

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月18日 (18.10.2007)

PCT

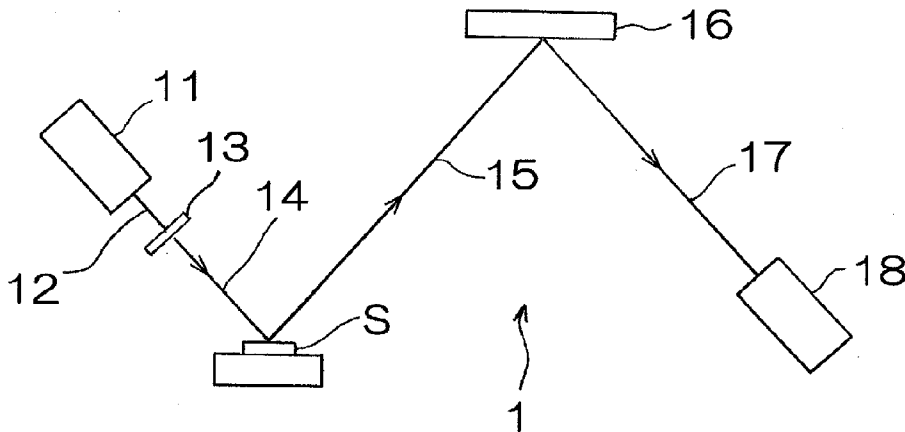
(10) 国際公開番号
WO 2007/116559 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 23/223 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/323407
- (22) 国際出願日: 2006年11月24日 (24.11.2006)
- (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2006-108491 2006年4月11日 (11.04.2006) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 理学電機工業株式会社 (RIGAKU INDUSTRIAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5691146 大阪府高槻市赤大路町14番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 片岡 由行 (KATAOAKA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒5691146 大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機工業株式会社内 Osaka (JP). 河野 久征 (KOHNO, Hisayuki) [JP/JP]; 〒5691146 大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機工業株式会社内 Osaka (JP). 山下 昇 (YAMASHITA, Noboru) [JP/JP]; 〒5691146 大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機工業株式会社内 Osaka (JP). 堂井 真 (DOI, Makoto) [JP/JP]; 〒5691146 大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 杉本 修司, 外(SUGIMOTO, Shuji et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番2号 肥後橋ニッタイビル Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: FLUORESCENT X-RAY ANALYZER

(54) 発明の名称: 蛍光X線分析装置



(57) Abstract: This invention provides a fluorescent X-ray analyzer for determining sulfur contained in a sample, which can improve the analytical accuracy of a very small amount of sulfur by significantly reducing scattered X ray from the sample by continuous X ray from an X-ray tube and an escape peak by an argon gas in a proportional counter. In the fluorescent X-ray analyzer, a primary X ray is applied from an X-ray tube to a sample (S), and fluorescent X ray generated from the sample (S) is dispersed with a spectroscopic element followed by detection with an X-ray detector to analyze the sample (S). A fluorescent X-ray analyzer (1) for determining sulfur contained in a sample (S) comprises an X-ray tube (11) including a chromium-containing target, an X-ray filter (13), and a proportional counter (18) including a detector gas containing neon gas or helium gas. The X-ray filter (13) is disposed in an X-ray passage between an X-ray tube (11) and a sample (S) and is formed of an element material which has a predetermined transmittance for Cr-K α line from the X-ray tube (11) and has no absorption end between energy of the S-K α line and energy of the Cr-K α line.

(57) 要約: 試料に含有する硫黄を分析する蛍光X線分析装置において、X線管からの連続X線による試料からの散乱X線および比例計数管のアルゴンガスによるエスケープピークを大幅に減少させることにより、

[続葉有]



WO 2007/116559 A1



(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

極微量の硫黄の分析精度を向上させることを目的とする。X線管からの一次X線を試料Sに照射し、試料Sから発生する蛍光X線を分光素子で分光しX線検出器で検出することにより、試料Sを分析する蛍光X線分析装置であって、クロムを含むターゲットを有するX線管11と、X線管11と試料Sとの間のX線通路に配置され、X線管11からのCr-K α 線に対し所定の透過率を有し、S-K α 線とCr-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しない元素の材質によるX線フィルタ13と、ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管18とを備え、試料Sに含まれる硫黄を分析する蛍光X線分析装置1。

明 細 書

蛍光X線分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、試料に含有する硫黄を分析する蛍光X線分析装置に関する。

背景技術

[0002] ガソリン、軽油、灯油などの燃料油中の硫黄濃度について、規格で上限値が決められており、原油の精製中や精製後に、燃料油中の硫黄濃度を測定して、管理、制御されている。近年、欧米、日本国内でも規制が強化され、その規格上限値の低減化が進められており、5ppm以下の極微量硫黄の分析も必要となってきている。

[0003] 従来から蛍光X線分析法による原油、重油、ガソリン、軽油、灯油などの燃料油中の硫黄濃度分析が行われてきたが、現在の規格上限値以下の低濃度では十分な分析精度と検出限界値が得られていない。

[0004] 従来、ガソリン、軽油、灯油などの燃料油中の硫黄を分析する蛍光X線分析装置として、チタンターゲットを有するX線管とチタン箔フィルタを備える蛍光X線分析装置、スカンジウムターゲットを有するX線管とスカンジウム箔フィルタを備える蛍光X線分析装置およびスカンジウムターゲットを有するX線管とチタン箔フィルタを備える蛍光X線分析装置がある(特許文献1参照)。

[0005] 特許文献1の蛍光X線分析装置6では、図6に示すように、チタンターゲットを有するX線管61からの一次X線62をチタン箔フィルタ63で濾波したX線64を試料Sに照射し、試料Sから発生した蛍光X線65を分光素子で分光せずに半導体検出器68で測定しているエネルギー分散型蛍光X線分析装置6である。

[0006] チタン箔フィルタ63で濾波される前の一次X線62のX線スペクトルは図7に示すように、Ti-K α 線とともに多くの連続X線が含まれているが、チタン箔フィルタ63で濾波されたX線スペクトルは図8に示すように、連続X線がかなり削減されている。しかし、連続X線は完全に削除されておらず、残存する連続X線が試料Sに照射され、散乱X線を発生させ大きなバックグラウンドとなる。半導体検出器68では十分なエネルギー分解すなわち十分な波長分離ができず試料から発生した硫黄の蛍光X線であるS-K

