

# 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

川野 良 信\*

キーワード：蛍光X線分析、低希釈率ガラスビード、珪酸塩岩石、堆積物

## 1. はじめに

蛍光X線分析は様々な環境物質の化学組成を知るために一般的に用いられる手法の一つであり、多くの研究機関で分析装置の導入が図られ、データの蓄積が進められている。このように蛍光X線装置の設置が急増している理由として、短時間で精度良く分析が行えること、および学生・大学院生にも理解しやすいインターフェースが開発されたことがあげられる。すなわち、従来の分析機器から教育機器としての活用に位置づけが変化してきたといえる。立正大学地球環境科学部（以下、本学部と略）では、地球内外の固体・液体物質の化学組成を分析し、その形成プロセスを考察させることによって学生の環境科学への理解を促し、さらなる興味を引き出すことを教育活動の一側面と位置づけている。また、分析作業を経ることによって学生・大学院生が化学分析の原理と分析機器の仕組みを理解し、研究者としての資質を研鑽することも視野に入れている。このような観点から、平成21年12月に蛍光X線分析装置 ZSX Primus II（株式会社リガク、2004）を学部・研究科の教育・研究機器のひとつとして設置した。

本学部では、蛍光X線分析装置導入後の最初の取り組みとして珪酸塩岩石および堆積物の定量化学分析に取り組んでいる。従来、蛍光X線分析装置を岩石や堆積物の定量化学分析に用いる取り組みは多く（服部・柴田、1969；杉崎ほか、1981；中田、1985；小笠原、1987；市川ほか、1987；折橋ほか、1993a,b；角縁ほか、1999；本吉・白石、1995；白木ほか、1996；Kimura and Yamada, 1996；土谷ほか、1999；佐野、2002；柚原・田口、2003）、その手法が既に確立されているため導入が容易であると判断したためである。通常、岩石や堆積物の蛍光X線分析には粉末試料を加圧成型したペレットを用いる方法（中田、1987；角縁ほか、1989；田村ほか、

1989；川野ほか、1992；奥平ほか、1993；土谷・長谷中、1995；柚原ほか、2004）と融剤と混ぜた後に溶解して作製したガラスビードを用いる方法（後藤・巽、1991、1992；本吉ほか、1996；永尾ほか、1997；柚原・田口、2003、2006；金澤ほか、2003；新城・宮本、2007）がある。前者は低濃度の元素であっても大きなX線強度を得られるため微量元素測定に用いられる場合が多く、後者はマトリックス効果の影響を軽減できる利点があるため主成分元素を求める際に多用されてきた。しかしながら、近年は蛍光X線分析装置の精度向上に伴い、低希釈率ガラスビードを用いることによって主成分元素から微量元素までの連続測定が可能となってきた（Kimura and Yamada, 1996；三宅ほか、1996；高橋・周藤、1997；山田ほか、1994、1997；Tanaka and Orihashi, 1997；角縁ほか、1997；佐野、2002；瀬野・本吉、2004；Nakayama and Nakamura, 2005；中野ほか、2009）。そこで、本学部でも低希釈率ガラスビードを用いて主成分元素・微量成分元素の定量化を試みた。本論では立正大学地球環境科学部に新たに導入された蛍光X線分析装置 ZSX Primus II を用いた珪酸塩岩石および堆積物の定量化学分析方法について報告する。なお、付録として蛍光X線分析装置の利用者を想定した使用マニュアルを示している。

## 2. 蛍光X線分析装置および標準試料

### 2.1 装置 (ZSX Primus II) の概要

測定装置は、蛍光X線分析装置 ZSX Primus II（株式会社リガク、2004）である（図1）。以下に、株式会社リガク（2004）に基づき蛍光X線分析装置 ZSX Primus II（以下、本装置と略）の概要を述べる。本装置は上面照射波長分散型蛍光X線分析装置であり、X線管はエンドウィンドウ型 Rh 管球（出力4 kW）が装着

\* 立正大学地球環境科学部

されている。分析対象元素は Be ~ U までである。X線管球の冷却装置は純水循環式であり、循環水の温度が37℃を超えると自動的にバルブが開き二次冷却水である水道水が流れ、循環水の温度を一定に保つ仕組みになっている。すなわち、二次冷却水である水道水は必要な時にのみ排水されるので、無駄に使用されることはない。X線高圧発生装置は高周波インバータ方式で最大定格電圧および電流はそれぞれ60kV, 150mA である。一次X線フィルターは Ti, Al, Cu, Zr の4種類があり、分光結晶は LiF (200), LiF (220), Ge, PET, RX25, RX40, RX61が装着されている。検出器はシンチレーションカウンタ (SC) とガスフロー型プロポーショナルカウンタ (F-PC) であり、芯線クリーニング機構が付いている。本装置にはデータ処理部として解析ソフトウェアをインストールした DELL 社製デスクトップコンピュータ (OptiPlex760) および Canon 社製インクジェット式カラープリンター (PIXUS iP4700) が付属しており、測定結果をオンラインで処理することができる。分析装置本体には電源投入スイッチ以外に日常的に操作する部分は無く、すべての作業はデータ処理装置であるデスクトップコンピュータから行う。試料交換部分には48試料分のトレーが用意されているが、このうち最後のポジションに PHA 調整用試料を装填するため、実際は47個までの連続分析が可能である。試料投入は全自動のクレーン式アームによって予備室に一つずつ試料を運び、回転式の交換台によって予備室と測定室の試料が入れ替わるエアロック方式を採用している。本報告では詳しく述べることはないが、本装置には CCD カメラが内蔵されており、試料表面を観察しながら最小径0.5mm までのスポット分析が可能である。また、マッピング機能やヘリウム置換装置も装備されており、様々な環境物質の

分析に適応することができる。

## 2. 2 標準試料および測定試料のガラスビード作製

検量線作成試料として、産業技術総合研究所地質調査総合センター (GSJ) の標準試料 JB-1a, JB-2, JB-3, JA-1, JA-2, JA-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JP-1, JR-1の12個、アメリカ地質調査所 (USGS) の標準試料 RGM-1、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) の標準試料 NIST278および富士常葉大学内部標準試料 (吉田・高橋, 1997; 佐野, 2002; 長井ほか, 2008) IK218, IK332, IK437, IK502, IK507, IK565, IK625, IK630, IK686, IK731, IK790の11個、計25個を用いた。GSJ の標準試料の推奨値は Imai et al. (1995) および地質調査総合センターのホームページ (<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostand/welcomej.html>) から、USGS の標準試料はアメリカ地質調査所のホームページ ([http://minerals.cr.usgs.gov/geo\\_chem\\_stand/](http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/)) から、NIST の標準試料はアメリカ国立標準技術研究所のホームページ (<http://ts.nist.gov/measurementservices/referencematerials/index.cfm>) からそれぞれ引用した。なお、富士常葉大学内部標準試料 (佐野, 2002) では、Cr, Cu, V と2試料の Zr の推奨値、RGM-1は  $P_2O_5$  と Ni の推奨値、NIST278は MgO, Nb, V, Y, Zr の推奨値がそれぞれ報告されていないため、それらの元素については他の標準試料のみを用いた。標準試料および融剤 (和光純薬工業 無水  $HG - 蛍光X線分析用 Li_2B_4O_7$ ) は110℃で12時間以上乾燥させた後、デシケータ内で放冷する。これは試料や融剤の吸着水を除去するためである。標準試料1.3g に対して融剤2.6g を正確に量り取り、アルミナあるいはめう乳鉢を用いて混合する。和光純薬工業の  $HG - 蛍光X線分析用四ホウ酸リチウム$  は粒状であるため、混合に際しては均質になるように十分な作業が必要である。混合した試料は Au-Pt 合金 (Au 5%, Pt 95%) の溶融するつばに移し入れ、東京科学社製ビードサンプリング装置 TK-4100型でガラスビードを作製する。その際、溶融するつばからガラスビードの剥離を容易にするために、ヨウ化リチウム水溶液 (ヨウ化リチウム0.4g を純水10cc に溶かしたものを) をおよそ10mg 加えた。加熱条件は初段加熱800℃で180秒、本加熱1200℃で150秒、揺動加熱1200℃で300秒である。このようにして作製したガラスビードには裏面に試料名を記したラベルを貼り、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。未知試料の場合、一般に堆積物には有機物が含まれている

