

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/026750

発行日 平成24年2月2日 (2012.2.2)

(43) 国際公開日 平成22年3月11日 (2010.3.11)

(51) Int.Cl.
GO1N 23/223 (2006.01)

F I
GO1N 23/223

テーマコード (参考)
2G001

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

出願番号 特願2010-527698 (P2010-527698)	(71) 出願人 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2009/004328	
(22) 国際出願日 平成21年9月2日 (2009.9.2)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-225046 (P2008-225046)	(74) 代理人 110001069 特許業務法人京都国際特許事務所
(32) 優先日 平成20年9月2日 (2008.9.2)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 河合 潤 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院工学研究科材料工学専攻内
	(72) 発明者 国村 伸祐 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院工学研究科材料工学専攻内
	Fターム(参考) 2G001 AA01 BA04 CA01 GA01 HA13 KA01 MA02 MA04

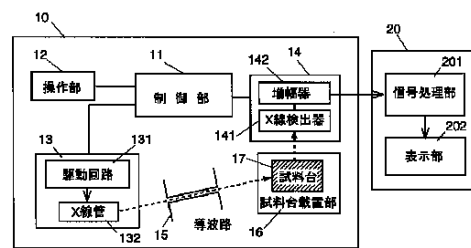
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全反射蛍光X線分析装置及び全反射蛍光X線分析方法

(57) 【要約】

本発明の蛍光X線分析装置10は、制御部11とX線照射部13と、検出部14を備えている。制御部11は、操作部12からの操作信号を受けてX線照射部13及び検出部14を制御する。X線照射部13は駆動回路131とX線管132から成り、駆動回路131によって駆動されたX線管132はX線を放射する。X線管132から放射されたX線は導波路15を通り試料台載置部16に着脱可能に装着された試料台17に入射する。検出部14はX線検出器141とX線検出器141の検出信号を増幅する増幅器142から成る。前記試料台17には1次X線として非単色化X線が照射されるように構成されている。

【図1】



- 11 CONTROL UNIT
- 12 OPERATION UNIT
- 131 DRIVE CIRCUIT
- 132 X-RAY TUBE
- 141 X-RAY DETECTOR
- 142 AMPLIFIER
- 15 WAVEGUIDE
- 16 SAMPLE-BED MOUNTING UNIT
- 17 SAMPLE BED
- 201 SIGNAL PROCESSING UNIT
- 202 DISPLAY UNIT

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料台に水溶液試料を滴下して乾燥させ、当該試料台上に残った残渣に 1 次 X 線を照射することにより前記水溶液試料中の微量な元素分析を行う全反射蛍光 X 線分析装置であって、

前記 1 次 X 線を照射する X 線照射部と、

前記 X 線照射部の X 線照射により発生する蛍光 X 線を検出する X 線検出部とを備え、

前記 X 線照射部は、微弱な非単色化 X 線を照射することを特徴とする全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 2】

前記 X 線照射部から照射された 1 次 X 線を前記試料台に導く導波路を備え、

前記導波路は、2 枚のシリコンウェハーと、これらシリコンウェハーで挟持され前記シリコンウェハーとの間に 1 次 X 線の通路を形成する一対のタングステン箔と、前記シリコンウェハー及び前記タングステン箔を保持する金属製のハウジングから構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 3】

前記導波路は、幅が 10 mm の X 線出口を備えることを特徴とする請求項 2 に記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 4】

前記タングステン箔は厚さが 10 μm であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 5】

前記 X 線照射部が、ロジウムをターゲット材とする X 線管を含んで構成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 6】

前記 X 線照射部が、タングステンをターゲット材とする X 線管を含んで構成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 7】

前記 X 線管の出力が 5 W 以下であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 8】

前記 X 線管の管電圧が、20 kV 以上 30 kV 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 9】

前記試料台上の残渣に X 線を照射したときの前記 X 線検出部の計数率が当該 X 線検出部の最大積分計数率よりも小さくなるように、前記 X 線管及び前記 X 線検出部が構成されていることを特徴とする請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 10】

前記 X 線照射部から照射される非単色化 X 線のエネルギーは、測定対象元素の含有量に応じて設定されていることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 11】

前記試料台が矩形板状であることを特徴とする 1 ~ 10 のいずれかに記載の全反射蛍光 X 線分析装置。

【請求項 12】

試料台に水溶液試料を滴下し乾燥させ、当該試料台上に残った残渣に 1 次 X 線を照射することにより前記水溶液試料中の微量な元素分析を行う全反射蛍光 X 線分析方法であって、

前記残渣が載置された試料台に対して微弱な非単色化 X 線を照射し、

X 線照射により発生する蛍光 X 線を検出することを特徴とする全反射蛍光 X 線分析方法

10

20

30

40

50

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、X線を試料に照射したときに発生する蛍光X線を検出して前記試料中の微量元素を測定する全反射蛍光X線分析装置及び全反射蛍光X線分析方法に関する。

【背景技術】

【0002】

X線を試料に照射すると、X線照射により試料中の元素が励起されて蛍光X線を発する。蛍光X線の波長は元素に固有であることから、この蛍光X線を検出することにより元素の定性・定量分析を行うことができる。

10

このような蛍光X線分析法による元素の検出感度を上げるためには、試料から発せられる蛍光X線を効率よく検出するだけでなく、蛍光X線のピーク強度に対するバックグラウンド強度の比（ピーク/バックグラウンド（P/B）比）を向上することが重要である。

【0003】

ピーク/バックグラウンド比を向上する方法の一つに、単色化（モノクロ）したX線を試料に入射させる方法がある（特許文献1参照）。入射X線を単色化することにより、試料表面における散乱X線を低減することができ、バックグラウンドを低く抑えることができる。また、励起に寄与しないエネルギー成分のX線を取り除くこともできるため、さらにバックグラウンドを低く抑えることができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平6-94653号公報（図1）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、入射X線を単色化すると当該入射X線の強度が低下する。このため、試料から発せられる蛍光X線の強度が低下し、元素の検出感度が低下する。そこで、従来は大型の高出力X線発生装置を用いて検出感度の低下を補っているが、大型のX線発生装置を用いると、その分、蛍光X線分析装置が大型化する。また、高出力X線が外部に漏洩することを防止する遮蔽部材が必要となり、重量化する。

30

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、小型化及び軽量化を図ることができる高感度な全反射蛍光X線分析装置及び全反射蛍光X線分析方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために成された本発明に係る全反射蛍光X線分析装置は、試料台に水溶液試料を滴下し乾燥させ、当該試料台上に残った残渣に1次X線を照射することにより前記水溶液試料中の微量な元素分析を行うものであって、前記1次X線を照射するX線照射部と、前記X線照射部のX線照射により発生する蛍光X線を検出するX線検出部とを備え、前記X線照射部が微弱な非単色化X線を照射することを特徴とする。

40

ここで、「微弱な非単色化X線」とは、例えば5W以下のX線管から照射される非単色化X線をいう。

【0008】

従来の全反射蛍光X線分析装置は全て単色化X線が用いられている。これは、X線管から放射された白色X線を単色化したほうが、白色X線をそのまま用いるよりも全反射蛍光X線分析装置の検出下限を改善できる、という飯田および合志によって1984年になされた報告（"Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis Using Monochromatic Beam"、JPN .J.APPL.PHYS.VOL.23(1984),No.11）に基づくものである。

50

【 0 0 0 9 】

また、1980年代当時は、X線管からシンクロトロンへの移行時期でもあり、X線強度が強ければ強いほど感度がよくなるはずである、と考えられていた。このため、単色化によるX線強度の低下を補うためには高出力のX線源を用いればよいと考えられていた。このような考えは現在まで引き継がれており、現在普及している高感度全反射蛍光X線分析装置は全て高出力のX線源とX線の単色化のためのモノクロメータを備えている。

【 0 0 1 0 】

これに対して、本発明者は、元素含有量が少ない試料について単色化X線と白色X線を用いて全反射蛍光X線分析を行ったところ、白色X線の方が単色化X線よりも検出感度が優れるという、従来知見に反する結果を得た。このような結果が得られた理由について本発明者は次のように考えた。

10

【 0 0 1 1 】

つまり、全反射蛍光X線分析装置では、オプティカルフラットからなる試料台の上の試料残渣にX線を照射することにより励起された元素から発生する蛍光X線を検出する。ところが、白色X線を用いると、白色部分、つまり広い波長範囲のX線が散乱し、元素の励起に寄与することなく検出器に入射する。

【 0 0 1 2 】

1980年代は、検出下限の水準が現在ほど低くはなく、試料台上の試料残渣の量が多かったため、白色X線を用いると散乱X線が多く発生する。また、上述したように1980年代は高強度X線を用いれば検出感度が良くなると考えられていた。しかし、高強度の白色X線を用いると散乱X線が多く発生し、これが半導体検出器に入射して当該検出器を飽和させるため、検出下限を悪化させる。このため、従来は、X線を単色化して試料残渣に散乱されにくいスペクトルをもつX線を用いること、及び、単色化によるX線強度の減少を高電力のX線管を用いて補うことが、検出下限を下げるためには必須であると考えられていた。

