論文

UDC 543.426 : 53.084.87

半導体検出器を用いた螢光X線分析*

白岩俊男**・藤野允克**
小田泰雄***・山中和夫***

X-Ray Fluorescence Analysis with Si (Li) Semiconductor Detector

Toshio SHIRAIWA, *Nodukatsu* FUJINO
Yasuo ODA and *Kadzuo* YAMANAKA

Synopsis:

X-ray Fluorescence analysis sytem using Si (Li) non-dispersive detector is developed and it can be applied to steel industrial analysis. The system is especially suitable to the on-line rapid analysis as the Si (Li) detector has very high sensitivity and is not affected by circumstance. The applicatinos of the system are as follows.

(1) On-line X-ray fluorescence analysis of tubings in order to distinguish the type of steel.

(2) X-ray fluorescence analysis of particular shape objects, such as wire cross-section, large forged steel etc.

(3) Thickness measurement of coating on steel sheet (zinc coating thickness for galvanized sheet and paint thickness of colored galvanized sheet.

(4) X-ray diffraction

The results are very excellent, resolution power and stability are practically satisfied.

(Received May 9, 1974)

1. 緒言

最近のエレクトロニクスの進歩により，半導体検出素子を用いたX線の非分散法によるスペクトルの測定が実用的に可能となつてきた．この方法の原理を簡単に述べるとX線の有するエネルギーに比例した電離を生ずる半導体検出素子を用いてこの電荷をパルスとして取り出しこのパルス波高がX線エネルギーに比例していることから波高分析を行ない，言いかえればエネルギー分光を行なう方法である．

このような非分散方式の考え方はかなり前から存在しており[1]，比例計数管やシンチレーション計数管を使用したものであつた．しかしながらエネルギーに対する分解能が低いことから，螢光X線に関してはごく限られた用途に用いられるに過ぎなかつた．

一方，原子力関係の放射線分析技術としてシンチレーション計数管を用いた非分散方式のエネルギー分光分析が一般化していたが，1960 年代となつて Ge に Li をドリフトした Ge(Li) 素子が急速に普及し，エネルギー分光技術の水準が著しく高まつた．さらに 1960 年代後半に至り，低エネルギー用の Si(Li) 素子が発達しX線領域でのエネルギー分光法が実用化され，しかも年々分解能は向上している現状である．

本報ではこの Si(Li) 半導体X線検出素子を螢光X線分析に対して応用し，この Si(Li) 素子の有する非分散方式の特色を生かした簡易型の迅速分析への応用実験に成功したのでこれを報告するものである．

この半導体検出素子は一名ソリッド・ステート検出器とも言われ，分析システム全部がソリッド・ステート化されている．

この半導体検出器を使用した非分散方式の螢光X線分析法は従来の単結晶を用いた分散方式と比較すると次のごとき特徴がある．これを列挙すれば

(1) 検出感度が著しく高いこと

(2) 単一の検出素子で全元素分析が可能なこと

(3) 環境や振動などの外部要因の影響を受けがたいこと

(4) 軽量・小型であること

---

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表
昭和49年5月9日受付
** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博
*** 住友金属工業(株)中央技術研究所

（5） 幾何学的配置の制約が少なく構造が簡単なことなどがおもな利点である．

一方，欠点としては

（1） エネルギー分光であるため分光結晶分光器と比し分解能が劣ること
（2） 液体窒素を常に使用する必要があること
（3） 計数率限界があること

などである．

このような利点や特長を考慮して，Si(Li) 半導体素子の応用を主として鉄鋼研究を対象とした場合に次のようなものが考えられる．すなわち

（1） 蛍光X線分析
　（a） 現在の蛍光X線分析法の代替（簡易型，可搬型）
　（b） 現場用オン・ライン設備
　（c） 異型材料の分析
（2） X線回折分析
　（a） 定量X線回折分析のオン・ライン用設備
　（b） 従来のX線回折の代替
（3） EPMA，SEM の応用

が挙げられる．これらの応用のそれぞれについてはそれぞれ後述する．

この中で最も今後の応用が期待されるのが蛍光X線分析であり，先にのべた長所を最大限に活用しうる要因をもつている．ここに改めて蛍光X線分析として Si(Li) 素子を利用した場合の特徴を述べてみることとする．この特徴を挙げる前提として我々は終局的な目的を迅速分析を目的としたオン・ライン分析に置いたことから，X線励起方式を採用し，この試みは当時行なわれていなかつたにかかわらず極めて良好な結果を得ており，その後各方面での簡易蛍光X線装置が市販されるに至つている．特徴を列記すると

（1） 同時全元素分析が可能である
（2） 高感度のため，測定時間を短縮しうる
（3） 装置が簡単化される
（4） データ処理が簡単で計算機による処理が容易
（5） 外部環境の制約がほとんどない
（6） X線回折との併用が可能

である．

著者らは半導体検出素子のこのような長所に着目し，装置を 1970 年に購入し蛍光X線分析への応用を開始し基礎的試験を行なつた結果，従来重大視されていた欠点が必ずしも重大なものでなくオン・ライン分析器としての実用性を確信することができた．その後鋼管の鋼種弁別，熱延材の熱間分析，線材・鍛造品の材料弁別，亜鉛メッキ厚計，カラー・トタン塗膜厚計，溶液分析などの応用実験を行ない現場分析器，オン・ライン分析器としては従来考えられた液体窒素を常に供給せねばならぬという面倒さは装置の管理の一項目として処理し，分解能の低い点は積分強度で測定する限り問題にする必要がないことなどの事実から，Si(Li) 半導体素子による蛍光X線分析法の現状と展望を紹介する．

2. 原　理[2)3)4)]