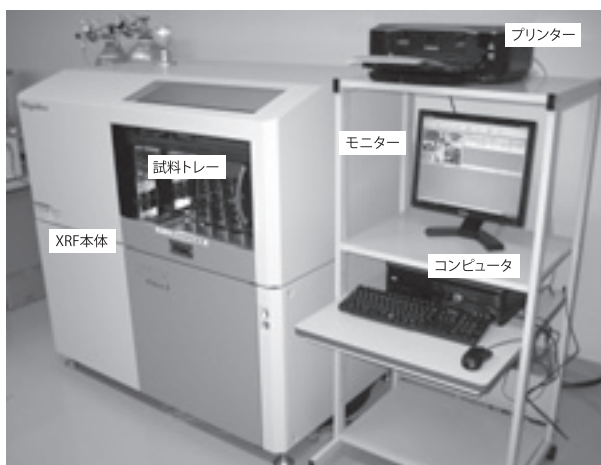


図1 蛍光X線分析装置 ZSX Primus II の構成

と考えられ、前述の110 の乾燥加熱ではそれらを除去できず、溶融するつばを痛めてしまう。したがって、そのように有機物が多いと考えられる未知試料についてはさらに900 で12時間以上の加熱処理を施している。なお、本学部では蛍光X線分析に利用したガラスビードそのものを使用してレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析（新藤ほか，2009）を行っている。

### 3. 分析方法

#### 3.1 測定条件

ZSX Primus II では測定元素毎に測定電圧・電流を変更することが可能であり、すべてデスクトップコンピュータから制御することができる。しかし、電圧・電流の変更による管球への負担軽減のため、今回は50kV、50mAに固定して全ての元素の定量分析を行った。試料マスクにはSUS製内径30mmのものを使用した。測定元素は、主成分元素であるSi, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Pと微量元素であるBa, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zrの合計21元素である。

元素毎の測定条件を表1に示した。測定回数はすべての元素について1回計測としているため、分析時間は1試料につきおよそ55分である。

#### 3.2 検量線

主成分元素の測定に際しては干渉する特性X線のピークはほとんど認められないため、補正は行っていない。しかし、微量元素測定の特性X線のうち、Ba-LにはTi-K、V-KにはTi-K、Cr-KにはV-K、Y-KにはRb-K、Zr-KにはSr-K、Nb-KにはY-Kがそれぞれ干渉するため、付属のソフトウェアを用いて重なり補正を施した。

試料から放出される二次X線は共存する元素の吸収・励起効果によって強度が変化するため、マトリックス補正が必要である。マトリックス補正にはコンプトン散乱強度から試料の質量吸収係数を推定する方法や主成分元素組成から質量吸収係数を計算する方法、ピーク強度とバックグラウンド強度の比を用いて補正する方法などがある（角縁ほか，1997）。近年はファンダメンタルパラメータ法を用いた理論マトリックス補正係数を算出して

表1 主成分・微量元素分析における測定条件

Element	Line	Target	Filter	Slit	Crystal	Counter	PHA	2		
								Peak/sec	B.G.1/sec	B.G.2/sec
Si	K	Rh	out	S4	PET	PC	100 - 300	109.084/20	106.850/10	110.850/10
Ti	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	86.158/40	85.240/20	86.820/20
Al	K	Rh	out	S4	PET	PC	100 - 300	144.810/20	140.850/10	147.450/10
Fe	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	57.512/20	56.880/10	58.180/10
Mn	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	62.968/20	62.440/10	63.540/10
Mg	K	Rh	out	S4	RX25	PC	100 - 250	38.786/20	36.450/10	40.650/10
Ca	K	Rh	out	S4	LiF (200)	PC	100 - 300	113.156/20	111.200/10	114.950/10
Na	K	Rh	out	S4	RX25	PC	100 - 250	47.132/20	45.100/10	49.000/10
K	K	Rh	out	S4	LiF (200)	PC	100 - 300	136.728/40	138.050/20	143.650/20
P	K	Rh	out	S4	Ge	PC	150 - 300	141.098/40	138.100/20	143.650/20
Ba	L	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	87.168/100	86.760/50	88.040/50
Cr	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	69.348/60	68.820/30	70.000/30
Cu	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	45.012/100	44.580/50	45.460/50
Nb	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	21.366/200	21.020/100	21.740/100
Ni	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	48.656/100	48.180/50	49.200/50
Pb	L 1	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	28.220/200	27.880/100	28.640/100
Rb	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	26.598/100	26.140/50	27.080/50
Sr	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	25.134/100	24.480/50	25.760/50
V	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	77.002/100	77.040/50	76.660/50
Y	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	23.758/100	23.440/50	24.240/50
Zr	K	Rh	out	S2	LiF (200)	SC	100 - 300	22.522/60	22.040/30	22.960/30

PC: proportional counter, SC: scintillation counter.

補正を施す場合が多い(角縁ほか, 1997; 高橋・周藤, 1997)。本装置に付属するソフトウェアには理論マトリックス補正計算として、分析元素を除いた元素で補正する Lachance Trail モデル、ベース元素を除いた元素で補正する de Jongh モデル、ベース元素と分析元素を除いた元素で補正する JIS モデルが含まれている。今回は Lachance Trail モデルを用いて理論マトリックス係数を求め、検量線を作成した。ただし、全ての元素についてマトリックス補正を施してはならず、補正を施すことによって正確度や相関係数が向上する元素のみにとどめた。なお、マトリックス補正は重なり補正と同様に付属のソフトウェアによって自動的に行われる。

