

蛍光 X 線分析装置の定量分析精度に関する解析

村山正樹*, 西川奈緒美**, 増山和晃***

Evaluation of Quantitative Determination Accuracy by X-Ray Fluorescence Spectrometer

by Masaki MURAYAMA, Naomi NISHIKAWA, and Kazuaki MASUYAMA

The quantitative determination accuracy of the X-ray fluorescence spectrometer was evaluated. Calibration curves for 13 elements were made with the measurement of standard samples. Then, the repetition measurement of the standard sample was carried out. The minimum detectable values and the minimum quantifiable values for each element were required from the calibration curves. And the accuracy of the X-ray fluorescence analysis was estimated from the result of the repetition measurement.

Key words: X-ray fluorescence, accuracy of analysis, quantitative determination, minimum detectable value, minimum quantifiable value

1. はじめに

蛍光 X 線分析装置は、固体試料に X 線を照射し試料中の各元素が放出する固有の波長の X 線（これを蛍光 X 線という）を測定することで、試料の元素組成を分析する装置である。試料の前準備や操作が比較的容易で、金属・セラミックス等々各種無機材料のスクリーニングや異物の同定などによく用いられる。

この蛍光 X 線分析装置について、繰り返し測定によって得られたデータ等を元に定量分析範囲と精度について解析したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 分析条件

蛍光 X 線分析装置は、工業研究部に設置の島津製作所社製 XRF-1700 を用いた。分析方法として

は、定性分析、半定量分析（定性定量分析や簡単分析などとも呼ばれる）および定量分析があるが、ここでは最も分析精度が高いと考えられる、標準試料を用いた絶対検量線法による定量分析を行った。13 元素（酸化物形態として濃度計算）を定量する分析条件は、表 1 のようになる。それぞれ代表的な標準試料を用い、PHA レベル範囲およびピーク角度を求めてある。

2. 2 標準試料

標準試料は、 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2SO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$,（いずれも特級、乾燥済）および原子吸光用標準溶液 Zn , Cu , Mn , Pb をそれぞれ所定量混合して調製した。標準試料中の各元素の組成を、酸化物形態に換算した重量パーセント (wt%) で表 2 に示す。これらの標準試料 0.3g に対し融剤として $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 3.0g, および剥離剤として微量の LiBr 水溶液を加えビードサンプラーにて 1150°C で 7 分間加熱し、ガラスビードを作製して測定に供した。

* 電子材料研究グループ

** 材料技術グループ

*** リグニン研究グループ

表 1 各元素（酸化物）の分析条件

	検出器	PHA 範囲	分光結晶	角度 (°)	測定時間 (sec)
SiO ₂	FPC	20 - 80	PET	108.820	60
TiO ₂	SC	20 - 88	LiF	86.120	80
Al ₂ O ₃	FPC	20 - 84	PET	144.640	60
Fe ₂ O ₃	SC	24 - 84	LiF	57.520	60
MgO	FPC	20 - 80	TAP	45.160	80
CaO	FPC	16 - 84	LiF	113.100	60
Na ₂ O	FPC	16 - 68	TAP	55.120	120
K ₂ O	FPC	20 - 72	LiF	136.740	60
P ₂ O ₅	FPC	20 - 84	Ge	141.030	80
ZnO	SC	16 - 84	LiF	41.800	60
CuO	SC	16 - 88	LiF	45.020	60
MnO	SC	24 - 84	LiF	62.980	60
PbO	SC	20 - 80	LiF	28.280	60

X線管球：Rh 40kV, 95mA

30mmφ 試料ホルダ回転 真空雰囲気

2. 3 測定手順

検量線は表 2 の標準試料を表 1 の分析条件でそれぞれ 1 度ずつ測定して得られた蛍光 X 線強度と標準試料の濃度から作成した。通常の定量分析では、未知試料を同様のガラスビードにして表 1 と同じ条件で測定し、この検量線を元に濃度を算出

する。しかしここでは、未知試料の代わりに濃度が既知の試料を測定することにより検量線そのものの確からしさも評価したい。そのための既知試料としてやはり表 2 の標準試料を用い、これを繰り返し測定して同様に検量線に当てはめ、濃度値を得てその結果を解析した。

3. 結果と解析

3. 1 検量線の評価と検出限界・定量限界

3. 1. 1 検量線の評価

図 1 に、13 元素（酸化物）の検量線を示す。図中の式は最小自乗法で求めた濃度(x)と X 線強度(y)の関係式および相関係数(R²)である。

SiO₂ は高濃度において測定点が検量線の上下にばらつき、相関係数も 0.99 を切っている。SiO₂ は各標準試料の主成分であり 100wt%近い高濃度になっているため、この高濃度領域では X 線強度が強くなり過ぎ、装置のリミッターが働いた結果、観測される強度がばらついたものである。この問題を避けるためには X 線の照射強度を落とす、吸収フィルターを入れるなどして SiO₂ のみの個別の測定をするべきである。実際に当蛍光 X 線分析装置による高濃度 SiO₂ 分析の際には、高濃度 SiO₂ 専用の別の測定条件を用意することにより上記の問題に対処している。したがって、SiO₂ については今回の断続運転試験による解析はこれ以上行わないこととする。