20

【 0 0 1 3 】

しかし、現在の検出下限の水準はナノグラム (ng) オーダーであり、このような極微量の試料残渣に対して低出力のX線をそのまま照射してもX線の散乱が少ない。このため、X線を単色化しなくても入射X線の多くを元素の励起に有効に用いることができ、むしろ感度が向上するという結果が得られた。

従って、本発明の蛍光X線分析装置は、試料の絶対量が少ないほど、より高感度になりその有効性を発揮する。

30

【 0 0 1 4 】

本発明の全反射蛍光X線分析装置においては、前記X線照射部は、ロジウムをターゲット材とするX線管を含んで構成したり、タングステンターゲット材とするX線管を含んで構成したりすることができる。

また、試料台上の残渣にX線を照射したときのX線検出部の計数率が当該X線検出部の最大積分計数率よりも小さくなるように、X線管及びX線検出部が構成されていると良い。

【 0 0 1 5 】

ここで、X線検出器の計数率をP (cps)とすると、X線検出器の計数率Pは次の式(1)で表される。

40

【 数 1 】

$$P = \{ K_5 (I_4 + \sum I_{3xn} + \sum I_{5vm}) \} / T \quad (1)$$

なお、 I_{3xn} は試料中の元素xから発せられる蛍光X線nの強度、 I_4 は散乱X線の強度、 I_{5vm} は試料台の構成材料中の元素vから発せられる蛍光X線mの強度を表す。また、 K_5 は係数、Tは測定時間を表す。

【 0 0 1 6 】

上記蛍光X線nの強度 I_{3xn} は次の式(2)で表される。

50

【数 2】

$$I_{3xm} = S_{xm} \Omega \rho_x V \left[\int_0^{E_0} \{I_1(E)\} e^{(-\mu_2(E)t_2 - \mu_2(E)t_3 - \mu_3(E)t_4)} I_{fxm}(E)(1+R(E)) dE \right. \\ \left. + \sum \int_{E_{1y}}^{E_{2y}} \{I_{2y}(E)\} e^{(-\mu_2(E)t_2 - \mu_2(E)t_3 - \mu_3(E)t_4)} I_{fxm}(E)(1+R(E)) dE \right] \quad (2)$$

なお、 μ_2 は測定雰囲気線の吸収係数、 μ_3 は検出器の窓材の線吸収係数、 t_2, t_3, t_4 はそれぞれ入射 X 線が試料に照射されるまでに測定雰囲気中を通過する距離、X 線が X 線検出器に入射するまでに測定雰囲気中を通過する距離、X 線検出器の窓材の厚さを示す。また、 ρ_x は単位体積当たりの元素 x の重量、 V は入射 X 線が照射する試料体積、 $I_{fxn}(E)$ は強度 1 のあるエネルギーを持つ入射 X 線から発生する単位重量当たりの元素 x の蛍光 X 線の強度、 $R(E)$ は X 線の鏡面反射率、 S_{xn} は蛍光 X 線の検出効率、 Ω は検出器の立体角を示す。

10

【0017】

上記散乱 X 線の強度 I_4 は次の式 (3) で表される。

【数 3】

$$I_4 = K_4 \Omega \sin \phi \left[\int_0^{E_0} \{I_1(E)\} e^{(-\mu_2(E)t_2 - \mu_2(E)t_3 - \mu_3(E)t_4)} (1-R(E)) S(E) dE \right. \\ \left. + \sum \int_{E_{1y}}^{E_{2y}} \{I_{2y}(E)\} e^{(-\mu_2(E)t_2 - \mu_2(E)t_3 - \mu_3(E)t_4)} (1-R(E)) S(E) dE \right] \quad (3)$$

20

なお、 K_4 は定数、 ϕ は入射 X 線の視射角、 $S(E)$ はエネルギー E の X 線の検出効率を示す。

【0018】

また、試料台の構成材料中の元素 v から発せられる蛍光 X 線 m の強度 I_{5vm} は次の式 (4) で表される。

30

【数 4】

$$I_{5vm} = \Omega S_{vm} \left[\int_0^{E_0} \{I_1(E)\} e^{(-\mu_2(E)t_2 - \mu_2(E)t_3 - \mu_3(E)t_4)} \rho_v V(E) I_{fvm}(E)(1-R(E)) dE \right. \\ \left. + \sum \int_{E_{1y}}^{E_{2y}} \{I_{2y}(E)\} e^{(-\mu_2(E)t_2 - \mu_2(E)t_3 - \mu_3(E)t_4)} \rho_v V(E) I_{fvm}(E)(1-R(E)) dE \right] \quad (4)$$

なお、 I_{fvm} は強度 1 のあるエネルギーを持つ入射 X 線から発生する元素 v の単位重量当たりの蛍光 X 線の強度を示す。

40

【0019】

また、上記式 (4) 中、X 線管から発生する連続 X 線の強度 I_1 は、X 線のエネルギーの関数として次の式 (5) で表すことができる。

【数 5】

$$I_1(E) dE = \int_0^{E_0} [i \{K_1 Z(E_0 - E) + K_2 Z^2\} e^{-\mu_1 t_1}] dE \quad (5)$$

なお、 E_0 は X 線エネルギーの最大値、 i は X 線管の管電流、 Z は X 線管のターゲット材の原子番号、 μ_1 は X 線管の窓材の線吸収計数、 t_1 は窓材の厚さを示す。また、 K_1, K_2 は係数を示す。

50

【 0 0 2 0 】

X線管のターゲット材から発生する特性X線yの強度 I_{2y} は次の式(6)で表される。

【数6】

$$I_{2y} = K_3 \int_{E_{1y}}^{E_{2y}} f_{3y}(E) I_1(E) dE \quad (6)$$

なお、 $f_{3y}(E)$ は特性X線yの強度分布、 $(E_1 - E_2)$ は特性X線yのピーク幅、 K_3 は定数を示す。

上記式(1)~(6)より、X線管が放射するX線エネルギーの最大値、X線管の管電流、ターゲット材の原子番号、X線管の窓材の線吸収係数・厚さ、X線管から試料までの距離、試料からX線検出器までの距離、X線検出器の窓材の線吸収係数・厚さ、X線検出器の立体角等を、測定対象元素の原子番号に応じて適宜に設定することにより、前記X線検出器の計数率P(cps)を当該X線検出器の最大積分計数率Pmax(cps)よりも小さくすることができる。

10

【 0 0 2 1 】

蛍光X線分析に用いられるX線検出器には半導体検出器、シリコンドリフト検出器、比例計数管、マイクロカロリメータ、シンチレーション検出器等、様々な検出器がある。X線検出器は、その種類によって検出値の上限が異なるが、いずれの検出器においてもX線光子の全計数値が閾値を超えると不感時間を無視できなくなり、感度が低下する。

20

従って、X線検出器に入射するX線光子の全計数値が閾値、つまりX線検出器の最大積分計数率を超えないようにすれば、感度の低下を防ぐことができる。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、X線源から放射されるX線を単色化することなくそのまま試料を照射するため、全反射蛍光X線分析装置の小型化を図ることができる。また、X線源から放射されるX線を単色化しないため、小型の低電力のX線源を用いることができる。従って、遮蔽部材を軽量にしたり不要にしたりすることができ、全反射蛍光X線分析装置の軽量化を図ることができる。

30

【 0 0 2 3 】

特に、近年、河川や土壌の汚染調査、農産物や食品中の有害元素の監視等への蛍光X線分析方法の利用が期待されており、現場への持ち運びが容易なように小型で軽量の蛍光X線分析装置の開発が望まれている。本発明によると、X線をモノクロ化するための構成が不要であるとともに、小型の低電力のX線源を用いることができるので、このように携行可能な蛍光X線分析装置を実現することもできる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4 】

