



液体試料分析装置は、記憶部、検出部および計測部を備えている。記憶部は、既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物の蛍光X線分析に基づいて作成された検量情報を格納している。検出部は、電源からの電圧印加によって電極上に生成する第2の濃縮物から放射される蛍光X線を検出する。計測部は、第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、第2の濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の蛍光X線強度を得た後、得られた蛍光X線強度と、液体試料に含まれる内標準物質の既知濃度と、検量情報とに基づいて、未知濃度を算出する。

明 細 書

発明の名称：

液体試料分析装置、液体試料分析方法、記録媒体、検量装置および検量方法

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光X線を利用して液体試料を分析する液体試料分析装置および液体試料分析方法に関する。また、本発明は、蛍光X線を利用して液体試料を分析するプログラムが格納された記録媒体に関する。また、本発明は、蛍光X線を利用した液体試料の分析に用いられるデータを校正する検量装置および検量方法に関する。

背景技術

[0002] 液体試料に含まれる物質やその濃度を分析する際、しばしば蛍光X線分析が用いられる。この蛍光X線分析では、物質によって蛍光X線のエネルギーが異なることを利用して、液体試料についての分析が行われる。例えば、特許文献1には、液体試料を流しながら、蛍光X線を用いて、その液体試料に含まれるイオンを検出する分析装置が開示されている。

[0003] ところで、蛍光X線分析では、測定された蛍光X線の強度から物質の濃度が特定される。例えば、特許文献2には、物質の濃度とX線強度との関数である検量線を用いて、測定されたX線強度から物質の濃度を特定するX線分析方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-172719号公報

特許文献2：特開平9-269304号公報

発明の概要

[0005] 一般に、分析装置では分析精度が高いことが望まれており、蛍光X線を利用して液体試料を分析する液体試料分析装置においても、分析精度の向上が期

待されている。

[0006] 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、分析精度を高めることのできる液体試料分析装置、液体試料分析方法、記録媒体、検量装置および検量方法を提供することにある。

[0007] 本発明の第1の液体試料分析装置は、収容部、電極、電源、X線源、記憶部、検出部および計測部を備えている。収容部は、既知濃度の内標準物質と、未知濃度の分析対象物質とを含む液体試料の収容に適したものである。電極は、収容部に設けられている。電源は、電極に電圧を印加するようになっている。X線源は、電極に向かってX線を射出するようになっている。記憶部は、既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物の蛍光X線分析に基づいて作成された検量情報を格納している。検出部は、電源からの電圧印加によって電極上に生成する第2の濃縮物から放射される蛍光X線を検出するようになっている。計測部は、第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、第2の濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の蛍光X線強度を得た後、得られた蛍光X線強度と、液体試料に含まれる内標準物質の既知濃度と、検量情報とに基づいて、未知濃度を算出するようになっている。

[0008] 本発明の第2の液体試料分析装置は、作成部と、計測部とを備えている。作成部は、既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、第1の濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の第1の蛍光X線強度を得た後、得られた第1の蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成するようになっている。計測部は、既知濃度の前記内標準物質と、未知濃度の前記分析対象物質とを含む液体試料における第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、第2の濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の第2の蛍光X線強度を得た後、得られた第2の蛍光X線強度と、液体試料に含まれる内標準物質の既知濃度と、検量情報とに基づいて、未知濃度を算出するようになっている。

[0009] 本発明の液体試料分析方法は、以下の2つの手順（（A1）、（A2））を含むものである。

（A1）既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、第1の濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の第1の蛍光X線強度を得た後、得られた第1の蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成すること

（A2）既知濃度の内標準物質と、未知濃度の分析対象物質とを含む液体試料における第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、第2の濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の第2の蛍光X線強度を得た後、得られた第2の蛍光X線強度と、液体試料に含まれる内標準物質の既知濃度と、検量情報とに基づいて、未知濃度を算出すること

[0010] 本発明の記録媒体は、以下の2つの手順（（B1）、（B2））をプロセッサに実現させるためのプログラムが格納されたものである。

（B1）既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、第1の濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の第1の蛍光X線強度を得た後、得られた第1の蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成する作成部に対して、検量情報の作成を指示すること

（B2）既知濃度の内標準物質と、未知濃度の分析対象物質とを含む液体試料における第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、第2の濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の第2の蛍光X線強度を得た後、得られた第2の蛍光X線強度と、液体試料に含まれる内標準物質の既知濃度と、検量情報とに基づいて、上記未知濃度を算出する計測部に対して、上記未知濃度の算出を指示すること

[0011] 本発明の検量装置は、作成部を備えている。作成部は、既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の蛍光X線強度を得た後、得られた蛍光X線強度に基づいて検量情報

を作成するようになっている。

- [0012] 本発明の検量方法は、既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、濃縮物に含まれる内標準物質および分析対象物質の蛍光X線強度を得た後、得られた蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成することを含んでいる。

発明の効果

- [0013] 本発明の第1の液体試料分析装置、第2の液体試料分析装置、液体試料分析方法および記録媒体によれば、標準溶液に含まれる物質の濃度だけでなく析出まで考慮された検量情報を用いたので、分析精度を高めることができる。また、本発明の検量装置および検量方法によれば、標準溶液に含まれる物質の濃度だけでなく析出まで考慮された検量情報が作成されるので、そのようにして作成された検量情報を用いることにより分析精度を高めることができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明の一実施の形態に係る洗浄装置の一構成例を表すブロック図である。
- [図2]図1に示した析出部の一構成例を表す断面図である。
- [図3]図1に示した析出部の一動作例を表す断面図である。
- [図4]図1に示した記憶部の一構成例を表す模式図である。
- [図5]図4に示した検量線の一構成例を表す模式図である。
- [図6]図4に示した検量線の一構成例を表す模式図である。
- [図7]液体試料中の分析対象物質の濃度の計測手順の一例を表す流れ図である。
- [図8]検量線（複数点検量線）の作成手順の一例を表す流れ図である。
- [図9]検量線（複数点検量線）の作成手順の他の例を表す流れ図である。
- [図10]図1に示した記憶部の他の構成例を表す模式図である。
- [図11]図10に示した検量線の一構成例を表す模式図である。
- [図12]図10に示した検量線の一構成例を表す模式図である。

[図13]検量線（複数点検量線）の作成手順の一例を表す流れ図である。

[図14]図1に示した記憶部の他の構成例を表す模式図である。

[図15]図1に示した記憶部の他の構成例を表す模式図である。

[図16]図1に示した記憶部の他の構成例を表す模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

1. 実施の形態

濃度だけでなく析出まで考慮された検量線を用いた例

2. 変形例

変形例A：検量線を別の方法で作成した例

変形例B：検量線を別の方法で作成した例

変形例C：複数点検量線の代わりに1点検量線を用いた例

変形例D：検量線の代わりに検量テーブルを用いた例

変形例E：X線の供給源として2次ターゲットを用いた例

変形例F：洗浄部を含む循環流路が析出部を含む循環流路を兼ねて

いる例

変形例G：エッチング液に含まれるイオンの検出を行う例

変形例H：X線源および検出部の配置のバリエーション

変形例I：析出部における循環流路に狭窄部を設けた例

変形例J：基準電極が省略された例

変形例K：検量線の作成と、未知濃度の計測とを同一の分析装置で

行う例

変形例L：合成検量線または合成検量テーブルを用いた例

[0016] <1. 実施の形態>

[構成例]

図1は、本発明の一実施の形態に係る液体試料分析装置が適用された洗浄装置1の一構成例を表すものである。洗浄装置1は、この例では、半導体製造工程において用いられる半導体ウエハを洗浄するものであり、洗浄液に含まれる着目した物質（例えばイオン）の含有量を測定可能に構成されたものである。洗浄装置1は、洗浄部11、ポンプ12、フィルタ13および分析装置20を備えている。洗浄装置1は、さらに、洗浄部11、ポンプ12およびフィルタ13をつなぐ循環流路14を備えている。つまり、洗浄部11、ポンプ12およびフィルタ13は、循環流路14上に設けられている。循環流路14は、洗浄液LQ1が流れる環状の流路である。分析装置20が、本発明の「液体試料分析装置」、「検量装置」の一具体例に対応する。洗浄液LQ1が、本発明の「第1液体試料」の一具体例に対応する。

[0017] 洗浄部11は、半導体ウエハを洗浄するものである。具体的には、洗浄部11は、フィルタ13から供給された洗浄液LQ1を用いて半導体ウエハを洗浄し、洗浄に使用された洗浄液LQ1を排出するようになっている。ポンプ12は、洗浄部11から排出された、洗浄に使用された洗浄液LQ1をフィルタ13に送るものである。フィルタ13は、供給された洗浄液LQ1に含まれるダストなどの不純物を取り除くものである。この構成により、洗浄部11において洗浄に使用された洗浄液LQ1は、フィルタ13により不純物を取り除かれ、再度、洗浄部11に供給される。このように、洗浄液LQ1は、洗浄部11、ポンプ12およびフィルタ13の順に循環し、再利用される。

[0018] 洗浄に使用された洗浄液LQ1は、しばしばイオン（例えば銅イオン Cu^{2+} ）を含む。このようなイオンは、フィルタ13により取り除くことが難しい。よって、洗浄装置1では、分析装置20が、例えば10分に1回の割合で洗浄液LQ1をサンプリングし、そのサンプリングした洗浄液LQ1に含まれるイオンの量を検出する。そして、分析装置20は、このイオンの含有量が所定量を超えた場合に、洗浄装置1の制御装置（図示せず）に対して、洗浄液LQ1の交換を促すようになっている。このように、分析装置20は、

この例では、半導体製造工程においてプロセス管理を行うために設けられている。

[0019] 分析装置 20 は、いわゆるフローセル型の蛍光 X 線分析装置である。分析装置 20 は、バルブ 21、析出部 22、電圧生成部 23、X 線源 24、検出部 25、ポンプ 26、バルブ 27、バルブ 28 および制御部 29 を有している。分析装置 20 は、さらに、連結流路 30、循環流路 31 および排出流路 32 を有している。電圧生成部 23 が、本発明の「電源」の一具体例に対応する。X 線源 24 が、本発明の「X 線源」の一具体例に対応する。検出部 25 が、本発明の「検出部」の一具体例に対応する。循環流路 31 が、本発明の「液体試料の収容に適した収容部」の一具体例に対応する。

[0020] 連結流路 30 において、一端が循環流路 14 に連結され、他端が循環流路 31 に連結されている。循環流路 31 は、析出部 22、ポンプ 26 およびバルブ 28 をつなぐ環状の流路である。循環流路 31 には、洗浄液 LQ1、標準溶液 LQ2（後述）、または液体試料 LQ3（後述）が流れる。排出流路 32 は、循環流路 31 に連結されている。バルブ 21 は、連結流路 30 上に設けられており、具体的には、連結流路 30 のうち、循環流路 31 側の端部に設けられている。析出部 22、ポンプ 26 およびバルブ 28 は、循環流路 31 上に設けられている。バルブ 27 は、排出流路 32 上に設けられており、具体的には、排出流路 32 のうち、循環流路 31 側の端部に設けられている。

[0021] バルブ 21 は、循環流路 14 を循環する洗浄液 LQ1 の一部をサンプリングするためのものである。バルブ 21 は、制御部 29 から供給される制御信号に基づいて、循環流路 14 と連結流路 30 との連通を制御するようになっている。

[0022] 図 2 は、析出部 22 の一構成例を表すものである。なお、図 2 では、析出部 22 に加え、説明の便宜上、電圧生成部 23、X 線源 24、および検出部 25 が描かれている。析出部 22 は、導入口 22A から導出口 22B に向かって流れる洗浄液 LQ1 に含まれる物質（例えばイオン）を析出させるもの

である。析出部 2 2 は、電極 2 2 a、電極 2 2 b および基準電極 2 2 c を有している。電極 2 2 a、電極 2 2 b および基準電極 2 2 c は、循環流路 3 1 の所定位置に設けられている。電極 2 2 a が、本発明の「電極」の一具体例に対応する。

[0023] 電極 2 2 a は、X 線を透過させる性質を有する導電性電極であり、その表面に物質（例えばイオン）を析出させるものである。電極 2 2 a は、例えば、薄膜電極である。電極 2 2 a は、循環流路 3 1 の壁面に設けられた開口部 3 1 A を覆うように設けられており、循環流路 3 1 の壁面の一部を構成している。なお、電極 2 2 a が、循環流路 3 1 内において、循環流路 3 1 の壁面とは異なる位置に設けられていてもよい。電極 2 2 a には、電圧生成部 2 3 により所定の電圧（例えば、負の電圧）が印加される。例えば、電極 2 2 a に負の電圧が印加された場合には、電極 2 2 a の表面および近傍には、洗浄液 L Q 1 に含まれる陽イオン（例えば銅イオン Cu^{2+} ）が濃縮される。具体的には、電極 2 2 a の近傍には、洗浄液 L Q 1 に含まれる陽イオンが、イオンのまま電極 2 2 a に引き寄せられてたゞよう。さらに、電極 2 2 a の表面には、洗浄液 L Q 1 に含まれる陽イオンが析出する。このように、電極 2 2 a に負の電圧が印加された場合には、陽イオンの濃度が、電極 2 2 a の表面および近傍で相対的に濃くなり、電極 2 2 a の近傍から離れた箇所では相対的に薄くなる。本実施の形態では、電極 2 2 a に負の電圧が印加された場合に、電極 2 2 a の近傍に引き寄せられた陽イオンや、電極 2 2 a の表面に析出した物質（析出物）のことを、濃縮物 D P と称するものとする。さらに、電極 2 2 a には、X 線源 2 4 から X 線 L 1 が照射される。これにより、電極 2 2 a を透過した X 線 L 1 が、電極 2 2 a の表面および近傍に生成した濃縮物 D P に照射される。濃縮物 D P が、本発明の「濃縮物」「第 1 の濃縮物」「第 2 の濃縮物」の一具体例に対応する。電極 2 2 a は、X 線に対する透過性が高く、かつ耐薬品性が高い材料を用いて構成されることが望ましい。電極 2 2 a は、例えば、ダイヤモンド電極、グラッシーカーボン電極、または、炭素を含む導電性の樹脂からなる電極などにより構成されていることが望まし

い。

[0024] 電極 2 2 b は、コイル形状を有する電極であり、例えば白金を含んで構成されるものである。この形状により、電極 2 2 b の容積の割に電極 2 2 b の表面積が広がっている。基準電極 2 2 c は、電極 2 2 a, 2 2 b に電圧を印加する際の基準として用いられる電極であり、例えば、いわゆる銀・塩化銀 (Ag / AgCl) 電極により構成される。電極 2 2 b および基準電極 2 2 c は、X線 L 1 が照射されないようにするため、電極 2 2 a から離れた位置に設けられている。なお、基準電極 2 2 c は、必要に応じて省略され得る。

[0025] 電圧生成部 2 3 は、制御部 2 9 から供給される制御信号に基づいて、析出部 2 2 に供給する各種電圧を生成するものである。具体的には、電圧生成部 2 3 は、基準電極 2 2 c の電位を基準として、電極 2 2 a に所定の電圧（例えば、負の電圧）を印加するとともに、電極 2 2 b に所定の電圧（例えば、正の電圧）を印加するようになっている。これにより、析出部 2 2 では、例えば、洗浄液 L Q 1 に含まれる陽イオン（例えば銅イオン Cu^{2+} ）の一部が電極 2 2 a の表面に析出する。このとき、電極 2 2 a の表面には、図 3 に示したように、濃縮物 D P が生成される。なお、図 3 では、濃縮物 D P が誇張して描かれている。

[0026] また、電圧生成部 2 3 は、分析装置 2 0 において分析が終了した後に、電極 2 2 a に正の電圧を印加するとともに、電極 2 2 b に負の電圧を印加するようになっている。これにより、析出部 2 2 では、濃縮物 D P が洗浄液 L Q 1 中に溶出し、電極 2 2 a の表面から取り除かれる。