表 2 標準物質濃度 (wt%)

濃度 (wt%)	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8	STD 9	STD 10
SiO ₂	11.87	18.69	31.40	39.53	48.90	69.43	80.44	90.75	83.99	90.83
TiO ₂	4.89	1.46	0.48	0.46	3.97	4.41	0	4.74	2.92	6.58
Al ₂ O ₃	9.39	19.63	25.31	13.86	5.26	3.67	0	3.28	0	0
Fe ₂ O ₃	0.49	1.07	2.48	10.76	6.39	0	0	0.00	0	0
MgO	8.61	8.00	5.51	4.11	2.74	0	0	0.00	0	0
CaO	46.32	41.73	27.92	20.55	10.16	3.98	0	1.23	0	0
Na ₂ O	0.29	0.92	1.35	3.56	8.96	3.16	9.12	0	6.10	1.21
K ₂ O	7.91	2.84	1.43	0.56	0.19	6.35	0	0	0	0
P ₂ O ₅	0.33	1.05	1.55	4.08	10.26	3.62	10.44	0	6.99	1.38
ZnO	0.05	0.15	0.39	0.91	1.46	0	0	0	0	0
CuO	1.63	0.97	0.39	0.14	0.05	0	0	0	0	0
MnO	0.03	0.10	0.29	0.91	1.45	0	0	0	0	0
PbO	1.47	0.98	0.29	0.09	0.03	0	0	0	0	0

