

# 目 次

<b>1章 蛍光 X 線分析の基礎</b> .....	[中井 泉]... 2
1.1 X 線とは .....	2
1.2 X 線と物質の相互作用 .....	2
1.3 X 線の吸収 .....	3
1.3.1 吸収係数 .....	3
1.3.2 X 線吸収スペクトル .....	4
1.4 原子の電子構造 .....	4
1.4.1 電子を見る .....	4
1.4.2 物質と電子 .....	4
1.4.3 ボーアモデル .....	5
1.4.4 エネルギーの吸収と光の発生 .....	6
1.5 蛍光 X 線 .....	6
1.5.1 蛍光 X 線の発生原理 .....	6
1.5.2 X 線の吸収端 .....	6
1.5.3 吸収端とフィルター .....	7
1.5.4 電子遷移と原子のエネルギー単位 .....	7
1.5.5 オージェ電子 .....	7
1.5.6 蛍光 X 線スペクトル .....	7
1.5.7 蛍光 X 線の強度と定量分析 .....	9
1.6 X 線の散乱と回折 .....	10
1.6.1 コンプトン散乱 .....	10
1.6.2 トムソン散乱-X 線回折 .....	10
1.7 蛍光 X 線分析装置 .....	11
1.7.1 X 線管とその X 線スペクトル .....	11
1.7.2 蛍光 X 線スペクトルの測定 .....	11
1.7.3 蛍光 X 線の強度を測る .....	12
1.8 蛍光 X 線分析 .....	13
1.8.1 蛍光 X 線分析の特徴 .....	13
1.8.2 他の分析法との比較 .....	13
1.8.3 固体試料の非破壊分析について .....	14
1.8.4 応用分野 .....	14
<b>2章 蛍光 X 線スペクトル</b> .....	[河合 潤]... 18
2.1 スペクトル線の呼び方 .....	18
2.2 蛍光収率 .....	20
2.3 原子番号と波長の関係 .....	21
2.4 電子遷移による蛍光 X 線の発生と選択則 ..	21
2.5 サテライトピークの起源 .....	22
2.6 スペクトルの意味 .....	24
2.7 スペクトルの実際 .....	25
2.8 散乱線 .....	25
2.9 X 線源からの不純線 .....	25
2.10 EDX スペクトルにおける特殊問題 .....	26
2.11 WDX スペクトルにおける特殊問題 .....	27
<b>3章 蛍光 X 線分析装置</b> .....	[本間 寿]... 30
3.1 蛍光 X 線分析装置のなかはどうなっているか .....	30
3.1.1 波長分散型装置 (WDX) の構成 .....	30
3.1.2 エネルギー分散型装置 (EDX) の構成 .....	31
3.2 X 線発生部 .....	31
3.2.1 X 線発生装置 .....	31
3.2.2 X 線管 .....	32
3.2.3 1次 X 線フィルター .....	36
3.2.4 2次ターゲット .....	37
3.3 分光・検出部 .....	37
3.3.1 光学系 .....	37
3.3.2 検出器 .....	42
3.4 信号処理部 (計数回路) .....	47
3.4.1 波高分析器 .....	47
3.4.2 マルチチャンネルアナライザー (MCA) ..	50
3.4.3 デジタルシグナルプロセッサ (DSP) ..	51
3.4.4 スケーラー, タイマー .....	51
3.4.5 信号処理部の校正 .....	51