[0027] X線源 2 4 は、電極 2 2 a に向かって X線 L 1 を射出するものである。なお、X線源 2 4 は、必要に応じて、循環流路 3 1 内の液体に向かって X線 L 1 を射出することも可能となっている。X線源 2 4 は、例えば、図 3 に示したように、電極 2 2 a を介して、電極 2 2 a の表面の濃縮物 D P に X線 L 1 を照射するようになっている。X線源 2 4 は、制御部 2 9 から供給される制御信号に基づいて動作するようになっている。この例では、X線源 2 4 が、

循環流路 3 1 からみて電極 2 2 a が配置された側（図 3 における下側）に配置されている。言い換えれば、X 線源 2 4 は、X 線 L 1 が電極 2 2 a を透過して濃縮物 D P に照射されるような位置に配置されている。これにより、分析装置 2 0 では、X 線 L 1 が濃縮物 D P に到達する前に洗浄液 L Q 1 中を進むことがないので、X 線 L 1 の減衰が最小限に抑えられる。

[0028] 検出部 2 5 は、循環流路 3 1 に標準溶液 L Q 2 または洗浄液 L Q 3 が収容されているときに電圧生成部 2 3 からの電圧印加によって電極 2 2 a 上に析出する濃縮物 D P（洗浄液 L Q 1 における濃縮物 D P）から放射される蛍光 X 線 L 2 を検出するものである。検出部 2 5 は、例えば、半導体検出器、またはシリコンドリフト検出器（SDD）などを用いて構成されたものである。検出部 2 5 は、例えば、図 3 に示したように、電極 2 2 a の表面の濃縮物 D P から放射された蛍光 X 線 L 2 を検出するようになっている。この例では、検出部 2 5 は、循環流路 3 1 からみて電極 2 2 a が配置された側（図 3 における下側）に配置されている。言い換えれば、検出部 2 5 は、濃縮物 D P から放射された蛍光 X 線 L 2 が電極 2 2 a を透過して検出部 2 5 に入射するような位置に配置されている。これにより、分析装置 2 0 では、蛍光 X 線 L 2 が検出部 2 5 に到達する前に洗浄液 L Q 1 中を進むことがないので、蛍光 X 線 L 2 の減衰が最小限に抑えられる。

[0029] ポンプ 2 6 は、析出部 2 2 の導出口 2 2 B から流れ出た洗浄液 L Q 1 を、析出部 2 2 の導入口 2 2 A に送ることにより、洗浄液 L Q 1 を循環させるものである。ポンプ 2 6 は、制御部 2 9 から供給される制御信号に基づいて、循環流路 3 1 における洗浄液 L Q 1 の循環を制御するようになっている。バルブ 2 7 は、循環流路 3 1 を循環する洗浄液 L Q 1 を排出するためのものである。バルブ 2 7 は、制御部 2 9 から供給される制御信号に基づいて、循環流路 3 1 と排出流路 3 2 との連通を制御するようになっている。バルブ 2 8 は、洗浄液 L Q 1 が循環流路 1 4 からサンプリングされた際に、バルブ 2 8 を閉じることにより、そのサンプリングされた洗浄液 L Q 1 の一部を排出流路 3 2 に排出させ難くするものである。制御部 2 9 は、バルブ 2 1、電圧生

成部 23、X線源 24、ポンプ 26 およびバルブ 27 の動作を制御するものである。

[0030] 分析装置 20 は、さらに、記憶部 33、計測部 34 および添加装置 35 を有している。記憶部 33 が、本発明の「記憶部」、「記録媒体」の一具体例に対応する。計測部 34 が、本発明の「計測部」の一具体例に対応する。添加装置 35 が、本発明の「添加部」の一具体例に対応する。析出部 22、電圧生成部 23、X線源 24、検出部 25、記憶部 33 および計測部 34 を含むシステムが、本発明の「作成部」、「計測部」の一具体例に対応する。

[0031] 記憶部 33 は、例えば、図 4 に示したように、液体試料分析プログラム 33A および検量線 33B を格納している。検量線 33B が、本発明の「検量情報」の一具体例に対応する。液体試料分析プログラム 33A は、検量線 33B を作成するための一連の手順や、標準溶液 LQ2 または液体試料 LQ3 中の分析対象物質 Sa の濃度を算出するための一連の手順を分析装置 20 のプロセッサに実行させるためのものである。分析装置 20 は、液体試料分析プログラム 33A に記述された一連の手順を実行するためのプロセッサを有している。分析装置 20 では、液体試料分析プログラム 33A が上記プロセッサにロードされることにより、液体試料分析プログラム 33A に記述された一連の手順が実行される。記憶部 33 は、不揮発性メモリによって構成されており、例えば、EEPROM、フラッシュメモリ、抵抗変化型メモリなどによって構成されている。

[0032] 検量線 33B は、既知濃度の内標準物質 Ss および既知濃度の分析対象物質 Sa を含む複数の標準溶液 LQ2 において析出を行うことにより得られた濃縮物 DP（第 1 の濃縮物）の蛍光 X 線分析に基づいて作成されたものである。内標準物質 Ss が、本発明の「内標準物質」の一具体例に対応する。分析対象物質 Sa が、本発明の「分析対象物質」の一具体例に対応する。標準溶液 LQ2 が、本発明の「標準溶液」の一具体例に対応する。

[0033] 内標準物質 Ss としては、例えば、洗浄液 LQ1 中に含まれていない成分で、夾雑成分のピークと完全分離でき、分析対象物質 Sa の蛍光 X 線強度の

ピークに対応するエネルギーに近いエネルギーにおいて蛍光X線強度のピークが現れ、化学的、物理的に安定な物質が選ばれる。分析対象物質 S_a が銅イオン Cu^{2+} である場合、内標準物質 S_s として、例えば、スカンジウムイオン Sc^{3+} が選ばれる。

[0034] 検量線 33B は、例えば、検量線 33B-1 と、検量線 33B-2 とを有している。検量線 33B-1 が、本発明の「第1の検量情報」の一具体例に対応する。検量線 33B-2 が、本発明の「第2の検量情報」の一具体例に対応する。検量線 33B-1, 33B-2 は、内標準によって得られた関数である。内標準とは、内標準物質 S_s を、分析対象物質 S_a を含む測定サンプルに混ぜて、内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の測定を同時に行うことを指している。

[0035] 検量線 33B-1 は、標準溶液 LQ2 における濃縮物 DP に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光X線強度比と、標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成される前の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光X線強度比との関係に関数で表したものである。検量線 33B-2 は、標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成される前の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光X線強度比と、標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成される前の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の濃度比との関係に関数で表したものである。

[0036] 図5は、検量線 33B-2 の一構成例を表す模式図である。図5では、検量線 33B-2 が直線 ($y = aX + b$) で表されている。検量線 33B-2 は、複数点検量線である。検量線 33B-2 が2点検量線である場合、傾き a および切片 b は、例えば、以下の式(1), (2)で表される。2点検量線は、分析対象物質 S_a の濃度が互いに異なる2種類の標準溶液 LQ2 から得られた蛍光X線強度に基づいて導出された検量線である。2点検量線では、測定点が2つあるので、切片 b が0以外の値を採り得る。なお、検量線 33B-2 が3点以上の検量線であるときには、検量線 33B-2 は折れ線、

または、曲線となってもよい。

[数1]

$$a = \frac{I_{IS} (M_{2A} - M_{1A})}{M_{IS} (I_{2A} - I_{1A})} \dots (1)$$

[数2]

$$b = \frac{M_{1A} \times I_{2A} - M_{2A} \times I_{1A}}{M_{IS} (I_{2A} - I_{1A})} \dots (2)$$

[0037] ここで、 M_{1A} は、内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a を含む第1の測定サンプルにおける分析対象物質 S_a の濃度である。 M_{2A} は、内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a を含む第2の測定サンプルにおける分析対象物質 S_a の濃度である。 M_{IS} は、上記第1の測定サンプルおよび上記第2の測定サンプルにおける内標準物質 S_s の濃度である。 I_{1A} は、上記第1の測定サンプルにおける分析対象物質 S_a の蛍光X線強度である。 I_{2A} は、上記第2の測定サンプルにおける分析対象物質 S_a の蛍光X線強度である。 I_{IS} は、上記第1の測定サンプルおよび上記第2の測定サンプルにおける内標準物質 S_s の蛍光X線強度である。上記第1の測定サンプルおよび上記第2の測定サンプルが、本発明の「標準溶液において第1の濃縮物が生成される前の液体」の一具体例に対応する。

[0038] 図6は、検量線33B-1の一構成例を表す模式図である。図6では、検量線33B-1が直線 ($y = cX + d$) で表されている。検量線33B-1は、複数点検量線である。検量線33B-1が2点検量線である場合、傾き a および切片 b は、例えば、以下の式(3)、(4)で表される。検量線33B-1に適用される2点検量線は、検量線33B-2に適用される2点検量線を導出する際に用いられた2種類の標準溶液 $LQ2$ において析出させた

濃縮物 D P から得られた蛍光 X 線強度（第 1 の蛍光 X 線強度）に基づいて導出された検量線である。検量線 3 3 B - 1 に適用される 2 点検量線では、測定点が 2 つあるので、切片 b が 0 以外の値を採り得る。なお、検量線 3 3 B - 1 が 3 点以上の検量線であるときには、検量線 3 3 B - 1 は折れ線、または、曲線となってもよい。

[数3]

$$c = \frac{I_{JS} (I_{2A} - I_{1A})}{I_{IS} (I_{4A} - I_{3A})} \dots (3)$$

[数4]

$$d = \frac{I_{1A} \times I_{4A} - I_{2A} \times I_{3A}}{I_{IS} (I_{4A} - I_{3A})} \dots (4)$$

[0039] ここで、 I_{3A} は、上記第 1 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D P に含まれる分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度である。 I_{4A} は、上記第 2 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D P に含まれる分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度である。 I_{JS} は、上記第 1 の測定サンプルおよび上記第 2 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D P に含まれる内標準物質 S s の蛍光 X 線強度である。上記第 1 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D P、ならびに上記第 2 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D P が、本発明の「標準溶液における第 1 の濃縮物」の一具体例に対応する。

[0040] 計測部 3 4 は、検出部 2 5 によって検出された蛍光 X 線 L 2 に基づいて、洗浄液 L Q 1、標準溶液 L Q 2 または液体試料 L Q 3 に含まれる物質（例えばイオン）を特定し、特定した物質の濃度を求めるものである。液体試料 L

Q 3は、後述するように、洗浄液L Q 1に対して、内標準物質S sを含む液体試料L Q 4を添加することにより作成されるものである。液体試料L Q 3が、本発明の「液体試料」の一具体例に対応する。液体試料L Q 4が、本発明の「第2液体試料」の一具体例に対応する。計測部3 4は、例えば、増幅器、波高分析器、マルチチャネルアナライザなどを含んで構成されるものである。また、計測部3 4は、例えば、イオンの含有量が所定量を超えた場合に、洗浄装置1の制御装置（図示せず）に対して通知する機能を有している。

[0041] 添加装置3 5は、循環流路3 1を流れる液体（洗浄液L Q 1または標準溶液L Q 2）に対して、内標準物質S sを含む液体試料L Q 4を添加する装置である。添加装置3 5は、例えば、液体試料L Q 4を循環流路3 1に吐出する吐出部と、循環流路3 1を流れる液体に含まれる、内標準物質S sの濃度を計測する計測部と、計測部による計測結果に基づいて、吐出部からの吐出量を制御する制御部とを有している。

[0042] [動作および作用]

続いて、本実施の形態の洗浄装置1の動作および作用について説明する。

[0043] (全体動作概要)

まず、図1、図7を参照して、洗浄装置1の全体動作概要を説明する。図6は、洗浄液L Q 1中の分析対象物質S sの濃度の算出手順の一例を表す図である。洗浄部1 1は、フィルタ1 3から供給された洗浄液L Q 1を用いて半導体ウエハを洗浄する。ポンプ1 2は、洗浄部1 1から排出された、洗浄に使用された洗浄液L Q 1をフィルタ1 3に送る。フィルタ1 3は、供給された洗浄液L Q 1に含まれるダストなどの不純物を取り除く。

[0044] その後、制御部2 9は、バルブ2 1, 2 7を閉状態から開状態にする。このとき、制御部2 9は、バルブ2 8を閉状態で維持する。これにより、循環流路1 4および循環流路3 1が連結流路3 0を介して連通し、循環流路1 4を循環する洗浄液L Q 1の一部が分析装置2 0に供給される。続いて、制御部2 9は、ポンプ2 6を動作させる。これにより、バルブ2 1、析出部2 2

、ポンプ26、バルブ27の順に、洗浄液LQ1が流れる。制御部29は、その後、バルブ28を開く。これにより、洗浄液LQ1がポンプ26からバルブ27の方に流れるだけでなく、バルブ28の方にも流れる。その結果、循環流路31が洗浄液LQ1で満たされる。その後、制御部29は、バルブ21, 27を閉じる。このようにして、制御部29は、洗浄液LQ1をサンプリングし（ステップS101）、サンプリングされた洗浄液LQ1を、循環流路31内をポンプ26の出力方向に循環させる。

[0045] その後、添加装置35は、循環流路31内を流れる、未知の濃度の分析対象物質Saを含む洗浄液LQ1に対して、液体試料LQ4を添加することにより、循環流路31内に液体試料LQ3を作成する（ステップS102）。このとき、制御部29は、添加装置35によって添加される液体試料LQ4の体積の分だけ、循環流路31から排出されるよう、バルブ27の開閉を制御する。さらに、このとき、添加装置35は、液体試料LQ3における内標準物質Ssの濃度が標準溶液LQ2における内標準物質Ssの濃度に近づくように、循環流路31内を流れる洗浄液LQ1に対して、液体試料LQ4を添加することにより、循環流路31内に液体試料LQ3を作成する。液体試料LQ3における内標準物質Ssの濃度は、標準溶液LQ2における内標準物質Ssの濃度に一致していることが好ましいが、標準溶液LQ2における内標準物質Ssの濃度に正確に一致していなくてもよい。

[0046] 電圧生成部23は、既知濃度の内標準物質Ssと、未知濃度の分析対象物質Saとを含む液体試料LQ3において析出を行う（ステップS103）。具体的には、電圧生成部23は、添加装置35による添加が停止された後、液体試料LQ3が循環流路31内で循環している間に、電極22aに所定の電圧を印加することにより、循環流路31内の液体試料LQ3に含まれる物質（内標準物質Ssおよび分析対象物質Sa）を電極22aに析出させる。このとき、電圧生成部23は、例えば、基準電極22cの電位を基準として、電極22aに負の電圧を印加するとともに、電極22bに正の電圧を印加する。

[0047] 続いて、分析装置 20 は、それにより得られた濃縮物 DP について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S104）。これにより、分析装置 20 は、内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度（第 2 の蛍光 X 線強度）を得る。具体的には、X 線源 24 は、電極 22 a の表面の濃縮物 DP に向かって X 線 L₁ を射出することにより、濃縮物 DP から蛍光 X 線を生じさせる。検出部 25 は、電極 22 a の表面の濃縮物 DP から放射された蛍光 X 線 L₂ を検出する。計測部 34 は、検出部 25 が検出した蛍光 X 線 L₂ のエネルギーを計測し、それにより得られた蛍光 X 線 L₂ のエネルギーに基づいて、液体試料 LQ3 に含まれる物質（内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a）を特定する。計測部 34 は、さらに、検出部 25 が検出した蛍光 X 線 L₂ の強度を計測し、それにより得られた蛍光 X 線 L₂ の強度から、特定した内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度を特定する。計測部 34 は、さらに、蛍光 X 線分析により得られた内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度と、液体試料 LQ3 中の内標準物質 S_s の濃度（既知濃度）と、記憶部 33 から読み出した検量線 33 B とに基づいて、液体試料 LQ3 中の分析対象物質 S_a の濃度を算出する（ステップ S105）。