α 線に対しバックグラウンドを十分に小さくすることができない。そのためバックグラウンドが硫黄濃度換算値で100ppmと大きく、極微量の硫黄の分析精度は最近の規格値に充分に対応することができない。

- [0007] 特許文献1の蛍光X線分析装置であるスカンジウムターゲットを有するX線管とスカンジウム箔フィルタを備える蛍光X線分析装置およびスカンジウムターゲットを有するX線管とチタン箔フィルタを備える蛍光X線分析装置でも同様であり、エネルギー分散型蛍光X線分析装置では、硫黄分析に適したターゲットのX線管と一次フィルタを用いても十分な検出限界と正確な精度のよい分析を行うことができない。
- [0008] また従来、図9に示すように、燃料油中の硫黄を分析する蛍光X線分析装置9として、硫黄の吸収端波長の近傍で、硫黄の蛍光X線であるS-K α 線(2.31keV)に対して励起効率のよい特性X線であるPd-L α 線(2.84keV)を発生させるパラジウム(Pd)やRh-L α 線(2.70keV)を発生させるロジウム(Rh)のターゲットを有するX線管91および検出器ガスとしてアルゴンガスを有する比例計数管98を備える波長分散型蛍光X線分析装置9がある。
- [0009] この蛍光X線分析装置9は、X線管91と試料SとのX線通路に配置される一次フィルタを備えていないために、X線管91から発生する多くの連続X線を含む一次X線92が試料Sに照射され、試料Sから発生する蛍光X線95をグラフィット分光素子96で分光された蛍光X線97をX線検出器である比例計数管98で測定しているが、連続X線によって発生する散乱X線が多く発生するために、分光素子96では、硫黄の分析線であるS-K α 線のバックグラウンドを充分小さくすることはできない。
- [0010] 従来、蛍光X線分析装置9のX線管91と試料SとのX線通路に厚み12 μ mのアルミニウム箔の一次フィルタを配置させると、S-K α 線のバックグラウンドとなるS-K α のエネルギーでの透過率は0.6%であるが、硫黄の蛍光X線の励起源であるX線管91からのPd-L α 線やPh-L α 線の透過率は5%以下であるため、硫黄の励起効率が極めて低く、分析元素の硫黄を十分に励起することができず、感度よく分析することが困難である。
- [0011] 従来、波長分散型蛍光X線分析装置9は試料Sから発生した蛍光X線95を分光素子96で分光してS-K α 線を選択し比例計数管98で検出するように設計されている

が、分光素子96で回折されるX線はS-K α 線の1次線であるエネルギーが2.31keVだけでなく、エネルギーが4.62keVである2次線も回折され比例計数管98に入射する。

[0012] このとき、X線管91からの連続X線が試料に照射されることによって発生した散乱X線も分光素子96によって回折され4.62keVのエネルギーのX線が比例計数管98に入射する。アルゴンガスを有する比例計数管98に4.62keVのX線が入射すると比例計数管98中のアルゴンによってAr-K α 線のエネルギーである3.0keVのエネルギーだけロスして、1.62keVのエスケープピークが現れる。このエスケープピークは硫黄の分析線であるS-K α 線のエネルギーの70%に相当し、パルスハイトアナライザ99では1次線であるS-K α 線との分離ができず、大きなバックグラウンドとなる。

[0013] 試料からの蛍光X線が比例計数管に入射して検出器ガスであるアルゴンガスが入射した蛍光X線からAr-K α 線のエネルギーだけ低いエネルギー値にエスケープピークがあらわれ分析線に対して2次線などの高次線の蛍光X線が妨害線となることは、従来から知られている。たとえば、Co-K α 3次線がS-K α 線に妨害する。しかし、分光素子で回折された連続X線の2次線などの高次線がエスケープピークを発生させ、それがバックグラウンドになり分析誤差や分析精度を低下させることは知られておらず、今回、この現象を発見した。したがって、従来、このように連続X線の高次線の妨害を除去することは、行われていなかった。

[0014] このように、従来の波長分散型蛍光X線分析装置では、アルミニウム箔などの一次フィルタを使用すると硫黄を十分に励起することができず、燃料油中の極微量の硫黄の定量分析が困難であった。また、X線管からの連続X線の散乱X線の2次線が比例計数管のアルゴンガスによるエスケープピークを発生させ、これが硫黄の分析線であるS-K α 線に妨害し、大きなバックグラウンドとなり極微量の硫黄を精度よく分析することができなかった。また、バックグラウンドが高いため、試料間のバックグラウンドの変動の影響が分析値に影響を与え分析誤差となっていた。

[0015] 特許文献1:特開平8-136480号公報

発明の開示

[0016] 本発明は前記従来の問題に鑑みてなされたもので、試料に含有する硫黄を分析す

る蛍光X線分析装置において、X線管からの連続X線による試料からの散乱X線および比例計数管の検出器ガスによるエスケープピークを大幅に減少させることにより、検出限界と極微量濃度の分析精度とピークとバックグラウンドの比を向上させることを目的とする。

[0017] 前記目的を達成するために、本発明の第1構成に係わる蛍光X線分析装置は、X線管からの一次X線を試料に照射し、前記試料から発生する蛍光X線を分光素子で分光しX線検出器で検出することにより、前記試料を分析する蛍光X線分析装置であって、クロムを含むターゲットを有するX線管と、前記X線管と前記試料との間のX線通路に配置され、前記X線管からのCr-K α 線に対し所定の透過率を有するX線フィルタと、ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管とを備え、前記試料に含まれる硫黄を分析する。

[0018] 本発明の第1構成によれば、硫黄の分析線であるS-K α 線の励起エネルギーよりも高いエネルギーを有するCr-K α 線を発生するX線管と、Cr-K α 線を十分に透過するとともにクロムを含むターゲットを有するX線管からのS-K α 線のエネルギーに相当する連続X線を充分除去するX線フィルタとを備えているので、試料中の硫黄を充分に励起するとともに、試料から発生する連続X線による散乱X線を大幅に抑制することができる。また、ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管を備えているので、硫黄の分析線であるS-K α 線の波長における2次線のエスケープピークによる影響を除去することによりバックグラウンド強度を小さくすることができる。よって、検出限界と極微量濃度の分析精度を大幅に向上させることができる。

