(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月26日(26.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/262198 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 23/223 (2006.01) *G01N 23/2204* (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/017901

(22) 国際出願日： 2024年5月15日(15.05.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-102169 2023年6月22日(22.06.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社島津製作所 (**SHIMADZU CORPORATION**) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 藤野 敬太 (**FUJINO, Keita**); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).

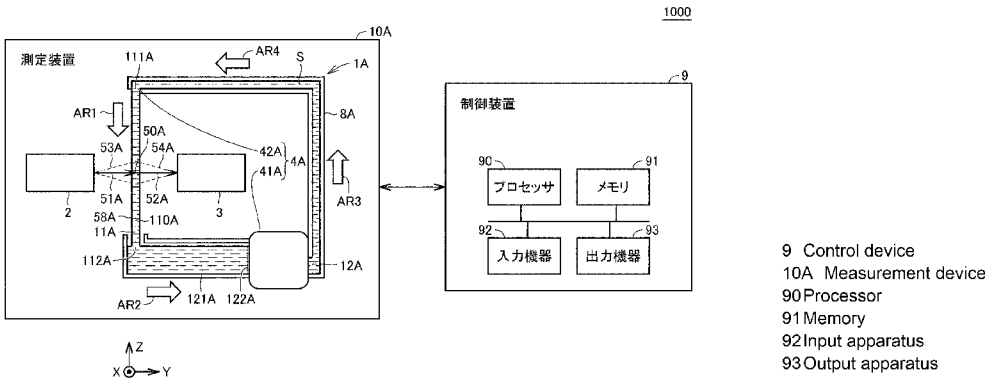
(74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所 (**FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) **Title:** FLUORESCENT X-RAY ANALYSIS DEVICE

(54) 発明の名称： 蛍光Ｘ線分析装置

FIG.1



9 Control device
10A Measurement device
90 Processor
91 Memory
92 Input apparatus
93 Output apparatus

(57) **Abstract:** This fluorescent X-ray analysis device (1000) comprises an adjustment mechanism (4A), an X-ray tube (2), a detector (3), and a control device (9). A first path (11A) has a first portion (110A) where a liquid sample (S) is exposed and flows. The adjustment mechanism (4A) adjusts the flow rate of the liquid sample (S) flowing through the first path (11A). The X-ray tube (2) irradiates the liquid sample (S) with primary X-rays in the first portion (110A). The detector (3) detects fluorescent X-rays generated from the liquid sample (S) by means of the primary X-rays. The control device (9) analyzes the fluorescent X-rays detected by the detector (3). The detector (3) is disposed at a position where the fluorescent X-rays generated from the liquid sample (S) are directly incident. The adjustment mechanism (4A) adjusts the flow rate of the liquid sample (S) such that the position of the surface (58A) of the liquid sample (S) in the first portion (110A) is kept constant.

WO 2024/262198 A1

［続葉有］

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：蛍光Ｘ線分析装置（１０００）は、調整機構（４Ａ）と、Ｘ線管（２）と、検出器（３）と、制御装置（９）とを備える。第１経路（１１Ａ）は、液体試料（Ｓ）が露出して流れる第１部分（１１０Ａ）を有する。調整機構（４Ａ）は、第１経路（１１Ａ）を流れる液体試料（Ｓ）の流量を調節する。Ｘ線管（２）は、第１部分（１１０Ａ）において液体試料（Ｓ）に一次Ｘ線を照射する。検出器（３）は、一次Ｘ線によって液体試料（Ｓ）から発生する蛍光Ｘ線を検出する。制御装置（９）は、検出器（３）において検出された蛍光Ｘ線を分析する。検出器（３）は、液体試料（Ｓ）から発生する蛍光Ｘ線が直接入射する位置に配置される。調整機構（４Ａ）は、第１部分（１１０Ａ）における液体試料（Ｓ）の表面（５８Ａ）の位置が一定に保たれるように、液体試料（Ｓ）の流量を調節する。

明　細　書

発明の名称 ： 蛍光Ｘ線分析装置

技術分野

[0001]　本開示は蛍光Ｘ線分析装置に関し、より特定的には液体試料の軽元素分析の効率化に関する。

背景技術

[0002]　エネルギー分散型蛍光Ｘ線分析装置（ＥＤＸ：Energy　Dispersive　X-ray　Fluorescence　Spectrometry）においては、Ｘ線源から照射された一次Ｘ線源を試料に照射し、試料から発生した蛍光Ｘ線を分析することにより試料の分析が行なわれる。

[0003]　従来、ＥＤＸにおいて液体試料を測定する際には、たとえば、下面がフィルムとなっている容器に液体試料を収納し、下方から一次Ｘ線を照射し、蛍光Ｘ線を検出する方法が知られていた。また、特開平１０－１９７４６０号公報（特許文献１）においては、液状試料を流すフローセルの薄膜を介してＸ線を照射、検出する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平１０－１９７４６０号公報

特許文献2：特開２００５－０２４３００号公報

特許文献3：特開２００５－１７２７１９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　しかし、上記のようなフィルムを介して蛍光Ｘ線を照射、検出する技術においては、軽元素分析時に、軽元素の蛍光Ｘ線がフィルムにより吸収されてしまい、充分な強度が得られず、感度が低下してしまう傾向がある。

[0006]　一方で、液体試料を容器に収納し、上方から液面に対して一次Ｘ線を照射し、蛍光Ｘ線を検出する技術も知られていた。しかし、この方法では、液体

試料の量によって液面の高さが変わるため、液体試料の量に応じてＸ線管、検出器等の光学系の位置を調整し直す必要がある。また、濾紙に液体試料を含ませて当該濾紙に一次Ｘ線を照射し、蛍光Ｘ線を検出する技術もあるが、濾紙に液体試料を含ませる手間が必要である。

[0007] したがって、液体試料の軽元素分析が簡便に、かつ、高感度で行なえる、蛍光Ｘ線分析装置が望まれていた。

[0008] 本開示は、かかる課題を解決するためになされたものであり、その目的は、液体試料の行なう蛍光Ｘ線分析装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第１の態様は、第１経路と、調整機構と、Ｘ線管と、検出器と、制御装置とを備える蛍光Ｘ線分析装置である。第１経路は、液体試料が露出して流れる第１部分を有する。調整機構は、第１経路を流れる液体試料の流量を調節する。Ｘ線管は、第１部分において液体試料に一次Ｘ線を照射する。検出器は、一次Ｘ線によって液体試料から発生する蛍光Ｘ線を検出する。制御装置は、検出器において検出された蛍光Ｘ線を分析する。検出器は、液体試料から発生する蛍光Ｘ線が直接入射する位置に配置される。調整機構は、第１部分における液体試料の表面の位置が一定に保たれるように、液体試料の流量を調節する。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、液体試料の軽元素分析を簡便に、かつ、高感度で行なう蛍光Ｘ線分析装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施形態１に係る分析装置の構成を示す概略図である。

