

# ファンダメンタルパラメーター法による蛍光X線分析

杉山 和正\* J.W. Essel\*\* 北村 強\* 早稲田 嘉夫\*

X-ray Fluorescence Analysis by using Fundamental Parameter Method.

By Kazumasa SUGIYAMA, Jacob WILLIAM ESSEL, Tsuyoshi KITAMURA and Yoshio WASEDA

## 1. はじめに

、蛍光X線分析法は、B, C, N, O, Fなどの軽元素からPa, Uなどの重元素まで分析可能である。金属材料の定量分析法としては、非破壊かつ再現性の良いこの手法が広く利用され、また岩石およびスラグ試料などに代表される酸化物に関しても、ガラスビード法を適用し湿式分析に匹敵する高精度の分析が行なわれている<sup>1)</sup>。

通常の蛍光X線分析では、分析検体と化学組成が類似した標準試料を用いて検量線を作成し定量分析を行なう検量線法が用いられている。分析検体が複雑な化学組成を有すると、各元素の検量線の作成にはかなりの数の標準試料が必要であり、また共存元素の補正定数を求める際にはさらに多くの標準試料と時間を要する。したがって、蛍光X線分析法は未知の化学組成をもつ検体に対して迅速な分析が期待できず、この手法の汎用性を著しく損っていた。

この問題の解決法の一つとして、最近実用化されたファンダメンタルパラメーター法（以下FP法と記す）の応用が考えられる。FP法は、X線管球からの一次X線のスペクトル分布、質量吸収係数および蛍光収率などの物理定数から各分析元素のX線強度を理論的に計算し、逐次近似法によって試料の組成を算出する手法である。したがって、分析装置に固有な各元素の感度定数さえ求めておけば、どのような元素の組合せの物質も原理的に分析可能である。

本研究所は、物質の高純度化および物質の形態を制御を目指す研究プロジェクトを推進中であるが、ここで分析が要求される試料は多成分系物質であることが多く、またその含有量も数ppmから数10%までと極めて広範囲にわたる。これらの研究プロジェクトを効率よく実施する目的のために、蛍光X線分析システムが平成3年度に導入され、各種合金および酸化物の定量分析のために稼働している。本稿は、本システムの利用法の一例として、標準試料が数多く用意できない時に非常に有効であるFP法の基本的な原理とその有効性について述べる。

## 2. 実験装置の概略

X線を物質に照射すると、X線の一部はそのままの波長で散乱し、他の一部はコンプトン散乱となり、さらに他の一部は物質を構成する元素に固有な特性X線を発生させる。この特性X線のエネルギーおよび強度を測定し、どの元素に基づくX線であるかを調べ、定性・定量分析を行なうのが蛍光X線分析である。したがって、本分析法は蛍光X線のエネルギーおよび強度を可能な限り正確に測定することが本質的であり、装置本体および解析プログラムにはそのための種々の工夫がなされている<sup>2)</sup>。

---

平成4年11月20日受理

\* 東北大学素材工学研究所

\*\* 東北大学 JICA 研修員集団選鉱製錬研修コース

2.1 装置概略

本研究所に設置された蛍光X線分析装置は、(株)理学電気工業製の SYSTEM3270E である。分析装置の概念図を Fig.1 に示す。これまで、軽元素の励起には Cr 管球、重元素の励起には W または Mo 管球と、目的とする蛍光X線のエネルギーに応じてX線管球を変化させることが広く行なわれてきたが、本分析装置はマクレット社製ロジウム管球 (OEG-75H Rh) を使用しており、Fig.2 に示すように軽元素から重元素まで管球を変化させることなく分析が可能である。また、