【図1】本発明の全反射蛍光X線分析装置のブロック図。

【図2】導波路の斜視図(a)、及び分解斜視図(b)。

【図3】試料台、X線管、X線検出器の概略的な位置関係を示す図。

40

【図4】本発明の実施例1に係る全反射蛍光X線分析装置を用いたときのブランク試料の蛍光X線スペクトルを示す図。

【図5】試料の量に応じた蛍光X線のスペクトルの変化を示す図。

【図6】日本分析化学会河川水認証標準物質(JSAC 0302-3)の主要含有元素の認証値を示す図。

【図7】単色化X線、及び非単色化X線を試料に照射したときに得られる蛍光X線スペクトルを比較して示す図。

【図8】鉛(Pb)を含む試料に対して非単色化X線を照射したときの蛍光X線スペクトルの視射角による変化を示す図。

【図9】本発明の実施例2に係る全反射蛍光X線分析装置を用いたときの試料の量に応じ

50

た蛍光 X 線のスペクトルの変化を示す図。

【図 1 0】Sc, Cr, Co, As, Sr を含む試料に対して非単色化 X 線を照射したときの蛍光 X 線スペクトルの視射角による変化を示す図。

【図 1 1】分析元素の原子番号と検出下限との関係を示す図。

【図 1 2】本発明の実施例 3 に係る全反射蛍光 X 線分析装置を用いたときの管電圧と信号対バックグラウンド比の関係を示す図。

【図 1 3】管電流と信号対バックグラウンド比との関係を示す図。

【図 1 4】ターゲット材の原子番号と信号対バックグラウンド比との関係を示す図。

【図 1 5】視射角と信号対バックグラウンド比との関係を示す図。

【図 1 6】試料量と感度係数との関係を示す図。

10

【図 1 7】円板状の試料台と矩形板状の試料台のバックグラウンドの蛍光 X 線スペクトルを示す図。

【図 1 8】円板状の試料台と矩形板状の試料台に非単色化 X 線を照射したときの散乱 X 線の様子を模式的に示す図。

【発明を実施するための形態】

【0025】

図 1 は本発明の全反射蛍光 X 線分析装置の一例を示すブロック図である。全反射蛍光 X 線分析装置(以下、分析装置) 10 において、制御部 11 は、操作部 12 からの操作信号を受けて X 線照射部 13 及び検出部 14 を制御する。X 線照射部 13 は駆動回路 131 と X 線管 132 から成り、駆動回路 131 によって駆動された X 線管 132 は X 線を放射する。X 線管 132 から放射された X 線は導波路 15 を通り試料台載置部 16 に着脱可能に装着された試料台 17 に入射する。検出部 14 は X 線検出器 141 と X 線検出器 141 の検出信号を増幅する増幅器 142 から成る。

20

分析装置 10 には、パーソナルコンピュータなどのデータ処理装置 20 が接続されている。データ処理装置 20 は、検出部 14 から出力される検出信号を処理する信号処理部 201 と、信号処理部 201 からの出力信号に基づき X 線スペクトル等の画像を表示する表示部 202 等を備えている。

【0026】

図 2 に示すように、導波路 15 は 2 枚のシリコン (Si) ウェハ 151 で挟持された一対のタングステン (W) 箔 152 と、これらを保持する金属製、例えばステンレス (SUS304 等) のハウジング 153 から構成されている。ハウジング 153 には幅が 10mm の X 線出口 154 が形成されている。タングステン箔 152 は厚さが 10 μ m に設定されている。導波路 15 に入射した X 線は、シリコンウェハ 151 及びタングステン箔 152 で囲まれた空間を通過して X 線出口 154 から出射するようになっている。

30

【0027】

図 3 は、分析装置 10 の X 線管 132、試料台 17、X 線検出器 141 の概略構成図である。X 線管 132 から放射され、導波路 15 を通った X 線は 1 次 X 線として試料台 17 上の試料 S に入射する。このとき、1 次 X 線は全反射する視射角度で試料台 17 に照射され、この X 線照射によって発生する蛍光 X 線は X 線検出器 141 で検出される。X 線管 17 から放射された X 線は単色化されずに試料 S に照射され、試料 S 中の元素を励起するようになっている。

40

なお、図 3 では、試料台 17 から X 線検出器 141 までの距離を誇張して描いているが、実際は、前記試料台 17 から X 線検出器 141 までの距離は、前記 X 線管 132 から試料台 17 までの距離に比べると非常に短い。例えば X 線管 132 から試料台 17 までの距離が 30mm のとき、試料台 17 から X 線検出器 141 までの距離は 1mm に設定される。

【0028】

試料台 17 は平滑な載置面を有する例えば石英オプティカルフラットから構成されている。試料 S は、試料台 17 に水溶液を一定量(例えば 10 μ l ~ 100 μ l)滴下し、乾燥させた残渣からなる。試料 S に対する X 線照射により、試料 S 中に含まれる元素が励起され、この結果、蛍光 X 線が放出される。この蛍光 X 線を X 線検出器 141 で検出し、得られた X

50

線スペクトルに基づきデータ処理装置 20 は目的元素の定量分析を行う。

以下、本発明の全反射蛍光 X 線分析装置について具体的な実施例を挙げて説明する。

【実施例 1】

【0029】

実施例 1 では、X 線管として自然空冷式ロジウム (Rh) ターゲット X 線管、X 線検出器として Si - PIN 検出器 (最大積分計数率： $\sim 2 \times 10^5$ cps) を用いて分析装置 10 を構成し、種々の測定を行った。

〔ブランク試料の X 線スペクトルの測定〕

以下の測定条件で、ブランク試料 (試料台 3 に何も滴下していない状態) に単色化していない X 線 (非単色化 X 線) を照射したときの X 線スペクトルを測定した。

10

【0030】

測定条件

- ・自然空冷式ロジウム (Rh) ターゲット X 線管の電力：管電圧 40 kV、管電流 50 μ A (2 W)
- ・X 線検出器：Si - PIN 検出器 (最大積分計数率： $\sim 2 \times 10^5$ cps)
- ・1 次 X 線の視射角： 0.05°
- ・X 線管と試料中心の距離：30mm
- ・X 線検出器と試料中心の距離：1 mm

【0031】

図 4 にその結果を示す。図 4 から明らかなように、X 線管からの特性 X 線由来の Rh、空気中に 0.93% 含まれる Ar、石英オプティカルフラット由来の Si のピークがそれぞれ検出された。さらに、Ni, Pb, Sn の不純線が検出されたが、これらはいずれも装置の材料由来と思われる。

20

【0032】

また、上記装置を用いてブランク試料に非単色化 X 線を照射したときの Si - PIN 検出器の積分計数率は 1×10^3 cps であった。当該 Si - PIN 検出器の最大積分計数率は 2×10^5 cps であり、ブランク試料に対して非単色化 X 線を照射したときの X 線検出器の積分計数率は、当該 X 線検出器の最大積分計数率よりも十分に小さい。

【0033】

水溶液試料中の元素が微量であればあるほど当該水溶液試料を乾燥させたときの残渣が微量になる。このため、微量元素を含有する水溶液試料の残渣が載置された試料台に非単色化 X 線が入射しても前記残渣による散乱が少なく、ほぼ全ての入射 X 線は全反射するか元素を励起する。従って、微量元素を含有する水溶液試料の残渣が載置された試料台に非単色化 X 線を照射したときの X 線スペクトルは、図 4 に示すブランク試料の X 線スペクトルに残渣 (つまり、微量元素) から発せられる蛍光 X 線のスペクトル線が加わるだけとなる。

30

以上より、微量元素を含有する水溶液試料を乾燥させた残渣が載置された試料台に対して上記した測定条件で非単色化 X 線を照射した場合でも、X 線検出器の積分計数率が当該 X 線検出器の最大積分計数率を上回ることなく、微量元素の分析が可能であると推定された。

40

【0034】

なお、自然空冷式ロジウムターゲット X 線管以外の X 線管について、管電流以外のパラメータを同じに設定した場合のブランク試料測定時の積分計数率は、計算上、以下のようになる。

強制空冷式 X 線管：40 kV, 1 mA (40 W)： 2×10^4 cps

水冷式 X 線管：40 kV, 10 mA (400 W)： 2×10^5 cps

回転対陰極 X 線管：40 kV, 100 mA (4 kW)： 2×10^6 cps

【0035】

つまり、水冷式 X 線管や回転対陰極 X 線管を用いたときの X 線検出器の積分計数率は、Si - PIN 検出器の最大積分計数率と同じか上回る。従って、水冷式 X 線管や回転対陰

50

極 X 線管と Si - PIN 検出器とを組み合わせる場合は、X 線を単色化しなければ Si - PIN 検出器が飽和してしまうため X 線スペクトルを検出できず、微量元素分析ができない。

また、シリコンドリフト (SDD) 検出器の最大積分計数率は約 1×10^6 cps である。従って、出力が 2 kW よりも大きい X 線管 (回転対陰極 X 線管) を用いる場合には、単色化 X 線を用いなければ SDD 検出器が飽和してしまうため、X 線スペクトルの検出ができない。

【0036】

Si (Li) 検出器の最大積分計数率は約 1×10^4 cps である。従って、出力が 20 W よりも大きい X 線管を用いる場合には、単色化 X 線を用いなければ Si (Li) 検出器が飽和してしまうため、X 線スペクトルの検出ができない。

以上より、X 線検出器の最大積分計数率と X 線管の出力を適宜の関係に設定し、前記 X 線検出器の計数率が当該 X 線検出器の最大積分計数率よりも小さくなるようにすれば、非単色化 X 線を試料に照射して微量元素分析を行うことが可能であると推定された。