[0048] ここで、計測部 34 は、検量線 33 B に含まれる検量線 33 B-2 を用いて、液体試料 LQ3 における濃縮物 DP に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度比から、液体試料 LQ3 において濃縮物 DP が生成される前の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度比を導出する。計測部 34 は、さらに、検量線 33 B に含まれる検量線 33 B-1 を用いて、検量線 33 B-2 に基づいて導出した蛍光 X 線強度比から、液体試料 LQ3 において濃縮物 DP が生成される前の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の濃度比を導出する。計測部 34 は、最後に、導出した濃度比に対して、液体試料 LQ3 中の内標準物質 S_s の濃度（既知濃度）をかけることにより、液体試料 LQ3 中の分析対象物質 S_a の濃度を算出する。

[0049] その後、制御部 29 は、バルブ 27 を閉状態から開状態にする。その結果

、循環流路 3 1 から、液体試料 L Q 3 が排出される。

[0050] なお、サンプリングにより得られた洗浄液 L Q 1 の体積を V_1 とし、添加装置 3 5 により添加された液体試料 L Q 4 の体積を V_2 とし、上述のようにして得られた濃度を C_{LQ3} とした場合、洗浄液 L Q 1 中の分析対象物質 S s の濃度 C_{LQ1} は、以下のように表される。従って、計測部 3 4 は、以下の式を用いて、洗浄液 L Q 1 中の分析対象物質 S s の濃度 C_{LQ1} を算出する。

$$C_{LQ1} = C_{LQ3} \times (V_1 + V_2) / V_1$$

[0051] (検量線 3 3 B (複数点検量線) の作成)

次に、図 1、図 8 を参照して、検量線 3 3 B (複数点検量線) の作成方法の一例について説明する。図 8 は、検量線 3 3 B (複数点検量線) の作成手順の一例を表す図である。

[0052] まず、制御部 2 9 は、バルブ 2 1 を閉状態にする。これにより、循環流路 3 1 を循環流路 1 4 から切り離す (ステップ S 2 0 1)。次に、添加装置 3 5 は、循環流路 3 1 内に標準溶液 L Q 2 を吐出して、循環流路 3 1 を標準溶液 L Q 2 で満たす (ステップ S 2 0 2)。次に、分析装置 2 0 は、標準溶液 L Q 2 について蛍光 X 線分析を行う (ステップ S 2 0 3)。これにより、分析装置 2 0 は、標準溶液 L Q 2 に含まれる内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を得る。具体的には、X 線源 2 4 は、電極 2 2 a に向かって X 線 L 1 を射出することにより、標準溶液 L Q 2 から蛍光 X 線を生じさせる。検出部 2 5 は、標準溶液 L Q 2 から放射された蛍光 X 線 L 2 を検出する。計測部 3 4 は、検出部 2 5 が検出した蛍光 X 線 L 2 のエネルギーを計測し、それにより得られた蛍光 X 線 L 2 のエネルギーに基づいて、標準溶液 L Q 2 に含まれる物質 (内標準物質 S s および分析対象物質 S a) を特定する。計測部 3 4 は、さらに、検出部 2 5 が検出した蛍光 X 線 L 2 の強度を計測し、それにより得られた蛍光 X 線 L 2 の強度から、特定した内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を特定する。計測部 3 4 は、得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、標準溶液 L Q 2 中の内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度を記憶部 3 3 に保存

する。

[0053] 次に、電圧生成部 23 は、標準溶液 L Q 2 において析出を行う。具体的には、電圧生成部 23 は、添加装置 35 による吐出が停止された後、標準溶液 L Q 2 が循環流路 31 内で循環している間に、電極 22 a に所定の電圧を印加することにより、循環流路 31 内の標準溶液 L Q 2 に含まれる物質（内標準物質 S s および分析対象物質 S a）を電極 22 a に析出させる。このとき、電圧生成部 23 は、例えば、基準電極 22 c の電位を基準として、電極 22 a に負の電圧を印加するとともに、電極 22 b に正の電圧を印加する。

[0054] 続いて、分析装置 20 は、それにより得られた濃縮物 D P について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S 204）。これにより、分析装置 20 は、内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を得る。具体的には、X 線源 24 は、電極 22 a の表面の濃縮物 D P に向かって X 線 L 1 を射出することにより、濃縮物 D P から蛍光 X 線を生じさせる。検出部 25 は、電極 22 a の表面の濃縮物 D P から放射された蛍光 X 線 L 2 を検出する。計測部 34 は、検出部 25 が検出した蛍光 X 線 L 2 のエネルギーを計測し、それにより得られた蛍光 X 線 L 2 のエネルギーに基づいて、標準溶液 L Q 2 に含まれる物質（内標準物質 S s および分析対象物質 S a）を特定する。計測部 34 は、さらに、検出部 25 が検出した蛍光 X 線 L 2 の強度を計測し、それにより得られた蛍光 X 線 L 2 の強度から、特定した内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を特定する。計測部 34 は、得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、標準溶液 L Q 2 中の内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度を記憶部 33 に保存する。その後、電圧生成部 23 は、電極 22 a に正の電圧を印加するとともに、電極 22 b に負の電圧を印加する。これにより、電極 22 a の表面の濃縮物 D P が取り除かれる。

[0055] 次に、計測部 34 は、分析対象物質 S a の濃度が互いに異なる全ての種類の標準溶液 L Q 2（用意した全ての種類の標準溶液 L Q 2）について、蛍光 X 線強度および濃度を取得したか否か判定する（ステップ S 205）。全て

の種類（検量線の点数）の標準溶液 L Q 2 について、蛍光 X 線強度および濃度の取得が完了している場合には、計測部 3 4 は、検量線 3 3 B を作成する（ステップ S 2 0 6）。具体的には、計測部 3 4 は、各標準溶液 L Q 2 において濃縮物 D P が生成される前の液体から得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、各標準溶液 L Q 2 において濃縮物 D P が生成される前の液体から得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度とに基づいて、検量線 3 3 B - 1 を作成する。さらに、計測部 3 4 は、各標準溶液 L Q 2 の濃縮物 D P から得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、各標準溶液 L Q 2 において濃縮物 D P が生成される前の液体から得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度とに基づいて、検量線 3 3 B - 2 を作成する。計測部 3 4 は、作成した検量線 3 3 B - 1, 3 3 B - 2 を記憶部 3 3 に格納する。その後、電圧生成部 2 3 は、電極 2 2 a に正の電圧を印加するとともに、電極 2 2 b に負の電圧を印加する。これにより、電極 2 2 a の表面の濃縮物 D P が取り除かれる。その後、制御部 2 9 は、バルブ 2 7 を閉状態から開状態にする。その結果、循環流路 3 1 から、液体試料 L Q 3 が排出される。

[0056] 全ての種類の標準溶液 L Q 2 について、蛍光 X 線強度および濃度の取得が完了していない場合には、添加装置 3 5 は、新たな標準溶液 L Q 2 を作成する。具体的には、添加装置 3 5 は、内標準物質 S s および分析対象物質 S a を含む液体試料 L Q 4（添加溶液）を循環流路 3 1 内に添加することにより、内標準物質 S s の濃度が一定であり、かつ分析対象物質 S a の濃度の異なる新たな標準溶液 L Q 2 を作成する（ステップ S 2 0 7）。添加装置 3 5 は、全ての種類（検量線の点数）の標準溶液 L Q 2 について、蛍光 X 線強度および濃度を取得するまでの間、分析対象物質 S a の濃度の互いに異なる複数種類の標準溶液 L Q 2 を順次、作成する。

[0057] 新たに作られた標準溶液 L Q 2 では、分析対象物質 S a の濃度が、液体試料 L Q 4 が添加される前の標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度よりも若干高くなっている。また、添加装置 3 5 は、新たに作られた標準

溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度を計測しているので、新たに作られた標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度は、既知である。また、新たに作られた標準溶液 L Q 2 では、内標準物質 S s の濃度が、液体試料 L Q 4 が添加される前の標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度とほぼ等しくなっている。

[0058] 次に、分析装置 2 0 は、新たに作られた標準溶液 L Q 2 について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S 2 0 8）。これにより、分析装置 2 0 は、新たに作られた標準溶液 L Q 2 に含まれる内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を得る。計測部 3 4 は、得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、標準溶液 L Q 2 中の内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度を記憶部 3 3 に保存する。

[0059] 次に、電圧生成部 2 3 は、新たに作られた標準溶液 L Q 2 において析出を行う。具体的には、電圧生成部 2 3 は、添加装置 3 5 による添加が停止された後、一の種類の標準溶液 L Q 2 が循環流路 3 1 内で循環している間に、電極 2 2 a に所定の電圧を印加することにより、循環流路 3 1 内の標準溶液 L Q 2 に含まれる物質（内標準物質 S s および分析対象物質 S a）を電極 2 2 a に析出させる。このとき、電圧生成部 2 3 は、例えば、基準電極 2 2 c の電位を基準として、電極 2 2 a に負の電圧を印加するとともに、電極 2 2 b に正の電圧を印加する。

[0060] 続いて、分析装置 2 0 は、それにより得られた濃縮物 D P について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S 2 0 9）。これにより、分析装置 2 0 は、内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を得る。計測部 3 4 は、蛍光 X 線分析により得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、新たに作られた標準溶液 L Q 2 中の内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度（既知濃度）を記憶部 3 3 に保存する。その後、電圧生成部 2 3 は、電極 2 2 a に正の電圧を印加するとともに、電極 2 2 b に負の電圧を印加する。これにより、電極 2 2 a の表面の濃縮物 D P が取り除かれる。このようにして、全ての種類の標準溶液 L Q 2 について、蛍光 X 線強度お

よび濃度が取得される。その結果、上述したステップ S 2 0 6 が実施される。

[0061] [効果]

次に、本実施の形態の洗浄装置 1 の効果について説明する。本実施の形態では、標準溶液 L Q 2 において析出が行われ、それにより得られた濃縮物 D P について蛍光 X 線分析が行われることにより、内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度が得られる。そして、得られた蛍光 X 線強度に基づいて作成された検量線 3 3 B に基づいて、液体試料 L Q 3 中の分析対象物質 S a の濃度が算出される。このように、本実施の形態では、標準溶液 L Q 2 に含まれる物質の濃度だけでなく析出まで考慮された検量線 3 3 B が、液体試料 L Q 3 中の分析対象物質 S a の濃度の算出に用いられる。そのため、蛍光 X 線分析における分析精度を高くすることができる。

[0062] ところで、本実施の形態では、電極 2 2 a の表面では、濃縮物 D P の付着および離脱が繰り返し行われる。そのため、長期間、電極 2 2 a が使用された場合には、電極 2 2 a の表面に、荒れなどの劣化が生じることがある。しかし、そのような場合であっても、濃縮物 D P に含まれる、内標準物質 S s および分析対象物質 S a の割合は、理論上、電極 2 2 a の表面の劣化にほとんど依存しない。そのため、電極 2 2 a が長期間、使用され続けるとともに、検量線 3 3 B が、再作成されることなく使用され続けた場合であっても、蛍光 X 線分析における分析精度は、当初とほとんど変わらない。従って、本実施の形態では、蛍光 X 線分析における分析精度を長期間にわたって、高く維持することができる。

[0063] < 2. 変形例 >

以下に、上記実施の形態の洗浄装置 1 の変形例について説明する。なお、以下では、上記実施の形態と共通の構成要素に対しては、上記実施の形態で付されていた符号と同一の符号が付される。また、上記実施の形態と異なる構成要素の説明を主に行い、上記実施の形態と共通の構成要素の説明については、適宜、省略するものとする。

[0064] [変形例 A]

上記実施の形態において、検量線 33B-1 が、標準溶液 LQ2 における濃縮物 DP に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度比と、標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成された後の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度比との関係関数を関数で表したものであってもよい。さらに、検量線 33B-2 が、標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成された後の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度比と、標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成される前の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の濃度比との関係関数を関数で表したものであってもよい。ただし、この場合には、上記の式 (1) ~ 式 (4) において、 I_{1A} は、上記第 1 の測定サンプルにおいて濃縮物 DP が生成された後の液体に含まれる分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度であり、 I_{2A} は、上記第 2 の測定サンプルにおいて濃縮物 DP が生成された後の液体に含まれる分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度である。なお、本変形例において、検量線 33B-1 が、本発明の「第 3 の検量情報」の一具体例に対応し、検量線 33B-2 が、本発明の「第 4 の検量情報」の一具体例に対応する。

[0065] 本変形例では、上述のステップ S105 において、計測部 34 は、検量線 33B に含まれる検量線 33B-1 を用いて、液体試料 LQ3 における濃縮物 DP に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度比から、液体試料 LQ3 において濃縮物 DP が生成された後の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度比を導出する。計測部 34 は、さらに、検量線 33B に含まれる検量線 33B-2 を用いて、検量線 33B-1 に基づいて導出した蛍光 X 線強度比から、液体試料 LQ3 において濃縮物 DP が生成される前の液体に含まれる内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の濃度比を導出する。計測部 34 は、最後に、導出した濃度比に対して、液体試料 LQ3 中の内標準物質 S_s の濃度（既知濃度）をかけることにより、液体試料 LQ3 中の分析対象物質 S_a の濃度を算出する。

- [0066] 次に、図 1、図 9 を参照して、本変形例における検量線 33B（複数点検量線）の作成方法の一例について説明する。図 9 は、本変形例における検量線 33B（複数点検量線）の作成手順の一例を表す図である。
- [0067] まず、制御部 29 は、バルブ 21 を閉状態にする。これにより、循環流路 31 を循環流路 14 から切り離す（ステップ S301）。次に、添加装置 35 は、循環流路 31 内に標準溶液 LQ2 を吐出して、循環流路 31 を標準溶液 LQ2 で満たす（ステップ S302）。次に、電圧生成部 23 は、標準溶液 LQ2 において析出を行う。具体的には、電圧生成部 23 は、添加装置 35 による吐出が停止された後、標準溶液 LQ2 が循環流路 31 内で循環している間に、電極 22a に所定の電圧を印加することにより、循環流路 31 内の標準溶液 LQ2 に含まれる物質（内標準物質 Ss および分析対象物質 Sa）を電極 22a に析出させる。このとき、電圧生成部 23 は、例えば、基準電極 22c の電位を基準として、電極 22a に負の電圧を印加するとともに、電極 22b に正の電圧を印加する。
- [0068] 次に、分析装置 20 は、それにより得られた濃縮物 DP について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S303）。これにより、分析装置 20 は、濃縮物 DP における内標準物質 Ss および分析対象物質 Sa の蛍光 X 線強度を得る。続いて、分析装置 20 は、標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成された後の液体（以下、「液体 α 」と称する。）について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S304）。これにより、分析装置 20 は、液体 α における内標準物質 Ss および分析対象物質 Sa の蛍光 X 線強度を得る。
- [0069] 具体的には、X 線源 24 は、液体 α に向かって X 線 L1 を射出することにより、液体 α から蛍光 X 線を生じさせる。検出部 25 は、液体 α から放射された蛍光 X 線 L2 を検出する。計測部 34 は、検出部 25 が検出した蛍光 X 線 L2 のエネルギーを計測し、それにより得られた蛍光 X 線 L2 のエネルギーに基づいて、標準溶液 LQ2 に含まれる物質（内標準物質 Ss および分析対象物質 Sa）を特定する。計測部 34 は、さらに、検出部 25 が検出した蛍光 X 線 L2 の強度を計測し、それにより得られた蛍光 X 線 L2 の強度から