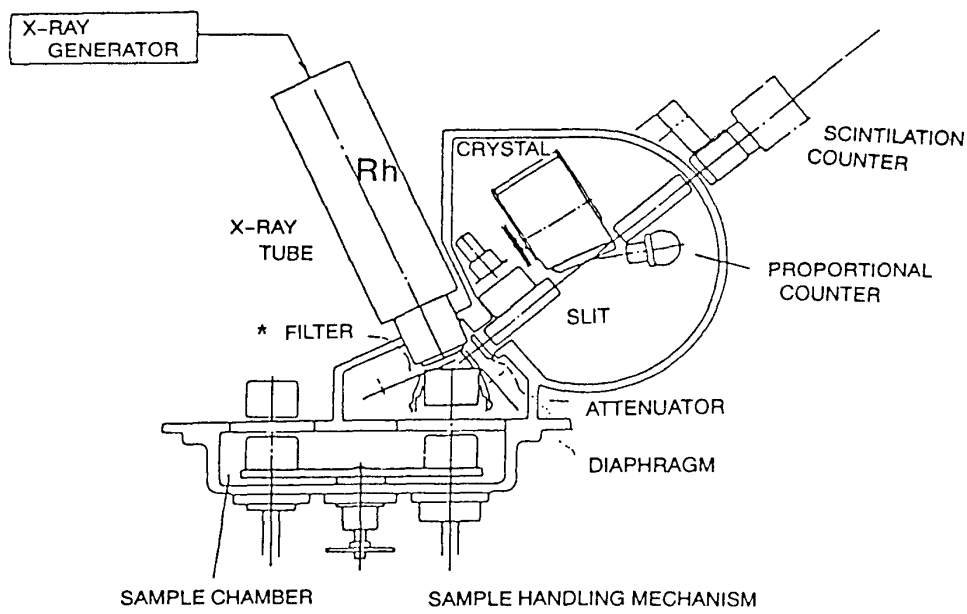


Fig.1 Schematic diagram of X-ray fluorescence spectrometer.

X-RAY TUBE

Rh	[Bar chart showing intensity across the spectrum]
Cr	[Bar chart showing intensity across the spectrum]
W/Mo	Al [Bar chart showing intensity across the spectrum]

CRYSTAL

LIF (200)	K [Bar chart showing intensity across the spectrum]
LIF (220)	V [Bar chart showing intensity across the spectrum]
EDDT/PET	Al [Bar chart showing intensity across the spectrum]
Ge	P [Bar chart showing intensity across the spectrum]
TAP	O [Bar chart showing intensity across the spectrum]
RX,ADP	B [Bar chart showing intensity across the spectrum]

COUNTER

SC	[Bar chart showing intensity across the spectrum]
F-PC	[Bar chart showing intensity across the spectrum]

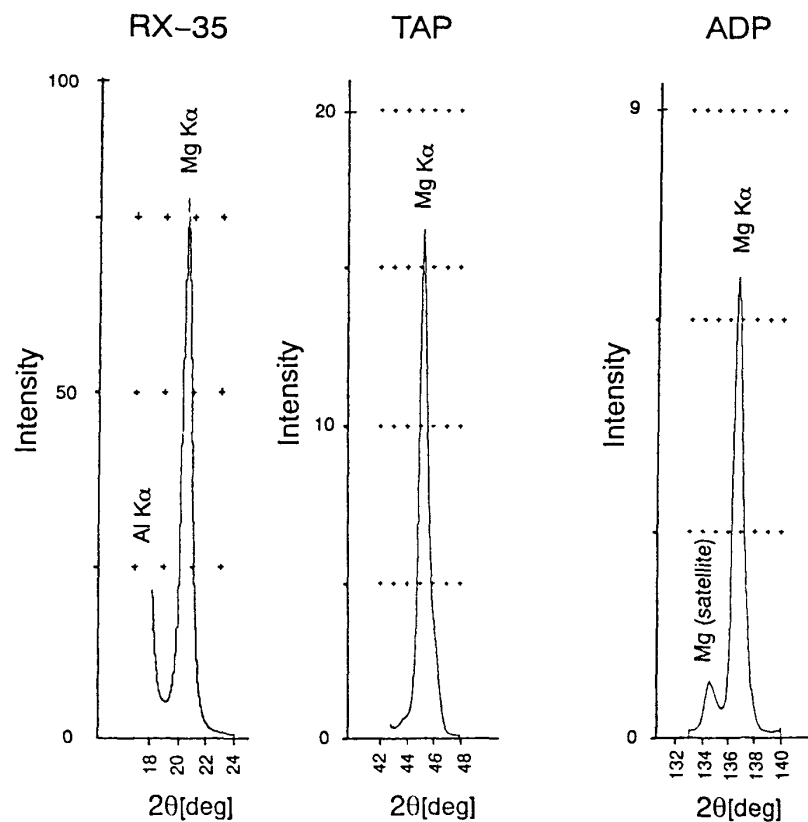
5 6 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100  
B C Ne Ca Zn Zr Sn Nd Yb Hg Th

Fig.2 Various X-ray tubes, monochromating crystals and counter probes for X-rays, which are commonly used in X-ray fluorescence analysis.

エンドウインドラ型管球を用いた試料上面照射方式を採用し、測定時に試料が脱落するなどのトラブルが起きないように考慮されている。測定試料、分光結晶および軽元素用X線検出器を数Paの真空度に保たれた真空チャンバー内におき、低エネルギーの蛍光X線を発生する軽元素も精度よく分析できる。試料は測定される前に予備排気室に送り込まれ、真空チャンバーの真空度を常に良好な状態に保ち、再現性の良い高速な分析が可能である。その他、蛍光X線エネルギーの分光精度の向上のためのスリット、蛍光X線強度が極めて強い時測定強度の数え落としを防ぐためのアテネーター、測定試料の表面積を制限するダイヤフラムおよびロジウム特性X線 ( $Rh L\alpha$ ,  $L\beta$ 線) の妨害を低減させるためのフィルターなどが真空チャンバー内に装備している。いずれの附属品も目的に応じて選択使用が可能である。