【0037】

〔試料中の元素含有量と蛍光 X 線スペクトルの関係〕

元素の含有量が異なる試料について非単色化 X 線を照射したときに発生する蛍光 X 線のスペクトルの変化を調べた。その結果を図 5 に示す。試料には、日本分析化学会河川水認証標準物質 (JSAC 0302-3) を用いた。この標準物質の主要含有元素の認証値は図 6 に示す通りである。

図 5 (a) 及び (b) は、 $10 \mu\text{l}$ 及び $100 \mu\text{l}$ ($10 \mu\text{l} \times 10$ 滴) の標準物質を試料台に滴下し、乾燥させた後の残渣に対して下記の測定条件で非単色化 X 線を照射したときに得られる X 線スペクトルの実測例を示す。また、図 5 (c) は、ブランク試料としての超純水 $10 \mu\text{l}$ を試料台に滴下し、乾燥させた後の残渣に対して下記の測定条件で非単色化 X 線を照射したときに得られる X 線スペクトルの実測例を示す。

なお、標準物質 $10 \mu\text{l}$ の主要含有元素の重量は合計で約 $0.2 \mu\text{g}$ となり、標準物質 $100 \mu\text{l}$ の主要含有元素の重量は合計で約 $2 \mu\text{g}$ となる。

【0038】

測定条件

- ・ 自然空冷式ロジウム (Rh) ターゲット X 線管の電力：管電圧 30 kV、管電流 50 μA (1.5 W)
- ・ X 線検出器：Si - PIN 検出器 (最大積分計数率： $\sim 2 \times 10^5$ cps)
- ・ 試料台：石英オプティカルフラット
- ・ 1 次 X 線の視射角： 0.05°
- ・ X 線管と試料中心の距離：30mm
- ・ X 線検出器と試料中心の距離：1mm

【0039】

図 5 (b) に示すように、試料中の元素総量が約 $2 \mu\text{g}$ のときの蛍光 X 線のスペクトル強度 (ピーク強度) は、同図 (a) の約 $0.2 \mu\text{g}$ のときに比べて増加するが、同時にバックグラウンドも増加する。このため、ピーク / バックグラウンド (P / B) 比が悪化し、分析精度が低下する。一方、図 5 (a) に示すように、試料中の元素総量が約 $0.2 \mu\text{g}$ のときのバックグラウンドは、ブランク試料のときのバックグラウンドよりもわずかに増加するだけである。従って、試料中の、分析対象 (アナライト) の各元素量がそれぞれ微量 (例えば、 1 ng 以下) であるときは、1 次 X 線を単色化しなくても含有元素が発する蛍光 X 線を検出することができ、元素分析を良好に行うことができる。

【0040】

〔単色化 X 線及び非単色化 X 線照射による蛍光 X 線スペクトルの変化〕

単色化 X 線及び非単色化 X 線を下記の測定条件で試料に照射したときの蛍光 X 線のスペクトルを調べた。その結果を図 7 に示す。なお、単色化 X 線とは、X 線源が放射する X 線から一部の波長帯を取り出したものと定義され、ここでは、20keV ~ 25keV の波長帯を取り

10

20

30

40

50

出して単色化 X 線とした。

【 0 0 4 1 】

測定条件

・自然空冷式ロジウム (R h) ターゲット X 線管の電力：管電圧 3 0 k V、管電流 5 0 μ A (1 . 5 W)

・ X 線検出器： S i - P I N 検出器 (最大積分計数率： $\sim 2 \times 1 0^5$ cps)

・試料台：石英オプティカルフラット

1 次 X 線の視射角： 0.05°

X 線管と試料中心の距離： 30mm

X 線検出器と試料中心の距離： 1 mm

10

【 0 0 4 2 】

図 7 (a) , (b) は、いずれも各 5ng の Sc , Cr , Co , Zn , As , Sr を含む試料に対して単色化 X 線 (図 7 (a))、非単色化 X 線 (図 7 (b)) を照射したときに得られる X 線スペクトルの実測例を示す。また、図 7 (c) は、ブランク試料としての超純水 10 μ l を試料台に滴下し、乾燥させた後の残渣に対して非単色化 X 線を照射したときに得られる X 線スペクトルの実測例を示す。

【 0 0 4 3 】

図 7 (a) ~ (c) に示すように、単色化 X 線を試料に照射したとき (図 7 (a)) の X 線スペクトルのバックグラウンドは、非単色化 X 線を試料に照射したとき (図 7 (b)) のバックグラウンドに比べて小さく、且つ、非単色化 X 線をブランク試料に照射したとき (図 7 (c)) の X 線スペクトルのバックグラウンドと同程度であった。しかし、元素 Sc , Cr , Co , Zn , As , Sr , Zr については蛍光 X 線のピーク強度が小さく、ピーク / バックグラウンド (P / B) 比が低かった。

20

【 0 0 4 4 】

一方、図 7 (b) および (c) に示すように、非単色化 X 線を試料に照射したときの X 線スペクトルのバックグラウンドは、非単色化 X 線をブランク試料に照射したときの X 線スペクトルのバックグラウンドに比べてわずかに増加したが、それを補うほど高い強度の蛍光 X 線が元素 Sc , Cr , Co , Zn , As , Sr , Zr について検出された。つまり、非単色化 X 線を用いたときの方が単色化 X 線を用いたときよりも高いピーク / バックグラウンド (P / B) 比が得られることが分かった。

30

【 0 0 4 5 】

〔入射 X 線の視射角と X 線スペクトルとの関係〕

10ng の鉛 (P b) を含む試料に対して下記の測定条件で非単色化 X 線を照射したときの X 線スペクトルを、視射角を変えて調べた。その結果を図 8 に示す。図 8 の (a) は視射角を 0.05° に、図 8 の (b) は視射角を 0.10° に、図 8 の (c) は視射角を 0.20° に設定したときの X 線スペクトルを示す。

【 0 0 4 6 】

測定条件

・自然空冷式ロジウム (R h) ターゲット X 線管の電力：管電圧 3 0 k V、管電流 5 0 μ A (1 . 5 W)

・ X 線検出器： S i - P I N 検出器 (最大積分計数率： $\sim 2 \times 1 0^5$ cps)

・試料台：石英オプティカルフラット

・ X 線管と試料中心の距離： 30mm

・ X 線検出器と試料中心の距離： 1 mm

40

【 0 0 4 7 】

図 8 (a) ~ (c) から明らかなように、視射角が大きくなるにつれて X 線スペクトルのバックグラウンドが増大する。

3 0 keV の入射 X 線が石英上で全反射する臨界角は 0.06° であり、入射 X 線のエネルギーが低くなるほど臨界角は大きくなる。入射 X 線の視射角が全反射臨界角よりも小さいときは当該入射 X 線は全反射し、視射角の増加と共にエネルギーが高い入射 X 線の反射率が

50

低下する。反射率が低い入射 X 線は散乱 X 線となり、蛍光 X 線スペクトルのバックグラウンド成分になる。従って、入射 X 線の視射角が増加するとバックグラウンドが増大し、この結果、検出感が悪化する。

【 0 0 4 8 】

非単色化 X 線は特定の波長帯から構成されているわけではないため、全反射臨界角はある幅を持つことになる。図 8 (a) は、全ての入射 X 線が全反射する視射角 (0.05°) で非単色化 X 線を試料に照射したときの X 線スペクトルである。図 8 (a) に示すように、X 線スペクトルには明瞭な鉛の蛍光 X 線ピークが検出された。

従って、全ての入射 X 線が全反射する条件の視射角で照射すれば、非単色化 X 線を用いた場合でもバックグラウンドを低く抑えることができ、検出感度の向上を図ることができる。

【 実施例 2 】

【 0 0 4 9 】

実施例 2 では、X 線管として自然空冷式タングステン (W) ターゲット X 線管、X 線検出器として Si - PIN 検出器 (最大積分計数率: $\sim 2 \times 10^5$ cps) を用いて分析装置 10 を構成し、種々の測定を行った。

【 0 0 5 0 】

〔 試料中の元素含有量と蛍光 X 線スペクトルの関係 〕

元素の含有量が異なる試料について非単色化 X 線を照射したときに発生する蛍光 X 線のスペクトルの変化を調べた。その結果を図 9 に示す。試料には、実施例 1 と同様、日本分析化学会河川水認証標準物質 (JSAC 0302-3) を用いた。

【 0 0 5 1 】

図 9 (a) 及び (b) は、 $100 \mu\text{l}$ ($10 \mu\text{l} \times 10$ 滴) 及び $200 \mu\text{l}$ ($10 \mu\text{l} \times 20$ 滴) の標準物質を試料台に滴下し、乾燥させた後の残渣に対して下記の測定条件で非単色化 X 線を照射したときに得られる X 線スペクトルの実測例を示す。また、図 9 (c) は、ブランク試料としての超純水 $10 \mu\text{l}$ を試料台に滴下し、乾燥させた後の残渣に対して下記の測定条件で非単色化 X 線を照射したときに得られる X 線スペクトルの実測例を示す。

