(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5907375号
(P5907375)

(45)発行日　平成28年4月26日(2016.4.26)　(24)登録日　平成28年4月1日(2016.4.1)

(51)Int.Cl.		F I		
G01N 23/223	(2006.01)	G01N	23/223	
G01N 23/207	(2006.01)	G01N	23/207	320

請求項の数 9　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願2011-289110 (P2011-289110)
(22)出願日　平成23年12月28日 (2011.12.28)
(65)公開番号　特開2013-137273 (P2013-137273A)
(43)公開日　平成25年7月11日 (2013.7.11)
審査請求日　平成26年12月5日 (2014.12.5)

(73)特許権者　511165887
株式会社テクノエックス
大阪府大阪市東淀川区東中島５丁目１８番２０号
(74)代理人　100174584
弁理士　田甫　佐雅博
(72)発明者　宇高　忠
大阪府大阪市東淀川区東中島５丁目１８番２０号
株式会社テクノエックス内
(72)発明者　村岡　弘一
大阪府大阪市東淀川区東中島５丁目１８番２０号
株式会社テクノエックス内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蛍光Ｘ線分析装置及び蛍光Ｘ線分析方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
測定試料中に含まれる微量の軽元素を測定する蛍光Ｘ線分析装置であって、
ターゲットを含み、一次Ｘ線を発生して測定試料に照射するＸ線源、
前記測定試料から発生された測定対象となる微量の軽元素の蛍光Ｘ線を分光するように形成された湾曲面を有し、当該蛍光Ｘ線を分光し得る位置に配置された第１の分光手段、
前記測定試料に含まれる微量の軽元素に依存せずかつ前記Ｘ線源のターゲットの元素に依存して当該測定試料から散乱された散乱Ｘ線を分光するように形成された湾曲面を有し、当該散乱Ｘ線を分光し得る位置に配置された第２の分光手段、
前記第１の分光手段によって分光された蛍光Ｘ線と、前記第２の分光手段によって分光された散乱Ｘ線を受光し得る位置に配置され、蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線を同時に受光するものであって、エネルギー分解能を持つ１つのＸ線検出器、および
演算手段を備え、
前記第１の分光手段は前記微量の軽元素の蛍光Ｘ線を分光して前記Ｘ線検出器へ集光し、前記第２の分光手段は散乱Ｘ線を分光して前記蛍光Ｘ線とは異なる経路でＸ線検出器へ集光するものであって、
前記演算手段は、前記１つのＸ線検出器によって検出された蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求め、当該求めた強度比と検量線に基づいて前記測定試料に含まれる微量の軽元素の含有量を算出する、蛍光Ｘ線分析装置。
【請求項２】

前記第１の分光手段は、第１の湾曲面に形成され、その湾曲面によって前記蛍光Ｘ線を前記Ｘ線検出器へ集光し得る位置に配置され、
前記第２の分光手段が、第２の湾曲面に形成され、その湾曲面によって前記散乱Ｘ線を前記Ｘ線検出器へ集光し得る位置に配置され、
それによって、第１の分光手段と第２の分光手段と１つのＸ線検出器とが最適な光学的配置となるように選定され、
前記Ｘ線検出器は、集光された蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線を検出する、請求項１に記載の蛍光Ｘ線分析装置。
【請求項３】
前記演算手段は、
微量元素の含有量が既知の複数の測定試料であって異なる含有量別に、当該各測定試料の蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求めた結果を予め登録した検量線テーブルと、
前記Ｘ線検出器によって検出された含有量が未知の元素を含む測定試料の蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求める比算出手段と、
前記比算出手段によって算出された強度比に基づき、前記検量線テーブルを参照して未知の測定試料に含まれる微量の軽元素の含有量を算出する含有量算出手段を含む、請求項１又は請求項２に記載の蛍光Ｘ線分析装置。
【請求項４】
前記蛍光Ｘ線分析装置は、測定試料であるオイル中の硫黄の含有量を分析する、請求項１ないし請求項３のいずれかに記載の蛍光Ｘ線分析装置。
【請求項５】
前記演算手段は、記憶部を含み、
前記検量線は、前記微量元素の既知の含有量別の強度比を表す一次関数として、前記記憶部に予め格納されることを特徴とする、請求項１に記載の蛍光Ｘ線分析装置。
【請求項６】
前記Ｘ線源と前記測定試料との間に配置され、前記Ｘ線源からの一次Ｘ線を単色化して、単色化された一次Ｘ線を測定試料に照射する単色用分光結晶をさらに備えた、請求項１ないし請求項３のいずれかに記載の蛍光Ｘ線分析装置。
【請求項７】
前記蛍光Ｘ線分析装置は、第１のスリットと第２のスリットとをさらに備え、
前記第１の分光手段は、前記測定試料と前記１つのＸ線検出器との間に配置され、前記蛍光Ｘ線を第１の経路で当該Ｘ線検出器へ導き、
前記第２の分光手段は、前記測定試料と前記１つのＸ線検出器の間であって、前記第１の経路とは異なる第２の経路に配置され、前記第１の経路とは異なる第２の経路で前記測定試料から発生された散乱Ｘ線を前記１つのＸ線検出器へ導き、
前記第１のスリットは、前記測定試料と前記第１の分光手段の間であって、前記第１の経路上に設けられ、測定試料から発生された蛍光Ｘ線を集光して第１の角度で前記第１の分光手段へ導き、
前記第２のスリットは、前記測定試料と前記第２の分光手段の間であって、前記第２の経路上に設けられ、測定試料から散乱された散乱Ｘ線を集光して第２の角度で前記第２の分光手段へ導く、請求項１ないし請求項３のいずれかに記載の蛍光Ｘ線分析装置。
【請求項８】
測定試料中に含まれる微量の軽元素を測定する蛍光Ｘ線分析方法であって、
ターゲットを含み、一次Ｘ線を発生して測定試料に照射するＸ線源を配置するステプ、
前記測定試料から発生された測定対象となる軽元素の蛍光Ｘ線を分光するように形成された湾曲面を有する第１の分光手段を、当該蛍光Ｘ線を分光し得る位置に配置するステップ、
前記測定試料に含まれる微量の軽元素に依存せずかつ前記Ｘ線源のターゲット材料の元素に依存して当該測定試料から散乱された散乱Ｘ線を分光するように形成された湾曲面を

有する第２の分光手段を、当該散乱Ｘ線を分光し得る位置に配置するステップ、
前記蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線を同時に受光するものであって、エネルギー分解能を持つ１つのＸ線検出器を、前記第１の分光手段によって分光された蛍光Ｘ線と前記第２の分光手段によって分光された散乱Ｘ線を受光し得る位置に配置するステップ、および
演算ステップからなり、
前記第１の分光手段は微量の軽元素の蛍光Ｘ線を分光して前記Ｘ線検出器へ集光し、前記第２の分光手段は散乱Ｘ線を分光して蛍光Ｘ線とは異なる経路でＸ線検出器へ集光するものであって、
前記演算ステップは、前記１つのＸ線検出器によって検出された蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求め、当該求めた強度比と検量線に基づいて測定試料に含まれる微量の軽元素の含有量を算出する、蛍光Ｘ線分析方法。
【請求項９】
前記演算ステップは、
微量の軽元素の含有量が既知の複数の測定試料であって異なる含有量別に、当該各測定試料の蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求めた結果を予め登録した検量線テーブルを準備する第１のステップと、
前記Ｘ線検出器によって検出された含有量が未知の元素を含む測定試料の蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求める第２のステップと、
前記比算出手段によって算出された強度比に基づき、前記検量線テーブルを参照して未知の測定試料に含まれる微量の軽元素の含有量を算出する第３のステップを含む、請求項８に記載の蛍光Ｘ線分析方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、蛍光Ｘ線分析装置及び蛍光Ｘ線分析方法に関し、特に蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線を用いて定量分析する蛍光Ｘ線分析装置及び蛍光Ｘ線分析方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
蛍光Ｘ線分析においては、分光方式によって、エネルギー分散型蛍光Ｘ線分析装置と波長分散型蛍光Ｘ線分析装置がある。前者は、小容量のＸ線管を用いるので、装置を卓上化・小型化できる反面、分析精度が高くないので、微量元素の分析には不向きである。
後者は、大容量のＸ線管を用いるので、分析精度が高い反面、液体窒素冷却が必要で、装置が大型化し高価となる。後者の装置には、特許文献１および特許文献2が知られている。
特許文献１は、元素の化学結合状態や電子構造を解析するために、蛍光Ｘ線を２つの分光結晶５Ａ，５Ｂを用いて２段階で単色化するものである。特許文献２は、測定対象が超軽元素である窒素を分析するために、特性Ｘ線を分光素子７で分光し、バックグラウンドを分光素子８で分光し、特性Ｘ線の強度からバックグラウンドの強度を差し引くものである。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００５－１４０７１９号（図１、段落番号００１６）
【特許文献２】特開平０８－２０１３２０号（図１、段落番号００１６）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
近年、環境問題の取り組みの一環として、オイル中に含まれる有害元素である微量イオウ（$_{16}$Ｓ）の規格が決められ、その規制が段階的に強化されている。それに伴い、超微

