

京都大学	博士 (工学)	氏名	岩田 明彦
論文題目	X線定量分析のファンダメンタル・パラメータに関する研究		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、蛍光 X 線分析の元素定量分析法の高精度化に関する論文であり、$L\alpha$、$L\beta$ 特性 X 線強度比が、蛍光 X 線分光法式の違い、試料の表面状態、測定元素の濃度、共存元素の原子番号や濃度、フィルター材、X 線管電圧、エネルギー軸か 2θ 軸かの違いなどによって大きく変化することを実測と数値計算の両面から論じ、新しい変化要因を見出した結果をまとめたものであって、10 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、論文の背景と目的を述べている。すなわち、鉛の $L\alpha$ 線はヒ素の $K\alpha$ 線とスペクトルが重なるため、鉛の $L\alpha : L\beta$ 強度比は、この比を用いて、鉛とヒ素の有害元素を同時に定量分析するために重要なファンダメンタル・パラメータ (基礎物理定数) の一つとなるが、$L\alpha : L\beta$ 強度比に関する十分な研究がなされていない点について論じている。</p> <p>第 2 章では、標準試料を用いない蛍光 X 線定量分析法 [ファンダメンタル・パラメータ (FP) 法] を用いて、製造会社・製造国・製造工場の異なるアスピリンの定量分析を、X 線回折法を併用して行い、製造会社の違いだけでなく、同じ製造会社の同一工場のアスピリンであっても、両手法の分析結果から製造ロットの違いまで識別できる可能性を示した。X 線回折法では近年普及している人工多層膜結晶を光学系の一部に使用する平行ビーム法を用い、試料の加圧成型を行わず結晶性の配向の影響を簡便に低減させる手法を実現した。現在ファンダメンタル・パラメータとして使用されている質量吸収係数・遷移確率・蛍光収率の中には、精度の悪いデータが混ざっており、国際的なプロジェクトとして新しく測定し直す改訂作業へ参加し、その一翼を担ったことについても言及し、国際プロジェクトの背景や、現状のファンダメンタル・パラメータの悪い精度の影響についても言及した。</p> <p>第 3 章では、前章で用いた X 線回折分析における優位配向性を低減させる手法と、FP 法の分析結果から求めた質量吸収係数を利用し、「回折-吸収法」による定量分析を試みた結果について論じている。「回折-吸収法」は回折 X 線の定量分析法の一つであるが、標準試料や検量線を用いない手法である。分析する試料量を全試料で統一する工夫を加え、従来よりも高い精度での定量分析を実現した。(1) 蛍光 X 線分析法は軽元素の分析が不得手である、(2) 有機物の X 線回折法による定量分析は配向の影響を受けやすい、という欠点のために、従来は「回折-吸収法」が用いられてこなかった薬品などの軽元素・有機物でも「回折-吸収法」が活用できる可能性を示した点が重要である。</p> <p>第 4 章では、ファンダメンタル・パラメータ FP 法を用いて、厳密な統一規格のもとで作られたユーロ硬貨の蛍光 X 線分析を行なったことを報告している。ユーロ硬貨であっても、国ごとに元素濃度分布に違いがあることが検出できることを示した。</p> <p>第 5 章では、測定の際の X 線管電圧や一次 X 線フィルターなどの測定条件を変化させ、鉛の $L\alpha : L\beta$ 強度比変化を実測し、その変化の要因が入射 X 線スペクトルのエネルギー分布の変化に起因することを明らかにしている。更にこの章では、鉛の結合状態は $L\alpha : L\beta$ 強度比に有意な変化を及ぼさず、試料の表面皮膜の有無とその厚みは強度比を変化させることを示し、各々その要因を明らかにした。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	岩田 明彦
<p>第 6 章では、第 5 章で観察された、入射 X 線のスペクトルの強度分布変化によって鉛の $L\alpha$: $L\beta$ 強度比が変化する理由を、入射 X 線スペクトルを、試料の鉛の吸収端のエネルギー位置まで積分した積分強度によって定量的に理解できることを示した。また、積分強度で定量的に説明できない因子を考察することによって、オージェ遷移の寄与を見積もり、オージェ遷移の一種であるコスター・クロニッヒ(Coster-Kronig)遷移確率を考慮することによって、鉛の $L\alpha$: $L\beta$ 強度比の理論値との相違を説明することに成功した。</p> <p>第 7 章では、鉛の濃度と共存元素を広範に変化させ、鉛の $L\alpha$: $L\beta$ 強度比の変化を実測し、その変化の要因が共存元素の吸収端による自己吸収、鉛の $L\gamma$ 線による自己励起、共存元素からのコンプトン散乱線による自己励起であることを示した。通常ファンダメンタル・パラメータ法での定量分析計算では、$L\gamma$ 線の効果は考慮されているが、コンプトン散乱によるスペクトルの強調効果（自己励起効果）は考慮されておらず、ファンダメンタル・パラメータ法の高精度化に重要な役割を果たすことがわかった。更にコンプトン散乱線による自己励起では、オージェ遷移が関与していることも明らかにした。</p> <p>第 8 章では、波長分散型装置で測定されたデータの横軸を 2θ 軸からエネルギー軸へ変換する際に、角度分解能の効果を考慮して強度補正が必要であることを示した。近年、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の急速な普及によって、波長分散型蛍光 X 線分析装置とスペクトルを比較するために、波長分散型装置で測定されたデータの横軸を 2θ 軸からエネルギー軸へ変換している。この際、角度分解能が強度に与える影響については、蛍光 X 線の分野では、これを考慮してこなかった。可視分光学分野では、分光器の角度 θ から波長 λ への変換に際して、角度分解能の変化が強度に与える影響を取り入れてスペクトルを変換していることにヒントを得て、新しい式を提案したものである。蛍光 X 線分野ではこれまでまったく知られていない新しい式を提案することができた。</p> <p>第 9 章では、鉛の分析上重要なヒ素が共存する場合の問題点を考慮した。鉛の濃度や共存元素を変化させてヒ素 $K\alpha$ 線の強度変化を実測し、自己吸収や自己励起の影響によってヒ素 $K\alpha$ 線強度が変化することを示した。X 線管電圧の変化や、共存元素の特性線と分析元素の吸収端とのエネルギー位置の関係を論じた。</p> <p>第 10 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

