの作成

(2) 測定成分の選択

- ① フローバーの[成分選択]をクリックする。図 3.5.6 および②～③の手順で測定成分の選択を行う。なお、測定結果はここでの選択順に表示される。
- ② 主要 10 元素は[酸化物]にチェックを入れ、測定成分を選択する。単位「mass%」、分析「測定(検量線法)」を設定する。微量元素のみの測定時も、マトリックス補正に主要元素組成データが必要となるため、主要元素分析も併せて測定を行うと良い。
- ③ 微量元素は[元素]にチェックを入れ、測定成分を選択する。単位「ppm」、分析「測定(検量線法)」を設定する。このとき、単位は「mass%」が自動入力されるため注意する。



図 3.5.6 測定成分の選択

(3) 試料処理情報

- ① フローバーの[試料処理情報]をクリックする。図 3.5.7 および②～⑥の手順で試料処理情報を入力する。
- ② [融剤]で使用した融剤を選択する。各試料の重量は測定の際、個別に設定できるため、ここでは融剤：4g/試料：2g などとおおよその重量を入力する。
- ③ 試料を強熱処理した場合は、[強熱減量]→[試料の強熱減量(LOI)を補正する]にチェックを入れ、強熱減量の扱い[入力]、強熱減量成分[Ig]を選択する。強熱減量成分を含む試料で事前に強熱減量をしていない場合は、強熱減量の扱い[バランス]を選択する。
- ④ [希釈率の変動補正]→[希釈率の変動を補正する]にチェックを入れ、分析時の入力[各重量]を選択する。
- ⑤ 必要に応じて[オプションを表示する>>]よりビード作成時の温度など入力を行う(測定結果には反映されないため任意)。
- ⑥ 装置より出力される測定濃度に強熱減量分を考慮する場合は、[オプションを表示する>>]→[焼成済み試料分析]→[試料焼成前濃度に換算]にチェックを入れる。測定時に強熱減量(LOI)の値を入力することで測定値(濃度)の換算ができる。

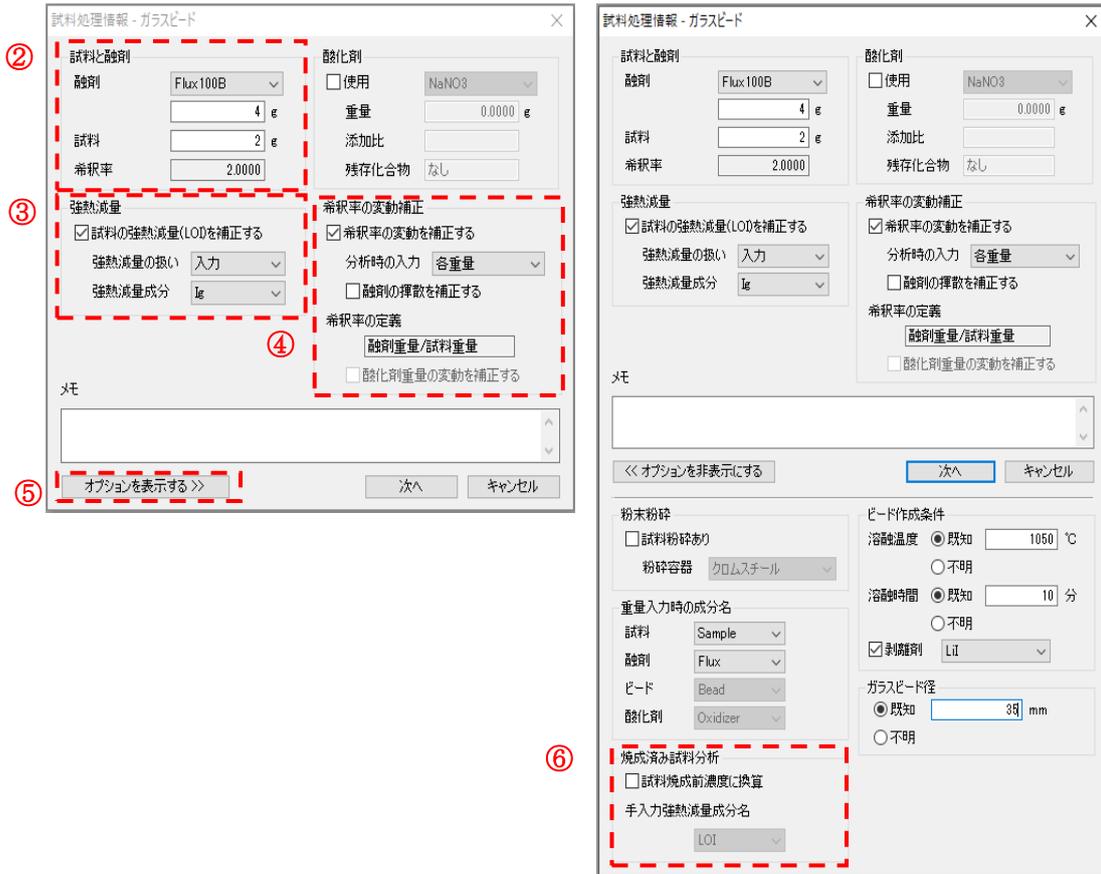


図 3.5.7 試料処理情報の入力

(4) 標準試料設定

- ① フローバーの[標準試料設定]をクリックする。図 3.5.8 および②～③の手順で標準試料の設定を行う。
- ② 表示されたテーブルに標準試料名と標準値を入力する。直接入力以外にも、他アプリケーションや Excel ファイルからコピーして貼り付けをすることも可能である。なお、標準値を参照値として取り扱うには、変更したい数値にカーソルを合わせて右クリックし、[参照値]を選択することで設定できる。この設定によって回帰曲線の結果には影響しないが、標準値との識別ができる。
- ③ テーブル右側に、標準試料のガラスビード作成時の強熱減量 (Ig) および試料 (Sample)、融剤 (Flux) の重量を記入し、[次へ]をクリックする。

名前	Ni	Pb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Pb	Th	U	濃度	検量線法	測定日時
1 JS-1	7.5	182.1	184.1	30.6	111.1	12.4	466.3	25.4	13.2	0.48452	1.99994	1.99986	2024-9-5 15
2 JS-2	(4.4)	3014	17.9	86.6	97.7	14.7	81.1	31.5	31.6	0.35126	2.00022	2.00010	4.00065 2024-9-5 18
3 JS-3	14.3	67.4	379.6	17.3	144.2	5.9	466.8	11.7	8.2	0.89996	1.99992	2.00026	4.00036 2024-9-5 22
4 JR-1	(1.7)	257.5	29.2	45.2	100.1	15.2	50.4	19.3	26.0	1.48618	1.99944	2.00050	3.99988 2024-9-6 01
5 JR-2	(2.0)	303.7	8.1	51.2	96.5	18.7	39.6	21.5	31.5	1.88895	2.00051	1.99982	4.00065 2024-9-6 05
6 JR-3	(1.6)	456.3	10.5	167.2	1504.8	513.7	66.3	33.0	112.6	0.93196	2.00077	1.99954	4.00062 2024-9-6 08
7 JA-1	(35)	12.3	263.8	30.7	88.6	1.9	311.9	6.6	0.4	0.64016	2.00032	1.99970	4.00003 2024-9-6 11
8 JA-2	131.6	73.8	251.0	18.5	117.4	9.6	324.8	19.4	5.1	1.75195	2.00021	1.99959	3.99960 2024-9-6 15
9 JA-3	32.2	26.7	287.3	21.2	110.1	3.4	323.4	7.7	3.2	0.15476	2.00049	1.99960	4.00006 2024-9-6 18
10 JB-1b	149.6	39.5	443.7					6.9		2.09507	1.99976	2.00001	3.99961 2024-9-6 21
11 JB-2	16.6	7.4	178.2	24.9	51.3	(1.6)	222.3	5.4	0.4	-0.39742	1.99957	1.99998	3.99910 2024-9-7 00
12 JB-3	36.2	15.1	403.3	26.9	97.9	2.5	245.2	5.6	1.1	-0.37527	1.99987	1.99999	3.99972 2024-9-7 03
13 JS-1a	6.9	178.2	167.2	32.1	118.1	11.4	470.6	26.4	12.9	0.83946	1.99976	2.00045	4.00042 2024-9-7 06
14 GSP-2	17.0	245.0	240.0	28.0	550.0	27.0	1340.0	42.0	105.0	0.78658	1.99959	2.00043	4.00003 2024-9-7 10
15 JCh-1	8.8	8.6	4.2	1.8	11.5	(1.7)	302.5	2.0	0.7	0.41061	1.99931	2.00034	3.99929 2024-9-7 13
16 JF-1	(14)	266.3	172.2	2.8	38.7	0.7	1752.3	33.4	1.2	0.12863	1.99931	1.99999	3.99861 2024-9-7 17
17 JF-2	(14)	218.4	208.4	2.7	6.7	0.7	298.6	48.8	0.3	0.17631	2.00011	2.00012	4.00047 2024-9-7 20
18 JCb-1	25.4	6.9	327.4	10.4	32.8	3.3	64.4	1.9	0.9	0.49648	1.99917	2.00083	4.00000 2024-9-7 23

図 3.5.8 標準試料の設定

④ 検量線法では代表組成設定は必要ないため、[次へ]をクリックする。

(5) 分析パラメータ設定

① フローバーの[分析パラメータ設定]をクリックする。

② [分析情報]タブをクリックし、成分を選択後[プロパティ]をクリックすると測定線および単位の変更ができる(図 3.5.9)。測定線は、基本的に $^{11}\text{Na} \sim \text{KA}$ 線、 $^{55}\text{Cs} \sim \text{LA}$ 線を選択する(自動選択)。一部、Pb-LA 線には As-KA 線の重なり線があるため、Pb-LB1 線を選択した。強度比は元素や試料、測定条件によって異なるが、おおよそ $\text{KA} : \text{KB1} = 100 : 15$ 、 $\text{LA} : \text{LB1} = 100 : 80$ 程度である²¹⁾。

No.	成分	単位	タイプ	測定線	固定値
1	SiO2	mass%	検量線法	Si-KA	
2	TiO2	mass%	検量線法	Ti-KA	
3	Al2O3	mass%	検量線法	Al-KA	
4	Fe2O3	mass%	検量線法	Fe-KA	
5	MnO	mass%	検量線法	Mn-K	
6	MgO	mass%	検量線法	Mg-K	
7	CaO	mass%	検量線法	Ca-K	
8	Na2O	mass%	検量線法	Na-K	
9	K2O	mass%	検量線法	K-K	
10	P2O5	mass%	検量線法	P-K	
11	V	ppm	検量線法	V-K	
12	Cr	ppm	検量線法	Cr-K	
13	Co	ppm	検量線法	Co-K	
14	Ni	ppm	検量線法	Ni-K	
15	Rb	ppm	検量線法	Rb-K	
16	Sr	ppm	検量線法	Sr-K	
17	Y	ppm	検量線法	Y-K	
18	Zr	ppm	検量線法	Zr-K	
19	Nb	ppm	検量線法	Nb-K	
20	Ba	ppm	検量線法	Ba-LA	
21	Pb	ppm	検量線法	Pb-LB1	
22	Th	ppm	検量線法	Th-LA	
23	U	mass%	入力(放射線量)		
24	Li2B4O7	希釈率	計算(強制)		20000

図 3.5.9 測定線の設定

③ 測定線の選択後、[測定条件]タブをクリックし、図 3.5.10 および④～⑧の手順で測定条件の設定を行う。

- ④ [プロパティ]をクリックすると管電圧および管電流が変更できる。管電圧および管電流の設定は管球寿命を考慮し 3kW（管電圧 50kV、管電流 60mA）とした（最大 4kW までは設定可）。
- ⑤ [プロパティ]より 1次 X線フィルタと分光結晶を設定する。元素によって自動で最適条件が入力されるが、干渉の影響を抑えたい場合や感度を上げたい場合などには 1次 X線フィルタおよび分光結晶を適宜変更する。本センターでの設定を表 3.5.1 に示す。なお、ピーク角および測定時間は標準試料のスペクトルを確認後に設定するため、後述する (6)測定条件決定（予備測定）を参照されたい。
- ⑥ [詳細設定]をクリックすると測定時にサンプルホルダを回転させる[サンプルスピン]、波長の順に測定を行い分析時間の短縮をする[測定順最適化]の有無が選択できる。基本的には両方選択する。
- ⑦ 分析パラメータを設定後、[分析情報]タブ内にある[分析評価]をクリックし、設定内容を確認する。
- ⑧ 問題なければ[OK]→[次へ]をクリックする。

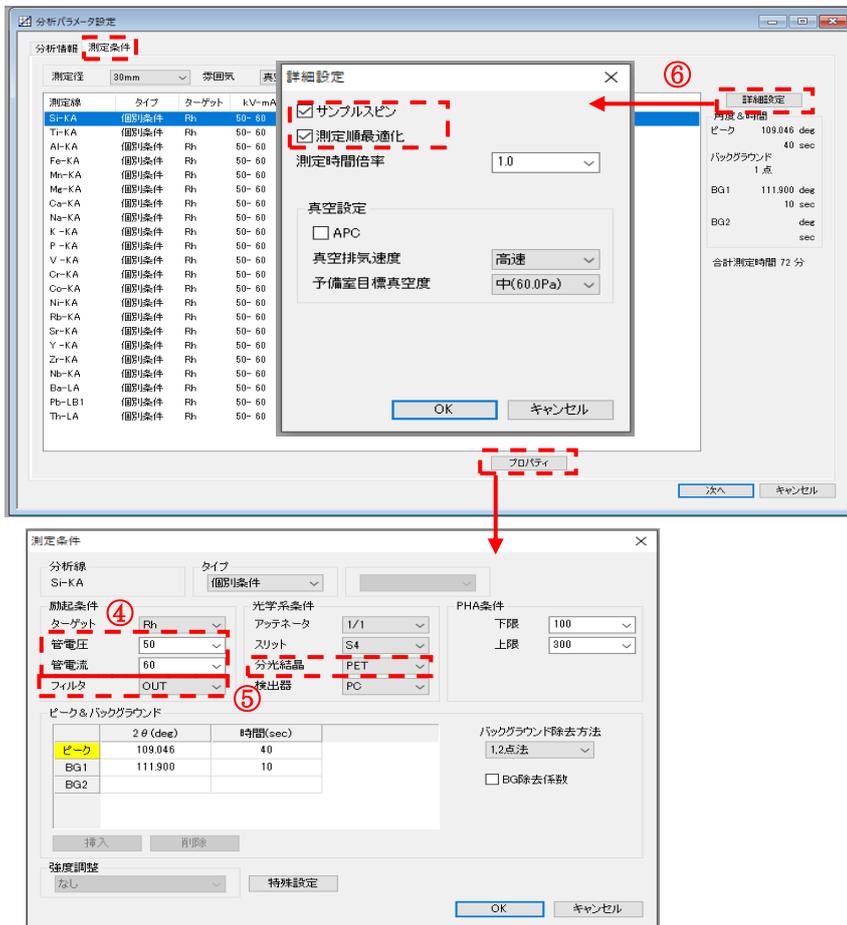


図 3.5.10 測定条件の設定

表 3.5.1 測定条件

測定線	フィルタ	スリット	結晶	検出器
Si-KA	OUT	S4	PET	PC
Ti-KA	OUT	S2	LiF (200)	SC
Al-KA	OUT	S4	PET	PC
Fe-KA	OUT	S2	LiF (200)	SC
Mn-KA	OUT	S2	LiF (200)	SC
Mg-KA	OUT	S4	RX25	PC
Ca-KA	OUT	S4	LiF (200)	PC
Na-KA	OUT	S4	RX25	PC
K-KA	OUT	S4	LiF (200)	PC
P-KA	OUT	S4	Ge	PC
V-KA	Al125	S2	LiF (200)	SC
Cr-KA	Al125	S2	LiF (200)	SC
Ni-KA	Al125	S2	LiF (200)	SC
Rb-KA	Ni40	S2	LiF (200)	SC
Sr-KA	Ni40	S2	LiF (220)	SC
Y-KA	Ni40	S2	LiF (220)	SC
Zr-KA	Ni40	S2	LiF (220)	SC
Nb-KA	Ni40	S2	LiF (220)	SC
Ba-LA	Al125	S2	LiF (200)	SC
Pb-LB1	Ni40	S2	LiF (220)	SC
Th-LA	Ni40	S2	LiF (220)	SC

(6) 測定条件決定（予備測定）

- ① フローバーの[測定条件決定]をクリックする。図 3.5.11 および②～⑤の手順で予備測定の試料測定を行う。
- ② [標準試料検索方法]→[最大値と最小値]を選択し、[検索]をクリックする。
- ③ 表示された標準試料を装置にセットし、標準試料の試料位置を選択する。ガラスビード試料のセッティング方法については後述する 3.6 サンプルセッティングを参照されたい。
- ④ [サンプルスピン]にチェックを入れ、[OK]をクリックする。

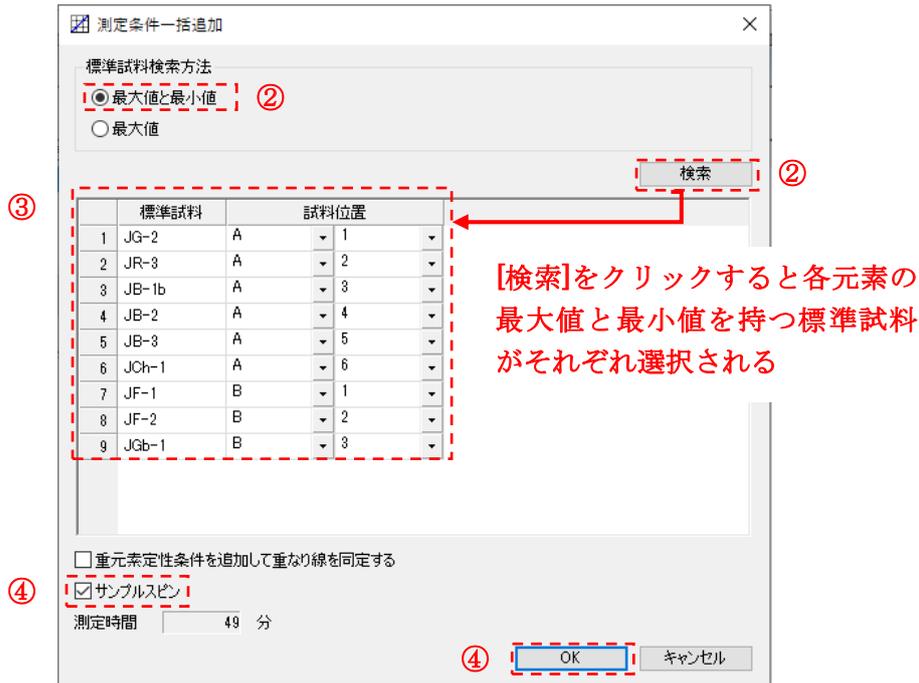


図 3.5.11 予備測定の前準備

⑤ 測定条件に問題がなければ[▶開始]ボタンをクリックし、予備測定を開始する（図 3.5.12）。



図 3.5.12 予備測定の前準備

- ⑥ 予備測定の結果より、スペクトルを見て数え落としをしていないか確認する。数え落としが発生した場合はピークトップが下に凸の形になる。
- ⑦ 予備測定の結果より、測定条件決定の登録を行う。
 - a. 設定したい成分を選択し、[2θ スキャン処理]→[ピーク角設定]をクリックする。[ピーク検索角度を使用]をクリックし、ピーク角が適切に変更されていることを確認し、[OK]をクリックする（図 3.5.13）。