、特定した内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度を特定する。

[0070] 計測部 34 は、濃縮物 DP における内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度と、液体 α における内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度と、析出前の標準溶液 LQ2 における内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の濃度とを記憶部 33 に保存する。その後、電圧生成部 23 は、電極 22a に正の電圧を印加するとともに、電極 22b に負の電圧を印加する。これにより、電極 22a の表面の濃縮物 DP が取り除かれる。

[0071] 次に、計測部 34 は、分析対象物質 S_a の濃度が互いに異なる全ての種類の標準溶液 LQ2（用意した全ての種類の標準溶液 LQ2）について、蛍光 X 線強度および濃度を取得したか否かを判定する（ステップ S305）。全ての種類（検量線の点数）の標準溶液 LQ2 について、蛍光 X 線強度および濃度の取得が完了している場合には、計測部 34 は、検量線 33B を作成する（ステップ S306）。具体的には、計測部 34 は、各標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成された後の液体（液体 α ）から得られた内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度と、各標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成される前の液体から得られた内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の濃度とに基づいて、検量線 33B-1 を作成する。さらに、計測部 34 は、各標準溶液 LQ2 の濃縮物 DP から得られた内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の蛍光 X 線強度と、各標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成された後の液体（液体 α ）から得られた内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の濃度とに基づいて、検量線 33B-2 を作成する。計測部 34 は、作成した検量線 33B-1, 33B-2 を記憶部 33 に格納する。その後、電圧生成部 23 は、電極 22a に正の電圧を印加するとともに、電極 22b に負の電圧を印加する。これにより、電極 22a の表面の濃縮物 DP が取り除かれる。その後、制御部 29 は、バルブ 27 を閉状態から開状態にする。その結果、循環流路 31 から、液体試料 LQ3 が排出される。

[0072] 全ての種類の標準溶液 LQ2 について、蛍光 X 線強度および濃度の取得が

完了していない場合には、添加装置 35 は、新たな標準溶液 L Q 2 を作成する。具体的には、添加装置 35 は、内標準物質 S s および分析対象物質 S a を含む液体試料 L Q 4（添加溶液）を循環流路 31 内に添加することにより、内標準物質 S s の濃度が一定であり、かつ分析対象物質 S a の濃度の異なる新たな標準溶液 L Q 2 を作成する（ステップ S 307）。添加装置 35 は、全ての種類（検量線の点数）の標準溶液 L Q 2 について、蛍光 X 線強度および濃度を取得するまでの間、分析対象物質 S a の濃度の互いに異なる複数種類の標準溶液 L Q 2 を順次、作成する。

[0073] 新たに作られた標準溶液 L Q 2 では、分析対象物質 S a の濃度が、液体試料 L Q 4 が添加される前の標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度よりも若干高くなっている。また、添加装置 35 は、新たに作られた標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度を計測しているので、新たに作られた標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度は、既知である。また、新たに作られた標準溶液 L Q 2 では、内標準物質 S s の濃度が、液体試料 L Q 4 が添加される前の標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度とほぼ等しくなっている。

[0074] 次に、分析装置 20 は、新たに作られた標準溶液 L Q 2 に対して析出を行い、それにより得られた濃縮物 D P について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S 308）。これにより、分析装置 20 は、新たに作られた標準溶液 L Q 2 で生成された濃縮物 D P に含まれる内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を得る。続いて、分析装置 20 は、標準溶液 L Q 2 において濃縮物 D P が生成された後の液体（液体 α ）について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S 309）。これにより、分析装置 20 は、新たに作られた液体 α に含まれる内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を得る。計測部 34 は、新たに得られた濃縮物 D P における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、新たに得られた液体 α における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、新たに生成された析出前の標準溶液 L Q 2 における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度と

を記憶部 33 に保存する。その後、電圧生成部 23 は、電極 22a に正の電圧を印加するとともに、電極 22b に負の電圧を印加する。これにより、電極 22a の表面の濃縮物 DP が取り除かれる。このようにして、全ての種類の標準溶液 LQ2 について、蛍光 X 線強度および濃度が取得される。その結果、上述したステップ S306 が実施される。

[0075] 本変形例では、上記実施の形態と同様、標準溶液 LQ2 に含まれる物質の濃度だけでなく析出まで考慮された検量線 33B が、液体試料 LQ3 中の分析対象物質 Sa の濃度の算出に用いられる。そのため、蛍光 X 線分析における分析精度を高くすることができる。また、蛍光 X 線分析における分析精度を長期間にわたって、高く維持することができる。

[0076] [変形例 B]

上記実施の形態において、記憶部 33 は、例えば、図 10 に示したように、検量線 33B の代わりに、検量線 33D を格納していてもよい。検量線 33D が、本発明の「検量情報」の一具体例に対応する。検量線 33D は、既知濃度の内標準物質 Ss および既知濃度の分析対象物質 Sa を含む複数の標準溶液 LQ2 において析出を行うことにより得られた濃縮物 DP（第 1 の濃縮物）の蛍光 X 線分析に基づいて作成されたものである。

[0077] 検量線 33D は、例えば、検量線 33D-1 と、検量線 33D-2 とを有している。検量線 33D-1 が、本発明の「第 5 の検量情報」の一具体例に対応する。検量線 33D-2 が、本発明の「第 6 の検量情報」の一具体例に対応する。検量線 33D-1, 33D-2 は、内標準によって得られた関数である。

[0078] 検量線 33D-1 は、標準溶液 LQ2 における濃縮物 DP に含まれる内標準物質 Ss および分析対象物質 Sa の蛍光 X 線強度比と、標準溶液 LQ2 における濃縮物 DP に含まれる内標準物質 Ss および分析対象物質 Sa 濃度比との関係を表したものである。検量線 33D-2 は、標準溶液 LQ2 における濃縮物 DP に含まれる内標準物質 Ss および分析対象物質 Sa 濃度比と、標準溶液 LQ2 において濃縮物 DP が生成される前の液体に含まれる

内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a の濃度比との関係を関数で表したものである。

[0079] 図 11 は、検量線 33D-2 の一構成例を表す模式図である。図 11 では、検量線 33D-2 が直線 ($y = eX + f$) で表されている。検量線 33D-2 は、複数点検量線である。検量線 33D-2 が 2 点検量線である場合、傾き e および切片 f は、例えば、以下の式 (5), (6) で表される。なお、検量線 33D-2 が 3 点以上の検量線であるときには、検量線 33D-2 は折れ線、または、曲線となってもよい。

[数5]

$$e = \frac{M_{JS} (M_{2A} - M_{1A})}{M_{IS} (M_{4A} - M_{3A})} \dots (5)$$

[数6]

$$f = \frac{M_{1A} \times M_{4A} - M_{2A} \times M_{3A}}{M_{IS} (M_{4A} - M_{3A})} \dots (6)$$

[0080] ここで、 M_{1A} は、内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a を含む第 1 の測定サンプルにおける分析対象物質 S_a の濃度である。 M_{2A} は、内標準物質 S_s および分析対象物質 S_a を含む第 2 の測定サンプルにおける分析対象物質 S_a の濃度である。 M_{IS} は、上記第 1 の測定サンプルおよび上記第 2 の測定サンプルにおける内標準物質 S_s の濃度である。 M_{3A} は、上記第 1 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 DP における分析対象物質 S_a の濃度である。 M_{4A} は、上記第 2 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 DP における分析対象物質 S_a の濃度である。 M_{JS} は、上記第 1 の測定サンプルおよび上記第 2 の測定サンプルにおいて析出により生成され

た濃縮物 D P における内標準物質 S s の濃度である。

[0081] 図 1 2 は、検量線 3 3 D - 1 の一構成例を表す模式図である。図 1 2 では、検量線 3 3 D - 1 が直線 ($y = g X + h$) で表されている。検量線 3 3 D - 1 は、複数点検量線である。検量線 3 3 D - 1 が 2 点検量線である場合、傾き g および切片 h は、例えば、以下の式 (7), (8) で表される。なお、検量線 3 3 D - 1 が 3 点以上の検量線であるときには、検量線 3 3 D - 1 は折れ線、または、曲線となってもよい。

[数7]

$$g = \frac{I_{JS} (M_{4A} - M_{3A})}{M_{JS} (I_{4A} - I_{3A})} \dots (7)$$

[数8]

$$h = \frac{M_{3A} \times I_{4A} - M_{4A} \times I_{3A}}{M_{JS} (I_{4A} - I_{3A})} \dots (8)$$

[0082] ここで、 I_{3A} は、上記第 1 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D P における分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度である。 I_{4A} は、上記第 2 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D P における分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度である。 I_{JS} は、上記第 1 の測定サンプルおよび上記第 2 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D P における内標準物質 S s の蛍光 X 線強度である。

[0083] 本変形例では、上述のステップ S 1 0 5 において、計測部 3 4 は、検量線 3 3 D に含まれる検量線 3 3 D - 2 を用いて、液体試料 L Q 3 における濃縮物 D P に含まれる内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度比から、液体試料 L Q 3 における濃縮物 D P に含まれる内標準物質 S s および

分析対象物質 S a の濃度比を導出する。計測部 3 4 は、さらに、検量線 3 3 D に含まれる検量線 3 3 D - 1 を用いて、検量線 3 3 D - 2 に基づいて導出した濃度比から、液体試料 L Q 3 において濃縮物 D P が生成される前の液体に含まれる内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度比を導出する。計測部 3 4 は、最後に、導出した濃度比に対して、液体試料 L Q 3 中の内標準物質 S s の濃度（既知濃度）をかけることにより、液体試料 L Q 3 中の分析対象物質 S a の濃度を算出する。

[0084] 次に、図 1、図 1 3 を参照して、本変形例における検量線 3 3 D（複数点検量線）の作成方法の一例について説明する。図 1 3 は、本変形例における検量線 3 3 D（複数点検量線）の作成手順の一例を表す図である。

[0085] まず、制御部 2 9 は、バルブ 2 1 を閉状態にする。これにより、循環流路 3 1 を循環流路 1 4 から切り離す（ステップ S 4 0 1）。次に、添加装置 3 5 は、循環流路 3 1 内に標準溶液 L Q 2 を吐出して、循環流路 3 1 を標準溶液 L Q 2 で満たす（ステップ S 4 0 2）。次に、電圧生成部 2 3 は、標準溶液 L Q 2 において析出を行う。具体的には、電圧生成部 2 3 は、添加装置 3 5 による吐出が停止された後、標準溶液 L Q 2 が循環流路 3 1 内で循環している間に、電極 2 2 a に所定の電圧を印加することにより、循環流路 3 1 内の標準溶液 L Q 2 に含まれる物質（内標準物質 S s および分析対象物質 S a）を電極 2 2 a に析出させる。このとき、電圧生成部 2 3 は、例えば、基準電極 2 2 c の電位を基準として、電極 2 2 a に負の電圧を印加するとともに、電極 2 2 b に正の電圧を印加する。

[0086] 次に、分析装置 2 0 は、それにより得られた濃縮物 D P について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S 4 0 3）。これにより、分析装置 2 0 は、濃縮物 D P における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を得る。続いて、分析装置 2 0 は、標準溶液 L Q 2 における濃縮物 D P について濃度分析を行う（ステップ S 4 0 4）。これにより、分析装置 2 0 は、濃縮物 D P における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度を得る。計測部 3 4 は、濃縮物 D P における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X

線強度と、濃縮物 D P における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度と、析出前の標準溶液 L Q 2 における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度とを記憶部 3 3 に保存する。その後、電圧生成部 2 3 は、電極 2 2 a に正の電圧を印加するとともに、電極 2 2 b に負の電圧を印加する。これにより、電極 2 2 a の表面の濃縮物 D P が取り除かれる。

[0087] 次に、計測部 3 4 は、分析対象物質 S a の濃度が互いに異なる全ての種類の標準溶液 L Q 2（用意した全ての種類の標準溶液 L Q 2）について、蛍光 X 線強度および濃度を取得したか否かを判定する（ステップ S 4 0 5）。全ての種類（検量線の点数）の標準溶液 L Q 2 について、蛍光 X 線強度および濃度の取得が完了している場合には、計測部 3 4 は、検量線 3 3 D を作成する（ステップ S 4 0 6）。具体的には、計測部 3 4 は、各標準溶液 L Q 2 における濃縮物 D P から得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度と、各標準溶液 L Q 2 において濃縮物 D P が生成される前の液体から得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度とに基づいて、検量線 3 3 D-2 を作成する。さらに、計測部 3 4 は、各標準溶液 L Q 2 の濃縮物 D P から得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、各標準溶液 L Q 2 における濃縮物 D P から得られた内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度とに基づいて、検量線 3 3 D-1 を作成する。計測部 3 4 は、作成した検量線 3 3 D-1, 3 3 D-2 を記憶部 3 3 に格納する。その後、電圧生成部 2 3 は、電極 2 2 a に正の電圧を印加するとともに、電極 2 2 b に負の電圧を印加する。これにより、電極 2 2 a の表面の濃縮物 D P が取り除かれる。その後、制御部 2 9 は、バルブ 2 7 を閉状態から開状態にする。その結果、循環流路 3 1 から、液体試料 L Q 3 が排出される。

[0088] 全ての種類の標準溶液 L Q 2 について、蛍光 X 線強度および濃度の取得が完了していない場合には、添加装置 3 5 は、新たな標準溶液 L Q 2 を作成する。具体的には、添加装置 3 5 は、内標準物質 S s および分析対象物質 S a を含む液体試料 L Q 4（添加溶液）を循環流路 3 1 内に添加することにより、内標準物質 S s の濃度が一定であり、かつ分析対象物質 S a の濃度の異な

る新たな標準溶液 L Q 2 を作成する（ステップ S 4 0 7）。添加装置 3 5 は、全ての種類（検量線の点数）の標準溶液 L Q 2 について、蛍光 X 線強度および濃度を取得するまでの間、分析対象物質 S a の濃度の互いに異なる複数種類の標準溶液 L Q 2 を順次、作成する。

[0089] 新たに作られた標準溶液 L Q 2 では、分析対象物質 S a の濃度が、液体試料 L Q 4 が添加される前の標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度よりも若干高くなっている。また、添加装置 3 5 は、新たに作られた標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度を計測しているので、新たに作られた標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度は、既知である。また、新たに作られた標準溶液 L Q 2 では、内標準物質 S s の濃度が、液体試料 L Q 4 が添加される前の標準溶液 L Q 2 に含まれる分析対象物質 S a の濃度とほぼ等しくなっている。

[0090] 次に、分析装置 2 0 は、新たに作られた標準溶液 L Q 2 に対して析出を行い、それにより得られた濃縮物 D P について蛍光 X 線分析を行う（ステップ S 4 0 8）。これにより、分析装置 2 0 は、新たに作られた標準溶液 L Q 2 で生成された濃縮物 D P における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度を得る。続いて、分析装置 2 0 は、標準溶液 L Q 2 における濃縮物 D P について濃度分析を行う（ステップ S 4 0 9）。これにより、分析装置 2 0 は、新たに作られた濃縮物 D P における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度を得る。計測部 3 4 は、新たに得られた濃縮物 D P における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度と、新たに得られた濃縮物 D P における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度と、新たに生成された析出前の標準溶液 L Q 2 における内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度とを記憶部 3 3 に保存する。その後、電圧生成部 2 3 は、電極 2 2 a に正の電圧を印加するとともに、電極 2 2 b に負の電圧を印加する。これにより、電極 2 2 a の表面の濃縮物 D P が取り除かれる。このようにして、全ての種類の標準溶液 L Q 2 について、蛍光 X 線強度および濃度が取得される。その結果、上述したステップ S 4 0 6 が実施される。

[0091] 本変形例では、上記実施の形態と同様、標準溶液 L Q 2 に含まれる物質の濃度だけでなく析出まで考慮された検量線 3 3 D が、液体試料 L Q 3 中の分析対象物質 S a の濃度の算出に用いられる。そのため、蛍光 X 線分析における分析精度を高くすることができる。また、蛍光 X 線分析における分析精度を長期間にわたって、高く維持することができる。

[0092] [変形例 C]