量イオウ分析に関する試験法が、ＩＳＯおよびＪＩＳで規格化されつつある。このような事情から、オイル中の０．５ｐｐｍレベル（従来の定量限界）以下のイオウを分析できる装置が求められている。

しかし、特許文献１および特許文献２のような従来の蛍光Ｘ線分析装置は、微量元素の分析の場合、一次Ｘ線を測定試料に照射して当該試料中の元素を励起しても、バックグラウンドの中に特性Ｘ線のピークが埋もれてしまうことがあるので、微量元素（例えば軽元素であるイオウや塩素等）を高精度に分析することが困難である。また、特許文献２は、超軽元素である窒素を分析するものであり、軽元素であるイオウや塩素等の分析には適さない。

【０００５】

一方、上記要望に応えるため、例えば、大容量（数ｋＷ）のＸ線管や液体窒素冷却による大面積検出素子を有する半導体検出器を用いたＸ線分析装置を用いて、元素を分析することも考えられる。

しかし、大容量のＸ線管や大面積のＸ線検出器を使用すると、大電力，冷却水，液体窒素等のユーティリティが必要となり、装置が大型化し、装置のコストが大幅に高くなる。また、設置面積が大きくなり、広い場所を必要とし、メンテナンスも頻繁に必要となり、装置の維持管理のコストが大幅に増加する。

【０００６】

本発明の主たる目的は、測定試料中の０．５ｐｐｍレベル以下の微量元素を、比較的安価で高精度に分析し得る、蛍光Ｘ線分析装置および蛍光Ｘ線分析方法を提供することである。

【０００７】

本発明の他の目的は、分析元素のバックグラウンドを低減して、Ｐ／Ｂ（Peak／Background）比を向上し、測定試料中の微量元素の分析を可能とする、蛍光Ｘ線分析装置および蛍光Ｘ線分析方法を提供することである。

【０００８】

本発明のさらに他の目的は、蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比に基づき含有量を分析でき、検出精度を一層向上させた、蛍光Ｘ線分析装置および蛍光Ｘ線分析方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

第１の発明は、測定試料中に含まれる微量の軽元素を測定する蛍光Ｘ線分析装置であって、Ｘ線源（実施例との対応関係を示せば、Ｘ線管２１。括弧内の数字は以下同様）と、第１の分光手段（分光結晶２２又はモノクロメータ等）と、第２の分光手段（分光結晶２３又はモノクロメータ等）と、１つのＸ線検出器（２４）と、演算手段（３４）とを備えた蛍光Ｘ線分析装置（１０，２０）である。

Ｘ線源は、ターゲットを含み、一次Ｘ線を発生して測定試料に対して照射する。第１の分光手段は、測定試料から発生された測定対象となる微量の軽元素の蛍光Ｘ線を分光するように形成された湾曲面を有し、当該蛍光Ｘ線を分光し得る位置に配置される。第２の分光手段は、測定試料に含まれる微量の軽元素に依存せずかつ前記Ｘ線源のターゲットの元素に依存して当該測定試料から散乱された散乱Ｘ線を分光するように形成された湾曲面を有し、当該散乱Ｘ線を分光し得る位置に配置される。１つのＸ線検出器は、第１の分光手段によって分光された蛍光Ｘ線と、第２の分光手段によって分光された散乱Ｘ線を受光し得る位置に配置され、蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線を同時に受光するものであって、エネルギー分解能を持つ。

第１の分光手段は微量の軽元素の蛍光Ｘ線を分光してＸ線検出器へ集光し、第２の分光手段は散乱Ｘ線を分光して蛍光Ｘ線とは異なる経路でＸ線検出器へ集光するものである。

演算手段は、１つのＸ線検出器によって検出された蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求め、当該求めた強度比と検量線に基づいて測定試料に含まれる微量の軽元素の含有量を算出する。

【００１０】
第１の発明によれば、測定試料中の０．５ｐｐｍレベル以下の微量元素を、比較的安価で高精度に分析することのできる、蛍光Ｘ線分析装置が得られる。
また、測定試料から発生した蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線を、第１の分光手段，第２の分光手段で分光することにより、Ｐ／Ｂ比の良いスペクトルを得ることが出来る。さらに、微量元素の検出下限値を０．５ｐｐｍ以下にすることができ、分析時間を大幅に短縮できる。
【００１１】
第２の発明は、第１の発明において、第１の分光手段が、第１の湾曲面に形成されかつその湾曲面によって蛍光Ｘ線をＸ線検出器へ集光し得る位置に配置される。第２の分光手段が、第２の湾曲面に形成されかつその湾曲面によって散乱Ｘ線をＸ線検出器へ集光し得る位置に配置される。それによって、第１の分光手段と第２の分光手段と１つのＸ線検出器とが最適な光学的配置となるように選定して配置される。Ｘ線検出器は、集光された蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線を検出する。
第２の発明によれば、分光系の最適化を図り、１つの検出器によって蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線を同時に検出でき、分析精度を一層高めることができる。
【００１２】
第３の発明は、第１又は第２の発明において、演算手段（３４）が、検量線テーブル（３４３ｂ）と、比算出手段（ＣＰＵ３４１，Ｓ３２）と、含有量算出手段（ＣＰＵ３４１，Ｓ３３）とから構成される。
検量線テーブルは、微量元素の含有量が既知の複数の測定試料であって異なる含有量別に、当該各測定試料の蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求めて、検量線として予め登録しておく。比算出手段は、Ｘ線検出器によって検出された、含有量が未知の元素を含む測定試料の蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求める。含有量算出手段は、比算出手段によって算出された強度比に基づき、検量線テーブルを参照して未知の測定試料に含まれる微量元素の含有量を算出する。
第３の発明によれば、既知の含有量に基づいて蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求めた検量線をテーブルに登録しているので、蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比に基づき含有量を分析でき、検出精度を一層向上できる。
【００１３】
第４の発明は、第１ないし第３の発明のいずれかにおいて、蛍光Ｘ線分析装置が測定試料であるオイル中の硫黄の含有量を分析する。
第４の発明によれば、測定試料がオイル中の微量元素である硫黄の含有量を高精度に分析できる。
【００１４】
第５の発明は、第１の発明において、演算手段が記憶部を含む。検量線は、微量元素の既知の含有量別の強度比を表す一次関数として、記憶部に予め格納されている。
【００１５】
第６の発明は、第１ないし第３の発明のいずれかにおいて、単色用分光結晶をさらに備える。
単色用分光結晶は、Ｘ線源と測定試料との間に配置され、Ｘ線源からの一次Ｘ線を単色化して、単色化された一次Ｘ線を測定試料に照射する。
第６の発明によれば、第１の発明よりも、バックグラウンドを低減できるので、蛍光Ｘ線のピークを出現させることができ、さらに高精度に検出可能となる。すなわち、一次Ｘ線を単色化した励起源にすることにより、測定試料から発生するバックグラウンドのＸ線強度を最小限に抑えることができ、Ｐ／Ｂ比の良いスペクトルを得られる。
【００１６】
第７の発明は、第１ないし第３の発明において、第１のスリットと第２のスリットとをさらに備える。そして、第１の分光手段は、測定試料と１つのＸ線検出器との間に配置され、蛍光Ｘ線を第１の経路で当該Ｘ線検出器へ導く。第２の分光手段は、測定試料と１つのＸ線検出器の間であって、第１の経路とは異なる第２の経路に配置され、第１の経路と

は異なる第２の経路で測定試料から発生された散乱Ｘ線を１つのＸ線検出器へ導く。
第１のスリットは、測定試料と第１の分光手段の間であって、第１の経路上に設けられ、測定試料から発生された蛍光Ｘ線を集光して第１の角度で第１の分光手段へ導く。第２のスリットは、測定試料と第２の分光手段の間であって、第２の経路上に設けられ、測定試料から散乱された散乱Ｘ線を集光して第２の角度で第２の分光手段へ導く。
第７の発明によれば、蛍光Ｘ線を第１の分光手段へ集光し、散乱Ｘ線を第２の分光手段へ集光する際の集光精度の向上が図れるので、測定試料中の０．５ｐｐｍレベル以下の微量元素を、比較的安価で高精度に分析できる。