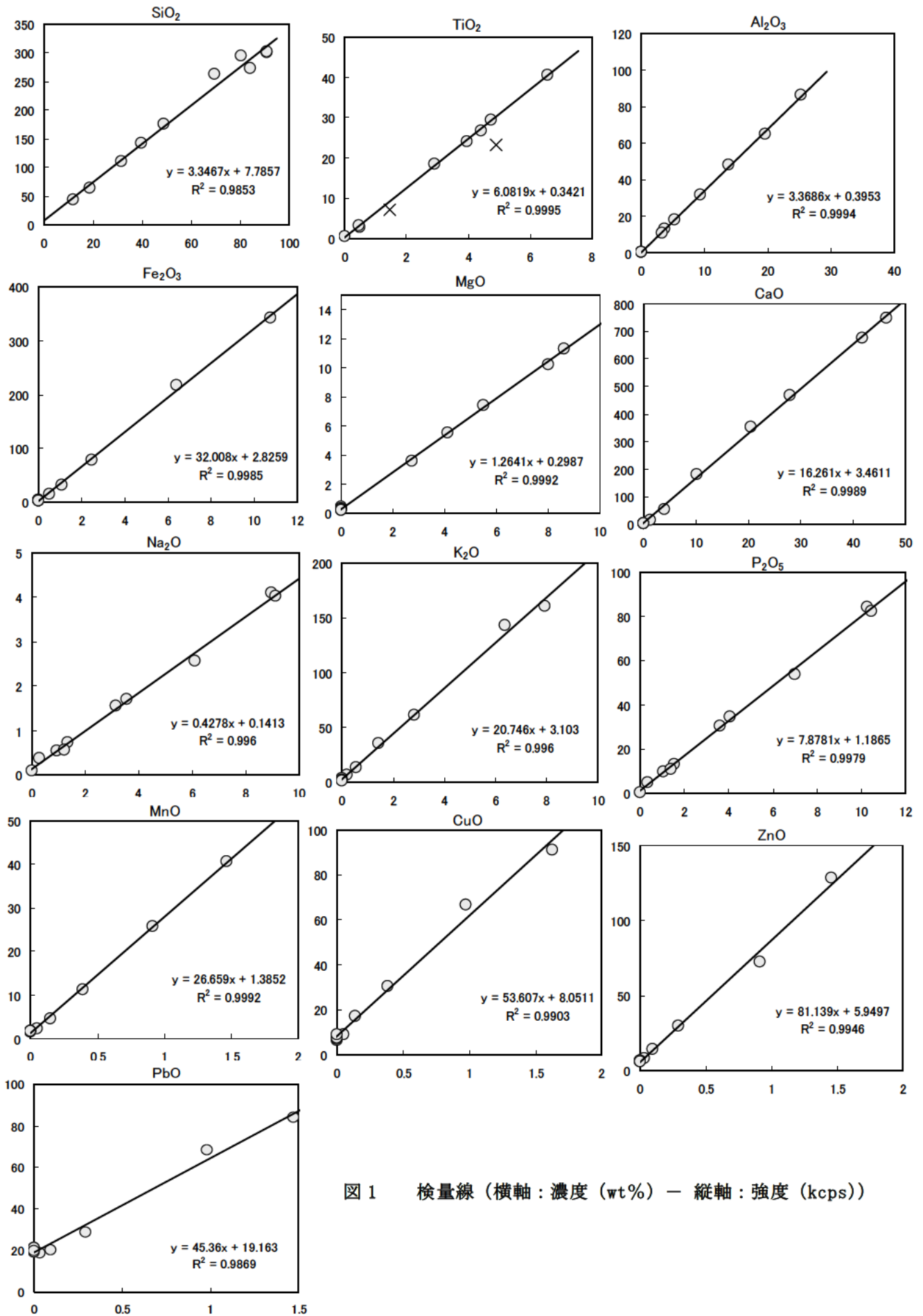


図1 検量線 (横軸：濃度 (wt%) - 縦軸：強度 (kcps))

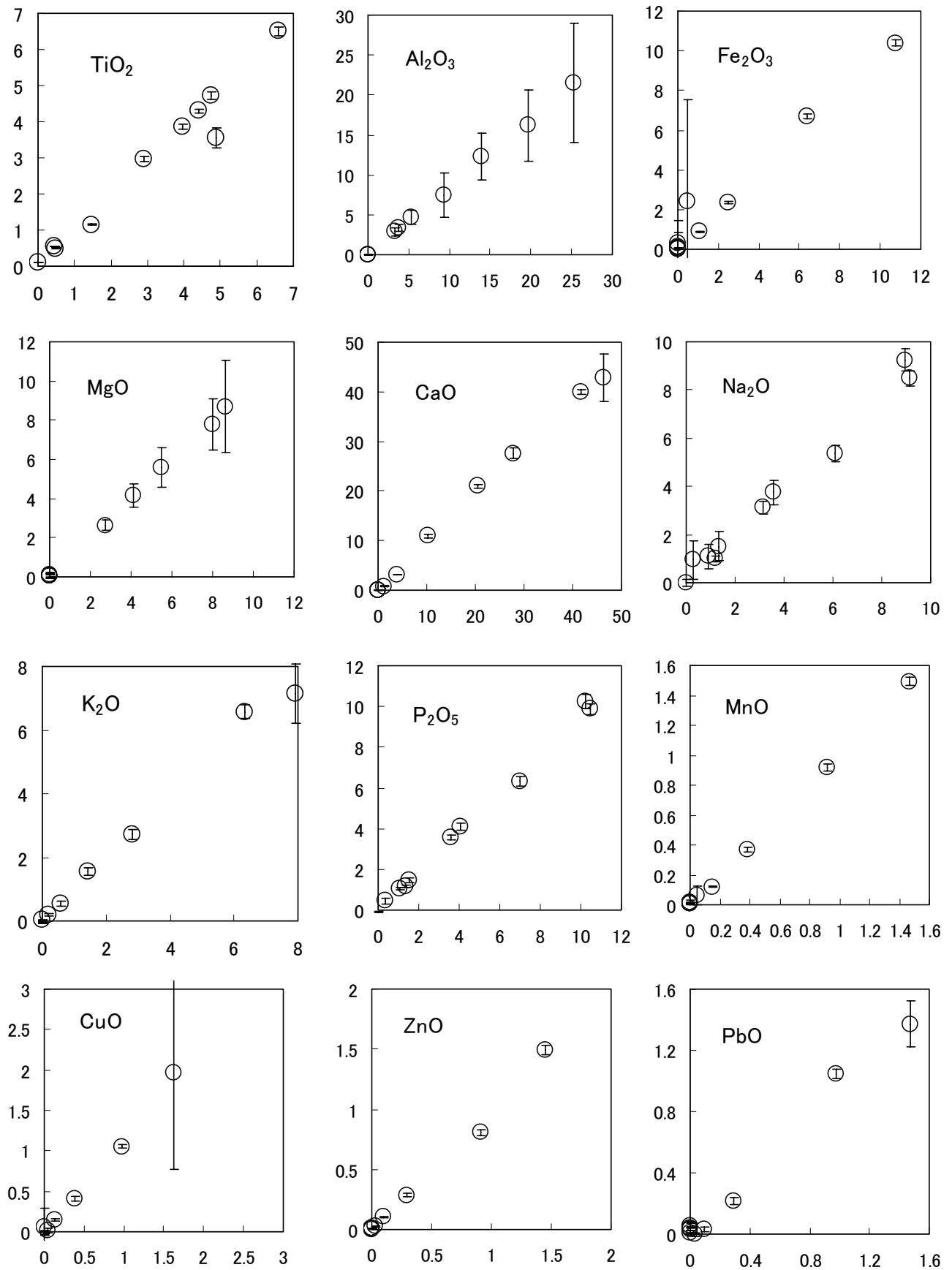


図2 標準濃度 (wt%) - 測定濃度 (wt%)