上記実施の形態およびその変形例では、検量線 3 3 B, 3 3 D として複数点検量線が用いられていた。しかし、上記実施の形態において、要求される分析精度によっては、検量線 3 3 B, 3 3 D として 1 点検量線が用いられていてもよい。

[0093] [変形例 D]

上記実施の形態およびその変形例では、検量線 3 3 B, 3 3 D が、液体試料 L Q 3 中の分析対象物質 S a の濃度の算出に用いられていた。しかし、上記実施の形態およびその変形例において、例えば、図 1 4 に示したように、検量線 3 3 B, 3 3 D の代わりに、検量線 3 3 B, 3 3 D をテーブルで表現した検量テーブル 3 3 C が作成されてもよい。また、上記実施の形態およびその変形例において、例えば、検量線 3 3 B, 3 3 D の代わりに、検量線 3 3 B, 3 3 D をテーブルで表現した検量テーブル 3 3 C が、液体試料 L Q 3 中の分析対象物質 S a の濃度の算出に用いられてもよい。この場合、記憶部 3 3 は、例えば、図 1 4 に示したように、検量線 3 3 B, 3 3 D の代わりに、検量テーブル 3 3 C を格納している。検量テーブル 3 3 C は、例えば、検量線 3 3 B-1, 3 3 D-1 に対応する検量テーブル 3 3 C-1 と、検量線 3 3 B-2, 3 3 D-2 に対応する検量テーブル 3 3 C-2 とを有している。なお、本変形例において、検量テーブル 3 3 C が、本発明の「検量情報」の一具体例に対応する。また、検量テーブル 3 3 C-1 が、本発明の「第 1 の検量情報」の一具体例に対応し、検量テーブル 3 3 C-2 が、本発明の「第 2 の検量情報」の一具体例に対応する。本変形例では、検量線 3 3 B, 3 3 D と同様の役割を果たす検量テーブル 3 3 C が、液体試料 L Q 3 中の分析

対象物質 S a の濃度の算出に用いられる。そのため、上記実施の形態と同様の効果が得られる。

[0094] [変形例 E]

上記実施の形態およびその変形例では、濃縮物 D P を照射する X 線の供給源として、X 線源 2 4 が例示されていた。しかし、上記実施の形態およびその変形例において、分析装置 2 0 が循環流路 3 1 内に 2 次ターゲットを有し、X 線源 2 4 が 2 次ターゲットに向けて X 線を射出するようになっていてもよい。このとき、X 線源 2 4 および 2 次ターゲットが、2 次ターゲットから発生した X 線が濃縮物 D P を照射するように構成されている。このようにした場合であっても、上記実施の形態と同様の効果が得られる。

[0095] [変形例 F]

上記実施の形態では、循環流路 1 4 と、循環流路 3 1 とが互いに別体で設けられていた。しかし、上記実施の形態およびその変形例において、循環流路 1 4 が循環流路 3 1 を兼ねていてもよい。なお、本変形例では、析出部 2 2 における電極 2 2 a の成分の一部が洗浄液 L Q 1 に溶解するおそれがある。また、本変形例では、添加装置 3 5 から吐出される液体試料 L Q 4 に含まれる内標準物質 S s が洗浄液 L Q 1 に溶解してしまう。従って、循環流路 1 4 が循環流路 3 1 を兼ねる構成は、電極 2 2 a の成分の一部が洗浄液 L Q 1 に溶解したり、液体試料 L Q 4 に含まれる内標準物質 S s が洗浄液 L Q 1 に溶解しただりしても問題にならない用途に適用され得る。

[0096] [変形例 G]

上記実施の形態では、分析装置 2 0 は、洗浄装置 1 に適用され、洗浄液 L Q 1 に含まれるイオンを検出するようになっていた。しかし、上記実施の形態およびその変形例において、分析装置 2 0 は、この用途に限定されるものではなく、微量のイオンを検出する必要がある様々な用途に適用され得る。上記実施の形態およびその変形例において、分析装置 2 0 は、例えば、半導体製造工程において、エッチングを行う際に用いるエッチング液に含まれるイオンを検出するようになっていてもよい。

[0097] [変形例H]

上記実施の形態では、X線源24および検出部25が、循環流路31からみて電極22aが配置された側（図3における下側）に配置されていた。しかし、上記実施の形態およびその変形例において、要求される分析精度によっては、X線源24および検出部25のうち少なくとも一方が、循環流路31からみて電極22aが配置された側とは反対側（図3における上側）に配置されていてもよい。

[0098] [変形例I]

上記実施の形態では、析出部22における循環流路31は、直径の均一な筒状となっていた。しかし、上記実施の形態およびその変形例において、析出部22における循環流路31は、これに限定されるものではない。上記実施の形態およびその変形例において、析出部22における循環流路31は、例えば、電極22aに対応する箇所に狭窄部を備えていてもよい。本変形例では、析出部22における循環流路31における流速が狭窄部によって速められる。これにより、析出速度を上げることができ、さらに、蛍光X線分析における分析精度を高くすることができる。

[0099] [変形例J]

上記実施の形態では、基準電極22cが設けられていた。しかし、上記実施の形態およびその変形例において、蛍光X線分析における分析精度への影響が小さい場合には、基準電極22cが省略されてもよい。

[0100] [変形例K]

上記実施の形態およびその変形例では、1つの分析装置20が、検量情報（検量線33B、検量線33Dもしくは検量テーブル33C）の作成と、液体試料LQ3の分析対象物質Saの濃度の計測とを行うようになっていた。しかし、上記実施の形態およびその変形例において、検量情報（検量線33B、検量線33Dもしくは検量テーブル33C）を作成する分析装置20と、液体試料LQ3の分析対象物質Saの濃度を計測する分析装置20とが、別々の装置であってもよい。例えば、分析装置20を生産する工場において

、マスターの分析装置 20 が、検量情報（検量線 33 B、検量線 33 D もしくは検量テーブル 33 C）を作成し、ユーザに出荷される分析装置 20 の記憶部 33 には、マスターの分析装置 20 によって作成された検量情報（検量線 33 B、検量線 33 D もしくは検量テーブル 33 C）が格納されていてもよい。このようにした場合には、洗浄装置 1 がユーザに出荷される前に記憶部 33 に検量情報（検量線 33 B、検量線 33 D もしくは検量テーブル 33 C）を格納しておくことができるので、ユーザは、入荷後すぐに洗浄装置 1 を使用することができる。

[0101] [変形例 L]

上記実施の形態およびその変形例では、記憶部 33 が 2 つの検量線、または 2 つの検量テーブルを持っていた。しかし、上記実施の形態およびその変形例において、記憶部 33 が、例えば、図 15、図 16 に示したように 1 つの検量線 33 B-3、1 つの検量線 33 D-3 または 1 つの検量テーブル 33 C-3 だけを持っていたてもよい。なお、検量線 33 B-3、検量線 33 D-3 または検量テーブル 33 C-3 が、本発明の「検量情報」の一具体例に対応する。

[0102] 検量線 33 B-3 は、2 つの検量線 33 B-1, 33 B-2 を合成した検量線である。検量線 33 D-3 は、2 つの検量線 33 D-1, 33 D-2 を合成した検量線である。具体的には、検量線 33 B-3 および検量線 33 D-3 は、それぞれ、標準溶液 L Q 2 における濃縮物 D P に含まれる内標準物質 S s および分析対象物質 S a の蛍光 X 線強度比と、標準溶液 L Q 2 において濃縮物 D P が生成される前の液体に含まれる内標準物質 S s および分析対象物質 S a の濃度比との関係を関数で表したものである。検量テーブル 33 C-3 は、2 つの検量テーブル 33 C-1, 33 C-2 を合成した検量線である。具体的には、検量テーブル 33 C-3 は、検量線 33 B-3 または検量線 33 D-3 に対応する検量テーブルである。このようにした場合であっても、上記実施の形態と同様の効果が得られる。

[0103] 以上、実施の形態およびその変形例を挙げて本発明を説明したが、本発明

はこれらの実施の形態等には限定されず、種々の変形が可能である。

[0104] なお、本発明は以下のような構成とすることができる。

(1)

既知濃度の内標準物質と、未知濃度の分析対象物質とを含む液体試料の収容に適した収容部と、

前記収容部に設けられた電極と、

前記電極に電圧を印加する電源と、

前記電極に向かってX線を射出するX線源と、

既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物の蛍光X線分析に基づいて作成された検量情報を格納する記憶部と、

前記電源からの電圧印加によって前記電極上に生成する第2の濃縮物から放射される蛍光X線を検出する検出部と、

前記第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第2の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度を得た後、得られた前記蛍光X線強度と、前記液体試料に含まれる前記内標準物質の既知濃度と、前記検量情報とに基づいて、前記未知濃度を算出する計測部と

を備えた

液体試料分析装置。

(2)

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す検量情報である

(1)に記載の液体試料分析装置。

(3)

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比との関係を表す第 1 の検量情報と、

前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第 2 の検量情報と

を有する

(1) に記載の液体試料分析装置。

(4)

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成された後の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比との関係を表す第 3 の検量情報と、

前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成された後の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第 4 の検量情報と

を有する

(1) に記載の液体試料分析装置。

(5)

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を

表す第5の検量情報と、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第6の検量情報と

を有する

(1)に記載の液体試料分析装置。

(6)

未知濃度の前記分析対象物質を含む第1液体試料に対して、前記内標準物質を含む第2液体試料を添加することにより、前記液体試料を作成する添加部をさらに備えた

(1)ないし(5)のいずれか一項に記載の液体試料分析装置。

(7)

前記収容部は、循環流路であり、

前記電源は、前記循環流路内で前記液体試料が循環している間に、前記電極に所定の電圧を印加することにより、前記液体試料に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質を前記電極に析出させる

(1)ないし(6)のいずれか一項に記載の液体試料分析装置。

(8)

前記X線源は、前記第2の濃縮物に向かってX線を射出することにより、前記第2の濃縮物から蛍光X線を生じさせ、

前記計測部は、前記第2の濃縮物から生じた蛍光X線のエネルギーおよび強度を計測することにより、前記第2の濃縮物に含まれる物質およびその強度を特定する

(1)ないし(7)のいずれか一項に記載の液体試料分析装置。

(9)

既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第1の濃縮

物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第 1 の蛍光 X 線強度を得た後、得られた前記第 1 の蛍光 X 線強度に基づいて検量情報を作成する作成部と、

既知濃度の前記内標準物質と、未知濃度の前記分析対象物質とを含む液体試料における第 2 の濃縮物について蛍光 X 線分析を行うことにより、前記第 2 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第 2 の蛍光 X 線強度を得た後、得られた前記第 2 の蛍光 X 線強度と、前記液体試料に含まれる前記内標準物質の既知濃度と、前記検量情報とに基づいて、前記未知濃度を算出する計測部と

を備えた

液体試料分析装置。

(10)

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す検量情報である

(9)に記載の液体試料分析装置。

(11)

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比との関係を表す第 1 の検量情報と、

前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第 2 の検量情報と

を有する

(9)に記載の液体試料分析装置。

(12)

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成された後の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比との関係を表す第3の検量情報と、

前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成された後の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第4の検量情報と

を有する

(9)に記載の液体試料分析装置。

(13)

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第5の検量情報と、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第6の検量情報と

を有する

(9)に記載の液体試料分析装置。

(14)

未知濃度の前記分析対象物質を含む第1液体試料に対して、前記内標準物

質を含む第2液体試料を添加することにより、前記液体試料を作成する添加部をさらに備えた

(9) ないし (13) のいずれか一項に記載の液体試料分析装置。

(15)

前記作成部は、電極を備えた循環流路内で前記標準溶液が循環している間に、前記電極に所定の電圧を印加することにより、前記標準溶液に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質を前記電極に析出させ、

前記計測部は、前記循環流路内で前記液体試料が循環している間に、前記電極に所定の電圧を印加することにより、前記液体試料に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質を前記電極に析出させる

(9) ないし (14) のいずれか一項に記載の液体試料分析装置。

(16)

前記作成部は、前記第1の濃縮物に向かってX線を射出することにより、前記第1の濃縮物から蛍光X線を生じさせ、前記第1の濃縮物から生じた蛍光X線のエネルギーおよび強度を計測することにより、前記第1の濃縮物に含まれる物質およびその強度を特定し、

前記計測部は、前記第2の濃縮物に向かってX線を射出することにより、前記第2の濃縮物から蛍光X線を生じさせ、前記第2の濃縮物から生じた蛍光X線のエネルギーおよび強度を計測することにより、前記第2の濃縮物に含まれる物質およびその強度を特定する

(9) ないし (15) のいずれか一項に記載の液体試料分析装置。

(17)

既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第1の蛍光X線強度を得た後、得られた前記第1の蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成することと、

既知濃度の前記内標準物質と、未知濃度の前記分析対象物質とを含む液体

試料における第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第2の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第2の蛍光X線強度を得た後、得られた前記第2の蛍光X線強度と、前記液体試料に含まれる前記内標準物質の既知濃度と、前記検量情報とに基づいて、前記未知濃度を算出することと

を含む

液体試料分析方法。

(18)

既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第1の蛍光X線強度を得た後、得られた前記第1の蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成する作成部に対して、前記検量情報の作成を指示することと、

既知濃度の前記内標準物質と、未知濃度の前記分析対象物質とを含む液体試料における第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第2の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第2の蛍光X線強度を得た後、得られた前記第2の蛍光X線強度と、前記液体試料に含まれる前記内標準物質の既知濃度と、前記検量情報とに基づいて、前記未知濃度を算出する計測部に対して、前記未知濃度の算出を指示することと

をプロセッサに実行させるためのプログラムが格納された

記録媒体。

(19)

既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度を得た後、得られた前記蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成する作成部を備えた

検量装置。

(20)

既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度を得た後、得られた前記蛍光X線強度に基づいて検量情報とを作成すること

を含む

検量方法。

符号の説明

[0105] 1…洗浄装置、11…洗浄部、12…ポンプ、13…フィルタ、14…循環流路、20…分析装置、21…バルブ、22…析出部、22a, 22b…電極、22c…基準電極、22A…導入口、22B…導出口、23…電圧生成部、24…X線源、25…検出部、26…ポンプ、27…バルブ、28…バルブ、29…制御部、30…連結流路、31…循環流路、31A…開口部、32…排出流路、33…記憶部、33A…液体試料分析プログラム、33B, 33B-1, 33B-2, 33B-3, 33D, 33D-1, 33D-2…検量線、33C, 33C-1, 33C-2, 33C-3…検量テーブル、34…計測部、35…添加装置、a, c, e, g…傾き、b, d, f, h…切片、DP…濃縮物、 I_{1A} …第1の測定サンプルにおいて濃縮物DPが生成される前もしくは生成された後の液体に含まれる分析対象物質Saの蛍光X線強度、 I_{2A} …第2の測定サンプルにおいて濃縮物DPが生成される前もしくは生成された後の液体に含まれる分析対象物質Saの蛍光X線強度、 I_{3A} …第1の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物DPにおける分析対象物質Saの蛍光X線強度、 I_{4A} …第2の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物DPにおける分析対象物質Saの蛍光X線強度、 I_{1S} …第1の測定サンプルおよび第2の測定サンプルにおける内標準物質Ssの蛍光X線強度、 I_{JS} …第1の測定サンプルおよび上記第2の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物DPにおける内標準物質Ssの蛍光X線強度、L1…X線、L2…蛍光X線、LQ1…洗浄液、LQ2…標準溶液、LQ3, LQ4…液体試料、 M_{1A} …第1の測定サンプルにおける分析対象物