ガスイオン化検出器が入射X線による気体の電離現象を利用するのに対し，半導体検出器は結晶内における電子—正孔対の生成を利用してX線の検出を行なう．

半導体内の電子は，各原子に属する状態にある価電子帯と結晶内を自由に動きまわれる状態にある伝導帯とに配分されており，電気伝導には伝導体にある電子と価電子帯内の電子の抜けた孔—正孔とがあずかる．価電子帯と伝導帯の間には電子の存在しえない禁制帯と呼ばれるエネルギーギャップがあり，このギャップを越せるエネルギーを与えられた価電子帯の電子は伝導帯に移る．定常状態では伝導帯の電子数は温度の関数として近似的に（1）式で与えられる．

$$n_i=\int N(E)f(E)dE=2\left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)e^{-E_g/kT} \quad \cdots\cdots(1)$$

n_i：伝導帯内の電子の密度
$N(E)$：伝導帯の状態密度
$f(E)$：フェルミ関数
m_n：電子の実効質量
E_g：バンドギャップ

正孔についても同様の式で与えられる．

このような半導体にX線のフォトンが入射すると，そのエネルギーによつて価電子帯の電子は次々に伝導帯に励起され，結晶内のキャリヤの数が増加する．電子—正孔対の生成数は入射したX線フォトンの持つエネルギーに比例しており，シリコンでは 77°K で 3·8eV 当たり 1 対が生成される．半導体検出器として一般に用いられるシリコンとゲルマニウムについてその性質を表 1 に示す．生成された電子—正孔対を信号として外部に取り出すため，結晶内に強い電場を与え，電子と正孔とが再結合してキャリヤが消滅してしまうより早く結晶表面に設けた電極へ収集する．

X線エネルギー検出器として用いられる半導体の結晶では次の諸点が問題になる．

1） キャリヤの再結合中心や，捕獲中心となるような不純物や格子欠陥がないこと．

2）エネルギー測定の精度を上げるため，結晶は均一であること．

3）雑音発生の主要原因となる，外部から加えた電場による定常電流を抑えるため大きな抵抗を持つこと

非常に高純度のシリコンの場合，（1）式に従い計算すると，常温におけるキャリヤ密度は $n_i=p_i=1\cdot7\times10^{10}$ cm^3（ただし，p_i は正孔の密度）となる．電流密度はキャリヤの易動度を用い次式で計算される．

$$J=(n_iv_n+p_iv_p)e=(n_i\mu_n+p_i\mu_p)eE \quad \cdots\cdots(2)$$

v_n：電子の移動速度

v_p：正孔の　〃

μ_n：電子の移動度

μ_p：正孔の　〃

E：電界強度

1cm 角の結晶の対向面に 1000V の電圧を加えると，定常電流は約 5mA となる．この電流による雑音準位は，入射X線のエネルギーに換算すると計算上 600keV となり，実用にならない．結晶を冷却し温度を下げると（1）に従い，定常のキャリヤ密度は急激に減少し，定常電流による雑音の問題は除かれる．しかし，上記の条件を満たす高純度結晶は実際問題として製作しえない．そこで p-n 接合型や，ドリフト型の半導体検出器が考え出された．Table 1 にシリコンとゲルマニウムの性質を示す．

p-n 接合型や，ドリフト型の半導体では，結晶内に p 型半導体を作る不純物（アクセプタ）と，n 型半導体を作る不純物（ドナー）とが共存すると，互いにその効果を補償し合い，キャリヤのほとんど存在しない真性半導体の層（i 層）が一部にできるのを利用し，その層を検出層として利用している．Fig. 1 で，（a）は純粋半導体のエネルギー準位だがフェルミレベルは禁制帯の中央にある．アクセプタを加えた p 型半導体ではフェルミレベルは価電子帯の近くまで下がつており価電子帯に正孔が生じている（b）．この p 型半導体に，（c）に示すような深いエネルギー準位を持つたドナーを加えるとアクセプタはこのドナーから電子を取り，価電子帯内のキャリヤが減少する．これに伴いフェルミレベルは禁制帯の中央近くに戻つている．ドナーの数をアクセプタの数に合わせることができれば補償は完全に近く行なわれる．我々の使用している Si(Li) ドリフト型検出器では，ボロンをアクセプタとする p 型シリコンをベースとし，この一方の面からリチウムをドナーとして注入拡散している．リチウムはシリコン中を容易に移動し，アクセプタの近傍の格子間に留まつて対を作り，完全に近い補償を行なう．温度と電場とを適当に組み合わせて加えることにより，リチウムの拡散を制御でき，各種厚さの層を持つ検出器が作られる．リチウムの拡散による i 層の形成を Fig. 2 に示す．実際の Si(Li) 素子の模式図を Fig. 3 に示す．

Table 1. Physical property of Si and Ge.

	Atomic number	Mass number	Density	Energy gap (eV)	Energy producing hole electron pair (eV)
Si	14	28	2·33	1·09	3·6
Ge	32	72·6	5·32	0·79	2·8

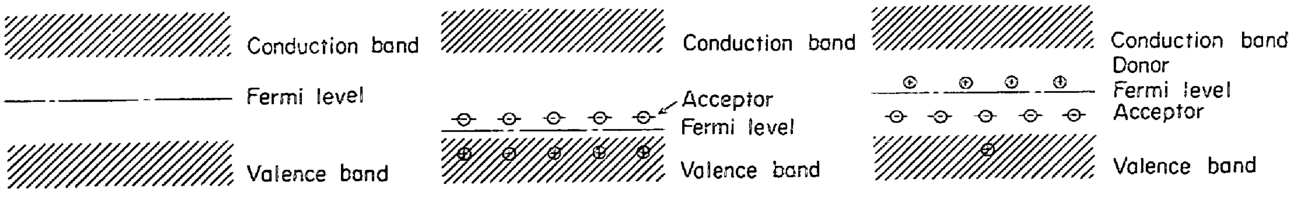
	Electron movility (cm^2/sV)		Hole movility (cm^2/sV)	
	25°C	77°C	25°C	77°C
Si	1 350 cm	～40 000	480	～13 000
Ge	3 900	～36 000	1 900	～42 000

半導体検出器内で 1 個の電子一正孔対を作るのに要する平均エネルギーは，気体中でイオン一電子対を作る場合や，シンチレーション検出器で光電子を作る場合と比較して非常に小さく十分の一から百分の一である．このため，エネルギー測定精度が非常によくなつている．又同一エネルギーのX線が半導体検出器に入つた場合の電子一正孔対生成数 N の分布の半価幅は次式で与えられる．

$$(FWHM)=2\cdot35\sqrt{\varepsilon EF} \quad \cdots\cdots(3)$$

(FWHM)：半価幅

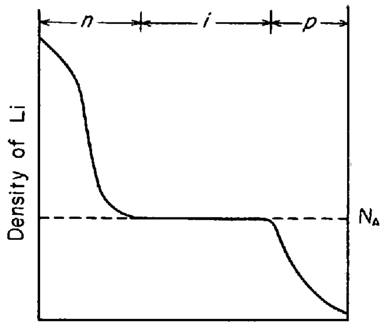
ε　：1 個の対生成に要する平均エネルギー



(a)　　　　(b)　　　　(c)

a) Pure Semi conductor.　　b) P-type semicoaductor　　c) Compensated semi conductor.