なお、標準物質 $100 \mu\text{l}$ の主要含有元素の重量は合計で約 $2 \mu\text{g}$ となり、標準物質 $200 \mu\text{l}$ の主要含有元素の重量は合計で約 $4 \mu\text{g}$ となる。

【 0 0 5 2 】

測定条件

- ・ 自然空冷式タングステン (W) ターゲット X 線管の電力: 管電圧 25 kV 、管電流 $50 \mu\text{A}$ (1.25 W)
- ・ X 線検出器: Si - PIN 検出器 (最大積分計数率: $\sim 2 \times 10^5$ cps)
- ・ 試料台: 石英オプティカルフラット
- ・ 1 次 X 線の視射角: 0.05°
- ・ X 線管と試料中心の距離: 30 mm
- ・ X 線検出器と試料中心の距離: 1 mm

【 0 0 5 3 】

図 9 (a) ~ (c) に示すように、いずれの蛍光 X 線スペクトルにおいても X 線管からの特性 X 線由来の W、空気中に 0.93% 含まれる Ar、石英オプティカルフラット由来の Si のピークがそれぞれ検出された。また、Ni の不純線が検出されたが、これらは装置の材料由来と思われた。

【 0 0 5 4 】

図 9 (a), (b) から明らかなように、試料中の元素総量が約 $4 \mu\text{g}$ のときの蛍光 X 線のスペクトル強度 (ピーク強度) は、約 $2 \mu\text{g}$ のときに比べて増加するが、同時にバックグラウンドも増加した。

また、試料中の元素総量が約 $2 \mu\text{g}$ のときの微量な元素 (試料中の含有量が ppb レベルの元素: Cr, Mn, Fe) の蛍光 X 線の分析線の信号対バックグラウンド比は、試料中の元素総量が約 $4 \mu\text{g}$ のものより $1.2 \sim 1.8$ 倍向上した。

10

20

30

40

50

以上より、試料量を少なくすることにより、1.25Wという微弱なX線源を用いても微量元素を高感度で測定できることがわかる。

【0055】

〔入射X線の視射角とX線スペクトルとの関係〕

Sc, Cr, Co, As, Srをそれぞれ1ngずつ含む試料に対して下記の測定条件で非単色化X線を照射したときのX線スペクトルを、視射角を変えて調べた。その結果を図10に示す。図10の(a)は視射角を0.05°に、図10の(b)は視射角を0.20°に設定したときのX線スペクトルを示す。また、図10の(c)はブランク試料(超純粋10μlを滴下乾燥した試料)の視射角を0.05°に設定したときのX線スペクトルを示す。

測定条件

- ・自然空冷式タングステン(W)ターゲットX線管の電力：管電圧25kV、管電流50μA(1.25W)
- ・X線検出器：Si-PIN検出器(最大積分計数率： $\sim 2 \times 10^5$ cps)
- ・試料台：石英オプティカルフラット
- ・X線管と試料中心の距離：30mm
- ・X線検出器と試料中心の距離：1mm

【0056】

図10(a),(b)から明らかなように、視射角が大きいく程、X線スペクトルのバックグラウンドが増大する。

25keVの入射X線が石英上で全反射する臨界角は約0.08°であり、この臨界角は入射X線のエネルギーが低いほど大きくなる。従って、視射角の増加と共にエネルギーが高い入射X線の反射率から減少していく。反射率が低いエネルギーを持つ入射X線は散乱され、スペクトルのバックグラウンド成分となる。

【0057】

入射X線として単色化X線を用いれば、単色化X線として取り出したある波長帯のX線のバックグラウンドのみが視射角の増加に伴い増加する。

入射X線として非単色化X線を用いると、視射角の増加に伴いより広い波長帯のバックグラウンドが増大し、検出感度が低下する。しかし、全ての入射X線が全反射する視射角で測定を行えば、非単色化X線を用いてもバックグラウンドは低くなり、高感度分析が可能になる。

従って、全ての入射X線が全反射する条件の視射角($\approx 0.05^\circ$)で照射すれば、非単色化X線を用いた場合でもバックグラウンドを低く抑えることができ、1ngのSc, Cr, Co, As, Srを検出することができる。

【0058】

図11はロジウムターゲット、タングステンターゲットのX線管を用いたときの分析対象元素の原子番号と検出下限との相関関係を示す。ロジウムターゲットについては、単色化X線及び非単色化X線を試料に照射したときの検出下限を、タングステンターゲットについては、非単色化X線を照射したときの検出下限を示す。

【0059】

ロジウムターゲットのX線管は、非単色化X線、単色化X線のいずれについても電力が、管電圧30kV、管電流50μA(1.5W)のものを、タングステンターゲットのX線はその電力が、管電圧25kV、管電流50μA(1.25W)のものをを用いた。また、ロジウムターゲットのX線管を用いたときの測定時間は600秒、タングステンターゲットのX線管を用いたときの測定時間は1800秒とした。その他の条件は、上述した実施例1、2と同じである。

【0060】

図11に示すように、タングステンターゲットX線管を用いたときの測定時間はロジウムターゲットX線管を用いたときの3倍であるが、測定時間を3倍にしても検出下限は1/3に改善されるだけである。従って、タングステンターゲットのX線管を用いた方が、同じ測定時間(600秒)に換算しても検出下限が低くなる。

10

20

30

40

50

また、ロジウムターゲットのX線管を用いた場合において、非単色化X線を照射したときの方が、単色化X線を照射したときよりも検出下限が低くなった。タングステンターゲットのX線管を用いたときも同様の結果が得られると考えられる。

【0061】

なお、ここでは、原子番号が20～38の元素について測定したが、これらの原子番号の元素について得られた結果は、他の原子番号の元素についても一般化できることは良く知られている。

【0062】

以上より、非単色化X線を用いる方が単色化X線を用いるよりも微量元素の分析に適しており、タングステンターゲットX線管を用いた方がロジウムターゲットX線管を用いたときよりも微量元素の分析に適していることが分かる。

【実施例3】

【0063】

実施例3では、分析感度を向上させるために最適な管電圧、管電流、ターゲット材、視射角、試料量、試料台の形状について検討した。ここでは、最大管電圧、最大管電流がそれぞれ50 kV、200 μ AのタングステンターゲットX線管(50 kV Magnum (Moxtek))を用いて蛍光X線分析装置を構成し、非単色化X線を試料に照射して以下の実験を行った。

【0064】

〔管電圧と分析感度の関係〕

まず、X線管の管電流を50 μ Aとし、管電圧を20、25、30、35 kVと変えて試料の蛍光X線スペクトルを測定した。入射X線の視射角は、35 keVの全反射臨界角度(0.05°)よりも小さい0.04°とした。試料には、超純水を滴下乾燥した試料(ブランク試料)、及びそれぞれ0.5 ppmのSc、Cr、Co、Asを含む混合標準試料溶液を1 μ l滴下乾燥したものをを用いた。得られたブランク試料および混合標準試料の蛍光X線スペクトルから、管電圧と蛍光X線分析線の信号対バックグラウンド比の関係を求めた。その結果を図12に示す。

図12に示すように、管電圧が25 kVのときにCr、Co、As K線の信号対バックグラウンド比が最も高くなった。また、管電圧が20から25 kV辺りでSc K線の信号対バックグラウンド比が最も高くなった。

【0065】

管電圧を上げるとX線管から発生するX線のエネルギー範囲が広くなり、管電圧の2乗に比例して連続X線の強度が強くなる。また、管電圧の上昇に伴い、試料台や試料からの入射X線の散乱が増加するため、管電圧を上げすぎると蛍光X線分析線の信号対バックグラウンド比が低下する。つまり、分析感度を改善するためには、最適な管電圧に設定することが重要である。

【0066】

以上から、広範囲の元素をK線励起で同時に高感度分析するための本装置の最適な管電圧は25 kVあたりであると考えられる。また、この管電圧を25 kVとして測定すれば、K線及びL線励起により、周期表上でベリリウムからウランまでの元素を分析することが可能であると考えられる。

【0067】

〔管電流と分析感度の関係〕

タングステンターゲットX線管の管電圧を上述の最適値(25 kV)とし、管電流を20、50、100、150、200 μ Aに変えて試料の全反射蛍光X線スペクトルを測定した。入射X線の視射角は、35 keVの全反射臨界角度(0.05°)よりも小さい0.04°とした。上述の管電圧の最適値を求めたときと同様、試料には、それぞれ0.5 ppmのSc、Cr、Co、Asを含む混合標準試料溶液を1 μ l滴下乾燥したものをを用いた。得られた試料の蛍光X線スペクトルから、管電流と蛍光X線分析線の信号対バックグラウンド比の関係を求めた。その結果を図13に示す。

