(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-513478
(P2005-513478A)
(43)公表日　平成17年5月12日(2005.5.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
G01N 23/223	G01N 23/223	2G001

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 17 頁）

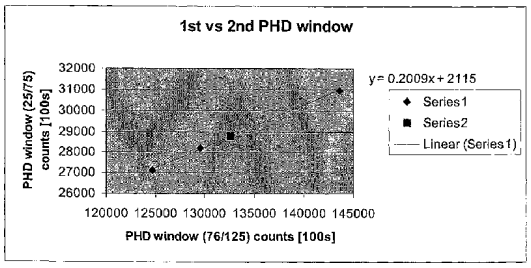
(21)出願番号	特願2003-555195 (P2003-555195)
(86)(22)出願日	平成14年11月14日 (2002.11.14)
(85)翻訳文提出日	平成16年6月15日 (2004.6.15)
(86)国際出願番号	PCT/IB2002/004817
(87)国際公開番号	WO2003/054531
(87)国際公開日	平成15年7月3日 (2003.7.3)
(31)優先権主張番号	01205042.3
(32)優先日	平成13年12月20日 (2001.12.20)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　590000248
コーニンクレッカ　フィリップス　エレクトロニクス　エヌ　ヴィ
Ｋｏｎｉｎｋｌｉｊｋｅ　Ｐｈｉｌｉｐｓ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ　Ｎ．Ｖ．
オランダ国　５６２１　ベーアー　アインドーフェン　フルーネヴァウツウェッハ　１
Ｇｒｏｅｎｅｗｏｕｄｓｅｗｅｇ　１，５６２１　ＢＡ　Ｅｉｎｄｈｏｖｅｎ，Ｔｈｅ　Ｎｅｔｈｅｒｌａｎｄｓ
(74)代理人　100072051
弁理士　杉村　興作
(74)代理人　100100125
弁理士　高見　和明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｘ線スペクトルの放射線量子の背景補正された計数を決定する方法、及び放射線解析装置並びにコンピュータプログラム

(57)【要約】
本発明は、対象サンプルに関するX線エネルギースペクトルの放射線量子の背景補正された計数を決定するための方法に関する。この目的のため、２つ以上の異なる測定窓をスペクトルに規定する。これらの窓では、放射線量子の計数が測定され、第１及び第２の測定窓から構成される組が選択される。第１の測定窓の背景信号は、前記測定窓の組の間で規定された関係を使用している間に、前記第２の測定窓の放射線量子の計数に基づき計算される。この背景信号は、前記第１の測定窓の放射線量子の計数からさし引かれ、その結果、第１の測定窓の放射線量子の背景補正された計数が生じる。この方法のステップを実行するための手段が設けられた分光計とこの方法のステップを実行するためのコンピュータプログラムも提供する。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
対象サンプルに関するX線エネルギースペクトルの放射線量子の背景補正された計数を決定する方法であって、
ａ）前記スペクトルにおいて２以上の異なる測定窓を規定するステップと、
ｂ）前記測定窓の放射線量子の計数を測定するステップと、
ｃ）第１及び第２の測定窓から構成される組を選択するステップと、
ｄ）前記測定窓の組の間で規定される関係を使用する間に、
前記第２の測定窓の放射線量子の計数に基づき、前記第１の測定窓のための背景信号を計算するステップと、
ｅ）前記第１の測定窓の放射線量子の計数から前記背景信号を引き、前記第１の測定窓の放射線量子の背景補正された計数を生成するステップと、
を含むことを特徴とする方法。
【請求項２】
請求項１に記載の方法において、
前記関係は、以下のステップ、
i)前記対象サンプルに関連する一連のブランクサンプルのＸ線エネルギースペクトルを記録するステップと、
ii)それぞれのX線エネルギースペクトルに対して前記ステップａ）、ｂ）、及びｃ）を実行し、ブランクサンプル1つずつ、それぞれの選択された測定窓の組のための対応点(x, y)のセットを生成するステップと、
iii)前記対応点をつうじて前記測定窓の組の間の関係を規定するような関数を適合させるステップと、
によって規定される、
ことを特徴とする方法。
【請求項３】
請求項２に記載の方法において、
前記ステップｄ）は、
前記第２の測定窓の放射線量子の計数が変数として与えられる場合は、前記第１の測定窓の前記背景信号を前記関数の結果として計算するステップを含む、
ことを特徴とする方法。
【請求項４】
請求項１に記載の方法において、
前記関係は、以下のステップ：
i)前記対象サンプルに関連する少なくとも１つのブランクサンプルのX線エネルギースペクトルを記録するステップと、
ii))それぞれのX線エネルギースペクトルに対して前記ステップａ）、ｂ）、及びｃ）を実行し、測定窓のそれぞれの選択された組のための対応点(x,y)のセットを生成するステップと、
iii)前記第１及び第２の測定窓の強度の計数の間の前記関係を規定するような、前記第１及び第２の測定窓の強度の計数の比率を計算するステップと、
によって規定される、
ことを特徴とする方法。
【請求項５】
請求項４に記載の方法において、
前記ステップｄ）は、前記比率に前記第２の測定窓の放射線量子の計数を乗じて前記第１の測定窓の前記背景信号を計算するステップを含む、
ことを特徴とする方法。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項に記載の方法において、