[図2]図１のＸ線管と検出器と液体試料との位置関係を説明するための図である。

[図3]実施形態２に係る測定装置の構成を示す概略図である。

[図4]図３のＸ線管と検出器と液体試料との位置関係を説明するための図である。

[図5]図３の調整機構の他の例を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図中の同一または相当部分には同一符号を付してその説明は繰返さない。

[0013] ［実施形態１］

図１は、実施形態１に係る分析装置１０００の構成を示す概略図である。分析装置１０００は、「蛍光Ｘ線分析装置」の一実施例に対応する。実施形態１に係る分析装置１０００は、測定装置１０Ａと、制御装置９とを含む。

[0014] （１．測定装置の概略構成）

測定装置１０Ａは、循環経路１Ａと、Ｘ線管２と、検出器３とを含む。循環経路１Ａは液体試料Ｓを循環させる経路である。循環経路１Ａにおいて、液体試料Ｓは、後述するポンプ４１Ａに駆動され、矢印ＡＲ１～ＡＲ４で示す向きに循環される。

[0015] 以下、図１において、後述する第１経路１１Ａにおいて液体試料Ｓが流れる方向（矢印ＡＲ１参照）をＺ軸負方向とし、後述するバッファ経路１２１Ａにおいて液体試料Ｓが流れる方向（矢印ＡＲ２参照）をＹ軸正方向とする。また、Ｙ軸とＺ軸と直交する方向をＸ軸方向とする。測定装置１０Ａは、Ｚ軸負方向を重力方向と概ね一致するように設置された状態で用いられる。

[0016] Ｘ線管２は、熱電子を出射するフィラメントと、熱電子を所定の一次Ｘ線に変換して出射するターゲットとを含む。Ｘ線管２から出射された一次Ｘ線は、循環経路１Ａを流れる液体試料Ｓに照射される（矢印５１Ａ　参照）。液体試料Ｓから発生した二次Ｘ線（蛍光Ｘ線）は検出器３に直接入射し（矢印５２Ａ　参照）、検出器３によって蛍光Ｘ線のエネルギーおよび量が測定される。より特定的には、Ｘ線の量は、一般に、単位時間当たりのＸ線光子の数で表される。Ｘ線の量は、Ｘ線の強度とも称される。Ｘ線のエネルギーは、一般に、Ｘ線の波長で表される。検出器３の検出結果は、典型的には、検出された蛍光Ｘ線のエネルギーと量との関係を示した蛍光Ｘ線スペクトル

として表される。

[0017] 測定装置１０Ａは、Ｘ線管２から発せられる一次Ｘ線のうちのバックグラウンド成分を減衰して、必要な特性Ｘ線のＳ／Ｎ比を向上させる一次Ｘ線フィルタ（図示せず）を含んでもよい。この場合、Ｘ線管２から出射した後、一次Ｘ線フィルタを透過した一次Ｘ線が、液体試料Ｓに照射される。

[0018] また、測定装置１０Ａは、一次Ｘ線のビームの大きさを決定するコリメータ（図示せず）を含んでもよい。この場合、Ｘ線管２から出射した後、コリメータの中央に形成された貫通孔を通過した一次Ｘ線が液体試料Ｓに照射される。

[0019] （２．制御装置の構成）

制御装置９は、測定装置１０Ａを制御し、検出器３において検出された蛍光Ｘ線を分析する。プロセッサ９０と、メモリ９１と、入力機器９２と、出力機器９３とを含む。制御装置９には、たとえばパーソナルコンピュータを利用することができる。

[0020] プロセッサ９０は、たとえばＣＰＵ（Central Processing Unit）を含んで構成される。

[0021] メモリ９１は、たとえば、ＲＯＭ（Read Only Memory）、ＲＡＭ（Random Access Memory）、および、ＨＤＤ（Hard Disk Drive）などの記憶装置で実現される。

[0022] 入力機器９２は、たとえば、キーボード、マウス、タッチパネル、ボタン、つまみの少なくとも１つを含む。

[0023] 出力機器９３は、たとえば、ディスプレイまたはスピーカを含む。

制御装置９は、測定時、検出器３により検出された蛍光Ｘ線スペクトルを取得する。制御装置９は、当該蛍光Ｘ線のスペクトルに基づいて各元素の定量分析を行なう。蛍光Ｘ線のスペクトルには、各元素に固有のエネルギー位置に蛍光Ｘ線のピークが現れる。蛍光Ｘ線のスペクトルのピーク位置とピーク強度とを調べることにより、当該蛍光Ｘ線のエネルギーと量とが分かるので、液体試料Ｓに含まれる元素の種類および量を特定することができる。

[0024] 制御装置９は、Ｘ線管２、検出器３および後述する調整機構４Ａを制御する。これにより、調整機構４Ａによって第１経路１１Ａを流れる液体試料Ｓの状態を一定に保ちながら、Ｘ線管２および検出器３によって第１経路１１Ａを流れる液体試料Ｓの蛍光Ｘ線分析を行なうことができる。

[0025] （３．循環経路）

次に、循環経路１Ａに関して詳細に説明する。

[0026] 循環経路１Ａは、第１経路１１Ａと、第２経路１２Ａと、調整機構４Ａとを含む。第１経路１１Ａは、重力に従って液体試料Ｓが流れる位置に形成される。第２経路１２Ａは、第１経路１１Ａから流出した液体試料Ｓを、再び第１経路に戻すための経路である。第１経路１１Ａと第２経路１２Ａとは、循環経路１Ａを形成する。第１経路１１Ａへの液体試料Ｓの流入口であり、第２経路１２Ａにとっては液体試料Ｓが流出する流出口である、第２経路１２Ａの開口部を第１開口部１１１Ａとする。第２経路１２Ａへの液体試料Ｓの流入口であり、第１経路１１Ａにとっては液体試料Ｓが流出する流出口を第２開口部１１２Ａとする。第１開口部１１１Ａおよび第２開口部１１２Ａの各々は第１経路１１Ａと第２経路１２Ａとの接合部である。

[0027] 図１の例では、第１経路１１Ａは、重力方向に沿って（Ｚ軸負方向に沿って）形成される。また、第２開口部１１２Ａは、第１開口部１１１Ａの直下に位置するように構成される。

[0028] 第１経路１１Ａは、液体試料Ｓが測定装置１０Ａの空間に露出して流れる第１部分１１０Ａを有する。図１の例では、第１部分１１０Ａは、第１開口部１１１Ａから第２開口部１１２Ａの間である。