[0019] 本発明の第1構成においては、X線管のターゲットはクロム金属単体でもクロムとその他の金属の合金などで製作されていてもよい。X線フィルタはCr-K α 線に対し、例えば、50%以上の透過率を有するものであればよく、この透過率を有し、硫黄の分析線であるS-K α 線とCr-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しないアルミニウム、鉄、バナジウム箔などの材料に応じた厚みのものであればよい。比例計数管は、封入型比例計数管またはガスフロー型比例計数管のどちらであってもよいが、小型の蛍光X線分析装置の場合には封入型比例計数管が好ましい。検出器ガスはネオンガスまたはヘリウムガスのいずれであってもよい。検出器ガスと所定の割合で混合

されるクエンチングガスは炭酸ガスが望ましい。

[0020] 表1に、S-K α 1次線とS-K α 2次線との各検出器ガスの計数効率(%)の例を示している。表1に示すように、ネオンガスとヘリウムガスでは、S-K α 1次線に対して、2次線の計数効率は、約1/5になる。また、ネオンガスのエスケープピークはS-K α 1次線の約160%のエネルギーに相当し、パルスハイトアナライザでエスケープピークの影響を除去できる。また、ヘリウムガスでは、エスケープピークは現れないので、2次線はパルスハイトアナライザで除去が可能である。

[0021] [表1]

検出器ガス	アルゴンガス	ネオンガス	ヘリウムガス
S-K α 1次線	67	54	57
S-K α 2次線	76	14	13

[0022] 本発明の第2構成にかかる蛍光X線分析装置は、X線管からの一次X線を試料に照射し、前記試料から発生する蛍光X線を分光素子で分光しX線検出器で検出することにより、前記試料を分析する蛍光X線分析装置であって、チタンを含むターゲットを有するX線管と、前記X線管と前記試料との間のX線通路に配置され、前記X線管からのTi-K α 線に対し所定の透過率を有し、硫黄の分析線であるS-K α 線とTi-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しないX線フィルタと、ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管とを備え、前記試料に含まれる硫黄を分析する。

[0023] 本発明の第2構成によれば、硫黄の分析線であるS-K α 線の励起エネルギーよりも高いエネルギーを有するTi-K α 線を発生するX線管と、Ti-K α 線を十分に透過するとともにチタンを含むターゲットを有するX線管からの分析線であるS-K α 線のエネルギーの連続X線を充分除去するX線フィルタとを備えているので、試料中の硫黄を充分に励起するとともに、試料から発生する連続X線による散乱X線を大幅に抑制することができる。また、ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管を備えているので、硫黄の分析線であるS-K α 線の波長における2次線の

エスケープピークによる影響を除去することによりバックグラウンド強度を小さくすることができる。よって、検出限界と極微量濃度の分析精度を大幅に向上させることができる。

[0024] 本発明の第2構成においては、X線管のターゲットはチタン金属単体でもチタンとその他の金属の合金などで製作されていてもよい。X線フィルタはTi-K α 線に対し、例えば、40%以上の透過率を有し、硫黄の分析線であるS-K α 線とTi-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しないアルミニウム、鉄、チタン、バナジウム箔などの材料に応じた厚みのものであればよい。比例計数管は第1構成と同じものが望ましい。

[0025] 本発明の第3構成にかかる蛍光X線分析装置は、X線管からの一次X線を試料に照射し、前記試料から発生する蛍光X線を分光素子で分光しX線検出器で検出することにより、前記試料を分析する蛍光X線分析装置であって、スカンジウムを含むターゲットを有するX線管と、前記X線管と前記試料との間のX線通路に配置され、前記X線管からのSc-K α 線に対し所定の透過率を有し、硫黄の分析線であるS-K α 線とSc-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しないX線フィルタと、ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管とを備え、前記試料に含まれる硫黄を分析する。

[0026] 本発明の第3構成によれば、硫黄の分析線であるS-K α 線の励起エネルギーよりも高いエネルギーを有するSc-K α 線を発生するX線管と、Sc-K α 線を十分に透過するとともにスカンジウムを含むターゲットを有するX線管からの分析線であるS-K α 線のエネルギーの連続X線を充分除去するX線フィルタとを備えているので、試料中の硫黄を十分に励起するとともに、試料から発生する連続X線による散乱X線を大幅に抑制することができる。また、ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管を備えているので、硫黄の分析線であるS-K α 線の波長における2次線のエスケープピークによる影響を除去することによりバックグラウンド強度を小さくすることができる。よって、検出限界と極微量濃度の分析精度を大幅に向上させることができる。

[0027] 本発明の第3構成においては、X線管のターゲットはスカンジウム金属単体で製作されるのが好ましい。X線フィルタはSc-K α 線に対し、例えば、40%以上の透過率

を有し、硫黄の分析線であるS-K α 線とSc-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しないアルミニウム、鉄、チタン、スカンジウム箔などの材料に応じた厚みのものであればよい。比例計数管は第1構成と同じものが望ましい。

[0028] 本発明の第4構成にかかる蛍光X線分析装置は、X線管からの一次X線を試料に照射し、前記試料から発生する蛍光X線を分光素子で分光しX線検出器で検出することにより、前記試料を分析する蛍光X線分析装置であって、バナジウムを含むターゲットを有するX線管と、前記X線管と前記試料との間のX線通路に配置され、前記X線管からのV-K α 線に対し所定の透過率を有し、硫黄の分析線であるS-K α 線とV-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しないX線フィルタと、ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管とを備え、前記試料に含まれる硫黄を分析する。

[0029] 本発明の第4構成によれば、硫黄の分析線であるS-K α 線の励起エネルギーよりも高いエネルギーを有するV-K α 線を発生するX線管と、V-K α 線を十分に透過するとともにバナジウムを含むターゲットを有するX線管からの分析線であるS-K α 線のエネルギーの連続X線を充分除去するX線フィルタとを備えているので、試料中の硫黄を充分に励起するとともに、試料から発生する連続X線による散乱X線を大幅に抑制することができる。また、ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管を備えているので、硫黄の分析線であるS-K α 線の波長における2次線のエスケープピークによる影響を除去することによりバックグラウンド強度を小さくすることができる。よって、検出限界と極微量濃度の分析精度を大幅に向上させることができる。

[0030] 本発明の第4構成においては、X線管のターゲットはバナジウム金属単体であることが望ましい。X線フィルタはV-K α 線に対し、例えば、50%以上の透過率を有し、硫黄の分析線であるS-K α 線とV-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しないアルミニウム、鉄、バナジウム箔などの材料に応じた厚みのものであればよい。比例計数管は第1構成と同じものが望ましい。