マトリックス補正と重なり補正を組み込んだ検量線は次式によって表される。

$$W_i = (a_i + b) (1 + A_{ij} W_j) + B_{ij} W_j$$

$W_i$  : 分析元素(i)の含有量

$a, b$  は検量線定数

$I_i$  : 分析元素(i)のX線強度

$A_{ij}$  : 分析元素(i)に対する共存元素(j)のマトリックス補正係数

$B_{ij}$  : 分析元素(i)に対する共存元素(j)の重なり補正係数

$W_j$  : 共存元素(j)の含有量

主成分元素および微量元素測定用の検量線を図2および図3に示す。検量線はすべて一次式を用いて作成し、各検量線の相関係数も示した。なお、Niの検量線においてJP-1は際だって含有量(2460ppm)が多く、低濃度側における検量線の精度を下げる可能性があるため、最初から検量線の作成には用いていない。図を見て明らかのように、今回作成した検量線では複数の元素に関していくつかの試料が検量線から外れている。それらはSiO<sub>2</sub>におけるIK625, BaにおけるNIST-278, NiにおけるJB-1a, PbにおけるIK507である。立正大学で作製したガラスビードを富士常葉大学に持ち込み、リガク社製RIX2100で検量線を作成した際にも、これらの試料は検量線から外れる。すなわち、外れる原因は機器による測定誤差ではなく、標準試料にあると考えられるため、本報告ではこれらの試料を除いて検量線を作成した。

主成分元素に関しては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相関係数が0.99を下回るものの他の9元素は0.99以上を示している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相関係数のみ0.9836と低くなるのは多くの標準試料のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が14~18wt%に集中し、組成幅が得られな

かったためである。本研究では通常の珪酸塩岩石および堆積物の定量化学分析を目指しているため支障はないが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に富む試料を分析する際には高含有量の混合試料を調合し検量線を引き直す必要があるだろう。微量元素ではNiの相関係数のみが0.99を下回るが、他の10元素はすべて0.99以上を示している。Niで相関係数がやや劣るのは高濃度側において標準試料が分散することに起因する。同様の分散はPbにもみられるが、高濃度側の標準試料が検量線に乗っているため相関係数は0.99以上を維持できている。

主成分元素と微量元素の各検量線の検量線範囲と正確度を表2に示す。なお、各検量線の正確度は次式によって求めた。

$$\text{正確度 (Accuracy)} = \sqrt{\frac{\sum(C_m - C_r)^2}{(n-2)}}$$

$C_m$  : 測定した元素濃度

$C_r$  : 元素の推奨値

$n$  : 測定試料数

標準試料の組成範囲は通常の珪酸塩岩石の組成範囲を含んでいる。今回は炭酸塩岩や超苦鉄質岩の分析を想定していないため、特に問題はないと判断される。しかし、堆積物の一部には特定の微量元素が濃集する可能性もあり、検量線を再検討する必要があるだろう。正確度は主成分元素組成で小さく、微量元素組成で大きくなる傾向がある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の正確度が0.63とやや大きいのは検量線で標準試料の集中がみられるからである。正確度が5を超える元素はNi, Cu, Vであり、測定条件を変えて検討しなければならない。しかしながら、今回得られた検量線の正確度は既報の値(高橋・周藤, 1997; 新城・宮本, 2007; 柚原・田口, 2003)と比較しても決して劣るものではなく、未知試料の測定に十分耐えられると判断される。

#### 4. 結果および考察

得られた検量線を検証するために、JB-1, JB-1a, JA-3, JR-2, JSd-1, JSd-3の6試料について繰り返し測定を行った。このうち、JB-1aとJA-3は検量線の作成に用いられているが、繰り返し測定で用いたガラスビードは新たに作製されたものである。今回の検量線では堆積岩の化学分析を行うため、産業技術総合研究所地質調査総合センターの堆積物標準試料JSd-1とJSd-3につい

でも検討を行った。各試料の5回の繰り返しによる平均値と標準偏差、平均値に対するその標準偏差の百分率である相対標準偏差および地質調査総合センターの推奨値を表3に示す。主成分元素の標準偏差 (wt%) は SiO<sub>2</sub> 0.23, TiO<sub>2</sub> 0.002, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.04, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, MnO

0.001, MgO 0.04, CaO 0.005, Na<sub>2</sub>O 0.10, K<sub>2</sub>O 0.003, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.001であった。SiO<sub>2</sub>と Na<sub>2</sub>Oはわずかに標準偏差が大きい。他の主成分元素はおおむね良好な結果が得られている。SiO<sub>2</sub>は含有量が65wt%を超える試料で推奨値を上回る傾向が認められるため、高濃度