## 2.2 分光結晶

本分析装置には、現在6種類の分光結晶 ( $LiF(200)$ ,  $Ge$ ,  $PET[C(CH_2OH)_4]$ ,  $TAP[H_2NH_4PO_4]$ ,  $RX40[W/Si$  多層膜],  $RX60[W/Si$  多層膜]) が装備され、Fig.2に示すように蛍光X線のエネルギーに応じてその使用が選択できる。しかし、測定強度は分光結晶の種類に依存するので注意が必要である。例えば、マグネシウムの蛍光X線を測定する場合は、 $RX-35$ ,  $TAP$  および  $ADP$  などの分光結晶の使用が可能であるが、得られる相対X線強度はFig.3のように大きく異なる<sup>3)</sup>。一般に、検出限界は以下に示すように検量線勾配および測定時間の平方根に反比例するので、迅速な分析を前提にすると、反射能の高い  $RX-35$  が最も優れた検出能を有す



**Fig.3** Measured intensity variation of Mg K $\alpha$  radiation in steelmaking slag samples. The monochromating crystals are  $RX30$ ,  $TAP$  and  $ADP$ <sup>3)</sup>.

る分光結晶である。他の結晶を用いてRX-35と同程度の検出限界を得るためには、測定時間を増大させるなどの工夫が必要となる。なお、検出限界は検量線の正確度と共に試料数あるいは計数時間との間に次式の関係性を有する。

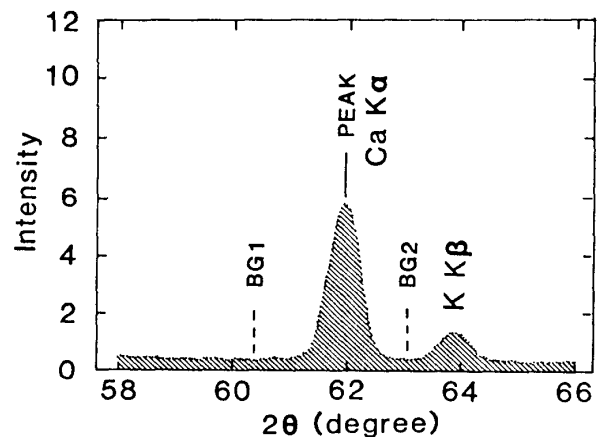
$$\sigma_d : (\text{検量線の正確度}) = \sqrt{\frac{\sum (X_i - C_i)^2}{n-2}} \quad (1)$$

$X_i$  : X線分析値,  $C_i$  : 化学分析値,  $n$  = 試料の数

$$\text{LLD} : (\text{検出限界}) = 3 \cdot \frac{1}{m} \cdot \sqrt{\frac{I_B}{T}} \quad (2)$$

$m$  : 検量線の勾配                    counts/mass%・sec  
 $I_B$  : バックグラウンド            counts/・sec  
 $T$  : 計数時間                            sec.

蛍光X線強度は、着目する蛍光X線のピーク強度よりバックグラウンド強度を補正して決定する。一例として、岩石試料中のカルシウム元素の測定条件を Fig.4 に示す。分光結晶 Ge を用いて、希釈率1:10で作製したガラスビード試料（工業技術院地質調査所の岩石標準試料 JG-1a）の Ca  $K\alpha$  線（3.691 keV）を測定した。この岩石試料には、カリウムが共存するため角度62の Ca  $K\alpha$  線の高角側64に K  $K\beta$  線（3.589 keV）が観測される。Ca  $K\alpha$  線のピーク強度の測定位置は容易に設定できるが、バックグラウンド強度（BG1 および BG2）の測定位置の設定には近接線の影響を受けないように若干の注意を要する。また、鉄合金中の V  $K\alpha$  および Ti  $K\beta$  線などのように着目する蛍光X線スペクトルに他のスペクトルが完全に重なってしまう場合は、V  $K\beta$  線および Ti  $K\alpha$  線など共存元素の影響の少ないものそれぞれ使用するなど、別途工夫が必要である。



**Fig.4** Ca  $K\alpha$  and K  $K\beta$  radiation from glass bead sample of JG-1a, analysed by using Ge monochromator with pulse high analyzer.

