

第一原理計算としてのエネルギー分散型蛍光X線 ファンダメンタルパラメータ法とステンレス鋼への応用

田中 亮平^{1)*}・山崎 慶太¹⁾・関 浩子²⁾・松本 雄樹³⁾・河合 潤¹⁾

Fundamental Parameter Method for Energy Dispersive X-Ray Fluorescence and its Application to Stainless Steels
as First Principles Calculation

Ryohei TANAKA, Keita YAMASAKI, Hiroko SEKI, Yuuki MATSUMOTO and Jun KAWAI

Synopsis : Energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) spectrometer was built in the laboratory with low wattage X-ray tube and silicon drift detector using a 3D printer. SUS 304 and 316L stainless steels were measured by the ED-XRF spectrometer and a sequential type inductively-coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES). The results of quantitative analysis obtained by the fundamental parameter (FP) program developed by the authors were compared with the ICP-AES results, and concluded the following three points.

- (1) The FP method is a first principles method to theoretically calculate the concentration of elements using XRF. The accuracy and precision are satisfactory but inferior to the calibration curve method.
- (2) The representative accuracy and precision in SUS 304 quantification are expressed as $18.3 \pm 0.08\%$ for Cr and $18.1 \pm 0.01\%$ for Ni. These values are comparable to the accuracy and precision of ED-XRF. Therefore the FP method is suitable for the ED-XRF analysis; the calibration curve method (d_j method) is highly precise and accurate, and thus suitable for wavelength dispersive (WD) XRF method.
- (3) Though it is said that the FP databases should be improved in order to increase the accuracy, the FP database improvements have not been effective.

Key words : X-ray fluorescence; fundamental parameter method; quantitative analysis; energy dispersive X-ray spectrometer; first principles method.

1. 緒論

Friedman and Birks¹⁾ が第2次世界大戦中に波長分散型真空蛍光X線分析装置を開発し、戦後相次いで公表された^{2,3)}。1950年代になると、UVやVISと並ぶカントバックの一つのユニットとしての真空蛍光X線ユニットが市販された^{4,5)}。真空蛍光X線ユニット市販以前でも、蛍光X線(XRF, X-Ray Fluorescence)分析は共存元素によるマトリックス効果(吸収効果と励起効果)のために、試料中の元素濃度と蛍光X線強度が比例しないという欠点があることがすでに1952年には報告されており⁶⁾、Sherman^{7,8)}によってファンダメンタルパラメータ(基礎物理定数)を用いたX線強度の第一原理計算式⁷⁾が1953年には提案されていた。Shermanの方法は当時まだ十分なデータベースが存在しないX線吸収係数、蛍光収率、吸収端ジャンプ比、 $K\alpha : K\beta$ 等の分岐比、X線管のスペクトルというファンダメンタルパラメータを前提とした上で、試料内でのX線の高次の励起・吸収効果を計算する必要があったから、実際に計算し

た研究者は存在せず、手回し式の計算機しか使えない当時としては先進的すぎて、理論式の間違い⁹⁾に誰も気づかなかった。真空蛍光X線ユニットが日本の鉄鋼メーカーに導入された1960年代になって、励起・吸収効果を正しく取り入れた理論式をShiraiwa and Fujino¹⁰⁾が発表し、正しいファンダメンタルパラメータ法(FP法)の式が得られたのは1966年であった。

旧ソ連のBlokhin(ブラヒン)のX線データベース¹¹⁾の出版は1982年であり、マイクロコンピュータが分析機器に導入され始めたのも同時期であって、FP法は1980年代でも時期尚早であった。鉄鋼標準試料を用いた検量線法(d_j 法)がJIS G 1256として鉄鋼メーカー各社によって制定されたのは1982年であった¹²⁻¹⁵⁾。

1990年以降は、(i) エネルギー分散型蛍光X線分析装置の普及、(ii) コンピュータの計算能力の向上、(iii) データベースの充実、というFP法の利用条件が整い、検量線法を用いない第一原理計算による蛍光X線定量プログラムが市販のXRF装置に使われるようになったが、エネルギー

2019年4月26日受付 2019年5月27日受理 2019年8月9日J-STAGE早期公開 (Received on Apr. 26, 2019 ; Accepted on May 27, 2019 ; J-STAGE Advance published on Aug. 9, 2019)

1) 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi Sakyo-ku Kyoto 606-8501)

2) 京都府中小企業技術センター基盤技術課 (Kyoto Prefectural Technology Center for Small and Medium Enterprises)

3) 京都大学工学部物理工学科 (School of Engineering Science, Faculty of Engineering, Kyoto University)