【００１７】

第８の発明は、測定試料中に含まれる微量の軽元素を測定する蛍光Ｘ線分析方法であって、Ｘ線源を配置するステップと、第１の分光手段を配置するステップと、第２の分光手段を配置するステップと、Ｘ線検出器を配置するステップと、演算ステップからなる。
すなわち、Ｘ線源を配置するステップでは、ターゲットを含み、一次Ｘ線を発生して測定試料に照射するＸ線源を配置する。第１の分光手段を配置するステップでは、測定試料から発生された測定対象となる軽元素の蛍光Ｘ線を分光するように形成された湾曲面を有する第１の分光手段を、当該蛍光Ｘ線を分光し得る位置に配置する。第２の分光手段を配置するステップでは、前記測定試料に含まれる微量の軽元素に依存せずかつ前記Ｘ線源のターゲット材料の元素に依存して当該測定試料から散乱された散乱Ｘ線を分光するように形成された湾曲面を有する第２の分光手段を、当該散乱Ｘ線を分光し得る位置に配置する。Ｘ線検出器を配置するステップでは、蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線を同時に受光するものであって、エネルギー分解能を持つ１つのＸ線検出器を、第１の分光手段によって分光された蛍光Ｘ線と前記第２の分光手段によって分光された散乱Ｘ線を受光し得る位置に配置する。
第１の分光手段は微量の軽元素の蛍光Ｘ線を分光してＸ線検出器へ集光し、第２の分光手段は散乱Ｘ線を分光して蛍光Ｘ線とは異なる経路でＸ線検出器へ集光する。
そして、演算ステップは、１つのＸ線検出器によって検出された蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求め、当該求めた強度比と検量線に基づいて測定試料に含まれる微量の軽元素の含有量を算出する。

【００１８】

第８の発明によれば、第１の発明と同様の効果を奏することのできる、蛍光Ｘ線分析方法が得られる。

【００１９】

第９の発明は、第８の発明において、演算ステップが第１のステップと第２のステップと第３のステップとを含む。
第１のステップでは、微量の軽元素の含有量が既知の複数の測定試料であって異なる含有量別に、当該各測定試料の蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求めた結果を予め登録した検量線テーブルを準備する。第２のステップでは、Ｘ線検出器によって検出された含有量が未知の元素を含む測定試料の蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求める。第３のステップは、比算出手段によって算出された強度比に基づき、検量線テーブルを参照して未知の測定試料に含まれる微量の軽元素の含有量を算出する。
第９の発明によれば、第３の発明と同様の効果を奏することのできる、蛍光Ｘ線分析方法が得られる。

【発明の効果】

【００２０】

本発明によれば、測定試料中の０．５ｐｐｍレベル以下の微量元素を、比較的安価で高精度に分析することができる、蛍光Ｘ線分析装置および蛍光Ｘ線分析方法が得られる。

【００２１】

また、分析元素のバックグラウンドを低減して、Ｐ／Ｂ（Peak／Background）比を向上し、測定試料中の微量元素の分析が可能な、蛍光Ｘ線分析装置および蛍光Ｘ線分析方法が得られる。
さらに、蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比に基づき含有量を分析でき、分析精度

を一層向上させた、蛍光Ｘ線分析装置および蛍光Ｘ線分析方法が得られる。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】本発明の一実施例の蛍光Ｘ線分析装置の外観図である。

【図２】本発明の一実施例の蛍光Ｘ線分析装置の分光系の詳細図である。

【図３】分光系を模式的に示した図である。

【図４】本発明の他の実施例の蛍光Ｘ線分析装置の分光系の詳細図である。

【図５】本発明の一実施例の蛍光Ｘ線分析装置のブロック図である。

【図６Ａ】従来の大型・高精度の波長分散型蛍光Ｘ線分析装置を用いて、オイルの種類別にイオウ含有量が既知の測定試料の蛍光Ｘ線の強度を測定した特性図である。

【図６Ｂ】本発明の蛍光Ｘ線分析装置を用いて、試料品種の影響を除く補正法により、既知の試料のイオウ含有量とレシオ強度との関係を測定した特性図（検量線）である。

【図７】本発明の一実施例の蛍光Ｘ線分析装置を用いて検量線テーブルを作成するためのフローチャートである。

【図８】本発明の一実施例の蛍光Ｘ線分析装置を用いて測定試料の含有量を分析するためのフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

以下、この発明の各実施形態を図面に従って説明する。

この実施形態では、オイル中に含まれる人体に有害な元素、例えばイオウ（$_{16}$Ｓ）や塩素（$_{17}$Ｃｌ）等を分析して、精製したオイル中のイオウ等の含有量が所定の基準値の範囲内か否かの判定を行う場合の蛍光Ｘ線分析装置を例にとって説明する。

【００２４】

（実施例１）

図１において、本発明の一実施例の蛍光Ｘ線分析装置１０は、本体ハウジング１１と、その内部に収納される分光系２０（図２参照）を含む。本体ハウジング１１には、その上部に蓋部材１２が上方向へ開閉自在に装着される。本体ハウジング１１の内部は、蓋部材１２を開いたときに露出し、測定試料（以下、「試料」と略称することもある）１を保持するための載置部（又は保持台）１３が設けられる。好ましくは、試料１に対して均一にＸ線を照射するために、載置部１３の一部が回転テーブルで構成され、回転自在に支持される。

載置部１３の中央には、Ｘ線を照射するための窓１４（図１に図示していないが、図２参照）が形成される。また、載置部１３が本体ハウジング１１内を上下に分離することにより、上部の測定室１５と、分光系２０の各種部材を収納するための下部の収納室１６に分けられる。

収納室１６の内部は、一次Ｘ線２及び蛍光Ｘ線３の光学パスが数１０パスカル程度の真空あるいはヘリウム置換を行い、Ｘ線の空気による減衰を抑える方が望ましい。

【００２５】

また、本体ハウジング１１には、蓋部材１２に関連してロック機構（図示せず）や、蓋部材１２の開閉状態を検出するスイッチ（図示せず）が設けられる。さらに、本体ハウジング１１の収納室１６の壁面には、鉛等の遮蔽部材（図示せず）が取り付けられる。これによって、本体ハウジング１１内は、密閉されて、Ｘ線が外部に漏洩するのを防止している。

【００２６】

図２において、蛍光Ｘ線分析装置１０の分光系２０は、測定試料１の下方に、Ｘ線源の一例のＸ線管２１と第１の分光手段２２と第２の分光手段２３と１つのＸ線検出器２４とを最適化された光学配置となるように、配置して構成される。

具体的には、測定試料（以下「試料」と略称することもある）１の下方の一方側（図示の左側、「一次側」ともいう）には、Ｘ線管２１が試料１の下面の水平面に対して、所定の角度で一次Ｘ線（Ｐｄ－Ｌα線）２を直接照射するように、上方（又は斜め上方）に向

けて配設される。試料１の水平面に対するＸ線管２１の角度は、Ｘ線管２１から発生される一次Ｘ線が最大強度となるように、一次Ｘ線のビーム中心の試料１への入射角が例えば４５度又は９０度に選ばれる。

【００２７】

測定試料１の下方の他方側（図示の右側、「二次側」ともいう）には、試料１から発生された蛍光Ｘ線（Ｓ－Ｋα線）３を取り出し得る位置に、第１の分光手段の一例の分光結晶（又は湾曲モノクロメータ）２２が配設される。また、試料１から発生（又は反射）された散乱Ｘ線４を取り出し得る位置に、第２の分光手段の一例の分光結晶（又は湾曲モノクロメータ）２３が配設される。

【００２８】

分光結晶２２は、その反射面が湾曲面であって、測定試料１から発生された蛍光Ｘ線３を取り出し得る角度φ１（すなわち蛍光Ｘ線３の取出角、例えばφ１＝３０°～４０°）であって、蛍光Ｘ線３のビーム中心の延長線上に配置される。分光結晶２３は、その反射面が湾曲面であって、試料１から発生（又は反射）された散乱Ｘ線４を取り出し得る角度φ２（すなわち散乱Ｘ線４の反射角、例えばφ２＝４５°）であって、散乱Ｘ線４のビーム中心の延長線上に配置される。

そして、反射角φ１で発生された蛍光Ｘ線３は、試料１の近傍に設けられたスリット２５によって分光結晶２２の湾曲面に集光される。反射角φ２で発生された散乱Ｘ線４は、試料１の近傍に設けられたスリット２６によって分光結晶２３の湾曲面に集光される。

これらの分光結晶２２，２３の湾曲面の形状およびスリット２５，２６との距離Ｌ（図示では英小文字エルの筆記体で示すが、明細書中では英大文字エルで代用する。以下同様）１，Ｌ２の選定条件については後述する。

【００２９】

さらに、測定試料１から発生された蛍光Ｘ線３が分光結晶２２によって分光されて、単色化ビーム５として集光される位置であり、かつ散乱Ｘ線４が分光結晶２３によって分光されて、単色化ビーム６として集光される位置（後述の半径Ｒ１のローランド円と半径Ｒ２のローランド円の交点の位置）に、１つのＸ線検出器２４が配設される。

換言すれば、Ｘ線検出器２４は、分光結晶２２によって集光された単色化ビーム５と分光結晶２３によって集光された単色化ビーム６との交点の位置に配設される。

また、分光結晶２２，２３とＸ線検出器２４との間であって、Ｘ線検出器２４の手前には、透孔を有する散乱防止板２７が配設される。散乱防止板２７は、分光結晶２２，２３以外から到来する散乱されたＸ線がＸ線検出器２４に入るのを制限する働きをする。

