

## 第5章

### 【4】 金属成分の非破壊多元素同時測定法 (エネルギー分散型蛍光X線分析法)



第5章  
【4】 金属成分の非破壊多元素同時測定法  
(エネルギー分散型蛍光X線分析法)

目 次

1. 概要 .....	1
2. 装置の構成 .....	2
2.1 装置の概略 .....	2
2.2 マルチチャンネルアナライザ .....	3
2.3 主増幅器 .....	4
2.4 管球の電圧・電流及び測定時間 .....	4
3. 試料の前処理 .....	4
4. 試験操作 .....	5
4.1 X線ピークの同定 .....	5
4.2 ピーク強度の求め方 .....	10
4.3 ばいじん中の成分分析 .....	11
5. 濃度の算出 .....	12
5.1 ピーク同定と正確な強度測定 .....	12
5.2 標準試料と標準物質 .....	12
5.3 測定値の補正方法 .....	12
5.4 検量線法 .....	13
5.5 標準添加法 .....	13
5.6 内標準添加法 .....	13
5.7 散乱X線内標準法 .....	13
5.8 実験的補正係数法 .....	13
5.9 標準物質を使わない定量分析 .....	13
6. 測定における注意点 .....	17
6.1 L線とM線について .....	17
6.2 回折ピークについて .....	17
6.3 X線管球からの散乱線について .....	17
6.4 エスケープピークとサムピークについて .....	18
7. 精度管理 .....	19
7.1 測定誤差 .....	19
7.2 精度 .....	19
7.3 データの較正 .....	19
8. 参考文献 .....	20



## 第5章

### 【4】 金属成分の非破壊多元素同時測定法 (エネルギー分散型蛍光X線分析法)

#### 1. 概要

非破壊分析法には蛍光X線法(波長分散型、エネルギー分散型)、中性子放射化分析法、PIXE法等がある。中性子放射化分析法、PIXE法は非常に高感度な分析法であるが、中性子放射化分析法においては、実験用原子炉の使用に係わる地理的な問題と放射性物質(廃棄物も含む)の管理面から、PIXE法では設備に係わる経費、管理等の面から、ごく一部の研究(分析)機関に限られているのが現状である。

蛍光X線法(波長分散型、エネルギー分散型)、は設備面、管理面において中性子放射化分析法やPIXE法より手軽であり経費も比較的安価であることから一般に普及している。

蛍光X線分析法の概要は以下のようなものである。

元素の原子核の周りには電子軌道は、そのエネルギー準位がとびとびでかつ元素によって特有の値を持つ。試料中の元素にX線を照射すると、照射されたX線が元素の電子軌道(K殻、L殻、M殻等)の電子を飛ばし、この空いた軌道に外殻の電子が落ち、そのエネルギー差がX線として放出される。L、M殻の電子がK殻へ落ちた場合に生じるX線をそれぞれ $K\alpha$ 、 $K\beta$ 線、M殻の電子がL殻へ落ちた場合のX線を $L\alpha$ 線と呼ぶ。これらのX線(蛍光X線)は、各元素に特有な波長を持ち特性X線と呼ばれ、この特性X線の波長により定性分析、その強度により定量分析が可能になる。蛍光X線分析計には蛍光X線を分光結晶により分光し、X線の波長と強度を測定する波長分散方式と、分光せず半導体検出器で測定し、波高分析器(マルチチャンネルパルスハイトアナライザ)で波長とエネルギー強度を得るエネルギー分散方式がある。

蛍光X線分析法は数 ppm レベルの成分の分析に有効であり、一般的に主成分の分析に用いられる。最近では放射光の利用による蛍光X線分析により、微量分析も可能となってきた<sup>12)</sup>。本マニュアルでは蛍光X線分析法のうち、普及率の高いエネルギー分散型について規定している。エネルギー分散型蛍光X線分析法には以下のような長所がある。

- (1)分析が迅速
- (2)非破壊分析
- (3)スペクトルは化学的狀態に影響されない
- (4)同族元素の分析が容易
- (5)ホウ素からウランまでの分析が可能
- (6)定性定量分析が可能である<sup>1)</sup>

X線は、封入式管球を用いて発生させる。管球内のフィラメント(陽極)から発生した熱電子が陽極と陰極間に印加された電圧により加速され、ターゲットの金属(W、Mo、Cr、Rh等)に衝突する。このとき電子の衝突エネルギーに相当する連続波長のX線と、ターゲット金属のK線、L線等に相当する鋭いピークを持つ特性X線が発生する。また印加電圧のエネルギーに相当する波長が、連続波長の最短波長( $\lambda_{\min}$ )となる。X線強度は管球の電流、印加電圧の2乗及び原子番号に比例する。

管球式X発生装置の他にシンクロトロン放射光源を用いる方法があり、この方法では非常にエネルギーの高い連続X線を得ることが可能である。

波長分散型装置で用いるX線の分光には、測定対象元素によりLiF結晶(200)(Ti~U)やGe結晶(Ca,K,Cl,S,P)、PET(Pentaerythritol)結晶(Si,Al)、TAP(Thallium Acid Phthate)結晶(Mg,Na,F等)等が用いられる[1]。

## 2. 装置の構成

### 2.1 装置の概略

エネルギー分散型蛍光X線装置の概略図を図 2.1-1 に示す。Li 半導体検出器は、プリアンプ（前置増幅器）とともに常に液体窒素で冷却する必要がある。X線管から発生した一次X線はコリメータとフィルタを通り試料に到達する。試料から出る蛍光X線はBeの薄い窓を通して半導体検出器に至る。市販の装置では通常オートサンプルチェンジャが付属しており、試料を一度に多数並べると自動的にサンプルが測定位置に送られ、自動連続測定できる[1]。

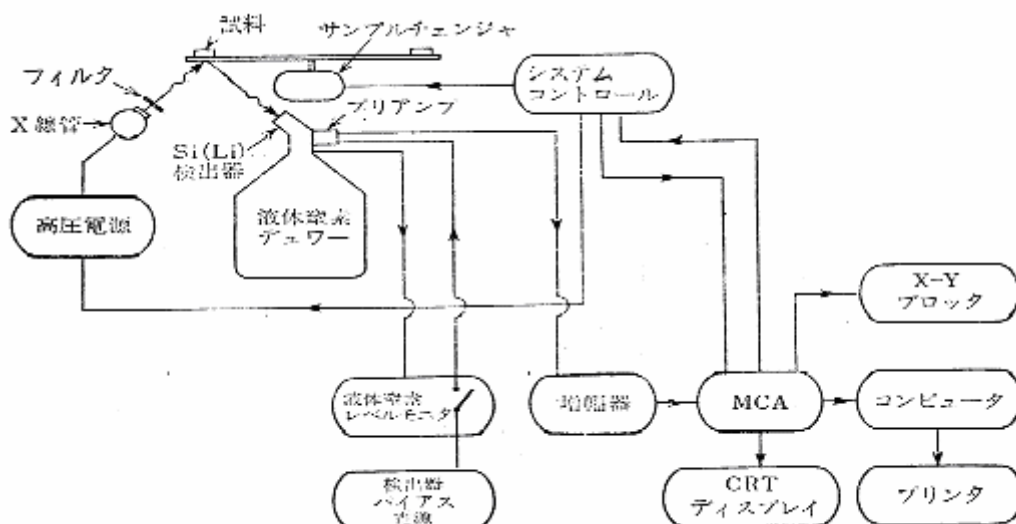


図 2.1-1 エネルギー分散型蛍光X線装置の概略

試料室内は、波長が長く特性X線が空気に吸収される軽元素も測定できるように、He置換ができるようになっている。測定された蛍光X線は、半導体検出器でX線のエネルギーに比例した大きさの電流パルスとなる。この電気パルスがプリアンプ（前置増幅器）で増幅されて電圧パルスに変換され、さらに、主増幅器で増幅、パルス整形された後マルチチャンネルアナライザ（MCA）に入って波高分析される。その結果が横軸にエネルギー、縦軸にX線強度のスペクトルとして、X-Yレコーダ、CRTあるいはプリンタに出力される。図 2.1-2 は、CRT 上に表示されたスペクトルの例である。ここで①から⑮は以下を示している。

①サンプル名、②元素名のリスト、③測定時間、総カウント数などのプリセットパラメータ、④メモリグループの表示、⑤縦軸のフルスケールレンジ、⑥スペクトル上のマーカー（縦の白い棒）が示すピークの元素記号、原子番号、特性X線の種類、⑦cps（1秒当りのカウント数）、⑧システムのデッドタイム、⑨1チャンネル当りのエネルギー幅、⑩スペクトルのDOTS（点）あるいはBARS（棒）の表示、⑪エネルギーレンジ、⑫マーカーの置かれている位置のエネルギー表示、⑬マーカー位置のカウント数、⑭設定した部分のカウントの積分値、⑮積分値表示設定区分。