* Corresponding author : E-mail : tanaka.ryohei.5r@kyoto-u.ac.jp

DOI : <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-050>

分散方式XRFや2000年ごろから出現したハンドヘルドXRF装置では各種合金のライブラリースペクトルと比較する合金の同定方法も併用され始めた。一方で、ファンダメンタルパラメータのデータベースを改訂しようという動きが、2010年頃からドイツPTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) とフランスLNE (Laboratoire national de métrologie et d'essais) とで始まり、その後、日本[当初京大の河合潤ら、後にNIMS (National Institute for Materials Science) の桜井健次らに引継がれた]や米国NIST (National Institute of Standards and Technology) が加わったワークショップが持ち回りで開催されている¹⁶⁾。このファンダメンタルパラメータ・ワークショップは、周期表上の誤差の大きな部分を再測定したり、量子力学計算によって全元素のファンダメンタルパラメータを改訂するなどという意欲的なプロジェクトも含まれている。あるいはまた、Fe $L\alpha$ 線のような軟X線領域のデータも付け加えようとする試みもある。しかし当論文の研究成果から得られる結論は、そのようなデータベースの改良は確かに必要であろうが、その効果は極めてわずかでしかない、というものである。FP法のアプローチは極めて強靱 (robust) であり、現在のデータベースは十分な正確さを有しているため、データベースに含まれる多少の不良データには影響されずに正しい結果を算出する。

JIS G1256 (d法) は検量線法であるからFP法よりも高精度である。そのような検量線法が鉄鋼分析には既に存在するので、標準試料を一切用いず、物理定数だけから絶対定量値を得る第一原理計算法 (FP法) の需要があるとはいえない。蛍光X線分析装置の主流が、波長分散 (WDX) 方式からエネルギー分散 (EDX) 方式に置き換わった現在、エネルギー分散方式の蛍光X線スペクトルを基にすると、第一原理計算法がどの程度の精度や正確さを持つかを評価することは重要であると考えたのが、本研究の動機である。

2. 本研究の近似

本研究では、SUS304とSUS316LのCr, Mn, Fe, Ni, Moの5元素に限って (すなわち5元素の和が100%になると仮定して)、自作のエネルギー分散型蛍光X線装置で蛍光X線スペクトルを測定し、EXCELによる自作のプログラムで第一原理計算を行って、実測スペクトルが得られるための濃度を、繰り返し計算によって算出した。その絶対濃度値 (正確さ) と繰り返し測定の濃度のばらつき (分析精度) とを求めた。

なお本研究で用いた近似をまとめておく以下の通りである。

- (1) エネルギー分散型蛍光X線スペクトルを用いたこと。
- (2) X線管のスペクトルは、アクリル板に散乱させたコンプトン散乱線を含むスペクトルや5 cmのアクリルを

透過させ減衰させたスペクトルを用いた場合を比較したこと。どのスペクトルもEDXとした。本来、励起X線は、数eVの線幅の鋭い $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_{1,3}$ などから成るから、そうしたスペクトルをX線管のスペクトルとして用いるべきである。一方でエネルギー分散型検出器では特性X線は140~300 eVという幅広のスペクトルとして観測される。例えば $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の間に、ある元素の吸収端が存在すれば、 $K\alpha_1$ しか励起に寄与しないため、波長分散分光器並みの高分解能のスペクトルを励起X線のスペクトルとして使う必要がある。しかし、Cr, Mn, Fe, Ni, Moの5元素にはそのような関係が存在しないので、アクリル板に散乱させた幅広のエネルギー分散スペクトルを用いた。またX線管の特性線 (たとえばロジウム管のRh $K\alpha$ 線) は、アクリル板を蛍光X線装置のサンプル位置に置いた散乱スペクトルを用いることによってX線管のX線スペクトルに代用できれば、Rh $K\alpha$ 線はコンプトンシフトしたり、強度 (散乱断面積) が変化することになる。これらのシフトや強度変化も無視したことになる。これ以外にも、X線管からのX線を5 cmのアクリル板を透過させて低エネルギー成分を減衰させたスペクトルを使った場合とも比較した。

- (3) マトリックス中の強調効果としては $K\alpha$ 線による高次励起だけを考慮し、 $K\beta$ 線の高次励起の寄与は無視した。ただし蛍光X線強度が $K\alpha$ と $K\beta$ に分岐する効果は取り入れた。
- (4) 用いた文献のファンダメンタルパラメータは波長分散方式で測定された時代のデータを用いたので、エネルギー分散で得られたファンダメンタルパラメータに変換するに際して、波長をエネルギーに変換する横軸の変換を行った。一方、強度については変換する場合としない場合とを比較した。

以上のような検討を行った結果、本論文で得られた結論を先に述べておけば、FP法の計算においては、FPデータベースの質は、現時点でも十分な正確さがあり、定量結果にはほとんど影響せず、X線管スペクトルとして質の悪いデータを用いても、得られる濃度の絶対値は極めて正確に、かつ、高い精度で得られる、と結論できることがわかった。定量的な表現は結論で述べる。

3. 実験方法

エネルギー分散型蛍光X線分析におけるFP法の正確さや分析精度を評価するため、自作の蛍光X線装置¹⁷⁾を用いて、ステンレス鋼SUS304のスペクトルを測定し、Cr, Mn, Fe, Ni, Moの5元素について、自作のFP計算プログラム¹⁸⁾により濃度を算出した。また、FP計算の入力パラメータとして用いるX線管スペクトルを変化させたときの定量結果