4章 よりよいスペクトルを測定するためのテクニック	[水平 学]	52
4.1 よりよいスペクトルを測定するための装置技術		52
4.1.1 ピーク強度と分解能		52
4.1.2 測定時間と統計変動		53
4.2 同一試料でEDXとWDXスペクトルを比較してみよう		53
4.3 2次ターゲットの効果をみてみよう		54
4.4 フィルターの効果をみてみよう		54
4.5 偏光の効果をみてみよう		55
4.6 単色化の効果をみてみよう		56
4.7 測定室雰囲気のスぺクトルに与える影響		56
4.8 スペクトルから定性分析する		58
4.8.1 WDXについて		58
4.8.2 EDXについて		59
4.8.3 自動同定がうまくいかなかった場合		59
5章 試料調製法	[本間 寿]	62
5.1 蛍光X線スペクトルに与える試料調製の影響		63
5.1.1 試料の表面状態		63
5.1.2 X線の分析深さと試料厚み		65
5.1.3 その他		67
5.2 試料調製法とそのコツ		67
5.2.1 金属試料		67
5.2.2 粉体試料		68
5.2.3 液体試料		72
5.2.4 その他		75
6章 定量分析	[西埜 誠]	78
6.1 検量線法による定量分析		78
6.1.1 検量線法とは		78
6.1.2 標準試料		78
6.1.3 蛍光X線強度の測定条件		79
6.1.4 検量線の作成および定量値の評価		80
6.1.5 検量線の形状		81
6.1.6 定量分析の手順および各種強度補正		82
6.1.7 共存元素補正		84
6.1.8 内標準法		89
6.1.9 標準添加法		90
6.2 FP法による定量分析		91
6.2.1 FP法とは		91
6.2.2 理論強度計算の概要		91
6.2.3 理論強度の計算法		91
6.2.4 定量計算方法		93
6.2.5 元素感度係数とは		93
6.2.6 FP法による定量分析		94
6.2.7 測定条件と元素感度係数の関係		94
6.2.8 FP法による定量分析における注意点		95
6.2.9 理論強度計算を利用したシミュレーション		96
6.2.10 バルク試料の理論強度の計算法(詳細)		96
6.2.11 薄膜試料の理論強度の計算法(詳細)		97
6.2.12 パラメーターについて		98
6.2.13 理論強度計算の例題		100
6.3 正しい定量値を得るための工夫		100
6.3.1 分析値の管理		100
6.3.2 正確度向上のために		102
6.3.3 スペクトル形状、ピークシフトおよび回折線		102
7章 標準物質	[中野和彦・中村利廣]	106
7.1 標準物質に対する国際的な取り組み		106
7.2 蛍光X線分析用標準物質		107
7.3 環境分析用標準物質		107
7.4 プラスチック中金属分析用標準物質		107
7.4.1 所内標準物質		107
7.4.2 認証標準物質		110
7.4.3 蛍光X線分析用プラスチック標準物質		111
7.5 標準物質の使い方		111