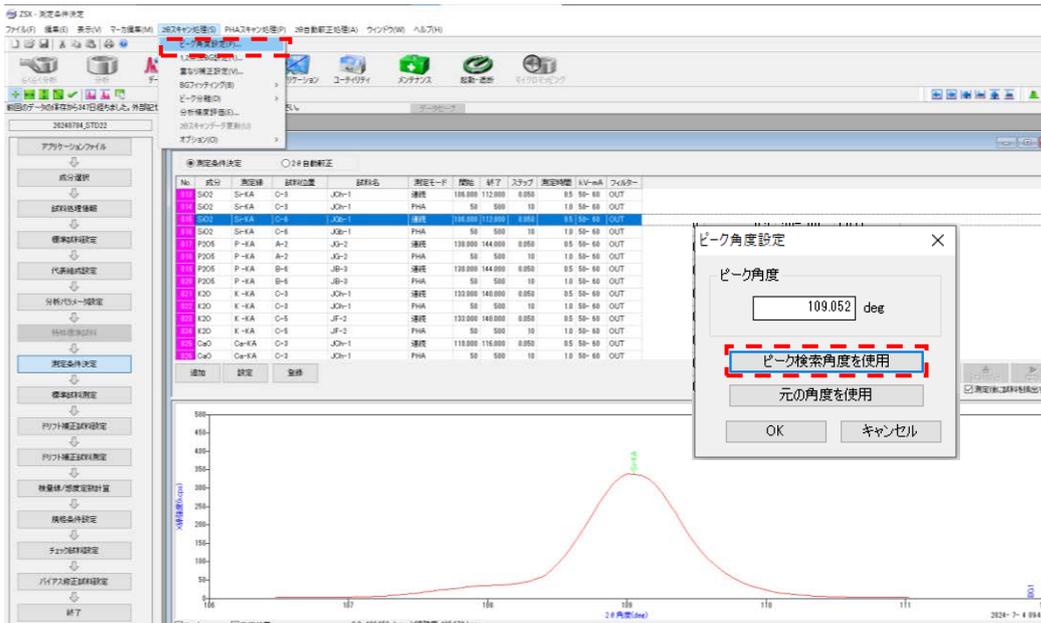


図 3.5.13 ピーク角度の設定

- b. 測定スペクトルより、BG の設定を行う。BG レベルが平衡であれば、1 点（ピークの片側、主に高角度側）、BG レベルの傾きが大きい場合には 2 点（ピークの両側）で設定する。
- c. b.に従ってスペクトル上に BG の位置を 1 点（もしくは 2 点）クリックすると、赤いチェックマークが表示される（図 3.5.14 内の右下）。このとき、Ba-LA 線の低角側には Ti-KA 線、Co-KA 線の低角側には Fe-KB1 線が存在するため、他の測定線を拾わないように注意する。
- d. [2θ スキャン処理]→[1,2 点法 BG 設定]をクリックし、チェックした 2θ 角が BG 角度に設定されていることを確認し、[OK]をクリックする（図 3.5.14）。

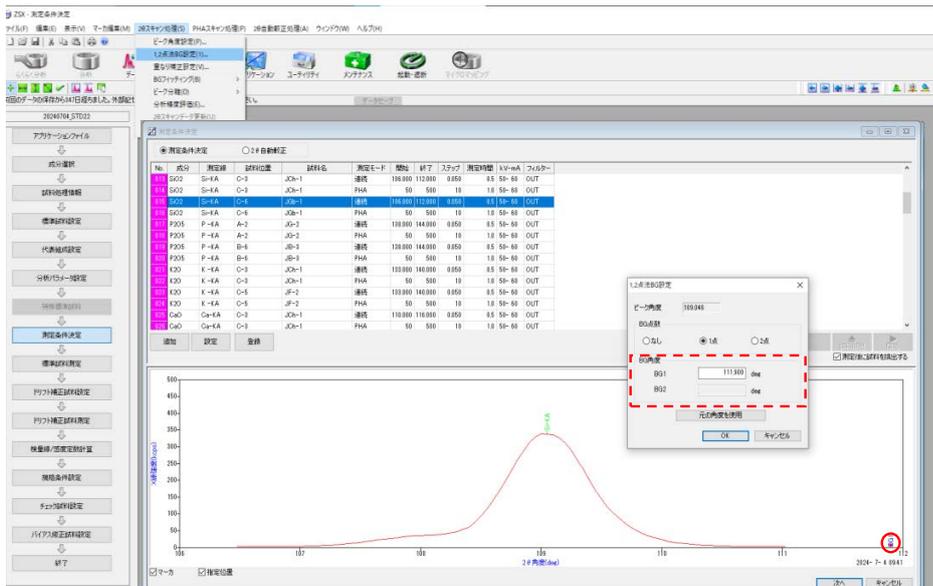


図 3.5.14 バックグラウンド角の設定

なお、測定線が他の成分と重なっている場合は、対象となるピーク区間をドラッグし、[2θ スキャン処理]→[ピーク分離]→[関数分離]より、重なった2θ角の分離を行う(図 3.5.15)。その後、a.から d.の手順でピーク角およびBGの設定を行う。

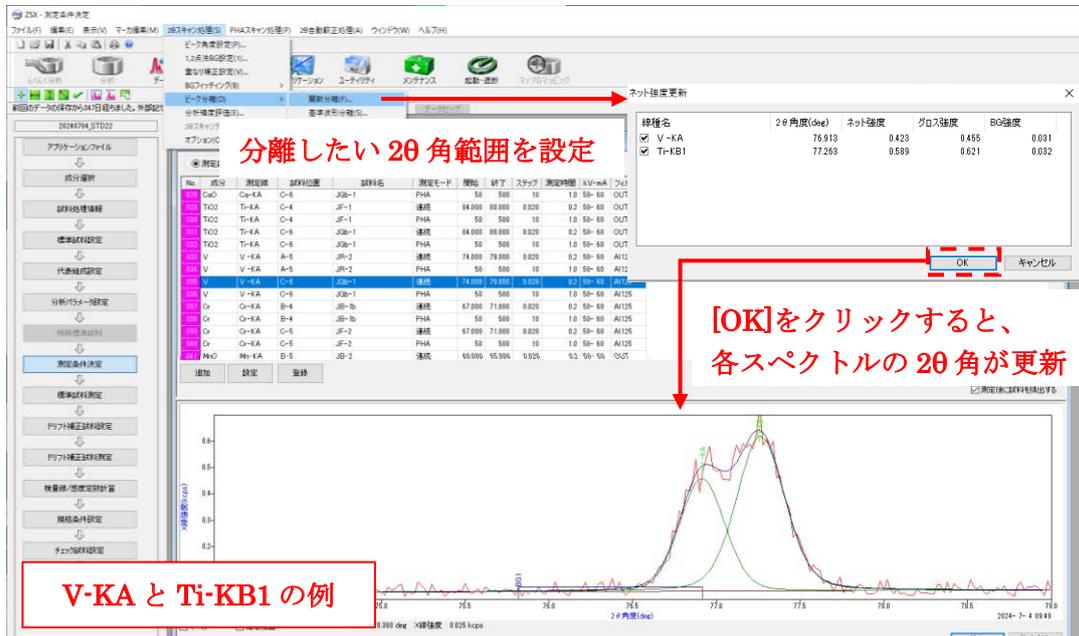


図 3.5.15 ピークの分離

- e. [登録]をクリックし、設定した条件が更新されていることを確認する。
- f. 微量元素測定の際、測定時間を初期値から変更する場合はこのときに変更する。
- g. ピーク角およびBGの設定が完了したら、条件が更新されていることを確認して[OK]をクリックする(図 3.5.16)。続いてPHA条件を設定する。

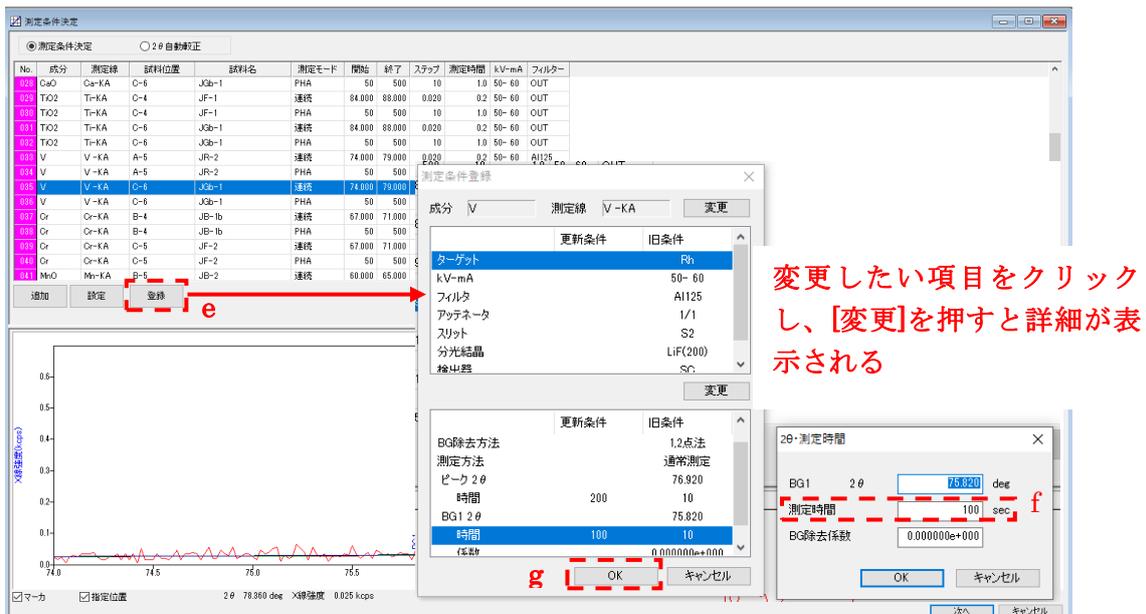


図 3.5.16 測定条件の登録

- ⑧ PHA スキャン条件の登録を行う。
- 設定したい成分の PHA スキャン結果をクリックすると、スペクトルが表示される。
 - 電気ノイズや高次線の影響がないようにピークを挟み PHA 幅を設定する。検出器の分解能の変化によってピーク幅が変化する恐れがあるため、やや広めに設定するのが良い。図 3.5.17 に Si-KA の PHA 波高を示す。測定スペクトルが高強度のとき、図 3.5.17 のように、高エネルギー側に裾を引くようなパイルアップが検出される場合がある。パイルアップは高次線とは異なるため、そのような場合は上限を広めに設定するか、“なし” とする。

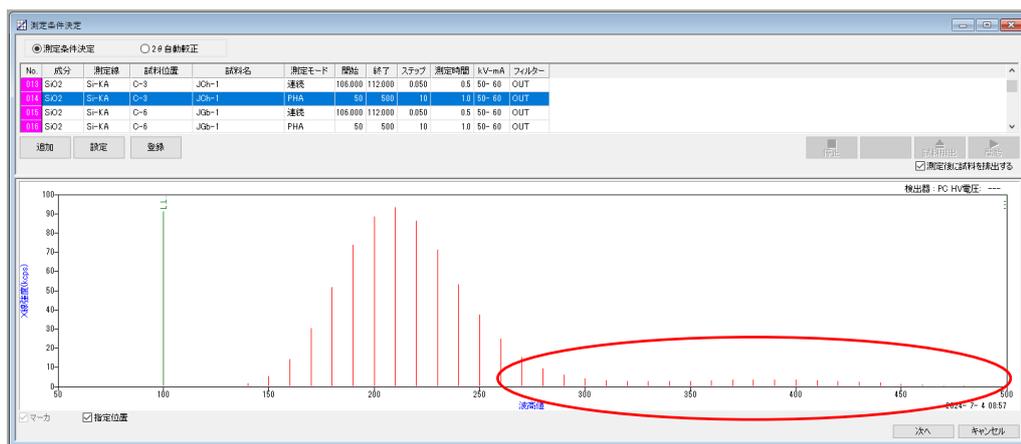


図 3.5.17 Si-KA の PHA 波高

- [PHA スキャン処理]→[PHA 条件設定]より、b.に従って PHA 幅を入力し、[OK]をクリックする (図 3.5.18)。

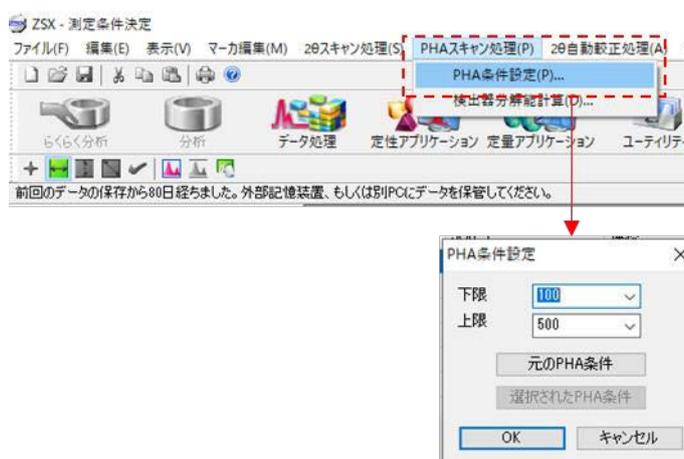


図 3.5.18 PHA 条件の設定

- [登録]をクリックし、条件が更新されていることを確認して[OK]をクリックする。
- ⑨ 全ての成分に対して⑥～⑧の手順で測定条件の設定を行う。設定が完了したら [次へ] をクリックする。
- ⑩ 設定完了後、3.5 測定条件の設定 (5) 分析パラメータ設定より、分析条件が設定した条件に変更されているかを確認する。東濃地科学センターで設定したピーク角および PHA 条件を表 3.5.2 に示す。

表 3.5.2 設定したピーク角および PHA 条件

測定線	PHA	peak/s	BG1/s	BG2/s
Si-KA	100- 500	109.046/40	111.900/10	
Ti-KA	100- 500	86.136/20	84.880/10	
Al-KA	100- 500	144.762/40	148.000/10	
Fe-KA	100- 500	57.508/20	58.940/10	
Mn-KA	100- 500	62.962/20	64.620/10	
Mg-KA	100- 450	38.100/40	40.200/10	
Ca-KA	100- 500	113.108/40	115.900/10	
Na-KA	100- 500	46.292/40	48.400/10	
K-KA	100- 500	136.658/40	139.600/10	
P-KA	150- 300	141.062/40	143.700/10	
V-KA	100- 300	76.920/200	75.820/100	
Cr-KA	100- 300	69.340/200	70.300/100	
Ni-KA	100- 300	48.654/200	47.520/100	49.540/100
Rb-KA	100- 300	26.606/100	25.820/50	27.120/50
Sr-KA	100- 300	35.844/100	34.560/50	36.820/50
Y-KA	100- 300	33.866/100	33.140/50	34.740/50
Zr-KA	100- 300	32.088/100	31.480/50	32.880/50
Nb-KA	100- 300	30.420/200	29.500/100	30.920/100
Ba-LA	100- 300	87.160/200	88.180/100	
Pb-LB1	100- 300	40.384/200	39.460/100	40.840/100
Th-LA	100- 300	39.230/200	38.700/100	39.920/100

3.6 サンプルセッティング

① 試料ホルダーの蓋を緩め、試料を置き蓋を締める (図 3.6.1)。



試料ホルダー 試料ホルダー本体(左)と蓋(右) ビードを設置 試料ホルダーに蓋設置

図 3.6.1 試料ホルダーとサンプルのセット方法

- ② 専用器具（図 3.6.2）に試料ホルダーを通して、試料ホルダーの高さを確認する。

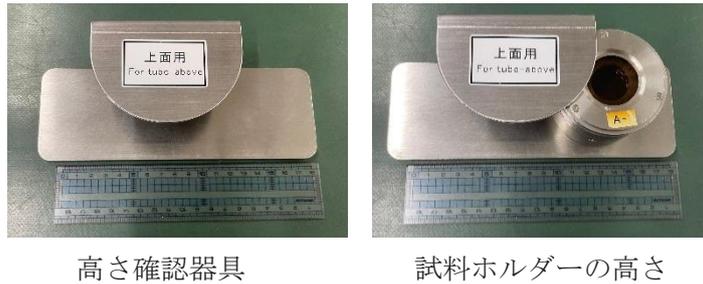


図 3.6.2 試料ホルダーの高さ確認

- ③ 装置内の丸い溝へ、試料ホルダーを設置する（図 3.6.3）。試料室内へ試料ホルダー導入中に試料扉を開けると測定が停止するため注意する。

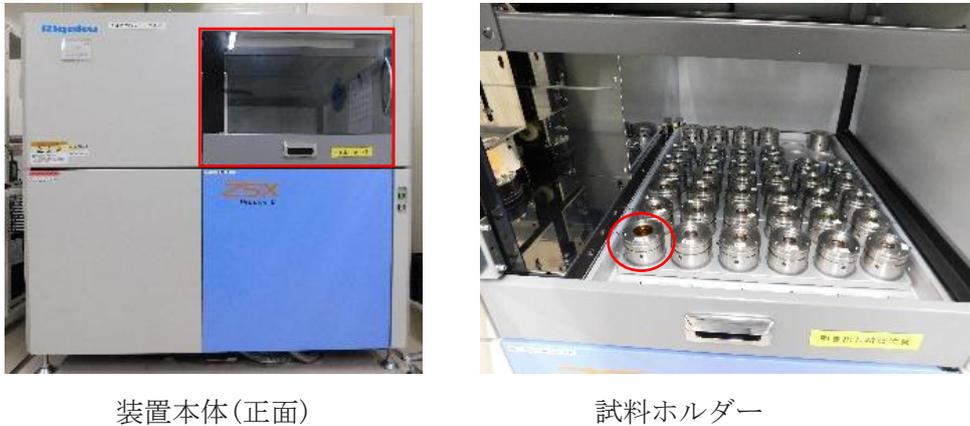


図 3.6.3 試料ホルダーを本体にセット

3.7 標準試料測定

- ① フローバーの[標準試料測定]をクリックする。図 3.7.1 および②～⑥の手順で検量線に使用する標準試料の測定を行う。
- ② [全て選択]を選択し、全ての標準試料に✓を入れる。
- ③ 先頭の試料位置を選択する。通常は“A-1”から標準試料をセットしておく。
- ④ 任意で“試料名”“分析者名”を入力する。
- ⑤ リポート回数を 3 と選択し [OK]をクリックすると、標準試料測定タブに選択した標準試料が入力される。
- ⑥ 各標準試料が設定した試料位置に配置されていることを確認してから[▶分析]をクリックし、標準試料の測定を開始する。