### 2.3 X線測定器および波高分析器

本分析装置には、軽元素分析用のプロポーションナル検出器（PC）および重元素分析用のシンチレーション検出器（SC）が装備されている（Fig.1 および Fig.2）。軽元素分析用のプロポーションナル検出器は、低エネルギーの蛍光X線を効率よく測定できるように、真空チャンバーの中に設置されている。いずれの検出器も波高分析器と組合せることによって十分なエネルギー分解能が得られる。

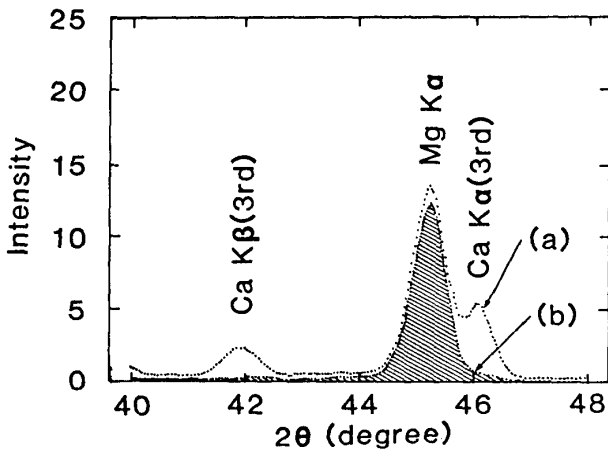


Fig.5 Measured intensity variation of Mg K $\alpha$  and Ca K $\alpha$ (3rd) radiation in steelmaking slag sample, (a) without pulse height analyzer, (b) with pulse height analyzer.

一例として、鉄鉱スラグのマグネシウム分析例を示す。一般に、鉄鉱スラグには多量のカルシウム成分が共存しているため、Fig.5 (a)のようにCa K $\alpha$ 線(3.691 keV)の3次線がMg K $\alpha$ 線(1.254 keV)の測定を妨害する。しかし、両者のエネルギーは十分異なるので、最適な波高分析値を用いれば、Fig.5 (b)のようにMg K $\alpha$ 線をCa K $\alpha$ 妨害線から十分に分離することが可能であり、マグネシウム成分の正確な定量分析が期待できる。また、以上のような蛍光X線スペクトルの選択および波高分析器の使用によっても共存元素の妨害スペクトルが分離出来ない場合は、スペクトル重なり補正を解析プログラムに組み込むことによって正確な蛍光X線強度の見積もりができる。

### 3. ファンダメンタルパラメーター法の原理

一般に、含有量から蛍光X線強度を理論計算で求めることは可能であるが、マトリックス効果のため蛍光X線強度から含有量を直接求めることは出来ない。したがって、通常の蛍光X線分析は、測定試料と化学組成が類似する標準試料を数多く準備して、測定強度と含有量を関係づける

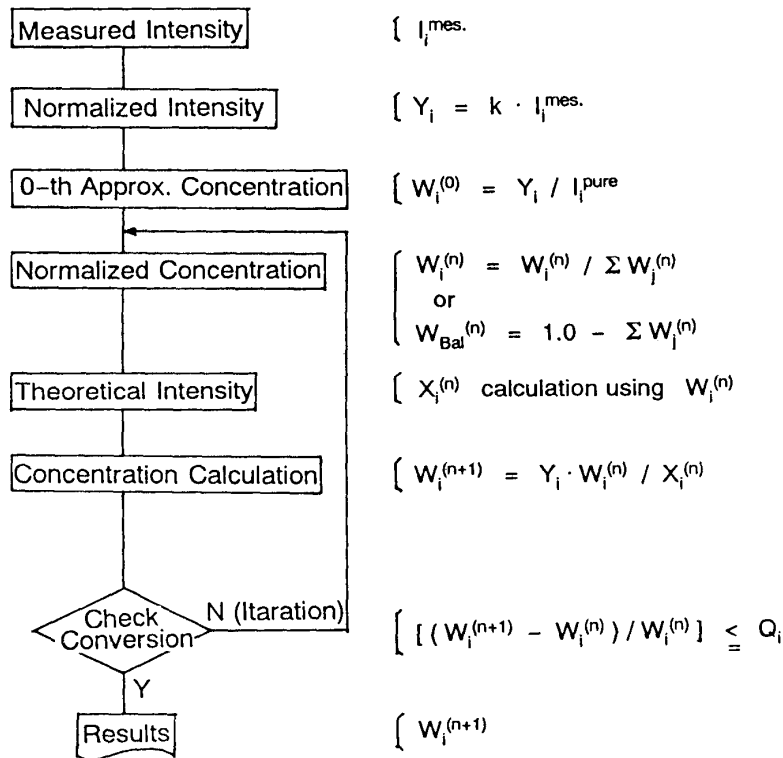


Fig.6 Flow chart of calculation by fundamental parameter method.