[0029] 以上のように構成すれば、第１開口部１１１Ａから吐出された液体試料Ｓは、第１経路１１ＡをＺ軸負方向に沿って落下した後、第２開口部１１２Ａから第２経路１２Ａに戻る。そして、第２経路１２Ａに戻った液体試料Ｓは、ポンプ４１Ａによりくみ上げられて、再び第１開口部１１１Ａから第１経路１１Ａに流入する。これにより、第１部分１１０Ａを持続的に流れる液体試料ＳにＸ線管２から発生する一次Ｘ線を直接照射し、当該一次Ｘ線によっ

て液体試料Ｓから発生する蛍光Ｘ線を直接検出器３に入射させることができる。したがって、薄膜等によって一次Ｘ線を減衰させずに液体試料Ｓに照射し、薄膜等によって蛍光Ｘ線を減衰させずに検出器３に到達させることができる。

[0030] なお、本明細書において、Ｘ線を「直接」照射する／入射させるとは、Ｘ線が測定装置１０Ａ中を構成する物体を透過せずに照射する／入射させることを意味する。ただし、当該物体は、分析に不要な波長のエネルギーの一次Ｘ線を取り除くための一次Ｘ線フィルタを除く。また、当該物体には、孔を通過させて一次Ｘ線の照射径を絞るコリメータ等の部材の孔の部分も含まれない。よって、たとえば、Ｘ線をフィルタ部材を通して照射する／入射させる場合も、Ｘ線をコリメータ等の孔を通過して照射する／入射させる場合も、Ｘ線を「直接」照射する／入射させるという表現に含まれるとする。

[0031] （４．調整機構）

次に、図１および図２を用いて、調整機構４Ａに関して詳細に説明する。図２は、Ｚ軸方向から見た、Ｘ線管２と検出器３と液体試料Ｓとの位置関係を説明するための図である。

[0032] 調整機構４Ａは、液体試料Ｓが流れる第１経路１１Ａを規定し、第１経路１１Ａにおいて液体試料の状態を一定に保つための機構である。より特定的には、調整機構４Ａは、第１部分１１０Ａにおける液体試料Ｓの表面５８Ａの位置が一定に保たれるように、第１経路１１Ａを流れる液体試料Ｓの流量を調節する。表面５８Ａの位置とは、液体試料Ｓと、液体試料Ｓの周囲の空間との境目の位置である。

[0033] 図１を参照して、調整機構４Ａは、ポンプ４１Ａと、第２経路１２Ａからの液体試料Ｓの流出口である第１開口部１１１Ａを形成する出口機構４２Ａと、を含む。

[0034] ポンプ４１Ａを駆動することによって、第２開口部１１２Ａから流入した液体試料Ｓは、第２開口部１１２ＡよりＺ軸方向の正方向に位置する第１開口部１１１Ａまで戻される。また、ポンプ４１Ａは、第１経路１１Ａにおけ

る液体試料Ｓの流量を調節することによって、液体試料Ｓの表面５８Ａの位置を調節する。

[0035] 出口機構４２Ａは、第１開口部１１１Ａの周囲の機構である。出口機構４２Ａは、第１経路１１Ａにおける液体試料Ｓの流量を調節することによって、液体試料Ｓの表面５８Ａの位置を調節する。

[0036] 実施形態１に係る測定装置１０Ａにおいては、ポンプ４１Ａおよび／または出口機構４２Ａが、第１経路１１Ａを落下する液体試料Ｓの表面５８Ａの位置を一定に保つように調整されている。したがって、調整機構４Ａは、第１経路１１Ａを落下する液体試料Ｓの表面５８Ａの位置を一定に調整することができる。

[0037] ポンプ４１Ａの吐出量／吐出圧および出口機構４２Ａの開口径／開口面積は、Ｘ線管２と検出器３との焦点５０Ａが表面５８Ａに位置するように設定される。一実施例において、Ｘ線管２から出射される一次Ｘ線ビームの照射範囲５３Ａの中心線である矢印５１Ａと、検出器３の検出領域５４Ａの中心線である矢印５２Ａと、の交点（焦点５０Ａ）が、表面５８Ａ上にあるように設定される。このように構成すれば、表面５８Ａに一次Ｘ線を照射し、表面５８Ａから発生する蛍光Ｘ線を検出できる。したがって、液体試料Ｓ中の軽元素から発生する蛍光Ｘ線についても、液体試料Ｓ内で減衰させることなく、充分な強度で検出できる。したがって、液体試料Ｓ中の軽元素を感度良く分析できる。

[0038] なお、Ｘ線管２および検出器３の位置は、軽元素からの蛍光Ｘ線を充分な強度で検出できる範囲であれば、液体試料Ｓの表面５８Ａから所定の距離だけ内側に焦点を結ぶように設定されていてもよい。

[0039] （５．測定装置のその他の態様）

第１経路１１Ａの構成は図１の例に限定されず、第１部分１１０Ａにおいて、一次Ｘ線が照射され、蛍光Ｘ線が検出される側（図２の焦点５０Ａ側）の表面５８Ａが露出されていればよい。たとえば、図２では、第１経路１１Ａは全長に応じて全周囲が露出しているが、第１経路１１ＡのＺ軸方向の一

部はパイプ、薄膜等で覆われていてもよい。また、第１部分１１０Ａの一次Ｘ線が照射されない側（たとえば、図２の焦点５０Ａの反対側）の一部は、パイプ、薄膜等で覆われていてもよい。ただし、当該パイプ、薄膜から不純線が生じる可能性が低減されるという点において、第１部分１１０Ａの全周囲は露出していることが好ましい。

[0040] さらに、第１経路１１Ａは、焦点５０Ａが結ばれる位置の表面５８Ａの高さが一定であるように調整されていれば、重力方向に対して斜めに液体試料が流れるように形成されていてもよい。具体的には、たとえば、重力方向に対して斜めに設置された樋状部材が設けられ、当該樋状部材に液体試料Ｓが流されていてもよい。

[0041] また、第２経路１２Ａの構成も図１の例に限定されず、第１経路１１Ａに液体試料Ｓを循環させることができればよい。図１の例では、第２経路１２Ａはパイプ８Ａに覆われているが、第２経路１２Ａの一部は液体試料Ｓが漏れない部分であれば、周囲の雰囲気に露出していてもよい。

[0042] 調整機構４Ａは、第１経路１１Ａに流れる液体試料Ｓの表面５８Ａの位置を一定に保つことが可能であれば、その具体的な構成は特に限定されない。たとえば、ポンプ４１Ａは、回転数が固定されたポンプであっても、回転数が可変であるポンプであってもよい。また、出口機構４２Ａにおいて液体試料Ｓを通過させる部分は、固定された孔を含む部材であってもよいし、バルブの開き度合いが可変である可変バルブであってもよい。