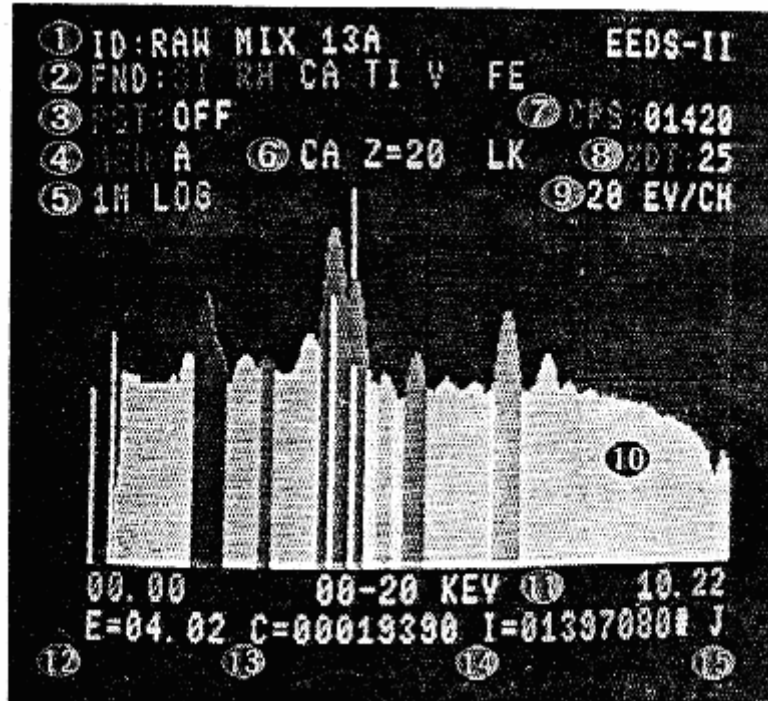


図 2.1-2 エネルギー分散型蛍光X線スペクトルの例

## 2.2 マルチチャンネルアナライザ

マルチチャンネルアナライザ (MCA : 多重波高分析器) は、増幅器の電圧パルスを大きさ (X線のエネルギー) により分類しパルス数 (X線の強度) を記録する。エネルギー分散型蛍光X線分析法には、1000~4000 チャンネル程度 (X線のエネルギー) のものが用いられる。例として、チャンネル数 30 のマルチチャンネルアナライザを図 2.2-1 に示す。図 2.2-1(a) は  $\text{SiK}\alpha$  と  $\text{FeK}\beta$  の蛍光X線がパルスとして取り込まれる様子を、横軸に時間、縦軸にパルス数として示す。MCA には、図 2.2-1(b) のようにパルスの高さを等間隔で区分した 30 個のチャンネルがあり、その 1 つ 1 つはパルスの積分値である。MCA はすべてのチャンネルで、そのチャンネルに相当するエネルギーのパルスを同時に計数することができ、設定した測定時間になると X-Yレコーダ、CRT、プリンタ等に測定データを表示する (図 2.2-1(c))。

装置に組込まれた MCA は単なるマルチチャンネルの A-D 変換器ではなく、マイクロコンピュータを内蔵し、端末のパソコンと連動させて測定者の指定した測定条件で測定することができる。付属のソフトウェアによりバックグラウンドの差し引き、重ったスペクトル線の分離、各ピークの積分値の算出等、検量線を用いた濃度計算やマトリックス効果の補正等ができる。

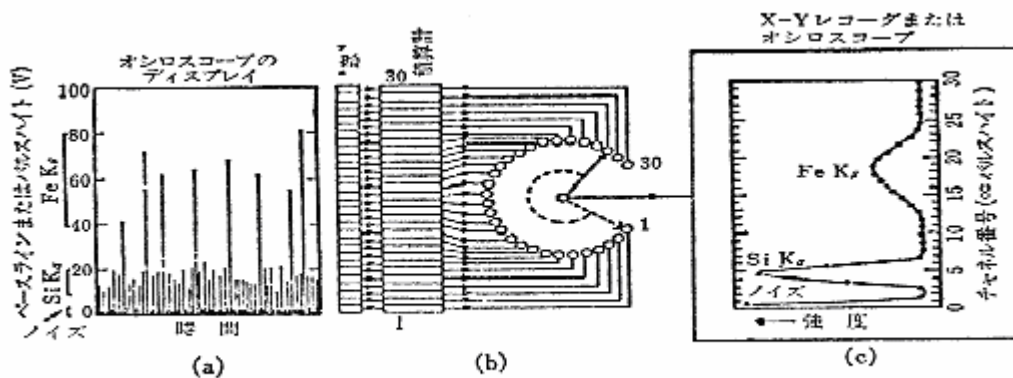


図 2.2-1 マルチチャンネルアナライザ

## 2.3 主増幅器

主増幅器は、前置増幅器の電圧パルスさをさらに増幅するとともにノイズを減少させ、MCAでA-D変換しやすくパルスの形をガウス型に整形する。主増幅器の整形時間は、一般にパルス整形時定数といわれ、通常 $2\sim 10\mu\text{s}$ である(半導体検出器の不感時間より長い)。パルス整形時定数を長くするほどノイズは少なくなりSN比は向上するが、高カウントのX線に対してはいわゆるパイルアップ(pile up)の現象が起り始める。その理由は、1つのパルスを整形している間に次のパルスが入力され、図2.3-1のようにパルスの高さや幅が変形する現象である。図2.3-1(a)は最初のパルスが極大値に達する前に次のパルスが来た例、また図2.3-1(b)は、最初のパルスが極大値に達した後、次のパルスが来た例でピーク幅が広がっている。主増幅器では、ベースラインからパルスがスタートして極大値に達した後、再びベースラインに戻るまでの時間によりパルス電圧を識別するので、パルス幅が広がるとそのパルスは実際より高エネルギーにみなされる。そのため、得られたスペクトルの幅が広がりバックグラウンドも上昇する。エネルギー分散型蛍光X線装置では、パイルアップを防ぐためパイルアップ除去回路を備えており、入力X線が $10,000\text{cps}$ (カウント/秒)までは出力カウント数の損失がない。これ以上では出力カウント数の低下が生じる。したがって、半導体検出器では、スペクトル全体のカウント数が $10,000\text{cps}$ 以下となる一次X線強度で測定しなければならない。また、主増幅器で整形されたパルスがMCAに入ってから、A-D変換の段階に不感時間が存在する。この不感時間は通常 $10\mu\text{s}$ のオーダーであるので、 $1000\text{cps}$ 程度の低カウントの入力でも、数%の数え落しが出ることになる。

以上のような不感時間による数え落しを補正するため、実際にカウントしている時間つまりライブタイム(live time)が、あらかじめ設定した測定時間になるまで測定する(すなわち、実際の測定時間は設定した時間より数%長くなる)ようになっている[3]。

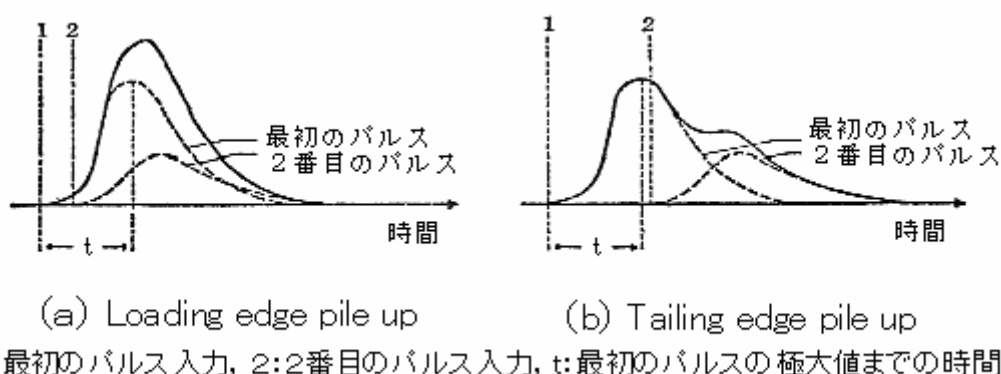


図2.3-1 パイルアップの原理

## 2.4 管球の電圧・電流及び測定時間

電圧は、測定元素と用いる対陰極により感度のよい電圧がほぼ決まってくる。これに対して電流は、装置の不感時間からくる制約で、スペクトル全体のカウントが $10,000\text{cps}$ を超えるとカウントの数え落しが生じる。従って $10,000\text{cps}$ を超えない程度に電流を上げる必要がある。通常は $1\sim 200\mu\text{A}$ 程度で測定する。通常、装置には不感時間の指示計がついているので、これをみながら電流を設定するとよい。

測定時間は測定元素の濃度によるが、通常 $100\sim 500$ 秒程度であり、微量成分の場合にはさらに $1000\sim 3000$ 秒程度長くすると感度が向上する。ただし、これ以上長くしても、装置のドリフトなどの影響が出てくるので望ましくない。

## 3. 試料の前処理

FRM等によるPM2.5 サンプラで捕集したろ紙は、試料台に設置するための大きさに裁断し、測定面が一様になるようにする。とくにサポート付きろ紙は膜状であるため、粘着フィルムなどに保持して平面を維持する。



## 4. 試験操作

EDX方式の蛍光X線分析法は、多元素を同時測定する迅速分析法である。EDX方式の蛍光X線装置は、以下の特徴を備えている。(1)(2)(3)は長所、(4)(5)は短所である。