検量線定数およびマトリックス補正定数を求め、それを利用して分析を行なう。しかし、分析検体は一般に未知試料であるため標準試料が準備できないことも多く、結果として蛍光X線分析法の応用範囲を極めて限定している。FP法は、このような問題点に数学的な一つの解法を与えてくれる。FP法は、装置の感度定数さえ求めておけば、X線管球からの一次X線のスペクトル分布、質量吸収係数、蛍光収率などの物理定数から各分析元素のX線強度を理論的に計算し、逐次近似法によって測定X線強度を最も合理的に説明可能な化学組成を算出する手法である。

FP法による分析のフローチャートをFig.6に示す。まず、

標準試料のX線強度を測定し各元素の装置感度定数 [k] を決定し、分析検体の0次推定含有量 [W<sub>i</sub><sup>(0)</sup>] を求める。得られた0次推定含有量から計算される理論X線強度 [X<sub>i</sub>] と実測X線強度 [Y<sub>i</sub>=k I<sub>i</sub><sup>mes</sup>] を比較することによって、より実際の組成に近い高次の近似含有量を算出する。理論X線強度と実測X線強度が収束条件を満たすまで繰返しこの比較計算処理を行ない、両者の差が収束条件 [Q<sub>i</sub>] を満足する場合は計算を終了し最終分析結果とする。したがって、最初の演算ステップで用いる装置感度定数は、純粋な物質を標準として求めて良いが、分析検体の化学組成に類似した標準試料を用いれば補正値が小さくなり、収束も早く精度の高い分析結果を得ることができる。なお、理論X線強度の計算式は、次式により与えられる<sup>2)</sup>。

$$I_i = I_i^p + I_i^s \quad (3)$$

$$I_i^p = k \cdot W_i \cdot P_i \cdot \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{edge } i}} \frac{\tau_i(\lambda) \cdot I_0(\lambda)}{X} d\lambda \quad (4)$$

$$I_i^s = \frac{1}{2} k \cdot W_i \cdot P_i \cdot \sum_j W_j \cdot P_j \cdot \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{edge } j}} \frac{\tau_j(\lambda) \cdot \tau_i(\lambda_j) \cdot I_0(\lambda)}{X} \cdot Y \cdot d\lambda \quad (5)$$

$$P_i = \frac{\gamma_i - 1}{\gamma_i} \cdot g_i \cdot \omega_i \quad (6)$$

$$X = \mu(\lambda) / \sin\phi_1 + \mu(\lambda_i) / \sin\phi_2 \quad (7)$$

$$Y = \frac{\sin\phi_1}{\mu(\lambda)} \ln \left( 1 + \frac{\mu(\lambda) / \sin\phi_1}{\mu(\lambda_j)} \right) + \frac{\sin\phi_2}{\mu(\lambda_i)} \ln \left( 1 + \frac{\mu(\lambda_i) / \sin\phi_2}{\mu(\lambda_j)} \right) \quad (8)$$

$$\mu(\lambda) = \sum_j W_j \cdot (\mu/\rho)_j(\lambda) \quad (9)$$

- i : 分析元素を示す添字
- j : 共存元素を示す添字
- I<sub>i</sub><sup>p</sup> : 一次励起によるX線強度
- I<sub>i</sub><sup>s</sup> : 二次励起によるX線強度
- λ : 波長
- λ<sub>i</sub> : 分析元素の特性X線
- I<sub>0</sub>(λ) : 一次X線強度の波長分布
- λ<sub>edge</sub> : 吸収端波長
- τ : 元素の光電吸収係数
- μ/ρ : 元素の質量吸収係数
- γ<sub>i</sub> : 吸収端のジャンプレシオ
- g<sub>i</sub> : 遷移確率
- ω<sub>i</sub> : 蛍光収率
- λ<sub>min</sub> : 一次X線の最短波長
- φ<sub>1</sub> : 入射角
- φ<sub>2</sub> : 取出角
- k : 装置固有の定数
- W : 元素の含有率
- μ : 試料の試料吸収係数