図面の簡単な説明

[0031] この発明は、添付の図面を参考にした以下の好適な実施例の説明から、より明瞭

に理解されるであろう。しかしながら、実施例および図面は単なる図示および説明のためのものであり、この発明の範囲を定めるために利用されるべきものではない。この発明の範囲は添付の請求の範囲によって定まる。添付図面において、複数の図面における同一の部品番号は、同一部分を示す。

[図1]本発明の第1実施形態である蛍光X線分析装置の概略図である。

[図2]同蛍光X線分析装置のアルミニウム、鉄、バナジウムのX線フィルタの透過率を示す図である。

[図3]本発明の第2実施形態の蛍光X線分析装置の概略図である。

[図4]本発明の第3実施形態の蛍光X線分析装置の概略図である。

[図5]本発明の第4実施形態の蛍光X線分析装置の概略図である。

[図6]従来のエネルギー分散型蛍光X線分析装置を示す概略図である。

[図7]同蛍光X線分析装置のチタンX線管からの一次X線のスペクトル図である。

[図8]同蛍光X線分析装置のチタンX線管からの一次X線のチタン製X線フィルタ濾波後のスペクトル図である。

[図9]従来の波長分散型蛍光X線分析装置を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0032] 以下、本発明の第1実施形態である蛍光X線分析装置について説明する。図1に示すように、金属クロムのターゲットを有するクロムX線管11と、クロムX線管からの一次X線12のCr-K α 線を60%以上透過させる、例えば厚み12 μ mのアルミ箔で構成されたX線フィルタ13と、試料Sから発生する蛍光X線15を分光する、例えばグラフィットで構成された分光素子16と、分光された蛍光X線17を検出する、例えばネオンガスの検出器用ガスを封入した封入型比例計数管18とを備え、燃料油である軽油中の硫黄の濃度を測定する。

[0033] 図2は、12 μ mアルミニウム、6 μ m鉄および12 μ mバナジウムのX線フィルタを用いた場合の各エネルギーのX線透過率を示している。各X線フィルタは透過率がほぼ同じになる厚さになっている。図2に示すように、クロムX線管からの一次X線12のCr-K α 線(5.41keV)を60%以上透過させ、分析線であるS-K α 線の透過率は0.6%程度である。X線フィルタは分析元素の硫黄を十分に励起するためにはCr-K

α 線を50%以上透過させるものが好ましい。Cr-K α 線を60%以上透過させるものがより好ましい。また、X線フィルタは分析線であるS-K α 線のエネルギーとCr-K α 線のエネルギーの間に吸収端が存在しない材質でなければならない。

[0034] 図2に示すように、この条件を満足するアルミニウム、鉄およびバナジウムのX線フィルタともS-K α 線からCr-K α 線のエネルギーの間で殆ど減衰率が同じである。所定の特性X線に対し所定の透過率を得るためには、X線フィルタの材質とX線が透過する厚みを決める必要があり、本実施形態ではCr-K α 線を60%以上透過させるために12 μ mアルミニウム箔X線フィルタとして使用している。したがって、アルミニウム箔の厚みを厚くすれば、透過率は小さくなり、薄くすれば大きくなる。また、他の材質である鉄やバナジウムを用い、所定の透過率に適した箔厚みにすればよい。

[0035] 試料からの蛍光X線が比例計数管に入射して検出器ガスであるアルゴンガスが入射した蛍光X線からAr-K α 線のエネルギーだけ低いエネルギー値にエスケープピークがあらわれ分析線に対して2次線などの高次線の蛍光X線が妨害線となることは、従来から知られている。分光素子で回折された連続X線の2次線などの高次線がエスケープピークを発生させ、それがバックグラウンドになり分析誤差や分析精度を低下させることは知られておらず、今回、この現象を発見した。したがって、従来、このように連続X線の高次線の妨害を除去することは、行われていなかった。そのため本実施形態では、連続X線の高次線のエスケープピークを除去するために検出器用ガスとしてネオンガスと炭酸ガスの混合ガス、例えば、炭酸ガス3%を封入したガス封入型比例計数管を使用している。ガスフロー型の比例計数管でも同様の効果が得られる。

[0036] 比例計数管の検出器ガスとしてネオンガスやヘリウムガスを用いると、軽元素の2次線エネルギーのX線、すなわち硫黄の2次線エネルギーのX線に対する計数効率が非常に小さいために連続X線の2次線の影響をほとんど除去でき、またネオンガスやヘリウムガスによって発生するエスケープピークが硫黄の分析線であるS-K α 線への影響を除去できるためにバックグラウンドを大幅に軽減できる。

[0037] 本実施形態の蛍光X線分析装置1で軽油中の4ppmの硫黄を分析した結果と従来の蛍光X線分析装置9で分析した結果とを表2に示す。本実施形態の蛍光X線分析

装置1は、クロムX線管と、厚み $12\mu\text{m}$ のアルミニウム箔フィルタと、ネオンガスと炭酸ガスの混合ガスを封入した封入型比例計数管とを有している。従来の蛍光X線分析装置9は、パラジウムX線管と、アルゴンガスとメタンガスの混合ガスを封入した封入型比例計数管とを有し、一次フィルタは有していない。分光素子などのその他の装置構成は同一である。

[0038] 表2に示すように、本発明の第1実施形態では、従来の実施例に比べバックグラウンドが $1/40$ に減少し、ネット強度(ピーク強度からバックグラウンド強度を差し引いた強度)とバックグラウンド強度の比は10倍以上よくなり、バックグラウンドの硫黄濃度換算は2.0ppmである。このためバックグラウンド強度の試料間の変動の影響を最小限にとどめることができた。また、検出限界も1.7倍よくなっている。本発明は、現在の燃料油中の硫黄濃度の規格値を十分に満足できるものであり、かつ将来の要求規格値にも充分に対応できる分析装置である。

[0039] [表2]

	従来の実施例	第1実施形態	第1実施形態の 応用例
X線管ターゲット	パラジウム	クロム	クロム
一次フィルタ	なし	アルミニウム $12\mu\text{m}$	鉄 $6\mu\text{m}$
硫黄4ppm ネット強度	6944	1902	1908
バックグラウンド強度	37542	975	930
バックグラウンド 硫黄濃度換算値 (ppm)	21.6	2.0	1.9
ネット強度/バックグラウンド 強度比	0.18	1.95	2.05
検出限界 ppm	0.33	0.20	0.19
標準偏差 ppm (硫黄 4ppm)	0.15	0.13	0.13