[0043] 循環経路１Ａに収容される液体試料Ｓの量は測定毎に異なっていてもよい。液体試料Ｓの量が測定毎に変化する場合も、調整機構４Ａの状態を調整することによって、第１部分１１０Ａにおいて表面５８Ａの位置を焦点５０Ａを含む所定の位置に保つことができる。

[0044] 好ましくは、第２経路１２Ａの一部は、第１経路１１Ａへ流出する液体試料Ｓのバッファとなる経路を含む。たとえば、図１の例では、第２開口部１１２Ａと、第２経路１２Ａとポンプ４１Ａとの接合部である接合部１２２Ａと、の間がバッファ経路１２１Ａである。バッファ経路１２１Ａは、第１経

路１１Ａでの液体試料Ｓの流量を所定値に保つために、余分な液体試料Ｓを一時的に貯めておくことができる。バッファ経路１２１Ａの代わりに、第２経路１２Ａから分岐し、余分な液体試料Ｓを一時的に貯めておくことができるタンクを設けてもよい。

[0045] 測定装置１０Ａは、表面５８Ａの位置を検知するセンサ（図示せず）、または、第１経路１１Ａにおける液体試料Ｓの流量を検知するセンサ（図示せず）を含んでもよい。また、当該センサの検出信号に基づいて、フィードバック制御、もしくは、ユーザへのフィードバックを行なってもよい。具体的には、当該検出信号に基づいて、調整機構４Ａ（たとえばポンプ４１Ａの回転数）を調整したり、ユーザに警告を表示したりしてもよい。

[0046] 測定装置１０Ａを用いて液体試料Ｓの軽元素分析を行なう場合、好ましくは、液体試料Ｓと検出器３との間の空間は大気雰囲気ではなく、ヘリウム雰囲気であることが好ましい。このように構成すれば、軽元素から発生する蛍光Ｘ線を大気中で減衰させることなく検出器３で検出できる。

[0047] ［従来のＥＤＸとの比較］

従来、ＥＤＸとしては、Ｘ線管、検出器等の光学系の上方に試料を設置し、試料に対し下方から蛍光Ｘ線分析を行なう下面照射型と、光学系の下方に試料を設置し、試料に対し上方から蛍光Ｘ線分析を行なう上面照射型とが一般に用いられていた。

[0048] 下面照射型のＥＤＸにおいて液体試料を測定する場合、たとえば、下面がフィルムとなっている容器に液体試料を収納し、当該液体試料にフィルム越しに一次Ｘ線を照射し、フィルムを通過した蛍光Ｘ線を検出することが行なわれている。しかし、液体試料の軽元素分析を行なうときには、軽元素の蛍光Ｘ線がフィルムに吸収されてしまい、充分な強度の蛍光Ｘ線が得られず、感度が下がってしまうという問題があった。

[0049] この問題を回避するために、ろ紙に液体試料を含ませて測定する技術も知られているが、分析に先立ってろ紙に液体試料を染みこませる事前準備が必要である。また、ろ紙に含ませる液体試料の量が多い場合、ろ紙から液体試

料が漏れてしまい、Ｘ線管および／または検出器に影響を与えてしまう可能性がある。一方で、ろ紙に含ませる液体試料の量が少ないと、検出感度が下がってしまう。このように、ろ紙を用いたとしても、液体試料の調整に関して問題が起こる可能性が高い。

[0050] 一方で、上面ＥＤＸを用いて液体試料を測定する場合、Ｘ線管および検出器と、容器に収納した液体試料の表面（液面）との距離を適切に設定する必要があった。たとえば、Ｘ線管と検出器との焦点が液面より所定距離以上上方にあり、液体試料内にない場合、そもそも液体試料にＸ線管からの一次Ｘ線が照射されず、当然ながら当該一次Ｘ線により試料から蛍光Ｘ線が発生することもない。そのため、上面ＥＤＸを用いて液体試料を測定したい場合は、Ｘ線管および検出器と、容器に収納した液体試料の表面と、の距離を測定する機構（レーザ計測を行なう機構等）が必要になる。また、Ｘ線管および検出器と、容器に収納した液体試料の表面と、の距離を調整する機構が必要である。これは、蛍光Ｘ線分析装置が複雑化する要因になり得る。

[0051] 関連して、特許文献１、特開２００５－０２４３００号公報（特許文献２）、特開２００５－１７２７１９号公報（特許文献３）には、液体試料が流れるフローセルが設けられ、当該フローセルの薄膜越しに一次Ｘ線を照射し、蛍光Ｘ線を検出する技術が開示されている。しかし、この方法でもやはり、試料から発生する蛍光Ｘ線を直接検出することはできない。

[0052] そこで、本実施形態および変形例に係る蛍光Ｘ線分析装置においては、液体試料を流す経路を含み、当該経路において流れる液体試料の表面の位置を一定に保つように制御する。そして、当該一定に保った液面に対して一次Ｘ線を照射し、当該液面からの蛍光Ｘ線を検出する。これにより液体試料の軽元素分析においても、軽元素から発生する蛍光Ｘ線がフィルムに吸収されることなく、事前に液体試料をろ紙に含ませる等の準備もなく、あるいは、Ｘ線管および検出器または液体試料を上下左右に動かす機構も設けずに、液体試料の軽元素分析を簡便に、かつ、高感度で行なうことができる。

[0053] さらに、本実施形態および変形例に係る蛍光Ｘ線分析装置においては、液

体試料を循環経路で循環させることにより、蛍光Ｘ線分析を行なう第１経路に液体試料を繰り返し流すことが可能である。したがって、非循環経路で試料を流しながら分析を行なう場合に比べ、少量の試料でも充分な強度の蛍光Ｘ線が検出できる。また、液体試料を循環させることにより、測定中に液体試料中に沈殿が生じて、分析に影響を及ぼす可能性も低減できる。

[0054] ［実施形態２］

（１．測定装置の概略構成）

図３は、実施形態２に係る測定装置１０Ｂの構成を示す概略図である。測定装置１０Ｂにおいては、測定装置１０Ａの循環経路１Ａの代わりに、循環経路１Ｂが設けられている。測定装置１０Ｂにおいては、循環経路１Ｂの一部である第１経路１１Ｂにおいて水平方向（矢印ＡＲ８参照）に流れる液体試料Ｓの蛍光Ｘ線分析を行なう。

[0055] 測定装置１０Ｂは、循環経路１Ｂと、Ｘ線管２および検出器３を含む。循環経路１Ｂは液体試料Ｓを循環させる経路である。循環経路１Ｂにおいて、液体試料Ｓは、後述するポンプ４１Ｂによって、矢印ＡＲ５～ＡＲ８で示す向きに循環される。