TiO₂では、濃度－強度の直線関係から明確に下部に離れた点があり、相関係数を下げていた。そのためこれら2点（図中の×印）を棄却し残り8点で検量線を引いたところ、直線性が増し相関係数も0.9995と改善された。

3. 1. 2 検出限界と定量限界

異物の同定などでは、試料中に確かにその元素が入っているかどうかの問題になる。すなわち、元素の検出限界を求めておく必要がある。検出限界は通常ブランク試料の繰り返し測定標準偏差の3倍(3σ)の値が採用されることが多い。これは、正規分布において第1種の誤り(存在しない元素を存在するとしてしまう誤り)も第2種の誤り(存在する元素を存在しないとしてしまう誤り)もともに7%に抑える程度確からしい。絶対検量線法の場合、ブランクの標準偏差に代わって、検量線から求めた標準偏差s_Bを使う方がより妥当である^{1) 2)}。ここでは、検量線y = a + bxの各点(x_i, y_i)から、s_Bを次式によって求めた²⁾、

$$s_B = [\sum (y_i - (a+bx_i))^2 / (n-2)]^{1/2}$$

この場合、検量線のy切片aとs_Bから、検出限界はa + 3s_Bのy値を検量線の式に代入して求めた濃度となる。各元素の検出限界の値を表3にまとめた。

ここで注意しなければならないのは、検出限界と定量限界は違うということである。検出限界の濃度は、これ以上の値が出たらその元素はほぼ間違いなく(それでも7%の危険性はあるが)存在しているといえる濃度である。しかし、その元素が有意に存在するからといって、得られた濃度の値が必ずしも有意なものであるとはいえない。この濃度以上ならその定量値が確からしいという値は定量限界と呼ばれ、一般には標準偏差の10倍の値が使われる。すなわち、a + 10s_Bのy値から濃度計算したもので、検量線による定量限界は検出限界の3.33倍の値になる。定量限界の濃度を表3に追記する(ただし表3では表示精度により必ずしも3.33倍になっていない)。

3. 2 断続運転試験の結果による解析

3. 2. 1 標準試料の評価

断続運転試験の全データを末尾のAppendixに示す。また、各元素(酸化物)の標準試料中の組成(表2の標準濃度)を横軸に、断続運転試験での測定濃度とそのばらつき(3σ)を縦軸にとった

表3 各元素の検出限界および定量限界

元素	検出限界 (wt%)	定量限界 (wt%)
TiO ₂	0.18	0.60
Al ₂ O ₃	0.69	2.31
Fe ₂ O ₃	0.44	1.47
MgO	0.31	1.03
CaO	1.86	6.20
Na ₂ O	0.69	2.31
K ₂ O	0.59	1.97
P ₂ O ₅	0.58	1.94
MnO	0.04	0.15
CuO	0.17	0.58
ZnO	0.12	0.39
PbO	0.19	0.63

ものを図2に示す。

TiO₂, Fe₂O₃, CaO, K₂O, CuO, PbOにおいて1点のみばらつきが大きい標準試料がある。これは全てSTD1である。STD1は最初に作ったガラスビードであり、形および厚みが不均質で30mmφの測定面積を確保することが困難である。そのために測定濃度のばらつきが大きいと考えられる。なお、測定濃度の標準偏差でみると、MgOにおいてもSTD1のばらつきが最大となっている。

また、このSTD1はTiO₂においては偶然誤差に起因するばらつきだけでなく系統誤差も大きく、検量線において棄却した標準試料である。他の元素の検量線ではこのような系統誤差は見られなかったため棄却しなかったが、繰り返し測定によりばらつきが大きいことが分かった。このように繰り返し測定をすることにより、系統誤差だけでなく偶然誤差を見つけることができ、標準試料の妥当性を考察することができた。

3. 2. 2 測定時刻による較差

偶然誤差の大きいSTD1を除いても、Al₂O₃, MgO, Na₂Oの3元素は全体的にばらつきが大きい(図2)。このばらつきの要因として、蛍光X線分析装置の安定性が挙げられる。蛍光X線分析装置は温調(測定室の恒温化)やX線強度などを安定させるため、起動直後ではなくしばらく後に測定したほうが望ましいとされる。断続運転試験では、毎朝起動し

てその直後に測定を開始し、そのまま午後にその日 2 回目の測定を開始した。そこで、これら 3 元素についてもっともばらつきの大きい標準試料（但し STD1 を除く）について、午前（起動直後）と午後（起動約 3 時間後）に分けて濃度値の平均および標準偏差の 3 倍値 (3σ) をとったものが図 3 である。

いずれの元素においても、午前に分析した結果のばらつきが午後に分析したものより大きくなっている。したがって、これらの 3 元素は装置の安定性の影響を受けていると考えられる。