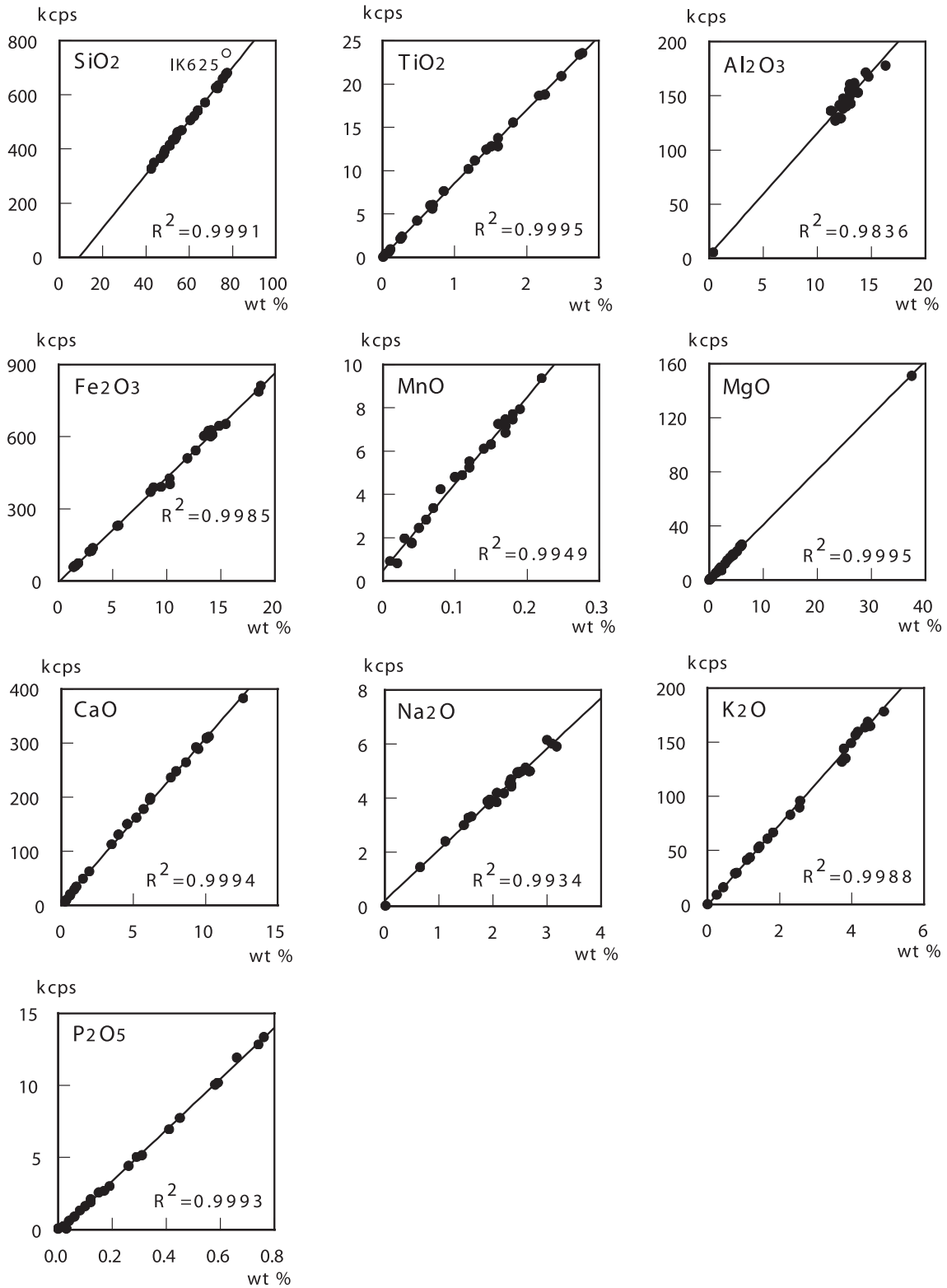


図2 主成分組成のための検量線  
 黒丸：検量線作成に使用した試料 白丸：検量線作成から除外した試料 R<sup>2</sup>：相関係数

側で検量線の傾斜が大きくなりすぎた可能性がある。  
 Na<sub>2</sub>Oの場合は軽元素であるために、X線強度が減衰し  
 測定値に変動がみられたのかもしれない。微量元素の標  
 準偏差 (ppm) は Ba 8.0, Cr 4.2, Cu 3.1, Nb  
 0.3, Ni 0.9, Pb 0.8, Rb 5.3, Sr 4.0, V 8.7,

Y 0.4, Zr 0.5であった。このうち、BaとVの値が  
 大きい、いずれもX線強度が小さいため(図3)、十  
 分な精度が得られなかった可能性がある。BaはJSd-1  
 において標準偏差が最も大きい、含有量が543ppmと  
 多いため相対標準偏差は1.5%と低い。一方、VはJR-2

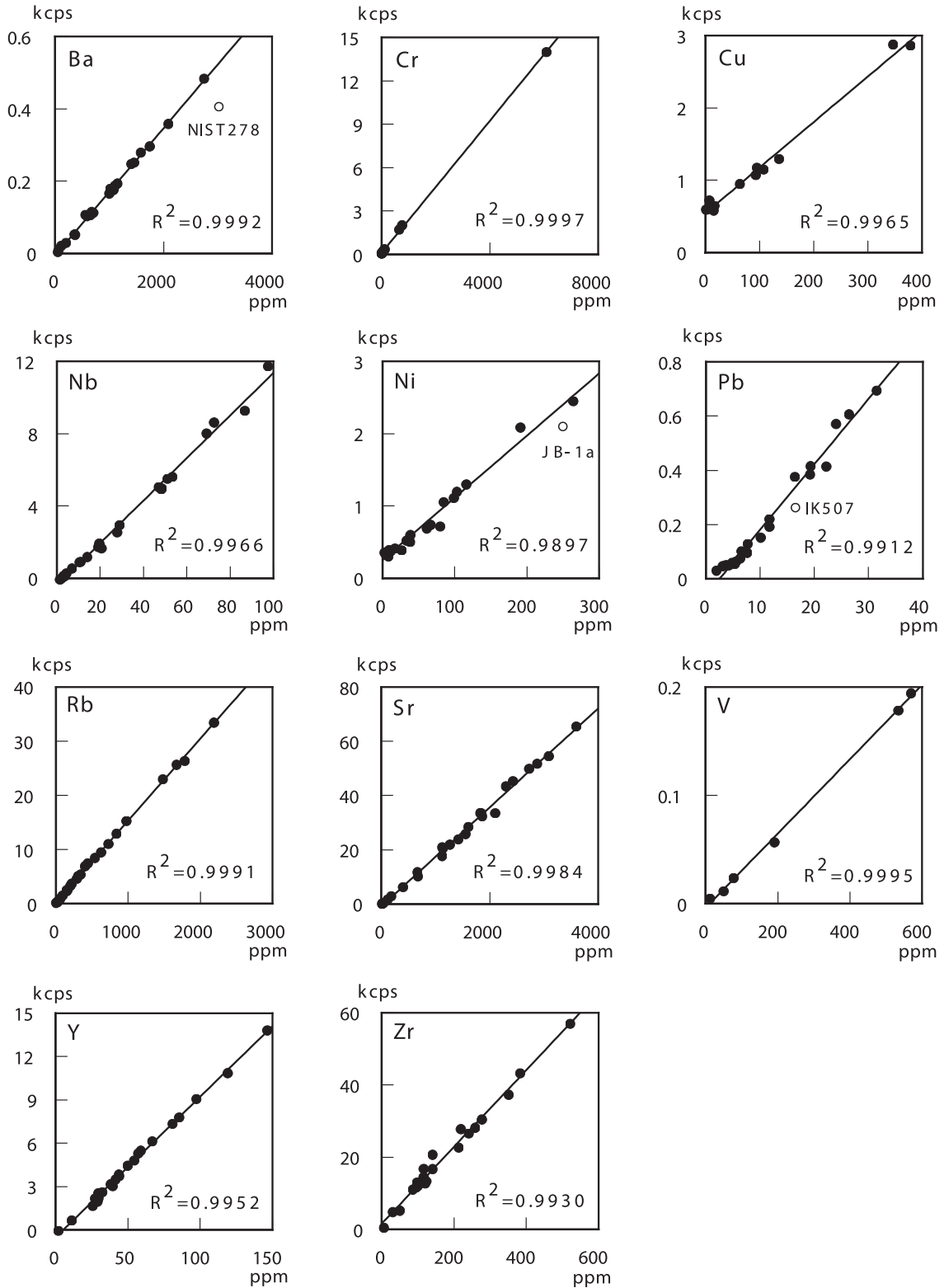


図3 微量元素組成のための検量線  
 黒丸：検量線作成に使用した試料 白丸：検量線作成から除外した試料  $R^2$ ：相関係数

において4.01の標準偏差を示すが、含有量が4 ppmと小さいため相対標準偏差が93.7%と極めて大きな値を取る。このように含有量によっては分析精度が変動するため、特に含有量が少ない試料では低濃度の標準試料を用いて検量線を作り直す必要があるだろう。なお、BaはW管球を用いれば精度が向上することが知られており(山田ほか, 1977)、Vについては適切なフィルターを用

いればバックグラウンドを下げることができると期待される。

次に得られた値と推奨値を比較してみる。主成分元素のうち推奨値との差が1 wt%を超えるものはJSd-1とJSd-3のSiO<sub>2</sub>のみであった。検量線作成に用いたガラスビード制作時に石英が完全に溶解されず、そのために検量線の傾きがきつくなったとも考えられるが、同程度の

表2 検量線の測定範囲と正確度

Major elements	Calibration range (wt%)	Accuracy (wt%)	Trace elements	Calibration range (wt%)	Accuracy (wt%)
SiO <sub>2</sub> (wt%)	77.09 - 42.38	0.49	Ba (ppm)	1133 - 19.5	1.3
TiO <sub>2</sub>	2.77 - 0.01	0.03	Cr	2807 - 2.8	1.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.36 - 0.66	0.63	Cu	225 - 0.5	6.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.06 - 0.89	0.25	Nb	93 - 1.5	2.4
MnO	0.22 - 0.01	0.009	Ni	130 - 1.0	5.2
MgO	44.60 - 0.04	0.29	Pb	31.5 - 0.1	1.3
CaO	11.90 - 0.30	0.13	Rb	340 - 0.8	4.3
Na <sub>2</sub> O	4.99 - 0.02	0.13	Sr	924 - 1.9	1.5
K <sub>2</sub> O	5.05 - 0.003	0.08	V	635 - 3.8	7.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.76 - 0.002	0.009	Y	87 - 1.5	1.8
			Zr	524 - 5.9	1.6