[0056] （２．循環経路）

循環経路１Ｂは、第１経路１１Ｂと、第２経路１２Ｂと、調整機構４Ｂとを含む。第１経路１１Ｂは、液体試料Ｓが水平方向に流れる経路である。第２経路１２Ｂは、第１経路から流出した液体試料Ｓを、再び第１経路に戻すための経路である。第１経路１１Ｂと第２経路１２Ｂとは、第１開口部１１１Ｂと第２開口部１１２Ｂとで接続され、循環経路１Ｂを形成する。

[0057] 第１経路１１Ｂは、液体試料Ｓが測定装置１０Ｂの空間に露出して流れる第１部分１１０Ｂを有する。図３の例において、第１経路１１Ｂにおいては、液体試料Ｓは、図４に示すように、上方が開放された樋状部材８１Ｂを流れる。樋状部材８１Ｂは、たとえば、断面が矩形または円形のパイプを延伸方向に半割した部材である。換言すると、第１経路１１Ｂにおいては、液体試料ＳのＺ軸正方向の表面５８Ｂが測定装置１０Ｂ内の雰囲気に露出してい

る。図３の例では、第１部分１１０Ｂは第１開口部１１１Ｂと第２開口部１１２Ｂとの間に対応する。

[0058] 以上のように構成すれば、第１開口部１１１Ｂから吐出した液体試料Ｓは、第１経路１１Ｂを水平方向（矢印ＡＲ８参照）に流れた後、第２開口部１１２Ｂから第２経路１２Ｂに戻る。そして、第２経路１２Ｂに戻った液体試料Ｓは、ポンプ４１Ｂによりくみ上げられて、再び第１開口部１１１Ｂから第１経路１１Ｂに流入する。これにより、第１部分１１０Ｂを持続的に流れる液体試料ＳにＸ線管２から発生する一次Ｘ線を直接照射し、液体試料Ｓから発生する蛍光Ｘ線を直接検出器３に入射させることができる。これにより、薄膜等によって一次Ｘ線を減衰させずに液体試料Ｓに照射し、薄膜等によって蛍光Ｘ線を減衰させずに検出器３に到達させることができる。

[0059] （３．調整機構）

調整機構４Ｂは、液体試料Ｓが流れる第１経路１１Ｂを規定し、第１経路１１Ｂにおいて液体試料の状態を一定に保つための機構である。より特定的には、調整機構４Ｂは、第１部分１１０Ｂにおける液体試料Ｓの液面である表面５８Ｂの位置が一定に保たれるように、第１経路１１Ｂを流れる液体試料Ｓの流量を調節する。表面５８Ｂの位置とは、液体試料Ｓと、液体試料Ｓの周囲の空間との境目の位置である。

[0060] 図１を参照して、調整機構４Ｂは、ポンプ４１Ｂと、バルブ４３Ｂと、を含む。

ポンプ４１Ｂを駆動することによって、第２経路１２Ｂ中の低い位置（たとえば後述するバッファ経路１２１Ｂの位置）に流入した液体試料Ｓは、当該位置よりＺ軸方向の正方向に位置する第１経路１１Ｂの高さまでくみ上げられる。

[0061] バルブ４３Ｂは、その開き度合いに応じた流量の液体試料Ｓを通過させることにより、所定の流量の液体試料Ｓを第１経路１１Ｂに供給する。

[0062] 実施形態２に係る測定装置１０Ｂにおいては、ポンプ４１Ｂおよびバルブ４３Ｂが、表面５８Ｂの高さ５６Ｂを一定に保つように調整されている。し

たがって、調整機構４Ｂは、第１経路１１Ｂを流れる液体試料Ｓの表面５８Ｂの高さ５６Ｂを一定に調整することができる。

[0063] ポンプ４１Ｂおよびバルブ４３Ｂは、Ｘ線管２と検出器３との焦点５０Ｂが表面５８Ｂに位置するように、調整される。より具体的には、Ｘ線管２から出射される一次Ｘ線ビームの照射範囲５３Ｂの中心線である矢印５１Ｂと、検出器３の検出領域５４Ｂの中心線である矢印５２Ｂと、の交点（焦点５０Ｂ）が、表面５８Ｂ上にあるように調整される。このように構成すれば、表面５８Ｂに一次Ｘ線を照射し、表面５８Ｂから発生する蛍光Ｘ線を検出できる。したがって、液体試料Ｓ中の軽元素から発生する蛍光Ｘ線も、液体試料Ｓ内で減衰させることなく、充分な強度で検出できる。したがって、液体試料Ｓ中の軽元素を感度良く分析できる。

[0064] （４．測定装置のその他の態様）

調整機構４Ｂは、第１経路１１Ｂに流れる液体試料Ｓの表面５８Ｂの位置を一定に保つことが可能であれば、その具体的な構成は特に限定されない。たとえば、バルブ４３Ｂの代わりに、既定値の液体を通過させるように構成されたオリフィスを使用してもよい。また、たとえば、図５に示す調整機構４Ｂ’は、図４の調整機構４Ｂのバルブ４３Ｂに代わり、第２経路の出口を形成する出口機構４４Ｂを含む。出口機構４４Ｂは、タンク４４１Ｂと、戻り配管４４２Ｂとを含む。図５に示す調整機構４Ｂ’においては、ポンプ４１Ｂによりくみ上げられた液体試料Ｓがタンク４４１Ｂに貯められる。そして、タンク４４１Ｂに貯められた液体試料Ｓは、タンク４４１Ｂに設けられたタンク開口部４４３Ｂから、第１経路１１Ｂに流入する。タンク４４１Ｂに貯められた液体試料Ｓの高さが所定値を超えた場合、液体試料Ｓはオーバーフローして、タンク４４１Ｂに接合された戻り配管４４２Ｂから流出する。その結果、液体試料Ｓのタンク４４１Ｂ内の高さを所定値に保つことができる。以上の構成により、第１経路１１Ｂを流れる液体試料Ｓの流量を制御できる。出口機構４４Ｂのように静的な機構は、可変バルブ等のように動的な機構に比べ壊れにくいという利点がある。一方で、可変バルブ等の動的な

構造は、何らかの都合により液体試料Ｓの高さを変更する必要が生じたときにも対応できることが利点である。

[0065] 一実施例において、第１経路１１Ｂには、予め定められた量の液体試料Ｓが収容される。他の実施例において、第１経路１１Ｂに収容される液体試料Ｓの量は予め定められておらず、測定毎に異なっていてもよい。液体試料Ｓの量が測定毎に変化する場合も、調整機構４Ｂによって、第１経路１１Ｂにおいて表面５８Ｂの高さ５６Ｂを焦点５０Ｂを含む所定の位置に保つことができる。