への影響を調べた。

Fig.1に製作した装置写真を示す。X線管や検出器の固定には3Dプリンタを用いて製作したポリ乳酸樹脂製ホルダー¹⁷⁾を用いて、X線管-試料-検出器のなす角が90°、それぞれの距離が2 cmになるように配置した。X線源には低出力X線管ULTRA-LITE MAGNUM (Moxtek Inc., 最大消費電力4ワット, ターゲット材: ロジウム), 検出器にはSDD (Si Drift Detector, RES-Lab社, 大阪)を用いた。この装置を用いて、SUS304およびSUS316Lの蛍光X線スペクトルを測定した。測定したスペクトルをFig.2に示す。Cr K β , Mn K α のエネルギーはそれぞれ5.947 keV, 5.899 keVであり、Mn K α を確認することはできない。そこで、Cr, Mn, Fe, Ni, Moの金属試料を測定しておき (Fig.3), 例えばCr K α , K β 線をガウス関数でフィッティングした上



Fig. 1. Experimental setup for XRF measurement of stainless steels. (A) X-ray tube. (B) Detector. (C) sample. The holder of devices was made by using a 3D printer. The material of the holder was polylactic acid. The incident and takeoff angles were 45 degrees. The distance among the X-ray tube, sample, and the detector were 2 cm.

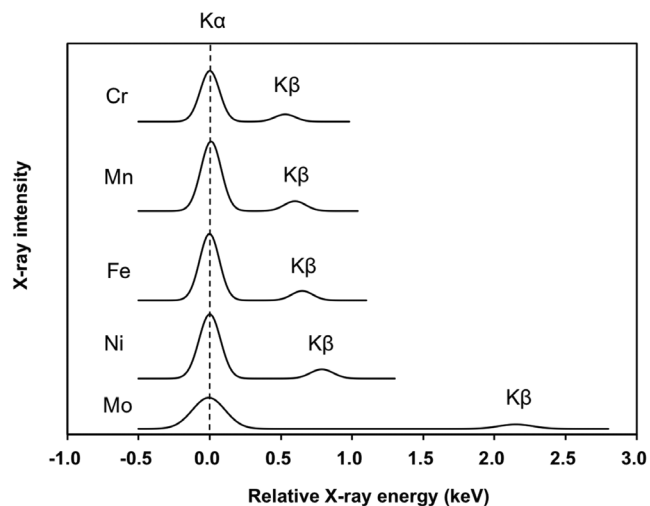


Fig. 3. XRF spectra of Cr, Mn, Fe, Ni, and Mo.

で、Cr K β 強度比を求め、実測スペクトルからCr K α , K β 線を引くことによってMn K α を分離してMn強度を求めた (Fig.4)。Cr, Mn, Fe, Ni, MoのK α 線のエネルギーと本研究で実測した半値幅をTable 1に示す。特性X線のエ

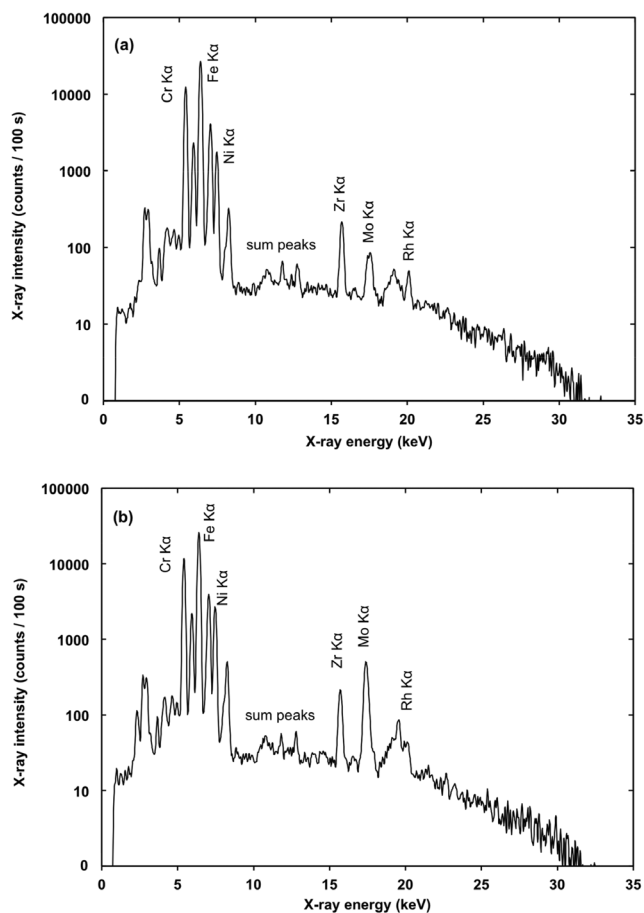


Fig. 2. XRF spectra of (a) SUS304 and (b) SUS316L. Applied voltage and current were 30 kV and 1.5 μ A. Measurement time was 100 seconds.