8章 全反射蛍光 X 線分析 .....	[寺田慎一]...	114		
8.1 原理と理論 .....		114	8.3 試料と定量方法 .....	120
8.1.1 X 線の全反射と全反射臨界角度 .....		114	8.3.1 基板の要件 .....	120
8.1.2 全反射蛍光 X 線分析 .....		115	8.3.2 液体やパーティクルの試料調整法 .....	121
8.1.3 照射 X 線のエネルギー分布 .....		115	8.3.3 参照試料の調製 .....	121
8.2 装置 .....		116	8.3.4 定量 .....	122
8.2.1 基本的な X 線光学配置 .....		116	8.4 応用例 .....	122
8.2.2 入射角度と試料高さの調整 .....		117	8.4.1 電子工業での応用例 .....	122
8.2.3 高感度化のポイント .....		118	8.4.2 電子工業以外での応用例 .....	123
9章 X 線顕微鏡 .....	[駒谷慎太郎]...	126		
9.1 X 線の微細化 .....		126	9.2.5 走査型 X 線顕微鏡と SEM-EDS の比較 .....	132
9.1.1 X 線集光技術 .....		126	9.2.6 走査型 X 線顕微鏡の機能 .....	133
9.1.2 X 線集光素子 .....		127	9.3 X 線顕微鏡を用いた分析例 .....	133
9.1.3 キャピラリー .....		128	9.3.1 異物分析 .....	133
9.1.4 ゾーンプレート集光素子 .....		129	9.3.2 材料分析 .....	134
9.2 X 線顕微鏡 .....		129	9.3.3 故障解析 .....	134
9.2.1 X 線顕微鏡の種類 .....		129	9.3.4 含水試料分析 .....	134
9.2.2 結像型 X 線顕微鏡 .....		129	9.3.5 埋蔵品・貴重品分析 .....	134
9.2.3 走査型 X 線顕微鏡 .....		130	9.4 X 線顕微鏡の今後の展開 .....	135
9.2.4 各種キャピラリーの比較 .....		131		
10章 SEM-EDS .....	[高橋秀之]...	136		
10.1 SEM-EDS とは .....		136	10.4.2 EDS と WDS .....	145
10.2 装置の全体構成 .....		136	10.4.3 試料作成法 .....	145
10.3 SEM による像観察 .....		137	10.4.4 定性分析 .....	145
10.3.1 SEM の原理と得られる情報 .....		137	10.4.5 定量分析 .....	146
10.3.2 空間分解能 .....		139	10.5 SEM-EDS と XRF の比較 .....	149
10.3.3 装置の構成要素と役割 .....		139	10.5.1 試料の種類・形状 .....	149
10.3.4 試料作製法 .....		139	10.5.2 分析元素 .....	149
10.3.5 像観察技術 .....		142	10.5.3 分析領域 .....	149
10.3.6 応用例 .....		142	10.5.4 バックグラウンド .....	150
10.4 EDS による分析 .....		144	10.5.5 エネルギー分解能 .....	150
10.4.1 電子線励起による特性 X 線と連続 X 線 .....		144	10.5.6 検出限界・定量値 .....	150
11章 めっき・薄膜の分析 .....	[田村浩一]...	154		
11.1 薄膜分析の原理 .....		154	11.2.3 薄膜 FP 法 .....	156
11.1.1 膜厚と蛍光 X 線強度の関係 .....		154	11.3 装置の構成 .....	157
11.1.2 膜厚測定可能範囲 .....		155	11.3.1 マイクロビーム X 線膜厚測定装置 .....	157
11.2 薄膜の定量方法 .....		156	11.3.2 検出器による違い .....	157
11.2.1 励起法と吸収法 .....		156	11.3.3 X 線管の種類と測定感度 .....	158
11.2.2 検量線法 .....		156	11.3.4 1 次フィルターの効果 .....	158

11.4 測定における注意点	159	11.4.4 試料の置き方による誤差	160
11.4.1 蛍光 X 線法による膜厚の定義	159	11.4.5 針状試料の測り方	160
11.4.2 照射面積	159	11.5 測定時間とばらつき	161
11.4.3 試料の位置合わせと誤差	160		
<b>12章 超薄膜の分析</b>			[寺田慎一] 162
12.1 原理と基礎理論・反射率測定	162	12.2 装 置	165
12.1.1 蛍光 X 線法による薄膜厚さ測定の特徴	162	12.2.1 エネルギー分散型	165
12.1.2 X 線反射率法による薄膜厚さ測定の原理と特徴	163	12.2.2 波長分散型	166
12.1.3 蛍光 X 線法と X 線反射率法の使い分けと組合せ	164	12.2.3 X 線反射率	166
		12.3 応用事例と測定・解析例	167
		12.3.1 各種超薄膜の膜厚測定	167
		12.3.2 各種超薄膜の組成測定	169
<b>13章 蛍光 X 線分析の実際：応用事例集</b>			170
13.1 環境・食品	170	B. 低希釈率ガラスビード法による岩石中の主成分・微量成分の測定	[山田康治郎] 184
A. 河川水中の微量金属の定量	[田村浩一] 170	C. JIS 法における軽油・重油中の硫黄分析	[関歳浩平] 186
B. 土壌試料の有害元素分析	[永井宏樹] 172	13.3 機能的な材料	188
C. プラスチック中の有害重金属分析法	[水平 学] 174	A. GMR ヘッド用スピンバルブ膜の膜厚分析	[藤村聖史] 188
D. 食品中の有害重金属分析法	[水平 学] 176	B. 電子部品材料の高精度分析	[山本恭之・横山雄一・小笠原典子] 190
E. 玄米中 sub-ppm レベルの Cd の定量	[保倉明子] 178	C. 半導体工程における層間絶縁膜のボロン・リン濃度測定	[小林 寛] 192
F. 毒物混入飲料（緑茶中タリウム）の分析	[井田博之] 180	D. 多元素同時型装置によるチタン酸バリウム (BaTiO <sub>3</sub> ) のモル比分析	[古澤衛一] 194
13.2 地球科学・資源・セラミックス	182		
A. セメント分析法	[水平 学] 182		
<b>14章 放射光利用</b>			196
A. 放射光と蛍光 X 線分析	[早川慎二郎] 196	D. マイクロビーム蛍光 X 線分析	[寺田靖子] 202
B. 放射光による超微量蛍光 X 線分析	[桜井健次] 198	E. 蛍光 XAFS	[沼子千弥] 204
C. 高エネルギー蛍光 X 線分析	[中井 泉] 200		
<b>15章 特殊応用と新しいアプローチ</b>			206
A. 斜出射蛍光 X 線分析	[辻 幸一] 206	分析：材料分析への応用	[小西徳三] 210
B. 放射性同位元素を線源に用いる蛍光 X 線分析	[下山 進] 208	D. 超伝導体検出器による超高分解能蛍光 X 線分析	[谷口一雄] 212
C. 高分解能蛍光 X 線スペクトルによる化学状態			