- (1)測定時間が数分と短く、結果が直ちにディスプレイ上に表示される。
- (2)広範囲のスペクトルを同時に測定できる。
- (3)消費電力が小さく、冷却水を必要としない。
- (4)計数率の高い(>10,000–20,000cps)領域で計数値が飽和する。
- (5)半導体検出器(SSD)を使う装置は、液体窒素で冷却する必要がある。

### 4.1 X線ピークの同定

各ピークの同定は、基本的には表4.1-1①, ②の各元素の特性X線エネルギーに基づいて決定すればよい。しかし場合によっては対象元素のK線、別元素のL線等の区別がつかないことがある。このような場合は、表4.1-2を参照して、K系列なら $K\alpha$ 、 $K\beta$ などに相当するピークが適当な強度比で存在するかどうか、L系列なら $L\alpha$ 、 $L\beta$ などが存在するかを調べて決定する[4]。

表 4. 1-1① 特性X線のエネルギー (keV) [1]

元素	原子番号	K $\alpha$	K $\beta$	LIII $\alpha$	LII $\alpha$	LI $\alpha$	L $\alpha$	L $\beta$ 1	L $\beta$ 2	L $\gamma$	M
Be	4	0.112	0.109								
B	5	0.192	0.183								
C	6	0.284	0.277								
N	7	0.400	0.392								
O	8	0.532	0.525								
F	9	0.687	0.677								
Ne	10	0.867	0.848								
Na	11	1.071	1.041								
Mg	12	1.303	1.253								
Al	13	1.560	1.486								
Si	14	1.840	1.739								
P	15	2.143	2.013	2.139							
S	16	2.470	2.307	2.465 (7)							
Cl	17	2.819	2.621	2.815 (5)							
Ar	18	3.202	2.957	3.190 (10)							
K	19	3.607	3.312	3.589 (10)	0.294						
Ca	20	4.037	3.690	4.012 (10)	0.349	0.353	0.341				
Sc	21	4.488	4.088	4.460 (13)	0.406	0.411	0.462	0.395			
Ti	22	4.964	4.508	4.931 (13)	0.454	0.460	0.530	0.452			
V	23	5.463	4.949	5.426 (13)	0.512	0.519	0.604	0.511			
Cr	24	5.988	5.411	5.946 (12)	0.599	0.693	0.742	0.573			
Mn	25	6.536	5.894	6.489 (13)	0.639	0.650	0.762	0.637			
Fe	26	7.110	6.398	7.057 (13)	0.707	0.721	0.849	0.705			
Co	27	7.708	6.924	7.648 (13)	0.779	0.794	0.929	0.776			
Ni	28	8.330	7.471	8.263 (13)	0.853	0.870	1.015	0.851			
Cu	29	8.979	8.040	8.904 (13)	0.933	0.953	1.100	0.930			
Zn	30	9.660	8.630	9.570 (13)	1.022	1.045	1.198	1.012			
Ga	31	10.336	9.241	10.262 (14)	1.117	1.145	1.303	1.098			
Ge	32	11.102	9.874	10.978 (14)	1.217	1.249	1.413	1.188			
As	33	11.862	10.530	11.722 (15)	1.323	1.358	1.529	1.282			
Se	34	12.652	11.207	12.494 (16)	1.434	1.474	1.652	1.419			
Br	35	13.468	11.907	13.289 (16)	1.553	1.599	1.781	1.480			
Kr	36	14.322	12.631	14.107 (16)	1.677	1.729	1.916	1.586			
Rb	37	15.200	13.373	14.956 (16)	1.806	1.866	2.063	1.694			
Sr	38	16.104	14.140	15.830 (16)	1.941	2.008	2.217	1.806			
Y	39	17.035	14.931	16.731 (17)	2.079	2.154	2.376	1.922			
Zr	40	17.996	15.744	17.660 (18)	2.222	2.305	2.541	2.042	2.124 (45)		
Nb	41	18.984	16.581	18.729 (8)	2.370	2.464	2.710	2.166	2.257 (45)		0.355
Mo	42	20.001	17.441	19.599 (17)	2.523	2.627	2.880	2.293	2.394 (45)		0.331
Tc	43	21.044	18.325	20.608 (16)	2.677	2.794	3.055	2.424	2.536 (45)		
Ru	44	22.116	19.233	21.646 (16)	2.837	2.966	3.232	2.558	2.683 (45)		0.461
Rh	45	23.216	20.165	21.712 (16)	3.002	3.144	3.416	2.696	2.834 (40)	3.001 (25)	0.496
Pd	46	24.344	21.121	23.806 (17)	3.172	3.330	3.607	2.838	2.990 (40)	3.171 (25)	0.523
Ag	47	25.512	22.101	24.928 (17)	3.350	3.525	3.807	2.984	3.150 (40)	3.347 (25)	0.568

補注(a)このエネルギー表は、J. McNab and A. Sandborg: The EDAX EDITOR, Vol. 14, No. 1, p. 37による。  
 (b)( )内の数字は主放射線との対比強度。

表 4. 1-1②特性X線のエネルギー (keV) [1]

元素	原子番号	K $\alpha$	K $\alpha$	K $\beta$	L III ab	L II ab	L I ab	L $\alpha$	L $\beta$ 1	L $\beta$ 2	L $\gamma$	M
Cd	48	26.711	23.106	26.081 (18)	3.537	3.727	4.018	3.133	3.316 (42)	3.528 (25)		0.606
In	49	27.937	24.136	27.260 (18)	3.730	3.939	4.237	3.286	3.487 (75)	3.713 (17)		
Sn	50	29.190	25.191	28.467 (19)	3.928	4.157	4.464	3.443	3.662 (75)	3.904 (17)		0.691
Sb	51	30.481	26.271	29.396 (19)	4.132	4.381	4.698	3.604	3.843 (75)	4.100 (17)		0.733
Te	52	31.811	27.468	30.974 (19)	4.341	4.612	4.939	3.769	4.029 (75)	4.301 (17)		0.778
I	53	33.167	28.607	32.272 (19)	4.558	4.853	5.191	3.937	4.220 (75)	4.507 (17)		
Xe	54	34.590	29.774	33.600 (20)	4.781	5.103	5.452	4.109	4.420 (50)	4.720 (20)		
Cs	55	35.987	30.968	34.960 (20)	5.011	5.357	5.720	4.286	4.619 (50)	4.935 (20)		
Ba	56	37.452	32.188	36.354 (21)	5.246	5.622	5.995	4.465	4.827 (50)	5.156 (20)		0.972
La	57	38.934	33.436	37.771 (21)	5.483	5.888	6.267	4.650	5.041 (50)	5.383 (20)		0.833
Ce	58	40.453	34.714	39.223 (21)	5.723	6.160	6.547	4.839	5.261 (50)	5.612 (20)		0.883
Pr	59	42.002	36.020	40.771 (21)	5.962	6.438	6.833	5.033	5.488 (50)	5.849 (20)		0.929
Nd	60	43.574	37.355		6.208	6.722	7.128	5.229	5.721 (50)	6.088 (20)		0.978
Pm	61	45.198	38.718		6.459	7.013	7.434	5.432	5.960 (50)	6.338 (20)		
Sm	62	46.849	40.111		6.716	7.312	7.747	5.635	6.204 (50)	6.586 (20)		1.081
Eu	63				6.979	7.618	8.059	5.845	6.455 (50)	6.842 (20)		1.131
Gd	64				7.242	7.930	8.385	6.056	6.712 (50)	7.102 (20)		1.185
Tb	65				7.514	8.251	8.715	6.272	6.977 (50)	7.365 (20)		1.24
Dy	66				7.788	8.582	9.050	6.494	7.246 (50)	7.364 (20)		1.293
Ho	67				8.066	8.915	9.398	6.719	7.524 (50)	7.910 (20)		1.347
Er	68				8.356	9.260	9.756	6.947	7.809 (50)	8.188 (20)		1.405
Tm	69				8.648	9.615	10.119	7.179	8.100 (50)	8.467 (20)	9.424 (5)	1.462
Yb	70				8.942	9.974	10.489	7.414	8.400 (50)	8.757 (20)	9.778 (5)	1.521
Lu	71				9.247	10.343	10.872	7.654	8.708 (50)	9.038 (20)	10.142 (6)	1.581
Hf	72				9.556	10.734	11.272	7.898	9.021 (50)	9.346 (20)	10.514 (10)	1.644
Ta	73				9.875	11.130	11.680	8.145	9.342 (20)	9.650 (20)	10.893 (10)	1.709
W	74				10.198	11.537	12.098	8.396	9.671 (50)	9.960 (20)	11.284 (10)	1.774
Re	75				10.529	11.953	12.529	8.651	10.008 (50)	10.274 (20)	11.683 (10)	1.842
Os	76				10.866	12.379	12.969	8.910	10.354 (50)	10.597 (20)	12.093 (10)	1.914
Ir	77				11.210	12.818	13.421	9.174	10.706 (50)	10.919 (20)	12.510 (10)	1.977
Pt	78				11.560	13.270	13.880	9.441	11.069 (50)	11.249 (20)	12.940 (10)	2.048
Au	79				11.919	13.734	14.351	9.712	11.440 (50)	11.583 (20)	13.379 (10)	2.121
Hg	80				12.284	14.212	14.840	9.987	11.821 (50)	11.922 (20)	13.828 (10)	2.195
Tl	81				12.658	14.698	15.340	10.267	12.211 (50)	12.270 (20)	14.289 (10)	2.267
Pb	82				13.038	15.203	15.852	10.550	12.612 (50)	12.621 (20)	14.762 (10)	2.342
Bi	83				13.424	15.717	16.373	10.837	13.021 (50)	12.978 (20)	15.245 (10)	2.419
Po	84				13.817	16.244	16.935	11.129	13.445 (50)	13.338 (20)	15.741 (10)	
At	85				14.215	16.784	17.490	11.425	13.874 (50)	14.065 (10)	16.249 (10)	
Rn	86				14.618	17.337	18.058	11.725	14.313 (50)	14.509 (10)	16.768 (10)	
Fr	87				15.028	17.904	18.638	12.029	14.768 (50)	14.448 (20)	17.300 (10)	
Ra	88				15.441	18.482	19.234	12.338	15.233 (50)	14.839 (20)	17.845 (10)	
Ac	89				15.865	19.078	19.842	12.650	15.710 (50)	15.929 (10)	18.405 (10)	
Th	90				16.296	19.679	20.459	12.967	16.199 (50)	15.621 (20)	18.979 (10)	2.991
Pa	91				16.765	20.358	21.168	13.288	16.699 (50)	16.022 (20)	19.565 (10)	3.077
U	92				17.162	20.943	21.766	13.612	17.217 (50)	16.425 (20)	20.164 (10)	3.165
Np	93				17.479	21.592	22.428	13.942	17.747 (50)	16.837 (20)	20.781 (10)	
Pu	94				18.050	22.247	23.105	14.276	18.291 (50)	17.252 (20)	21.414 (10)	