- [0040] 上記の第1実施形態では、X線フィルタとして、厚み12 μ mのアルミニウム箔を用いたが、厚み6 μ mの鉄の薄板をX線フィルタとして使用した応用例の分析結果を表2に示す。アルミニウムフィルタの場合と同様にバックグラウンドが1/40に減少し、ネット強度とバックグラウンド強度の比は11倍以上よくなり、検出限界も1.7倍よくなっている。厚み6 μ mの鉄の薄板のX線フィルタもCr-K α 線に対し60%以上の透過率を有している。このように、Cr-K α 線に対し所定の透過率を有するX線フィルタを使用すれば同様の結果が得られることが分かる。
- [0041] 次に、本発明の第2実施形態である蛍光X線分析装置について説明する。図3に示すように、金属チタンのターゲットを有するチタンX線管31と、チタンX線管31からの一次X線32のTi-K α 線を例えば、40%以上透過させる、例えば厚み15 μ mのチタンの薄板で構成されたX線フィルタ33と、試料Sから発生する蛍光X線35を分光する、例えばグラファイトで構成された分光素子16と、分光された蛍光X線37を検出する、例えばネオンガスと炭酸ガスが混合された検出器用ガスを封入した封入型比例計数管18とを備え、燃料油である軽油中の硫黄の濃度を測定する。
- [0042] X線フィルタ33は分析元素の硫黄を十分に励起するためにはTi-K α 線を50%以上透過させるものが好ましい。例えば、Ti-K α 線に対し50%の透過率を有するようにアルミニウム、鉄、チタン、バナジウムなどの材料に応じた厚みのものであればよく、アルミニウムのX線フィルタと同様に材質と所定の特性X線に応じて決めればよい。
- [0043] 本実施形態では、上記の第1実施形態と同様の比例計数管を使用しており、同様の作用効果が得られる。
- [0044] 次に、本発明の第3実施形態である蛍光X線分析装置について説明する。図4に示すように、金属スカンジウムのターゲットを有するスカンジウムX線管41と、スカンジウムX線管41からの一次X線42のSc-K α 線を例えば、30%以上透過させる、例えば厚み15 μ mのチタンの薄板で構成されたX線フィルタ43と、試料Sから発生する蛍光X線45を分光する、例えばグラファイトで構成された分光素子16と、分光された蛍光X線47を検出する、例えばネオンガスと炭酸ガスが混合された検出器用ガスを封入した封入型比例計数管18とを備え、燃料油である軽油中の硫黄の濃度を測定

する。

- [0045] X線フィルタ43は分析元素の硫黄を十分に励起するためにはSc-K α 線を例えば、30%以上透過させるものが好ましい。例えば、Sc-K α 線に対し35%以上の透過率を有するようにアルミニウム、鉄、チタン、スカンジウムなどの材料に応じた厚みのものであればよく、アルミニウムのX線フィルタと同様に材質と所定の特性X線に応じて決めればよい。
- [0046] 本実施形態では、上記の第1実施形態と同様の比例計数管を使用しており、同様の作用効果が得られる。
- [0047] 次に、本発明の第4実施形態である蛍光X線分析装置について説明する。図5に示すように、金属バナジウムのターゲットを有するバナジウムX線管51と、バナジウムX線管51からの一次X線52のV-K α 線を例えば、50%以上透過させる、例えば厚み12 μ mのバナジウムの薄板で構成されたX線フィルタ53と、試料Sから発生する蛍光X線55を分光する、例えばグラファイトで構成された分光素子16と、分光された蛍光X線57を検出する、例えばネオンガスと炭酸ガスが混合された検出器用ガスを封入した封入型比例計数管18とを備え、燃料油である軽油中の硫黄の濃度を測定する。
- [0048] X線フィルタ53は分析元素の硫黄を十分に励起するためにはV-K α 線を50%以上透過させるものが好ましい。例えば、V-K α 線に対し50%の透過率を有するようにアルミニウム、鉄、バナジウムなどの材料に応じた厚みのものであればよく、アルミニウムのX線フィルタと同様に材質と所定の特性X線に応じて決めればよい。
- [0049] 本実施形態では、上記の第1実施形態と同様の比例計数管を使用しており、同様の作用効果が得られる。
- [0050] 以上のとおり、図面を参照しながら好適な実施例を説明したが、当業者であれば、本件明細書を見て、自明な範囲内で種々の変更および修正を容易に想定するであろう。
- したがって、そのような変更および修正は、請求の範囲から定まる発明の範囲内のものと解釈される。

請求の範囲

- [1] X線管からの一次X線を試料に照射し、前記試料から発生する蛍光X線を分光素子で分光しX線検出器で検出することにより、前記試料を分析する蛍光X線分析装置であって、
- クロムを含むターゲットを有するX線管と、
 - 前記X線管と前記試料との間のX線通路に配置され、前記X線管からのCr-K α 線に対し所定の透過率を有し、S-K α 線とCr-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しない元素の材質によるX線フィルタと、
 - ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管とを備え、
 - 前記試料に含まれる硫黄を分析する蛍光X線分析装置。
- [2] X線管からの一次X線を試料に照射し、前記試料から発生する蛍光X線を分光素子で分光しX線検出器で検出することにより、前記試料を分析する蛍光X線分析装置であって、
- チタンを含むターゲットを有するX線管と、
 - 前記X線管と前記試料との間のX線通路に配置され、前記X線管からのTi-K α 線に対し所定の透過率を有し、S-K α 線とTi-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しない元素の材質によるX線フィルタと、
 - ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管とを備え、
 - 前記試料に含まれる硫黄を分析する蛍光X線分析装置。
- [3] X線管からの一次X線を試料に照射し、前記試料から発生する蛍光X線を分光素子で分光しX線検出器で検出することにより、前記試料を分析する蛍光X線分析装置であって、
- スカンジウムを含むターゲットを有するX線管と、
 - 前記X線管と前記試料との間のX線通路に配置され、前記X線管からのSc-K α 線に対し所定の透過率を有し、S-K α 線とSc-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しない元素の材質によるX線フィルタと、
 - ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管とを備え、
 - 前記試料に含まれる硫黄を分析する蛍光X線分析装置。

[4] X線管からの一次X線を試料に照射し、前記試料から発生する蛍光X線を分光素子で分光しX線検出器で検出することにより、前記試料を分析する蛍光X線分析装置であって、