Fig. 1. Band structure of semi conductor.



N_A : Density of acceptors
n : n-type region
i : intrinsic region
p : p-type region

Fig. 2. Drift depth of Li in p-type Si.

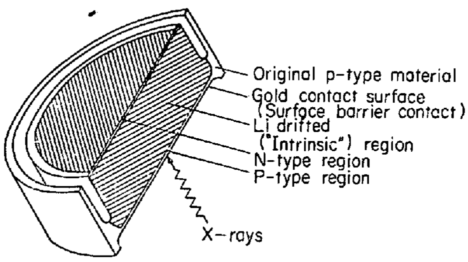


Fig. 3. Schematic cross-section of Si(Li) detector.

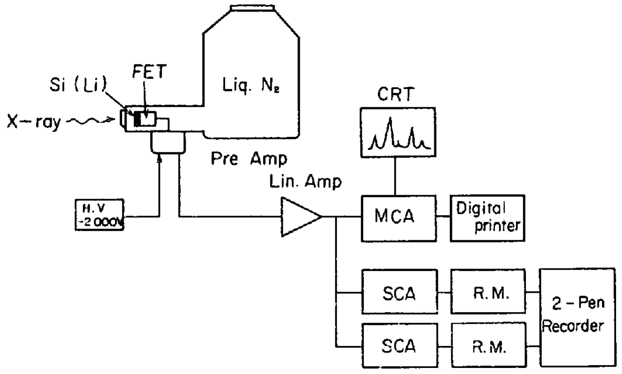
E : X線のエネルギー
F : ファーノファクタ

Fはシリコンの場合，0·10〜0·13 である.

3. 装　　置

3·1 装置の構成

半導体検出素子を用いた蛍光X線分析システムの基本的構成を Fig. 4 に示す. 使用した個々の装置に関する詳細と機能を簡単に以下に示す.



H. V. : High voltage supply, MCA : multichannel pulse height analyser.
SCA : Single-channel pulse height analyser, R. M. : Rate meter

Fig. 4. Si(Li) X-ray energy spectrum analyser diagram.

3·2 システム構成装置の機能

3·2·1 蛍光X線発生部

蛍光X線発生部は市販島津製 FX-402 型の管球ホルダーと試料容器とを基礎実験に用いた. 管球はマックレー社製 OEG-50S タングステン対陰極である. この外観写真を Photo. 1 に示す.

各種の現場実験用の発生部は対象試料および使用場所に応じた形状のものを使用したので，使用例それぞれについて後述するが基本的には変わりはない.

3·2·2 Si(Li) 半導体検出素子

Si(Li) 素子は ORTEC(U. S. A)製のものであり，分解能は 6·4KeV, 1 000cps において 220eV のものであり，有効直径は 6 mm 径である. バイアスは −2 000V で使用するタイプである.

3·2·3 増幅器

増幅器は検出素子内に取りつけられた FET アンプおよびプリアンプを使用している. メインアンプはいわゆる比例増幅器であり ORTEC 716 を使用した. ゲインは可変にて最高 3 000 である.

3·2·4 波高選別器

波高選別器としては一般は多重波高選別器 (Multi-channel pulse height analyser, MCA) を使用する. 本報の実験に使用したのは AD コンバーターが 4MHz で 200 チャンネル，各チャンネル当たりのメモリ数は 10^5 の Nuclear Diode 製のものである. 出力はディジタルプリンターによつた.

また特別の元素のみを連続的に記録する目的の場合は波高選別器 (Single-channel pulse height analyser, SCA) を元素数だけ併列し，出力をレートメータを介して 2 ペンレコーダへ記録する. 使用したSCAはORTEC 730, レートメータは ORTEC 製のものを使用している.

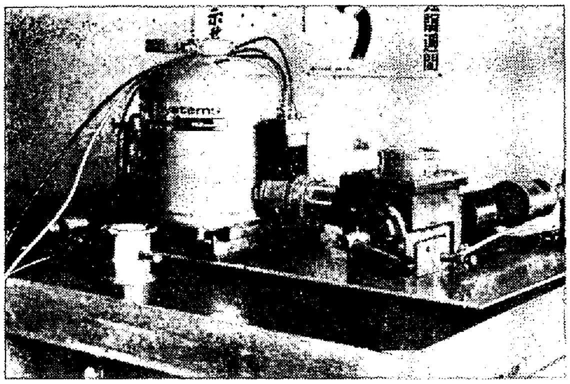


Photo. 1. General view of on-dispersive Si(Li) fluorescent X-ray analysis system.