前記第１の測定窓は、前記対象サンプルの対象エネルギーを本質的に中心とする、
ことを特徴とする方法。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載の方法において、
前記第２の測定窓は、前記対象サンプルの複数の対象エネルギーを本質的に中心とする
、
ことを特徴とする方法。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか１項に記載の方法において、
組に含まれる前記第１の測定窓及び第２の測定窓は、前記スペクトルのなかに隣接して置かれる、
ことを特徴とする方法。
【請求項９】
請求項１～８のいずれか１つまたは複数に記載の方法のステップを実行するための手段が設けられている放射線解析装置。
【請求項１０】
請求項１～８のいずれか１つまたは複数に記載の方法のステップを実行するためのコンピュータプログラム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、対象サンプルに関するX線エネルギースペクトルの放射線量子の背景補正された計数を決定する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
今日、様々な非破壊技術を使用して、それが固体、粉体、或いは液体であっても、物質（のサンプル）が解析されている。波長分散型X線蛍光分光分析（WD-XRF）は、X線分光分析技術の一例であり、この技術では、対象サンプルは、サンプルに蛍光を出させるX線を照射され、サンプル物質の組成に関する情報を生ずるパルス高分散（PHD: Pulse Height Distribution）を結果として生じる。このPHDスペクトルは、検出器電子機器によって記録され、この機器は、ブラッグの法則（Bragg’s law）に従って、結晶角度(crystal angle)θの２倍、角度２θに正確に置かれた検出器にサンプルのX線蛍光を反射する分光結晶（analyzing crystal）の結晶角度Θでサンプルによって出射される放射線量子（radiation quanta）をカウントする。当該分野では知られていることであるが、サンプルに関して信頼性のある情報を得るためには、対応する計数（カウント数）は、存在している背景信号（background signal）によって補正されるべきである。
【０００３】
実際には、この背景補正は、「背景左右法(background-left-right method)」として知られるものによって実行される。このために、対象サンプルのために２θで対象のピークの左側と右側との計数が測定される。これらの測定に基づき、このピークにおける背景を計算することができる。この背景信号は、２θの測定位置で使用され、その結果、背景補正された計数が決定される。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
この既知の方法は、幾つかの欠点を持っている。第１には、対象サンプルに対して、通常通りのピーク位置の計数、それに加えて、２つの背景位置の計数、を別々に測定してやる必要があり、これは時間がかかり過ぎる。さらに、強度を測定しようとしている２θスペクトルの左と右の位置の選択は、かなり恣意的なもので、計算された背景信号に誤りをもたらし得るものであり、従って、結果として生じた背景補正された計数(background-co

rrected count)にも誤りをもたらし得る。

【０００５】

本発明の目的は、２θ位置での一回のみの測定で存在するピーク信号と背景信号を正確かつ速く決定するような、冒頭で説明した種類の方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

この目的のため、本発明による方法は、以下のステップ：

ａ）スペクトルに２つまたはそれ以上の異なる測定窓(measurement window)を規定するステップと、

ｂ）前記測定窓における放射線量子の計数を測定するステップと、

ｃ）第１及び第２の測定窓から構成される１つの組を選択するステップと、

ｄ）前記測定窓の組の間で規定される関係を使用している間に、前記第２の測定窓の放射線量子の計数に基づき、第１の測定窓のための背景信号を計算するステップと、

ｅ）前記第１の測定窓における放射線量子の計数から前記背景信号を引き、前記第１の測定窓における放射線量子の背景補正された計数を生じさせるステップと、

を含むことで特徴付けられる。

【０００７】

本発明による方法は、存在している背景信号に関する情報を生成するような関係であって、上述したような種類のX線エネルギースペクトル（PHD）における１組の測定窓の間にある関係の洞察に基づくものである。本発明の方法によれば、PHDそれ自体に存在する情報を使用して背景信号が計算される。本発明の方法を使用することは、余分な離れた背景位置で測定させることになり、従って、現状の技術に比べて計測時間を効果的に短くする。

【０００８】

本方法の第１の好適な実施態様によれば、前記関係は、下記のステップ：

i)対象サンプルに関連付けられた一連のブランクサンプル(blank sample)のためのX線エネルギースペクトルを記録するステップと、

ii)それぞれのX線スペクトルのために前記ステップａ），ｂ），ｃ）を実行し、ブランクサンプル１つにつき、それぞれ選択された測定窓の組のための対応点（ｘ、ｙ）を生成するステップと、

iii）前記対応点をつうじて前記測定窓の組の間で前記関係を規定するような関数に適合させるステップと、

によって規定される。

この第１の実施態様によれば、前記測定窓の組の間の関係は、数学的に決定される。

【０００９】

第２の実施態様によれば、第２の測定窓の放射線量子の計数が変数で与えられた場合、第１の測定窓の背景信号は、前記関数から生成されるもの（結果）として正確に計算することができる。