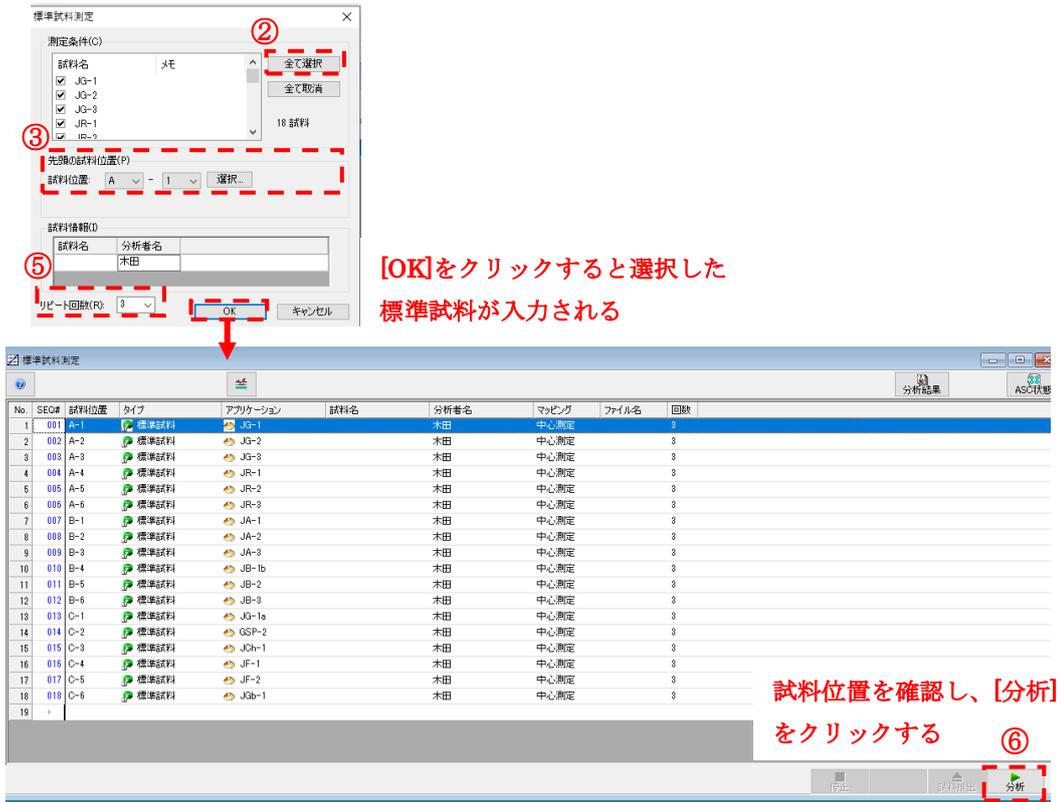


図 3.7.1 標準試料の測定

3.8 ドリフト補正

- ① 標準試料の測定が終了後、フローバーの[ドリフト補正試料設定]をクリックする。ドリフト補正試料設定ウィンドウの、[標準試料テーブルから設定]をクリックすると、標準試料テーブルが表示される (図 3.8.1)。



図 3.8.1 ドリフト補正試料の設定

- ② 図 3.8.1 に表示されたテーブルから、ドリフト補正に使用する標準試料を選択する。[自動選択]をクリックすると、図 3.8.2 が表示され、設定した選択方法で標準試料の中からドリフト補正試料を自動で選択することができる。個別に設定する場合は、α 法では検量線範

囲の 50~100%程度の X線強度を有する試料（High のみ設定）、 $\alpha\beta$ 法では検量範囲の 0~25%および 75~100%程度の強度を有する安定な試料（Low および High を設定）を選択すると良い。ドリフト補正試料の設定が完了したら[OK]をクリックする。

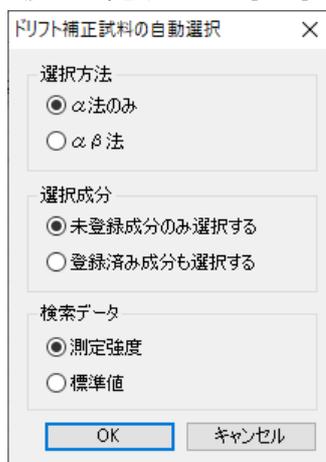


図 3.8.2 ドリフト補正試料の自動選択

- ③ 成分を選択し[プロパティ]をクリックし、標準試料名および基準強度が反映されていることを確認する。なお、標準試料名は“JG-1”などと設定されるが、他のアプリケーションにある同一名試料も同時にドラフト補正されてしまうため、設定アプリケーションのみをドリフト補正したい場合は日付などを入れ（図 3.8.3）、他のアプリケーションで設定されているドリフト補正試料と区別をつける。設定が完了したら[次へ]をクリックする。

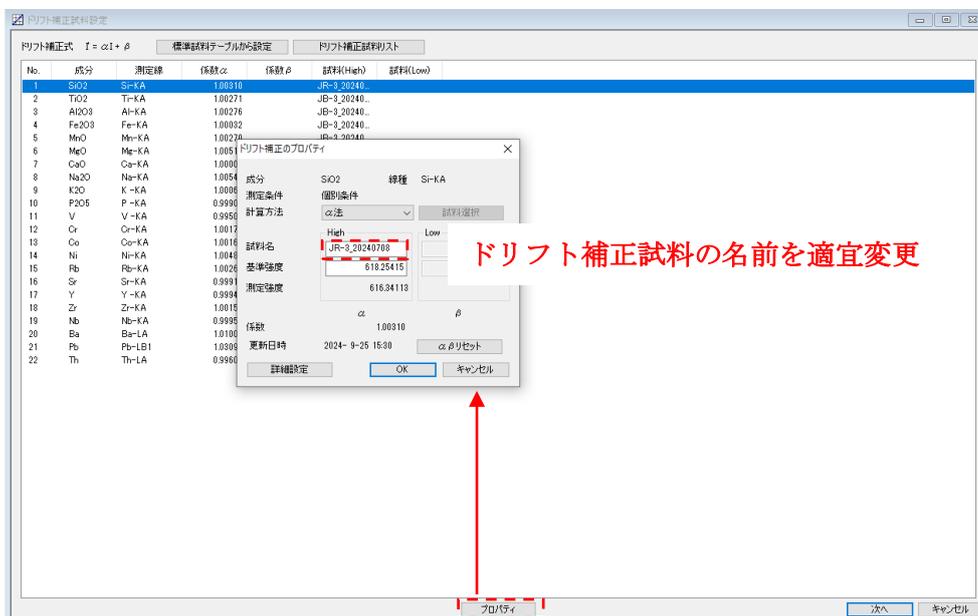


図 3.8.3 ドリフト補正試料の名前変更

- ④ ドリフト補正試料の測定を行う。
- [全て選択]をクリックし、測定する試料に✓を入れる。
 - 先頭の試料位置を選択する。連続して配置しない場合は次の画面（測定画面）で試料位置を配置した場所に設定し直す。
 - 任意で試料名、分析者名を入力する。

- d. リポート回数を選択し、[OK]をクリックする。
- e. [▶分析]をクリックし、分析をスタートする。
- f. 分析値に異常が見られた場合は a.から e.の手順で適宜ドリフト補正測定を行う。

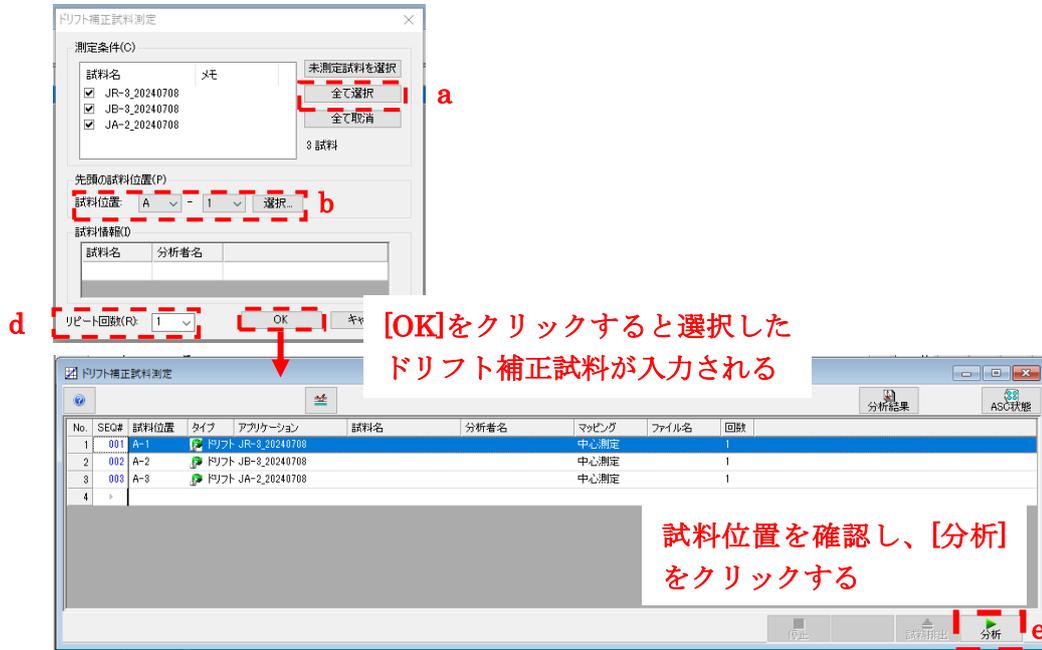


図 3.8.4 ドラフト補正試料の測定

3.9 マトリックス補正、重なり補正

- ① 設定したい成分をクリックし、“検量線法” “1 次式 (直線)” が選択されていることを確認し[補正設定]をクリックする (図 3.9.1)。



図 3.9.1 マトリックス補正の設定

- ② [理論マトリックス補正定数計算]をクリックする。共存元素補正方法 (非補正成分) は [ベース成分 (de Jongh モデル)] を選択し、ベース成分として [I_g] を選択し、[OK] をクリックする (図 3.9.2)。

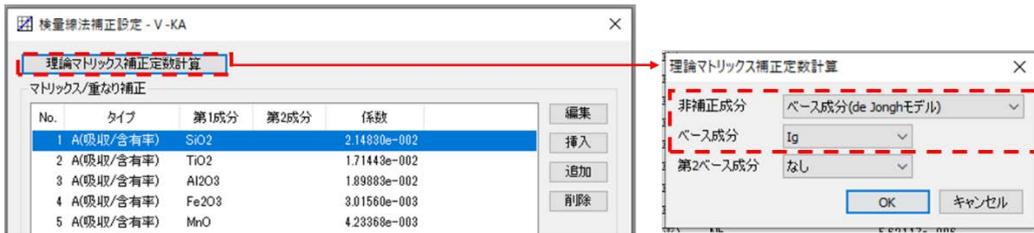


図 3.9.2 マトリックス補正モデルの選択

- ③ 重なり補正が必要であれば[追加]をクリックし補正方法[重なり]を選択する [重なり補正候補表示]をクリックすると、測定元素に対して重なり元素がある場合は表示される。重なり補正元素を選択し、[OK]を押すと重なり補正係数が追加される (図 3.9.3)。

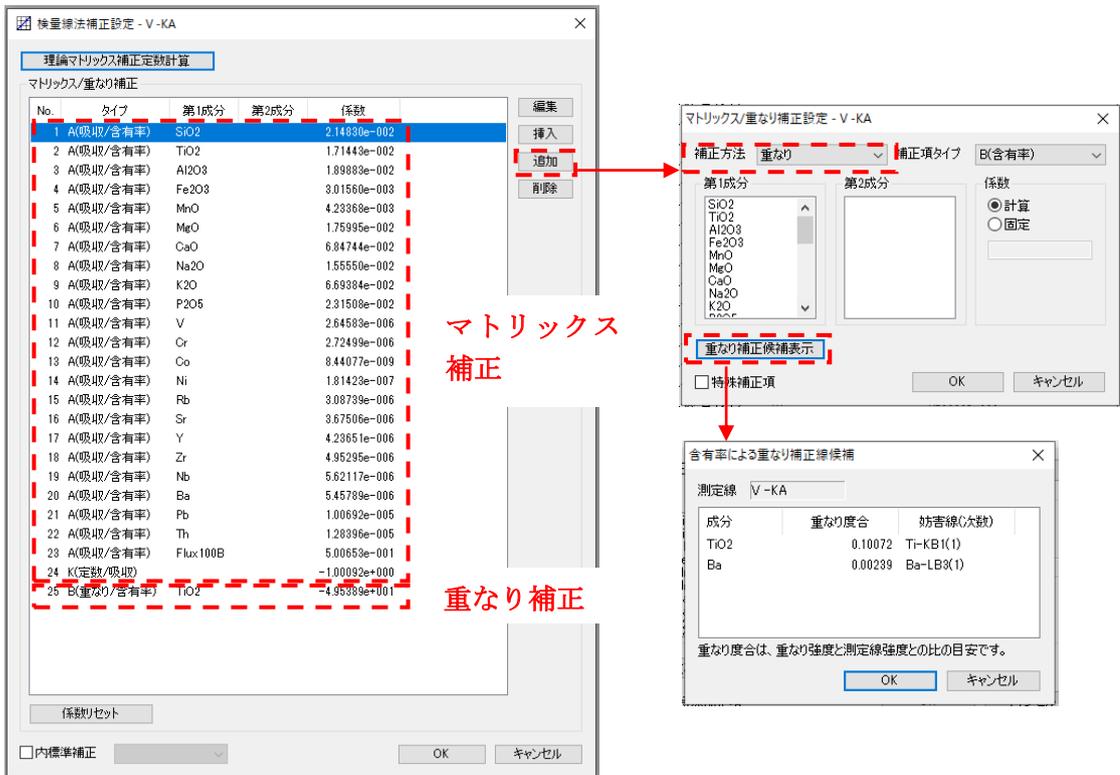


図 3.9.3 重なり補正の追加

- ④ ②共存元素補正および③重なり補正設定が完了し、[計算]をクリックすると回帰計算結果グラフが表示される (図 3.9.4)。

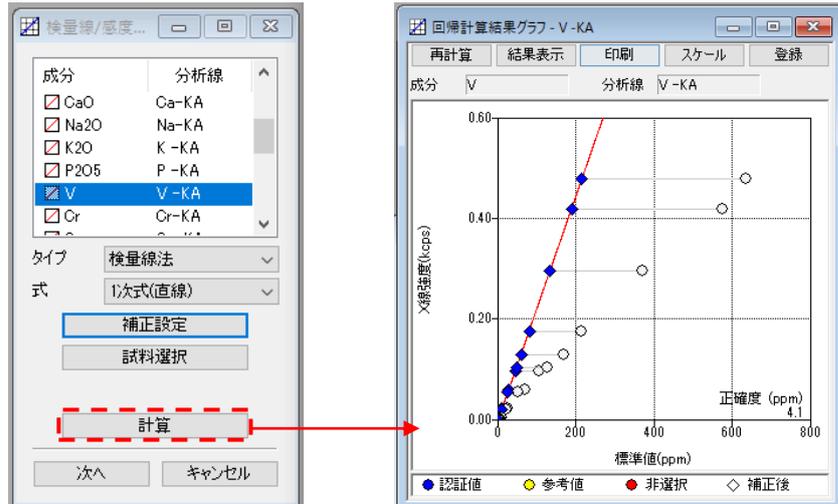


図 3.9.4 回帰計算結果グラフの表示

- ⑤ 直線から外れている点があれば、その点をクリックするとプロットが赤く反転し非選択となる。図 3.9.4 の[再計算]をクリックすると回帰曲線が再計算される。再計算した後、[登録]をクリックして非選択を確定し、グラフを閉じる。なお、標準試料設定の際に参照値を設定した場合、参照値は黄色いプロットで表示される。回帰曲線の計算には参照値として登録した標準試料も含まれるため、参照値の取り扱いには注意する必要がある。
- ⑥ 検量線の登録が済んだ元素は図 3.9.4 のように左側に☑が表示される。全ての元素について同様の操作を行い、終了後[次へ]をクリックする。
- ⑦ [規格条件設定]、[チェック試料設定]、[バイアス修正試料設定]は検量線の作成には必要ないため、[次へ]をクリックし、[終了]をクリックすると定量分析の設定が完了する。

3.10 未知試料の測定

- ① ツールバーの[分析]をクリックし、図 3.10.1 および②～⑨の手順で未知試料の測定を行う。
- ② [分析試料設定]画面の[試料 ID]または図 3.10.1 の枠内をダブルクリックする。
- ③ [定量分析]をクリックし、使用したい検量線を選択する。
- ④ 試料位置を選択する。[選択]タブより、試料位置をクリックで選択することができる。
- ⑤ [手入力データ設定]をクリックし、強熱減量試料および融剤の重量を入力する。なお、試料処理情報設定の際、[焼成済み試料分析]→[試料焼成前濃度に換算]にチェックを入れた場合は[手入力データ]タブが (b) のように表示され、強熱減量[LOI]も併せて入力する。
- ⑥ 任意で[試料名]および[分析者名]を入力する。
- ⑦ 分析したい試料が複数ある場合は同様の操作を行う。続けて分析試料を設定する場合、試料位置は順番に入力されるが、試料名や重量等は前の情報が残っているため注意する。
- ⑧ 同じ試料を繰り返し分析したい場合は、コピー・ペーストで設定した情報がそのまま入力される。なお、レポート測定では一回ずつの測定結果やばらつきは出力されないため、繰り返し測定でばらつきを評価したい場合は個別に一回ずつ試料を測定する。
- ⑨ 分析したい試料の入力が終わったら、打ち間違い等がないことを確認してから[OK]をクリックし、[分析試料設定]画面の[▶分析]をクリックする。