標準の値を真値と仮定すると、 Al_2O_3 、 NaO はやはり午後の濃度値の方が午前より真値に近い。それだけでなく、標準偏差も小さく精度がよい分析ができています。しかし MgO のみは午後測定の方が精度はよいが真値からの系統誤差が大きくなっている。 MgO におけるこの標準試料 (STD2, 標準値 8.00wt%) はもともと検量線においても下方に位置しており系統誤差を含む可能性があるが、その大きさは図 3 からせいぜい 0.6% であり、断続運転試験でのこの試料の最大の標準偏差の 3σ である 1.33% に比べれば十分に小さい。すなわち、もともと含まれるかもしれない小さな系統誤差を受け入れた上でより精度よい分析をするために、 MgO においても標準偏差の小くなる午後の測定が望ましいといえる。

よって、これらの元素を精度よく測定したい場合は、少なくとも起動後 3 時間程度は装置を安定させ、その後に測定すべきである。

3. 2. 3 ブランク試料中の較差

断続運転試験のデータ (Appendix) をみると、該当元素が入っていないブランク試料であるにもかかわらず系統的に濃度値が高い標準試料がある。例えば、 ZnO では、STD7 は同じブランク試料である STD6 のおよそ 3 倍程度の濃度が系統的に出ている。そこで、標準試料の作製に立ち返ってみると、STD7 において STD6 の約 3 倍量混合している試薬は $Na_4P_2O_7$ である。 ZnO は、この試薬に微量含まれており、ブランク濃度に影響している可能性が示唆される。同様の傾向は PbO にも見られる。しかしながら、それらの濃度値はせいぜい 0.05% のオーダーであり、検出限界より下であるので実際の測定値にはそれほど影響がないと考えられる。

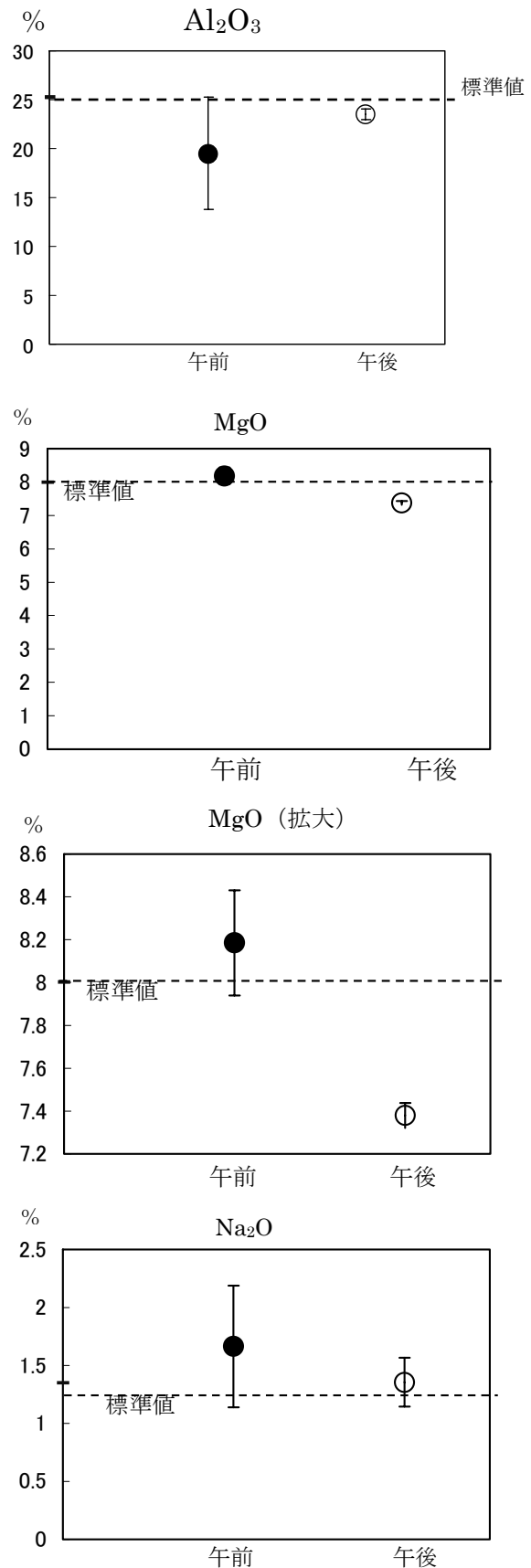


図 3 測定時刻による測定濃度の較差

4. まとめ

標準試料にて絶対検量線を作成し、同じ標準試料を繰り返し測定することにより、蛍光 X 線分析装置の定量分析の精度を解析した。

濃度の高い SiO₂を除き、検量線の相関係数は 0.99 以上とおおむね妥当であった(但し TiO₂において異常値を棄却している)。検量線から各元素(酸化物)の検出限界および定量限界の濃度値を求めた。