このような分光系２０の最適な光学配置が、図３の模式図に示される。

【００３０】

次に、分光系２０の最適な光学配置と各部の選定条件等の詳細を説明する。

Ｘ線源として用いられるＸ線管２１は、バックグラウンドの低減、特に妨害線の除去の観点から、ターゲットの材料として、好ましくはパラジウム（$_{46}$Ｐｄ）が用いられる。その他にも、ロジウム（$_{45}$Ｒｈ），銀（$_{47}$Ａｇ），クロム（$_{24}$Ｃｒ）を用いてもよい。このＸ線管２１は、実施例では数十Ｗの低容量のものが用いられる。

【００３１】

また、一次Ｘ線２が測定試料１を照射するために、載置部１３の中央には窓（透孔）１４が形成される。この窓（透孔）１４に装着される窓カバー（又はフイルタ）の材料は、微量のイオウの蛍光Ｘ線の吸収をできる限り少なくするために、高分子（マイラー，キャプトン等）の数ミクロン厚さの膜やベリリウム（$_{4}$Ｂｅ）の２０μｍ程度の薄膜を用いるのが望ましい。

【００３２】

分光結晶２２は、その反射面が湾曲面であって、測定試料１から発生された蛍光Ｘ線３の反射角φ１の延長線上の集光される位置に配置される。また、分光結晶２２は、平板結晶を直径（２・Ｒ１）で円筒状に曲げ、結晶表面（反射面）の中心に接する半径Ｒ１がローランド円となるように研磨されて、湾曲面に形成される。

一方、分光結晶２３は、その反射面が湾曲面であって、試料１から発生された散乱Ｘ線４の反射角φ２の延長線上の集光される位置に配置される。また、分光結晶２３は、平板結晶を直径（２・Ｒ２）で円筒状に曲げ、結晶表面（反射面）の中心に接する半径Ｒ２のローランド円となるように研磨されて、湾曲面に形成される。

このように、分光結晶２２の分光系は、その湾曲面の半径Ｒ１のローランド円の円周上にスリット２５を配置し、湾曲面でブラッグ反射させた蛍光Ｘ線３の単色化ビーム５をローランド円の円周上で集光させる。分光結晶２３の分光系は、その湾曲面の半径Ｒ２のローランド円の円周上にスリット２６を配置し、湾曲面でブラッグ反射させた散乱Ｘ線４の単色化ビーム６をローランド円の円周上で集光させる。そして、分光結晶２２のローランド円（Ｒ１）と分光結晶２３のローランド円（Ｒ２）との交点に、Ｘ線検出器２４を配置することにより、エネルギー分解能が高く、かつ高感度な分光系２０が得られる。

【００３３】

分光系２０の最適化の条件は、例えば次のように選ばれる。

分光結晶２２，２３の湾曲面（又は曲率面）は、ローランド円の半径Ｒと、分光結晶への入射角θと、距離Ｌとがブラッグの回析条件である（１式）および（２式）を満足するように選ばれる。

$$２ｄｓｉｎθ＝ｎλ \quad \cdots（１）式$$

上記（１）式において、ｄは分光結晶の格子面間隔（Bragg角）、θは入射角（又は回析角）、λは蛍光Ｘ線の波長、ｎは反射の次数を示す。

$$Ｌ＝２Ｒｓｉｎθ \quad \cdots（２）式$$

上記（２）式を、分光結晶２２，２３のそれぞれの距離Ｌ１，Ｌ２との関係で表すと、（２－１）式と（２－２）式で与えられる。

$$Ｌ１＝２Ｒ１ｓｉｎθ１ \quad \cdots（２－１）式$$

$$Ｌ２＝２Ｒ２ｓｉｎθ２ \quad \cdots（２－２）式$$

ここで、（２－１）式及び（２－２）式において、Ｒ１は分光結晶２２のローランド円の半径、Ｒ２は分光結晶２３のローランド円の半径である。

波長λの蛍光Ｘ線が、格子面間隔ｄの分光結晶２２に入射したとき、（１）式の関係を満足する入射角θのときのみ、干渉を起こす。言い換えると、測定試料１に含まれる微量元素（イオウ）に相関する波長λは既知のため、分光結晶２２，２３の結晶材料が決まれば、入射角θ（実際には分光角度２θ）を上記（１）式に基づき算定できる。

上記（２－１）式及び（２－２）式より、距離Ｌ１，Ｌ２を決めると、各ローランド円の半径Ｒ１，Ｒ２が決まる。また、入射角θはブラッグの回析条件の（１）式で決まる。そして、（１）式において、格子面間隔ｄと反射の次数ｎは、分光結晶の材料で決まる。

例えば、分光結晶２２（Ｓ－Ｋα線；サルファー）は、結晶「グラファイト」（Graphite）を用いる場合、２ｄ＝６．７０８Åであり、Bragg角＝５３．２１５°である。また、分光結晶２３（Ｐｄ－Ｌα線；パラジウム）は、結晶「Pentaerythritol」（略称PET）を用いる場合、「２ｄ＝８．７６Å」であり、Bragg角＝２９．９０３°である。

【００３４】

なお、分光結晶２２及び分光結晶２３は、結晶材料として、グラファイトの他、ＰＥＴ，Ｓｉ，ゲルマニウム（Ｇｅ）の単結晶等の無機結晶、あるいはスパッタ多層薄膜の人工格子（Ｗ／Ｓｉ，Ｗ／Ｃなど）からなる湾曲結晶を用いても良い。また、分光結晶２２及び分光結晶２３に代わる分光手段として、モノクロメータ又は湾曲ミラーを用いてもよい。

さらに、分光結晶２２及び分光結晶２３は、１重湾曲よりも２重湾曲（おわん型）を用い、Ｘ線検出器２４に集光させるのが好ましい。そして、結晶材料としては、測定試料１中の測定すべき微量元素がイオウ以外の元素の場合、元素の種類によって最適の材料が選定される。

【００３５】

Ｘ線検出器２４は、エネルギー分解能を有することが必要であり、半導体Ｘ線検出器、例えばシリコンドリフト検出器（ＳＤＤ）やＳｉ／ＰＩＮ検出器のように、エネルギー分

解能に優れ、液体窒素冷却によらずにペルチェ素子による電子冷却を行うものを採用するのが好ましい。

また、Ｘ線検出器２４の他の例として、ガス封入型の比例計数管やガスシンチレーション計数管を用いてもよい。

【００３６】

上述のように、分光系２０の最適化条件を選定し、２つの分光結晶２２，２３を用いて、反射型集中光学系の一例のヨハンソン型分光器を構成することによって、蛍光Ｘ線３の単色化ビーム５と散乱Ｘ線４の単色化ビーム６が１つのＸ線検出器２４の位置で集光されることになる。

なお、他の例として、ログ・スパイラル型分光器を用いてもよい。

【００３７】

また、この実施例の分光系２０は、測定試料１の下面から照射する方式（下面照射式）である。これは、試料１がオイルや水等の液体の場合に、上面照射方式だと液体中に気泡が生じるので、その気泡により蛍光Ｘ線の検出誤差が生じ、検出精度が低下する場合もあるためである。もし、気泡に起因する検出誤差を考慮する必要のない程度に最適化された分光系を用いるならば、上面照射方式を用いてもよいことは勿論である。

【００３８】

次に、図２，図３を参照して、実施例１の分光系２０の作用を説明する。

供給電圧が印加されると、Ｘ線管２１は一次Ｘ線２（Ｐｄ－Ｌα線）を発生し、一次Ｘ線２を測定試料１に照射する。これに応じて、一次Ｘ線２に含まれる特性Ｘ線によって、試料１中の元素が励起されることにより、特定の角度φ１から蛍光Ｘ線３が発生する。これと同時に、特性Ｘ線が試料に衝突して、試料１の表面から散乱Ｘ線４が発生する。蛍光Ｘ線３は、分光結晶２２によって分光され単色化されて単色化ビーム５となり、Ｘ線検出器２４によって検出される。これと同時に、散乱Ｘ線４は、分光結晶２３によって分光され単色化されて、単色化ビーム６となり、Ｘ線検出器２４によって検出される。

ここで、Ｘ線検出器２４は、一般にエネルギー分散型蛍光Ｘ線分析装置に採用されている半導体検出器を用いれば、当該検出器自身がエネルギー分解能を持っているので、同時に検出した蛍光Ｘ線３と散乱Ｘ線４のそれぞれの強度を分離して出力することが可能である。

【００３９】

このようにして、Ｘ線検出器２４によって検出された蛍光Ｘ線３の単色化ビーム５および散乱Ｘ線４の単色化ビーム６に基づくそれぞれの信号比の高さとその数値に基づいて、測定元素（例えばイオウ）の定量分析（含有量の分析）が行われる。