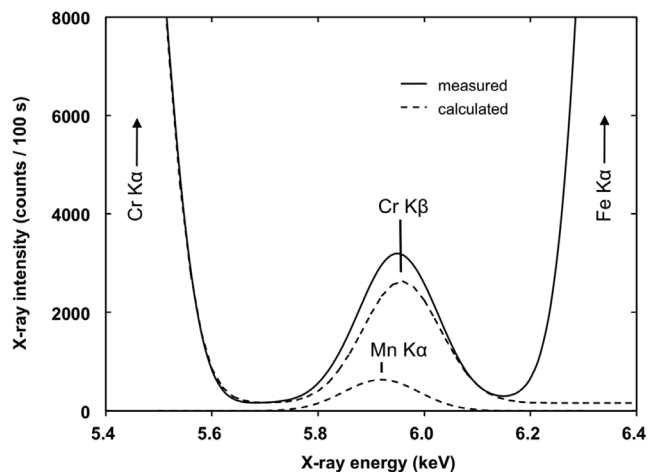


Fig. 4. Peak separation of Mn K α from XRF spectrum of a stainless steel. Solid line is measured spectrum. Broken lines are calculated spectra from the intensity ratio of Cr K α to K β .

エネルギー値と半値幅とは直線関係をなす。Fe K α 線の半値幅がNi K α 線に比べ広くなったのは、Fe K α 線強度が大きくなり、検出器の飽和にともなうパルス数のえ落としやサンプピークの発生によるピーク強度の減少が原因と考えられる。また、装置の感度係数を求めるため、SUS304と近い組成のSUS316LのXRFスペクトル測定を行った。すなわち、SUS316Lを濃度既知の標準試料と見立てた上で、未知試料としてSUS304を定量分析したことに相当する。SUS304およびSUS316L測定は、管電圧30 kV、管電流1.5 μ A (X線管の陽極消費電力45 mW)、測定時間100秒とし、大気中で繰り返し3回行った。X線管電圧はFP法ではそろえる必要がある。入射X線スペクトル分布を一定とするためである。しかし本研究では、一部35 kVのX線管電圧も用いた。X線管電流を本研究のように微弱にしても測定時間を長くすれば同等のスペクトルが得られると信じられているが、SDDの応答がはっきりしないので、あえて微弱なX線となる条件で実験した。SDDは100万cpsまで対応するとされているが、後述するようにデジタル回路はブラックボックス化しているからである。

SUS304中にCr, Mn, Fe, Ni, Moの5元素のみが含まれていると仮定し、自作プログラムによりSUS304の定量を行った。FP計算に用いる蛍光X線理論強度計算は、波長分散方式の場合、式(1)を用いる。エネルギー分散方式の場合には、波長 λ とエネルギー E の関係 $\lambda = hc/E$ によって横軸を変換する。ここで、 h はプランク定数、 c は光速である。また $\lambda = hc/E$ の両辺を微分して得られる $d\lambda = -hc dE/E^2$ を用いて¹⁹⁾、白岩-藤野の式中の積分変数を dE に変換した式(2)¹⁸⁾を用いた。例えば、白岩-藤野の式に基づき入射X線がFeを励起したことにより発生する1次のFe K α 線強度 $I_1(\text{Fe K}\alpha)$ を求める際、式(1)のように積分変数を λ として計算する。本論文での強度計算では、式(1)の積分変数を E に変換した式(2)により強度を求めた。

$$I_1(\text{Fe K}\alpha) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{FeK}\alpha, \text{edge}}} Q_{\text{FeK}\alpha}(\lambda) \cdot \frac{I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu(\text{FeK}\alpha)}{\sin\psi}} \cdot \frac{1}{E^2} d\lambda \quad \dots\dots\dots (1)$$

Table 1. K α line energy, full width at half maximum (FWHM), and the ratios of K α to K β of Cr, Mn, Fe, Ni, and Mo.

	K α energy	FWHM	K α / K β
Cr	5.42 keV	136 eV	0.15
Mn	5.91	143	0.15
Fe	7.48	150	0.15
Ni	6.40	141	0.15
Mo	17.43	230	0.15

$$I_1(\text{Fe K}\alpha) = hc \int_{E_{\text{FeK}\alpha, \text{edge}}}^{E_{\max}} Q_{\text{FeK}\alpha}(E) \cdot \frac{I_0(E)}{\frac{\mu(E)}{\sin\varphi} + \frac{\mu(\text{FeK}\alpha)}{\sin\psi}} \cdot \frac{1}{E^2} dE \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 Q は $\mu \cdot W \cdot \omega \cdot J \cdot R$ で表される試料の単位重量あたりの蛍光X線の発生効率である (μ は質量吸収係数、 W は重量分率、 ω は蛍光収率、 J はジャンプ比、 R はスペクトル分岐比)。 I_0 は入射X線強度、 φ および ψ は入射X線の試料への入射角と発生した蛍光X線の取り出し角、 $\lambda_{\text{Fe K}\alpha, \text{edge}}$ はFeのK吸収端波長、 $\lambda_{\min}$ は入射X線の最短波長である。蛍光収率、ジャンプ比、スペクトル分岐比の値は多くの文献²⁰⁻²⁴⁾に報告されているが、本研究では島津評論²⁰⁾に集積された1982年のBlokhinら¹¹⁾のデータに加えて1969年のMcMasterら²¹⁾、1989年のde Bore²²⁾、2000年のChantler²³⁾、2002年のElamら²⁴⁾の数値や、分岐比はTable 1の実測値、質量吸収係数はNISTのデータベース²⁵⁾を用いた。古い文献を選んだ理由は、波長分散方式で得られたデータを使うためである。