質 S_a の濃度、 M_{2A} … 第 2 の測定サンプルにおける分析対象物質 S_a の濃度、 M_{3A} … 第 1 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D_P における分析対象物質 S_a の濃度、 M_{4A} … 第 2 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D_P における分析対象物質 S_a の濃度、 M_{1s} … 第 1 の測定サンプルおよび第 2 の測定サンプルにおける内標準物質 S_s の濃度、 M_{2s} … 第 1 の測定サンプルおよび上記第 2 の測定サンプルにおいて析出により生成された濃縮物 D_P における内標準物質 S_s の濃度、 S_a … 分析対象物質、 S_s … 内標準物質。

請求の範囲

- [請求項1] 既知濃度の内標準物質と、未知濃度の分析対象物質とを含む液体試料の収容に適した収容部と、
前記収容部に設けられた電極と、
前記電極に電圧を印加する電源と、
前記電極に向かってX線を射出するX線源と、
既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物の蛍光X線分析に基づいて作成された検量情報を格納する記憶部と、
前記電源からの電圧印加によって前記電極上に生成する第2の濃縮物から放射される蛍光X線を検出する検出部と、
前記第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第2の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度を得た後、得られた前記蛍光X線強度と、前記液体試料に含まれる前記内標準物質の既知濃度と、前記検量情報とに基づいて、前記未知濃度を算出する計測部と
を備えた
液体試料分析装置。
- [請求項2] 前記検量情報は、
前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す検量情報である
請求項1に記載の液体試料分析装置。
- [請求項3] 前記検量情報は、
前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質お

よび前記分析対象物質の蛍光X線強度比との関係を表す第1の検量情報と、

前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第2の検量情報と

を有する

請求項1に記載の液体試料分析装置。

[請求項4]

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成された後の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比との関係を表す第3の検量情報と、

前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成された後の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第4の検量情報と

を有する

請求項1に記載の液体試料分析装置。

[請求項5]

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第5の検量情報と、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質

および前記分析対象物質の濃度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第 6 の検量情報とを有する

請求項 1 に記載の液体試料分析装置。

[請求項6] 未知濃度の前記分析対象物質を含む第 1 液体試料に対して、前記内標準物質を含む第 2 液体試料を添加することにより、前記液体試料を作成する添加部をさらに備えた

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載の液体試料分析装置

。

[請求項7] 前記収容部は、循環流路であり、

前記電源は、前記循環流路内で前記液体試料が循環している間に、前記電極に所定の電圧を印加することにより、前記液体試料に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質を前記電極に析出させる

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の液体試料分析装置

。

[請求項8] 前記 X 線源は、前記第 2 の濃縮物に向かって X 線を射出することにより、前記第 2 の濃縮物から蛍光 X 線を生じさせ、

前記計測部は、前記第 2 の濃縮物から生じた蛍光 X 線のエネルギーおよび強度を計測することにより、前記第 2 の濃縮物に含まれる物質およびその強度を特定する

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載の液体試料分析装置

。

[請求項9] 既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第 1 の濃縮物について蛍光 X 線分析を行うことにより、前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第 1 の蛍光 X 線強度を得た後、得られた前記第 1 の蛍光 X 線強度に基づいて検量情報を作成する作成部と、

既知濃度の前記内標準物質と、未知濃度の前記分析対象物質とを含む液体試料における第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第2の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第2の蛍光X線強度を得た後、得られた前記第2の蛍光X線強度と、前記液体試料に含まれる前記内標準物質の既知濃度と、前記検量情報とに基づいて、前記未知濃度を算出する計測部と

を備えた

液体試料分析装置。

[請求項10]

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す検量情報である

請求項9に記載の液体試料分析装置。

[請求項11]

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比との関係を表す第1の検量情報と、

前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度比と、前記標準溶液において前記第1の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第2の検量情報と

を有する

請求項9に記載の液体試料分析装置。

[請求項12]

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成された後の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比との関係を表す第 3 の検量情報と、

前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成された後の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第 4 の検量情報と

を有する

請求項 9 に記載の液体試料分析装置。

[請求項 13]

前記検量情報は、

前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光 X 線強度比と、前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第 5 の検量情報と、

前記標準溶液における前記第 1 の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比と、前記標準溶液において前記第 1 の濃縮物が生成される前の液体に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の濃度比との関係を表す第 6 の検量情報と

を有する

請求項 9 に記載の液体試料分析装置。

[請求項 14]

未知濃度の前記分析対象物質を含む第 1 液体試料に対して、前記内標準物質を含む第 2 液体試料を添加することにより、前記液体試料を作成する添加部をさらに備えた

請求項 9 ないし請求項 13 のいずれか一項に記載の液体試料分析装置。

[請求項15] 前記作成部は、電極を備えた循環流路内で前記標準溶液が循環している間に、前記電極に所定の電圧を印加することにより、前記標準溶液に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質を前記電極に析出させ、

前記計測部は、前記循環流路内で前記液体試料が循環している間に、前記電極に所定の電圧を印加することにより、前記液体試料に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質を前記電極に析出させる

請求項9ないし請求項14のいずれか一項に記載の液体試料分析装置。

[請求項16] 前記作成部は、前記第1の濃縮物に向かってX線を射出することにより、前記第1の濃縮物から蛍光X線を生じさせ、前記第1の濃縮物から生じた蛍光X線のエネルギーおよび強度を計測することにより、前記第1の濃縮物に含まれる物質およびその強度を特定し、

前記計測部は、前記第2の濃縮物に向かってX線を射出することにより、前記第2の濃縮物から蛍光X線を生じさせ、前記第2の濃縮物から生じた蛍光X線のエネルギーおよび強度を計測することにより、前記第2の濃縮物に含まれる物質およびその強度を特定する

請求項9ないし請求項15のいずれか一項に記載の液体試料分析装置。

[請求項17] 既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第1の蛍光X線強度を得た後、得られた前記第1の蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成することと、

既知濃度の前記内標準物質と、未知濃度の前記分析対象物質とを含む液体試料における第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第2の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第2の蛍光X線強度を得た後、得られた前記第2の蛍光X線

強度と、前記液体試料に含まれる前記内標準物質の既知濃度と、前記検量情報とに基づいて、前記未知濃度を算出することと

を含む

液体試料分析方法。

[請求項18]

既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における第1の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第1の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第1の蛍光X線強度を得た後、得られた前記第1の蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成する作成部に対して、前記検量情報の作成を指示することと、

既知濃度の前記内標準物質と、未知濃度の前記分析対象物質とを含む液体試料における第2の濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記第2の濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の第2の蛍光X線強度を得た後、得られた前記第2の蛍光X線強度と、前記液体試料に含まれる前記内標準物質の既知濃度と、前記検量情報とに基づいて、前記未知濃度を算出する計測部に対して、前記未知濃度の算出を指示することと

をプロセッサに実行させるためのプログラムが格納された記録媒体。

[請求項19]

既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度を得た後、得られた前記蛍光X線強度に基づいて検量情報を作成する作成部を備えた

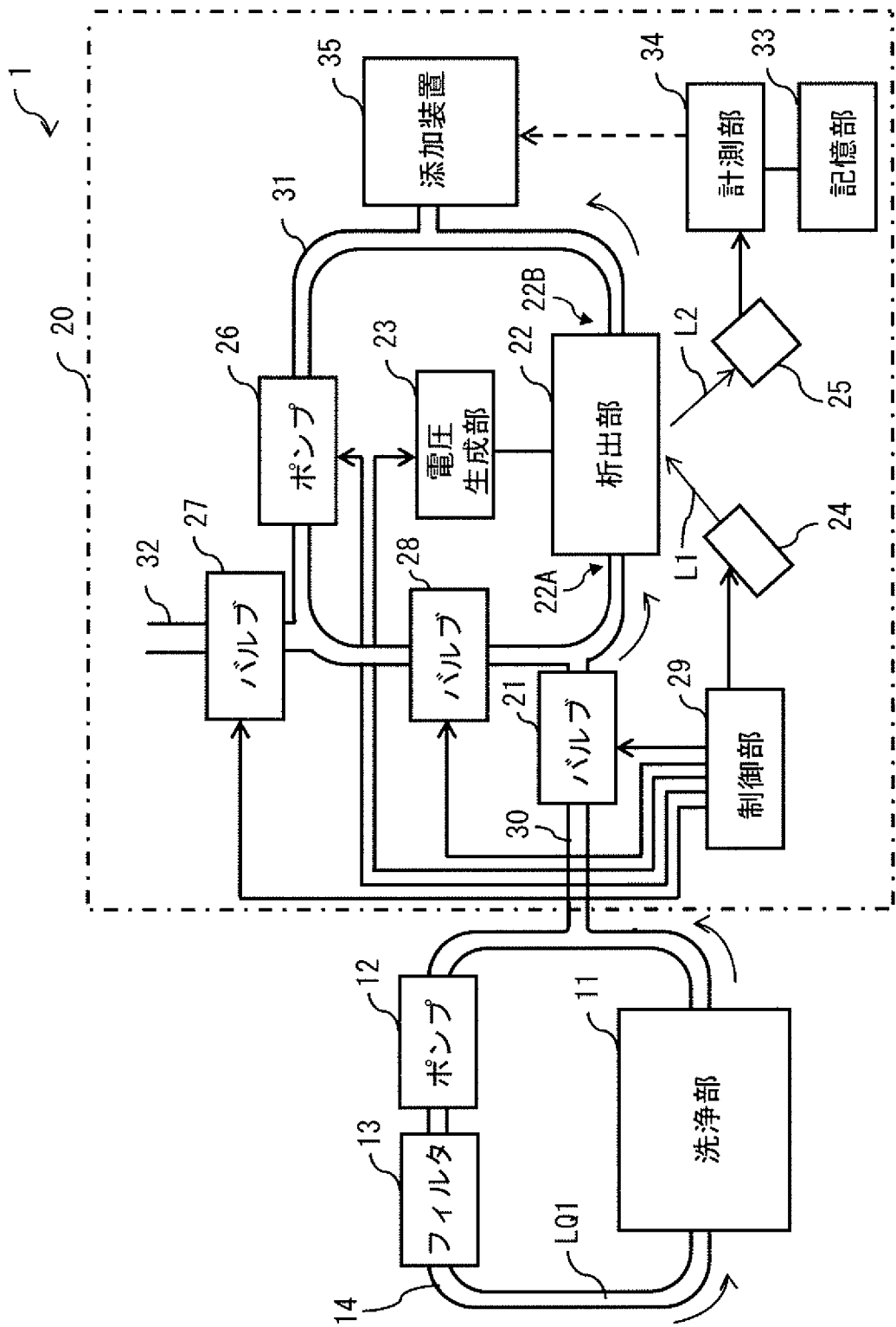
検量装置。

[請求項20]

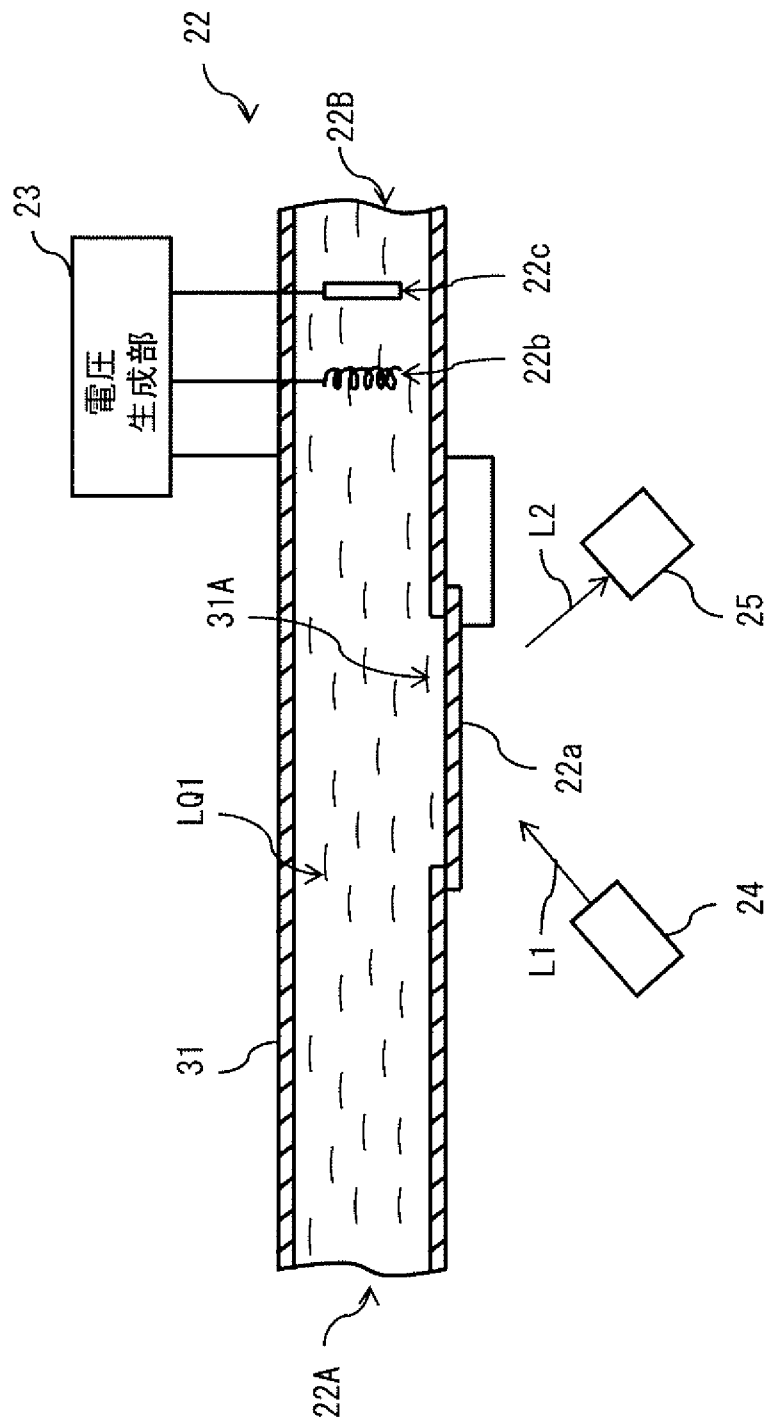
既知濃度の内標準物質と、既知濃度の分析対象物質とを含む標準溶液における濃縮物について蛍光X線分析を行うことにより、前記濃縮物に含まれる前記内標準物質および前記分析対象物質の蛍光X線強度