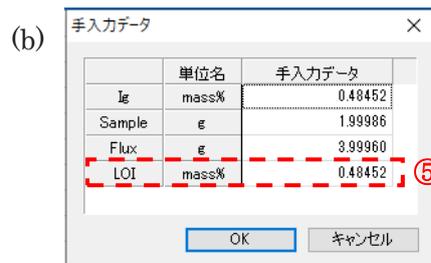
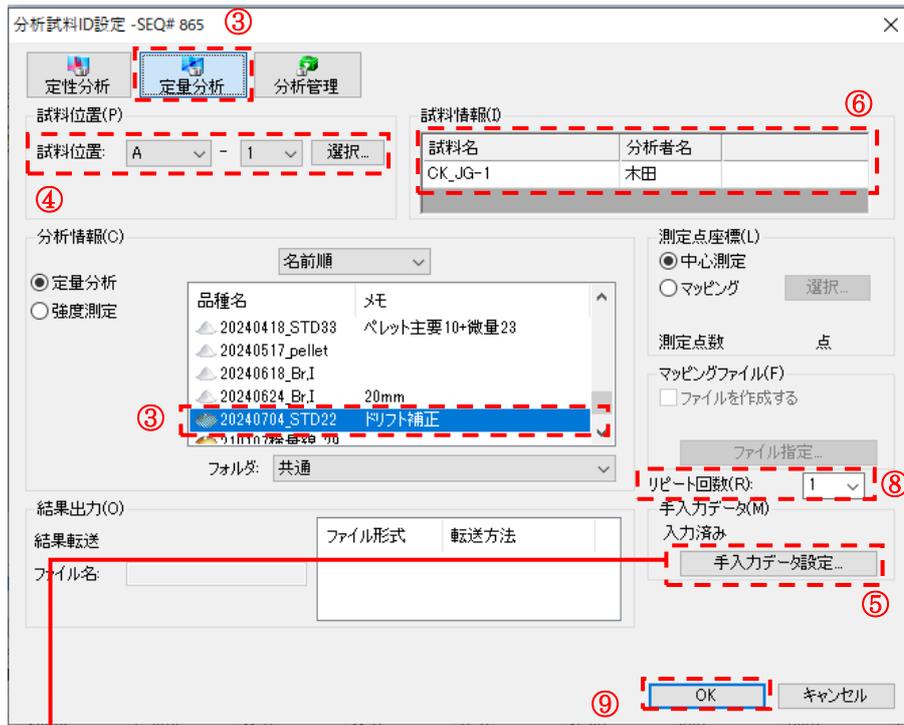
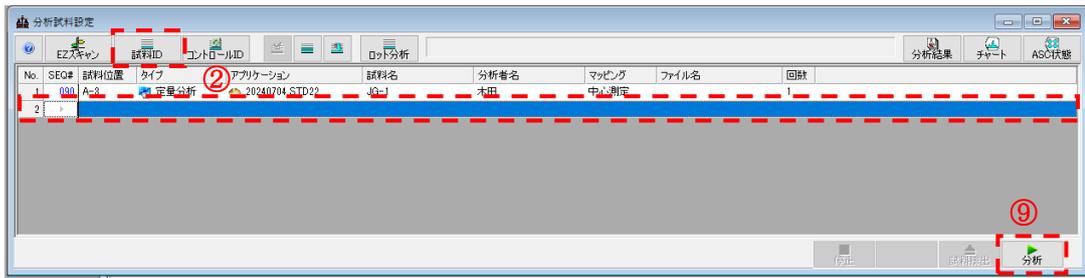


図 3.10.1 未知試料の測定

3.11 測定の終了

- ① ツールバーの[起動・遮断]→[装置遮断]をクリックし、[自動パワーオフ]にチェックを入れ、[X線装置 OFF]を選択し、[開始]をクリックすると装置遮断動作が始まる (図 3.11.1)。

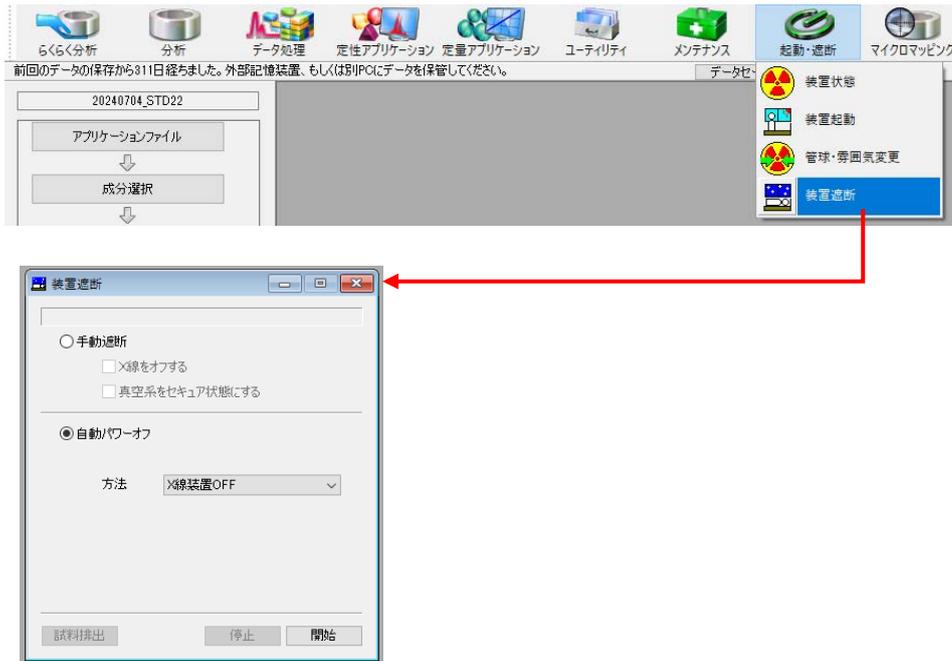


図 3.11.1 装置の遮断

- ② 未知試料測定後にコントロール ID[自動パワーオフ]を設定することで、測定終了後に自動で装置遮断を行うこともできる (図 3.11.2)。

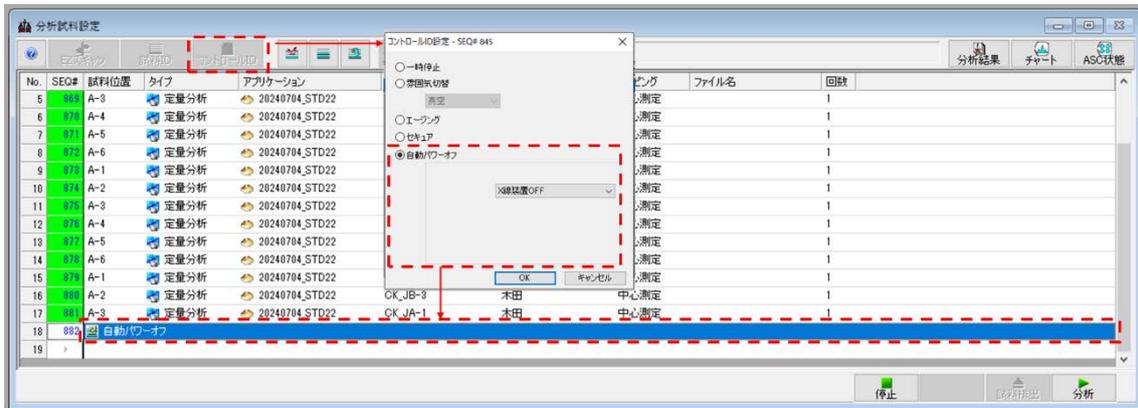


図 3.11.2 自動パワーオフ

- ③ しばらくすると装置が停止するので、ZSX アプリを終了し、PC をシャットダウンする。
 ④ 本体ブレーカーは切らず、そのままにしておくこと。

3.12 データの取り出し

- ① [分析結果]画面より、出力したいデータをクリックすると測定結果が表示される。右下の [分析結果] をクリックすると濃度が、[X 線強度] をクリックすると強度が表示される (図 3.12.1)。

The screenshot shows a software window titled "分析結果" (Analysis Results). The main table lists analysis results with columns: No., SEQ#, 試料位置 (Sample Position), タイプ (Type), アプリケーション (Application), 試料名 (Sample Name), 分析者名 (Analyst Name), マッピング (Mapping), ファイル名 (File Name), 回数 (Count), and 分析日時 (Analysis Date). The row for No. 7888, SEQ# 038, is highlighted in blue. Below this table, a detailed view for the selected application "20240704_STD22" is shown, including the analysis type "中心測定" (Center Measurement) and a table of components and their values.

成分	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	V	Cr	Co
単位	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	ppm	ppm	ppm
分析値	72.973	0.243	14.312	2.003	0.060	0.696	2.139	3.417	4.040	0.083	23.73	16.72	

図 3.12.1 測定データの表示

- ② **Ctrl** キーを押しながらデータを選択し、右クリック→[複数データを表示]をクリックすると、複数データが表示され、選択したデータの平均値や標準偏差、変動係数などが表示される。
- ③ 表示したデータはコピー・ペーストで **Excel** などに貼り付けて保存する。

4 検量線の評価

4.1 概要

本章では、ガラスビード法による定量分析を実施するため、標準試料を用いた各元素の検量線を作成し、測定値の不確かさを評価した。試料調製および装置の操作方法、測定条件は第2章、第3章で示した内容に従った。主要元素は SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 の10元素、微量元素は V、Cr、Ni、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、Pb、Th の11元素、計21元素の検量線を作成し、検出下限と定量下限を求めた。また、産業技術総合研究所発行の地球化学標準試料を繰り返し測定し、不確かさの評価を行った。なお、分析値および濃度等の表記については有効数字3桁とした。ただし、小数点以下は3桁までとした。

4.2 各元素の検量線

第2章表2.2.1で示した18種類の地球化学標準試料を用いて主要元素および微量元素の検量線を作成した。各元素の測定条件は第3章に示す通りで、一試料あたりの測定時間は72分とした。図4.2.1に各元素の検量線を示す。横軸に標準試料の各元素の標準値を、縦軸にXRFで測定したX線強度(kcps)をそれぞれ示す。検量線の相関係数(r^2)は精度確認のため4桁まで表記した。また、グラフ中の検量線正確度は、標準値とX線分析値との誤差を示し、式(4.2.1)により求められる。これらは試料に起因する誤差も含んだ検量線からのずれの自乗平均として、ZSXソフトウェアで計算された値であり、値が小さいほど検量線が良好でかつ定量値の信頼性が高いと判断できる²²⁾。なお、グラフ内に示している推定基準値とは、検量線法でマトリックス補正を用いた時の、マトリックスの影響を除いた標準試料の見かけの含有率のことである。

$$\text{検量線正確度 } \sigma_d = \sqrt{\frac{\sum(C_i - W_i)^2}{n - m}} \quad \dots \text{式 (4.2.1)}$$

C_i : 各試料の標準値

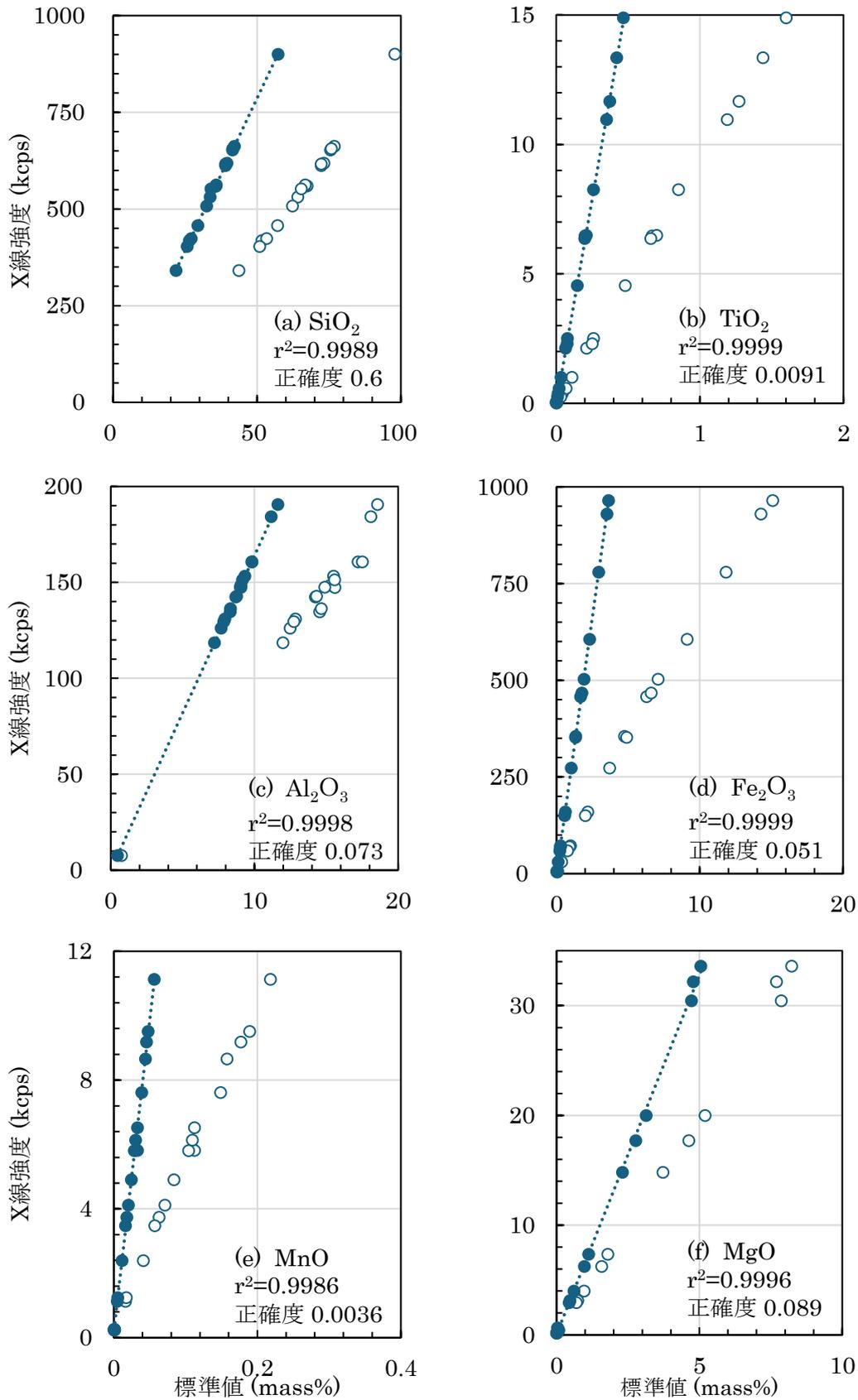
W_i : 各試料の分析値

n : サンプル個数

m : 1次式は $m=2$ 、二次式は $m=3$

(今回は1次式なので $m=2$)

結果として、主要元素の検量線相関係数は0.9986~0.9999、正確度は0.036~0.6であり、いずれの元素も de Jongh モデルを用いて補正を行うことで相関の高い検量線を作成できた。微量元素は0.9970~0.9999、正確度は0.93~20を示し、概ね良好な検量線が作成できた。Baの正確度が20と、他の元素と比べて高い値を示した。Baの測定線であるBa-LAは、管球に使用しているRhの特性X線からエネルギー差があり、励起効率が他元素と比べて悪く、X線強度が低いためと考えられる。いずれの元素も低濃度から高濃度までの広い範囲で検量線を作成しているため、実際の測定濃度範囲に応じて検量線範囲を適宜変更すると良い。



○ 計算値 ● 基準検量線
 図 4.2.1 各元素の検量線

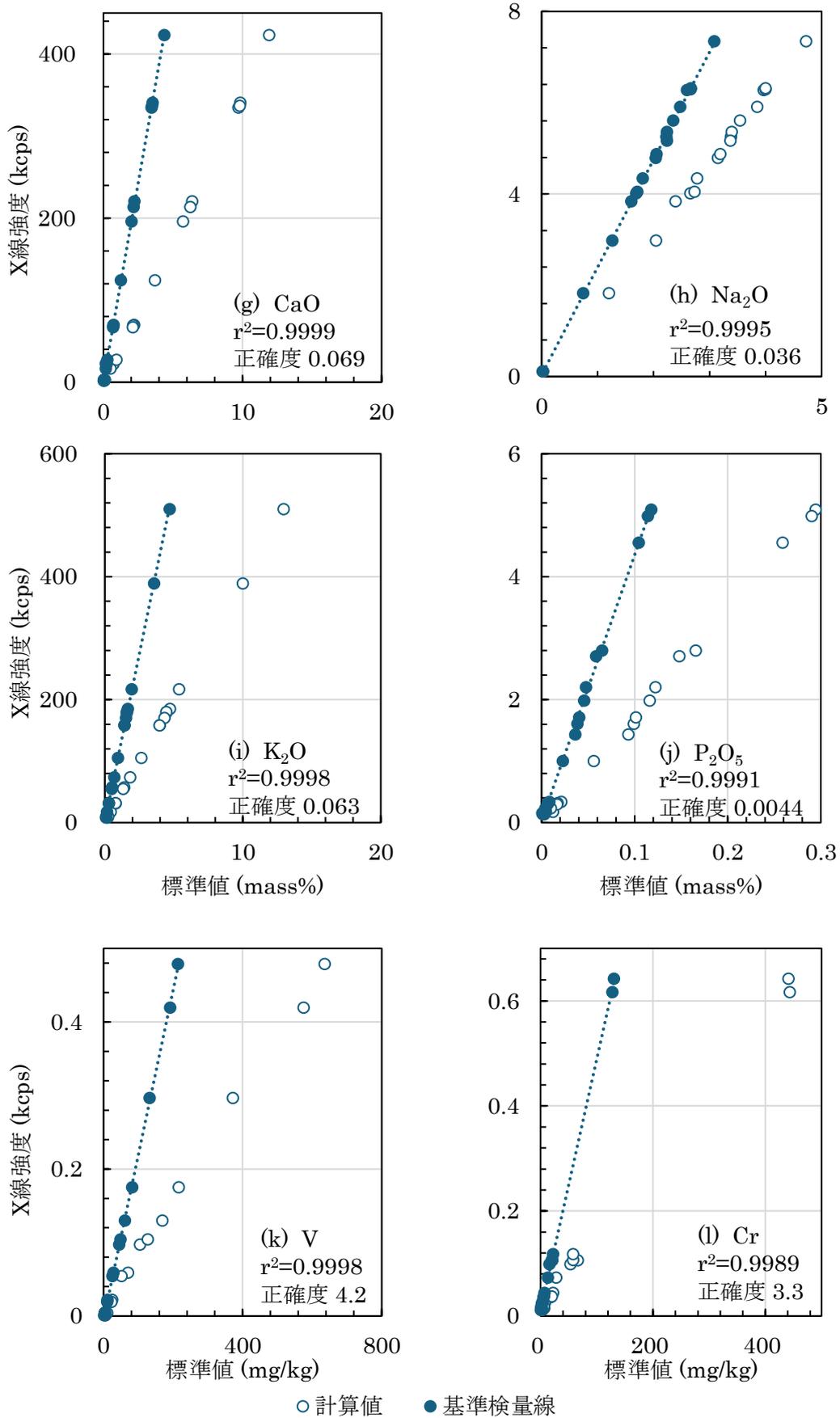


図 4.2.1 各元素の検量線 (続き)