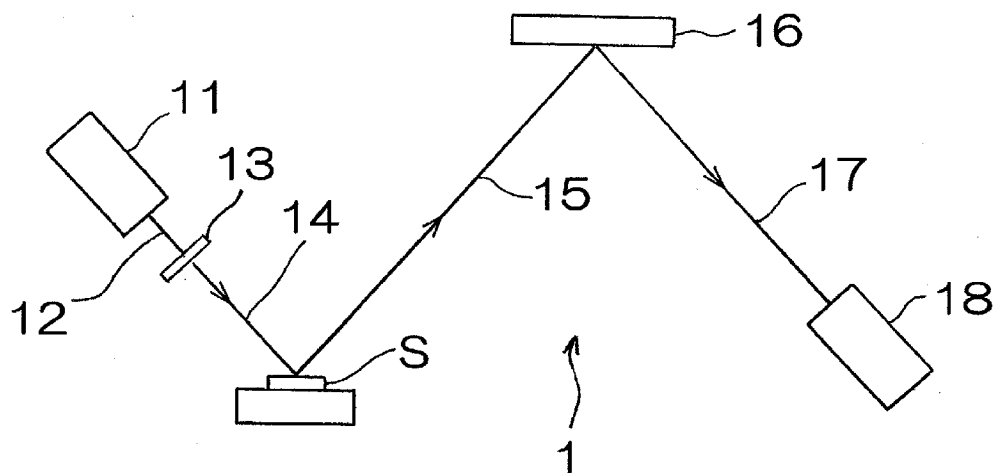
バナジウムを含むターゲットを有するX線管と、

前記X線管と前記試料との間のX線通路に配置され、前記X線管からのV-K α 線に対し所定の透過率を有し、S-K α 線とV-K α 線のエネルギー間に吸収端が存在しない元素の材質によるX線フィルタと、

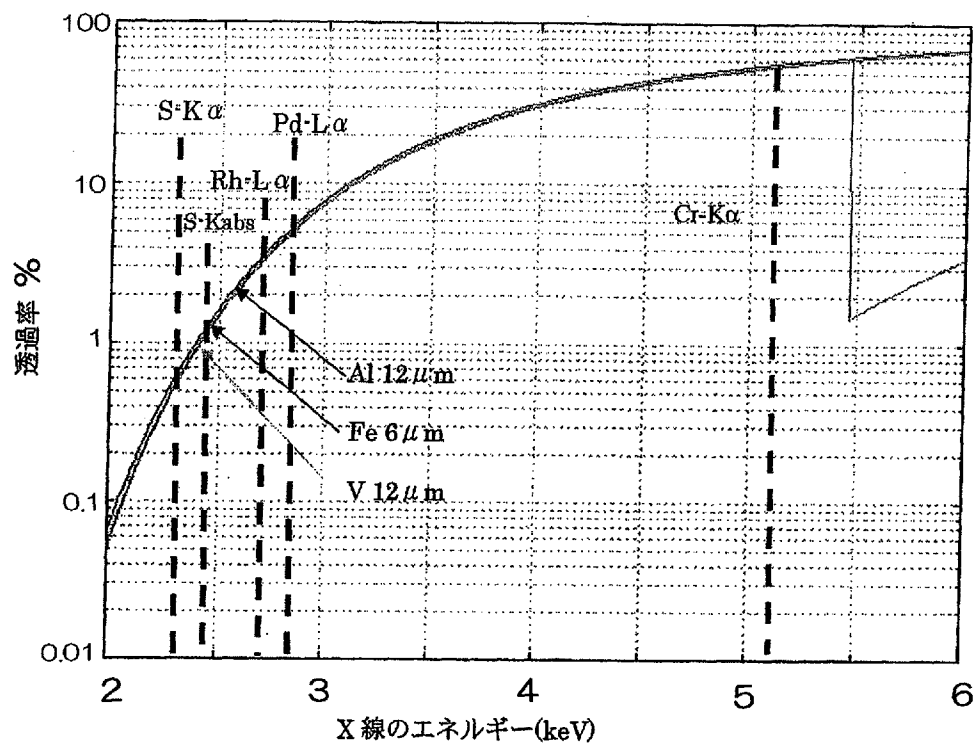
ネオンガスまたはヘリウムガスを含む検出器ガスを有する比例計数管とを備え、

前記試料に含まれる硫黄を分析する蛍光X線分析装置。

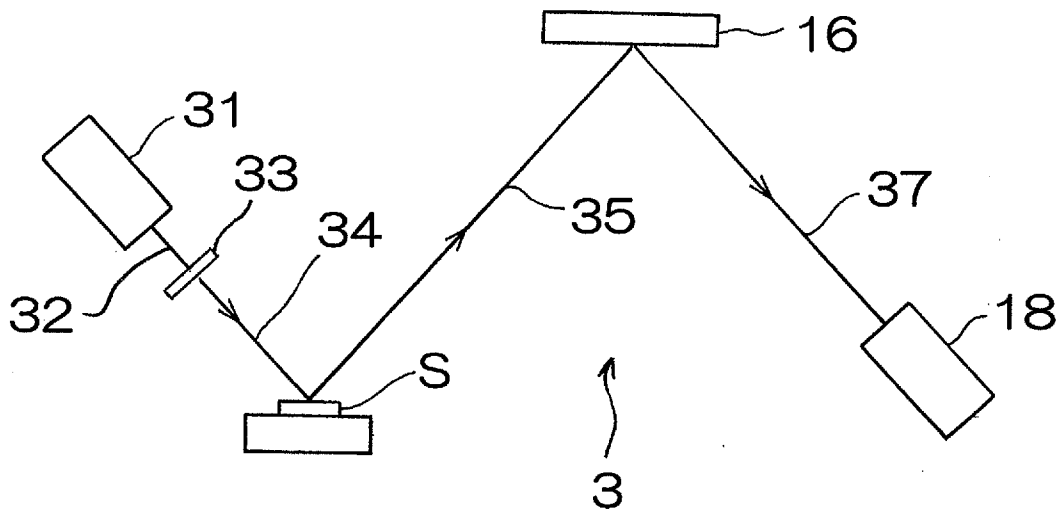
[図1]