【００１０】

信頼性のある結果を得るためには、第１及び第２の測定窓のそれぞれの対応点は、適切に選択されるべきである。以下の３つの実施態様は、一般的なガイドラインを意図したものであり、多くに場合においていこれらの例は実用上便利であろう。第１の実施例では、第１の測定窓は、対象サンプルの対象のエネルギーを本質的に中心とする。第２の実施例では、第２の測定惑は、対象サンプルの複数の対象エネルギーを本質的に中心とする。第３の実施例では、１つの組に含まれる第１及び第２の測定窓は、スペクトルのなかに隣接して置かれる。

【００１１】

本発明は、本発明による方法のステップを実行する手段を設けた放射線解析装置にも関する。

本発明は、本発明による方法のステップを実行するためのコンピュータプログラムにも

関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

以降、諸図面を参照しつつ、本発明をさらに説明する。

図１は、本発明による方法を実行するための手段を設けた放射線解析装置、即ち分光計の実施態様を示す。実際には、図１に示すような放射線解析装置は、特にX線解析装置である。

【００１３】

図１に示すX線解析装置は、X線源１、サンプルホルダー２、コリメータ３、４、分光結晶５（analyzing crystal）、およびX線検出器を具える。多くのタイプのX線検出器が使用に適しており、例えば、ガスイオン化検出器、シンチレーション（scintillation）検出器、固体（solid-state）検出器、などである。

【００１４】

X線ビーム７は、サンプル８に入射し、サンプルにX線蛍光を出射させる。蛍光X線ビーム９は、コリメータ３を介して分光結晶５の表面１０に入射し、この後、反射のブラッグの法則(Bragg’s Law)に従ってそこ（表面１０）から反射したさらなるX線ビーム１１は、コリメータ４を介してX線検出器６に到達する。

【００１５】

駆動モータ１２及びトランスミッション１３は、この図の平面に垂直な軸のまわりを任意の角度Θで分光結晶を回転させる。X線検出器に入射したX線ビームのエネルギーは、この回転によって狭い範囲のなかで選択される。

【００１６】

トラスミッションギア１４を介して機能するモータ１２は、前記結晶の回転にマッチするように検出器を回転させる。即ち、同様に図面の平面に直角の軸のまわりを回転させる。この回転によって、円１５の弧に沿って移動する。検出器角度と結晶角度の設定は、連結されている（θ／２θ）。

【００１７】

検出器によって生成されたアナログ検出器信号は、利得制御回路１６によって制御される。その後、この検出器信号は、A/Dコンバータ１７によって１次デジタル信号振幅に変換される。検出器によって生成された検出器信号の信号振幅は、検出器に入射するX線光子のエネルギーに対応する。従って、検出器によって生成された信号の振幅の発生の分散は、検出器に入射するX線光子のエネルギー分散に相当するものである。この信号の振幅の発生分散は、本明細書では、以降、「パルス高分散（PHD）」と呼ぶこととし、これは、例えば、ヒストグラムの形式でモータ３１の陰極線管に表示される。放射線検出器６によって生成されるアナログ検出器信号は、検出器読取回路手段１８によって処理されるが、このことは以下に詳細に述べる。

【００１８】

検出器読取回路の高速操作を達成するために、A/Dコンバータ１７はフラッシュADCとする。マルチチャネル解析器の一部を構成する、マルチチャネルメモリ１９の形式の記憶装置回路は、検出器によって生成された検出器信号をパルス高分散に変換するために設ける。マルチチャネルメモリのチャネル番号は、検出器によって生成された検出器信号振幅（detector signal amplitude）の信号振幅のための値の狭い範囲に対応し、この狭い範囲の幅は、マルチチャンネルメモリのチャンネルの数と、X線解析を実施することに対応するX線エネルギーの範囲の所定の幅との比率によって決定されるものである。１つの１次デジタル信号をマルチチャネルメモリに与えることによって、マルチチャネルメモリのうちの対応するチャネルに格納されている値が１単位ずつ増加するということをもたらし、この対応するチャネルは、検出器のX線量子（quant）のエネルギーによって生成された検出器信号振幅に対応するものである。A/Dコンバータに一連の検出器信号を与えることによって、マルチチャネルメモリの計数（カウント数）を分散させる。同様に、マルチチャネルメモリのチャネル番号は、X線検出器によって検出されたX線光子のエネルギーの値の

狭い範囲に対応する。

【００１９】

本発明によれば、少なくとも２つの測定窓が規定され、これらは、マルチチャネルメモリ１９に格納されている対応するチャネルデータ（数）を伴う使用可能なチャネルの一部を含む。図１の実施態様では、２つの測定窓W1,W2が図示されているが、W1は、サンプルの対象エネルギー（１つまたは複数）に対応するチャネルを含む測定窓である。これは、当該分野で普通に使用されている窓即ちウィンドウ(window)である。測定窓W2は、本発明による方法で使用される追加の窓である。測定窓W2はW1とは異なるべきであるが、具体的な用途に依存して自由に選択することができる。様々な基準をW2の選択のために設定することができるが、これらのうちの幾つかを後で説明する。窓における計数（カウント数）は、対応するMCMチャネルにおける計数の合計すなわち総数によって決定される。

【００２０】

実際の解析の前に実行されるキャリブレーション（校正）ステップでは、第１の測定窓と第２の測定窓との間に存在する関係を解析のもとサンプルに対して決定してやらなければならない。この目的のため、メモリ２０では、一連のブランクサンプルにおける窓W1とW2との計数が、キャリブレーションデータ点（ｘ、ｙ）として格納され、ここでｘはPHD窓W2に相当し、ｙはPHD窓Ｗ１に相当する。