また、繰り返し測定から、以下のことが分かった。

- ・標準試料のうち STD1 はばらつきが大きい。ガラスビードに問題があり、測定が困難であることが原因と考えられる
- ・Al₂O₃, MgO, Na₂O については、装置起動直後の測定値はばらつきが大きい。これらの元素を精度よく測定するためには、起動後 3 時間程度待って分析することが望ましい
- ・ブランク試料の測定結果から、標準試料中に試薬に含まれる微量成分の混入が疑われるが、検出限界以下でありそれほど問題にならない

以上のことから、繰り返し測定における測定濃度値のうち、STD1 およびブランク試料を除き最大の標準偏差をもつ標準試料の 3σ を各元素の測定値のばらつきの目安とし、検量線の濃度範囲および検出限界・定量限界の濃度値とともに表 4 にまとめた。

表 4 各元素の定量範囲と精度のまとめ

(wt%)

元素	検量線範囲	検出限界	定量限界	最大 3σ
SiO ₂	— — —	—	—	—
TiO ₂	0 — 6.58	0.18	0.60	0.12
Al ₂ O ₃	0 — 25.31	0.69	2.31	7.47
Fe ₂ O ₃	0 — 10.76	0.44	1.47	0.16
MgO	0 — 8.61	0.31	1.03	1.33
CaO	0 — 46.32	1.86	6.20	1.06
Na ₂ O	0 — 9.12	0.69	2.31	0.62
K ₂ O	0 — 7.91	0.59	1.97	0.21
P ₂ O ₅	0 — 10.44	0.58	1.94	0.34
MnO	0 — 1.46	0.04	0.15	0.03
CuO	0 — 1.63	0.17	0.58	0.03
ZnO	0 — 1.45	0.12	0.39	0.04
PbO	0 — 1.47	0.19	0.63	0.03

参考文献

- 1) 尾関徹：“検出限界と定量限界”。ぶんせき，p56-61 (2001)
- 2) J.C.Miller ほか：“データのとり方とまとめ方”。共立出版。P100-117(1996)