を得た後、得られた前記蛍光X線強度に基づいて検量情報とを作成すること
を含む
検量方法。

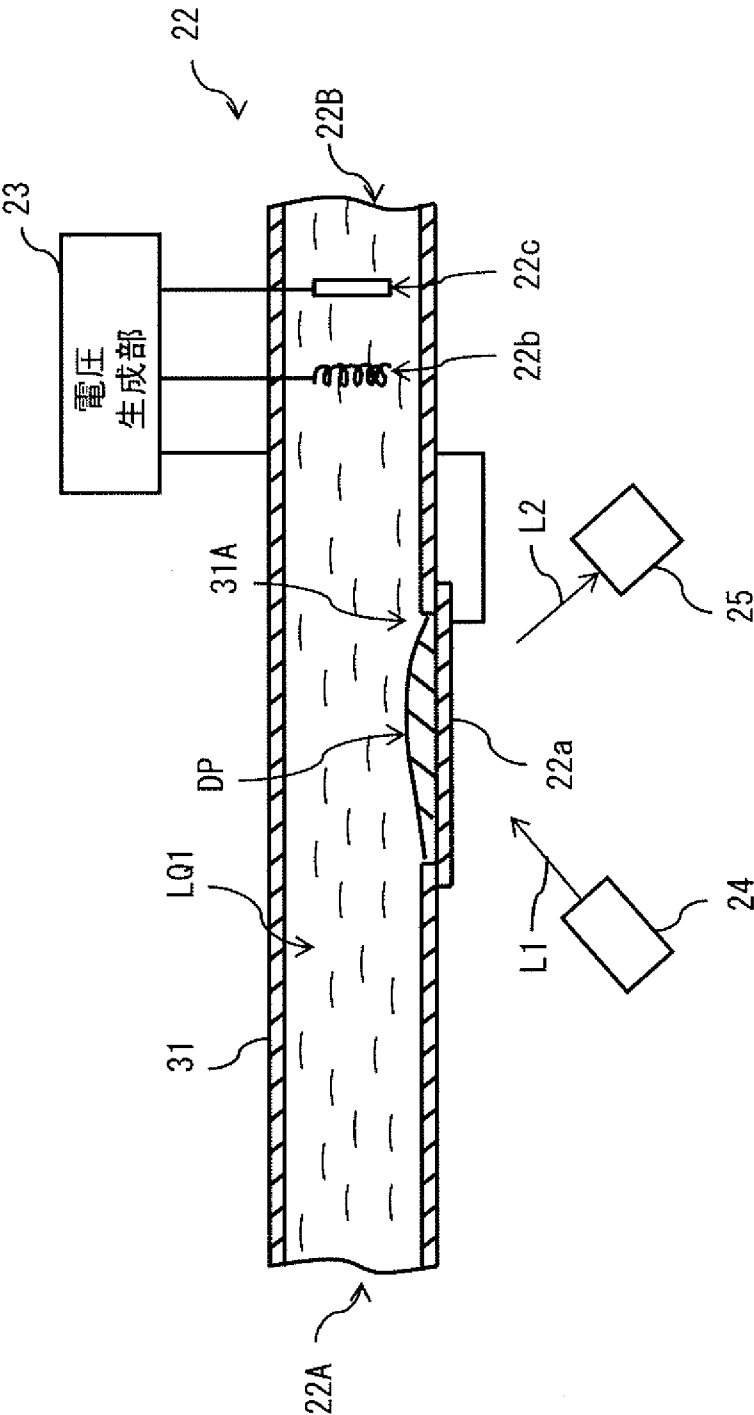
[図1]



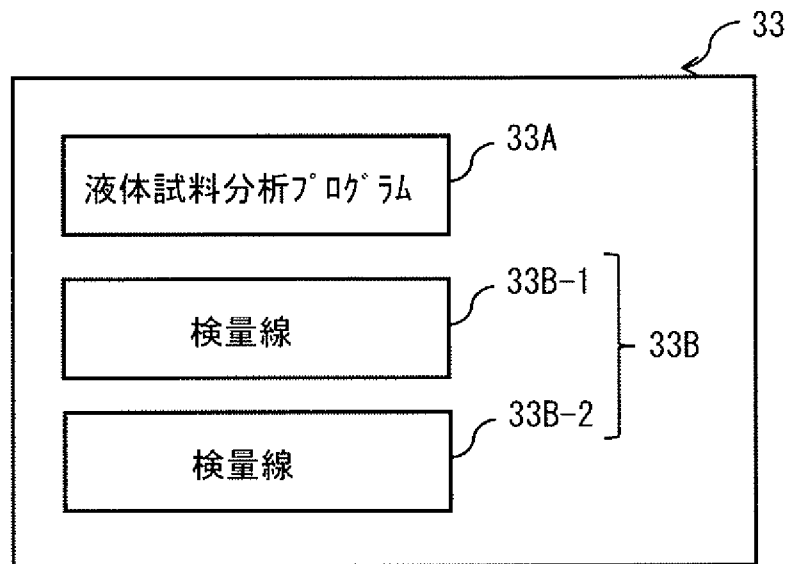
[図2]



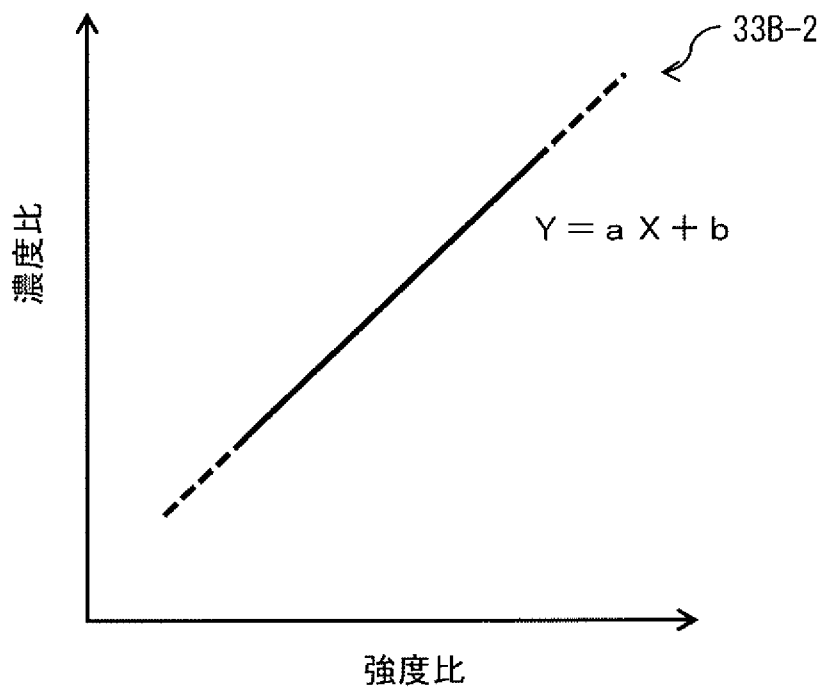
[図3]



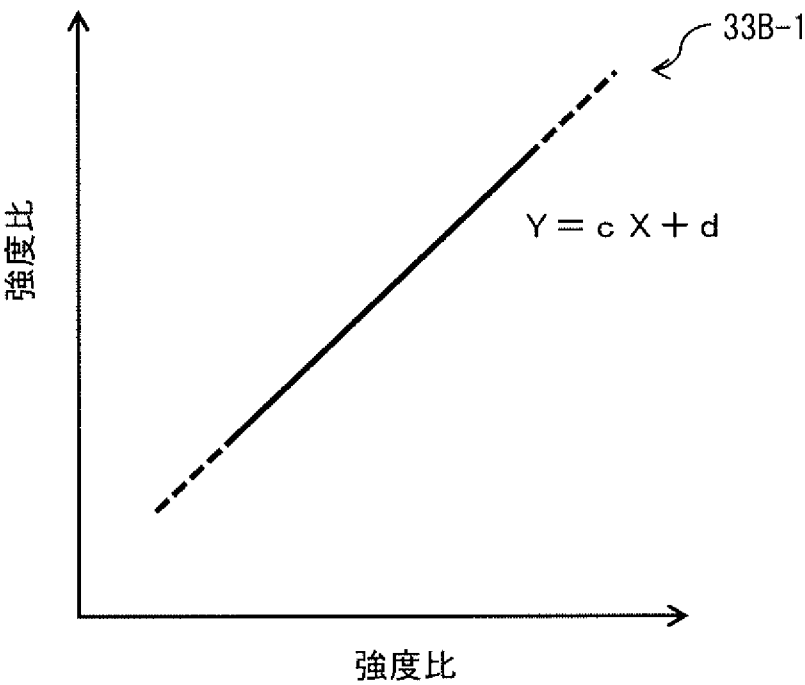
[図4]



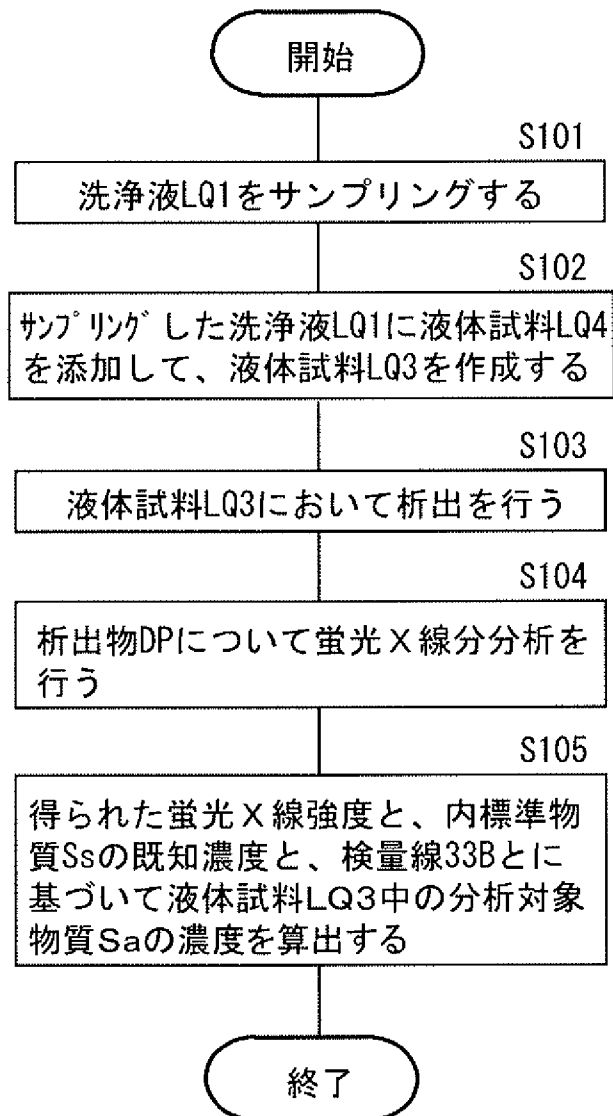
[図5]



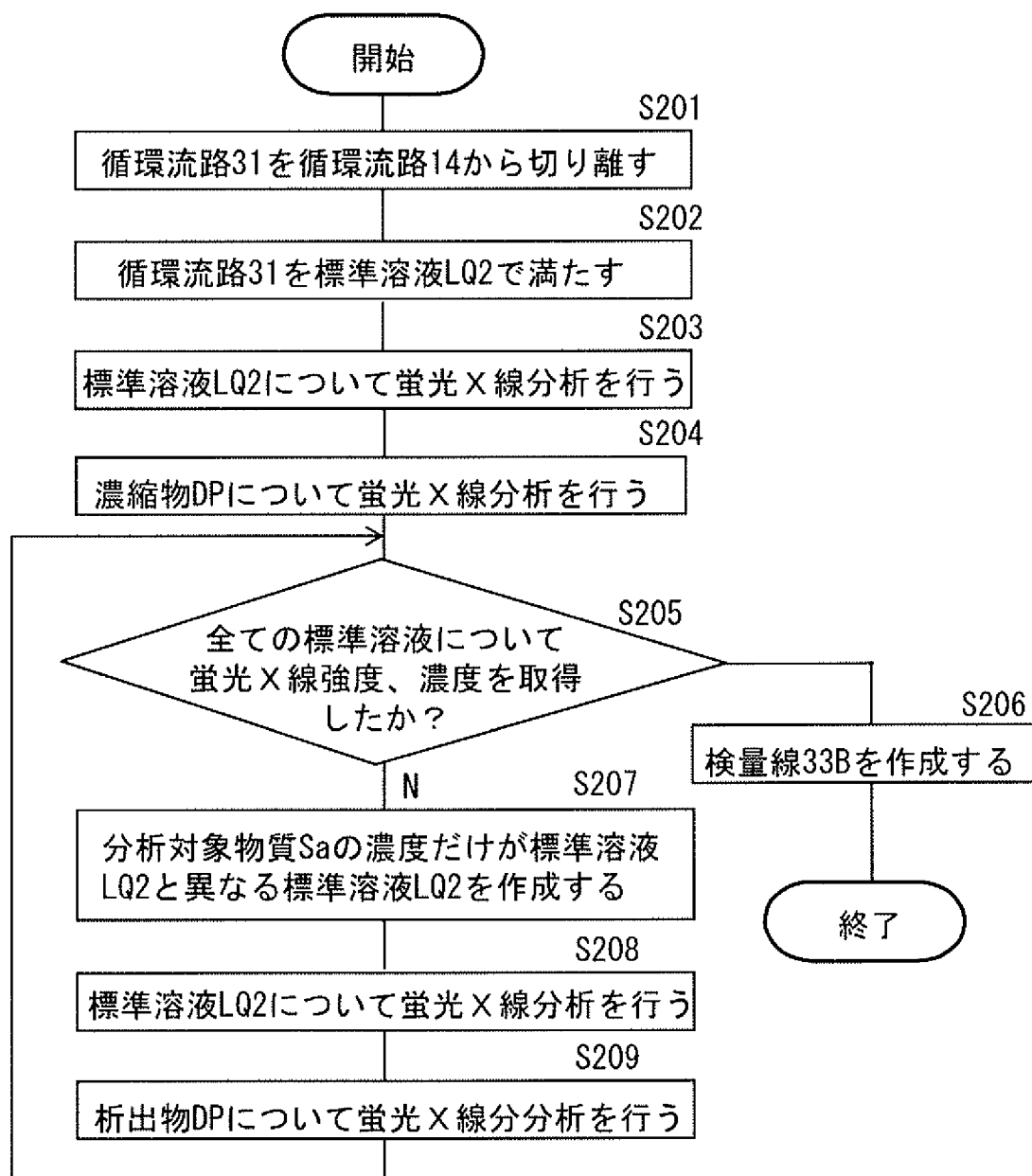
[図6]



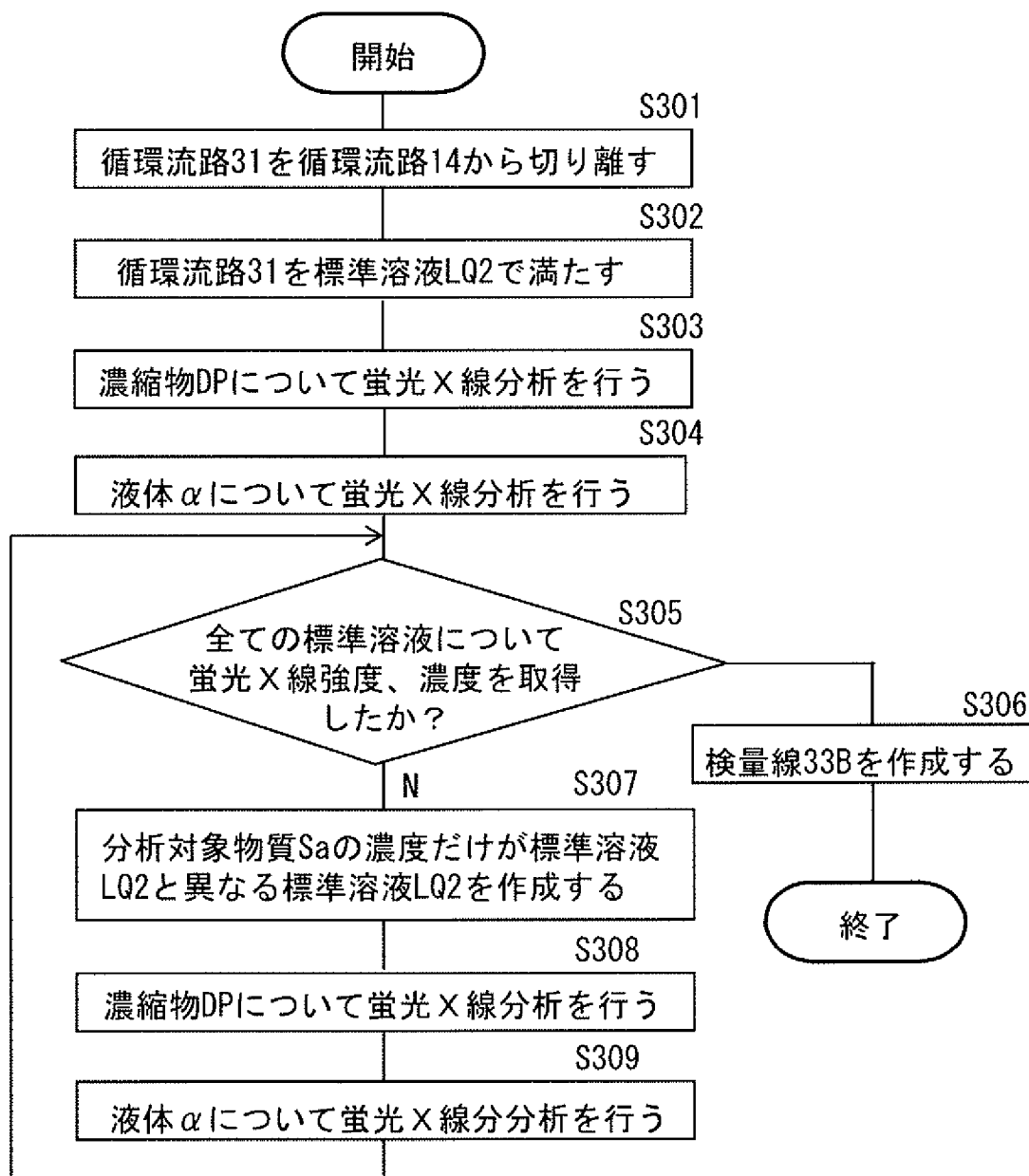
[図7]