含有元素の蛍光X線強度は、0.02 keV毎のステップで測定したエネルギー分散スペクトルを基に、区分求積法により求めた。SUS304とSUS316Lの組成についてはICP発光分光分析による分析結果を標準値とし、自作プログラムによる定量結果と比較した。

なお、ICP発光分光分析は次の条件により行った。SUS304は $0.1 \times 100 \times 300 \text{ mm}^3$ 、SUS316Lは $0.1 \times 200 \times 300 \text{ mm}^3$ の板材 (ニラコより購入、製造者不明) から $40 \times 50 \text{ mm}^2$ のステンレス片を3つ切り取り、切り取った各ステンレス片の2箇所から0.5 gずつサンプリングを行い、各鋼種に対し6つの試験片を用意した。各試験片はJIS G 1258²⁶⁾に従い、Cr, Mn, Ni, Moの4元素に対して定量分析を行った。装置にはシーケンシャル型ICP発光分光分析装置SPS3100HV UV (エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)を用いた。0.5 gの試験片を25 mLの混酸 (塩酸1:硝酸1:水2) により加熱分解後にろ過、温塩酸および温水にてろ紙洗浄を行った後、100 mLメスフラスコ (IWAKI製PYREX, 公差: 20°C において $\pm 0.1 \text{ mL}$)を用いて定容したものをICP発光分光分析用試料とした。希釈倍率はCr, Ni, Mnに対して20, 20, 10倍とした。MoはSUS304に添加されていないはずなので、鋼種に応じて希釈倍率を変更し、SUS304については1倍、SUS316Lについては10倍とした。検量線用溶液はステンレス鋼中のFe濃度を80%と仮定し、Fe 0.400 gと定量成分の標準液を適量採取したものを試料と同様の操作により調製した。各元素に対し、ブランク試料を含む4点 (SUS304のMoについては3点) で検量線を作成した。検量線用溶液を含む各試料の測定は5秒3回の平均値とした。サンプル流量は1.8 mL/minであった。各鋼種に対して得られた6試験片の分析結果から、各成分濃度

の平均と標準偏差を算出し定量値とした。この各6試験片の分析結果によって、それぞれの合金組成は場所によらず均一とみなせることも確認した。

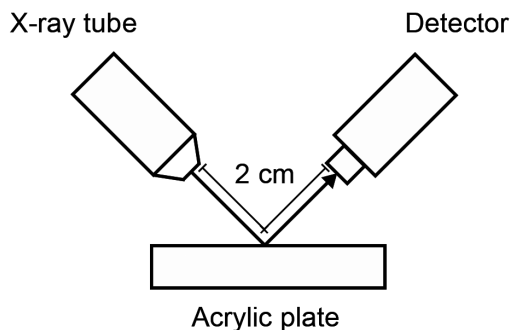
FP計算の入力パラメータとして用いるX線管スペクトルとして、Fig.5aに示す配置のようにアクリル板にX線を45度入射した際に得られるスペクトル²⁷⁾、すなわちアクリル板を試料として測定した蛍光X線スペクトル（このスペクトルはまた、自作XRF装置のブランクスペクトルと見做すこともできる）と、Fig.5bのようにX線管－検出器間に厚さ5 cmのアクリルを挿入し、直線入射した際に得られるスペクトルを用いた場合、の2種のX線管スペクトルについて定量計算を行い精度の比較を行った。Fig.5aの配置では30 kVの管電圧、Fig.5bでは35 kVの管電圧とした。試料測定は30 kVなので、35 kVは、本来は好ましくないが、15 keV以下のX線スペクトル成分が減衰するので、あえて20 keV以上のX線スペクトル成分を強調しすぎる場合のスペクトルとした。Fig.5aおよび5bに示した実験配置における測定スペクトルをFig.6aおよび6bにそれぞれ示す。Fig.6aはコンプトン散乱によりスペクトルが約1 keV低エ

ネルギー側にシフトするが、X線管のスペクトルに近いとみなした。Fig.6bはX線管と検出器を直線上に配置することで、コンプトン散乱されていないスペクトルが得られるが、検出器の飽和を防ぐために配置したアクリルの影響で15 keV以下において強度が著しく減衰したスペクトルとなった。なおFig.6の3 keV以下の信号はX線ではなく電気ノイズによるものであり、Zrのピークは検出器内部のスリットに起因するが、そのままのスペクトルをX線管のスペクトルとみなした。