16章 分析結果を論文・報告書に書くときの注意事項	[西埜 誠]… 214
16.1 X線の統計変動(理論変動)	214
16.1.1 統計変動(理論変動)	214
16.1.2 バックグラウンド補正した場合の統計変動	215
16.1.3 対比法を用いた場合の統計変動	215
16.2 再現精度の評価方法	215
16.3 分析値の正確度の評価方法	216
16.3.1 検量線法	216
16.3.2 FP法	216
16.4 分析結果の表記方法	217
16.5 検出下限および定量下限	217
16.5.1 ブランク試料を実測する方法	217
16.5.2 検量線から理論計算する方法	217
16.5.3 1点の試料を用いて理論計算する方法	217
16.5.4 検出下限を下げる方法	218
16.5.5 定量下限	218
16.6 トレーサビリティ	218
16.7 検出下限を計算してみよう	218
16.8 再現精度を計算してみよう	218
17章 法令と届出(蛍光X線分析装置の場合)	[遠山恵夫]… 220
17.1 遵守しなければならない法令	220
17.2 電離放射線障害防止規則の要点	221
17.2.1 管理区域の明示	221
17.2.2 放射線業務従事者の被ばく限度	221
17.2.3 (放射線装置室)	221
17.2.4 (警報装置等)	221
17.2.5 (立入禁止)	221
17.2.6 退避	221
17.2.7 (エックス線作業主任の選任)	221
17.2.8 (線量当量率などの測定)	221
17.2.9 (健康診断)	221
17.3 届出	221
17.3.1 蛍光X線分析装置の届出	221
17.3.2 提出書類	222
17.3.3 労働衛生安全法の届出	222
FAQ	222
付録A 蛍光X線分析に関するJIS, ISOおよびEMAS規格	[西埜 誠]… 226
付録B 知っている便利な蛍光X線分析の関連情報	[保倉明子]… 228
付録C 蛍光X線分析に必要な数学	[水平 学]… 232
付録D 吸収端と特性X線のエネルギー表	[寺田慎一]… 233
索引	237

## コラム

- |                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| 1 火星の岩石をはかる                    | [河合 潤]… 29       |
| 2 唐招提寺の国宝のガラス器はどこから来たか         | [保倉明子]… 61       |
| 3 和歌山毒カレー事件の鑑定                 | [中井 泉]… 104      |
| 4 宇宙からのX線から宇宙史を探る              | [松下恭子]… 105      |
| 5 「MOTTAINAI キャンペーン」と携帯型成分分析計  | [遠山恵夫・牟田史仁]… 113 |
| 6 光源氏の肌の色                      | [早川泰弘・田村浩一]… 125 |
| 7 蛍光X線分析による原子炉水の分析             | [古澤衛一]… 153      |
| 8 最大1.5mの長い試料の測定を可能にした蛍光X線分析装置 | [雨宮将美・高橋秀之]… 225 |