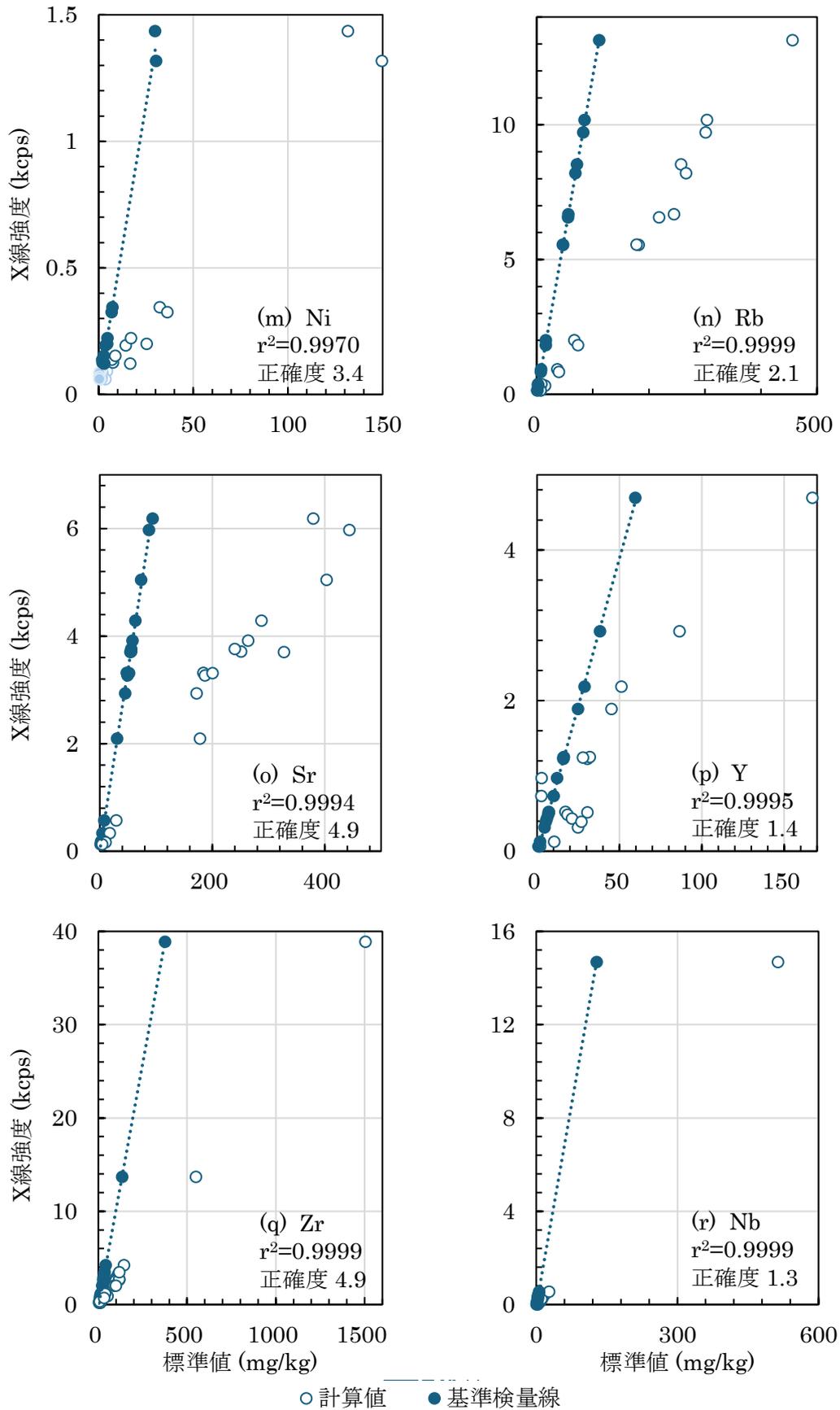


図 4.2.1 各元素の検量線 (続き)

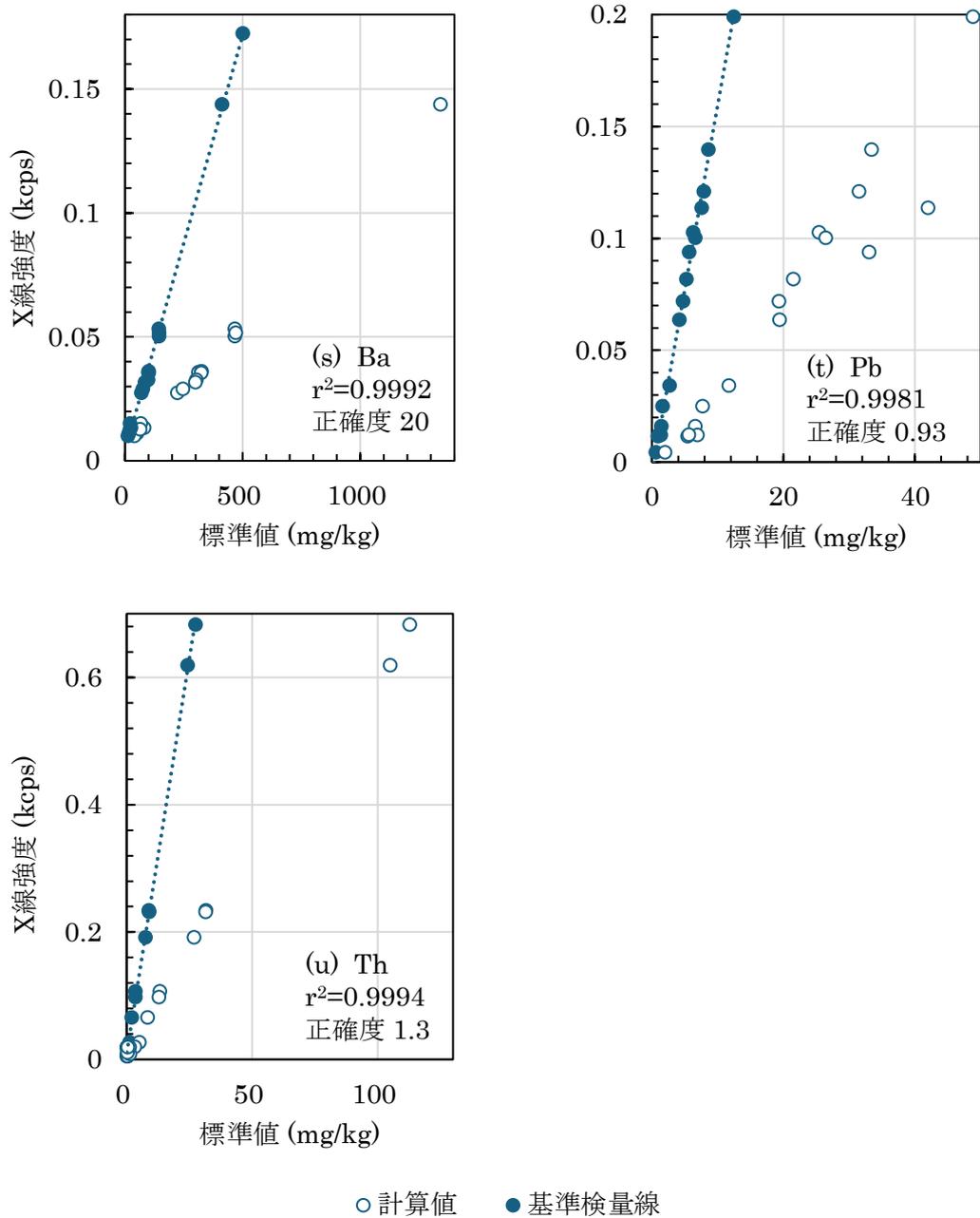


図 4.2.1 各元素の検量線 (続き)

4.3 検出下限および定量下限の評価

検出下限と定量下限は、すなわち、前者は電気信号として検出し得る最低量であり、後者は最終的に分析値として定量し得る最低量をそれぞれ示している²³⁾。検出下限や定量下限の算出方法は、ブランク試料の標準偏差から求める方法や、検量線から理論計算する方法などがある。本稿では、(1) ブランク試料の繰り返し測定より、(2) 検量線の標準偏差より検出下限および定量下限をそれぞれ求めた²⁴⁾。

(1) ブランク試料の繰り返し測定による検出・定量下限の評価

含有率が 0%あるいは 0%に近い試料を用い、繰り返し再現性試験を 10 回行い、その標準偏差

σ の 3 倍を検出下限、10 倍を定量下限として算出した。本測定においては、富士フイルム和光純薬株式会社製の石英砂と株式会社高純度化学研究所製の高純度二酸化珪素（99.995%）のガラスビードを作成し、式(4.3.1)を用い 10 回測定 of 標準偏差 σ (standard deviation) よりそれぞれの下限値を求めた。表 4.3.1 に石英砂、表 4.3.2 に二酸化珪素の繰り返し測定より求めた検出下限および定量下限を示す。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \dots \text{式 (4.3.1)}$$

表 4.3.1 石英砂の繰り返し測定より求めた検出下限および定量下限

主要元素	強度			濃度換算	
	平均値 (n=10)	3σ	10σ	検出下限 (3σ)	定量下限 (10σ)
	(kcps)			(mass%)	
SiO ₂	-	-	-	-	-
TiO ₂	0.034	0.025	0.083	0.002	0.008
Al ₂ O ₃	0.380	0.013	0.042	0.001	0.004
Fe ₂ O ₃	1.16	0.054	0.180	0.001	0.002
MnO	0.227	0.042	0.141	0.001	0.002
MgO	0.127	0.010	0.033	0.002	0.008
CaO	0.605	0.040	0.132	0.001	0.004
Na ₂ O	0.062	0.016	0.053	0.010	0.034
K ₂ O	0.347	0.039	0.130	0.001	0.003
P ₂ O ₅	0.125	0.010	0.035	0.001	0.002
微量元素	(kcps)			(mg/kg)	
V	-0.003	0.002	0.007	2.77	9.24
Cr	0.011	0.003	0.009	1.81	6.04
Ni	0.057	0.006	0.020	0.447	1.49
Rb	0.049	0.014	0.048	0.387	1.29
Sr	0.058	0.014	0.045	0.636	2.12
Y	-0.014	0.015	0.049	0.594	1.98
Zr	-0.017	0.016	0.052	0.468	1.56
Nb	-0.083	0.014	0.046	0.369	1.23
Ba	0.001	0.002	0.006	15.5	51.5
Pb	-0.005	0.007	0.024	1.41	4.71
Th	0.017	0.005	0.016	0.609	2.03

表 4.3.2 二酸化珪素 (99.995%) の繰り返し測定より求めた検出下限および定量下限

主要元素	強度			濃度換算	
	平均値 (n=10)	3σ	10σ	検出下限 (3σ)	定量下限 (10σ)
	(kcps)			(mass%)	
SiO ₂	-	-	-	-	-
TiO ₂	0.000	0.017	0.056	0.002	0.005
Al ₂ O ₃	0.136	0.028	0.094	0.003	0.009
Fe ₂ O ₃	0.980	0.054	0.179	0.001	0.002
MnO	0.243	0.059	0.197	0.001	0.003
MgO	0.119	0.015	0.050	0.004	0.012
CaO	0.475	0.023	0.078	0.001	0.002
Na ₂ O	0.037	0.011	0.038	0.007	0.024
K ₂ O	0.084	0.021	0.071	0.001	0.002
P ₂ O ₅	0.122	0.013	0.044	0.001	0.003
微量元素	(kcps)			(mg/kg)	
V	0.001	0.002	0.007	2.99	9.98
Cr	0.001	0.002	0.005	1.04	3.45
Ni	0.002	0.006	0.021	0.468	1.56
Rb	0.005	0.014	0.045	0.369	1.23
Sr	0.003	0.010	0.035	0.486	1.62
Y	0.004	0.011	0.035	0.459	1.53
Zr	0.005	0.015	0.049	0.447	1.49
Nb	0.006	0.019	0.062	0.498	1.66
Ba	0.001	0.002	0.008	21.0	70.1
Pb	0.001	0.004	0.014	0.801	2.67
Th	0.002	0.005	0.016	0.606	2.02

(2) 検量線から求めた標準偏差を用いた検出・定量下限の評価

検量線から求めた標準偏差 s_B を用い検出下限および定量下限を算出した。検量線 $y=a+bx$ の各点 (x_i, y_i) からばらつき s_B を式(4.3.2)によって求めた。検量線の y 切片 a と s_B から、検出下限は $a+3s_B$ 、定量下限は $a+10s_B$ の y 値を検量線に代入してそれぞれ濃度を計算した^{25),26)}。表 4.3.3 に検量線の標準偏差より求めた検出下限および定量限界を示す。

$$s_B = \sqrt{\frac{\sum (y_i - (a + bx_i))^2}{n-2}} \quad \dots \text{式(4.3.2)}$$

s_B : 検量線から求めたばらつきの標準偏差

a : 基準検量線の切片

b : 基準検量線の傾き

ただし、ここで使用する検量線および濃度は、ZSX ソフトウェアで計算されるマトリックスの影響を除いた推定基準検量線および推定基準濃度を用いた。

表 4.3.3 検量線の標準偏差より求めた検出下限および定量下限

	a	b	s_B	検出下限	定量下限
主要元素	—			(mass%)	
SiO ₂				-	
TiO ₂	-0.045	31.660	0.086	0.008	0.027
Al ₂ O ₃	-0.132	16.408	0.705	0.129	0.430
Fe ₂ O ₃	0.119	265.017	3.636	0.041	0.137
MnO	0.204	192.839	0.204	0.003	0.011
MgO	0.074	6.538	0.357	0.164	0.546
CaO	1.305	96.577	2.256	0.070	0.234
Na ₂ O	0.037	2.358	0.056	0.072	0.239
K ₂ O	1.545	109.004	2.460	0.068	0.226
P ₂ O ₅	0.027	43.256	0.074	0.005	0.017
微量元素	—			(mg/kg)	
V	-0.005	0.002	0.003	3.78	12.6
Cr	0.010	0.005	0.004	2.78	9.28
Ni	0.038	0.044	0.032	2.20	7.35
Rb	-0.008	0.118	0.061	1.56	5.19
Sr	0.008	0.067	0.077	3.47	11.6
Y	-0.020	0.078	0.047	1.80	6.00
Zr	-0.241	0.104	0.122	3.52	11.7
Nb	-0.080	0.115	0.002	0.910	3.03
Ba	0.004	0.000	0.002	20.8	69.2
Pb	-0.005	0.016	0.003	0.631	2.10
Th	0.009	0.025	0.007	0.900	3.00

4.4 繰り返し測定による再現性の評価 (岩石)

岩石試料測定のリ再現性を評価するために、産業技術総合研究所発行の岩石標準試料を用いて繰り返し測定を 10 回ずつ実施した。標準試料中の各元素の繰り返し測定結果および標準偏差、変動係数と認証値および Kon and Hirata (2015)²⁷⁾による分析結果を併せて付録 A1-1 に示す。測定例として群馬県の花崗閃緑岩試料である JG-1a の 10 回測定結果と、標準値およびその標準偏差を図 4.4.1 に示す。変動係数は主要元素で 0.12%から 0.63%、微量元素では 0.20%から 8.83%であった。繰り返し 10 回の測定値は、Ni を除き標準値 $\pm 1\sigma$ の範囲内であり良好な分析値を示した。Ni は標準値 6.91 mg/kg に対して分析値が 9.19 mg/kg から 9.65 mg/kg と、標準値 $\pm 1\sigma$ の範囲外ではあったものの、10 回測定のばらつきは小さかった。4.3 節 (2)で算出した定量下限値は 7.3 であり、定量下限値付近での分析値の取り扱いには注意が必要である。