補注(a)このエネルギー表は、J. McNab and A. Sandborg: The EDAX EDITOR, Vol. 14, No. 1, p. 37による。

(b)( )内の数字は主放射線との対比強度。

表 4.1-2 には  $K\alpha$ 、 $K\alpha 1$ 、 $K\alpha 2$ 、 $K\beta 1$ 、 $K\beta 2$  などに分離して、それぞれの強度比が示されているが、実際に X-Y プロッタや CRT に表示されるスペクトルでは、 $K\alpha$ 、 $K\beta$  までしか分離されない。これらのスペクトルは、コンピュータを用いたデコンボリューションの操作により、 $K\alpha 1$ 、 $K\alpha 2$  などの強度として求められる。定量分析は  $K\alpha$ 、 $K\beta$  などの強度から算出する。また、図 4.1-1 のスペクトルの例でも明らかであるように、軽元素では  $K\alpha$  と  $K\beta$  も分離していない。例では蛍光 X 線によるピークのほかに、半導体検出器に特有のピークがみられる。

表 4.1-2 エネルギー分散型と波長分散型における検出限界の比較

元素	原子番号	検出限界(ppm)		
		エネルギー分散型		波長分散型
		低出力 X 線管球法	二次ターゲット励起法	
F	9			1000
Na	11	1000	2000	500
Mg	12	500	700	200
Al	13	100	200	50
Si	14	80	170	20
P	15	100	250	5
Cl	17	180	100	4
K	19	20	15	1
Ca	20	90	5	2
Ge	32	50	10	4
Br	35	50	10	5
Zr	40	60	25	5
Nb	41	50	10	4

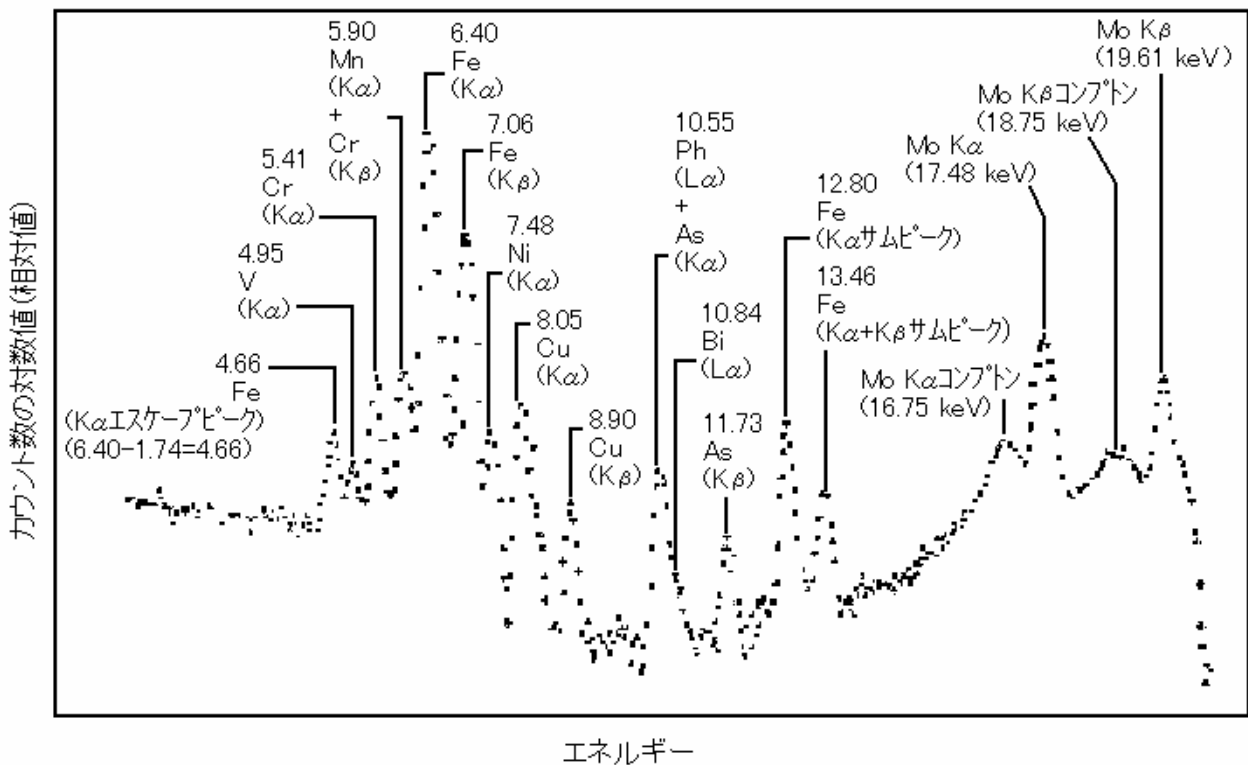


図 4.1-1 鉄合金試料の蛍光 X 線スペクトル (0~20keV) [1]

励起条件: Mo 管球, Mo フィルタ使用, 管電圧 50keV, 管電流 50MA, 測定時間 220 秒

#### 4.1.1 対陰極物質の特性X線

対陰極物質の特性X線は、試料によりレーリー散乱を受けた結果検出されるピークである。レーリー散乱は弾性散乱で、エネルギーの損失がなく、対陰極物質の蛍光X線はそのままのエネルギーで検出される(図4.1-1ではMoの $K\alpha$ と $K\beta$ 線)。

#### 4.1.2 コンプトン散乱

コンプトン散乱は、エネルギー分散型でも波長分散型でも必ずみられる。管球の特性X線が試料に照射された後、一部のX線はコンプトン散乱としてエネルギーの一部を失って検出される。対陰極物質の $K\alpha$ 、 $K\beta$ などに対応してそれぞれ1本ずつみられ、図4.1-1ではMoの $K\alpha$ のコンプトン散乱が16.75keVに、Moの $K\beta$ のコンプトン散乱が18.75keVにみられる。コンプトン散乱は蛍光X線のピークよりブロードであり、その強度は試料の構成元素の平均原子番号が高いほど弱くなる。試料が有機物のようなもので、C、H、O、Nなどが主成分である場合には、コンプトン散乱が弾性散乱(対陰極物質の特性X線のピーク)より強くなる。また、入射X線のエネルギーが大きいほど、コンプトン散乱のピークが強くなる。

#### 4.1.3 サムピーク

サムピークは、検出器に2つの光子がほぼ同時に入ってきた場合に起る。プリアンプ(前置増幅器)の不感時間からの制約のため、2個の光子を2個と区別できずに両方の光子エネルギーの和に相当する電圧パルスを生ずる。上述の4.1.1や4.1.2の散乱ピークとは異なり、常に生じるわけではないが、とくに強度の強いピークに対してみられる。たとえば図4.1-1の13.46keVのピークは、Feの $K\alpha$ (6.40keV)とFeの $K\beta$ (7.06keV)の和と考えられる。また、12.80keVのピークは、Feの $K\alpha$ の2倍のエネルギーと考えられる。これらのサムピークは、一次X線の強度を低下させることにより、またサムピークに寄与する低エネルギーのピークを選択的に吸収するフィルタを使用することにより除去できる。

#### 4.1.4 エスケープピーク

半導体検出器に入射するX線のエネルギーが、検出器の元素すなわちSiの吸収端より高エネルギー側にある場合には、入射X線のエネルギーの一部は検出器の真性領域においてSiのイオン化に消費される。スペクトル上では通常、入射X線のエネルギーからSiの $K\alpha$ (1.74keV)のエネルギーを差し引いた位置にエスケープピークがみられる。図4.1-1では4.66keVにFeの $K\alpha$ のエスケープピークがみられる。