【００２１】

次に、W2とW1との間の関係を表すキャリブレーション点（校正点）をつうじて関数を適合させる。この関数（検量線）をメモリ２１に格納する。図１では、左側へのデータの流れは前述のキャリブレーションステップに相当するものであり、これは後で詳細に説明する。

【００２２】

図１では、右側へのデータの流れは、解析ステップに相当する。本発明による演算手段２２では、解析を受けているサンプル（未知のサンプル）のための追加の窓W2において決定された計数の合計は、メモリ２１に存在する関数の変数として与えられる。この操作の結果として生じるものは、測定窓W1に存在する背景信号である。

【００２３】

減算手段２３では、この背景信号を測定窓W1における総計数（カウント数）から引いてやると、解析の対象のサンプルための測定窓W1における背景補正された計数が生成される。

【００２４】

別個の装置として図示した、メモリ手段２０、キャリブレーション手段２１、乗算手段２２、減算手段２３によって実施される関数は、この目的のためにプログラムされたコンピュータ手段によって実行されることに注意されたい。

まず、本発明を以下の２つの実施例に基づき説明する。

【００２５】

実施例１

この実施例では、マトリックス(matrix)はCuとCu/Zn(真鍮)である。我々は、検体の銀のための背景を解析した（２θ＝１６度）。分光計の設定は、６０ｋＶ／６６ｍＡである。３００μｍの真鍮フィルターを使用した。ブランクのための測定時間は１０００ｓである。

ブランクはCuベースの合金である。３つのサンプルは、合金の３つの異なるサブグループ：

サンプルCKD 299 ：真鍮
サンプル CKD 307：アルミニウム－青銅
サンプル CKD 311：スズ－青銅

から取得されたサンプルである。

【００２６】

関連するPHDスペクトルを図２Aに示す。以下の例では、ｘ／ｙ図が、測定点の組(x/y)=

(N(W2);N(W1))を形成することによって形成される。ここでNはW1、W2のそれぞれのエネルギーに関連するデータ値（この場合では強度値、すなわち合計の計数）をさす。上述のこれら３つのサンプルのための図を図２Ｂに示す。

【００２７】

一連の値シリーズ１は、３つのサンプルのｘ／ｙ点を含み、ここでは線形回帰によって適合されており、第１対第２の窓の強度（計数／計数率（counts/counts rates））の関連性を使用することによって、背景キャリブレーション線を生ずる。結果として生じた関数は

Y=0.20092708*x+2115 (1)

である。

【００２８】

式（１）に変数ｘとしてN(W2)を与えると、関連するサンプルのための窓W1における背景信号B(W1)がｙ値として生じ、この例では窓W1におけるN(W1)のための数値が単に計算される。計算値と測定値との違いは、以下のようになる。

【００２９】

【表１】

	N(W1)	N(W2)	B(W1) =>N(W1) 計算値	*デルタ [計数]	**相対デルタ [%]	デルタ ***BEC [ppm Ag]
CKD 299	27116	124660	27163	+47	~0.17	+0.5
CKD 307	309659	14636	30975	+16	~0.05	+0.15
CKD 311	28205	129537	28142	-63	~0.22	-0.6

表１：線形適応による背景決定

【００３０】

表１で*デルタ＝N(W1計算値)－N(W1測定値)である。

**相対デルタ＝[N(W1計算値]-N(W1測定値)]/N[W1測定値)である。

***BEC＝背景相当濃度(Background equivalent concentration)であり、約１０５カウント／ppm Agになる解析（３つのサンプルすべてにおいてほぼ同じである）の間に当該サンプルの各地点で決定されたAgの感度を用いたものであり、

BEC[ppm Ag]¯デルタ[計数]/105[計数/ppm Ag]

である。

【００３１】

BEC[ppm]で示された相違の算術平均はこの例では以下のようになる

デルタBEC（適合ブランク）=(0.5+0.15+0.6)ppm/3=1.25/3ppm=0.42ppm (2)

もちろん、１つのブランクのみでもキャリブレーション（校正）をすることも可能である。この適合は、ゼロを通る線まで数学的に通分される(mathematically reduces)。しかしながら、適応可能な範囲も減少することなる。

【００３２】

実施例２

以下のサンプルは、背景キャリブレーション手順をさらにもっと拡張しなければならないような、強く変化するマトリクス（平均原子量、あるいは平均質量吸収に関して）に適用したものである。

【００３３】
簡単にするため、我々は３つのマトリクス系H3BO3+WO3(WO3が０～７５％、残りはH3BO3)を使う。平均質量吸収係数μは、それに応じてほぼ１から５５cm2/gに変化するが、これは非常に大きな範囲である。７５％を超えるサンプルの作製は不可能である。ロジウムチューブ設定は、４kWフィリップスMagixプロWD-XRF分光計において６０／６６kV/mAである。