微量元素の定量分析処理の詳細は、後述の図８のフローチャートを参照して説明する。

【００４０】

（実施例２）

実施例１の分光系２０は、Ｘ線管２１から発生された一次Ｘ線２を用いて、測定試料１を直接照射する場合を説明したが、これに代えて一次側を図４に示すように構成した分光系２０Ａを用いてもよい。

すなわち、一次側の構成は、単色化のための分光結晶２８をＸ線管２１と試料１の間に配置し、Ｘ線管２１によって発生された一次Ｘ線２´を分光結晶２８で単色化し、単色化ビーム７によって試料１を照射するようにしてもよい。

その場合、分光結晶２８によって単色化されかつ反射された単色化ビーム７が、試料１に対して所定の角度で入射するように、Ｘ線管２１と分光結晶２８の位置及び角度を最適条件となるように選ぶ必要がある。

【００４１】

その他の構成（二次側の各部の構成）は、実施例１と同様のため、同一部分には同一の符号を付し、その説明を省略する。なお、分光系２０Ａの一次側の構成（２１，２８）は、図３の模式図には点線で示す。

実施例２の分光系２０Ａによれば、一次Ｘ線２´を単色化した単色化ビーム７によって

測定試料１を照射しているので、バックグラウンドを一層低減できる利点がある。

【００４２】

（実施例３）

上述の蛍光Ｘ線分析装置１０（分光系２０）に含まれるＸ線検出器２４によって検出された蛍光Ｘ線３と散乱Ｘ線４の出力は、図５に示す蛍光Ｘ線分析装置３０によって処理されて、測定試料１中の微量元素（例えば、オイル中の０．５ｐｐｍ以下のイオウ）の含有量が算出される。

【００４３】

図５を参照して、蛍光Ｘ線分析装置３０は、図２又は図４に示す分光系２０（又は２０Ａ）のＸ線管２１，Ｘ線検出器２４に関連して接続される。この実施例の蛍光Ｘ線分析装置３０は、Ｘ線管制御回路３１，信号処理回路３２，分析制御回路３３および測定用パソコン３４から構成される。

【００４４】

信号処理回路３２は、ＤＳＰ（デジタル信号処理回路）等が使用され、Ｘ線検出器２４によって検出された蛍光Ｘ線３及び散乱Ｘ線４の単位時間当たりのＸ線強度（アナログ値）をディジタル値に変換する。

分析制御回路３３は、信号処理回路３２から入力される単位時間毎にサンプリングされたディジタル値を一時記憶するとともに、パソコン３４から与えられる制御データに基づいてＸ線管制御回路３１の供給電力を制御する。

【００４５】

パソコン３４は、信号処理回路３２からの検出データを演算処理して、測定試料１に含まれる元素（オイル中のイオウ等）の含有量を測定し、分析する。また、パソコン３４は、測定条件の入力や必要な情報を出力指示等するために使用される。パソコン３４は、汎用（市販）のパソコンに、専用ＣＤ－ＲＯＭ又はＤＶＤに記録された処理プログラムをプログラム用メモリ３４２にインストールして使用される。

【００４６】

より具体的には、分析制御回路３３は、ＣＰＵ３３１と、ＲＡＭ等のメモリ３３２と、制御レジスタ回路３３３と、インタフェース３３４，３３５とを含む。メモリ３３２は、Ｘ線検出器２４によって検出された単位時間毎の蛍光Ｘ線３のＸ線強度と、散乱Ｘ線４のＸ線強度を累積的に記憶することにより、測定時間中のそれぞれのＸ線強度を一時記憶するものである。

【００４７】

制御レジスタ回路３３３は、パソコン３４からの制御情報（印加電圧，電流のデータ）を一時記憶し、Ｘ線管制御回路３１に与える。これに応じて、Ｘ線管制御回路３１は、Ｘ線管２１に供給する電力（印加電圧，電流）を制御して、発生するＸ線のエネルギーを制御する。

インタフェース３３４は、信号処理回路３２からの入力をメモリ３３２に与えるとともに、制御レジスタ回路３３３に一時記憶されている制御データをＸ線管制御回路３１に与えるように、入出力を制御する。インタフェース３３５は、メモリ３３２に記憶されている測定時間中の蛍光Ｘ線と散乱Ｘ線のそれぞれのＸ線強度（ディジタル値）をパソコン３４に転送し、パソコン３４から与えられる制御データを制御レジスタ回路３３３に転送するように、入出力を制御する。

【００４８】

測定用パソコン３４は、ＣＰＵ３４１と、プログラム用メモリ３４２と、ＲＡＭ等のメモリ３４３と、インタフェース３４４とを含む。蛍光Ｘ線分析装置３０の最初の使用に際して、プログラム用メモリ３４２には、ＣＤ－ＲＯＭ又はＤＶＤ等の外部記憶媒体に記録された処理プログラムがインストールされる。メモリ３４３は、ワーキングＲＡＭ（以下「Ｗ－ＲＡＭ」という）として用いられる記憶領域３４３ａと、テーブル記憶領域として用いられる検量線テーブル３４３ｂを有する。検量線テーブル３４３ｂには、単位数量（例えば、０．１ｐｐｍ）ずつ段階的に増加する既知の含有量別に、蛍光Ｘ線の強度と散乱

Ｘ線の強度との比（これを「レシオ強度」という）が記憶され、結果として図６Ｂに示す検量線の関数に相当するデータが登録される。

インタフェース３４４には、キーボードやマウス等の入力部３５及び表示部３６が接続される。インタフェース３４４は、インタフェース３３５，入力部３５及び表示部３６との入出力を制御する。

【００４９】

ところで、オイルの品種（種類）がディーゼル，ケロシン，ガソリン別に、イオウの含有量が単位数量ずつ段階的に異なる既知の試料を準備し、従来の大型・高価で高精度の波長分散型蛍光Ｘ線装置を用いて各試料のＸ線強度を測定すると、その特性図が図６Ａに示す３本の検量線で表すことができる。

図６Ａより、同じ種類のオイルは、含有量が異なれば、蛍光Ｘ線の強度が直線的に増加する一次関数となり、オイルの種類によってその傾きが異なることが分かる。換言すると、同じ含有量でもオイルの種類によってＸ線強度が異なり、検量線が異なる。このことは、オイルの種類別に検量線テーブルの登録が必要になることを意味する。

しかし、オイルの種類別に検量線のテーブルを登録すると、データ容量が膨大となり、高価になる。また、オイルの種類の入力（又は指定）を誤ると、分析されたイオウの含有量が異なる値となり、検出誤差の原因になる。

【００５０】

そこで、本発明では、検量線をオイルの種類に係わらず１本化するために、試料品種の影響を除く補正法を採用する。

図６Ｂは、試料品種の影響を除く補正法によって検量線を一本化した特性図である。具体的には、含有量が所定数量（例えば、定量限界付近では０．１ｐｐｍ、定量限界を大きく超える範囲では数ｐｐｍ～数十ｐｐｍ）ずつ段階的に異なる複数の既知の試料を準備する。そして、本発明の蛍光Ｘ線分析装置３０を用いて、試料毎に蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比（レシオ強度）を求めて、横軸をイオウの含有量、縦軸を含有量別のレシオ強度で表すと、オイルの種類に影響を受けない１本の検量線が得られる。

何故ならば、試料の品種によりイオウの蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度が異なるが、レシオ強度を求めることにより、オイルの種類に係わらず含有量の変化に比例してレシオ強度も変化する一次関数（オイルの種類に係わらず傾きが一定の関数）で表すことができるからである。

また、散乱Ｘ線の強度はオイル中に含まれる微量のイオウの含有量とは無関係に一定であるが、蛍光Ｘ線の強度は微量のイオウの含有量に比例して変化するので、レシオ強度を求めることにより、微量イオウの含有量とレシオ強度との相関を１本の検量線で表すことができる。

これによって、含有量が微量のイオウを検出したとき、Ｘ線強度のピーク波形がバックグラウンドより僅かに突出するか、バックグラウンドに埋もれる程度の低いレベルであっても、蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比（レシオ強度）を求め、求めたレシオ強度と検量線に基づいて含有量を算出しているので、微量の含有量を高精度に検出できることになる。

【００５１】

次に、図５に示す蛍光Ｘ線分析装置３０を用いて図６Ａに示す検量線を求める場合の動作を、図７のフローチャートに沿って説明する。

検量線の算出及び検量線テーブルの作成に先だって、単位数量（例えば、０．１ｐｐｍ）ずつ段階的に増加させた複数の既知の測定試料１が準備される。

そして、測定者がキーボード等の入力部３５を操作して、作成スタートを指示すると、ＣＰＵ３４１はメモリ３４２に記憶されているプログラムに基づいて、図７のフローチャートの処理を開始する。