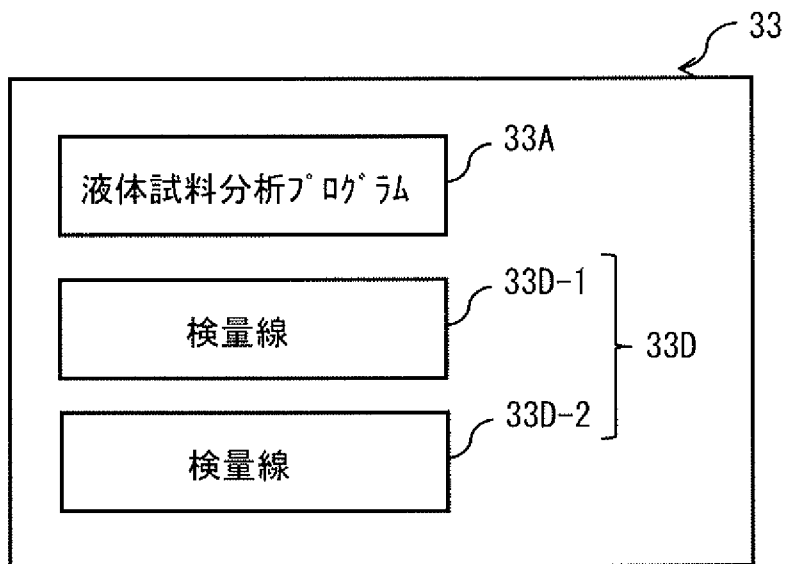
[図8]



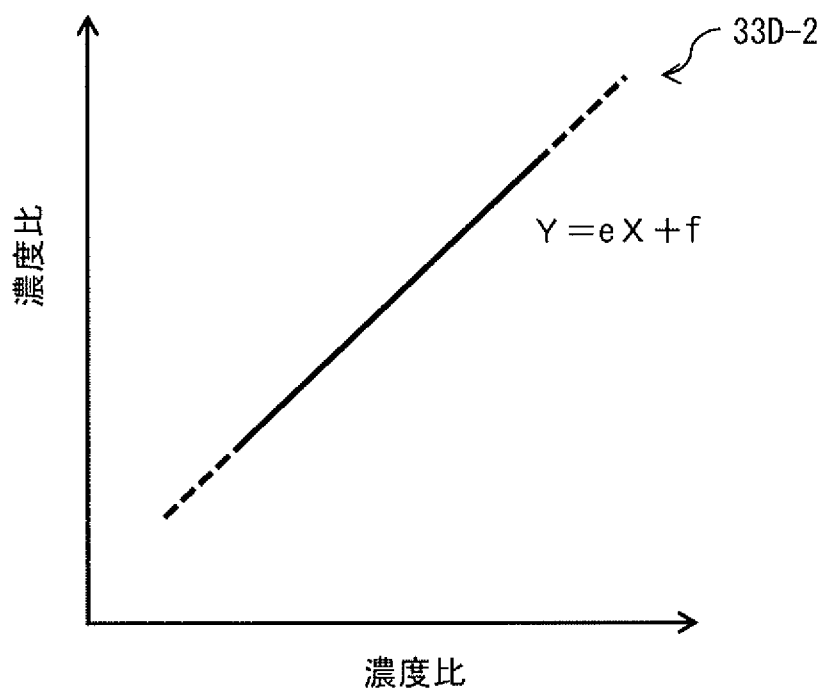
[図9]



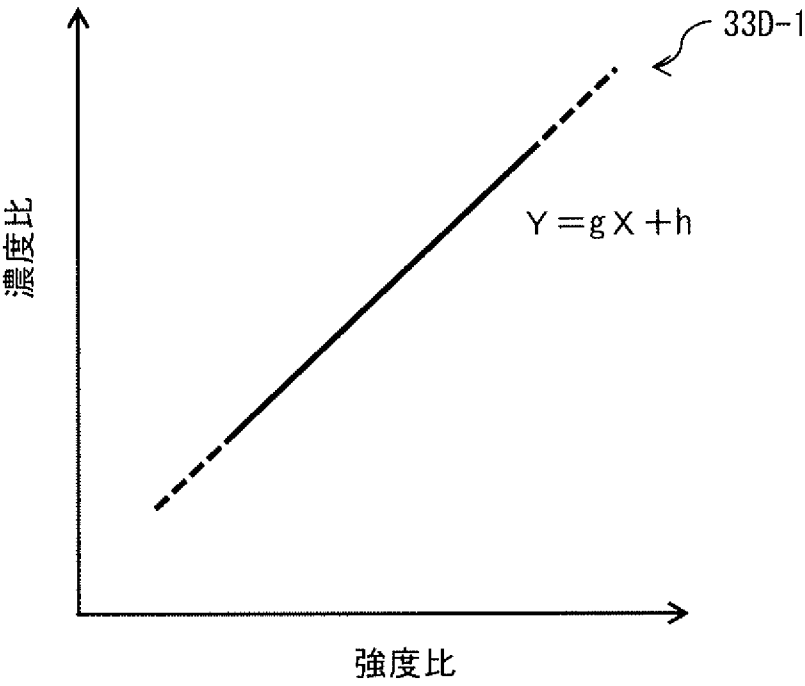
[図10]



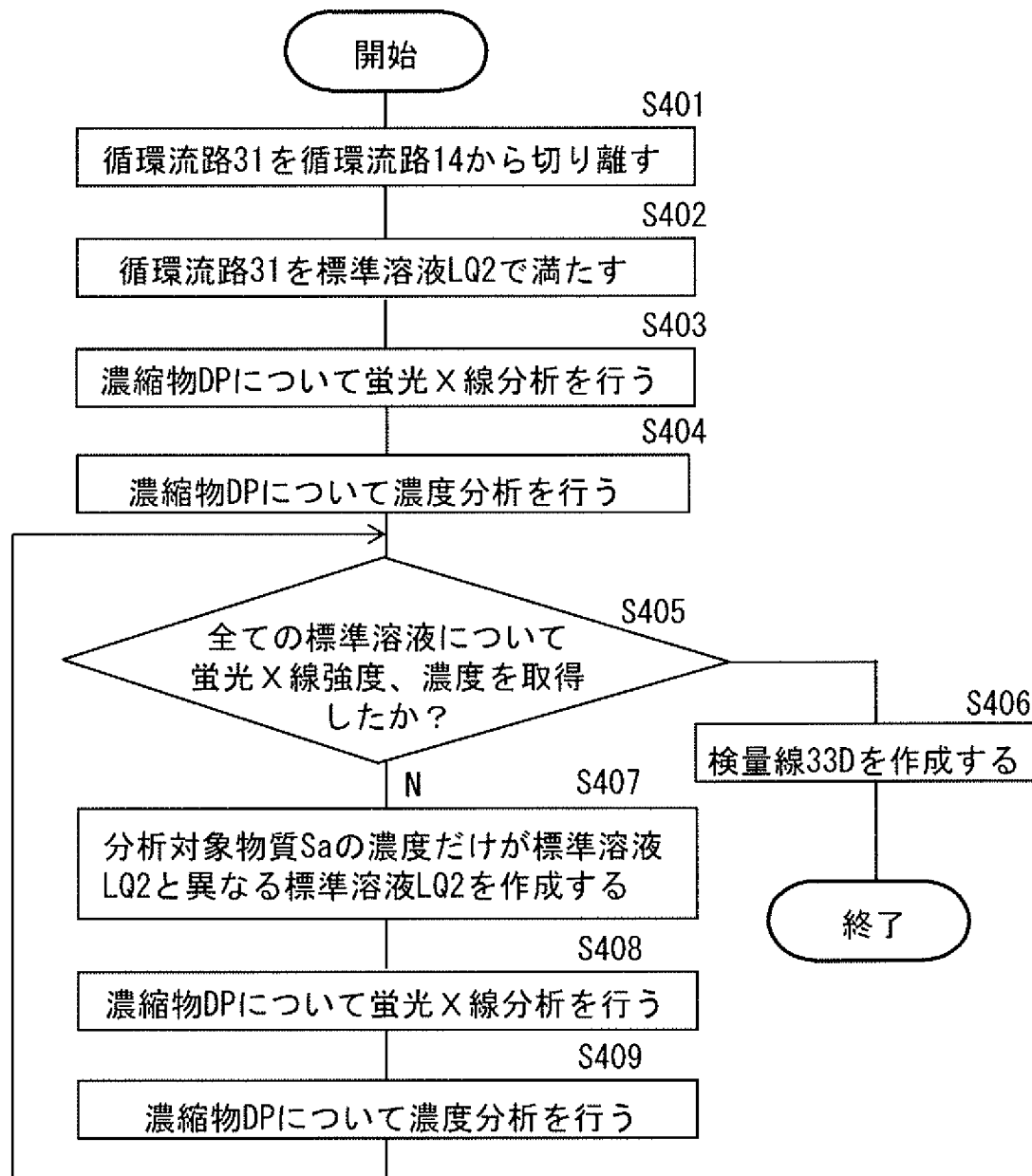
[図11]



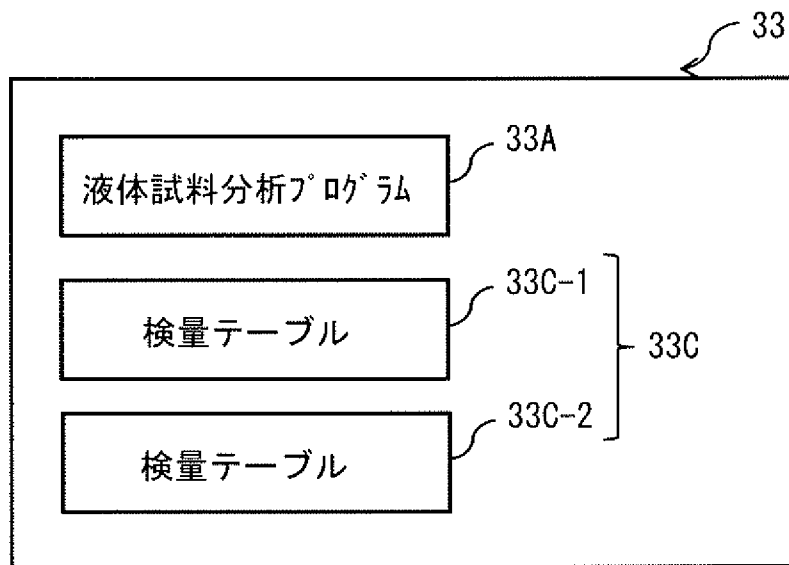
[図12]



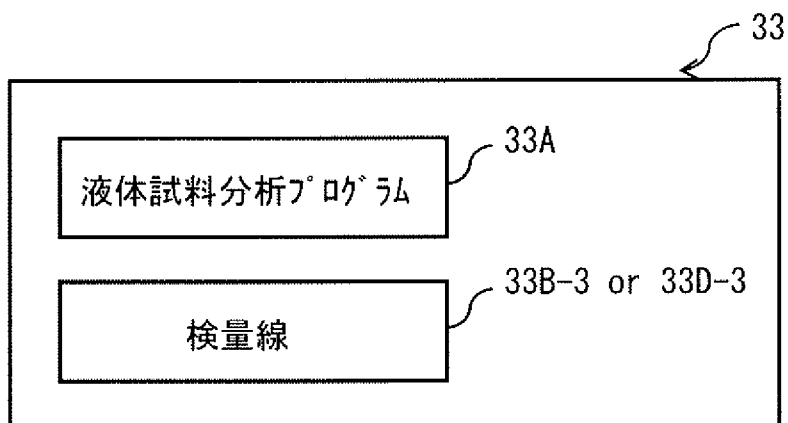
[図13]



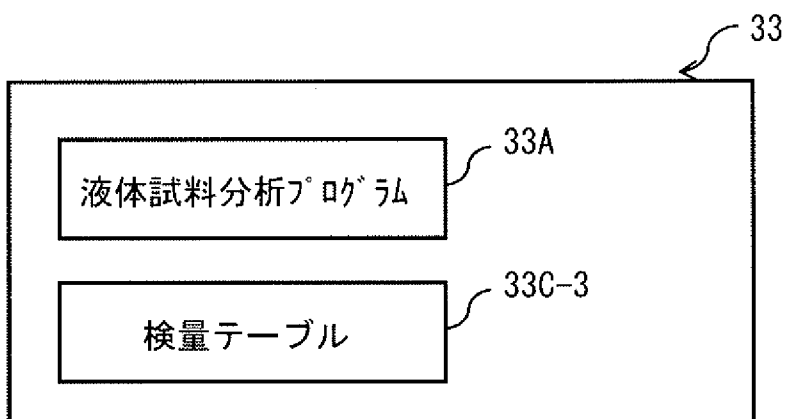
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071868

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)

G01N23/00-23/227

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/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 Y	JP 2015-001482 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 05 January 2015 (05.01.2015), claims 1, 4, 5; paragraphs [0018] to [0026], [0036]; fig. 1 (Family: none)	9, 10, 16-20 1-8, 11-15
X Y	JP 52-131788 A (Ajinomoto Co., Inc.), 04 November 1977 (04.11.1977), claim 1; page 2, lower left column, line 4 to lower right column, line 4 (Family: none)	9, 10, 16-20 1-8, 11-15

☒ 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
23 September 2016 (23.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071868

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-524929 A (Element Six Technologies Ltd.), 27 August 2015 (27.08.2015), paragraphs [0071] to [0073]; fig. 7 & US 2015/0212042 A1 paragraphs [0094] to [0096]; fig. 7 & WO 2014/026931 A1 & CN 104641226 A	1-8, 11-15
Y	JP 2004-294329 A (Hitachi Construction Machinery Co., Ltd.), 21 October 2004 (21.10.2004), paragraphs [0036] to [0047]; fig. 3, 4 (Family: none)	3-6, 11-14

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. G01N23/00-23/227

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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/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 Y	JP 2015-001482 A（住友金属鉱山株式会社）2015.01.05, 請求項1、4、5、段落[0018] - [0026]、[0036]、図1（ファミリーなし）	9, 10, 16-20 1-8, 11-15
X Y	JP 52-131788 A（味の素株式会社）1977.11.04, 請求項1、第2頁 左下欄第4行-右下欄第4行（ファミリーなし）	9, 10, 16-20 1-8, 11-15
Y	JP 2015-524929 A（エレメント シックス テクノロジーズ リミ テッド）2015.08.27, 段落[0071] - [0073]、図7 & US	1-8, 11-15

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
「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

23.09.2016

国際調査報告の発送日

04.10.2016

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）

佐々木 龍

2W

5361

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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 請求項の番号
Y	2015/0212042 A1, 段落 [0 0 9 4] - [0 0 9 6]、図 7 & W0 2014/026931 A1 & CN 104641226 A JP 2004-294329 A (日立建機株式会社) 2004.10.21, 段落 [0 0 3 6] - [0 0 4 7]、図 3、4 (ファミリーなし)	3-6, 11-14