表3 標準試料の分析値と推奨値の比較

	JB-1				JB-1a			
	Average (N=5)	Stdev.( )	RSD (%)	Recommended value	Average (N=5)	Stdev.( )	RSD (%)	Recommended value
SiO <sub>2</sub> (wt%)	52.66	0.04	0.1	52.37	52.66	0.07	0.1	52.41
TiO <sub>2</sub>	1.33	0.00	0.2	1.32	1.31	0.00	0.1	1.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.09	0.02	0.2	14.53	15.12	0.03	0.2	14.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.83	0.01	0.1	8.99	9.03	0.05	0.5	8.99
MnO	0.15	0.00	0.6	0.15	0.14	0.00	0.3	0.15
MgO	7.93	0.03	0.4	7.71	8.01	0.04	0.5	7.83
CaO	9.42	0.00	0.1	9.25	9.44	0.00	0.0	9.31
Na <sub>2</sub> O	2.79	0.02	0.9	2.77	2.77	0.02	0.9	2.73
K <sub>2</sub> O	1.43	0.00	0.0	1.43	1.42	0.00	0.2	1.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27	0.00	0.2	0.26	0.26	0.00	0.2	0.26
Ba (ppm)	491	7.85	1.6	493	484	3.14	0.6	504
Cr	487	1.12	0.2	425	416	1.12	0.3	392
Cu	67.1	0.80	1.2	55.1	47.3	1.99	4.2	56.7
Nb	31.0	0.16	0.5	33.3	24.4	0.19	0.8	26.9
Ni	112	0.34	0.3	133	112	0.89	0.8	139
Pb	7	0.37	5.5	10	6.54	0.33	5.0	6.76
Rb	40.5	0.34	0.8	41.3	38.4	0.47	1.2	39.2
Sr	429	1.57	0.4	444	434	2.59	0.6	442
V	228	7.01	3.1	211	201	8.69	4.3	205
Y	22.0	0.26	1.2	24.3	22	0.27	1.2	24
Zr	142	0.14	0.1	141	147	0.28	0.2	144

Stdev ; 標準偏差、RSD ; 相対標準偏差

	JA-3				JR-2			
	Average (N=5)	Stdev.( )	RSD (%)	Recommended value	Average (N=5)	Stdev.( )	RSD (%)	Recommended value
SiO <sub>2</sub> (wt%)	61.55	0.07	0.1	62.27	76.11	0.22	0.3	75.69
TiO <sub>2</sub>	0.71	0.00	0.1	0.70	0.06	0.00	0.9	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.67	0.02	0.1	15.56	11.89	0.04	0.3	12.72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.42	0.01	0.1	6.60	0.86	0.00	0.3	0.77
MnO	0.11	0.00	0.5	0.10	0.12	0.00	0.4	0.11
MgO	3.55	0.02	0.5	3.72	----	----	----	0.04
CaO	6.38	0.00	0.1	6.24	0.43	0.00	0.4	0.50
Na <sub>2</sub> O	3.17	0.01	0.2	3.19	3.82	0.10	2.7	3.99
K <sub>2</sub> O	1.42	0.00	0.1	1.41	4.59	0.00	0.1	4.45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.00	0.5	0.12	0.01	0.00	3.2	0.01
Ba (ppm)	319	5.91	1.9	323	46.7	4.39	9.4	39.3
Cr	58.7	1.79	3.1	66.2	----	4.21	----	3.1
Cu	47.6	0.69	1.5	43.4	4.16	0.31	7.5	1.36
Nb	5.0	0.25	5.0	3.4	17.0	0.13	0.8	18.7
Ni	28.1	0.29	1.0	32.2	6.18	0.26	4.2	1.99
Pb	8.6	0.34	4.0	7.7	23.0	0.84	3.7	21.5
Rb	36.5	0.16	0.4	36.7	327	5.29	1.6	303
Sr	281	0.61	0.2	287	14.96	0.32	2.1	8.11
V	175	2.12	1.2	169	4	4.01	93.7	3
Y	21.4	0.30	1.4	21.2	51.3	0.43	0.8	51.1
Zr	124	0.27	0.2	118	93.2	0.43	0.5	96.3

	JSd-1				JSd-3			
	Average (N=5)	Stdev.( )	RSD (%)	Recommended value	Average (N=5)	Stdev.( )	RSD (%)	Recommended value
SiO <sub>2</sub> (wt%)	68.12	0.14	0.2	66.55	79.30	0.23	0.3	76.00
TiO <sub>2</sub>	0.71	0.00	0.2	0.65	0.47	0.00	0.3	0.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.57	0.04	0.3	14.65	9.83	0.02	0.2	9.91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.05	0.01	0.2	5.06	4.36	0.01	0.2	4.37
MnO	0.10	0.00	0.4	0.09	0.17	0.00	0.5	0.15
MgO	1.70	0.04	2.6	1.81	1.03	0.02	2.3	1.17
CaO	3.14	0.00	0.1	3.03	0.50	0.00	0.2	0.56
Na <sub>2</sub> O	2.74	0.07	2.6	2.73	0.29	0.01	2.6	0.41
K <sub>2</sub> O	2.26	0.00	0.1	2.18	2.11	0.00	0.1	1.97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.00	0.4	0.12	0.08	0.00	0.5	0.08
Ba (ppm)	543	8.02	1.5	520	480	7.34	1.5	462
Cr	18.8	0.36	1.9	21.5	30.3	1.13	3.7	35.3
Cu	26	0.52	2.0	22	546	3.14	0.6	426
Nb	12.5	0.17	1.3	11.1	8.1	0.18	2.2	7.8
Ni	9.86	0.15	1.5	7.04	19.3	0.25	1.3	19.6
Pb	14.1	0.37	2.6	12.9	82.0	0.71	0.9	82.1
Rb	71.6	0.63	0.9	67.4	422	4.97	1.2	285
Sr	334	4.02	1.2	340	64.6	0.96	1.5	58.7
V	93	6.62	7.1	76	86.9	7.80	9.0	70.4
Y	17.3	0.19	1.1	14.8	----	----	----	14.9
Zr	167	0.50	0.3	132	135	0.27	0.2	124