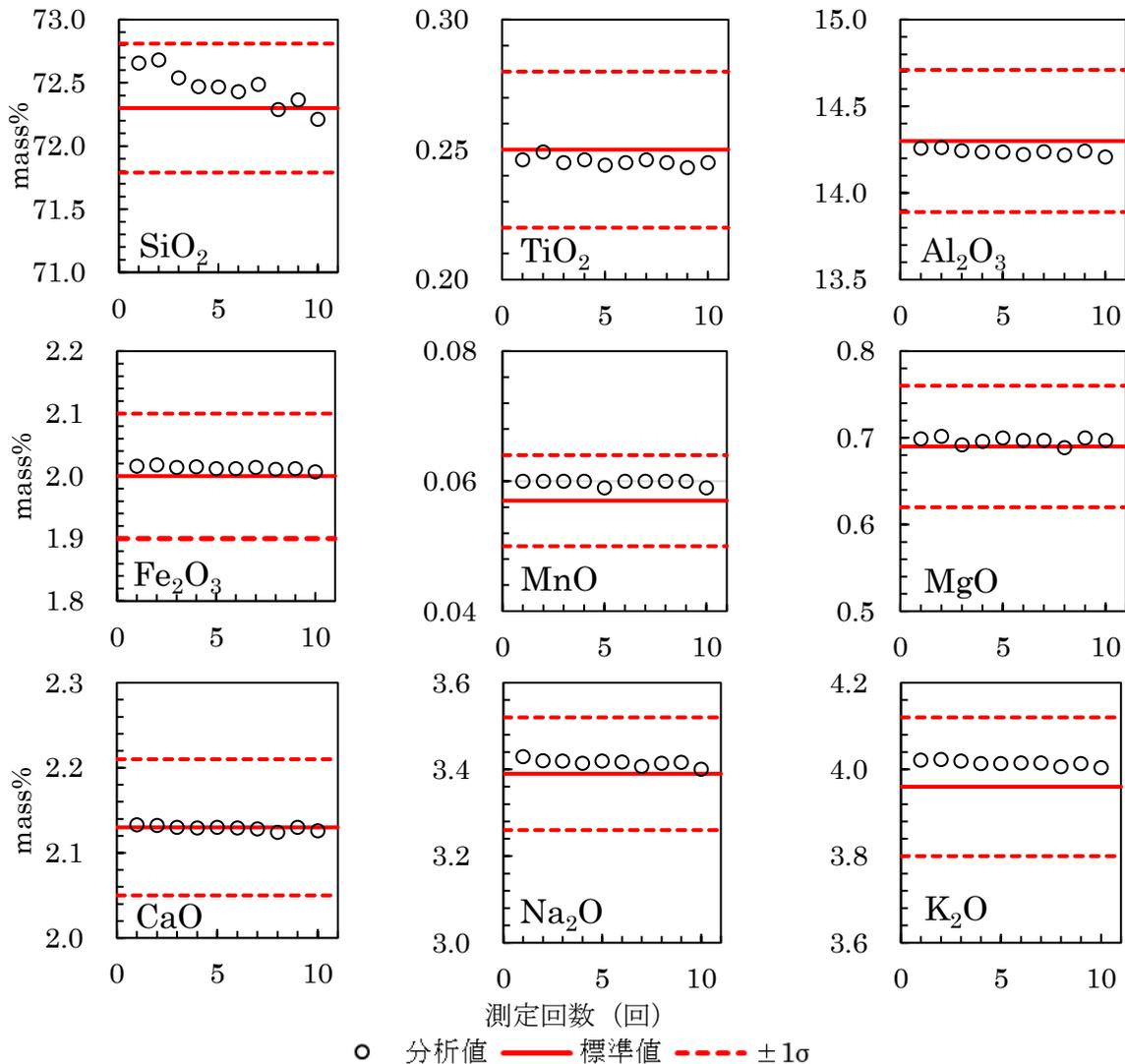


図 4.4.1 JG-1a 試料の繰り返し測定結果

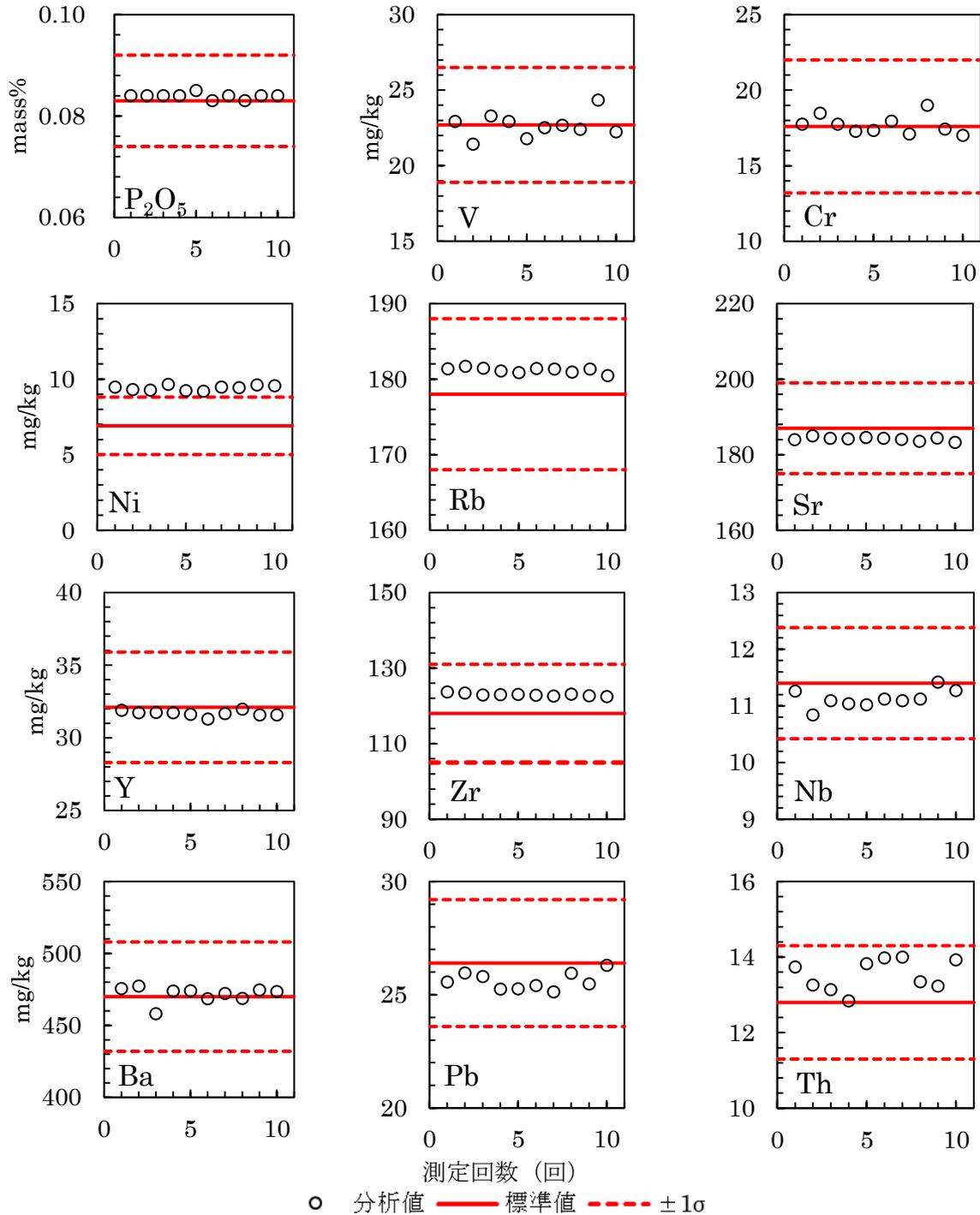


図 4.4.1 JG-1a 試料の繰り返し測定結果 (続き)

4.5 繰り返し測定による再現性の評価 (堆積物等)

岩石以外の天然試料として、産業技術総合研究所発行の堆積物や土壌試料を用いてガラスビード法による定量分析および繰り返し測定による再現性の評価を行った。湖底堆積物として JLk-1、河川堆積物として JSd-2、JSd-3、海底質として JMS-1、土壌試料として JSO-1 を用いた。標準試料中の各元素の繰り返し測定結果および標準偏差、変動係数を付録 A1-2 に示す。測定例として茨城県中部の河川堆積物試料である JSd-3 の 10 回測定結果を図 4.5.1 に示す。変動係数は主要元素で 0.07% から 1.42%、微量元素では 0.10% から 3.12% であった。繰り返し 10 回の測定値

は、概ね標準値 $\pm 1\sigma$ の範囲内であり良好な分析値を示した。Baは10回繰り返し測定の結果、一部標準値 $\pm 1\sigma$ の範囲外であり、他元素と比べてばらつきが大きかった。Baは他元素と比べ励起効率が悪く、測定強度が低いため正確度が悪く、測定の際もばらつきが大きくなりやすいためと考えられる。Baの定量の際は、測定のばらつきなどを確認し、測定精度に応じて分析値を適切に取り扱う必要がある。火成岩以外の堆積物等でも、強熱減量を行ってからガラスビードを作成し分析することで、測定結果と標準値とが $\pm 1\sigma$ の範囲内で一致した。

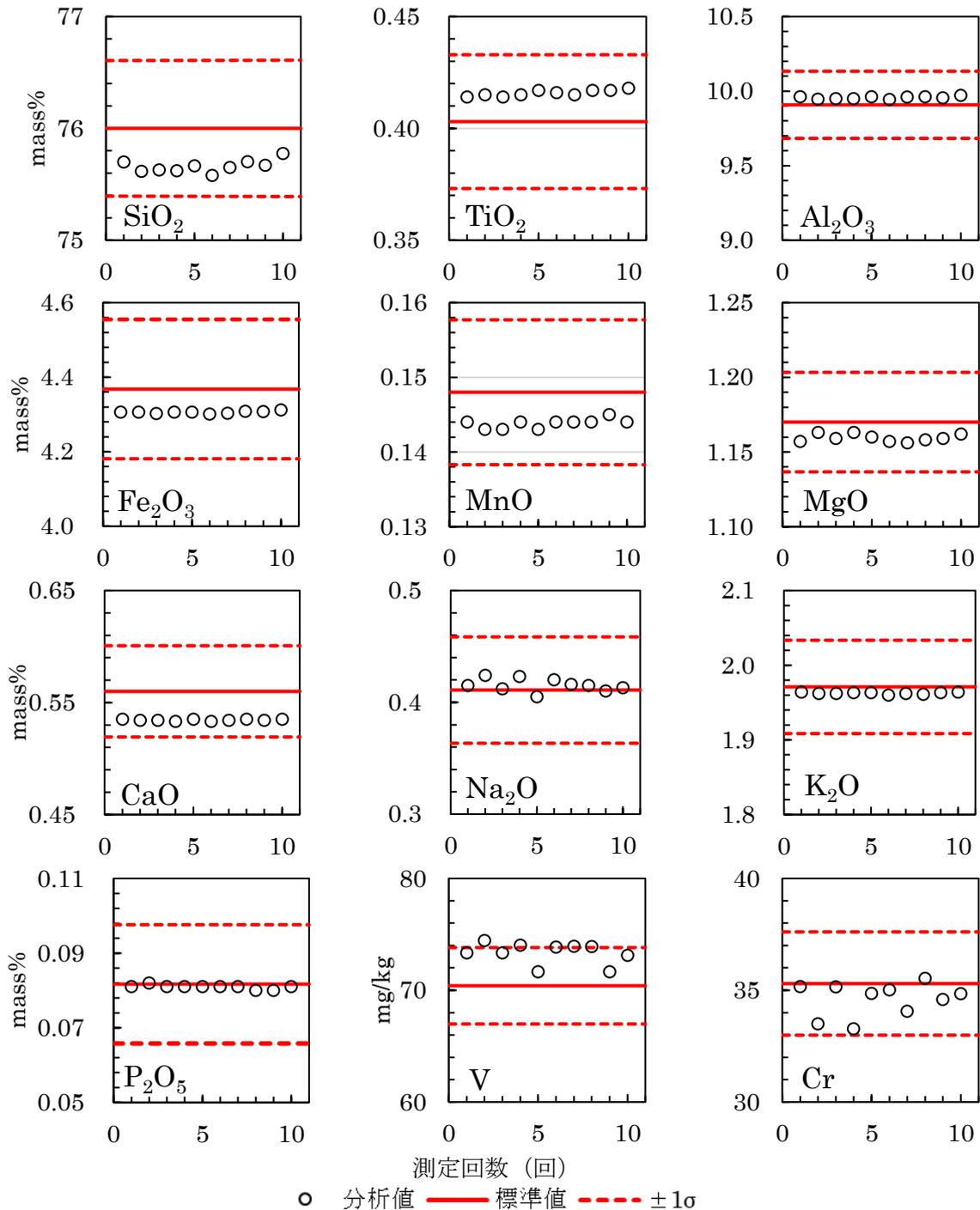
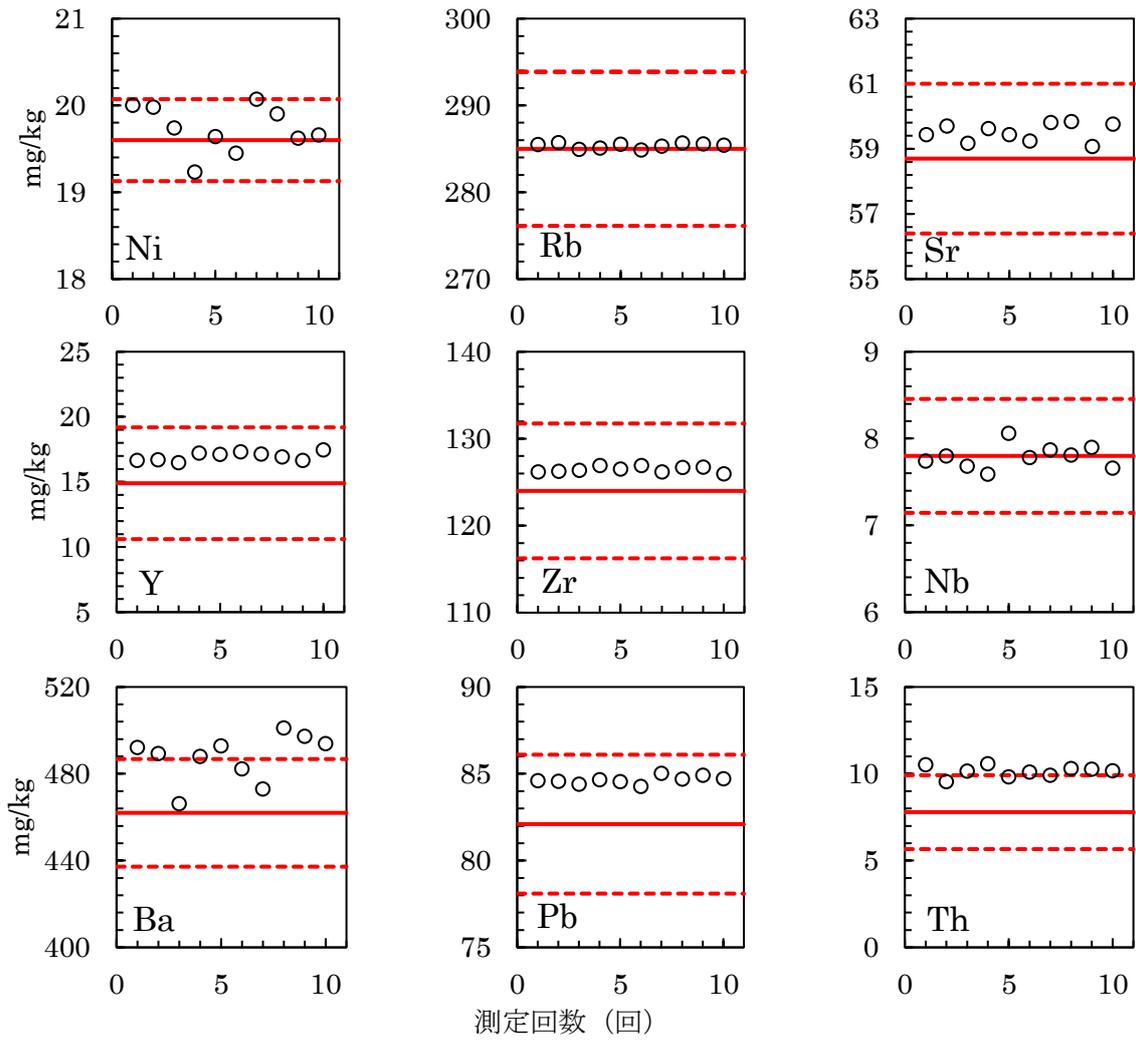


図 4.5.1 JSd-3 試料の繰り返し測定結果



○ 分析値 — 標準値 - - - $\pm 1\sigma$
 図 4.5.1 JSd-3 試料の繰り返し測定結果 (続き)

5 おわりに

本稿は波長分散型蛍光 X 線分析を用いた全岩組成分析法についてまとめたものであり、初学者にも有益となる技術や知識等も併せて記載した。18 種類の地球化学標準試料を用いて、主要 10 元素 (SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5) および微量 11 元素 (V、Cr、Ni、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、Pb、Th)、計 21 元素の検量線を作成できた。これらの検量線で標準試料を測定した結果、火成岩試料だけではなく、土壌や堆積物試料にも適応できる可能性が示された。本稿では計 21 元素について分析条件等を紹介したが、分光結晶や 1 次 X 線フィルタなどを適用することで、他の元素に応用することも可能である。一方で、本手法においてはガラスビード法での試料調製を適応しているため、硫黄やハロゲン等の揮発成分を測定したい場合は、粉末試料を加圧成型する粉末ペレット法などを適応する必要がある。なお、波長分散型蛍光 X 線分析 ZSX Primus II の詳細な使用方法やトラブルシューティング等は、装置メーカーから提供されている取扱説明書を参照されたい。

参考文献

- 1) 梅田浩司, 大澤英昭, 野原壯, 笹尾英嗣, 藤原治, 浅森浩一, 中司昇, サイクル機構における「地層環境の長期安定性に関する研究」の概要—日本列島のテクトニクスと地質環境の長期安定性—, 原子力バックエンド研究, Vol.11, No.2, 2005, pp.97-112.
- 2) 原子力発電環境整備機構, 「第2次とりまとめ」に示された地質環境の長期安定性と地質環境特性に関する見解についての検討, 2013, pp.2-4.
https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/denryoku_gas/genshiryoku/chiso_shobun/pdf/001_s02_00.pdf (参照: 2024年12月18日) .
- 3) 三枝博光, 松岡稔幸, 丹羽正和, 笹尾英嗣, 早野明, オールジャパンでとりくむ地層処分のいま, 日本原子力学会誌, Vol.64, No.1, 2022, pp.46-50.
- 4) 栗谷豪, 火山岩の全岩化学組成分析, 火山, Vol.66, No.3, 2021, pp.147-156.
- 5) 立石良, 島田耕史, 清水麻由子, 植木忠正, 末岡茂, 石丸恒存, 断層ガウジの化学組成に基づく活断層と非活断層の判別: 線形判別分析による試み, 応用地質, Vol.62, No.2, 2022, pp.104-112.
- 6) Shin-ichi Yamasaki, Hiroyuki Yamagishi, Noriyoshi Tsuchiya, Major element analysis of geological samples with wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WDXRF) spectrometry using glass disks and pressed powder pellets, Sustainable Environment Vol.9, No.1, 2023, pp.1-9.
- 7) Jun-ichi Kimura, Yasujiro Yamada, Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads, J. Min. Petr. Econ. Geol, Vol.91, No.2, 1996, pp.62-72.
- 8) 高原晃里, 森山孝男, 山田康治郎, ガラスビード法を用いた蛍光 X 線分析による多品種一括検量線の検討, X 線分析の進歩 Vol.47, 2016, pp.271-277.
- 9) 清水麻由子, 佐野直美, 柴田健二, 東濃地科学センターにおける蛍光 X 線分析装置を用いた岩石試料の主要元素および微量元素の定量分析, JAEA-Testing 2016-004, 2017, 40p.
- 10) 仙田量子, 岩石, ぶんせき, 2020.10, pp.352-358.
- 11) 二宮苗央, 分析精度向上のための試料前処理粉碎, ぶんせき, 2024.2, pp.64-69.
- 12) 日本産業規格 JIS Z 8816, 粉体試料サンプリング方法通則.
- 13) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, “Igneous rock series”, Geostandards Newsletter, Vol.19, 1995, pp.135-213.
- 14) Terashima, S., Taniguchi, M., Mikoshiba, M., Imai, N., Preparation of two new GSJ geochemical reference materials: basalt JB-1b and coal fly ash JCFA-1, Geostandards Newsletter, Vol.22, 1998, pp.113-117.
- 15) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., 1998 compilation of analytical data for five GSJ geochemical reference samples: the “Instrumental analysis series”, Geostandards Newsletter, Vol.23, 1999, pp.223-250.
- 16) Imai, N., Terashima, S., Ando, A., 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, “sedimentary rock series” Geostandards Newsletter, Vol.20, 1996, pp.165-216.
- 17) Wilson, S.A., Data compilation for USGS reference material GSP-2, Granodiorite, Silver Plume, Colorado, US Geological Survey Open-File Report, 1998.