#### 4.1.5 回折ピーク

試料が結晶性物質で、一次X線と試験検出器のなす角がちょうど $2d\sin\theta = n\lambda$ のブラッグの条件を満たす場合には、回折ピークがブロードな不規則な形をしたピークとして観測されることがある。回折ピークは、試料を回転させることにより、また置く向きを変えることによりピーク位置や強度が変化するので、他のピークと区別できる。

以上の各種ピークを理解すれば、各ピークの同定と定性分析が行える。

#### 4.1.6 ピーク同定

ピーク同定の原則は、強いピークから同定していく。またピークが重複している場合、たとえばある元素の $K\alpha$ 線と別の元素の $K\beta$ 線とが重なっている場合は、まず重なりのないピークを選び、次いでK系列、L系列のピークの相対強度を参考にし、重複部分の一方の元素強度を推定し差し引く。差し引きの残りがほぼ0の場合、他方の元素は無視して良い。0でない場合は他方の元素が重複していることになる。

たとえば、図4.1-1では、Crの $K\alpha$ の隣にCrの $K\beta$ とMnの $K\alpha$ が同じ位置に重なる。この場合、Crの $K\beta$ の強度は、Crの $K\alpha$ の約1割程度であるのに対して、Crの $K\beta$ のピークはCrの $K\alpha$ よりやや高めであり、Mnの $K\alpha$ が重複していることがわかる。

## 4.2 ピーク強度の求め方

図 4.2-1 に示すようにスペクトル線に重なりがない場合は、単にピークの最も高い 1 チャンネルのカウント数をもってそのピークの強度としてもよい。この場合、バックグラウンド値は  $(N_a + N_b) / 2$  としてピーク値から差し引き正味の値とする。より精度をあげるためには、図 4.2-1 の斜線部分のような積分値を用いる。この場合注意しなければならないことは、未知試料と標準試料の測定試料に対して、MCA 上のピーク測定チャンネルと両側のバックグラウンド測定チャンネルを常に一致させる。1 チャンネルでもずれていれば、得られた強度は不正確になる。エネルギー分散型蛍光 X 線装置は通常、バックグラウンドを差し引いた積分強度が求められるプログラムを付属している。

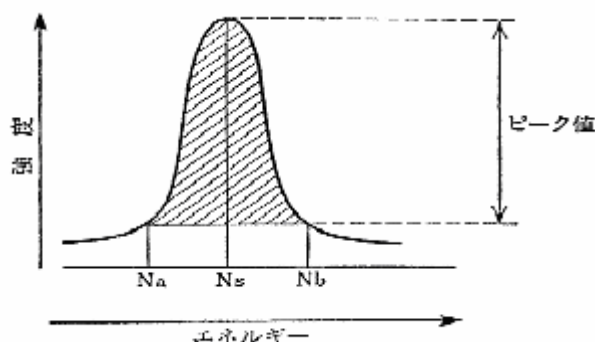


図 4.2-1 重なりのないピーク強度の求め方

一方、たとえば図 4.2-2 のようなスペクトル線に重なりのある場合、個々のピーク強度を求める操作は、アンフォールディング (unfolding) やデコンボリューション (deconvolution) といわれるスペクトル解析手法を用いて求める。

図 4.2-2 の強度の求め方としては、通常カーブフィッティング (curve fitting) 法が用いられる。あらかじめ純粋の元素を用いて、A、B などの元素のピークプロファイルと  $K\alpha$ 、 $K\beta$  などの相対強度を、その検出器について測定しておく。測定したピークプロファイルは、ガウス型で表示する。実際のピークは理想的なガウシアンではなく、高エネルギー側にわずかにテーリングしている擬ガウシアンであるので、テーリング部分に小さいガウスピークをさらに 2~3 個重ねて、全体のプロファイルを表現することが多い。通常の解析では、コンピュータに各元素あるいは代表的元素に関するピークプロファイルと、各特性 X 線の相対強度をあらかじめ記憶させておき、必要な元素に関する値のみを取り出して使用できるようになっている。図 4.2-2 では  $B\alpha$  線は重なりがないので、 $B\alpha$  の最高ピーク値を実測値と合せるように元素 B の擬ガウシアン強度を決定する。このようにして、まず  $B\alpha$  の積分強度が決ると、次はあらかじめコンピュータに記憶させておいた相対強度から  $B\beta$  の強度が求まる。そこで実測値から  $B\beta$  を差し引けば、 $A\alpha$  での最高ピーク値が求まる。

次に、 $A\alpha$  の最高ピーク値に合せるように  $A\alpha$  に擬ガウシアンをかぶせることにより、積分強度を決定していく方法である。カーブフィッティング法は半導体検出器に必要な方法であり、このためのコンピュータプログラムが各種開発されている。エネルギー分散型においては、強度測定の精度は、このデコンボリューションの手法を正確に行うことが必要であり、そのためのソフトウェアが重要である。また、このような操作では、強度の大きいピーク上に重なった微小ピークの測定精度は低下しやすく、エネルギー分散型が超微量成分の測定に適さない 1 つの原因となっている。

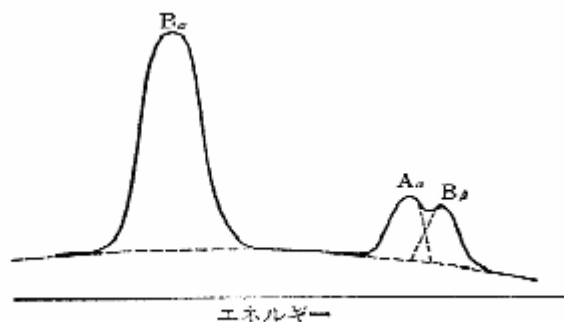


図 4.2-2 元素 A の  $K\alpha$  線と元素 B の  $K\beta$  線が重なる場合のスペクトル

### 4.3 ばいじん中の成分分析

試料は一定時間吸引して、エアロゾルをろ紙上に捕集したものである。標準試料は、適当な濃度の標準溶液をろ紙上に適量滴下して風乾したものである。このような方法で、X線照射部全体に均質な標準試料を作成することができる。表 4.3-1 は、標準試料を用いて求めた検出限界<sup>5)</sup>である。また、表 4.3-2 は、ばいじん試料の定量結果<sup>5)</sup>であり、波長分散型、エネルギー分散型蛍光X線装置による測定値ともに、原子吸光光度法による測定結果とほぼ一致している。ばいじん試料は工場の排ガスなどに由来する耐火性物質が多く、通常はろ紙上に採取される試料であるため、蛍光X線法の非破壊分析という特長が生かされる。これに対して、蛍光X線分析法の問題点は、測定する蛍光X線がマトリックスの組成により吸収される強度の低下や、別のマトリックスでは共存元素の蛍光X線に励起されて強度が増加するマトリックス効果をいかに除去し、補正するかという点である。しかし、このような影響は、試料の厚さがろ紙上のばいじんやエアロゾルのように、数十 $\mu\text{m}$ 以下の厚さでは無視できる。そのため、ばいじんやエアロゾル中の成分測定は、蛍光X線法により精度よく分析ができる試料の1つである[4]。

表 4.3-1 ろ紙上に溶液を滴下した試料の検出限界(100 秒測定) [3]

X線管球(150W)	検出限界( $\text{ng}/\text{cm}^2$ )							
	S	K	Ca	V	Fe	Zn	Se	Pb
Mo管球			350	160	120	100	48	110
W管球			33	34	39	160	110	190
W管球, Niフィルタ	570	220	140	90	120	110	81	110

表 4.3-2 ばいじん中の成分分析結果[3]

元素	ばいじんの採取場所および分析値(μg/cm <sup>2</sup> )														
	焼却炉(1)			焼却炉(2)			焼却炉(3)			火力発電所		セメント工場			
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	A	B	C	
Al	2.2									2.1					
Si	2.2			0.05			0.08			2.1		0.50			
S	56	79		2.4	27		3.2	3.0		29	7.0	0.30			
Cl	120	58		5.1	19		17	4.0				0.70			
K	40	55		13	34		3.5	2.0		0.50		0.20			
Ca	5.8	16		0.80	6.0		0.30	1.0		3.0	2.0	0.80	2.0		
V	0.25									0.06					
Fe	10	6.0	6.5	1.3		1.4	0.30	0.30	0.28	3.5	3.0	0.10	0.40	0.28	
Co	0.13						0.04								
Ni	0.66		0.24	0.30	0.80	n.d.	0.40	0.30	0.008	0.30		0.20	0.60	0.039	
Cu	7.0	13	4.9	4.2	6.0	2.4	0.80	1.0	0.11	1.0	0.30	0.60		0.031	
Zn	240	210	230	57	60	81	13	12	11	0.30		0.20		0.062	
As			n.d.			n.d.			n.d.					n.d.	
Se			n.d.			n.d.			n.d.	0.70	0.30			n.d.	
Br				3.3	3.0		0.3					0.20	0.60		
Cd	2.2		16			2.0			0.097					n.d.	
Pb	280	230	260	100	98	28	4.4	5.0	4.8	0.80	0.60			n.d.	