【００５２】

ステップ（図示では「Ｓ」と略記する）１において、試料品種の入力と、既知の含有量別のサンプル数（例えばｎ）の入力を指示するメッセージが、表示部３６に表示される。

それに応じて、測定者が試料品種とサンプル数（ｎ）を入力すると、ステップ２において、入力データ（試料品種，サンプル数）がＷ－ＲＡＭ３４３ａに含まれるある番地（例えば、サンプル数ｎは、サンプル数レジスタＲ１）にストアされる。

ステップ３において、既知の含有量を有する１番目の試料１（微量のイオウの入ったオイル）が、試料ホルダ（図示せず）に入れられた状態で、測定室１５の載置部１３に載せられて、蓋部材１２が閉じられる。また、入力部３５を操作して１番目の試料１の含有量（例えば、０．１ｐｐｍ）が入力される。これに応じて、１番目の試料１の含有量が、Ｗ－ＲＡＭ３４３ａの検量線データ一時記憶領域（検量線テーブル３４３ｂに一括して設定登録する前段階のデータを記憶する領域）の最初の番地に書き込まれる。

【００５３】

ステップ４において、蓋部材１２が閉じているか否かが判断される。蓋部材１２を閉じていない場合は、ステップ５において、蓋を閉じることを促すメッセージが表示部３６に表示される。そして、ステップ４において、蓋部材１２が閉じられたことが判断されると、ステップ６において、蓋部材１２がロックされる。

【００５４】

ステップ７において、Ｘ線管２１に電力が供給される。具体的には、ＣＰＵ２１からＸ線管２１の印加電圧と電流値のデータが読み出され、制御レジスタ回路３３３に一時記憶される。この印加電圧値及び電流値のデータに基づき、Ｘ線管制御回路３１がＸ線管２１に供給する印加電圧と電流（結果的に電力）を制御する。

これに応じて、Ｘ線管２１が励起されて一次Ｘ線（Ｐｄ－Ｌα線）２を発生し、一次Ｘ線２が測定試料１を照射する。試料１からは、当該試料に含まれる元素の種類（イオウ）に固有の波長の蛍光Ｘ線３（Ｓ－Ｋα線）が励起される。この蛍光Ｘ線３が分光結晶２２によって分光されて単色化ビーム５となって、Ｘ線検出器２４によって受光される。

これと同時に、一次Ｘ線２が試料１に反射して、試料１から散乱Ｘ線４が発生する。この散乱Ｘ線４が分光結晶２３によって分光されて、単色化ビーム６となってＸ線検出器２４によって受光される。散乱Ｘ線４は、試料１に含まれる微量元素（イオウ）の含有量に無関係であって、Ｘ線管２１のターゲットの材料（パラジウム）に依存するので、「Ｐｄ－Ｌα線」の特性Ｘ線である。

【００５５】

ステップ８において、１番目の試料１の蛍光Ｘ線の強度が測定される。蛍光Ｘ線の強度は、短い所定時間単位で繰り返して測定され、その測定結果の累積値がメモリ３３２の所定のエリアに記憶される。ステップ９において、１番目の試料１の散乱Ｘ線の強度が測定される。散乱Ｘ線の強度は、短い所定時間単位で繰り返して測定され、その測定結果の累積値がメモリ３３２の所定のエリアに記憶される。

ステップ１０において、予め定められた測定時間が経過したか否かが判断される。測定時間が経過していなければ、ステップ７へ戻り、ステップ８における蛍光Ｘ線の強度の測定と、ステップ９における散乱Ｘ線の強度の測定が繰り返される。

そして、ステップ１０において、所定の測定時間（例えば５分）が経過したことが判断されると、ステップ１１において、Ｘ線管２１への電力供給が停止される。

これによって、蛍光Ｘ線の強度の累積値と散乱Ｘ線の強度の累積値がメモリ３３２の対応するエリアに記憶されることになる。

【００５６】

続くステップ１２において、蛍光Ｘ線の強度の累積値と散乱Ｘ線の強度の累積値との比（レシオ強度）の算出が行われる。ステップ１３において、算出された１番目の試料１の蛍光Ｘ線の強度（累積値）と散乱Ｘ線の強度（累積値）との比（レシオ強度）が、ステップ３において入力された含有量に対応するＷ－ＲＡＭ３４３ａの所定の番地に書き込まれる。

このようにして、１番目の試料１のレシオ強度が既知の含有量とともに、Ｗ－ＲＡＭ３４３ａの対応する番地に書き込まれる。

【００５７】

ステップ１４において、サンプル数レジスタＲ１の値（当初はｎ）から数値「１」だけ減算されて、測定すべき残りのサンプル数（ｎ－１）が当該レジスタＲ１にストアされる。

その後、ステップ１５において、サンプル数レジスタＲ１の値が「０」か否かが判断される。これは、ステップ１において入力されたサンプル数の全て（ｎ）について、レシオ強度の算定が終了したか否かを判断するためである。そして、サンプル数レジスタＲ１の値が「０」でなければ、上述のステップ３へ戻る。

【００５８】

再びステップ３において、２番目の試料１が測定室１５の載置部１３に載置され、当該試料１の含有量（例えば、０．２ｐｐｍ）が入力部３５を操作して入力される。そして、前述のステップ４～１５が繰り返されて、２番目の試料１の含有量とそれに対応するレシオ強度がＷ－ＲＡＭ３４３ａの対応する番地に書き込まれる。

以下同様にして、３番目～ｎ番目の試料１について、そのレシオ強度が順次算定され、その含有量とそのレシオ強度がＷ－ＲＡＭ３４３ａの対応する番地に書き込まれる。

その結果、１番目～ｎ番目の各試料１の含有量と算出されたレシオ強度が、Ｗ－ＲＡＭ３４３ａの対応する番地に順次書き込まれる。

なお、定量できる範囲は、例えば０ｐｐｍ～４００ｐｐｍである。

【００５９】

一方、ステップ１５において、サンプル数レジスタＲ１の値が「０」であることが判断されると、ステップ１６へ進む。ステップ１６において、Ｗ－ＲＡＭ３４３ａに一時記憶されている、既知の含有量の試料別（１番目～ｎ番目別）に測定されたレシオ強度のデータが検量線テーブル３４３ｂへ転送されて、検量線データとして格納される。これによって、検量線テーブル３４３ｂには、含有量の異なる１番目～ｎ番目の試料別に、段階的に増加する含有量とそれに対応するレシオ強度のデータが設定登録されることになる。

なお、ステップ１６において、１番目～ｎ番目の試料１が微量元素の含有量の小さな順（昇順、又はその逆の大きい順の降順でも可）に測定されていない場合でも、検量線テーブル３４３ｂに含有量の昇順（又は降順）に登録するために、含有量を昇順（又は降順）にソートした後に、検量線テーブル３４３ｂに登録してもよい。

その後、ステップ１７において、蓋部材１２のロックが解除されて、一連の処理を終了する。

【００６０】

ところで、上述の検量線テーブルの作成処理において、ある品種のオイルについて、含有量に対応してレシオ強度を算出して、含有量別のレシオ強度を検量線テーブルに登録する場合を説明したが、別の試料品種の検量線テーブルを作成する場合は、上述のステップ１～１７の処理が行われる。

この場合、異なる既知の含有量別に、蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を算出して、レシオ強度として登録しているので、オイルの種類が相違しても１本の検量線によって表すことができ、試料品種の影響を除く補正法によって算出したレシオ強度を登録したのと同じ結果になる。

【００６１】

以上説明した検量線テーブルの作成処理は、販売される蛍光Ｘ線分析装置３０毎に行う必要はない。すなわち、製造者が事前に作成した検量線テーブルのデータを、ＣＤ－ＲＯＭ又はＤＶＤにプログラムデータとともに書き込んでおき、これらＣＤ－ＲＯＭ等が新しい蛍光Ｘ線分析装置３０（又はパソコン３４を除く蛍光Ｘ線分析装置３０）の販売に際して附属して出荷される。

ユーザ（測定者）は、蛍光Ｘ線分析装置３０を最初に使用するのに先だって、プログラムデータと検量線テーブルのデータをユーザのパソコン（測定用パソコン３４）にインストールした上で、測定又は分析を実行することになる。インストールされた検量線テーブルのデータは、ＲＡＭ３４３の検量線テーブル３４３ｂへ設定登録されて、後述の未知の試料１の含有量を分析処理する際に参照される。