4. 定量計算結果および考察

入射X線スペクトルを変化させたときの定量計算結果およびICP発光分光分析による化学分析結果をTable 2に示す。Table 2の残部はFeの濃度である。自作したFP計算プログラム¹⁸⁾により、化学分析値と近い計算結果が得られた。SUS316Lの測定スペクトルは、装置の幾何学配置や検出器の感度係数を含めた装置関数を決めるために使った。SUS304の初期濃度として適当な濃度値（たとえばFe : Cr : Ni = 1 : 1 : 1）を入れても、6, 7回計算を繰り返せば、Table 2の数値に収束する。MoについてはICP-AESとの定量値の差が2倍となった。本研究ではエネルギー分散型蛍

(a)



(b)

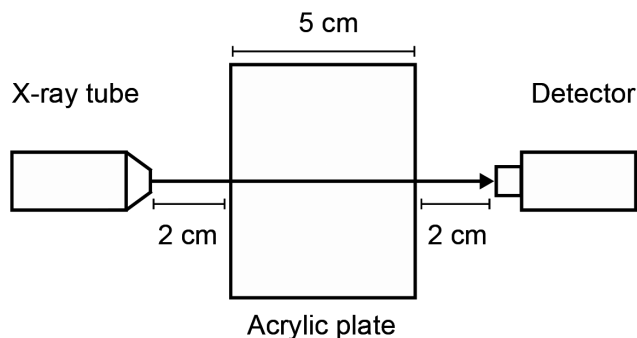


Fig. 5. Setups for XRF measurements of an acrylic plate. Solid arrows represent X-ray paths. The incident X-rays were impinging on the acrylic plate at an angle of (a) 45 and (b) 90 degrees. Measured XRF spectra were used as incident XRF spectra in the FP calculation.

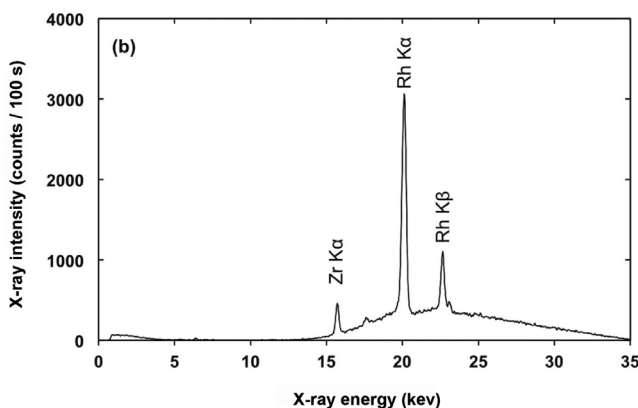
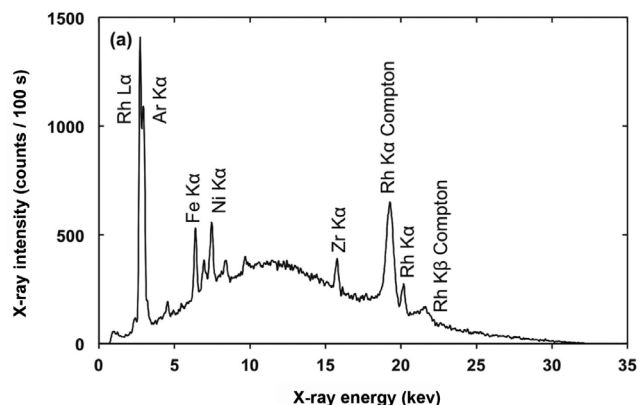


Fig. 6. Measured XRF spectra of an acrylic plate when the incident angles were (a) 45 and (b) 90 degrees. Measurement condition was the same as the one for the measurement of SUS304 and SUS316L.

光X線スペクトルを用いて定量を行う際のFP強度計算において、白岩—藤野の式における積分変数を従来の波長からエネルギーへと変換した式で計算を行っている。式変換が定量精度へ与える影響を調べるため、式(2)の $1/E^2$ の項を外して計算してみたところ、感度係数の項が $1/E^2$ の項を取り込むため、実は $1/E^2$ の項は定量結果には影響しないこともわかった²⁸⁾。このことから、波長—エネルギーの関係式に基づく補正がMoの定量精度に影響を与えたのではないことは確認できた。しかし、定量値に差が生じた原因についてはエネルギー分散型蛍光X線装置を用いた測定において考慮すべき他の要因についても検討を行う必要がある。入射X線強度を変えた場合について、Fig.6bのようにFig.6aよりも大きく強度が減衰したスペクトルを用いた場合でも、FP法による定量結果はICP-AESとの差で表わせば、Crに対して $17.86 - 17.85 = 0.01$ (Fig.6b) $\sim 18.25 - 17.85 = 0.40$ (Fig.6a) の正確さで分析できた。15 keV以下の低エネルギーX線による励起効率の影響を最も受けやすいCrでも、X線管のスペクトルが多少不適切であっても定量結果には影響しないことがわかった。X線管のスペクトルがSUS304等の測定条件と異なるFig.6bのスペクトルの方がむしろICP-AESに近い結果を与えるが、これは様々な条件が打ち消し合った結果の偶然であろうと思われる。標準偏差に注目するとXRFの方がICP-AESより分析精度は一般に良いが、正確さに関しては、標準試料を用いたICP-AESの方がXRFより信頼できるはずである。