4. 性　　　能

Si(Li) 検出器の X 線領域における分解能は通常の結晶型分光器に比して悪いことは理論値からも容易に推察されることであるけれども，これがどの程度であるかを知るために，BULKHALTER らが各種の検出器を比較した図があるのでこれを Fig. 5 に引用する．この図は新しく実験によつて確認した部分を追加したものである．さらにこの分解能を $FeK_{\alpha,\beta}$ を用いて測定した結果を Fig. 6 に比較した．

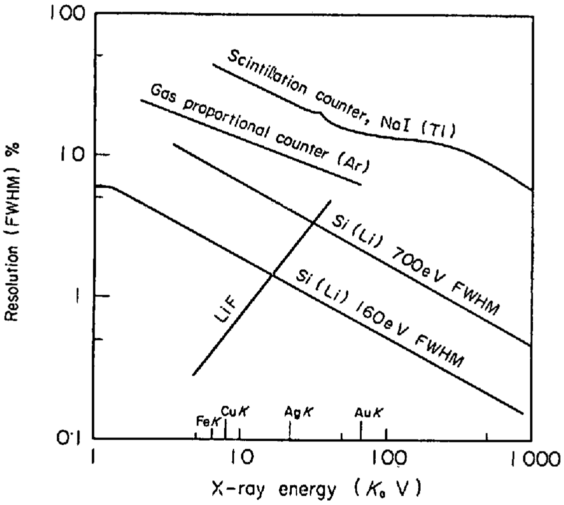
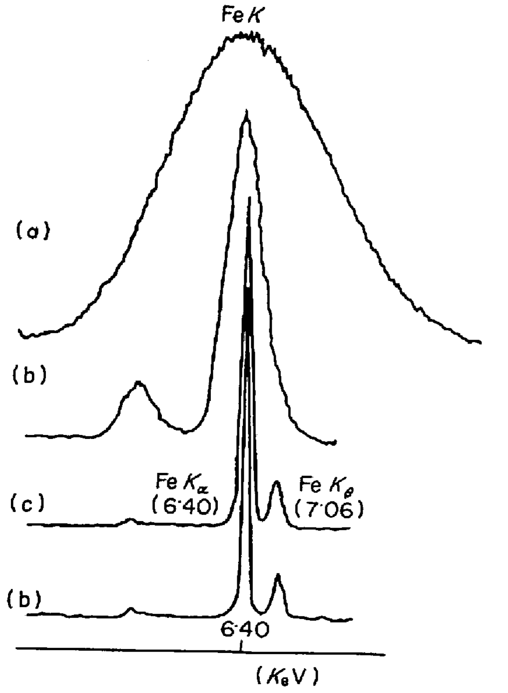
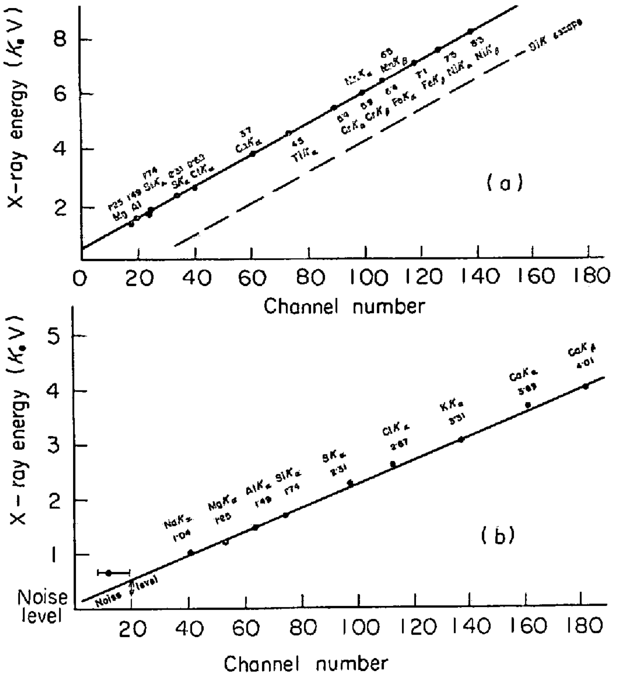


Fig. 5. Comparison of resolution for X-ray detector. (BULKHALTER et al[5]).



(a) Scintilation countor (FWHM=4 500eV)
(d) Ar proportional counter (FWHM=1 000eV)
(c) Si(Li) detector (FWHM= 220eV)
(b) LiFcrystal spectrometer (FWHM=65eV)

Fig. 6. Experimental result for resolution of FeK spectrum.



(a) gain 150　(b) gain 375 (in vacuum path)

Fig. 7. Relationship between X-ray energy and channel number of MCA using Si(Li) detector.

エネルギー分光を行なつた場合の直線性を実験的に求める目的で Ni, Fe, Mn, Cr, Ti, Ca, K, Cl, S, Si, Al, Mg, Na を測定した．Ca 以下の原子番号の物質については真空中において測定を行なつたものである．この結果を Fig. 7(a)(b) に示すがいずれも極めて良好な直線性が得られた．

Si(Li) 検出器を用いた場合には波長の分解能（エネルギー分解能）は K_α と K_β を分解することは可能であるが隣接する元素の K_β と目的元素の K_α（例えば MnK_α と CrK_β）は全く分解することは不可能でデータ上の重り補正を行なう以外に方法はない．

検出感度の面から考えると，密着させて検出X線の立体角を十分大きくとるならば理論上は結晶形分光器に比して 10^6 倍の検出能が得られることとなる．しかしながら実用的な面では Si(Li) への入射X線の計数率は有限であり（約 10 万～30 万 cps），RI 励起の場合はこの利点は大であるが，X線励起の場合はむしろ検出感度は Si(Li) 素子の飽和が生ずる点によつて定まる問題である．しかしながらオン・ライン分析に於ては試料と測定器の間隔は比較的大きな距離を持たせる必要が機械的な要求から起こり，この点では検出感度の大なことは大き

な長所となつてくる.

一方，入射X線の総計数率が 10^5cps を超えてくると素子自身は十分な分解能があつても増幅器を合わせた総合特性としてエネルギー分解能は低下し，分解能 170 eV の素子に於ても 220 eV の現実験のものとほぼ同じ程度にまで悪くなり約 250 eV 程度であつた．したがつて本報に示した結果にいずれも 250 eV 程度の分解能にて使用されたものである.

5．実　　験

5·1 鋼管の鋼種判定

一般の螢光X線分析と同様の試料を用いた実験については特に差はなく，ここでは特に採り上げず，オン・ライン用に使用した条件に関する報告を中心とする.