【００６２】
次に、未知の含有量の測定試料１を測定して含有量を分析する場合の処理を、図８のフローチャートに沿って説明する。
先ず、測定者は、含有量を測定しようとする試料１を試料ホルダに入れて、載置部１３に載せ、蓋部材１２を閉じた後、測定開始のボタン又はスイッチを押す。これに応じて、ＣＰＵ３４１は、メモリ３４２に記憶されているプログラムに基づいて図８のフローチャートの処理を開始する。
【００６３】
ステップ２１において、蓋部材１２が閉じられているか否かが判断される。蓋部材１２が閉じられてない場合（開状態の場合）は、ステップ２２において、蓋部材１２を閉じることを促すメッセージが表示部３６に表示され、蓋部材１２が閉じられるのを待機する。そして、蓋部材１２が閉じられたことを検出すると、ステップ２３において蓋部材がロックされる。これによって、測定中に蓋部材１２が開けられることを禁止し、Ｘ線の漏洩を防止している。
【００６４】
ステップ２４において、Ｘ線管２１に電力が供給されて、一次Ｘ線２が発生する。この場合の詳細な動作は、前述のステップ７と同様であるため、省略する。
一次Ｘ線（Ｐｄ－Ｌα線）２は、蛍光Ｘ線分析装置２０の場合であれば直接、蛍光Ｘ線分析装置２０Ａの場合であれば分光結晶２８によって単色ビーム化されて、測定試料１を照射する。試料１からは、当該試料に含まれる元素の種類（イオウ）に固有の波長の蛍光Ｘ線３が励起（発生）される。この蛍光Ｘ線３が分光結晶２２によって分光されて単色化ビーム５となって、Ｘ線検出器２４によって受光される。これと同時に、一次Ｘ線２（又は単色化ビーム７）が試料１に反射して、試料１から散乱Ｘ線４が発生する。この散乱Ｘ線４が分光結晶２３によって分光されて、単色化ビーム６となってＸ線検出器２４によって受光される。
ステップ２５において、Ｘ線検出器２４は、蛍光Ｘ線３と散乱Ｘ線４を検出し、それぞれのアナログ値として出力する。これらの蛍光Ｘ線３および散乱Ｘ線４のアナログ値が信号処理回路３２によってディジタル値に変換され、メモリ３３２に書き込まれて、累積的に記憶される。
【００６５】
ステップ２６において、所定の測定時間（例えば５分）が経過したか否かが判断される。所定の測定時間が経過していなければ、測定時間が経過するまでステップ２４～ステップ２６の処理が繰り返される。
このようにして、比較的短い時間（サンプリング周期）毎に検出された蛍光Ｘ線３と散乱Ｘ線４のそれぞれの強度のアナログ値がディジタル値に変換され、両ディジタル値が測定時間中にメモリ３３２に累積的に記憶される。そして、ステップ２６において、所定の測定時間だけ経過したことが判断されると、ステップ２７において、Ｘ線管２１への電力供給が停止される。
【００６６】
ステップ２８において、メモリ３３２に一時記憶されている測定時間中に検出された蛍光Ｘ線の強度の累積データ（累積値）及び散乱Ｘ線の累積データ（累積値）がインタフェース３３５及びインタフェース３４４を介してＷ－ＲＡＭ３４３ａに転送されて、一時記憶される。
ステップ２９において、Ｗ－ＲＡＭ３４３ａに一時記憶されている蛍光Ｘ線強度の累積値に基づいて、蛍光Ｘ線の強度が算出（又は決定）される。ステップ３０において、Ｗ－ＲＡＭ３４３ａに記憶されている散乱Ｘ線強度の累積値に基づいて、散乱Ｘ線の強度が算出（又は決定）される。
【００６７】
ステップ３１において、Ｗ－ＲＡＭ３４３ａに記憶されている蛍光Ｘ線の強度（累積値）及び散乱Ｘ線の強度（累積値）に基づいて、スペクトル図が作成されて、表示部３６に

表示される。

【００６８】

ここで、散乱Ｘ線の強度を示すエネルギー（ｋｅＶ）のスペクトルは、Ｘ線管２１のターゲット材料（Ｐｄ）に依存し、かつバックグラウンドと合成されるので、パラジウムの波長の付近で非常に大きな山型のピーク波形（なだらかな山型波形）となる。

一方、蛍光Ｘ線のエネルギー（ｋｅＶ）のスペクトルは、イオウがオイル中に定量限界（０．５ｐｐｍ）付近の微量に含まれている場合に、そのピーク値が元素（イオウ）固有の波長付近のバックグラウンドよりも若干突出して見える程度の小さな山型のピーク波形であるか、バックグラウンドに埋もれて、そのピークが分かり難い程に小さな波形である。

【００６９】

このように、微量のイオウの蛍光Ｘ線の強度は、非常に小さいため、蛍光Ｘ線のエネルギー強度からイオウの波長付近のバックグラウンド成分を差し引くだけでは検出できないか、検出できたとしても検出精度が極めて低い。

そこで、後述のステップ３２および３３の処理が行われることになる。

【００７０】

ステップ３２において、蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比（レシオ強度）が算出される。このように、蛍光Ｘ線の強度と散乱Ｘ線の強度との比を求める理由は、バックグラウンドと合わせた（又は合成された）イオウの蛍光Ｘ線強度と、バックグラウンドと合わせた散乱Ｘ線強度との比を求めることにより、イオウの蛍光Ｘ線強度がバックグラウンドに埋もれていても、微量のイオウの含有量を正確に算出するためである。

【００７１】

そして、ステップ３３において、レシオ強度と検量線に基づいて、微量のイオウの含有量の算出処理が行われる。すなわち、ステップ３２において、算出されたレシオ強度に基づいて、検量線テーブル３４３ｂを参照することにより、当該テーブル３４３ｂに予め登録されている同じ値のレシオ強度に対応する含有量が算出結果として読み出される。

ステップ３４において、算出されたイオウの含有量が表示部３６に表示される。その後、ステップ３５において、蓋部材１２のロックが解除されて、一連の処理を終了する。

【００７２】

実施例３の蛍光Ｘ線分析装置３０によれば、０．５ｐｐｍ以下の微量のイオウ等の元素（軽元素）であっても、含有量が未知の測定試料１から算出（測定）した蛍光Ｘ線強度と散乱Ｘ線強度との比を求めて、その比に基づいて既知の含有量別に対応するレシオ強度を予め登録した検量線テーブルを参照することによって含有量を算出しているので、バックグラウンドに埋もれる程度に微量であっても、高精度に検出することができる。

【００７３】

ところで、実施例１及び実施例２では、二次側に２つの分光結晶（又は分光手段）２２及び２３を設けた場合を説明したが、二次側の分光手段を３個以上設けても良い。

例えば、オイル中の微量元素として、イオウに加えて、塩素の含有量も測定したい場合は、第３の分光結晶（又は分光手段）を上述の最適化の条件を考慮して、その配置位置，湾曲面，距離，結晶材料等を選定する。そして、イオウの蛍光Ｘ線（Ｓ－Ｋα線）を第１の分光結晶２２で分光し、塩素の蛍光Ｘ線（Ｃｌ－Ｋα線）を第３の分光結晶で分光し、両分光結晶によって分光されかつ集光された単色化ビームを１つのＸ線検出器２４で検出すればよい。

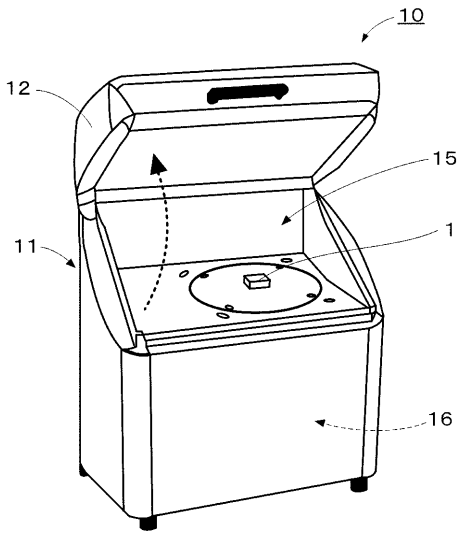
この場合、塩素の検量線データは、図７のフローチャートを参照して説明した微量のイオウの含有量とレシオ強度の関係として求められた検量線と同様にして、予め算出され、パソコン３４の検量線テーブル３４３ｂにテーブルデータとして登録される。

【００７４】

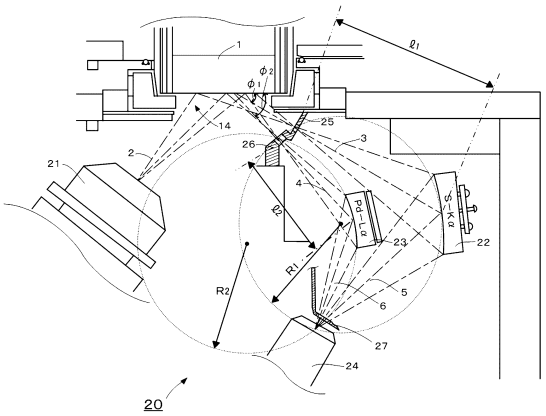
また、上述の実施例では、微量元素を含む液体の一例として、オイルの場合を説明したが、この発明の技術思想は、その他の液体、例えば河川水又は工場廃液やメッキ液中の微量の有害元素の含有量の測定および／または分析にも適用できることは勿論である。