物理定数

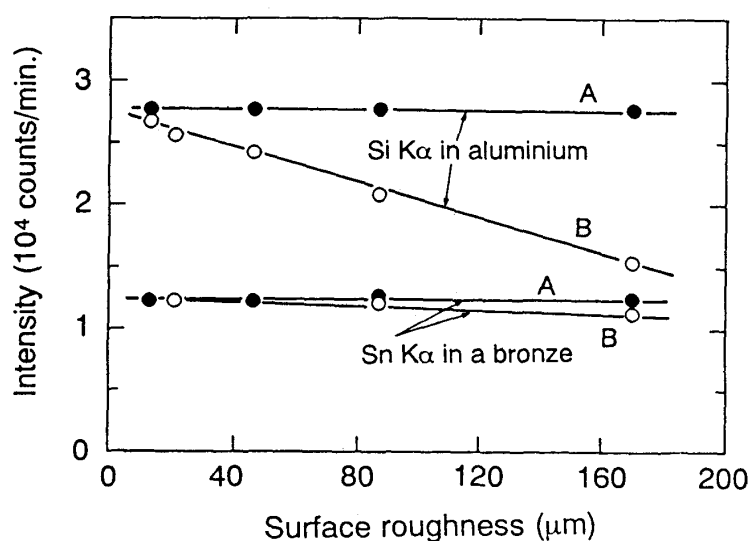
装置定数

試料条件

ファンダメンタルパラメータ

#### 4. 鉄合金の測定例

一般に、粉末金属および金属チップなどの金属材料の分析に際しては、高周波溶解遠心鑄造法などを用いてバルク試料に加工し、表面を研磨して分析試料とする。アルミニウム-銅またスズ-銅合金などは、冷却状態によって合金組織が異なり分析精度およびその再現性に問題があることがある。このような場合、鑄造に際して冷却速度も考慮し、標準試料および分析検体とも均一な組織にすることが肝要である。また、融解温度に関しても、構成成分の沸点を考慮に入れ特定元素が揮発しないように工夫をする必要がある<sup>4)</sup>。表面の状態は、とくに軽元素の蛍光X線の測定精度に大きな影響をもたらすことが知られている。一例として、Si K $\alpha$ およびSn K $\alpha$ 蛍光X線の強度と表面状態との関係を Fig.7 に示す<sup>5)</sup>。



**Fig.7** Variation of Si K $\alpha$  radiation in aluminium alloy, and Sn K $\alpha$  radiation in bronze as a function of surface roughness, and direction of striations: A, striations parallel to X-ray beam, B, striations perpendicular to X-ray beam<sup>5)</sup>.

FP法による蛍光X線分析は、鉄合金、ニッケル合金、チタン合金、アルミニウム合金および銅合金など既に広範囲の組成の合金に適用されている<sup>3, 6)</sup>。本資料では、鉄合金にFP法を適用した結果について報告する。

今回の試料は既に平板上に加工が施されているので、試料表面を $2\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ で研磨し分析に使用した。各元素の分析に用いた分光結晶、検出器、蛍光X線ピーク強度測定位置、バックグラウンド強度測定位置、波高分析値をTable 1に示す。励起X線は、電圧50kV、電流50mAで発生し、分析線はクロミウム元素はK $\beta$ 線その他は全てK $\alpha$ 線を用いた。鉄の含有量は、どの標準試料も約

**Table 1** Instrumental parameters for the chemical analysis of low alloy steels of British Chemical Standards.

Element	Analyzing crystal	Counter	2 $\theta$ (degree)			Pulse Height Analyzer (PHA)
			Peak	Background		
			(1)	(2)		
Si	PET	PC	109.000	106.000	112.000	100-300
Mn	LiF	SC	63.000	61.780	63.780	100-300
Mo	LiF	SC	20.350	19.790	21.020	100-300
V	LiF	SC	76.910	76.310	77.510	100-300
Cu	LiF	SC	45.010	44.410	45.610	100-300
Cr	LiF	SC	69.380	68.780	69.980	100-300
Ni	LiF	SC	48.650	48.050	49.250	100-300

95mass% と非常に多いので、今回の分析ではバランス成分として処理した。

### ① 検量線法

British Chemical Standards の標準試料4種類 (Low Alloy Steel SS1/1, SS5/1, SS7/1 および SS8/1) を用いて一次式回帰の検量線を作成した。マトリックス補正定数を実験的に求めるためには、正確な分析値が既知の標準試料を数多く必要とするので、今回は微小変動法によって求めた理論マトリックス補正定数 (JIS 法) を用いた。理論マトリックス補正定数および一次式回帰検量線を用いて、試料 (Low Alloy Steel SS2/1, SS3/1, SS4/1 および SS6/1) の定量分析を行なった。

### ② FP 法

検量線法で用いた標準試料と同じ4種類の鉄合金を用いて、蛍光X線分析装置の装置感度定数を決定した。得られた装置感度定数を用いて、検量線法で分析した4種類の試料の定量分析をFP法によって行なった。

検量線法およびFP法で求めた分析結果を、化学分析推奨値と比較してTable 2に示す。得られた分析結果は、検量線法およびFP法とも化学分析推奨値と0.04mass%以下の誤差範囲で一致する。また、検量線法およびFP法の結果に有意の差は認められない。従って、FP法は従来の検量線法に匹敵する分析精度を有していることが確認できた。