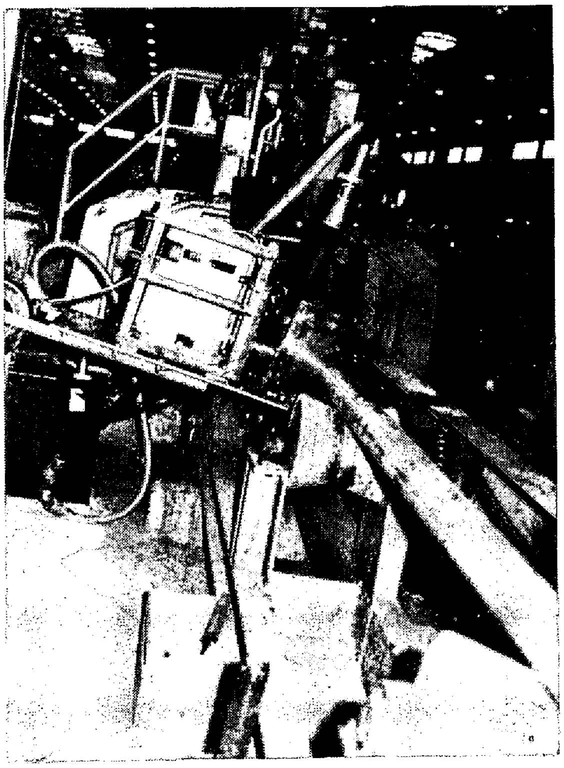


Photo. 2. General view of the on-line analysis of tubing using the Si(Li) detector.

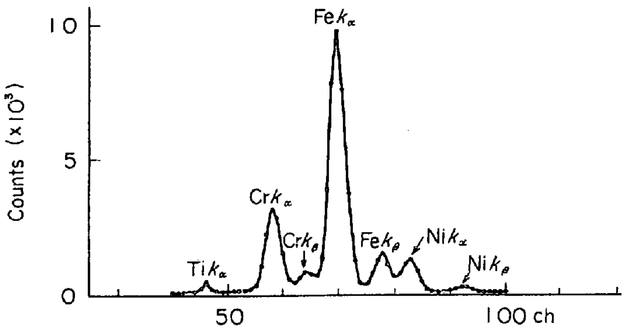
実験条件はタングステン管を 30kV-5mA で使用し，管球窓と試料間の距離および試料と検出器の距離はいずれも 150 mm である．試料面はステンレス鋼，合金鋼いずれの場合もサンダーにて光沢面をパイプ外径に沿つて仕上げた条件で使用している.

試料の位置，表面状況の差などから計数率は必ずしも一定ではなく，このため FeK_α を内部標準とし，FeK_α ピーク値が一定値，10^4 カウントに達すると測定を終了する方式を採用した．測定の状況を Photo. 2 に示す.

代表的なスペクトルを Fig. 8 に示した．FeK_α が 10^4 カウントに達する時間はこの場合約 10 sec であつた．またこれと同じ条件にて各種の鋼種について試験を行なつた結果を Fig. 9, 10 に示す.

この結果より Si(Li) 半導体検出器は鋼管用鋼種判定器として使用することが可能であると判断された.

誤差要因として最大のものは統計変動による誤差であり，これはピーク積分値を用いる方法に現在改良中であ



Exriemental conditions : Acc. Voltage 30kV, tube current 5mA, target W, measuring time about 10sec.

Fig. 8. Fluorescenent X-ray Spectrom from SUS 321 stainless steel.

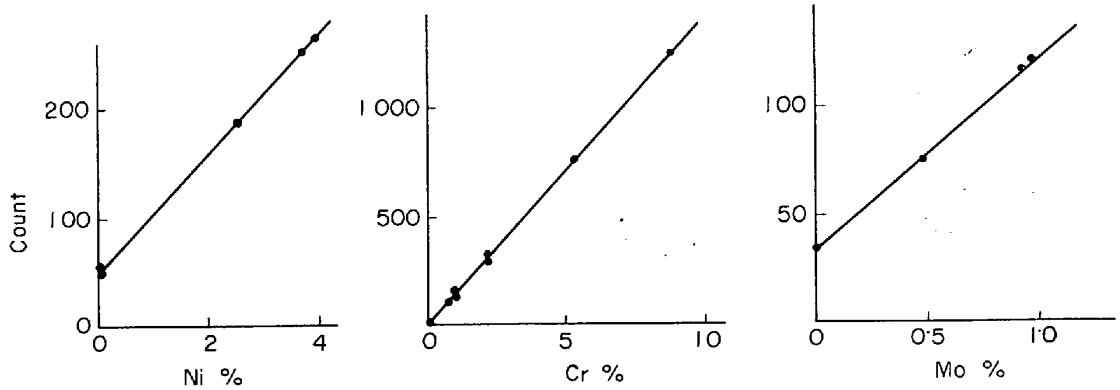


Fig. 9. Calibcation for low-alloyed steel tubings, count is shown at the time to reach FeK_α of 10^4 (30keV-5mA (W), about 10 sec).

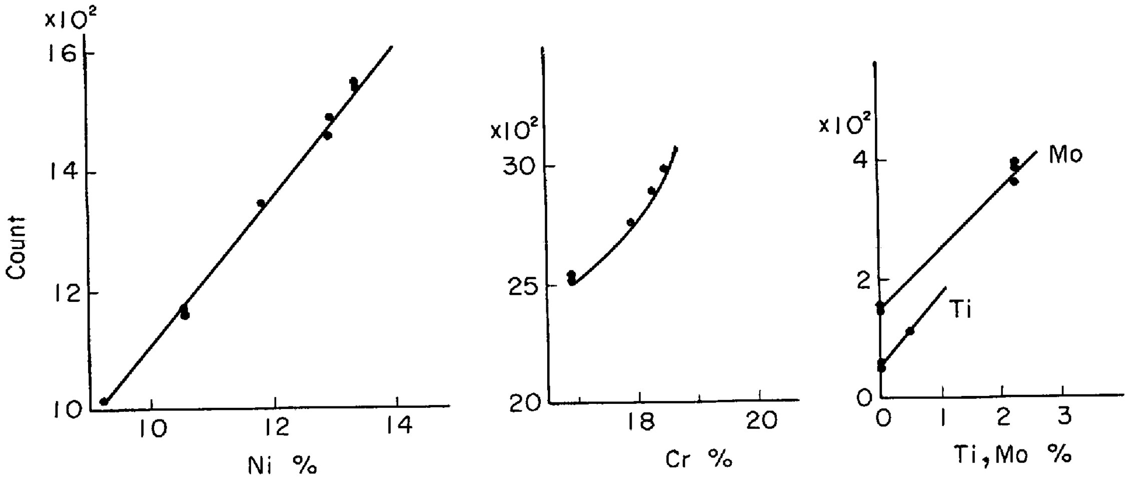


Fig. 10. Calibration for stainless steel tubings, count is shown at the time to reach FeK_α of 10^4 (30kV-5mA(W), about 10 sec).