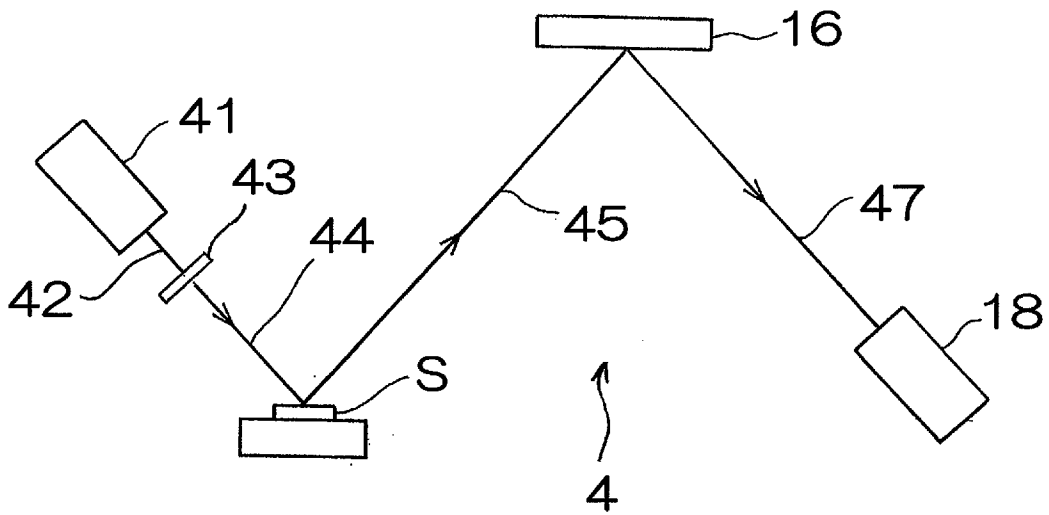
[図2]



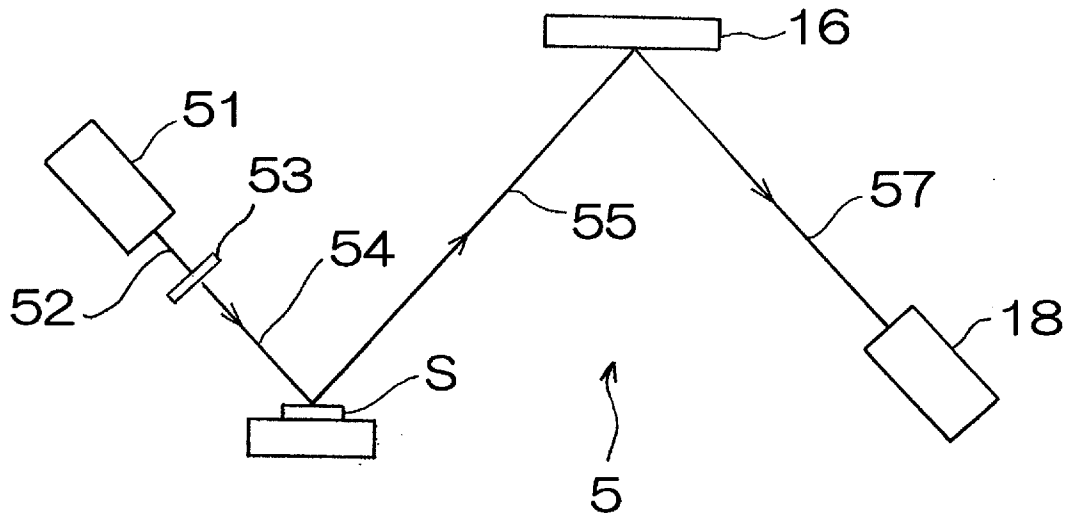
[図3]



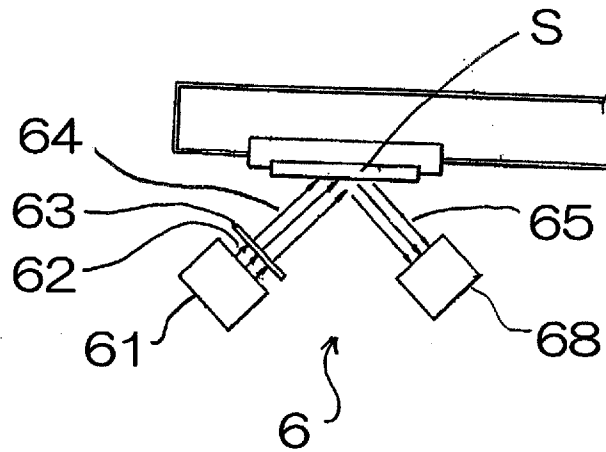
[図4]



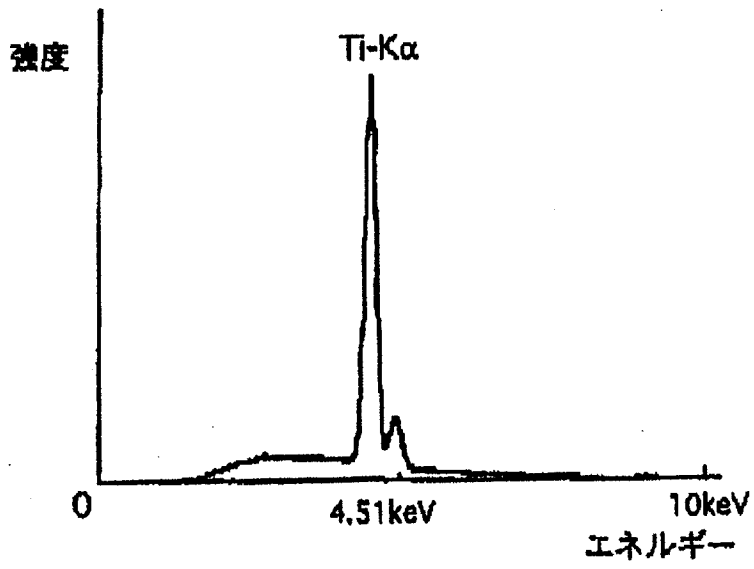
[図5]