【００３４】
１次ビームフィルターは使用しない。結晶はLiF(200)である。
示した例は、２θ＝２２度での解析のために取られたものである。一般的に、スペクトルの背景形状は、Rh-Compton波長領域では強く曲がっているものである。ここで角度は、相対的に曲がっている背景形状（underground shape）での位置で人為的に選択される。２２度は、約１６keVに相当し、これはZrKαとNbKαエネルギーの間にある。以下の表に示した９つのブランクを使用した（すべて２２度での元素ピーク(element peak)以外）。これらブランクについて、それぞれ５００ｓ測定した。

【表２】

サンプル	H3	W5	W10	W15	W20	W25	W50	W70	W75
%WO3	0	5	10	15	20	25	50	70	75

【００３５】
一般性の制限をせずに、我々は、実用上の理由から以下のサンプルのための計数に代えて、対応計数率（corresponding count rates、即ち計数を測定回数で割ったもの）を使用する。

【００３６】
図３Ａは、測定点の組(X,Y)=(N(W2);N(W1))を形成することによって形成されたｘ／ｙ図であり、ここでNは、ブランクのサンプルのために窓W2と窓W1のエネルギーにそれぞれ関連するデータ値である（この例では強度の値）。第１のPHD窓（２５／７５）の計数率がｙ軸にプロットされており、第２のPHD窓（７６／１２５）の計数率がｘ軸にプロットされている。

【００３７】
計算された多項式（ここで次数は５）は図のなかに表示してある。図の下部には第２の窓（７６／１２５）の計数率、そこの下には第１の窓の計数率が与えられている。左から右への測定点は、その順序で７５％から０％のWO3を含む。

【００３８】
これは、人工サンプル（synthetical sample）のセットである。この場合には、存在する元素を伴うような本当の実用サンプルを持っていない。従って、幾つかのブランクサンプル自体を未知のものとして使用するものとする。
このような選択された未知のものの背景を決定するために、２つの例を挙げる。

【００３９】
実施例２Ａ：未知のものとしてサンプルH3
ブランクセットからH3を除外し、残りのサンプルで多項式を再計算した。H3は、その他のサンプルのセットはるか外側に位置し、この例では外挿(extrapolation)をしなければならないことを意味する。

【００４０】
この多項式はその他の８つのブランクで計算され、右に外挿される。H3（５．８０６ｋｃｐｓ）の第２のPHD窓の測定した計数率は、多項式に入れられ、28.888kcpsという第１の窓（25/75）の背景の計算値を与える。当該サンプルの29.024kcpsという測定値と比べると、相対偏差は－０．００４９であり、これは４．９プロミル(pro mille)（すべての値は丸めてある）である。

【００４１】
実施例２Ｂ：未知のものとしてのサンプルW03＿５
ブランクのセットからサンプルW03_5（W03が５％）を除外し、これを未知のものとして使用した。図３Dに示した残りのサンプルのセット（その他の８つのサンプル）で多項式を計算した。
【００４２】
サンプルW03_5のために新たに計算された値は、８．７６９５kcpsになる。８．７４０２kcpsという測定値と比べると、相対偏差は０．００３３＝３．３プロミル（pro mille）となる。
【００４３】
本発明は、選択された測定窓（W1）に存在する背景信号に関する情報は当該窓の外のデータにのなかに存在するということを教示している。この酔うな背景信号を得るためには、第２の測定窓（W2）を選択してやらなければならない。当業者の誰であっても実施し得ることであるた測定窓W2を適切に選択したときには、窓W1と窓W2との間にある背景情報を与える関係を確立することができる。
【００４４】
上述した操作は、以下の一般アルゴリズムによって公式化することができる。

$$B(W_1\text{未知サンプル})=F_{\{N(W2:W1)\text{ブランクのセット}\}}(N(W_2\text{未知サンプル})) \quad (4)$$

ここで、B(Wi,サンプルj)は、サンプルｊのための窓Wiにおける背景信号を意味し、
N(Wi,サンプルj)は、サンプルｊのための窓Wiにおける測定された計数を意味し、
$F_{\{W2:W1\text{ブランクのセット}\}}$ はブランクのセットの{N(W2);N(W1)}のx/yデータ点のための適合させた関数(fit-function)を意味する。
【００４５】
窓W1におけるサンプルjのための全部の計数（率）を見つけるためには、以下の操作をしてやる必要がある。

$$N_{\text{背景補正された}}(W_1\text{未知サンプル})=N(W_1\text{未知サンプル})-B(\text{W1未知サンプル}) \quad (5)$$

【００４６】
一般的にいえば、本発明によれば、関係が、前に規定したようなタイプのエネルギースペクトルの測定窓の組の間に存在する。多数の実践的なケースでは、第２の窓は、散乱背景（Scatter background）に加えて、マトリックスの元素(element)のおかげで追加の蛍光ピークを含むこともできる。これらのケースでは、キャリブレーションをオーバーラップする追加のエネルギーラインによって、或いは、単純にこのような余計な干渉のないその他の適切な窓を選ぶことによって、これらのピークをはじめに逆畳み込み（デコンボリューション:deconvolution）することも多くの場合可能である。
【００４７】
解析の正確さは、σ、計数の統計的誤りに依存する。本発明による方法の場合は、背景位置（当該分野の技術水準によれば）における背景の測定がもはや必要ではないということに応じて測定時間を増すことができるため、背景のσは減じられる。背景信号を差し引くことによって影響される誤差項が、長い測定時間（たとえば００ｓの代わりに１０００ｓ）でブランクを測定することによって減少させることができるため、誤りσをさらに減じることができる。従って、解析対象のサンプルの実際の測定の前に一回だけ実施しなければならないような、キャリブレーションステップでのこのような長い測定時間は、
解析を終えるために必要な未知サンプルの測定時間に影響を与えない。その結果、トータルのLLD（検知の下限：Low Limits of Detection）の利得は、約２までの係数とすることができる。このLLD値はサンプルごとの決定のためのものである。
【００４８】
キャリブレーション
キャリブレーションの間、実際の解析のために使用されることとなる、例えばW1とW2などのような同じ窓の組で測定が実施される。一連のブランクサンプルを使用して校正点（