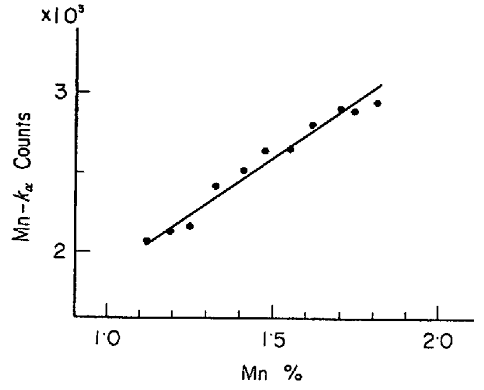


Fig. 11. Calibration of Mn for cross-section of wire (1·2 mmdia) Experimental conditions, selit diameter 0·5 mmϕ, 30kV-10mA (W), 100 sec.

る.

この方法は鋼管のみならず，板，棒その他への応用は容易であり，今後の発展が期待されている.

5·2 線材中の Mn の定量

異型材料の分析の中で従来の機器分析法が適用できなかつたものの 1 つに線材がある. この実験は線材の線引後の製品が混り合つた場合への応用として検量線を求めたものである.

線材の径は 1·2 mm であり，この断面中心部の 0·5 mm 径を分析した. Mn の分析の場合は FeK_α のすそが MnK_α に乗つてくるため，バックグラウンドが高くなる. この例を Fig. 11 に示す. しかしながら本実験では試料は安定した断面にて測定を行なつたため，良好な結果が得られた. 線材の検量線を Fig. 11 に示した.

この方法を応用すれば大型鍛鋼品や加工度の高い機械部品などへの応用も可能であり，極めて能率のよい非破壊検査が可能である.

5·3 鋼板上の被膜厚測定

鋼板上の被膜厚測定は螢光X線の応用として重要な部門の 1 つである. 測定法としては被膜よりの螢光X線を測定する方式と鋼板よりの螢光X線の吸収より測定する方法の 2 とおりがあるが理論的な考察なども十分済んでいる方法[6]であるのでここでは結果についてのみ示す.

適用例は和歌山製鉄所の連続亜鉛メッキ製造ラインにて亜鉛膜厚測定を行なつた例とイゲタ鋼板にてカラー・トタンの塗膜厚を行なつた例とを示す. Photo. 3 は板幅方向の走向装置を取付けて行なつている実例である. 得られた結果を Fig. 12 に示す.

またカラー・トタンの塗膜厚測定は塗料中に含まれている TiO_2 よりの Ti を測定することによつて塗膜厚を測定したものである. 装置は Photo. 3 とほぼ同様である. この場合の問題点は塗料の種類，ロットごと，メーカーごとにそれぞれ異なつた検量線となることであり，これは製品ごとに検量線をセットし直す方法を採用した

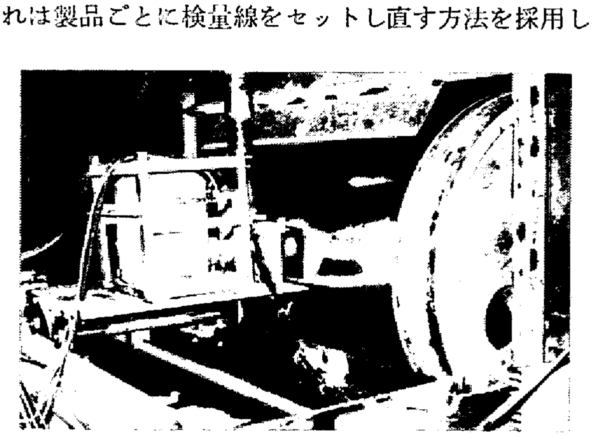


Photo. 3. General view of the thickness measuring system using the Si(Li) detector.