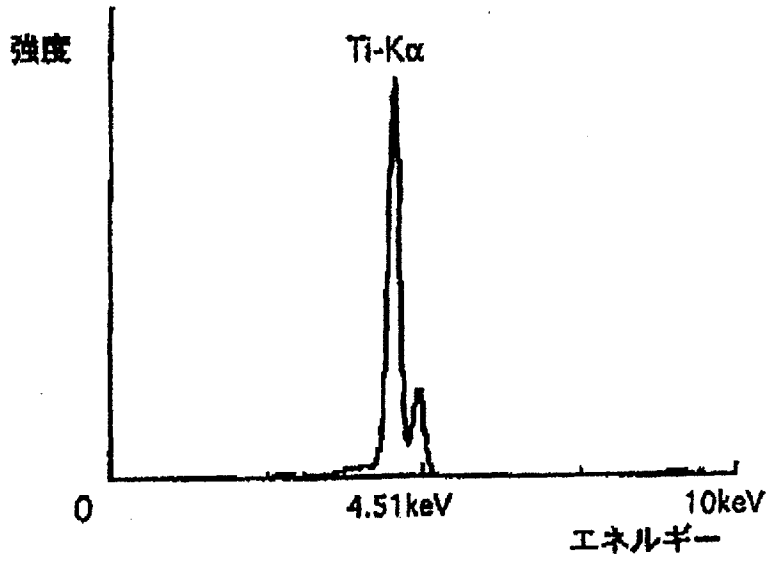
[図6]



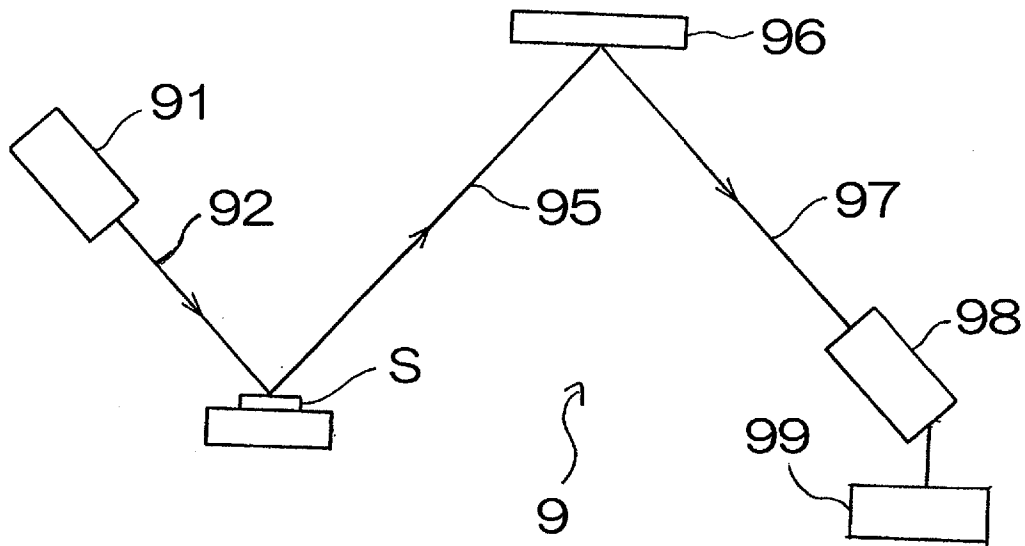
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N23/223(2006.01) i

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-G01N23/227, G21K1/00-G21K7/00, G01T1/00-G01T7/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-030018 A (Newly Corp.), 02 February, 2006 (02.02.06), Table 1; Par. Nos. [0016] to [0025]; Fig. 1	1-4
Y	JP 2003-344544 A (Shimadzu Corp.), 03 December, 2003 (03.12.03), Par. No. [0004]	1-4
A	D.F. Barlow, <i>et. al.</i> , "Rapid determination of sulphate for cement mill control.", WORLD CEMENT, [ISSN: 0263-6050], Volume 17, Number 3, April 1986, pp.91-93	1-4
Y	JP 8-136480 A (Denki Kagaku Keiki Kabushiki Kaisha), 31 May, 1996 (31.05.96), Par. Nos. [0001], [0026]	3-4

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
- "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
19 February, 2007 (19.02.07)

Date of mailing of the international search report
27 February, 2007 (27.02.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J.A. Bearden, "X-Ray Wavelengths", REVIEWS OF MODERN PHYSICS, Volume 39, Number 1, Jan. 1967, pp.78-124 [see TABLE VI]	1-4
A	JP 2-003941 B2 (Bausch & Lomb, Inc.), 25 January, 1990 (25.01.90), Table II	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2006/323407

JP 2006-030018 A	2006.02.02	(Family: none)	
JP 2003-344544 A	2003.12.03	(Family: none)	
JP 2-003941 B2	1990.01.25	CA 1111150 A1	1981.10.20
		DE 2844704 A1	1979.04.26
		JP 54-081893 A	1979.06.29
		US 4134012 A	1979.01.09
JP 8-136480 A	1996.05.31	EP 0711996 A1	1996.05.15
		US 5598451 A	1997.01.28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N23/223(2006.01) i			
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)) Int.Cl. G01N23/00 - G01N23/227, G21K1/00 - G21K7/00, G01T1/00 - G01T7/12			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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) JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)			
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 請求の範囲の番号	
Y	JP 2006-030018 A (ニューリー株式会社) 2006.02.02 表 1, 【0016】 - 【0025】, 図 1	1-4	
Y	JP 2003-344544 A (株式会社島津製作所) 2003.12.03, 【0004】	1-4	
A	D.F. Barlow, <i>et. al.</i> , "Rapid determination of sulphate for cement mill control.", WORLD CEMENT, [ISSN: 0263-6050], Volume 17, Number 3, April 1986, pp.91-93	1-4	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input checked="" type="checkbox"/> 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 「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矛盾するものではなく、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 19.02.2007		国際調査報告の発送日 27.02.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高場 正光 電話番号 03-3581-1101 内線 3292	2W 2910

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	JP 8-136480 A (電気化学計器株式会社) 1996.05.31, 【0001】 , 【0026】	3-4
A	J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths" , REVIEWS OF MODERN PHYSICS, Volume 39, Number 1, Jan. 1967, pp.78-124 [see TABLE VI]	1-4
A	JP 2-003941 B2 (Bausch & Lomb, Inc.) 1990.01.25, 表 II	1

JP 2006-030018 A	2006. 02. 02	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----
JP 2003-344544 A	2003. 12. 03	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----
JP 2-003941 B2	1990. 01. 25	CA 1111150 A1	1981. 10. 20
		DE 2844704 A1	1979. 04. 26
		JP 54-081893 A	1979. 06. 29
		US 4134012 A	1979. 01. 09
-----	-----	-----	-----
JP 8-136480 A	1996. 05. 31	EP 0711996 A1	1996. 05. 15
		US 5598451 A	1997. 01. 28