- 18) 隅田祥光, 奥平敬元, 古山勝彦, 低希釈ガラスビード法による蛍光 X 線分析装置 (RIX-2100) を用いた珪酸塩岩石中の主成分, 微量成分の定量分析, Magma, No.92, 2010, pp.21-39.
- 19) JIS Z 2601, 1993, 鋳物砂の試験方法.
- 20) Willis, J. P., Glass beads by borate fusion, Malvern Panalytical, 2010, pp.27-31.
- 21) 株式会社リガク, 蛍光 X 線セミナー ; 蛍光 X 線分析の基礎 (その 2), <https://rigaku.com/ja/resources/webinars/210625-xrf-basics-of-x-ray-fluorescence-analysis-part-2> (参照 : 2024 年 12 月 13 日) .
- 22) 中井泉, 蛍光 X 線分析の実際第 2 版, 朝倉書店, 2016, pp.92-93.
- 23) 上本道久, 検出限界と定量下限の考え方, ぶんせき, 2010 pp.216-221.
- 24) 中井泉, 蛍光 X 線分析の実際第 2 版, 朝倉書店, 2016, pp 241-242.
- 25) 村上正樹, 西川奈緒美, 増田和晃, 蛍光 X 線分析装置の定量分析精度に関する解析, 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告書, 2003, pp.115-122.
- 26) Miller, J. N. and Miller, J. C., データのとりまとめ方第 2 版, 共立出版, 2006, pp.137-148.
- 27) Kon.Y and Hirata.T, Determination of 10 major and 34 trace elements in 34 GSJ geochemical reference samples using femtosecond laser ablation ICP-MS, Geochemical Journal, Vol. 49, 2015, pp.351-375.

付録

付録表 A1-1 岩石標準試料の定量分析結果 (1/9)

	JG-1				参照値				JG-2				参照値			
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G/SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G/SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G/SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	
SiO ₂	71.9	0.1801	0.25	72.3	74.5	76.7	0.1887	0.25	76.83	78.6	76.7	0.1887	0.25	76.83	78.6	
TiO ₂	0.265	0.0015	0.57	0.26	0.2777	0.044	0.001	2.37	0.044	n.d.	0.044	0.001	2.37	0.044	n.d.	
Al ₂ O ₃	14.2	0.0171	0.12	14.24	14.39	12.5	0.0165	0.13	12.47	12.57	12.5	0.0165	0.13	12.47	12.57	
Fe ₂ O ₃	2.14	0.0033	0.16	2.18	2.155	0.947	0.0019	0.2	0.96	0.978	0.947	0.0019	0.2	0.96	0.978	
MnO	0.064	0.0003	0.52	0.063	0.0648	0.017	0.0002	1.36	0.016	0.01664	0.017	0.0002	1.36	0.016	0.01664	
MgO	0.740	0.0024	0.33	0.74	0.793	0.055	0.0019	3.44	0.037	0.095	0.055	0.0019	3.44	0.037	0.095	
CaO	2.15	0.0045	0.21	2.2	2.252	0.658	0.0011	0.17	0.7	0.788	0.658	0.0011	0.17	0.7	0.788	
Na ₂ O	3.35	0.0094	0.28	3.38	3.409	3.56	0.0098	0.28	3.54	3.567	3.56	0.0098	0.28	3.54	3.567	
K ₂ O	4.01	0.0073	0.18	3.98	4.4046	4.74	0.0078	0.17	4.71	4.733	4.74	0.0078	0.17	4.71	4.733	
P ₂ O ₅	0.094	0.0005	0.51	0.099	0.0855	0.008	0.0003	4.51	0.002	n.d.	0.008	0.0003	4.51	0.002	n.d.	
LOI	0.48					0.35					0.35					
	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	
V	25.8	1.40	5.42	25.2	24.1	3.3	1.199	36.79	3.78	n.d.	3.3	1.199	36.79	3.78	n.d.	
Cr	62.6	0.71	1.14	53.2	61.7	3.6	0.564	15.67	6.37	4.09	3.6	0.564	15.67	6.37	4.09	
Ni	8.0	0.19	2.39	7.47	6.78	5.1	0.131	2.58	4.35	2.51	5.1	0.131	2.58	4.35	2.51	
Rb	181	0.27	0.15	182	178.9	299	0.872	0.29	301	294.8	299	0.872	0.29	301	294.8	
Sr	187	0.54	0.29	184	182.6	18.1	0.16	0.88	17.9	n.d.	18.1	0.16	0.88	17.9	n.d.	
Y	30.9	0.25	0.81	30.6	30.3	84.6	0.386	0.46	86.5	84.4	84.6	0.386	0.46	86.5	84.4	
Zr	116	0.47	0.40	111	117.6	102	0.397	0.39	97.6	105	102	0.397	0.39	97.6	105	
Nb	11.5	0.15	1.30	12.4	11.98	15.4	0.159	1.04	14.7	15.27	15.4	0.159	1.04	14.7	15.27	
Ba	475	6.06	1.28	466	465	85.9	5.682	6.62	81	56.8	85.9	5.682	6.62	81	56.8	
Pb	26.5	0.51	1.94	25.4	26.89	30.7	0.409	1.33	31.5	32.64	30.7	0.409	1.33	31.5	32.64	
Th	15.1	0.38	2.53	13.2	13.56	32.5	0.314	0.97	31.6	30.46	32.5	0.314	0.97	31.6	30.46	

付録表 A1-1 岩石標準試料の定量分析結果 (2/9)

	JG-3				参照値				JR-1				参照値			
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	
SiO ₂	66.9	0.1392	0.21	67.29	68.3	75.8	0.1876	0.25	75.45	76.6	75.8	0.1876	0.25	75.45	76.6	
TiO ₂	0.477	0.0018	0.38	0.48	0.476	0.108	0.0014	1.33	0.11	0.118	0.108	0.0014	1.33	0.11	0.118	
Al ₂ O ₃	15.5	0.0157	0.1	15.48	15.68	13.0	0.0189	0.15	12.83	13.01	13.0	0.0189	0.15	12.83	13.01	
Fe ₂ O ₃	3.70	0.0052	0.14	3.65	3.671	0.905	0.0016	0.18	0.89	0.921	0.905	0.0016	0.18	0.89	0.921	
MnO	0.072	0.0004	0.58	0.071	0.07185	0.100	0.0005	0.51	0.099	0.0993	0.100	0.0005	0.51	0.099	0.0993	
MgO	1.77	0.0037	0.21	1.79	1.823	0.141	0.0019	1.35	0.12	0.183	0.141	0.0019	1.35	0.12	0.183	
CaO	3.74	0.0071	0.19	3.69	3.795	0.675	0.0011	0.16	0.67	0.806	0.675	0.0011	0.16	0.67	0.806	
Na ₂ O	4.03	0.0089	0.22	3.96	4.093	3.99	0.0069	0.17	4.02	4.035	3.99	0.0069	0.17	4.02	4.035	
K ₂ O	2.62	0.0041	0.15	2.64	2.644	4.57	0.0087	0.19	4.41	4.497	4.57	0.0087	0.19	4.41	4.497	
P ₂ O ₅	0.128	0.0005	0.42	0.122	0.1244	0.019	0.0003	1.73	0.021	0.01436	0.019	0.0003	1.73	0.021	0.01436	
LOI	0.69					1.49					1.49					
	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	
V	67.8	1.293	1.91	70.1	67.2	8.0	1.222	15.37	7	n.d.	8.0	1.222	15.37	7	n.d.	
Cr	21.3	0.434	2.04	22.4	21.33	1.7	0.732	42.88	2.83	2.7	1.7	0.732	42.88	2.83	2.7	
Ni	14.8	0.083	0.56	14.3	14.5	3.8	0.125	3.32	1.67	1.56	3.8	0.125	3.32	1.67	1.56	
Rb	69.6	0.242	0.35	67.3	66.5	262	0.439	0.17	257	255.7	262	0.439	0.17	257	255.7	
Sr	370	0.683	0.18	379	363	30.5	0.25	0.82	29.1	26.5	30.5	0.25	0.82	29.1	26.5	
Y	17.1	0.259	1.52	17.3	16.37	43.4	0.395	0.91	45.1	43.78	43.4	0.395	0.91	45.1	43.78	
Zr	150	0.258	0.17	144	145	95.4	0.297	0.31	99.9	97	95.4	0.297	0.31	99.9	97	
Nb	6.1	0.207	3.41	5.88	6.125	14.8	0.177	1.19	15.2	15.82	14.8	0.177	1.19	15.2	15.82	
Ba	451	5.068	1.12	466	453.1	71.1	10.005	14.07	50.3	45.8	71.1	10.005	14.07	50.3	45.8	
Pb	10.8	0.498	4.62	11.7	11.31	19.2	0.287	1.49	33.4	19.67	19.2	0.287	1.49	33.4	19.67	
Th	9.5	0.253	2.68	8.28	7.99	26.4	0.251	0.95	26.7	26.57	26.4	0.251	0.95	26.7	26.57	

付録表 A1-1 岩石標準試料の定量分析結果 (3/9)

	JR-2				参照値				JR-3				参照値		
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)
SiO ₂	76.0	0.1799	0.24	75.69	77	72.6	0.156	0.21	72.76	75	72.6	0.156	0.21	72.76	75
TiO ₂	0.063	0.001	1.63	0.07	n.d.	0.220	0.0016	0.73	0.21	0.231	0.220	0.0016	0.73	0.21	0.231
Al ₂ O ₃	12.8	0.0211	0.17	12.72	12.82	11.9	0.0158	0.13	11.9	12.24	11.9	0.0158	0.13	11.9	12.24
Fe ₂ O ₃	0.773	0.0012	0.16	0.76	0.795	4.69	0.0076	0.16	4.72	4.77	4.69	0.0076	0.16	4.72	4.77
MnO	0.112	0.0005	0.46	0.112	0.118	0.083	0.0004	0.45	0.083	0.085	0.083	0.0004	0.45	0.083	0.085
MgO	0.058	0.0021	3.63	0.04	0.099	0.063	0.002	3.1	0.05	0.107	0.063	0.002	3.1	0.05	0.107
CaO	0.486	0.001	0.2	0.5	0.608	0.060	0.0007	1.14	0.093	0.212	0.060	0.0007	1.14	0.093	0.212
Na ₂ O	4.01	0.0096	0.24	3.99	4.028	4.73	0.012	0.25	4.69	4.86	4.73	0.012	0.25	4.69	4.86
K ₂ O	4.59	0.0077	0.17	4.45	4.523	4.33	0.0078	0.18	4.29	4.39	4.33	0.0078	0.18	4.29	4.39
P ₂ O ₅	0.009	0.0003	3.45	0.012	n.d.	0.018	0.0004	2.04	0.017	0.0181	0.018	0.0004	2.04	0.017	0.0181
LOI	1.69					0.93					0.93				
V	4.0	0.818	20.35	3	n.d.	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	2.6	0.444	16.81	3.1	3.4	2.0	0.848	43.32	4.2	n.d.	2.0	0.848	43.32	4.2	n.d.
Ni	4.3	0.139	3.26	1.99	1.791	0.5	0.578	116.62	3.5	2.5	0.5	0.578	116.62	3.5	2.5
Rb	309	0.716	0.23	303	303.1	5.5	0.144	2.63	1.6	1.88	5.5	0.144	2.63	1.6	1.88
Sr	10.0	0.201	2.01	8.11	n.d.	454	0.969	0.21	453	453	454	0.969	0.21	453	453
Y	49	0.179	0.37	51.1	48.68	10	0.289	2.79	10.4	n.d.	10	0.289	2.79	10.4	n.d.
Zr	92	0.257	0.28	96.3	93	168	0.368	0.22	166	173.1	168	0.368	0.22	166	173.1
Nb	17	0.221	1.27	18.7	18.8	1500	2.414	0.16	1494	1696	1500	2.414	0.16	1494	1696
Ba	59	4.059	6.87	39.5	28.3	511	0.785	0.15	510	592	511	0.785	0.15	510	592
Pb	22	0.381	1.76	21.5	22.63	107	4.187	3.93	65.8	60.1	107	4.187	3.93	65.8	60.1
Th	32	0.292	0.92	31.4	31.4	34	0.516	1.53	32.8	36.4	34	0.516	1.53	32.8	36.4
						111	0.363	0.33	112	110.9	111	0.363	0.33	112	110.9

付録表 A1-1 岩石標準試料の定量分析結果 (4/9)

	JA-1				JA-2				参照値				
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)
SiO ₂	64.2	0.1219	0.19	63.97	56.3	0.1066	0.19	56.42	56.4				56.4
TiO ₂	0.853	0.0042	0.5	0.85	0.681	0.0027	0.4	0.66	0.663				0.663
Al ₂ O ₃	15.2	0.019	0.12	15.22	15.5	0.0214	0.14	15.41	15.55				15.55
Fe ₂ O ₃	6.99	0.0091	0.13	7.01	6.43	0.0096	0.15	6.21	6.15				6.15
MnO	0.157	0.0003	0.16	0.157	0.111	0.0005	0.47	0.108	0.1072				0.1072
MgO	1.53	0.0044	0.28	1.57	7.86	0.0153	0.19	7.6	7.62				7.62
CaO	5.71	0.0074	0.13	5.7	6.47	0.0096	0.15	6.29	6.24				6.24
Na ₂ O	3.87	0.0137	0.35	3.84	3.10	0.0058	0.19	3.11	3.082				3.082
K ₂ O	0.745	0.0017	0.22	0.77	1.78	0.0026	0.15	1.81	1.772				1.772
P ₂ O ₅	0.163	0.0006	0.38	0.165	0.16	0.0007	0.42	0.146	0.1506				0.1506
LOI	0.64				1.75								
V	105	1.164	1.11	105	124	2.094	1.69	126	120.6				120.6
Cr	8.0	0.418	5.23	7.83	444	1.327	0.3	436	414				414
Ni	2.8	0.186	6.56	3.49	140	0.212	0.15	130	135.6				135.6
Rb	13	0.176	1.34	12.3	71	0.265	0.37	72.9	68.5				68.5
Sr	263	0.748	0.28	263	247	0.577	0.23	248	239				239
Y	29	0.236	0.81	30.6	18	0.247	1.35	18.3	16.8				16.8
Zr	83	0.197	0.24	88.3	110	0.348	0.32	116	108.3				108.3
Nb	2.9	0.228	8.01	10.9	9.52	0.162	1.71	9.47	9.09				9.09
Ba	292	12.198	4.18	311	305	5.993	1.97	321	302				302
Pb	6.3	0.392	6.27	7.7	19	0.358	1.84	19.2	19.4				19.4
Th	1.4	0.362	26.14	0.82	3.2	0.254	8.02	5.03	4.7				4.7

付録表 A1-1 岩石標準試料の定量分析結果 (5/9)

	JA-3				参照値				JB-1b				参照値		
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)
SiO ₂	61.8	0.1039	0.17	62.27	62.6	52.1	0.095	0.18	51.11	51.1	51.1	0.095	0.18	51.11	51.1
TiO ₂	0.685	0.0012	0.17	0.7	0.678	1.27	0.0052	0.41	1.26	1.201	1.27	0.0052	0.41	1.26	1.201
Al ₂ O ₃	15.6	0.0182	0.12	15.56	15.75	14.4	0.02	0.14	14.38	14.1	14.4	0.02	0.14	14.38	14.1
Fe ₂ O ₃	6.58	0.0095	0.14	6.6	6.47	9.10	0.0141	0.16	9.02	8.75	9.10	0.0141	0.16	9.02	8.75
MnO	0.106	0.0004	0.39	0.104	0.105	0.147	0.0007	0.48	0.147	0.1429	0.147	0.0007	0.48	0.147	0.1429
MgO	3.62	0.0056	0.16	3.72	3.71	8.36	0.0101	0.12	8.14	8.28	8.36	0.0101	0.12	8.14	8.28
CaO	6.29	0.0079	0.13	6.24	6.25	9.74	0.0131	0.13	9.6	9.42	9.74	0.0131	0.13	9.6	9.42
Na ₂ O	3.17	0.0059	0.18	3.19	3.179	2.66	0.0096	0.36	2.63	2.6	2.66	0.0096	0.36	2.63	2.6
K ₂ O	1.39	0.0025	0.18	1.41	1.398	1.29	0.0025	0.2	1.32	1.27	1.29	0.0025	0.2	1.32	1.27
P ₂ O ₅	0.115	0.0005	0.44	0.116	0.112	0.258	0.0011	0.41	0.256	2.513	0.258	0.0011	0.41	0.256	2.513
LOI	0.16					2.1					2.1				
V	165	1.302	0.79	169	167	208	2.396	1.15	214	204.6	208	2.396	1.15	214	204.6
Cr	64	0.63	0.98	66.2	62.8	441	1.223	0.28	439	418	441	1.223	0.28	439	418
Ni	31	0.259	0.83	32.2	32.8	143	0.318	0.22	148	144.7	143	0.318	0.22	148	144.7
Rb	36	0.209	0.58	36.7	34.8	37	0.222	0.61	39.1	34	37	0.222	0.61	39.1	34
Sr	287	0.483	0.17	287	280	452	0.889	0.2	439	436	452	0.889	0.2	439	436
Y	21	0.402	1.93	21.2	19.5	24	0.231	0.98	21.27	21.27	24	0.231	0.98	21.27	21.27
Zr	111	0.422	0.38	118	111	127	0.559	0.44	123.1	123.1	127	0.559	0.44	123.1	123.1
Nb	4.2	0.104	2.51	3.41	3.14	27	0.141	0.53	26.66	26.66	27	0.141	0.53	26.66	26.66
Ba	309	10.576	3.42	323	307	517	8.351	1.62	497	497	517	8.351	1.62	497	497
Pb	8.8	0.305	3.48	7.7	7.53	6.8	0.455	6.73	5.59	5.59	6.8	0.455	6.73	5.59	5.59
Th	1.8	0.33	18.45	3.25	3.13	8.5	0.262	3.09	8.97	8.97	8.5	0.262	3.09	8.97	8.97

付録表 A1-1 岩石標準試料の定量分析結果 (6/9)