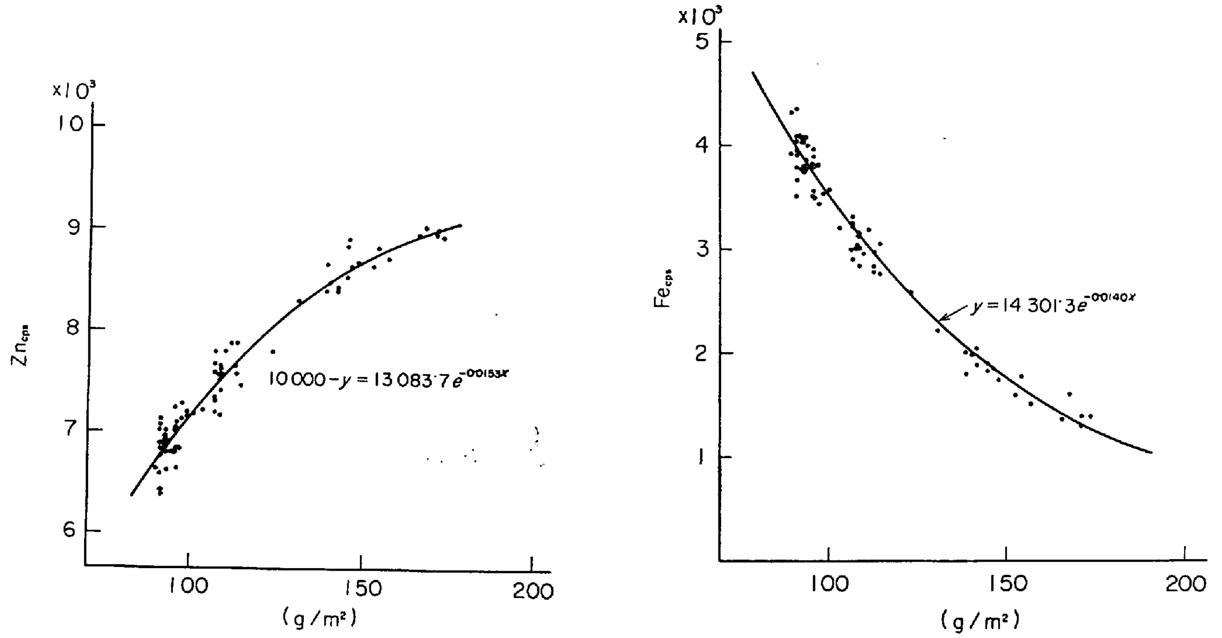


Fig. 12. Thickness measurement of Zn on galvanized sheet, average value of both side is plotted.

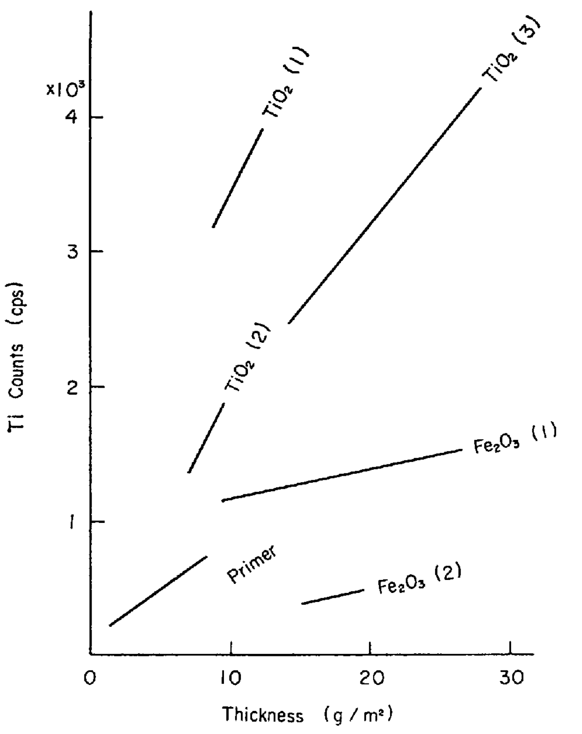


Fig. 13. Calibration of coating paint thickness on colored galvanized sheet. Suffix shows the type of paint.

検量線の例を Fig. 13 に示した.

5.4 X線回折への応用

X線回折への応用は連続線を使用する方法によつて行なわれる[7].

この理論を簡単に示せば，ブラッグの式(4)で

$$2d\sin\theta = n\lambda = \frac{12\cdot4}{E}\cdot n \tag{4}$$

dを格子面間隔，θをブラッグ角，λを波長，EをX線のエネルギー (keV)，nを次数としたとき，θを固定して白色X線を使用すれば種々のdに応じて異なつたEが満足される.

この検出器に Si(Li) 半導体検出器を用いてエネルギー分光を行なえば全回折線が同時に測定される．この数値計算結果を Table 2 に示し，冷延板における実験結果を $2\theta=20$, 30, 40° について求めたものを Fig. 14 に示した.

X線の回折線が全ライン同時に測定ができることによりX線回折定量分析法が理論的には完成されている[8]にかかわらず実用化されていない部門や，集合組織のオン・ライン測定などの利用が期待される.

6. 検 討

半導体検出素子のオン・ライン分析への適用の可能性は以上述べたごとき実例によつて極めて有効であることが確認された．この Si(Li) 半導体素子は鉄鋼方面への応用の例はほとんどなく，本報の結果についても従来の分析化学の見地から見れば用途的にも精度的にも対象外の分野と考えられるものと言えよう．しかしながら鉄鋼生産上に生ずる分析作業の要求を考える場合には生産現場に直結し，生産上での許容範囲を満足する分析方法で

Table 2. Spacings of α-Fe and Bragg codition　(a) wavelength (Å)　(b) energy (kev)

θ (2 sin θ) / d	ミラー指数	5° (0·174)	10° (0·348)	15° (0·518)	20° (0·684)	30° (1·000)	45° (1·414)	60° (1·732)
2·027	110	0·353	0·705	1·050	1·386	2·027	2·866	3·511
1·433	200	0·249	0·499	0·742	0·980	1·433	2·026	2·482
1·170	211	0·204	0·407	0·606	0·800	1·170	1·654	2·026
1·0134	220	0·176	0·353	0·525	0·693	1·0134	1·433	1·755
0·964	310	0·158	0·315	0·470	0·620	0·9064	1·282	1·570
d	(b) $E_{\mathrm{K_{eV}}}=12{\cdot}4/\lambda$							
2·027	110	35·127	17·589	11·810	8·947	6·117	4·327	3·532
1·433	200	49·799	24·850	16·712	12·653	8·653	6·120	4·996
1·170	211	60·784	30·467	20·462	15·500	10·598	7·497	6·120
1·0134	220	70·455	35·127	23·619	17·893	12·241	8·653	7·066
0·964	310	78·481	39·365	26·383	20·000	13·687	9·672	7·698
0·8275	222	86·120	43·060	28·928	21·908	14·985	10·598	8·652