**Table 2** Analysis of lowalloy steel standards by empirical coefficients method and fundamental parameter method.

Alloy NBS.NO.	Method	Composition (mass%)							
		Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Fe
SS 2/1	chemical	0.28	0.34	2.23	0.42	1.05	0.23	0.20	bal
	empirical	0.29	0.34	2.23	0.42	1.09	0.22	0.20	bal
	fundamental	0.29	0.34	2.26	0.43	1.09	0.22	0.20	bal
SS 3/1	chemical	0.65	0.84	1.00	0.99	0.67	0.51	0.39	bal
	empirical	0.64	0.83	0.99	1.03	0.67	0.51	0.38	bal
	fundamental	0.63	0.83	1.00	1.01	0.67	0.51	0.39	bal
SS 4/1	chemical	0.22	0.26	3.26	0.27	0.23	0.15	0.34	bal
	empirical	0.20	0.26	3.22	0.27	0.23	0.14	0.35	bal
	fundamental	0.20	0.30	3.36	0.28	0.23	0.15	0.35	bal
SS 6/1	chemical	0.23	1.02	0.19	2.33	0.53	0.18	0.16	bal
	empirical	0.22	1.03	0.20	2.37	0.54	0.18	0.17	bal
	fundamental	0.22	1.03	0.19	2.36	0.54	0.18	0.17	bal

## 5. 岩石試料の測定例

岩石の主成分分析には、ガラスビード法の適用が一般的である。この方法によって、岩石の鉍物効果、粒径効果などの不均一効果およびマトリックス効果を軽減することが可能で、正確な定量分析が行なえる。今回は、工業技術院地質調査所の岩石標準試料<sup>7)</sup>を用いて、従来の検量線法による分析結果とFP法を用いた分析結果の比較検討を行なった。

前もって110℃で24時間以上乾燥した岩石標準試料0.500gおよび融剤(四ホウ酸リチウム, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) 5.000gの混合物を、メッセルバーナーを用いて白金・金るつぼ内で揺動させながら融解して希釈率1:10のビードを作製した。ビードの作製時間は約15~20分である。一般に、高



温または長時間の融解操作にともない、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ などの揮発成分の組成変動が予想される。したがって、まずこのような揮発成分を比較的多く含む長石を用いて、融解時間に伴う蛍光X線強度の変化を検討した。Table 3に示すように、今回のビード作成条件では、各元素の蛍光X線強度の融解時間依存性はとくに観測されず、ビードの作製に伴う化学組成の変動は本実験範囲では生じていないと判断できる。

**Table 3** Intensity variation (kcps) as a function of melting time for making the glass bead samples.

Melting Time (min)	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
15	42.228	0.010	11.771	0.842	0.261	0.275	19.741	0.013	0.027
25	42.319	0.010	11.830	0.803	0.256	0.267	19.785	0.009	0.031
35	42.471	0.008	11.883	0.982	0.261	0.268	19.789	0.010	0.029
45	42.492	0.012	11.874	0.903	0.259	0.274	19.779	0.013	0.022
55	42.517	0.009	11.843	0.930	0.262	0.271	19.730	0.013	0.026
65	42.528	0.008	11.876	0.765	0.261	0.270	19.796	0.014	0.028

各元素の分析に用いる、分光結晶、検出器、蛍光X線ピーク強度測定位置、バックグラウンド強度測定位置、波高分析値をTable 4に示す。励起X線は、電圧50kV、電流50mAで発生し、分析線は全て $\text{K}\alpha$ 線を用いた。

**Table 4** Instrumental parameters for the chemical analysis of rock standards from Geological Survey of Japan.

Element	Analyzing crystal	Counter	2 $\theta$ (degree)		Pulse Height Analyzer (PHA)
			Peak	Background	
			(1)	(2)	
$\text{SiO}_2$	PET	PC	109.080	106.040	112.040
$\text{TiO}_2$	LiF	SC	86.180	85.220	86.710
$\text{Al}_2\text{O}_3$	PET	PC	144.780	140.000	147.000
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	LiF	SC	57.540	56.060	59.300
$\text{MnO}$	LiF	SC	63.000	61.780	63.780
$\text{MgO}$	TAP	PC	45.225	43.125	47.275
$\text{CaO}$	LiF	PC	61.940	60.600	63.100
$\text{Na}_2\text{O}$	TAP	PC	55.200	53.200	57.200
$\text{K}_2\text{O}$	Ge	PC	69.950	67.375	72.125
$\text{P}_2\text{O}_5$	Ge	PC	141.050	139.100	143.325

### ① 検量線法

工業技術院地質調査所の岩石標準試料7種類(JB-2, JB-3, JF-2, JP-1, JR-1, JGb-1, JG-2)を用いて一次式回帰の検量線を作成した。マトリックス補正定数は微小変動法によって求めた理論マトリックス補正定数(JIS法)を用いた。理論マトリックス補正定数および一次式回帰検量線を用いて、同地質調査所岩石標準試料(JA-2, JA-3, JF-1, JG-1a, JG-3, JR-2, JR-3)の定量分析を行なった。

## ② FP法

検量線法で用いた試料と同じ7種類の岩石標準試料を用いて、蛍光X線分析装置の装置感度定数を決定し、得られた装置感度定数を用いて岩石試料（JA-2, JA-3, JF-1, JG-1a, JG-3, JR-2, JR-3）の定量分析をFP法によって行なった。