A:波長分散型, B:エネルギー分散型, C:原子吸光分析。

n.d.:原子吸光法によって検出されず。ブランク:蛍光X線法によって検出されず。

## 5. 濃度の算出

### 5.1 ピーク同定と正確な強度測定

X線管球、加速電圧と電流値、フィルタ、コリメータ、分光結晶、検出器、波高分析器など多数のパラメータを、最適の値に設定して測定する必要がある。測定する試料ごとに最適パラメータ値を選定するためには経験が必要である。

測定したスペクトルのそれぞれのピークを、正しく同定しなければならない。蛍光X線分析ではピークの数が少ないため、他の機器分析に比べて定性は容易である。定量分析では、それぞれの元素を代表する最適のピークを選んで、強度を正確に測定しなければならない。この場合、重なるピークを上手に分離することと、バックグラウンドを正しく差し引く操作が重要である。市販の分析装置は、これらの作業をコンピュータで自動的に処理する。しかし、実際の作業手順はそれぞれの装置ごとに少しずつ異なっている。最近の蛍光X線分析装置は非常に安定で、ピーク強度の測定精度は各種機器分析装置の中でも最も高い水準にある。しかし、問題はピーク強度を濃度に変換するプロセスにある。

### 5.2 標準試料と標準物質

化学分析では、古くから標準試料(Standard Sample:SS)という術語が使われてきたが、近年になってさまざまな物性標準がでてきたため、現在では標準物質(Reference Material:RM)という用語になった。Standard Sampleという術語はNBS(米国国立標準局:National Bureau Standards)が1906年以来使ってきたが、NBSは1965年にこれをStandard Reference Materials(SRMs)に変更した。1973年になると、IUPAC(国際純正応用化学連合:International Union of Pure and Applied Chemistry)とISO(国際標準機構:International Standard Organization)がそれをReference Materialと改めるように勧告した。NBSのような公立機関や、専門の業者から提供されている標準物質も多く存在する。

### 5.3 測定値の補正方法

標準物質を使って測定したピーク強度は、以下のような方法で補正計算して正しい含有量を算出する。膨大な補正計算はコンピュータが自動的に処理する。

各メーカーの蛍光X線装置は、独自のかかなり複雑な補正プログラムを採用している。それらの



プログラムはほとんどブラックボックスで、ユーザーがプログラムを改良することなどは不可能である。ユーザーには、使用するソフトの良し悪しは大きな問題である。ソフトの使い勝手が悪いこと、バグがあること、ユーザーに分からない数式の間違ひがあることなど、問題は多い。ソフトを購入する際には、正確に組成が分かっている標準試料について十分に測定比較を行い、性能を確認しておく必要がある。

#### 5.4 検量線法

未知試料に近いマトリックスをもち、測定元素の含有量が少しずつ異なる数個の標準物質を準備する。それらの標準物質について測定した蛍光X線強度と、含有量をプロットして検量線を作成する。測定元素の含有量が検量線の範囲内であれば、未知試料の分析に適用できる。標準物質中の測定元素の含有量は、化学分析などで確認する必要がある。

#### 5.5 標準添加法

粉末試料や液体試料は、別の物質を添加して均一に混合できる。そこで測定元素を含む物質に、添加量を変えて試料に加えてよく混合する。作成した数種類の添加試料と、無添加試料についてX線強度を測定して検量線を作成する。この方法は検量線が原点を通る直線であると仮定しているが、測定元素の濃度が低い領域では、この条件が成立する。標準添加法は試料数が少ない場合に適用される。

#### 5.6 内標準添加法

共存元素効果を軽減するため、内標準元素を添加する方法がある。内標準元素としては分析元素と隣り合わせの元素が適当で、測定する試料中に含まれていない元素を選択する。内標準添加法では、すべての試料に一定量の内標準元素を均一に混合して測定する。添加量は分析元素のX線強度と同程度がよい。測定試料は同じ内標準元素を同量加え、X線強度を測定し、検量線を使って定量する。

#### 5.7 散乱X線内標準法

干渉性散乱や非干渉性散乱を内標準として、検量線を作成する方法である。この方法による分析精度は内標準添加法と比較すると多少劣るが、試料が微量で内標準物質を添加できない場合などに有効である。

#### 5.8 実験的補正係数法

Lachance で rail モデルを使う  $\alpha$  係数法では、分析線に対する共存元素効果の補正係数  $\alpha$  を実験的に求めて検量線をつくる。JIS に採用されている鉄及び鋼の蛍光X線分析法 (dj 補正法、JISG-1256) は、共存元素の補正係数  $d_j$  が、分析装置の種類にほとんど依存しないという特徴をもつ。このモデルでは、30 系列の標準試料群について約 200 個の標準試料が作成されている。これ以外にも数種類の複雑な補正モデル (Rassbery-Heinrich モデル、Classe-Quintin モデル、Lacass-Tooth-Price モデルなど) がある。

#### 5.9 標準物質を使わない定量分析

蛍光X線分析で非常に正確な定量を行うには、標準物質を用意する必要がある。しかし出所の分からない未知試料の分析においては、すべての標準物質を用意することは困難であるため、近年では標準物質を使用せずに、未知試料について十分正確な分析値が得られる蛍光X線分析ソフトが市販されている。

##### 5.9.1 ファンダメンタルパラメータ法

ファンダメンタルパラメータ (FP : Fundamental Parameter) 法は、分析線の強度が試料の組成と基礎的定数 (ファンダメンタルパラメータ) の関数として記述できるという考え方を

基礎とする理論計算法である。FP法はファンダメンタルパラメータを使って、装置の感度定数とマトリックス補正定数を独立に算出して、未知試料の定量分析精度を向上させる。これに必要な膨大な計算はコンピュータ処理による。ここではFP法の基本的な考え方について説明する。

市販のFP法のソフトは、性能が著しく違うものがあるため、FP法のプログラムを購入する際に注意が必要である。有料のソフトは内容を公開しないため、ユーザーにはブラックボックスでプログラムを手直しすることは無理である。FP法のソフトを購入するときは、組成が正確に分かっている標準物質について十分測定してソフトの性能を確認しておく必要がある。

### 5.9.2 ユニクオント

W.K.de Jongh のモデルに基づいて開発された Omega Data System 社のユニクオント (Uni Quant) は、現段階ではもっとも優れたFP法プログラムの一つである。ユニクオント (バージョン2) の主な性能を示す。

- (1) 全くの未知試料について高精度の定量分析ができる。
- (2) 定量できる元素範囲は、Be-<sup>92</sup>U の主要な 77 元素である。
- (3) 77 元素について予め設定されている 102 箇所の分析点 (measuring channels) で強度測定してデータを収集する。
- (4) 試料によらない装置の感度定数を計算する。
- (5) バックグラウンドは、高純度テフロンについて測定して補正計算する。
- (6) ピークの重なりは、可能性がある 1000 以上のピークについて数学モデルを使って補正計算する。
- (7) 試料の化合形態、重量、面積、厚さなどを考慮して補正計算する。
- (8) 共存元素によるマトリックス効果を補正計算する。
- (9) 試料の形態 (固体、不定形試料、粉体、針金、切削片、ガラスピード、液体など) に関係なく、また試料の前処理なしに定量ができる。
- (10) 管球からの散乱線の除去、不純物線の補正、試料ホルダーの薄膜の補正、雰囲気線の補正、融剤の補正、希釈率の補正など、すべての因子を考慮して計算する。
- (11) すべての定量分析を 1 試料あたり約 3 分で処理する。
- (12) 多層膜試料についても補正計算できる。

### 5.9.3 ユニクオントの解説

ユニクオントではマトリックスの補正、その他諸問題について対応している。

#### (1) 装置感度カッパ

ユニクオントでは、装置感度 (instrumental sensitivity) を表すカッパ方程式 (Kappa equation) を計算する。カッパの一般式は複雑であるため、もっとも単純な場合について示す。

二つの元素  $i$  と  $j$  でできている、吸収を無視できる薄い試料があるとする。試料中それぞれの元素の質量を  $m_i$  と  $m_j$  とする。 $i$  チャンネルで測定した元素  $i$  及び元素  $j$  のカウント数をそれぞれ  $r_{i,i}$  と  $r_{i,j}$  とすれば、装置感度カッパは次式で定義される。

$$K_{i,i} = r_{i,i} / m_i \quad K_{i,j} = r_{i,j} / m_j$$

ここで  $K_{i,i}$  は  $i$  チャンネルにおける  $i$  元素の装置感度、 $K_{i,j}$  は  $i$  チャンネルにおける  $j$  元素の装置感度である。カッパのディメンジョンは cps/unit of mass で、具体的には cps/g または cps/0.1mg で表す。

#### (2) 測定位置と装置感度

装置感度カッパ(図 5.9-1)は、試料上の測定位置(図 5.9-2)によって変化する。軽いマトリックスからなる試料では、一次 X 線が試料の内部に深く侵入する。たとえば灯油に含まれている微量の Sn を分析する場合には、図 5.9-3 に示したくさび形の部分に含まれている元素から蛍光 X 線が放射される。これをくさび効果 (wedge effect) という。ユニクオントではこのような場合も想定して補正計算を行う。