【産業上の利用可能性】
【００７５】
この発明の蛍光Ｘ線分析装置１０および蛍光Ｘ線分析装置３０は、オイル中の微量のイオウや塩素等を測定し分析するのに有用であり、産業上の利用性が極めて高い。
【符号の説明】
【００７６】
１：測定試料
２：一次Ｘ線
３：蛍光Ｘ線
４：散乱Ｘ線
５：単色化ビーム
６：単色化ビーム
１０：蛍光Ｘ線分析装置
１１：本体ハウジング
１２：蓋部材
１３：載置部
１４：窓
１５：測定室
１６：収納室
２０：分光系
２１：Ｘ線管
２２：第１の分光手段（分光結晶又は湾曲モノクロメータ）
２３：第２の分光手段（分光結晶又は湾曲モノクロメータ）
２４：Ｘ線検出器
２５：スリット（蛍光Ｘ線用）
２６：スリット（散乱Ｘ線用）
２７：散乱防止板
２８：一次側分光結晶
３０：蛍光Ｘ線分析装置
３１：Ｘ線管制御回路
３２：信号処理回路
３３：分析制御回路
３４：測定用パソコン（コンピュータ）
３４１：ＣＰＵ
３４２：プログラムメモリ
３４３：ＲＡＭ
３４３ａ：Ｗ－ＲＡＭ
３４３ｂ：検量線テーブル
３４４：入出力制御部
３５：入力部（キーボード，マウス等）
３６：表示部（ディスプレイ）

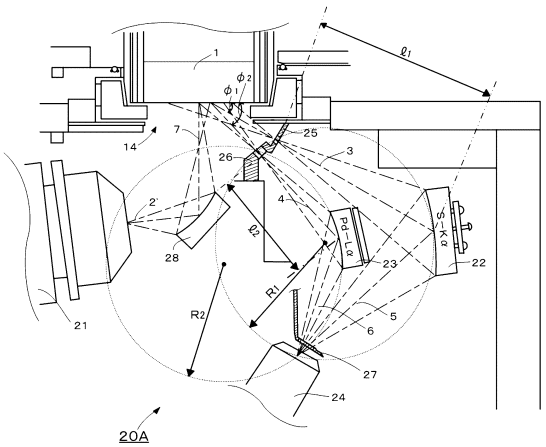
【図１】



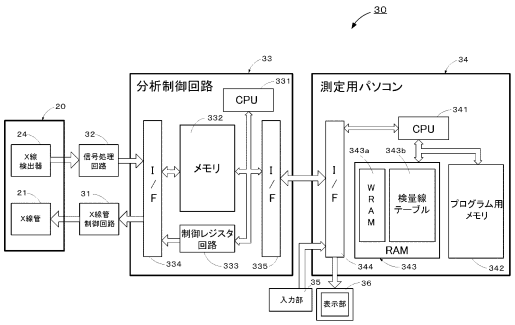
【図２】



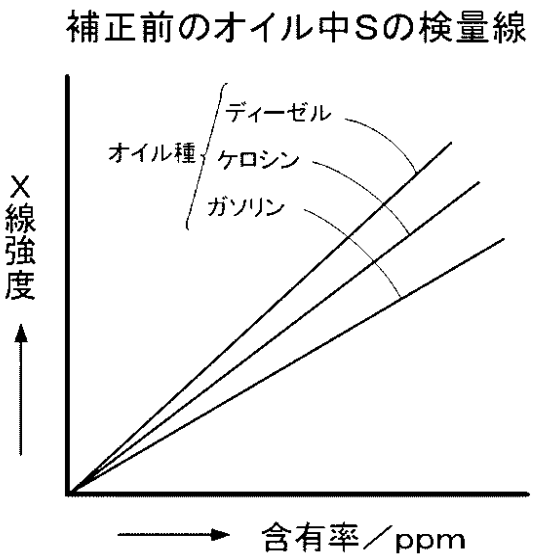
【図４】



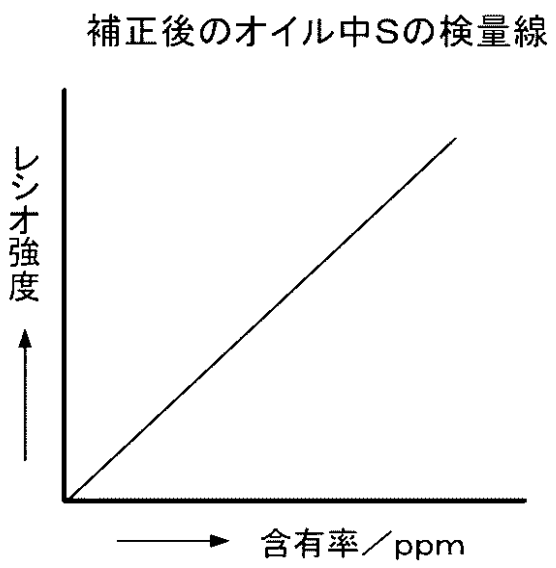
【図５】



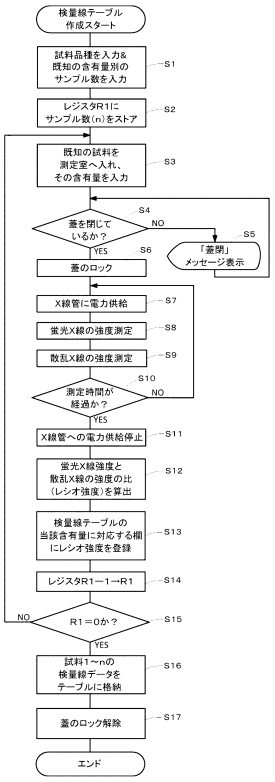
【図６Ａ】



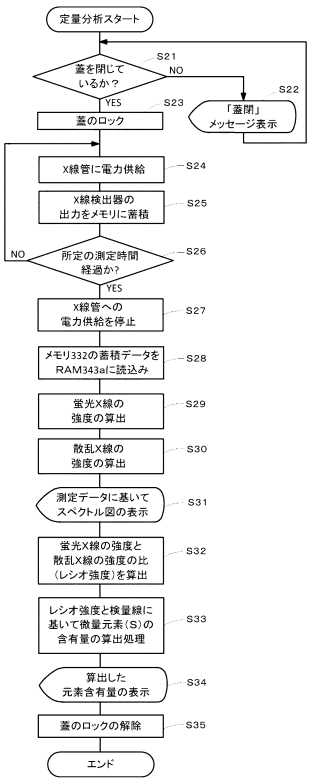
【図６Ｂ】


補正後のオイル中Sの検量線
レシオ強度
含有率／ppm

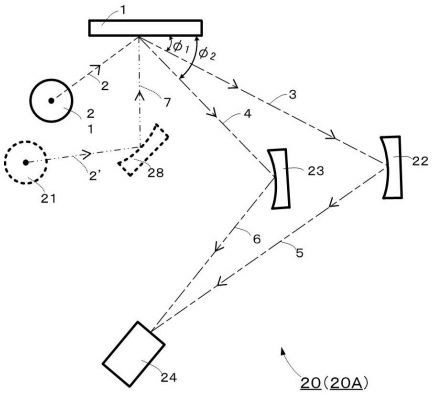
【図７】


検量線テーブル作成スタート
試料品種を入力&既知の含有量別のサンプル数を入力
S1
レジスタR1にサンプル数(n)をストア
S2
既知の試料を測定室へ入れ、その含有量を入力
S3
蓋を閉じているか？
S4
NO
S5
「蓋閉」メッセージ表示
YES
S6
蓋のロック
X線管に電力供給
S7
蛍光X線の強度測定
S8
散乱X線の強度測定
S9
測定時間が経過か？
S10
NO
YES
X線管への電力供給停止
S11
蛍光X線強度と散乱X線の強度の比(レシオ強度)を算出
S12
検量線テーブルの当該含有量に対応する欄にレシオ強度を登録
S13
レジスタR1←1→R1
S14
NO
R1＝0か？
S15
YES
試料1～nの検量線データをテーブルに格納
S16
蓋のロック解除
S17
エンド

【図８】


定量分析スタート
蓋を閉じているか？
S21
NO
S22
「蓋閉」メッセージ表示
YES
S23
蓋のロック
X線管に電力供給
S24
X線検出器の出力をメモリに蓄積
S25
NO
所定の測定時間経過か?
S26
YES
X線管への電力供給を停止
S27
メモリ332の蓄積データをRAM343aに読込み
S28
蛍光X線の強度の算出
S29
散乱X線の強度の算出
S30
測定データに基いてスペクトル図の表示
S31
蛍光X線の強度と散乱X線の強度の比(レシオ強度)を算出
S32
レシオ強度と検量線に基いて微量元素(S)の含有量の算出処理
S33
算出した元素含有量の表示
S34
蓋のロックの解除
S35
エンド

【図３】


1
φ1
φ2
2
2
1
7
3
4
22
23
2'
28
21
6
5
24
20(20A)

フロントページの続き

審査官　藤田　都志行

(56)参考文献　特開平０７－００５１２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２０１３２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１２８９７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１７５４７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０９１４８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０１Ｎ　２３／２２３
Ｇ０１Ｎ　２３／２０７
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）