[0066] 好ましくは、第２経路１２Ｂの一部は、第１経路１１Ｂへ流出する液体試料Ｓのバッファとなる経路を含む。たとえば、図２の例では、第２経路１２Ｂにおいて最もＺ軸方向の位置が低い部分である、破線１２３Ｂと破線１２２Ｂとの間がバッファ経路１２１Ｂである。バッファ経路１２１Ｂは、第１経路１１Ｂでの液体試料Ｓの流量を所定値に保つために、余分な液体試料Ｓを一時的に貯めておくことができる。バッファ経路１２１Ｂの代わりに、第２経路１２Ｂから分岐し、余分な液体試料Ｓを一時的に貯めておくことができるタンクを設けてもよい。

[0067] また、第２経路１２Ｂは、水平に設けられてもよい。より特定的には、循環経路１Ｂ全体が水平面上に設けられてもよい。この場合、たとえば、バッファ経路１２１Ｂまたはバッファ経路１２１Ｂに代わるタンクで余分な液体試料Ｓを貯めることにより、ポンプ４１Ｂおよびバルブ４３Ｂによって第１経路１１Ｂの流量を一定に調整してもよい。

[0068] ［態様］

上述した複数の例示的な実施形態は、以下の態様の具体例であることが当業者により理解される。

[0069] （第１項）一態様に係る蛍光Ｘ線分析装置は、調整機構と、Ｘ線管と、検出器と、制御装置とを備える。第１経路は、液体試料が露出して流れる第１部分を有する。調整機構は、第１経路を流れる液体試料の流量を調節する。Ｘ線管は、第１部分において液体試料に一次Ｘ線を照射する。検出器は、一

次Ｘ線によって液体試料から発生する蛍光Ｘ線を検出する。制御装置は、検出器において検出された蛍光Ｘ線を分析する。検出器は、液体試料から発生する蛍光Ｘ線が直接入射する位置に配置される。調整機構は、第１部分における液体試料の表面の位置が一定に保たれるように、液体試料の流量を調節する。

[0070] 第１項に記載の蛍光Ｘ線分析装置によれば、液体試料の軽元素分析を簡便に、かつ、高感度で行なう蛍光Ｘ線分析装置を提供することである。

[0071] （第２項）第１項に記載の蛍光Ｘ線分析装置は、第１経路とともに液体試料の循環経路を形成する第２経路をさらに備える。

[0072] 第２項に記載の蛍光Ｘ線分析装置によれば、蛍光Ｘ線分析を行なう第１経路に液体試料を繰り返し流すことが可能である。したがって、少量の試料でも充分な強度の蛍光Ｘ線が検出できる。また、液体試料を循環させることにより、測定中に液体試料中に沈殿が生じて、分析に影響を及ぼす可能性も低減できる。

[0073] （第３項）第２項に記載の蛍光Ｘ線分析装置において、第１経路は、重力に従って液体試料が流れる位置に形成される。

[0074] 第３項に記載の蛍光Ｘ線分析装置によれば、第１経路を落下する液体試料の表面に一次Ｘ線を照射し、蛍光Ｘ線を直接検出することができる。

[0075] （第４項）第３項に記載の蛍光Ｘ線分析装置の第１部分においては、液体試料の全周囲が露出している。

[0076] 第１部分の一部をパイプ、薄膜等で覆った場合には当該パイプ、薄膜等から不純線が生じる可能性があるが、第４項に記載の蛍光Ｘ線分析装置によれば当該不純線が生じる可能性を抑制できる。

[0077] （第５項）第３または４項に記載の蛍光Ｘ線分析装置の調整機構は、第２経路から第１経路への液体試料の流出口を形成する出口機構またはポンプを含む。

[0078] 第５項に記載の蛍光Ｘ線分析装置によれば、出口機構またはポンプの状態を調整することによって、第１部分において表面の位置を焦点を含む所定の

位置に保つことができる。

[0079] （第６項）第２項に記載の蛍光Ｘ線分析装置の第１経路において、液体試料が水平方向に流れ、第１部分において、第１経路の上方が開放されている。

[0080] 第６項に記載の蛍光Ｘ線分析装置によれば、第１経路を水平に流れる液体試料の表面に一次Ｘ線を照射し、蛍光Ｘ線を直接検出することができる。

[0081] （第７項）第６項に記載の蛍光Ｘ線分析装置において、調整機構は、第２経路の出口を形成する出口機構、ポンプおよびバルブの少なくとも１つを含む。

[0082] 第７項に記載の蛍光Ｘ線分析装置によれば、出口機構、ポンプおよびバルブの少なくとも１つの状態を調整することによって、第１部分において表面の位置を焦点を含む所定の位置に保つことができる。

[0083] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0084] １Ａ，１Ｂ　循環経路、２　Ｘ線管、３　検出器、４Ａ，４Ｂ　調整機構、８Ａ　パイプ、９　制御装置、１０Ａ，１０Ｂ　測定装置、１１Ａ，１１Ｂ　第１経路、１２Ａ，１２Ｂ　第２経路、４１Ａ，４１Ｂ　ポンプ、４２Ａ，４４Ｂ　出口機構、４３Ｂ　バルブ、５０Ａ，５０Ｂ　焦点、５３Ａ，５３Ｂ　照射範囲、５４Ａ，５４Ｂ　検出領域、５６Ｂ　高さ、５８Ａ，５８Ｂ　液体試料の表面（液面）、８１Ｂ　樋状部材、９０　プロセッサ、９１　メモリ、９２　入力機器、９３　出力機器、１１０Ａ，１１０Ｂ　第１部分、１１１Ａ，１１１Ｂ　第１開口部、１１２Ａ，１１２Ｂ　第２開口部、１２１Ａ，１２１Ｂ　バッファ経路、１２２Ａ　接合部、４４１Ｂ　タンク、４４２Ｂ　戻り配管、４４３Ｂ　タンク開口部、１０００　分析装置、Ｓ　液体試料。

請求の範囲

[請求項1] 液体試料が露出して流れる第１部分を有する第１経路と、

前記第１経路を流れる前記液体試料の流量を調節するための調整機構と、

前記第１部分において前記液体試料に一次Ｘ線を照射するＸ線管と、

前記一次Ｘ線によって前記液体試料から発生する蛍光Ｘ線を検出する検出器と、

前記検出器において検出された蛍光Ｘ線を分析する制御装置とを備え、

前記検出器は、前記液体試料から発生する蛍光Ｘ線が直接入射する位置に配置され、

前記調整機構は、前記第１部分における前記液体試料の表面の位置が一定に保たれるように、前記液体試料の流量を調節する、蛍光Ｘ線分析装置。

[請求項2] 前記第１経路とともに前記液体試料の循環経路を形成する第２経路をさらに備える、請求項１に記載の蛍光Ｘ線分析装置。

[請求項3] 前記第１経路は、重力に従って前記液体試料が流れる位置に形成される、請求項２に記載の蛍光Ｘ線分析装置。

[請求項4] 前記第１部分においては、前記液体試料の全周囲が露出している、請求項３に記載の蛍光Ｘ線分析装置。

[請求項5] 前記調整機構は、前記第２経路から前記第１経路への前記液体試料の流出口を形成する出口機構またはポンプを含む、請求項３または４に記載の蛍光Ｘ線分析装置。