Stdev ; 標準偏差、RSD ; 相対標準偏差



SiO<sub>2</sub>量をもつ JR-2での差は0.42wt%であり、必ずしもガラスビードの問題ではないのかもしれない。差が0.5wt%を超える元素は JA-3の SiO<sub>2</sub>, JB-1, JB-1a および JR-3の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、他の主成分元素の差は0.5wt%以下に抑えられている。特に含有量の少ない TiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はいずれも0.08wt%以下の差が生じているのみである。微量元素組成においては岩石種に応じて差が出ている元素に違いが認められる。最も塩基性火成岩である JB-1や JB-1a では Cr や Ni で20ppm 以上の差が生じている。Ni の検量線では JB-1a が外れてプロットされることから、推奨値そのものに問題があるのかもしれない。このほかに JB-1a の Ba, Sr, V で15ppm 以上の差がでている。中性や酸性の火成岩である JA-3 や JR-2において10ppm 以上の差が出ているのは JR-2 の Rb のみであった。その他の微量元素においては差が比較的小さく、ほぼ満足できる結果が得られている。堆積物である JSd-1と JSd-3では10ppm 以上の差は JSd-1 の Ba, V, Zr と JSd-3の Ba, Cu, Rb, V, Zr であった。このうち JSd-3の Cu と Rb は差が100ppm を超えているが、いずれも検量線の適応範囲から外れ外挿しているために大きな違いが生じたと考えられる。Ba, V, Zr については、標準試料の推奨値に問題があるか、先に述べたように各元素の X 線強度が少なすぎるため安定した値が得られなかった可能性がある。

## 5. おわりに

平成21年度に本学部に導入された蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus II を用いて、珪酸塩岩石および堆積物を測定するための検量線を作成した。分析には低希釈率ガラスビードを用い、21元素について測定を試み、分析精度について検討した。主成分元素、微量元素ともに分析精度および再現性はほぼ満足できる結果が得られ、これまでに報告されている検量線の正確度と比較して遜色はない。ただし、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba, Cu, Ni, V, Zr の定量については改善の余地があるため、今後測定条件を変えて詳しく検討する予定である。

本論では珪酸塩岩石と堆積物の定量化学分析のための検量線作成について述べてきたが、本装置は様々な環境物質の分析が可能であり、今後も多様な試料の定量分析に用いられることが期待されている。

## 謝 辞

本装置は立正大学地球環境科学部環境システム学科の実験実

習費によって購入された教育機器のひとつである。環境システム学科関係各位には機器の導入についてご許可いただいた。株式会社リガクの永嶋哲也氏には装置の操作方法についてご指導いただいた。国立科学博物館の佐野貴司博士には富士常葉大学の内部標準試料をご恵みいただくとともに、推奨値をご教示いただいた。検量線作成作業にあたっては、同学科の福岡孝昭教授、地球環境科学研究科の楠野葉瑠香氏、三浦亜由美氏にご協力いただいた。また、地球環境科学部の大山純平氏、栗原幸太郎氏、渋谷俊希氏、長妻由佳里氏、土屋美穂氏には検量線作成に協力いただくとともに標準試料のガラスビードを作製していただいた。以上の方々に心から感謝いたします。

## 引用文献

- 後藤 篤・巽 好幸 (1991) 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析 (I). 理学電気ジャーナル, 22, 28 - 44.
- 後藤 篤・巽 好幸 (1992) 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析 (II). 理学電機ジャーナル, 23, 50 - 69.
- 服部 仁・柴田 賢 (1969) 蛍光 X 線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量. 地調月報, 20, 51 - 76.
- 市川博之・酒井利啓・渡辺暉夫・飯泉 滋 (1987) ガラス円板を使った珪酸塩岩石中の微量元素の蛍光 X 線分析装置 (Rh 管球) による定量分析. 島根大学地質学研究報告, 6, 161 - 169.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 composition values for GSJ reference samples "Igneous rock series". Geochm. J., 29, 91-95.
- 株式会社リガク (2004) 蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus II. リガクジャーナル, 35, 52 - 54.
- 角縁 進・永尾隆志・今岡照喜・松本征夫・白木敬一 (1989) 蛍光 X 線分析装置による岩石中の微量元素の定量. 山口大学教養部紀要, 23, 43 - 54.
- 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.
- 角縁 進・石坂岳士・川野良信 (1999) ガラス円板を使った珪酸塩岩石中の主成分元素および微量元素の蛍光 X 線分析. 佐賀大学文化教育学部研究論文集, 3, 133 - 140.
- 金澤芳彦・角縁 進・野村正弘 (2003) 蛍光 X 線分析装置のための検量線の作成. 群馬県立自然史博物館研究報告, 7, 15 - 24.
- 川野良信・渡部直喜・山本和広・周藤賢治 (1992) 蛍光 X 線分析装置による珪酸塩岩中の Ba, Co, Cr, V の定量分析. 新潟大学・理・地誌研究報告, 7, 111 - 115.
- Kimura, J. and Yamada, Y. (1996) Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads. Jour. Mineral. Petrol. Econ. Geol., 91, 62-72.
- 三宅康幸・津金達郎・金井哲男・池元壮彦 (1996) 珪酸塩岩石試料の主成分の蛍光 X 線分析 - 低希釈率ガラスビードの作

- 成と迅速分析の精度. 信州大学理学部紀要, 31, 105 - 117.
- 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.
- 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.
- 長井雅史・嶋野岳人・杉原重夫 (2008) 蛍光X線分析装置による火成岩の主成分・微量成分の定量分析ルーチンの作製とその評価 - 石器石材の産地推定に関する基礎的研究 -. 明治大学博物館研究報告, 13, 69 - 80.
- 永尾隆志・角縁 進・白木敬一 (1997) 全自動蛍光X線分析装置 (理学/RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. 山口大学機器分析センター報告, 5, 10 - 15.
- 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.
- 中田節也 (1985) ガラス円板を使った珪酸塩岩石中微量元素のけい光X線分析. 九大理研報 (地質), 14, 117 - 127.
- 中田節也 (1987) 珪酸塩岩石中の微量元素のけい光X線による定量 (その2). 九大理研報 (地質), 15, 37 - 44.
- Nakayama, K and Nakamura, T. (2005) X-ray fluorescence analysis of rare earth elements in rocks using low dilution glass beads. Analytical Sciences, 21, 815-822.
- 小笠原正継 (1987) Rh管球を用いた蛍光X線分析による岩石中の微量成分の定量. 地調月報, 38, 57 - 68.
- 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.
- 折橋裕二・柚原雅樹・本間弘次 (1993a) 蛍光X線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量 (その1). Technical Report of ISEI, Ser. B, 12, 1-22.
- 折橋裕二・柚原雅樹・加々美寛雄・本間弘次 (1993b) 蛍光X線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量 (その2). Technical Report of ISEI, Ser. B, 13, 1-29.
- 佐野貴司 (2002) 蛍光X線分析装置を用いた火成岩中の主成分および微量成分の定量. 富士常葉大学研究紀要, 2, 43 - 59.
- 瀬野公美子・本吉洋一 (2004) 蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析: 超塩基性岩の主要・微量元素. 南極資料, 48, 98 - 109.
- 白木敬一・大和田正明・永尾隆志・山田康治郎・河野久征 (1996) 全自動蛍光X線分析装置理学/RIX3000. 山口大学機器分析センター報告, 4, 7 - 19.
- 新藤智子・杉内由佳・嶋田有里奈・福岡孝昭 (2009) レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析 (LA-ICP-MS) 法によるガラスビード試料の定量分析. 地球環境研究, 11, 103 - 119.
- 新城竜一・宮本正雪 (2007) 蛍光X線分析装置 (XRF) による1:5希釈ガラスビードを用いた全岩主成分・微量成分元素の定量分析. 琉球大学理学部紀要, 84, 5 - 13.
- 杉崎隆一・木下 貴・下村孝行・安藤和人 (1981) 蛍光X線による岩石中の微量元素の自動分析. 地質雑, 87, 675 - 688.
- 高橋俊郎・周藤賢治 (1997) 蛍光X線分析装置 RIX3000による, 珪酸塩岩石中の主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, 25 - 37.
- 田村真一・小林 豊・周藤賢治 (1989) 蛍光X線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量分析. 地球科学, 43, 180 - 185.
- Tanaka, R. and Orihashi, Y. (1997) XRF analysis of major and trace elements for silicate rocks using low dilution ratio fused glass. HUEPS Tech. Rep., 2, 1-20.
- 土谷信高・長谷中利昭 (1995) Rh管球を用いた蛍光X線分析法による岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析. 岩手大学教育学部研究年報, 55, 89 - 110.
- 土谷信高・赤沼英男・咲山まどか (1999) Cr管球を装着した普及型蛍光X線分析装置による岩石試料の主成分および微量成分の定量分析法. 岩手大学教育学部研究年報, 59, 83 - 100.
- 山田康治郎・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 (1997) 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.
- 山田康治郎・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.
- 吉田英人・高橋奈津子 (1997) 北海道日高帯, 幌満マントルダイアピル内での全岩主化学組成と微量成分組成の挙動. 岩鉱, 92, 391 - 409.
- 柚原雅樹・田口幸洋 (2003) 蛍光X線分析装置 ZSX100e による, 珪酸塩岩石中の主成分および微量元素の定量分析. 福岡大学理学集報, 33, 25 - 34.
- 柚原雅樹・田口幸洋 (2006) ガラスビード法による炭酸塩岩石の主成分および微量元素の蛍光X線分析. 福岡大学理学集報, 36, 29 - 35.
- 柚原雅樹・古川直道・田口幸洋, 2004, 粉末ペレット法による珪酸塩・炭酸塩岩石の微量元素の蛍光X線分析. 福岡大学理学集報, 34(1), 43 - 49.