分析した岩石試料の化学分析推奨値また検量線法およびFP法で求めた分析結果をTable 5に示す。推奨値は、安藤らの分析結果を無水として再計算し規格化した値、検量線法による結果は分析結果の総和で規格化した値、FP法は前述のように含有量の総和が100%になる規格計算が分析過程に含まれているので得られたままの値を記載してある。SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分析値の精度が相対的に十分でないが、誤差はいずれも0.2mass%以内に収束しており、蛍光X線法による分析精度の許容範囲内であると考えられる。また、検量線法およびFP法の結果に有意の差は認められず、鉄合金試料と同様に岩石試料についてもFP法は従来の検量線法に匹敵する分析精度を有すと結論できる。

**Table 5** Analysis from rock samples of Geological Survey of Japan by empirical coefficients method and fundamental parameter method.

Sample	Method	Composition(mass%)									
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
JA-2	chemical	57.55	0.69	15.68	6.29	0.11	7.86	6.63	3.15	1.84	0.15
	empirical	57.24	0.69	15.74	6.63	0.10	7.83	6.52	3.26	1.83	0.16
	fundamental	57.46	0.69	15.75	6.55	0.10	7.77	6.51	3.19	1.82	0.16
JA-3	chemical	62.37	0.68	15.60	6.60	0.11	3.66	6.29	3.18	1.41	0.11
	empirical	62.11	0.68	15.62	6.61	0.10	3.75	6.37	3.29	1.40	0.11
	fundamental	62.18	0.69	15.62	6.61	0.10	3.68	6.37	3.24	1.40	0.11
JF-1	chemical	67.14	0.00	18.12	0.08	0.00	0.01	0.93	3.57	10.14	0.01
	empirical	67.22	0.00	18.22	0.10	0.00	0.03	0.94	3.37	10.10	0.01
	fundamental	67.27	0.00	18.28	0.11	0.00	0.00	0.93	3.34	10.06	0.01
JG-1	achemical	72.85	0.25	14.35	2.07	0.06	0.70	2.15	3.44	4.05	0.08
	empirical	72.83	0.24	14.27	2.05	0.06	0.72	2.19	3.44	4.09	0.08
	fundamental	72.92	0.25	14.22	2.07	0.06	0.68	2.19	3.44	4.08	0.08
JG-3	chemical	67.62	0.48	15.64	3.76	0.07	1.80	3.79	4.06	2.65	0.12
	empirical	67.59	0.47	15.50	3.75	0.07	1.83	3.84	4.17	2.65	0.13
	fundamental	67.69	0.48	15.50	3.67	0.07	1.77	3.82	4.14	2.65	0.13
JR-2	chemical	76.78	0.09	13.01	0.87	0.11	0.05	0.46	4.09	4.51	0.01
	empirical	76.81	0.06	12.81	0.79	0.10	0.10	0.54	4.16	4.62	0.01
	fundamental	76.73	0.06	12.78	0.79	0.11	0.04	0.54	4.15	4.61	0.01
JR-3	chemical	73.37	0.21	12.25	4.81	0.09	0.05	0.09	4.74	4.38	0.01
	empirical	73.39	0.22	12.03	4.79	0.08	0.06	0.10	4.91	4.41	0.02
	fundamental	73.52	0.22	11.95	4.79	0.08	0.03	0.10	4.98	4.39	0.02

## 6. おわりに

本資料は、純粋な試料あるいは分析元素の含有量が既知の試料を標準として使用し、装置の感度定数さえ求めておけば、逐次近似法により化学分析値を数学的に求める FP 法の概要と既設装置を用いた分析例について紹介した。FP 法で得られた結果は、従来の検量線法に匹敵する精度を持つことを示しており、今後広範囲の物質の化学分析に利用されることが予想される。したがって、本稿がこの分野に興味を御持ちの方々に少しでもお役にたてば幸いである。なお、本資料に報告した分析に使用した工業技術院地質調査所の岩石標準試料は、同調査所地殻化学部伊東司郎氏の御好意によって提供して頂き、また本学理学部藤巻宏和助教授には試料の調整について御指導を頂いた、ここに記して感謝する。

## 文 献

- 1) (たとえば) Tertian, R; Claisse, F : *Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis*, Heyden & Son Ltd, London (1982).
- 2) 理学電気工業(株) : X-ray Spectrometer SYSTEM 3270 Operation Manual
- 3) 理学電気工業(株) : Application Report XRF 033.
- 4) 園田 司, 赤松 信 : X線分析の進歩, **17** (1985), 117.
- 5) Togel, K : *Zerstörungsfreie Materialprüfung*, R.Oldenbourg, Munich (1961).
- 6) (たとえば) 伊東真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃 : 日本金属学会, **54** (1990), 557.
- 7) Ando, A ; Kamioka, H ; Terashima, S : *Geochemical. J.* **23**(1989), 143.