(3) コンプトン散乱

コンプトン散乱は、試料が軽元素で波長が短いほど著しい。一次X線が試料に対して  $140^\circ$  の角度で入射すると、コンプトン散乱線は  $0.0222 \text{ \AA}$  だけシフトする。一次X線が試料に対して  $85^\circ$  の角度で入射する場合にはそれが  $0.0429 \text{ \AA}$  になる (図 5.9-4)。ユニクオントはこれも考慮して補正計算する。

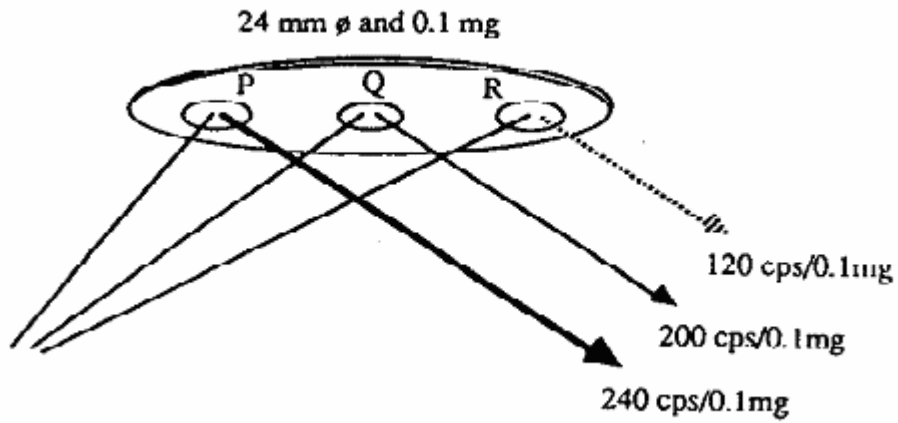


図 5.9-1 Ag チャンネルにおける装置感度カップの物理的意味 [4]  
(試料 : 24mm  $\phi$  Ag 板)

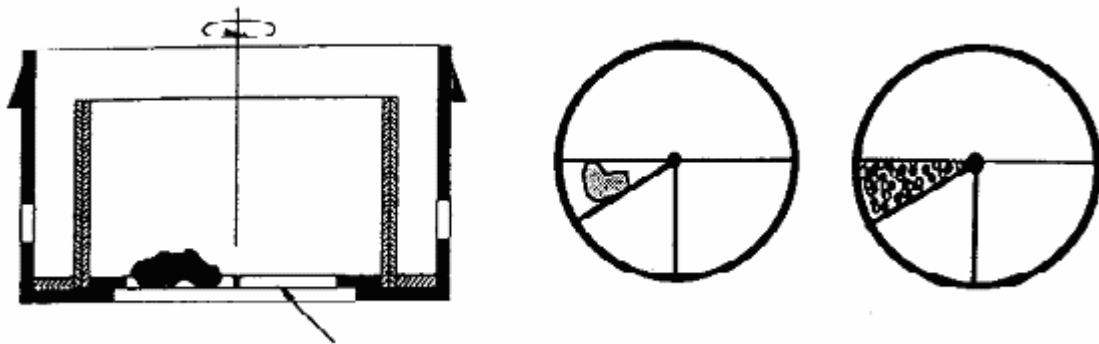


図 5.9-2 試料セクターの断面と試料一の模式図 [4]

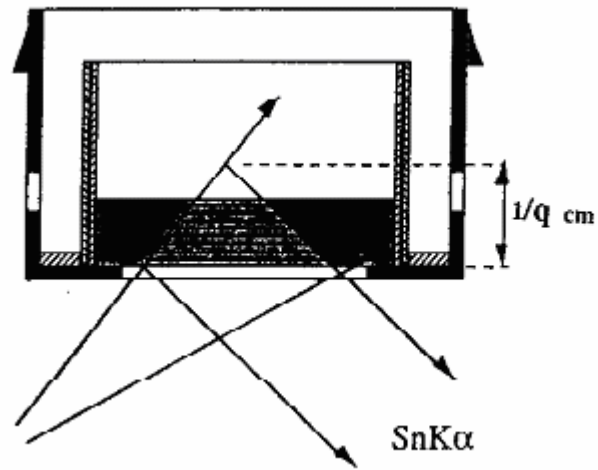


図 5.9-3 試料のくさび効果を示す試料容器の断面図[4]

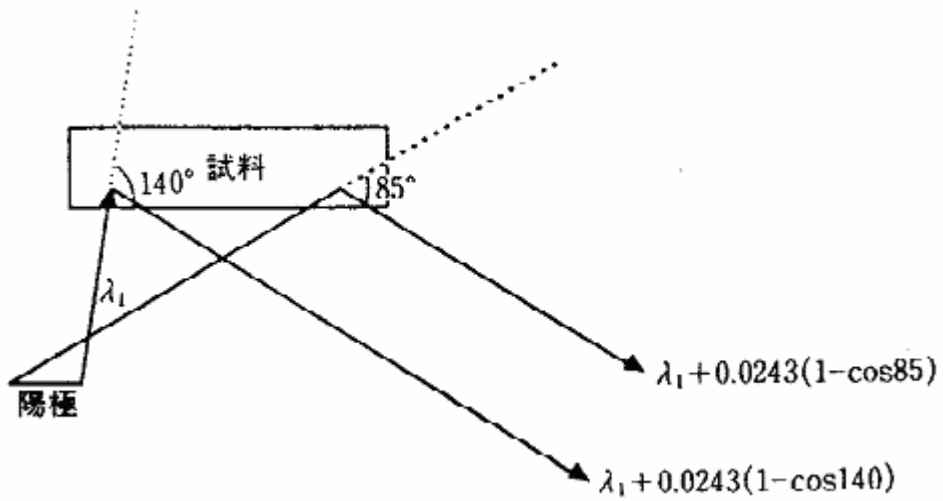


図 5.9-4 X線の入射角とコンプトン散乱の位置[4]

#### (4) ユニクオントによる分析例

ユニクオントによる分析例について、蛍光X線分析用板ガラス標準試料の測定例として、管理分析用に作成した板ガラス標準試料についての測定結果を表 5.9-1 に示す。試料は直径 48mm、厚さ 4mm に加工、研磨されている。X線管球は Rh 対陰極で、電圧、電流、分光結晶などの測定条件は最適条件に自動設定された。

表 5.9-1 板ガラス標準試料の測定結果 (wt%) [4]

化合物	ユニクオント2	標準偏差	化学分析値
SiO <sub>2</sub>	71.7	0.1	70.99
CaO	8.18	0.08	8.56
MgO	2.64	0.05	2.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.77	0.04	1.86
SO <sub>3</sub>	0.41	0.01	0.42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.149	0.007	0.15
TiO <sub>2</sub>	0.099	0.005	0.1
K <sub>2</sub> O	0.79	0.02	0.78
Na <sub>2</sub> O	13.7	0.1	13.77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.178	0.008	0.18
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.01	0.3

#### 6. 測定における注意点

エネルギー分散型蛍光X線 (EDX) 方式ではスペクトルの横軸は通常 keV で表示する。波長分散型蛍光X線 (WDX) 方式ではスペクトルの横軸は  $2\beta$  で表示する。 $2\beta$  が大きいほど波長が長くエネルギーが小さいので、EDX 方式と WDX 方式ではスペクトルの横軸が逆向きの関係になる。測定した分光スペクトルのそれぞれのピークは、正しく同定しなければならない。

##### 6.1 L線とM線について

重元素のL線やM線で同定する例として、ロジウム管球で測定した金の蛍光X線分析スペクトルを図 6.1-1 に示す。印加電圧 30kV ではK線は励起されない。L線やM線はK線に比べて複雑であるので、詳しい波長表を参照し、検討する必要がある。

##### 6.2 回折ピークについて

結晶性試料を分析する際に試料の回折線が観測される場合があり、試料の位置を動かすと回折ピークの強度や位置が変化する。

##### 6.3 X線管球からの散乱線について

ロジウム管球で測定した硼酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) の蛍光X線分析スペクトルを図 6.3-1 に示す。図 6.3-1 には、Rh の K $\alpha$  線と K $\beta$  線、それらに対応する大きなコンプトン散乱ピークが現れる。コンプトン散乱ピークはややブロードで、試料が軽元素であるため著しい。なお低角には、Rh の L 線と M 線も認められる。この範囲には B のピークは現れない。

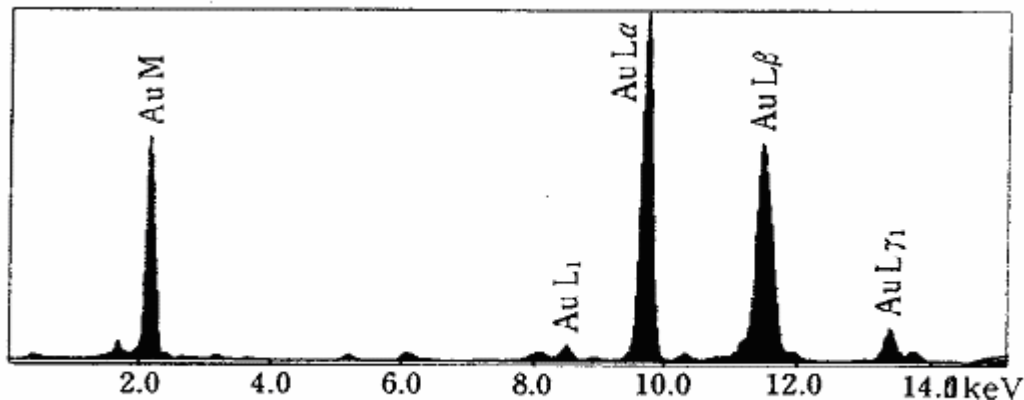


図 6.1-1 金の XRF スペクトル[4]  
(管球:Rh, 電圧:30kV, 検出器:SSD)