# Quantitative Analyses of Silicate Rocks and Sediments Using X-ray Fluorescence Spectrometer ZSX Primus II

KAWANO Yoshinobu\*

\*Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University

## Abstract:

This paper presents analytical procedures to determine ten major elements (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) and eleven trace elements (Ba, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zr) in silicate rocks and sediments, using a newly installed X-ray fluorescence spectrometer (RIGAKU ZSX Primus II) at Department of Environment System, Rissho University. The analysis was carried out using low dilution glass bead obtained by fusion technique for the mixture of samples and flux with the weight proportion of 1 : 2. The calibration curves were obtained with 25 standard rock samples, and matrix effect and peak overlap correction allows enhanced accuracy of analysis. The results show relatively good accuracy and precision for major and trace elements.

keywords: Keyword: X-ray fluorescence analysis, low dilution glass bead, silicate rock, sediment

## 付 録

### 蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus II 使用マニュアル

本学部に設置されている蛍光 X 線分析装置は卒業論文、修士論文、博士論文および研究論文等の作成において学生、大学院生および教員が使用することを目的としている。そのため、使用者は分析方法および装置に精通しておくべきであり、不慣れな使用によって機器を損傷することは避けなければならない。そのため、必要最低限度の操作方法と機器の保守について解説しておく。無論、本装置は様々な環境物質の定量化学分析に対応できるため、操作方法も目的によって若干の変化が含まれる。本論では表題にあるように主としてガラスビードを用いた珪酸塩岩石および堆積物の分析に焦点を当てて述べる。また、今回はドリフト補正を行っていないためその方法については省略している。

### 装置の起動

1. 壁の配電盤脇の配電ボックスを開けブレーカーを ON にする (XRF 本体の恒温装置を動かしているため、通常は ON になっている)。
2. XRF 本体後ろの床から立ち上がっている水道の蛇口 (青色) を開く (XRF 本体には電磁弁が付いており、水道水の量を制御しているため、通常は開いている)。
3. PR ガスの残量 (0.15 MPa 以下だとパソコン画面上に警告が出る) を確認 (PR ガスはプロポーショナルカウンター (PC) 中の隔壁の劣化を防ぐために常時流している)。
4. パソコンの電源を ON パスワードを尋ねてくるので決められたパスワード (rigaku) を入力する ZSX アイコンをダブルクリックし、ソフトを起動する。真空が 13 Pa に上が

るまで [初期化中] と表示される。

5. プリンターの電源を ON (PHA の調整が済むと自動的に結果が排出されるので、必ず ON にしておく。そうしてなければいつまでも PHA 調整が終了しない)。
6. XRF 本体の主電源を ON (緑色のランプが点灯)。自動的に装置の初期化が始まる (数分かかる)。
7. 初期化が終了後、パソコン画面上のツールバーから [起動・遮断] [装置起動] を選択する。
8. [X線をオンにする] と [X線管をエージングする] のチェックボックスを ON にする (通常は ON になっている。エージング時間は前回終了時からの経過時間によって変化する)。
9. [PHA 調整を行う] のチェックボックスを ON にし、調整開始時間を設定する (通常、1分後に設定されている)。
10. PHA 調整用試料のポジションを選択し (通常、H-6が入力されている)、検出器は PC と SC にチェックを入れる (通常、チェックが入っている)。
11. [開始] をクリックする。本体上面に設置されている黄色の警告灯が点灯する。X線管のエージングから PHA 調整に数分から数十分かかる。
12. PHA 調整が終了後、PC (プロポーショナルカウンター) と SC (シンチレーションカウンター) の調整結果がプリントアウトされる。これらの結果は機器メンテナンスのためにファイルに綴じて保管しておく。

### 装置の停止

1. パソコン画面のメニューから [起動・遮断] [装置遮断] を選択する。
2. [自動パワーオフ] を選択する。

3. [開始] をクリックする。XRF 本体の電源は自動的に OFF となる。本体の電源 OFF を確認後、パソコンやモニター、プリンターの電源を手動で OFF にする。

#### 定量分析 (検量線の作製)

1. ツールバーから [定量アプリケーション] をクリックする。
2. [新しいアプリケーションを作成] を選択し、[次へ] をクリックする。
3. 分析を行う対象物質に近い、フォルダを選択する。ここではガラスビードの岩石フォルダを選択し、自らすべてを入力するので [テンプレートを使用しない] にチェックを入れる。
4. アプリケーションファイル名を設定する。
5. 分析手法 [検量線法] にチェックを入れ、必要に応じてメモに作製日時や条件などを入力する。
6. フォルダを選択し、[完了] をクリックする。

#### <成分選択>

7. 追加成分の [元素] もしくは [酸化物] にチェックを入れる。
8. 周期律表から分析に必要な元素をクリックする。
9. 表の中でそれぞれの元素について [単位] を設定し、[次へ] をクリックする。
10. 試料タイプに対応した設定内容を変更し、必要であればメモを入力し、[次へ] をクリックする。

#### <標準試料の設定>

11. 標準試料のデータを入力する。表計算形式になっているため、標準試料名と各推奨値を入力する。必要なデータを入力後 [次へ] をクリックする。
12. 代表組成設定を確認する (平均値が登録されているので、通常はそのまま [次へ] をクリックする)。