	JB-2				参照値				JB-3				参照値		
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)
SiO ₂	52.5	0.0773	0.15	53.25	53.4	50.5	0.0699	0.14	50.96	51.25	50.5	0.0699	0.14	50.96	51.25
TiO ₂	1.17	0.0019	0.16	1.19	1.166	1.43	0.0032	0.23	1.44	1.416	1.43	0.0032	0.23	1.44	1.416
Al ₂ O ₃	14.5	0.0138	0.1	14.64	14.9	17.1	0.0153	0.09	17.2	17.44	17.1	0.0153	0.09	17.2	17.44
Fe ₂ O ₃	14.1	0.0081	0.06	14.25	14.27	11.8	0.0098	0.08	11.82	11.76	11.8	0.0098	0.08	11.82	11.76
MnO	0.216	0.0008	0.37	0.218	0.222	0.178	0.0006	0.35	0.177	0.1815	0.178	0.0006	0.35	0.177	0.1815
MgO	4.47	0.0088	0.2	4.62	4.65	5.02	0.0079	0.16	5.19	5.19	5.02	0.0079	0.16	5.19	5.19
CaO	9.66	0.0094	0.1	9.82	9.88	9.65	0.0103	0.11	9.79	9.81	9.65	0.0103	0.11	9.79	9.81
Na ₂ O	2.00	0.0093	0.46	2.04	2.42	2.71	0.0069	0.26	2.73	2.769	2.71	0.0069	0.26	2.73	2.769
K ₂ O	0.381	0.0006	0.15	0.42	0.42	0.736	0.0008	0.11	0.78	0.77	0.736	0.0008	0.11	0.78	0.77
P ₂ O ₅	0.096	0.0004	0.37	0.101	0.0968	0.290	0.0008	0.29	0.294	0.2945	0.290	0.0008	0.29	0.294	0.2945
LOI	-0.4					-0.4					-0.4				
V	558	1.83	0.33	575	584	377	2.287	0.61	372	388	377	2.287	0.61	372	388
Cr	28	0.762	2.69	28.1	25.1	60	0.878	1.46	58.1	55.4	60	0.878	1.46	58.1	55.4
Ni	12	0.275	2.38	16.6	13.91	35	0.217	0.62	36.2	37.5	35	0.217	0.62	36.2	37.5
Rb	7.6	0.182	2.41	7.37	6.29	15	0.251	1.65	15.1	14.16	15	0.251	1.65	15.1	14.16
Sr	177	0.535	0.3	178	179	406	0.87	0.21	403	411	406	0.87	0.21	403	411
Y	25	0.138	0.56	24.9	24	27	0.229	0.86	26.9	25.6	27	0.229	0.86	26.9	25.6
Zr	53	0.306	0.58	51.2	46.5	94	0.49	0.52	97.8	91.8	94	0.49	0.52	97.8	91.8
Nb	2.7	0.185	6.86	1.58*	0.511	3.9	0.243	6.18	2.47	2.07	3.9	0.243	6.18	2.47	2.07
Ba	223	6.545	2.94	222	220	242	7.753	3.2	245	237	242	7.753	3.2	245	237
Pb	5.9	0.477	8.08	5.36	4.96	6.2	0.331	5.3	5.58	4.93	6.2	0.331	5.3	5.58	4.93
Th	-0.7	0.308	-43.72	0.35	0.257	0.1	0.393	438.73	1.27	1.259	0.1	0.393	438.73	1.27	1.259

付録表 A1-1 岩石標準試料の定量分析結果 (7/9)

	JG-1a			参照値			GSP-2			参照値
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	
SiO ₂	72.5	0.1474	0.2	72.3	74	66.3	0.1134	0.17	66.60	
TiO ₂	0.25	0.0015	0.6	0.25	0.252	0.68	0.0025	0.37	0.66	
Al ₂ O ₃	14.2	0.0168	0.12	14.3	14.4	14.8	0.0115	0.08	14.90	
Fe ₂ O ₃	2.01	0.0032	0.16	2	1.995	4.93	0.0069	0.14	4.90	
MnO	0.060	0.0004	0.63	0.057	0.0594	0.041	0.0004	1.03	0.041	
MgO	0.70	0.0038	0.54	0.69	0.737	0.96	0.0037	0.39	0.96	
CaO	2.13	0.0028	0.13	2.13	2.228	2.07	0.0034	0.16	2.10	
Na ₂ O	3.42	0.0078	0.23	3.39	3.443	2.82	0.0071	0.25	2.78	
K ₂ O	4.01	0.0059	0.15	3.96	4.054	5.45	0.0057	0.1	5.38	
P ₂ O ₅	0.084	0.0005	0.56	0.083	0.0781	0.29	0.0011	0.39	0.29	
LOI	0.64					0.64				
V	23	0.813	3.59	22.7	20.5	52	1.085	2.08	52	
Cr	18	0.633	3.57	17.6	17.4	18	0.774	4.32	20	
Ni	9.4	0.167	1.77	6.91	6.79	18	0.184	1.01	17	
Rb	181	0.357	0.2	178	177.8	246	0.519	0.21	245	
Sr	184	0.5	0.27	187	179.3	240	0.67	0.28	240	
Y	32	0.188	0.59	32.1	31.5	29	0.352	1.2	28	
Zr	123	0.37	0.3	118	122.6	551	0.699	0.13	550	
Nb	11	0.16	1.44	11.4	11.41	24	0.177	0.75	27	
Ba	472	5.523	1.17	470	461.9	1352	5.938	0.44	1340	
Pb	26	0.384	1.5	26.4	26.97	41	0.473	1.16	42	
Th	14	0.413	3.05	12.8	12.77	106	0.474	0.45	105	

付録表 A1-1 岩石標準試料の定量分析結果 (8/9)

	JCh-1			参照値			JF-1			参照値		
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	GSJ (mass%)	変動係数 (%)	標準偏差 (±1σ)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	GSJ (mass%)	変動係数 (%)	標準偏差 (±1σ)
SiO ₂	97.1	0.2864	0.29	97.81	0.29	0.1223	66.5	0.1223	0.18	66.69	0.18	0.1223
TiO ₂	0.028	0.0004	1.47	0.0316	1.47	0.0008	0.011	0.0008	7.46	0.005	7.46	0.0008
Al ₂ O ₃	0.76	0.0023	0.3	0.734	0.3	0.0153	18.2	0.0153	0.08	18.08	0.08	0.0153
Fe ₂ O ₃	0.37	0.0008	0.22	0.356	0.22	0.0004	0.088	0.0004	0.49	0.08	0.49	0.0004
MnO	0.017	0.0002	1.32	0.0173	1.32	0.0003	0.001	0.0003	24.53	0.001	24.53	0.0003
MgO	0.086	0.0014	1.64	0.0754	1.64	0.0014	0.030	0.0014	4.64	0.006	4.64	0.0014
CaO	0.019	0.0003	1.45	0.0449	1.45	0.0013	0.88	0.0013	0.15	0.93	0.15	0.0013
Na ₂ O	0.047	0.0032	6.75	0.0305	6.75	0.008	3.28	0.008	0.25	3.37	0.25	0.008
K ₂ O	0.18	0.0003	0.15	0.221	0.15	0.0143	9.95	0.0143	0.14	9.99	0.14	0.0143
P ₂ O ₅	0.016	0.0002	1.07	0.0167	1.07	0.0003	0.013	0.0003	2.08	0.01	2.08	0.0003
LOI												
V	12	1.174	10.01	10.4	10.01	1.022	7.9	1.022	12.98	5.43	12.98	1.022
Cr	9.2	0.615	6.72	7.04	6.72	0.619	5.6	0.619	11.12	5.48	11.12	0.619
Ni	9.2	0.139	1.51	8.76	1.51	0.156	3.3	0.156	4.76	1.36	4.76	0.156
Rb	10.8	0.146	1.35	8.61	1.35	0.441	268	0.441	0.16	266	0.16	0.441
Sr	6.3	0.175	2.78	4.2	2.78	0.361	166	0.361	0.22	172	0.22	0.361
Y	2.3	0.204	8.96	1.81	8.96	0.283	4.6	0.283	6.23	2.84	6.23	0.283
Zr	13	0.194	1.54	11.5	1.54	0.245	41	0.245	0.59	38.6	0.59	0.245
Nb	0.6	0.128	22.88	1.7*	22.88	0.168	0.6	0.168	27.83	0.74	27.83	0.168
Ba	262	8.386	3.2	302	3.2	9.011	1761	9.011	0.51	1750	0.51	9.011
Pb	1.9	0.323	17.22	2	17.22	0.389	33	0.389	1.17	33.4	1.17	0.389
Th	1.5	0.299	20.36	0.735	20.36	0.157	1.1	0.157	14.92	1.17	14.92	0.157

付録表 A1-1 岩石標準試料の定量分析結果 (9/9)

	JF-2				参照値				JGb-1				参照値			
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	Kon (2015) (mass%)
SiO ₂	65.4	0.1083	0.17	65.3	43.4	0.0487	0.11	43.66	43.4	0.0487	0.11	43.66	43.4	0.0487	0.11	73.97
TiO ₂	0.007	0.0008	12.59	0.005	1.61	0.0032	0.2	1.6	1.61	0.0032	0.2	1.6	1.61	0.0032	0.2	1.595
Al ₂ O ₃	18.8	0.0182	0.1	18.52	17.4	0.0123	0.07	17.49	17.4	0.0123	0.07	17.49	17.4	0.0123	0.07	17.75
Fe ₂ O ₃	0.063	0.0003	0.5	0.06	15.0	0.0122	0.08	15.06	15.0	0.0122	0.08	15.06	15.0	0.0122	0.08	15.26
MnO	0.002	0.0002	14.41	0.001	0.190	0.0005	0.29	0.189	0.190	0.0005	0.29	0.189	0.190	0.0005	0.29	0.1933
MgO	0.027	0.0017	6.39	0.004	7.70	0.0066	0.09	7.85	7.70	0.0066	0.09	7.85	7.70	0.0066	0.09	7.89
CaO	0.046	0.0005	1.07	0.09	11.8	0.0088	0.07	11.9	11.8	0.0088	0.07	11.9	11.8	0.0088	0.07	11.9
Na ₂ O	2.43	0.0089	0.37	2.39	1.23	0.0104	0.85	1.2	1.23	0.0104	0.85	1.2	1.23	0.0104	0.85	1.235
K ₂ O	13.14	0.0145	0.11	12.94	0.193	0.0008	0.39	0.24	0.193	0.0008	0.39	0.24	0.193	0.0008	0.39	0.2322
P ₂ O ₅	0.007	0.0003	3.75	0.003	0.054	0.0002	0.44	0.056	0.054	0.0002	0.44	0.056	0.054	0.0002	0.44	0.0533
LOI																
V	4.2	0.876	21.01	4.86	632	1.382	0.22	635	632	1.382	0.22	635	632	1.382	0.22	656
Cr	2.0	0.665	33.14	2.47	59	0.982	1.66	57.8	59	0.982	1.66	57.8	59	0.982	1.66	56.4
Ni	2.7	0.189	7.02	1.38	21	0.256	1.2	25.4	21	0.256	1.2	25.4	21	0.256	1.2	26.24
Rb	222	0.267	0.12	218	8.2	0.255	3.09	6.87	8.2	0.255	3.09	6.87	8.2	0.255	3.09	5.76
Sr	193	0.55	0.28	200	327	0.652	0.2	327	327	0.652	0.2	327	327	0.652	0.2	331.5
Y	1.9	0.295	15.91	2.67	11	0.289	2.65	10.4	11	0.289	2.65	10.4	11	0.289	2.65	9.43
Zr	11.3	0.272	2.41	6.73	37	0.451	1.23	32.8	37	0.451	1.23	32.8	37	0.451	1.23	27.8
Nb	0.5	0.159	32.85	0.7	3.9	0.188	4.83	3.34	3.9	0.188	4.83	3.34	3.9	0.188	4.83	2.337
Ba	297	7.263	2.45	298	77	6.211	8.11	64.3	77	6.211	8.11	64.3	77	6.211	8.11	63.5
Pb	49	0.388	0.79	48.7	2.2	0.612	28.25	1.92	2.2	0.612	28.25	1.92	2.2	0.612	28.25	1.3
Th	-0.4	0.3	-85.15	0.31	2.3	0.39	16.73	0.48	2.3	0.39	16.73	0.48	2.3	0.39	16.73	0.465

付録表 A1-2 堆積物・土壌標準試料の定量分析結果 (1/3)

	JLk-1				JSd-2				参照値				
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G/SJ (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G/SJ (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G/SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)
SiO ₂	59.4	0.037	0.06	57.16	59.8	0.0417	0.07	60.78	59.6	0.0417	0.07	60.78	62
TiO ₂	0.71	0.002	0.28	0.668	0.711	0.0012	0.2	0.614	0.609	0.0012	0.2	0.614	0.63
Al ₂ O ₃	17.4	0.0116	0.07	16.73	17.32	0.0106	0.09	12.31	12.1	0.0106	0.09	12.31	12.73
Fe ₂ O ₃	7.00	0.0036	0.05	6.929	6.95	0.0079	0.07	11.65	11.1	0.0079	0.07	11.65	11.64
MnO	0.267	0.0006	0.22	0.266	0.2708	0.0003	0.27	0.12	0.118	0.0003	0.27	0.12	0.1241
MgO	1.75	0.0041	0.24	1.736	1.8	0.0038	0.14	2.731	2.64	0.0038	0.14	2.731	2.801
CaO	0.664	0.0008	0.12	0.686	0.787	0.0038	0.11	3.658	3.56	0.0038	0.11	3.658	3.78
Na ₂ O	1.09	0.0058	0.54	1.051	1.089	0.0101	0.42	2.438	2.41	0.0101	0.42	2.438	2.475
K ₂ O	2.90	0.002	0.07	2.805	2.88	0.0013	0.13	1.145	1.08	0.0013	0.13	1.145	1.157
P ₂ O ₅	0.218	0.0007	0.34	0.208	0.2191	0.0005	0.5	0.105	0.106	0.0005	0.5	0.105	0.1063
LOI	7.32								2.10				
V	117	1.043	0.89	117	118.1	1.475	1.16	125	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	62.8	0.689	1.1	69	67.06	0.76	0.71	108	127	0.76	0.71	108	132.4
Ni	36.2	0.266	0.73	35	38.2	0.203	0.24	92.8	106	0.203	0.24	92.8	112.8
Rb	147	0.233	0.16	147	145.9	0.268	0.99	26.9	84.0	0.268	0.99	26.9	26.3
Sr	72.0	0.34	0.47	67.5	67	0.364	0.18	202	27.0	0.364	0.18	202	208.2
Y	45.9	0.389	0.85	40	45.1	0.242	1.33	17.4	199	0.242	1.33	17.4	19.07
Zr	136	0.429	0.31	137	139	0.385	0.37	111	18.2	0.385	0.37	111	114.1
Nb	16.7	0.161	0.96	15.8	16.73	0.178	3.48	4.56	105	0.178	3.48	4.56	4.4
Ba	606	8.86	1.46	574	589	10	0.77	1199	5.1	10	0.77	1199	1269
Pb	48.2	0.48	1	43.7	48.5	0.847	0.55	146	1220	0.847	0.55	146	165.6
Th	19.2	0.361	1.88	19.5	19.23	0.34	86.89	2.33	0.4	0.34	86.89	2.33	2.56

付録表 A1-2 堆積物・土壌標準試料の定量分析結果 (2/3)

	JSd-3				参照値				JMS-1				参照値			
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G/SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G/SJ (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G/SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)		
SiO ₂	75.7	0.0552	0.07	76	78.6	52.8	0.0359	0.07	53.74	53.1						
TiO ₂	0.416	0.0015	0.35	0.403	0.431	0.689	0.0014	0.2	0.7	0.696						
Al ₂ O ₃	9.96	0.0086	0.09	9.908	10.22	15.4	0.0127	0.08	15.82	15.42						
Fe ₂ O ₃	4.31	0.0031	0.07	4.368	4.47	6.69	0.0049	0.07	6.9	6.65						
MnO	0.144	0.0005	0.36	0.148	0.1495	0.098	0.0003	0.27	0.102	0.0993						
MgO	1.16	0.0024	0.21	1.17	1.235	2.74	0.0042	0.15	2.87	2.806						
CaO	0.534	0.0008	0.14	0.56	0.671	2.00	0.0012	0.06	2.13	2.101						
Na ₂ O	0.415	0.0059	1.42	0.411	0.417	4.00	0.0103	0.26	4.07	3.98						
K ₂ O	1.96	0.0014	0.07	1.971	2.021	2.17	0.002	0.09	2.24	2.149						
P ₂ O ₅	0.081	0.0005	0.63	0.0817	0.08	0.167	0.0005	0.28	0.18	0.1654						
LOI	3.32					9.16			10.4							
V	73.3	0.965	1.32	70.4	75.9	(mg/kg)	(±1σ)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)						
Cr	34.6	0.75	2.17	35.3	36.32	120	0.954	0.8	127	123.5						
Ni	19.7	0.265	1.35	19.6	20.83	123	0.628	0.51	133	128.3						
Rb	285	0.293	0.1	285	286	50.7	0.25	0.49	53	51.7						
Sr	59.5	0.277	0.47	58.7	56	83.0	0.281	0.34	88	80.5						
Y	17.0	0.328	1.94	14.9	15.41	152	0.371	0.24	154	147.3						
Zr	126	0.326	0.26	124	137.6	23.8	0.267	1.12	24.3	23.25						
Nb	7.8	0.135	1.73	7.8	8.17	116	0.321	0.28	132	119.7						
Ba	488	10.874	2.23	462	458	9.3	0.131	1.41	307	9.07						
Pb	84.6	0.219	0.26	82.1	88.8	304	6.796	2.23	49	297.8						
Th	10.1	0.316	3.12	7.79	7.19	40.1	0.469	1.17	49	51.3						

付録表 A1-2 堆積物・土壌標準試料の定量分析結果 (3/3)

	JSO-1			参照値	
	平均値 (mass%)	標準偏差 (±1σ)	変動係数 (%)	G SJ (mass%)	Kon (2015) (mass%)
SiO ₂	38.1	0.0255	0.07	38.28	36.54
TiO ₂	1.24	0.0024	0.2	1.23	1.161
Al ₂ O ₃	18.0	0.0137	0.08	17.99	17.39
Fe ₂ O ₃	11.2	0.0067	0.06	11.49	10.49
MnO	0.202	0.0004	0.2	0.202	0.1929
MgO	2.09	0.0031	0.15	2.11	2.025
CaO	2.66	0.0026	0.1	2.56	2.587
Na ₂ O	0.642	0.003	0.47	0.66	0.606
K ₂ O	0.301	0.0005	0.15	0.34	0.3123
P ₂ O ₅	0.478	0.0009	0.18	0.48	0.4607
LOI	22.9				
V	(mg/kg) 319	(±1σ) 2.079	(%) 0.65	(mg/kg) 300	(mg/kg) 311.4
Cr	73.9	0.293	0.4	71	71.67
Ni	38.2	0.206	0.54	39	37.53
Rb	14.3	0.108	0.76	14.5	12.08
Sr	194	0.32	0.16	196	182.1
Y	25.0	0.277	1.11	24.9	23.58
Zr	90.7	0.192	0.21	96	84.88
Nb	4.4	0.123	2.79		2.784
Ba	281	5.679	2.02	267	247.6
Pb	19.1	0.306	1.6	13	16.1
Th	2.2	0.236	10.75		1.995