ｘ、ｙ）のセットを生じさせる。ここでは、ｘ値は、W2で測定された強度値などのようなデータを表し、ｙ値は、W1で測定された強度値などのようなデータを表す。次に、関数は、W2とW1との間の関係を表すキャリブレーション点（校正点）をつうじて適合される。多くの適切な適合技術が当業者に知られている。キャリブレーションステップは、本発明のすべての具体的な適用のため、および、対象の分光結晶のすべての角度Θのために実行しておく必要がある。

【００４９】

基準

ブランクサンプルの選択

ブランクサンプルには検体(analyte)を入れないことが好適である。結果として、ブランクサンプルの組成は解析をしようとしているサンプルの組成と異なることが認識される。

この相違は、とりわけ、異なる測定データ（通常は強度値(intensity values)）を生じさせ得るような、異なる実効吸収係数(effective absorption coefficient)μ或いは異なる平均原子量に起因し得るものである。当該技術分野では、この異なる組成は、異なる「マトリクス(matrix)」と称する。

【００５０】

マトリクスは、具体的な用途で解析すべきサンプル対して変えることもできる。特定の用途に対するサンプルのマトリクスは小さな変更のみしか示していないときは、W1とW2との間の関係は、線形関数によって非常にうまく説明できることがわかった。マトリクスの変更が大きくなったときは、関数はより複雑になる。

【００５１】

一般的にいえば、具体的な用途において予期されるマトリクスの変化の範囲をカバーするために、変化するマトリクスと共に十分な数のブランクサンプルをキャリブレーションのために使わなければならない。

【００５２】

W2の選択

組におけるその他の窓を補正するのに使用される、組に含まれる追加の窓は（一般にW2と称する）、当業者によって適切に選択すべきである。望ましくは、W2は、W1におけるデータに影響を与える現象から多分もたらされるようなデータに関連するようなエネルギーを含むべきものとする。幾つかのサンプルは、より高次の反射(higher-order reflections)を生ずる、検体に関連する１つまたは複数の多重エネルギー(multiples of energy)を含む追加の測定窓W2,W3,・・・である。追加の窓W3などは、「検出器エスケイプ(detector escape)」に関連するエネルギーを含み得る。

【００５３】

W2,W3,・・・の選択は、本発明の意図する用途即ち応用例に強く依存するものであることは明らかであるが、(76/135)としてのW2の選択は広い範囲の用途をカバーすることがわかった。

【００５４】

本方法のステップの詳細な上述した説明に基づき、当業者は既知のプログラミング技術を使用することによって本方法のステップを実行するコンピュータプログラムを作り出すことができるであろう。

【００５５】

応用分野

本発明は、説明した或いは図示した実施例に限定されるものではない。本発明をシーケンシャルXRF機器の文脈で説明してきたが、その用途は確かにそのとおりであるがこれに限定されるものではない。例えば、本発明による方法は、追加の背景チャネルを陳腐化させるような効果をもたらす、XRF機器（より具体的には同時WD-XRF、シーケンシャルWD-XEF、トータル反射XRF（TXRF）、及び／または、エネルギー分散XRF(ED-XRF機器)）と共によく使用される。説明したMCA電子機器は、スケーラー（単一窓）電子機器として同様に

使うことができる。後者の場合には、測定窓は順番で計測しなければならない。さらに、本方法の用途はXRF用途のみに限定されず、X線回折（XRD）用途などのような同様のX線解析技術にも適用することができる。

【００５６】

本発明による方法は、対象の関連エネルギーを持つ幾つの数の検体（当該分野では主要元素或いは主要として知られる）が存在し得るような、分析サンプルに適することは当業者には明らかである。本明細書で説明したサンプルは説明のみを目的としたものであり、１つの検体のサンプルに言及したものである。