#### <分析条件の設定>

13. 測定線等に変更があれば、[分析情報] タブで、その元素を選択し [プロパティ] をクリックする。変更後 [OK] をクリックする。
14. [分析情報] タブから [詳細設定] をクリックする。測定回数や印刷情報など必要な項目にチェックを入れる。変更後 [OK] をクリックする。
15. [測定条件] タブで測定径や雰囲気など適当なものを選ぶ。
16. 個別条件で、設定したい元素を選択し [プロパティ] をクリックして、励起条件、光学系条件、PHA 条件およびピークやバックグラウンド条件などを設定する。変更後 [OK] をクリックする。
17. [測定条件] タブで [詳細設定] をクリックする。
18. [詳細設定] で [サンプルスピン]、[測定順最適化] をクリックし、[OK] をクリックする。[次へ] をクリックする。

#### <測定条件の決定>

19. [追加] をクリックする。
20. 測定する成分を選択し、元素毎に最高濃度が含まれている標準試料を指定する。モードは [2 スキャン]、[PHA スキャン] の両方が選択されていることを確認する (元素毎に 2 行づつ表示される)。

21. 標準試料をトレーにセットする。
  22. パソコンで試料位置、標準試料名を入力し、サンプルスピンにチェックを入れる。[OK] をクリックする。
  23. 測定元素ごとに設定を繰り返す。
  24. 測定条件が決定したら、右下の [開始] をクリックする。
  25. 測定終了後、2 スキャン条件の行をクリックする。
  26. メニューバーの [2 スキャン処理] [ピーク角度設定] を選択すると、ピーク角度が表示されるので、[ピーク検索角度を使用] をクリック、[OK] をクリックする。
  27. ピーク波形を観察し、バックグラウンドに設定したい場所をカーソルでクリックする。[2 スキャン処理] [1, 2 点法 BG 設定] を選択し、[OK] をクリックする。
  28. [ファイル] [測定条件登録] を選択する。
  29. 内容を確認し、[OK] をクリックする。
  30. PHA スキャン条件を登録する。成分 (PHA スキャン条件) をクリックする。
  31. [PHA スキャン処理] [検出器分解能計算] をクリック、最適な LL (下限)、UL (上限) を決定し [選択された PHA 幅を使用] をクリックし [OK] をクリックする。
  32. 検出器分解能計算結果が表示されるので、確認し、[OK] をクリックする。
  33. メニューバーの [ファイル] [測定条件登録] を選択する。
  34. 内容を確認し、[OK] をクリックする。
  35. 全成分について、2 および PHA の登録を行い、最後に [次へ] をクリックする。
- #### <標準試料測定>
36. 「標準試料測定」画面で、[全てを選択] をクリックする。
  37. 最初の試料位置を設定する。残りは自動的に順番に設定されるので、必要に応じて、試料情報を設定する。
  38. リピート回数を設定し、[OK] をクリックする。
  39. ウィンドウの右下の [分析] をクリックし、測定を開始する。
- #### <回帰計算>
40. [検量線 / 感度定数計算] で計算の対象とする [成分] をクリックする。
  41. タイプは [検量線法]、式は [1 次式] を選択する。
  42. [補正設定] をクリックし、必要に応じて後述するマトリクス補正、重なり補正の設定を行う。
  43. 必要に応じて [試料選択] をクリックする。
  44. 計算試料選択のリストで、計算に必要な試料を選択し、[OK] をクリックする。
  45. [計算] をクリックし、その後 [登録] をクリックする。
  46. 1 次式を 2 次式に変更する場合は、[再計算] をクリックし、1 次式 (直線) を 2 次式 (曲線) に変更し、[OK] をクリックする。
  47. 特定の標準試料を回帰計算から除外する場合は、[再計算] をクリックし、該当する標準試料のチェックボックスをはずし、[OK] をクリックする。
  48. 必要に応じて、結果表示で検量線勾配、正確度などを確認

- する。
49. [印刷] をクリックすると、検量線図および計算結果を印刷できる。
  50. 全成分の回帰計算を行い、最後に必ず [登録] をクリックする。[次へ] をクリックする。
  51. 定数手入力の画面で検量線定数を確認することができる。[次へ] をクリックする。
- <理論マトリックス補正>
- マトリックス補正には様々な計算方法があるが、ここでは Lachance Trail モデルを用いた理論マトリックス補正の方法について述べる。
52. フローバーの [検量線/感度定数計算] をクリックする。
  53. パソコン画面最上部のコマンドラインの [計算] [理論マトリックス補正定数計算] を選択する。
  54. 非補正成分で、[分析成分 (Lachance モデル)] を選択する。
  55. [OK] をクリックすると理論マトリックス補正定数が算出される。
  56. [登録] をクリックする。
- <重なり補正>
57. フローバーの [検量線/感度定数計算] をクリックし、[補正設定] をクリックする。
  58. [追加] をクリックする。
  59. 補正方法で、[重なり] をクリックする。
  60. 補正項タイプで、[B (含有率)] または [b (強度)] を選択する。
  61. 第1成分で、[加補正成分] を選択、係数では [計算] を選択し、[OK] をクリックする。
  62. 必要な加補正成分の入力が終われば、[OK] をクリックする。
  63. [計算] をクリックする。
  64. [登録] をクリックする。
- <分析管理情報の設定>
65. 規格条件設定では、検量線範囲 (下限値、上限値) を入力する。未知試料がその範囲外にあると警告が出る。通常は限界なしに設定されている。

66. 未知試料の出力桁を設定する。単位の変更もできる。
67. [次へ] をクリックする。
68. フローバーの [終了] をクリックし、定量アプリケーション設定を終了する。

#### 定量分析 (未知試料の分析)

1. ツールバーから [分析] をクリックする。
2. SEQ#ブルーの行をダブルクリックする。
3. [定量分析] をクリックする。
4. 試料位置を選択する。
5. 試料情報で、[試料名] を入力する。必要があれば [分析者名] を入力する。
6. 分析情報で [定量分析] をクリックし、定量アプリケーションのあるフォルダを選択する。
7. 一覧より目的にあった定量アプリケーションを選択する。
8. [OK] をクリックする。
9. ウィンドウの右下の [分析] をクリックする。
10. 分析中に結果を見る場合は SEQ#の試料名の行をクリックすると、画面下に分析結果が表示される。この結果はプリントアウトすることもできる。
11. 定量分析が終了したら、自動的に測定結果がプリントアウトされる。ファイルに保存する場合はツールバーの [ファイル] から [定量データ転送] を選んで、csv 形式のファイルとして出力する。

#### 停電時の処理

- 予告停電があった場合は、前日までに以下の1~3の措置を行い、復帰後4の作業を行う。機器操作中に停電が発生した場合は、4の措置を行う。
1. 装置の停止を行った後、壁の配電盤脇の配電ボックスを開けブレーカーをOFFにする。
  2. XRF 本体後ろの床から立ち上がっている水道の蛇口を閉める。
  3. PR ガスは必ず流しておく。
  4. 復帰後すぐに配電ボックスを開けブレーカーをONにし、水道の蛇口を開ける。