元素名 (酸化物)	標準値	11/4		11/5		11/6		11/11		11/13		11/14		11/28		平均値	標準偏差	
		午後	午後	午後	午後	午後	午後	午後	午後	午後	午後	午後	午後	午後				
TiO ₂	STD 1	4.890	3.6300	3.6771	3.5268	3.5642	3.4575	3.4396								3.5492	0.0938	
	STD 2	1.458	1.1409	1.1538	1.1450	1.1555	1.1519	1.1629								1.1517	0.0078	
	STD 3	0.483	0.4851	0.4885	0.4876	0.4875	0.4876	0.4895	0.4864	0.4891	0.4893	0.4978	0.4925	0.4978		0.4899	0.0041	
	STD 4	0.460	0.5436	0.5443	0.5445	0.5445	0.5471	0.5471	0.5476	0.5411	0.5505	0.5411	0.5484	0.5453	0.5458		0.5458	0.0025
	STD 5	3.968	3.8521	3.8705	3.8602	3.8830	3.8787	3.8858	3.8456	3.8838	3.8229	3.8611	3.8347	3.8652		3.8620	0.0202	
	STD 6	4.411	4.2795	4.2937	4.2916	4.3045	4.3113	4.3110	4.2979	4.3150	4.2621	4.2971	4.2869	4.3075		4.2965	0.0152	
	STD 7	0.000	0.1106	0.1122	0.1133	0.1115	0.1132	0.1111	0.1146	0.1102	0.1140	0.1109	0.1135	0.1117		0.1122	0.0014	
	STD 8	4.741	4.7155	4.7185	4.7247	4.7281	4.7387	4.7408	4.7345	4.7384	4.7101	4.7243	4.7203	4.7292	4.9566	4.7168	0.0376	
	STD 9	2.916							2.9760	2.9812	2.9584	2.9576	2.9524	2.9380	2.9170	2.9544	0.0219	
	STD 10	6.582							6.5427	6.5419	6.4932	6.4827	6.5087	6.5032	6.4283	6.5001	0.0391	
Al ₂ O ₃	STD 1	9.388	7.0678	8.4979	6.3374	8.1998	6.5595	7.9983								7.4435	0.9097	
	STD 2	19.632	15.2773	17.5033	14.2814	17.4412	14.9944	17.6150								16.1854	1.4984	
	STD 3	25.313	21.3341	23.4329	20.3086	23.3911	21.1436	23.5841	16.2204	23.4033	18.6059	23.7489	19.2422	23.7675		21.5122	2.9099	
	STD 4	13.861	12.3266	13.0669	11.9337	13.0670	12.2812	13.1706	10.2037	13.2271	11.0761	12.9928	11.2526	12.9966		12.3012	0.9961	
	STD 5	5.238	4.6866	4.8880	4.5906	4.8914	4.6899	4.9142	4.0819	4.9040	4.3524	4.8664	4.3918	4.8684		4.6763	0.2732	
	STD 6	3.666	3.4033	3.5129	3.3443	3.5105	3.4172	3.5463	3.0964	3.3250	3.2351	3.5276	3.2622	3.5158		3.4081	0.1454	
	STD 7	0.000	0.0213	0.0230	0.0258	0.0235	0.0331	0.0287	0.0311	0.0273	0.0296	0.0335	0.0361	0.0333		0.0289	0.0048	
	STD 8	3.282	2.9128	2.9513	2.8887	2.9586	2.9190	2.9751	2.7646	2.9766	2.8220	2.9587	2.8567	2.9573	2.3484	2.8684	0.1690	
	STD 9	0.000							0.0422	0.0446	0.0439	0.0431	0.0433	0.0435	0.0399	0.0429	0.0015	
	STD 10	0.000							0.0240	0.0221	0.0275	0.0285	0.0308	0.0343	0.0275	0.0278	0.0041	
Fe ₂ O ₃	STD 1	0.489	0.4141	0.8516	2.1289	2.6996	3.3877	5.0371								2.4198	1.6989	
	STD 2	1.069	0.8744	0.8763	0.8808	0.8823	0.8824	0.8851								0.8802	0.0041	
	STD 3	2.480	2.3160	2.3195	2.3295	2.3313	2.3409	2.3381	2.3349	2.3435	2.3570	2.3772	2.3777	2.3899		2.3463	0.0240	
	STD 4	10.763	10.3107	10.3298	10.3811	10.4016	10.4231	10.3755	10.4343	10.4287	10.3537	10.4119	10.4632	10.5009		10.4012	0.0546	
	STD 5	6.387	6.6240	6.6379	6.6564	6.6682	6.6874	6.6920	6.6920	6.6920	6.6920	6.6920	6.6920	6.6920		6.6920	0.0000	
	STD 6	0.000	0.0241	0.0239	0.0246	0.0242	0.0251	0.0250	0.0270	0.0448	0.0256	0.0241	0.0257	0.0252		0.0266	0.0058	
	STD 7	0.000	0.0372	0.0379	0.0378	0.0377	0.0383	0.0374	0.0385	0.0375	0.0372	0.0365	0.0378	0.0375		0.0376	0.0005	
	STD 8	0.000	0.0424	0.0422	0.0427	0.0431	0.0436	0.0434	0.0451	0.0437	0.0436	0.0431	0.0441	0.0440	0.0444	0.0435	0.0008	
	STD 9	0.000							0.0367	0.0358	0.0358	0.0358	0.0358	0.0358	0.0358	0.0358	0.0000	
	STD 10	0.000							0.0307	0.0298	0.0307	0.0298	0.0298	0.0298	0.0298	0.0298	0.0000	
MgO	STD 1	8.606	9.4729	8.2352	9.4231	7.9480	9.2515	7.7643								8.6825	0.7848	
	STD 2	8.002	8.1230	7.3636	8.1548	7.3734	8.2780	7.4011								7.7823	0.4446	
	STD 3	5.507	5.6328	5.2639	5.6113	5.2133	5.7077	5.2827	6.3543	5.2838	5.9356	5.4266	5.7988	5.3821		5.5744	0.3394	
	STD 4	4.199	4.2589	4.0108	4.2293	3.9914	4.2965	4.0441	4.6548	4.0894	4.3142	4.0136	4.2333	4.0933		4.1755	0.1914	
	STD 5	2.742	2.6700	2.5476	2.6711	2.5490	2.7047	2.5878	2.8185	2.5855	2.6776	2.5366	2.6328	2.5091		2.6242	0.0889	