【００５７】

本発明は、一般に、前述した説明及び図面に鑑みて付属の請求の範囲内にある何らかの実施態様にまで及ぶものである。

【図面の簡単な説明】

【００５８】

【図１】本発明による放射線解析装置の実施態様を示す図である。

【図２Ａ】多元(diverse)Cuベース合金の３つのサンプルに関するPHDスペクトルを示す図である。

【図２Ｂ】図２Ａのサンプルのための測定窓の組の間の関係を示す図である。

【図３Ａ】多元H3BO3ベース及びWO3合金の９つのサンプルに関するPHDスペクトルを示す図である。

【図３Ｂ】図３Ａのサンプルのための測定窓の組の間の関係を示す図である。

【図３Ｃ】図３Ａのサンプルのなかかから選択された第１の減少させたセットのための測定窓の組の間の関係を示す図である。

【図３Ｄ】図３Ａのサンプルのなかかから選択された第２の減少させたセットのための測定窓の組の間の関係を示す図である。

【図１】

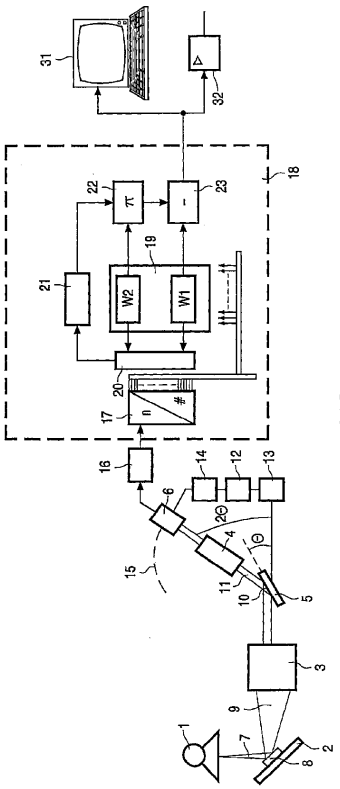


FIG. 1

【図２Ａ】

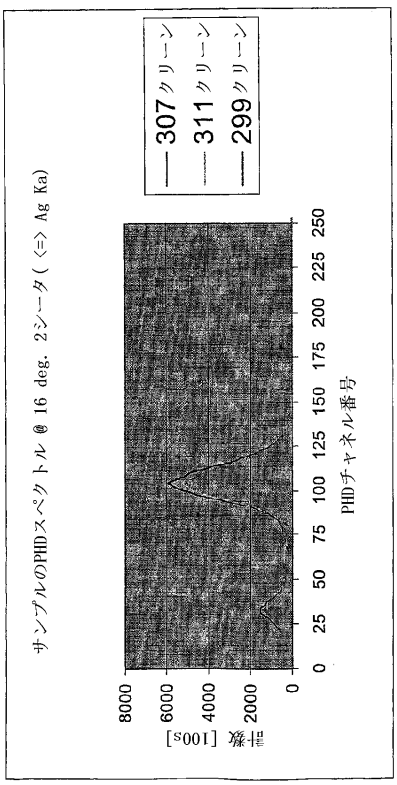


FIG.2A

【図２Ｂ】

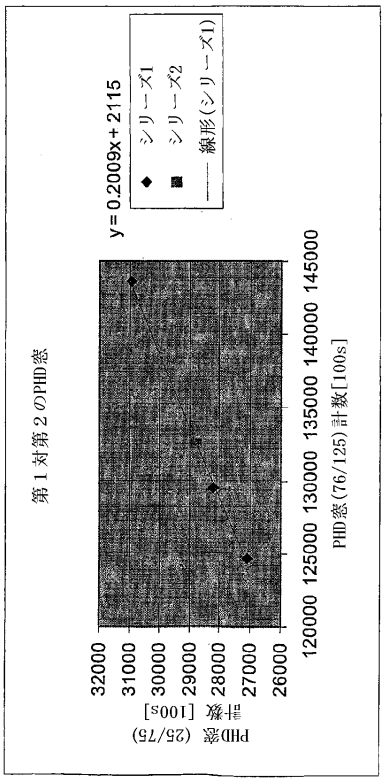


FIG.2B

【図３Ａ】

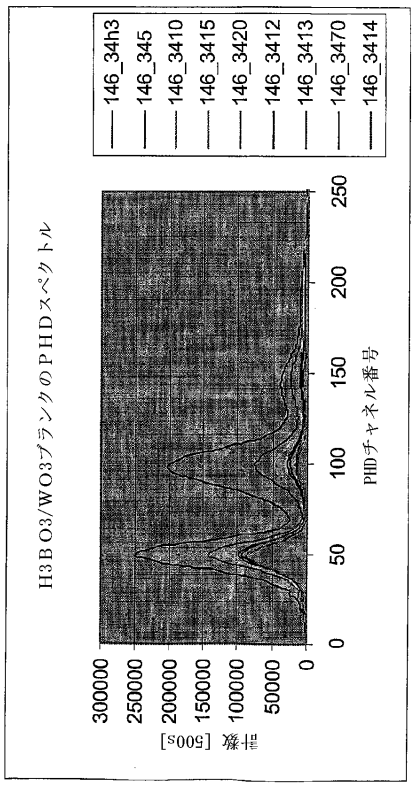


FIG.3A

【図３Ｂ】

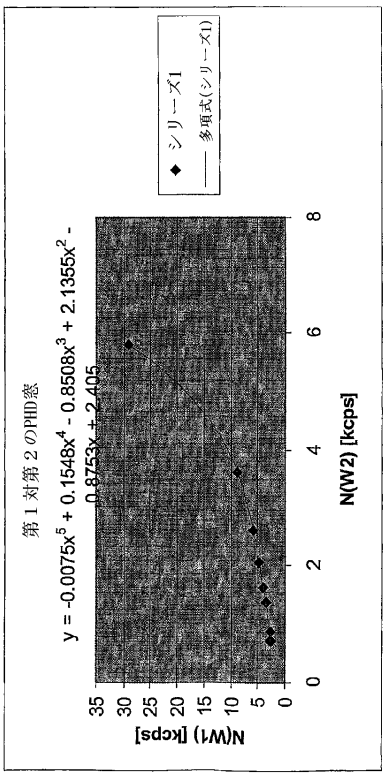


FIG.3B

【図３Ｃ】

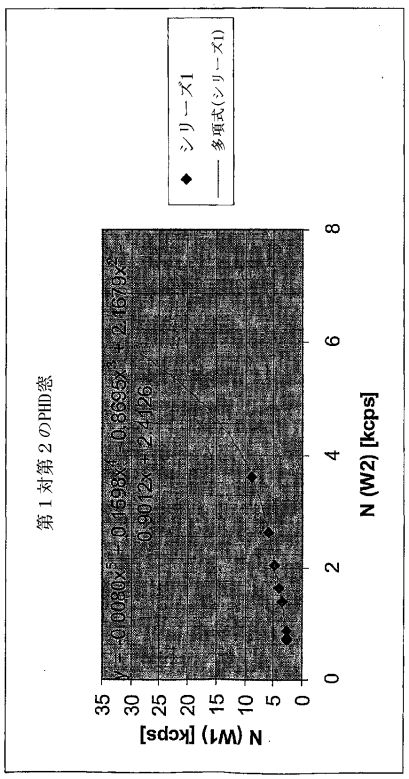


FIG.3C

【図３Ｄ】

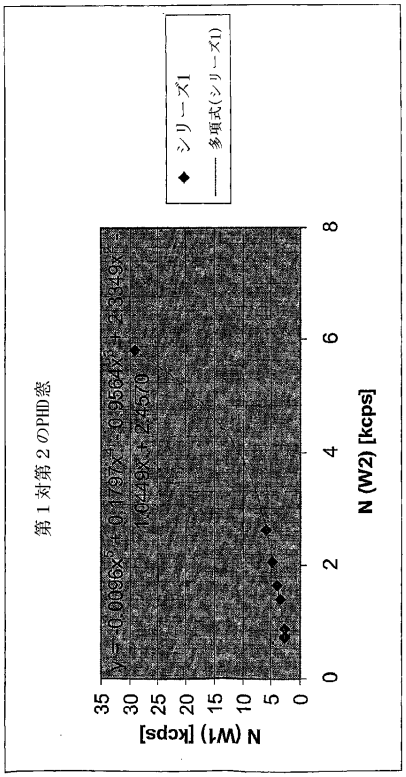

第１対第２のPID窓
シリーズ1
多項式(シリーズ1)
y = -0.0096x⁵ + 0.1917x⁴ - 0.9564x³ + 2.3349x²
- 1.0449x + 2.4570
N (W1) [kcps]
N (W2) [kcps]
0
5
10
15
20
25
30
35
0
2
4
6
8

FIG.3D

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati pplication No
PCT/IB 02/04817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N23/00

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)
IPC 7 G01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 05, 30 June 1995 (1995-06-30) & JP 07 043323 A (SHIMADZU CORP), 14 February 1995 (1995-02-14) abstract ---	1,9,10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 083 (P-348), 12 April 1985 (1985-04-12) & JP 59 214743 A (NIPPON DENSHI KK), 4 December 1984 (1984-12-04) abstract --- -/--	1,4-10

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [ ] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document 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