鉄鋼分析では、高精度な分析が要求されるのでEDX方式は使われず、WDX装置(多元素同時分析のために最大40台のWDX装置が搭載された装置)が用いられている。共存元素の吸収・励起効果(マトリックス効果)の代表的な補正法には1966年のLachance and Traill²⁹⁾によるもの、1973年のde Jongh³⁰⁾によるものがあり、測定対象元素の純物質からの蛍光X線強度を基準として共存元素の効果を補正する。これらの方法では、基準検量線を1次式として、測定対象元素が広い組成範囲を有する場合でも有効な補正方法として用いられており、 α 補正法とも呼ばれる。1982年に鉄と分析元素(analyte)とを含む合金の測定値を2次式で表した基準検量線を基に共存元素効果の補正を行

う方法が鉄鋼メーカー各社によって制定され d_i 法と呼ばれている(JIS G 1256)。もともと d_i の i はFeを意味したからLachance-Traill法(α 係数法)から鉄鋼分析では分析しないFeの項を消去したものが d_j 法である³¹⁾。Itoら³²⁾により α 補正法と d_j 法の比較がなされている。

本研究で定量に用いたスペクトルはすべてEDXスペクトルである。EDXの分析精度はWDXに比べて劣る。その理由として、EDXに用いられている検出器の経時変化により短時間の測定であってもスペクトルの再現性が得られないことが挙げられる。エネルギー補正は1日に1回以上行う必要がある。また、SDDのデジタルシグナルプロセッサで用いられる信号処理アルゴリズムは、メーカーでブラックボックス化されており、EDXにおいては上記の α 法や d_j 法のような定量分析のための補正法を議論することが難しい³³⁾点などが挙げられる。EDXに特有なサンプイク³⁴⁾もSDD内の数値処理によってその一部を消去したスペクトルを表示するSDD検出器も市販されている³⁵⁾から注意が必要である。したがってEDXでは、マトリックス補正方法に関する統一した議論は現在のところ困難である。

本研究ではEXCELでFP計算プログラムを自作し、XRF装置も低電力X線管で自作し、理論強度計算式や入射X線スペクトルなどの入力パラメータを変更した場合の結果を比較することで、計算過程と定量精度の関係について調べた。FP法は第一原理計算だが、定量計算に用いるパラメータを厳密に設定しなくても、ある程度の精度で濃度を求め、ステンレスの種類を同定することができることがわかった。また、FP法で用いられる従来の蛍光X線強度計算式を、エネルギーの2乗で表される項を考慮し補正を行ったものを用いて定量を行っている。 d_j 補正法など従来の波長分散型蛍光X線分析において用いられる補正法を、エネルギー分散型蛍光X線分析において適用する場合には、このように波長—エネルギーの関係式に基づく補正が必要になると考えられる。

5. 結論

エネルギー分散型蛍光X線分析装置を自作し、SUS304の蛍光X線スペクトルを測定し、ファンダメンタルパラメータ計算をEXCELで行うプログラムも自作し、やや無理のある入力パラメータを含めた様々な条件で濃度計算を行った。装置の感度係数を決めるため、SUS316Lの蛍光X線スペクトルを用いた。サンプリング等も含めて定量の正確さには十分に注意した誘導結合プラズマ発光分光分析を行い、蛍光X線分析の結果と比較した。

その結果、以下の3点の結論を得た。

- (1) ファンダメンタルパラメータ法は、濃度の第一原理計算方法であり、絶対濃度値が容易に得られるが、検量線法ほど正確さはよくない。

Table 2. Compositions of Cr, Ni, Mn, and Mo in stainless steels measured by the FP method of EDXRF and ICP-AES (mass%).

XRF or ICP	Cr	Ni	Mn	Mo
XRF (Fig. 6a (SUS304))	18.25±0.08	8.09±0.01	0.795±0.062	0.380±0.007
XRF (Fig. 6b (SUS304))	17.86±0.06	8.32±0.01	0.849±0.065	0.385±0.011
ICP-AES (SUS304)	17.85±0.15	7.96±0.04	0.826±0.004	0.185±0.001
ICP-AES (SUS316L)	17.31±0.21	12.16±0.21	0.833±0.004	2.048±0.019

- (2) ファンダメンタルパラメータ法の正確さと精度 (Crで $18.3 \pm 0.08\%$, Niで $8.1 \pm 0.01\%$) はエネルギー分散方式における測定精度の 0.01% とほぼ同等であるため, エネルギー分散型蛍光X線による定量分析に適する。一方で検量線法は波長分散型蛍光X線による測定精度に匹敵するため, 波長分散型蛍光X線による定量分析は d_i 法等の検量線法を用いるべきである。
- (3) ファンダメンタルパラメータのデータベースは, あまり正確ではないと言われているが, ファンダメンタルパラメータ自体の改善は, ファンダメンタルパラメータ法の正確さの改善にはあまり役立たない。X線管のスペクトルなどが少々不正確でも, 重要な部分さえ正しければ定量結果には影響しない。定量結果に影響するのは, ファンダメンタルパラメータの正確さよりも, むしろ, 重なったピークの分離などの数値処理や, 本研究では扱わなかったが, 従来から言われているとおり, 試料表面研磨, 粉末試料の場合には粒径, プレス圧など試料前処理の効果の方が大きいのではないと思われる。