氏名	岩田 明彦
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

蛍光 X 線元素定量分析法においては、標準試料を必要としないファンダメンタル・パラメータ法が広く用いられている。ファンダメンタル・パラメータ（基礎物理定数）を用いて濃度の初期値から理論スペクトルを計算し、濃度を修正しながら実測スペクトルに収束させる計算を行う元素定量分析法である。ファンダメンタル・パラメータとは、この理論計算に用いる質量吸収係数・遷移確率・蛍光収率・特性 X 線の強度比などを指す。本論文は、鉛とヒ素の有害元素定量分析に重要なファンダメンタル・パラメータとされる鉛の $L\alpha:L\beta$ 強度比が、濃度・分光器の分解能・共存元素・光源のフィルター材・X 線管電圧などによって大きく変化することを示し、その原因について考察したものであり、得られた主要な成果は以下の通りである。

1. アスピリン及びユーロ硬貨を、ファンダメンタル・パラメータ法によって元素分析し、ユーロ硬貨では国ごとに元素成分が異なることが検出できるなどの新しい知見を得た。またファンダメンタル・パラメータ法の問題点を指摘した。
2. 回折 X 線定量分析法の一つである「回折-吸収法」を発展させ、簡便な手法で試料の優位配向性の影響を低減し、より高精度の定量分析法を実現した。
3. 鉛の $L\alpha:L\beta$ 強度比が、入射 X 線光源のスペクトルや、自己吸収、自己励起によって変化することを、測定条件、試料の濃度、共存元素を広範に変化させて観察し、オージェ遷移やコンプトン散乱線などが、強度比変化の原因となることを明らかにした。
4. 上述した研究の過程において、従来、蛍光 X 線分析の分野では見過ごされてきた、スペクトル補正項を新しく見出した。測定スペクトルを 2θ からエネルギーへと座標変換する際に、角度分解能が一定でもエネルギー軸では変化するという効果が従来は無視されていたが、エネルギー座標へ変換する際に用いる式において、この新しい項による強度補正が必要であることを見出した。

以上、本論文は蛍光 X 線スペクトルの $L\alpha:L\beta$ 強度比というファンダメンタル・パラメータの研究を中心にして、蛍光 X 線分光光学において見過ごされていた重要な項を発見したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 12 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。