[請求項6] 前記第１経路において、前記液体試料が水平方向に流れ、

前記第１部分において、前記第１経路の上面が開放されている、請求項２に記載の蛍光Ｘ線分析装置。

[請求項7] 前記調整機構は、前記第２経路の出口を形成する出口機構、ポンプ

およびバルブの少なくとも１つを含む、請求項６に記載の蛍光Ｘ線分析装置。

[図1]

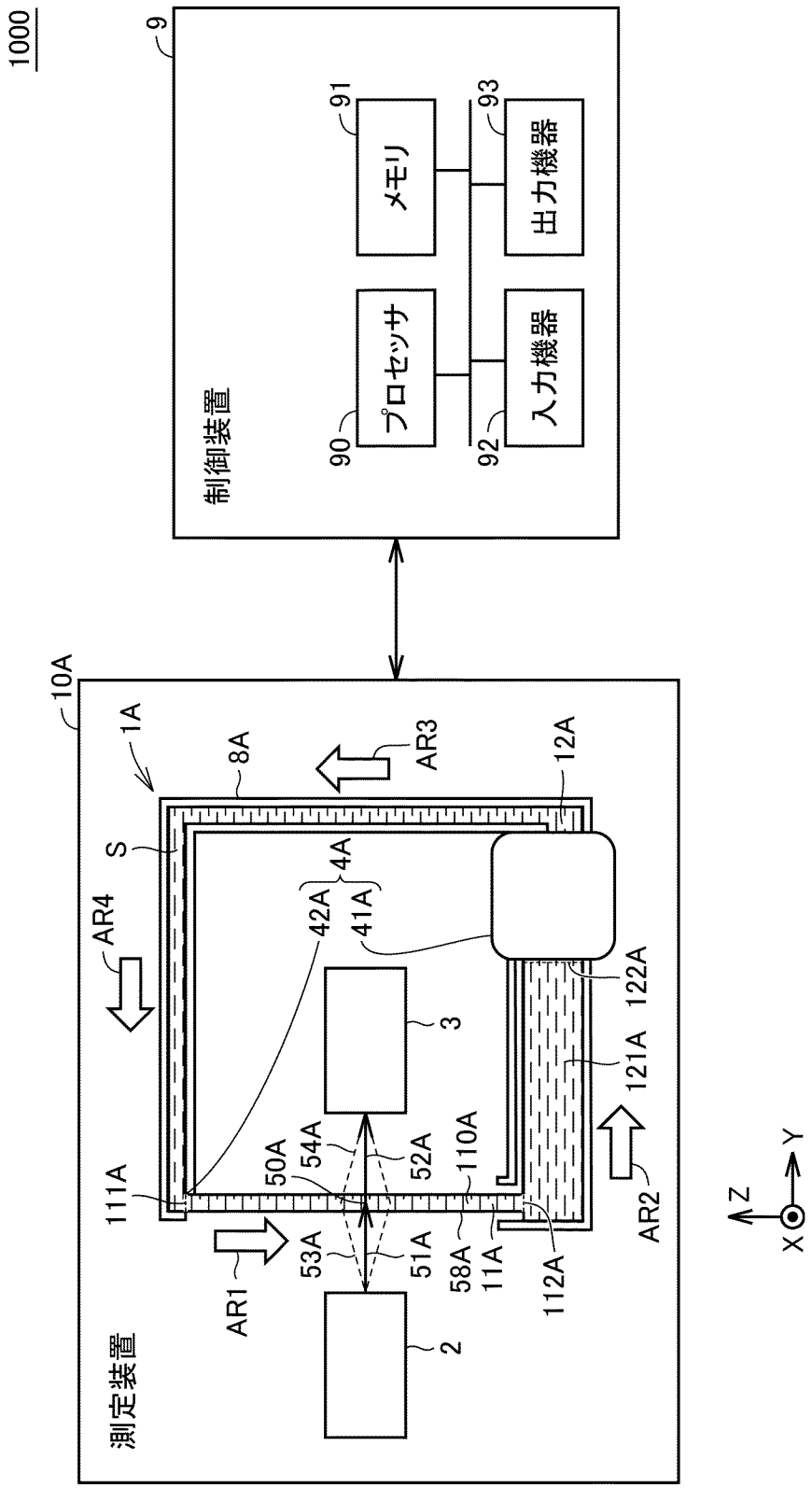
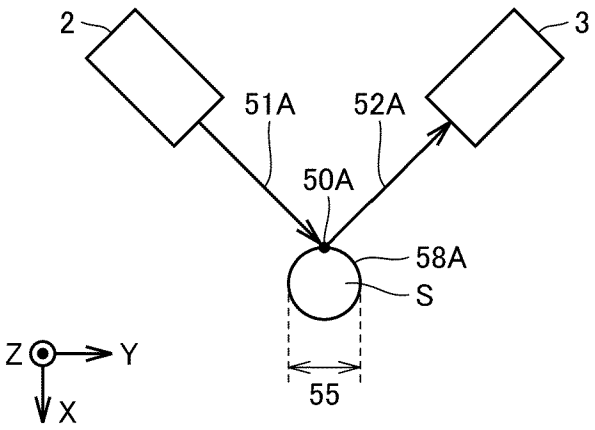

1000
9
制御装置
90
プロセッサ
91
メモリ
92
入力機器
93
出力機器
10A
測定装置
1A
8A
12A
AR3
AR4
S
4A
42A
41A
122A
121A
3
AR2
111A
50A
54A
52A
110A
53A
51A
58A
11A
112A
AR1
2
Z
Y
X