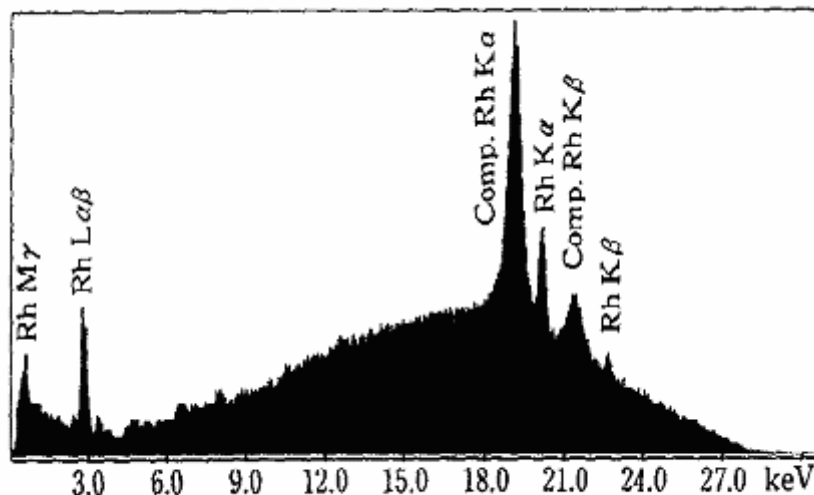


図 6.3-1 棚酸の XRF スペクトル[4]  
(管球:Rh, 電圧:30kV, 検出器:SSD)

#### 6.4 エスケープピークとサムピークについて

エスケープピーク (escape peak) は、検出に特有なエネルギー値だけ入射X線のエネルギーより低い位置に現れるピークである。Si (Li) 型半導体検出器では 1.74keV だけ低エネルギー側に、アルゴンガスフロー型比例計数管では 2.96keV だけ低エネルギー側に小さなピークが現れる。複数個のX線光子がほぼ同時に入射すると、検出器はそれらを別のパルスとして認識できない。したがって検出されるパルスの波高は各光子のエネルギーの和となる。これをサムピーク (sum peak) という。

これらのピークが観察された例として、低合金鋼の XRF スペクトルを図 6.4-1 に示す。図 6.4-1 で、最強のピークは Fe の K<sub>α</sub> 線 (6.40keV) と K<sub>β</sub> 線 (7.05keV) で、つぎに Cr の K<sub>α</sub> 線 (5.41keV) と K<sub>β</sub> 線 (5.95eV) が強い。Fe の K<sub>α</sub> のエスケープピークは、Fe の K<sub>α</sub> 線 (6.40keV) よりも 1.74keV 低いエネルギー値 (4.66keV) に現れている。サムピークは 12.80keV と 13.45keV に現れている。12.80keV は Fe の K<sub>α</sub> 線 (6.40keV) の 2 倍である。13.45keV は Fe の K<sub>α</sub> 線 (6.40keV) と K<sub>β</sub> 線 (7.05keV) の和である。

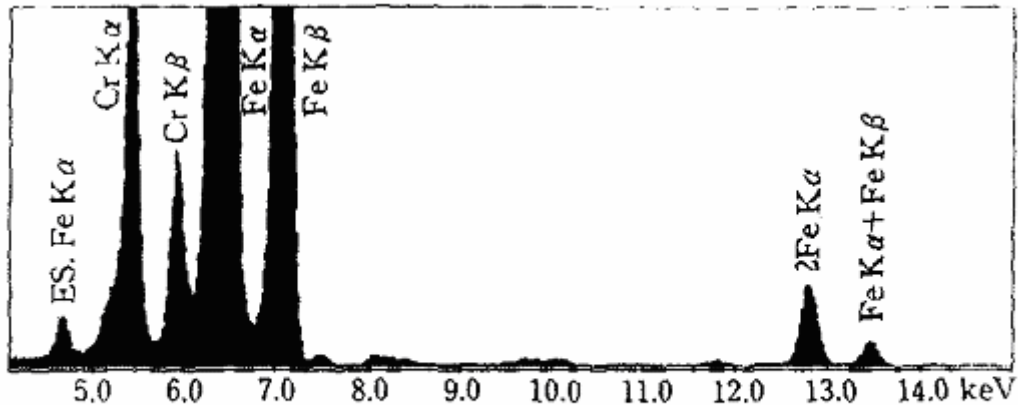


図 6.4-1 低合金鋼の XRF スペクトル[4]  
(管球:Rh, 電圧:12kV, 検出器:SSD)

## 7. 精度管理

### 7.1 測定誤差

誤差 (error) は、真値と測定値との差を意味する。誤差には偶然誤差と系統誤差とがある。偶然誤差 (random error) は、測定原理や測定装置の不備など測定者の癖などにより、偶然生じる誤差である。系統誤差 (systematic error) は毎回の測定で生ずるデータのバラツキで、統計的に変動していて一般に正規分布 (ガウス分布) を示す。測定値の母集団の平均値 (母平均) と真値との偏りが系統誤差である。偏りを推定して真の値に近づける作業を補正 (correction) という。

測定値と母平均との差を偏差 (deviation) という。測定を繰り返しても、得られる平均値 (試料平均) は母平均と一致するとは限らない。この差を残差 (residual) という。

### 7.2 精度

精度は、精密さ (precision) と正確さ (accuracy) を含めた総合的な正しさを意味している。精密さは、バラツキの少なさつまり測定値の母集団分布の幅が狭いことに対応している。精密さは平均誤差 (mean error)  $S_m$  で表すことが多い。n 回の測定による結果が  $\bar{x} \pm S_m$  であるとすれば、真の値がこの中にある確率は 68% である。精密さを標準偏差 (standard deviation)  $\sigma$  で表す。正確さは偏りの少なさに対応していて、母平均と真の値とが接近していることを意味する。偏りは推定でしか求められないため、その範囲内で限界の値を使う。

### 7.3 データの校正

優秀な装置を使って最適条件で測定し、適当な標準物質と信頼できる補正式を使って計算すれば、精密な分析値が得られる。しかし、それらの分析値のほとんどは絶対値ではなく相対的な数値である。

分析値の精密さだけでなく正確さを保証するには、絶対法 (自ら検量できる方法) で求めた分析値、たとえば正確な化学分析値を使って較正する必要がある。また、装置やコンピュータが違う複数の信頼できる分析機関で同じ試料を測定して、分析値を比較検討することが重要である。米国では分析値の正確さを表すのに三つの基準がある。

#### 7.3.1 基準法 (Definitive Method)

SI 単位に直結する系統誤差がない、高精度の分析値であることが実証されなければならない。高度に熟練してよく吟味された重量分析法、精密電量法、同位体希釈量分析法などがこれに当

たる。

### 7.3.2 実用基準法 (Reference Method)

精度と系統誤差が十分実証されている方法（ほとんどの ASTM は実証されていない）で、7.3.1 と 7.3.3 の中間に位置する。

### 7.3.3 日常基準法 (Field Method)

日常的に多数の測定に応じうる分析法で、標準物質を使って自動分析する場合が多い。蛍光 X 線分析における定量誤差は以下のように大別できる。

#### (1) X 線強度を測定する際の誤差

装置の性能が安定していて、測定条件が適当でなければ、強度測定の誤差が生じる。

#### (2) 試料調製が不適当であることに原因する誤差

試料調製は、分析誤差を最小にするために行う操作である。蛍光 X 線分析の試料は、組成が均一で測定面が平坦かつ平滑で、表面が清浄であることが要求される。

#### (3) 共存元素に原因する誤差

均一な試料であっても、試料と X 線との複雑な相互作用（吸収効果や励起効果）によって、分析元素と X 線強度の間の比例関係が失われる場合がある。

#### (4) 補正計算が不適当であることに起因する誤差

測定値からバックグラウンドを差し引いて、共存元素の影響を除くため補正するが、そのための補正式や計算のプロセスが不適当であれば、正確な分析値は期待できない。

#### (5) 絶対値に対する誤差

絶対値を求めるには化学分析などで校正する必要がある。

## 8. 参考文献

- 1 合志陽一、佐藤公隆編：日本分光学会測定法シリーズ 18、エネルギー分散型 X 線分析（半導体検出器の使い方）、学会出版センター 1989.
- 2 能代誠、杉崎満寿雄：エネルギー分散型 X 線分析, ぶんせき 1978; pp.150-156.
- 3 R.Woldseth : X-ray Energy Spectrometry, Kevex 1973;p.881,.
- 4 加藤誠軌編著：X 線分光分析, 内田老鶴圃 1998.
- 5 J.V.Gilfrich, P.G.Burkhalter, and L.S.Birks, "X-Ray Spectrometry for Particulate Air-Pollution –Quantitative Comparison of Techniques," Analytical Chemistry 1973;45 (12), 2002-2009.