謝辞

本研究は, 日本鉄鋼協会第26回鉄鋼研究振興助成「鉄および鋼の蛍光X線分析方法の研究」(2017年度~2018年度, 代表河合潤) による成果である。京都府中小企業技術センター宮内宏哉氏には共同研究のチャンスを提供していただき感謝する。佐伯正夫氏(元 新日鐵)には d_i 法に関する当時の資料を教えていただいたことに感謝する。

文 献

- 1) H.Friedman and L.S.Birks: NRL-FR-2235, Naval Research Laboratory, Washington, DC, (1944).
- 2) H.Friedman and L.S.Birks: *Rev. Sci. Instrum.*, **19**(1948), 323.
- 3) L.S.Birks: *Rev. Sci. Instrum.*, **22**(1951), 891.
- 4) G.L.Clark: *Applied X-Rays*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, (1955), 149.
- 5) J.Kawai: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**(2018), 352 (in Japanese).
- 6) E.Gillam and H.T.Heal: *Br. J. Appl. Phys.*, **3**(1952), 353.
- 7) J.Sherman: ASTM Special Publication No.157, ASTM, West Conshohocken, PA, (1953), 27.
- 8) J.Sherman: *Spectrochim. Acta*, **7**(1955), 283.
- 9) R.M.Rousseau: *Open Spectrosc. J.*, **3**(2009), 31. <https://doi.org/10.2174/1874383800903010031>
- 10) T.Shiraiwa and N.Fujino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**(1966), 886.
- 11) M.A.Blokhin, I.G.Shveitser: *Rentgenospektral'nyi spravochnik*, Nauka, (1982) (in Russian), and 遠藤敬一訳: X線分析データ集, 日ソ通信社, (1984).
- 12) JIS G 1256: 1982, 1997, Iron and Steel - Method for X-ray fluorescence spectrometric analysis (in Japanese).
- 13) T.Abe, M.Narita and M.Saeki: *Adv. X-ray Chem. Anal., Jpn.*, **17**(1986), 143 (in Japanese).
- 14) K.Kawamura: *Tetsu-to-Hagané*, **58**(1972), 1317 (in Japanese).
- 15) K.Kawamura: *Tetsu-to-Hagané*, **60**(1974), 1158 (in Japanese).
- 16) J.Kawai: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **43**(2012), 475 (in Japanese).
- 17) T.Sugino, R.Tanaka, J.Kawai, Y.Takenami and J.Kadono: *Int. J. PIXE*, **27**(2017), 87.
- 18) K.Yamasaki, R.Tanaka and J.Kawai: *Adv. X-ray Chem. Anal., Jpn.*, **49**(2018), 201 (in Japanese).
- 19) A.Iwata, K.Yuge and J.Kawai: *X-ray Spectrom.*, **42**(2013), 16.
- 20) H.Ochi and H.Okashita: *Shimadzu Rev.*, **45**(1988), 51 (in Japanese).
- 21) W.H.McMaster, N.Kerr Del Grande, J.H.Malett and J.H.Hubbell: Report UCRL-50174, Section II, Rev. 1., Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, (1969), 353.
- 22) D.K.G.de Boer: *Spectrochim. Acta, Part B*, **44**(1989), 1711.
- 23) C.T.Chantler: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **29**(2000), No.4, 597.
- 24) W.T.Elam, B.D.Ravel and J.R.Sieber: *Radiat. Phys. Chem.*, **63**(2002), 121.
- 25) NIST: X-Ray Form Factor, Attenuation, and Scattering Tables, (accessed 2018-12-7). <https://doi.org/10.18434/T4HS32>
- 26) JIS G 1258: 2014 Iron and Steel - ICP atomic emission spectrometric method (in Japanese).
- 27) N.Sasaki, K.Okada and J.Kawai: *X-Ray Spectrom.*, **39**(2010), 328.
- 28) K.Yamasaki, R.Tanaka and J.Kawai: *CAMP-ISIJ*, **31**(2017), PS-74, CD-ROM (in Japanese).
- 29) G.R.Lachance and R.J.Traill: *Can. Spectrosc.*, **11**(1966), 43.
- 30) W.K.de Jongh: *X-ray spectrom.*, **2**(1973), 151.
- 31) 日本鉄鋼業における分析技術 (Analytical Control of Iron and Steel Making in JAPAN) 特別報告書No.34, 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1982), 376, 394, 422, 423.
- 32) M.Ito, S.Sato and M.Narita: *X-ray Spectrom.*, **10**(1981), 103.
- 33) J.Murayama: *J. Surf. Anal.*, **12**(2005), 369 (in Japanese).
- 34) R.Tanaka, K.Yuge, J.Kawai and H.Alawadhi: *X-Ray Spectrom.*, **46**(2017), 5.
- 35) J.Kawai, K.Yoshida and R.Tanaka: *Adv. X-Ray Anal.*, **61**(2018), 156.