19 February 2003	05/03/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
Huenges, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatl pplication No
PCT/IB 02/04817

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 09, 31 October 1995 (1995-10-31) & JP 07 151862 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 16 June 1995 (1995-06-16) abstract	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 151 (E-0906), 22 March 1990 (1990-03-22) & JP 02 010639 A (SHIMADZU CORP), 16 January 1990 (1990-01-16) abstract	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 21, 3 August 2001 (2001-08-03) & JP 2001 091481 A (HORIBA LTD), 6 April 2001 (2001-04-06) abstract	2,3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB 02/04817

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 07043323	A	14-02-1995	JP	2692538 B2	17-12-1997
JP 59214743	A	04-12-1984	NONE		
JP 07151862	A	16-06-1995	JP	3198763 B2	13-08-2001
JP 02010639	A	16-01-1990	JP	2564896 B2	18-12-1996
JP 2001091481	A	06-04-2001	NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100101096
弁理士 徳永 博
(74)代理人 100107227
弁理士 藤谷 史朗
(74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
(74)代理人 100119530
弁理士 冨田 和幸
(74)代理人 100113745
弁理士 藤原 英治
(72)発明者 クラウス ベスケ
オランダ国 ５６５６ アーアー アインドーフェン プロフ ホルストラーン ６
(72)発明者 ヘンドリック イェー イェー ボルク
オランダ国 ５６５６ アーアー アインドーフェン プロフ ホルストラーン ６
(72)発明者 ゲオルゲス セー ペー ジールチェンス
オランダ国 ５６５６ アーアー アインドーフェン プロフ ホルストラーン ６

Ｆターム(参考) 2G001 AA01 BA04 CA01 DA01 EA01 EA03 EA06 FA02 FA06 FA09
FA25 FA30 GA01 JA05 JA06 JA16 KA01 LA02 NA06 NA13
NA17 QA01 SA02