【0068】

管電流に比例してX線管から発生する連続X線の強度は大きくなるので、蛍光X線面積

10

20

30

40

50

強度及びバックグラウンド強度は管電流にほぼ比例して強くなる。従って、図 1 3 に示すように、各試料の蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド比は管電流によらず略一定であった。

【 0 0 6 9 】

〔ターゲット材と分析感度の関係〕

X 線管から発生する連続 X 線の強度はターゲット材の原子番号に比例して大きくなる。そこで、ターゲット材と分析感度の関係を調べた。実験は、タングステンターゲット X 線管 (タングステンの原子番号: 74) 及びロジウムターゲット X 線管 (ロジウムの原子番号: 45) を使い、ロジウムターゲット X 線管では管電圧を 30kV、管電流を 50 μ A として、タングステンターゲット X 線管では管電圧を 25 kV、管電流を 50 μ A として試料の全反射蛍光 X 線スペクトルを測定することにより行った。入射 X 線の視射角は 0.04° とした。また試料には、それぞれ 0.1 ppm の Sc, Cr, Co, As, Sr を含む混合標準試料溶液を 10 μ l 滴下乾燥したものをを用いた。得られた試料の蛍光 X 線スペクトルから、ターゲット材の原子番号と蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド比の関係を求めた。その結果を図 1 4 に示す。

10

【 0 0 7 0 】

タングステン管から発生する連続 X 線の強度はロジウム管よりも大きく、発生する特性 X 線の強度も大きくなるため、タングステン管を用いる方が元素の励起効率が高くなる。以上から、タングステン管を用いることにより、蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比を改善することができる。

20

【 0 0 7 1 】

〔入射角 (視射角) と分析感度の関係〕

視射角の増大に伴い、試料台からの入射 X 線の散乱が増加し、スペクトルのバックグラウンドが高くなる。そこで、入射 X 線の視射角と分析感度との関係を調べた。実験は、タングステンターゲット X 線管を用い、管電圧を 25kV、管電流を 50 μ A とした。そして、入射 X 線の視射角を 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20° に変えて試料の全反射蛍光 X 線スペクトルを測定した。試料には、0.1 ppm の Sc, Cr, Co, As をそれぞれ含む混合標準試料溶液を 10 μ l 滴下乾燥したものをを用いた。得られた試料の蛍光 X 線スペクトルから、入射 X 線の視射角と蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド比の関係を求めた。その結果を図 1 5 に示す。

30

【 0 0 7 2 】

図 1 5 に示すように、As K 線の信号対バックグラウンド強度比は視射角が 0.00° のときに最も高くなったが、Sc, Cr, Co, K 線の信号対バックグラウンド強度比は視射角 0.05° 辺りで最も高くなった。以上から、広範囲の元素を高感度で同時に分析するために最適な視射角は 0.05° 辺りであると考えられた。

【 0 0 7 3 】

〔試料量と元素の励起効率の関係〕

試料量を少なくすると、試料残渣から入射 X 線の散乱が減少し、蛍光 X 線の励起への反射 X 線の寄与が増加するため、感度係数 (counts/ng) が改善されると考えられる。このことを調べるために、ロジウムターゲット X 線管を用い、管電圧を 30kV、管電流を 50 μ A として試料の全反射蛍光 X 線スペクトルを測定し、感度係数 (counts/ng) を求めた。試料には、超純水を滴下乾燥した試料 (ブランク試料) 及び Sc, Cr, Co, As, Sr, Zn をそれぞれ 0.1 ~ 10ppm 含む混合標準試料溶液を 10 μ l 滴下乾燥したものをを用いた。例えば、それぞれ 0.1 ppm の Sc, Cr, Co, As, Sr, Zn を含む混合標準溶液を 10 μ l を滴下乾燥すると、その乾燥残渣中にはそれぞれ 1 ng の Sc, Cr, Co, As, Sr, Zn が含まれる。その結果を図 1 6 に示す。

40

【 0 0 7 4 】

図 1 6 に示すように、いずれの試料についても含有元素の量が 1 ng 辺りのときに感度係数が最も高くなった。従って、含有元素の量を 1 ng とすれば、検出感度を向上できる。

【 0 0 7 5 】

50

〔試料台の形状の最適化〕

試料台の形状により分析感度が変化するかを調べるために、直径3 cmの円板状の石英ガラス製の試料台(円形試料台)及び3cm四方の矩形(正方形)板状の石英ガラス製の試料台(正方形試料台)を用いて蛍光X線スペクトルを測定した。測定には、タングステンターゲットX線管を用い、管電圧を25 kV、管電流を200 μ A、視射角を0.04°とした。また、試料台には何も滴下せずに測定した。従って、得られたスペクトルはバックグラウンドの蛍光X線スペクトルに相当する。その結果を図17に示す。

図17中、黒く塗りつぶしたスペクトルが正方形試料台の蛍光X線スペクトルを、実線で示したスペクトルが円形試料台の蛍光X線スペクトルを示している。図17から、円形試料台を用いた方がバックグラウンドが大きくなることが分かる。

10

【0076】

この理由を図18を用いて説明する。図18に示すように、試料台の端部(エッジ部分)に当たった入射X線は散乱する。このエッジからの散乱X線は様々な方向に進むが、円形試料台の方が正方形試料台よりも、多くの散乱X線がX線検出器に向かう。すなわち、X線管と試料台との距離が一定の場合、正方形試料台であれば、円形試料台と比較してエッジと検出器の距離が遠くなる。例えば、正方形試料台であれば、円形試料台の場合にエッジであった部分も試料台上であるため、入射X線が全反射し、円形試料台と比較してエッジからの散乱X線が検出器に入射し辛い。このため、円形試料台の方が正方形試料台よりもバックグラウンドが増大する。従って、分析感度を改善するためには、エッジと検出器の距離が遠くなるよう、例えば矩形の試料台、正方形試料台を用いることが好ましい。

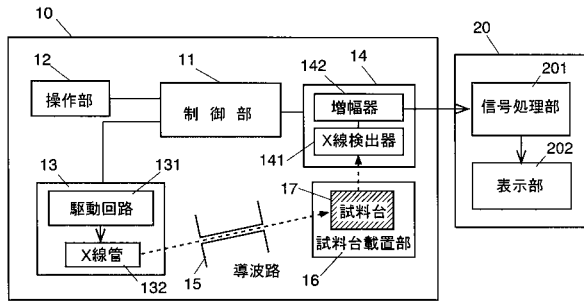
20

【符号の説明】

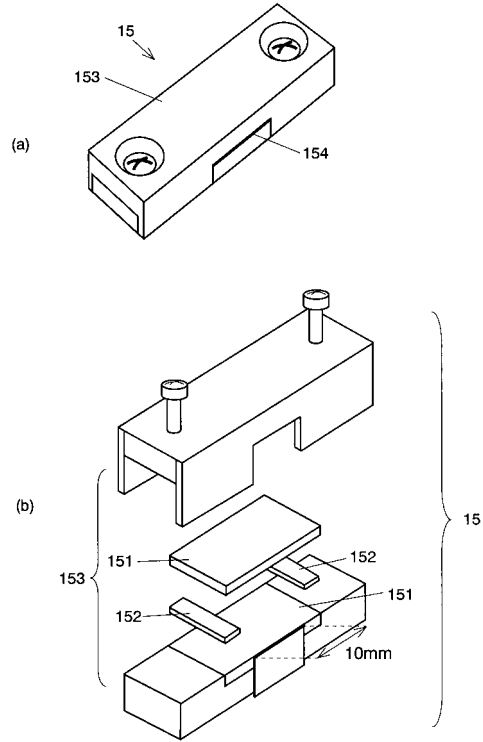
【0077】

- 10 ... 全反射蛍光X線分析装置
- 13 ... X線照射部
 - 132 ... X線管
- 14 ... 検出部
- 15 ... 導波路
- 17 ... 試料台