FIG.1

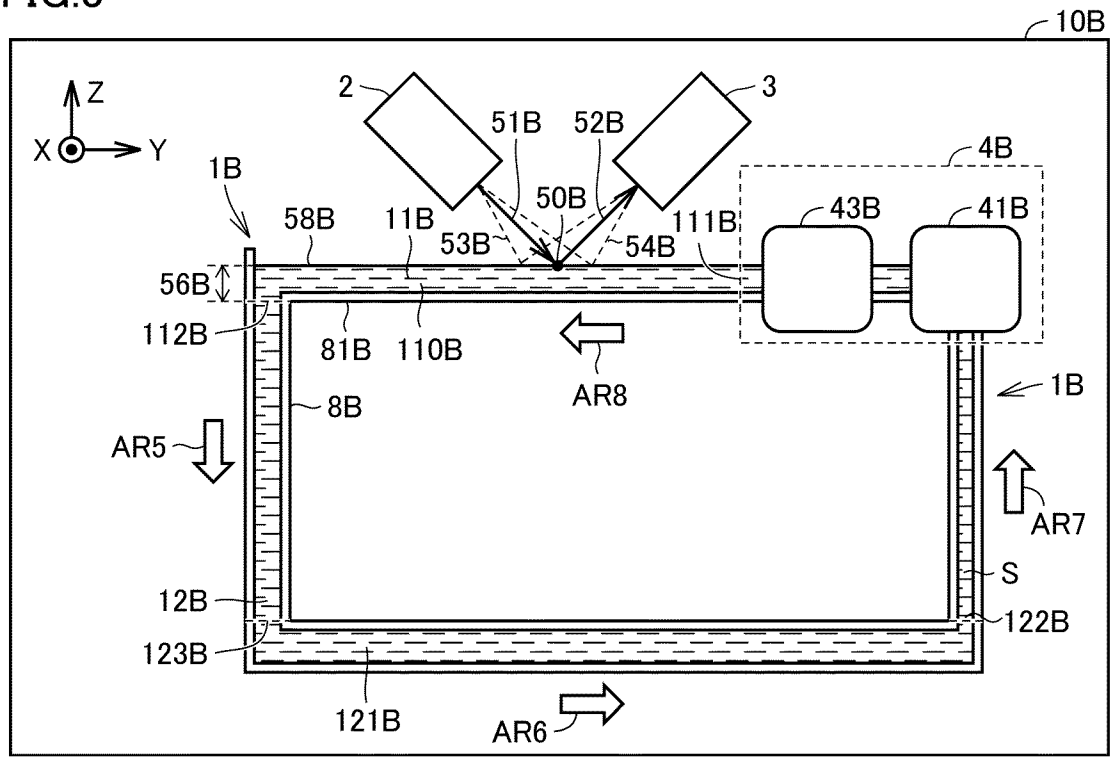
[図2]

FIG.2



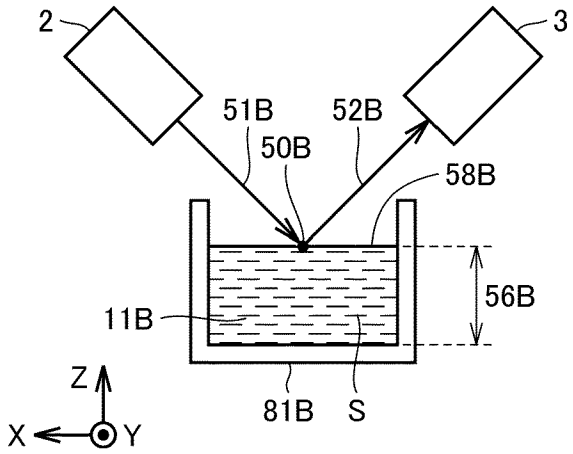
[図3]

FIG.3



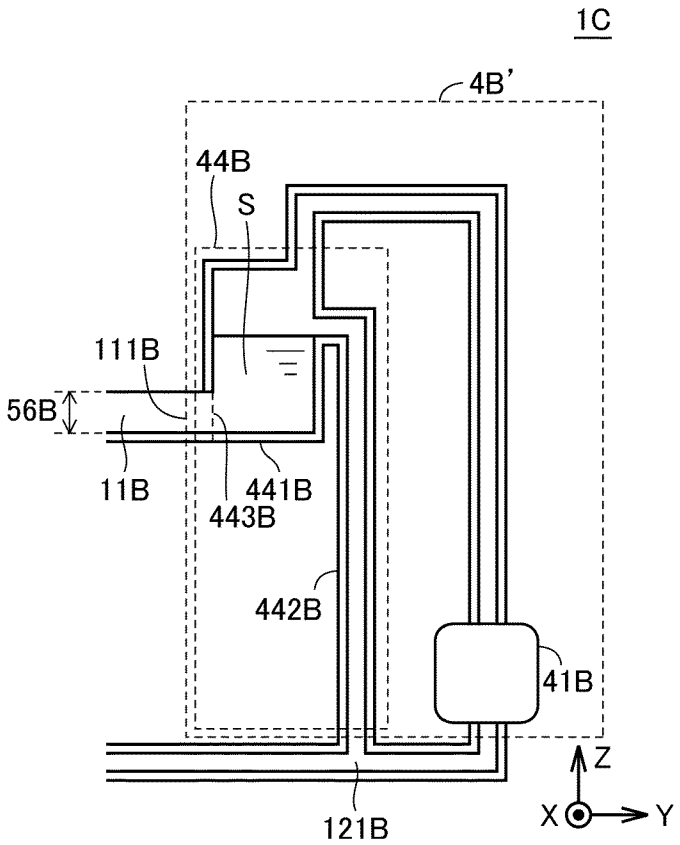
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/017901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 23/223(2006.01)i; ***G01N 23/2204***(2018.01)i
FI: G01N23/223; G01N23/2204

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)

G01N23/00-23/2276

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-36083 Y2 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 14 September 1987 (1987-09-14) specification, p. 2, right column, fig. 2	1
Y		2-7
Y	JP 2012-122890 A (OHBAYASHI CORP.) 28 June 2012 (2012-06-28) paragraphs [0016]-[0017], fig. 1	2-7
A	JP 2017-83346 A (HORIBA, LTD.) 18 May 2017 (2017-05-18) entire text, all drawings	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 June 2024	**11 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/017901

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 62-36083 Y2	14 September 1987	(Family: none)	
JP 2012-122890 A	28 June 2012	(Family: none)	
JP 2017-83346 A	18 May 2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/017901

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G01N 23/223(2006.01)i; G01N 23/2204(2018.01)i
FI: G01N23/223; G01N23/2204

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））

G01N23/00-23/2276

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
X	JP 62-36083 Y2 (住友金属工業株式会社) 14.09.1987 (1987-09-14) 明細書第２頁右欄、第２図	1
Y		2-7
Y	JP 2012-122890 A (株式会社大林組) 28.06.2012 (2012-06-28) [0016]-[0017],[図1]	2-7
A	JP 2017-83346 A (株式会社堀場製作所) 18.05.2017 (2017-05-18) 全文全図	1-7

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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
"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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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
"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）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"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
"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
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
04.06.2024	11.06.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
井上　徹 2W 3607
電話番号 03-3581-1101 内線 3258

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/017901

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 62-36083 Y2	14.09.1987	（ファミリーなし）	
JP 2012-122890 A	28.06.2012	（ファミリーなし）	
JP 2017-83346 A	18.05.2017	（ファミリーなし）	