	STD 6	0.000	0.1528	0.0725	0.1409	0.0780	0.1721	0.1019	0.2146	0.1055	0.1603	0.0791	0.1428	0.0668		0.1239	0.0489	
	STD 7	0.000	0.0617	0.0002	0.0547	0.0084	0.0778	0.0292	0.1033	-0.0058	0.0605	0.0018	0.0472	-0.0045		0.0362	0.0365	
	STD 8	0.000	0.0862	0.0258	0.0755	0.0379	0.1028	0.0578	0.1262	0.0568	0.0801	0.0303	0.0631	0.0181	0.0385	0.0615	0.0320	
	STD 9	0.000							0.0865	0.0237	0.0421	0.0072	0.0396	0.0069	0.0617	0.0382	0.0290	
	STD 10	0.000							0.0994	0.0529	0.0685	0.0315	0.0506	0.0230	0.0199	0.0637	0.0352	
CaO	STD 1	46.322	45.0362	44.0386	42.9538	42.3783	41.8633	40.5373								42.8013	1.5959	
	STD 2	41.727	40.0561	39.7529	39.9759	39.7370	39.9386	39.6485								39.8515	1.1606	
	STD 3	27.922	27.5117	27.2994	27.5277	27.2721	27.3936	27.2522	27.2562	27.2094	28.1416	27.9956	28.0514	27.8804		27.5659	0.3521	
	STD 4	20.546	21.0099	20.8310	20.9788	20.8156	20.9466	20.8143	21.0570	20.9929	21.2211	21.0794	21.2129	20.9614		20.8858	0.1254	
	STD 5	10.162	11.0126	10.8164	11.0017	10.8217	11.0029	10.8220	11.0503	10.8210	11.0286	10.8042	10.9424	10.7270		10.9042	0.1124	
	STD 6	3.976	3.1477	3.0980	3.1416	3.0989	3.1490	3.1025	3.1725	3.0905	3.1629	3.1062	3.1411	3.0924		3.1253	0.0299	
	STD 7	0.000	-0.0467	-0.0667	-0.0493	-0.0656	-0.0391	-0.0596	-0.0252	-0.0611	-0.0492	-0.0674	-0.0543	-0.0708		-0.0546	0.0134	
	STD 8	0.000	0.7908	0.7648	0.7688	0.7688	0.7688	0.7688	0.7688	0.7688	0.7688	0.7688	0.7688	0.7688	0.8286	0.7688	0.0382	
	STD 9	0.000							-0.0425	-0.0644	-0.0571	-0.0654	-0.0540	-0.0649	-0.0245	-0.0533	0.0151	
	STD 10	0.000							-0.0497	-0.0667	-0.0821	-0.0717	-0.0644	-0.0738	-0.0391	-0.0611	0.0125	
Na ₂ O	STD 1	0.289	1.1015	0.6763	1.1657	0.6849	1.2602	0.7853								0.9457	0.2800	
	STD 2	0.921	1.2233	0.9249	1.2167	0.9249	1.2846	0.9776								1.0920	0.1666	
	STD 3	1.351	1.5100	1.2942	1.4942	1.2993	1.5618	1.3312	1.8657	1.3353	1.8864	1.4565	1.6666	1.4254		1.5097	0.2053	
	STD 4	3.560	3.8118	3.5338	3.7771	3.6033	3.8353	3.5583	4.1369	3.7046	3.9170	3.6251	3.8495	3.6124		3.7471	0.1760	
	STD 5	8.963	9.3588	9.1490	9.3363	9.1504	9.4320	9.1643	9.5499	9.1207	9.3411	9.0484	9.2729	9.0622		9.2468	0.1570	
	STD 6	3.157	3.1708	3.0668	3.1291	3.0687	3.2017	3.0697	3.2944	3.1044	3.1863	3.0491	3.1779	3.0236		3.1235	0.0852	
	STD 7	9.120	8.5382	8.3399	8.5201	8.4167	8.5995	8.4692	8.6909	8.3663	8.5924	8.4353	8.5421	8.4455		8.4963	0.1031	
	STD 8	0.000	0.0272	-0.0542	0.0172	-0.0484	0.0660	-0.0374	0.1014	-0.0028	0.0294	-0.0447	0.0122	-0.0283	0.0798	0.0090	0.0512	
	STD 9	6.102							5.5288	5.3583	5.4360	5.2499	5.3533	5.2120	5.4186	5.3653	0.1092	
	STD 10	1.206							1.0839	0.9847	1.0094	0.9697	1.0305	0.9975	0.9800	1.0080	0.0391	
K ₂ O	STD 1	7.912	7.6137	7.2690	7.2640	6.9904	7.0275	6.7042								7.1448	0.3102	
	STD 2	2.837	2.7594	2.6818	2.7734	2.6811	2.7674	2.6741								2.7229	0.0483	
	STD 3	1.427	1.5392	1.5023	1.5653	1.5025	1.5533	1.5001	1.5833	1.5019	1.6125	1.5404	1.5929	1.5336		1.5439	0.0387	
	STD 4	0.564	0.5334	0.5067	0.5383	0.5064	0.5377	0.5110	0.6024	0.5150	0.5479	0.5152	0.5426	0.5094		0.5305	0.0273	
	STD 5	0.192	0.2049	0.1942	0.2096	0.1920	0.2109	0.1947	0.2432	0.1865	0.2047	0.1892	0.2024	0.1880		0.2017	0.0156	
	STD 6	6.348	6.6123	6.5066	6.6106	6.5046	6.6189	6.5101	6.6961	6.5028	6.6427	6.5140	6.6130	6.4840		6.5680	0.0712	
	STD 7	0.000	0.0279	0.0215	0.0272	0.0213	0.0306	0.0231	0.0414	0.0247	0.0292	0.0232	0.0276	0.0219		0.0266	0.0056	
	STD 8	0.000	-0.0367	-0.0415	-0.0375	-0.0404	-0.0344	-0.0398	-0.0303	-0.0397	-0.0370	-0.0409	-0.0379	-0.0417	-0.0033	-0.0355	0.0102	
	STD 9	0.000							-0.0459	-0.0538	-0.0514	-0.0538	-0.0512	-0.0542	-0.0374	-0.0488	0.0661	
	STD 10	0.000							-0.0736	-0.0789	-0.0768	-0.0768	-0.0776	-0.0798	-0.0668	-0.0783		