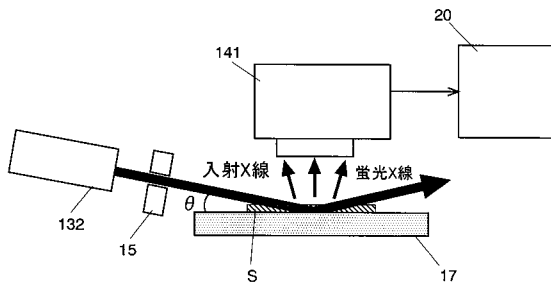
【 図 1 】



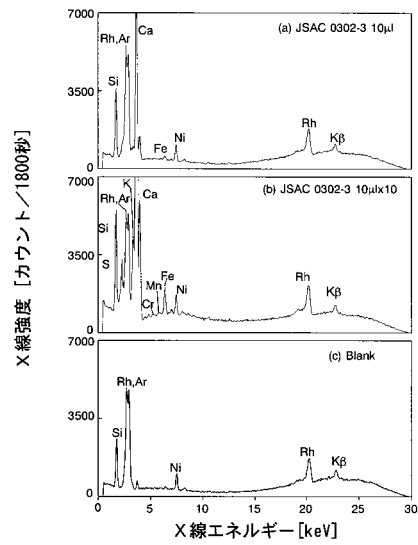
【 図 2 】



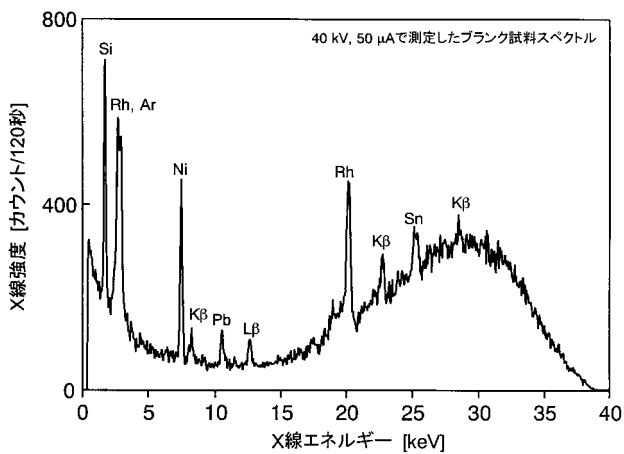
【 図 3 】



【 図 5 】



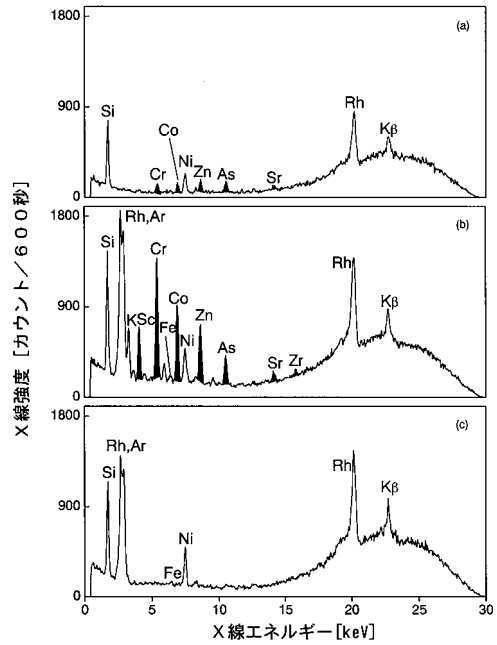
【 図 4 】



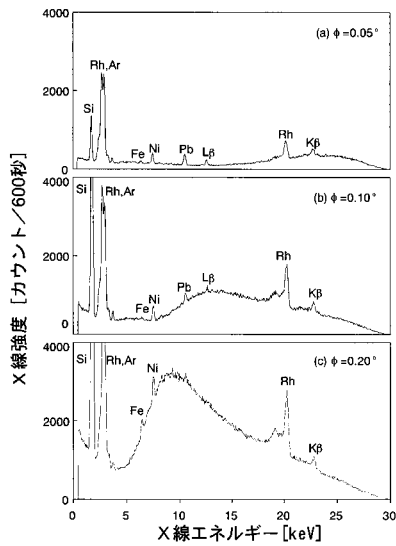
【 図 6 】

認証値 (JSAC 0302-3)			
K	0.48mg/L(ppm)	Se	5.0ppb
Na	4.32ppm	As	5.2ppb
Mg	3.32ppm	Cu	9.9ppb
Ca	13.0ppm	Fe	58ppb
Pb	9.9μg/L(ppb)	Mn	5.1ppb
Cr	10.0ppb	Zn	9.8ppb
Cd	1.0ppb	B	59ppb
		Al	66ppb
		Ni	9.5ppb
		Be	0.99ppb
		Ba	0.52ppb
		Mo	0.290ppb
		U	0.0031ppb

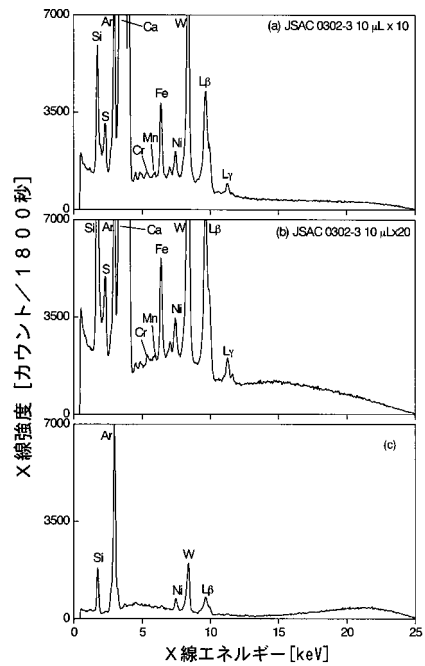
【 図 7 】



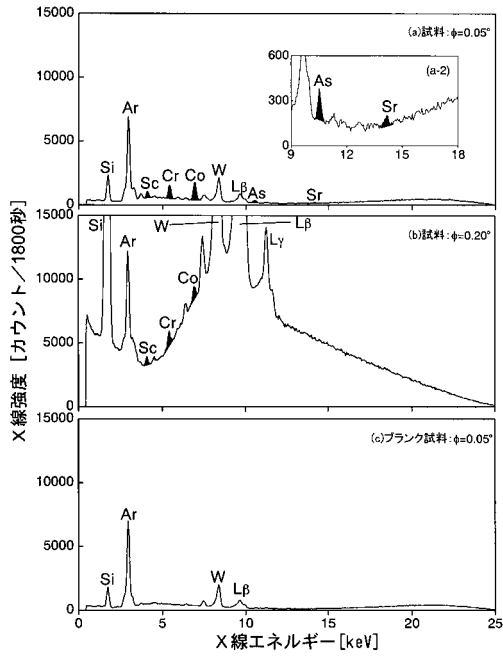
【 図 8 】



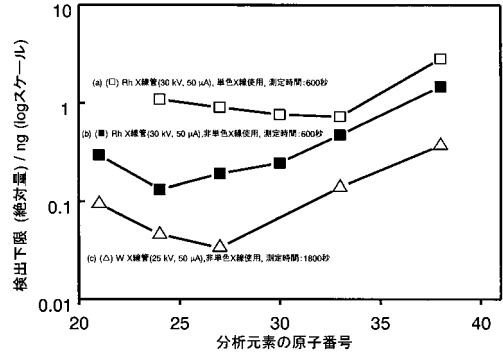
【 図 9 】



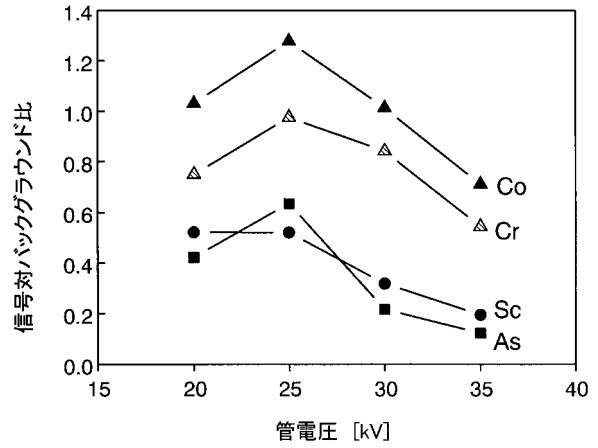
【 図 1 0 】



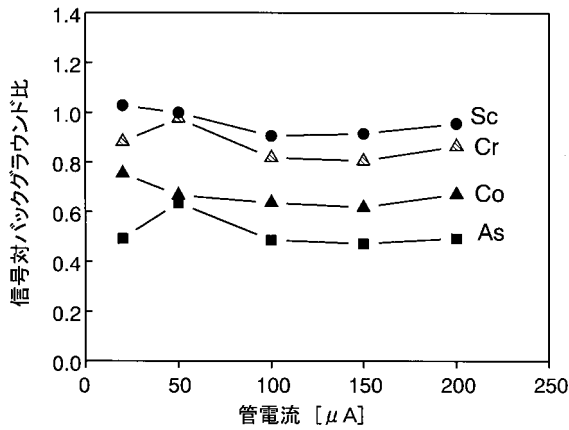
【 図 1 1 】



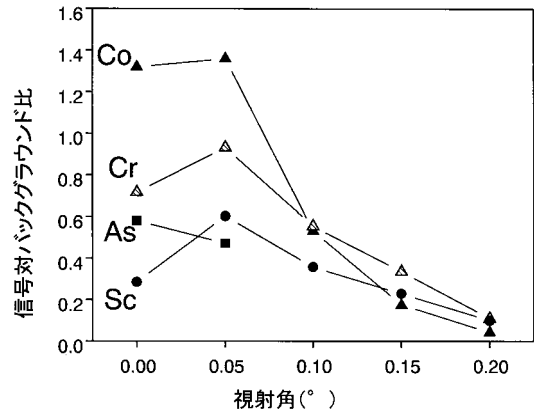
【 図 1 2 】



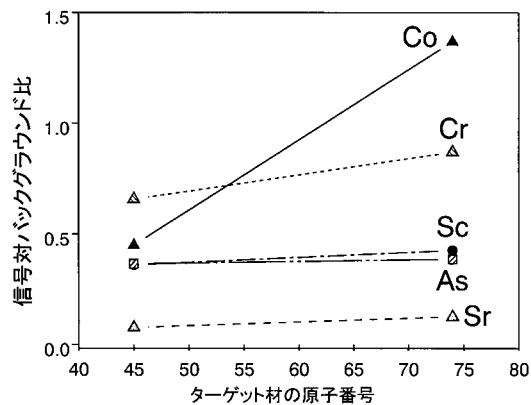
【 図 1 3 】



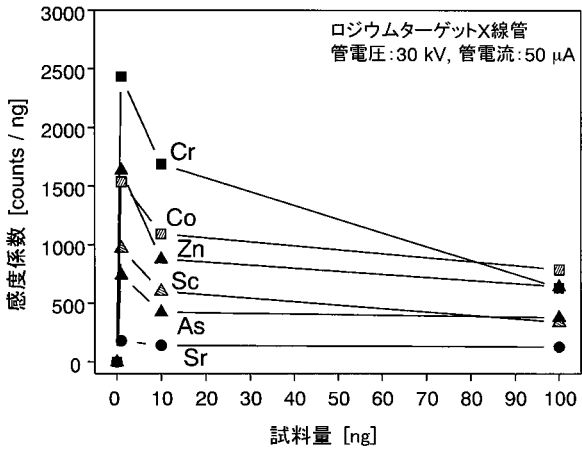
【 図 1 5 】



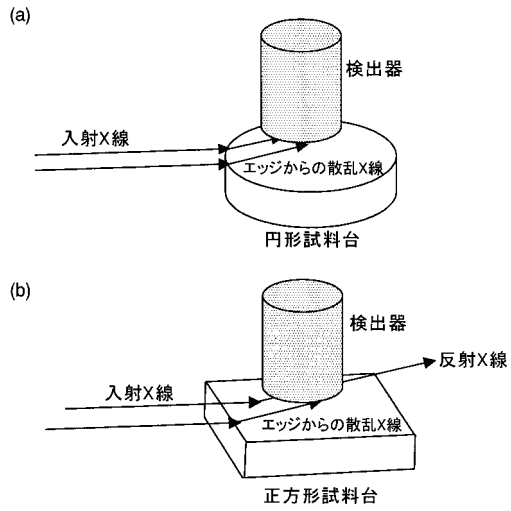
【 図 1 4 】



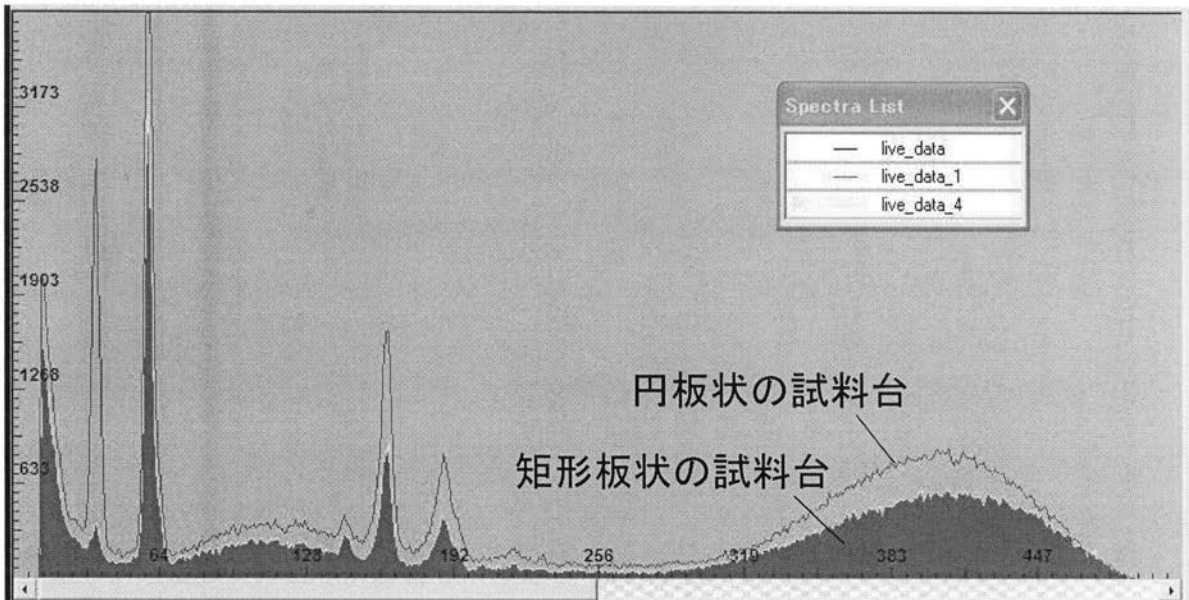
【 図 1 6 】



【 図 1 8 】



【 図 1 7 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N23/223(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N23/00-23/227		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-122144 A (Rigaku Industrial Co.), 29 May, 2008 (29.05.08), Par. Nos. [0007] to [0008], [0025], [0027]; Fig. 4 (Family: none)	1-12
Y	JP 2007-93593 A (Japan Science and Technology Agency), 12 April, 2007 (12.04.07), Par. Nos. [0013] to [0014] & US 2009/0147912 A & EP 1933152 A1 & WO 2007/026750 A1 & CN 101253410 A	1-12
Y	JP 2001-124711 A (Fujitsu Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Par. Nos. [0014] to [0015] (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 29 September, 2009 (29.09.09)	Date of mailing of the international search report 13 October, 2009 (13.10.09)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004328

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-27056 A (Ricoh Co., Ltd.), 04 February, 1994 (04.02.94), Par. No. [0017] (Family: none)	1-12
Y	JP 63-78056 A (Rigaku Industrial Co.), 08 April, 1988 (08.04.88), Claims; page 2, upper left column, line 13 to lower left column, line 14; Figs. 2, 3(A) (Family: none)	1-12
Y	JP 61-88128 A (Kawasaki Steel Corp.), 06 May, 1986 (06.05.86), Claims; Fig. 2 & US 4764945 A & EP 197157 A1 & WO 1986/002164 A1 & DE 3583436 D & DE 3583436 C & CA 1250061 A & KR 10-1990-0008955 B & AU 4963785 A	1-12
Y	JP 2000-214107 A (Rigaku Industrial Co.), 04 August, 2000 (04.08.00), Par. No. [0018] (Family: none)	5-10
Y	WO 2007/072906 A1 (Kyoto University), 28 June, 2007 (28.06.07), Par. No. [0036] (Family: none)	9
Y	JP 9-61382 A (Hitachi, Ltd.), 07 March, 1997 (07.03.97), Par. No. [0006] (Family: none)	9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 0 4 3 2 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N23/223(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N23/00-23/227											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
Y	JP 2008-122144 A (理学電機工業株式会社) 2008.05.29, 【0007】 - 【0008】, 【0025】, 【0027】, 図4 (ファミリーなし)	1-12									
Y	JP 2007-93593 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2007.04.12, 【0013】 - 【0014】 & US 2009/0147912 A & EP 1933152 A1 & WO 2007/026750 A1 & CN 101253410 A	1-12									
Y	JP 2001-124711 A (富士通株式会社) 2001.05.11, 【0014】 - 【0015】 (ファミリーなし)	1-12									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 29.09.2009		国際調査報告の発送日 13.10.2009									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 横尾 雅一	2W 4462								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3292								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 0 4 3 2 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 6-27056 A (株式会社リコー) 1994.02.04, 【0017】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 63-78056 A (理学電機工業株式会社) 1988.04.08, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第13行-左下欄第14行、第2図、第3図(A) (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 61-88128 A (川崎製鉄株式会社) 1986.05.06, 特許請求の範囲, 第2図 & US 4764945 A & EP 197157 A1 & WO 1986/002164 A1 & DE 3583436 D & DE 3583436 C & CA 1250061 A & KR 10-1990-0008955 B & AU 4963785 A	1-12
Y	JP 2000-214107 A (理学電機工業株式会社) 2000.08.04, 【0018】 (ファミリーなし)	5-10
Y	WO 2007/072906 A1 (国立大学法人京都大学) 2007.06.28, 【0036】 (ファミリーなし)	9
Y	JP 9-61382 A (株式会社日立製作所) 1997.03.07, 【0006】 (ファミリーなし)	9

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。