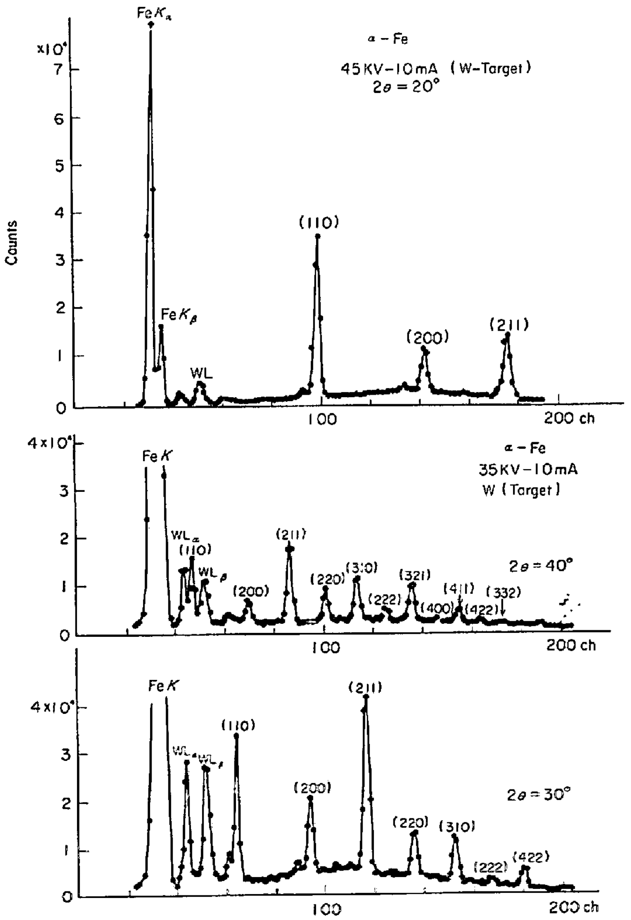


Fig. 14. X-ray diffraction pattern from cold rolled sheet observed by Si(Li) detector.

しかも耐久性，作業性に優れた装置が要求される．現在存在している簡易分析法は主として火花検査法であり，定性的分析としてはメタロスコープなど以外には分析手段がないのが現状である．Si(Li) 素子の問題点と従来考えられていた点はそれぞれ次のような対策によつて問題ではなくなつている．すなわち

（1） 液体窒素の補給は現場においては日常作業化することで常に一定量宛補給し，満タンク状態にすることが望ましい．

（2） 分解能に関しては実例で示したごとく，実用上の問題点は少ないと考える．

（3） 保守管理上で不安が持たれる耐久性は各種の製造現場より得た実験条件からほぼ問題がないことを確認した．気温は約 50°C までの使用実績では問題がなく，むしろ増幅器の方に問題が生ずる．振動に関しては衝撃的振動以外にはロールスタンドやパイプ移動用ロールなどへの設置も特に問題はなかつた．また経時変化については 1970 年購入以来出力，分解能共に変化は認められない．

（4） 本報における実験はすべてピーク高でデータを処理しているが，現在は ADC の分解能の高い (50MHz) 積分機能を持つ MCA (ORTEC 6 200) による試験を行なつており，ピーク積分値による処理の方がかなり優れていることが確認され，今後の実験は切換えていく方針である．

7. 結　言

半導体検出素子を用いた非分散方式のエネルギー分光螢光X線分析法の実験を行ない次の結果を得た．

（1） 螢光X線分析に関しては従来の分光方式に比較し検出感度が高く，全元素分析を数秒程度で行ないうる．これを利用したオン・ライン分析の実用化が可能となつた．

（2） 被膜厚測定に利用した結果は亜鉛メッキ膜厚，カラートタン被膜厚の測定が製造ラインにて可能であつた．

（3） X線回折への応用は全回折線の同時測定が可能

なことから，今後オン・ラインX線回折定量分析法，集合組織測定などへの利用が期待される．

なお，終わりに当たり本実験への多大の協力を戴いた住友金属工業鋼管製造所，和歌山製鉄所，製鋼所，海南鋼管(株)，イゲタ鋼板(株)の関係各位に対する謝意を表する次第である．

文　　献

1) *L. S.* Birks, *R. E.* Siebold, *A. P.* Batt, and *J. S.* Grosso: J. appl. phys., 35 (1964), p. 2578
2) *J. C.* Russ, coordinator: Energy Dispersion X-ray Analysis (1970) p. 185 American Society for Testing and Materials.
3) *R.* Woldseth: X-ray energy spectroscopy (1973) Kevex Corporatian
4) 飯田修一他編: 放射線測定 (1967) 朝倉書店
5) *P. G.* Burkhalter and *W. J.* Canpbell: Proc 2nd. Syposin on Low-Energy X-and Gamma Source and Application, USAEC, (1967), p. 393 〔United States Atomic Energy Commission〕
6) *T.* Siraiwa and *N.* Fujino: Advances in X-Ray Analysis Vol. 12 ed. by. *C. S.* Barrett, (1969) p. 446 〔Plenum Press〕
7) *B.* Giessen and *G.* Gordon: Science, 159 (1968), p. 973
8) 白岩, 藤野: 住友金属, 18 (1966), p. 76

「最も真値に近いと推定される標準値を決定してある標準試料」

化学分析において精度，確度を立証するためには標準試料が必要である．標準試料の標準値を決定するにはつぎの何れかが多く用いられている．

(1) 定量方法を予め約束してある方法（例えば JIS ○○定量方法，2·1 ○○○○法）による複数定量値から決定

(2) 分析技術者（複数）がそれぞれ最も正確な値を得ると思う方法（所要時間の長短，操作の難易を問わない）での定量値（複数）から決定

日本鉄鋼標準試料は（1）によつている．商取引においてのトラブルを防止するため我が国においては特別の契約がない限り化学成分の決定はJISによると定められているので現在の標準試料はJISによつて決定した標準値で十分目的を達しかつ有用である．

定量方法が異れば定量値が多少相違することはあり得るので，真値を求めるための新分析方法の研究または精度，確度などを決定する目的には（1）によつて標準値では十分とは言えない．NBS 標準試料は（2）によつて標準値を決定する方針をとつている．また地球化学的目的の鉱物標準試料は各国とも多く（2）によつている．わが国工業技術院地質調査所地球化学課製 JB-1 チタン輝石かんらん石玄武岩，JB-1 黒雲母花こう閃緑岩などもその例で半永久的に保存し永年にわたつて標準試料として使用するのが目的である．

鉄鋼標準試料においても代表的鋼種だけでよいが，(2)によつて標準値を決定し，これを永年保存し正確な分析方法の研究に，また各時代における鉄鋼分析の精度ならびに確度を現わす記録を作成することも鉄鋼の研究上有意義なことと思う．このような標準試料は一朝一夕には完成できないので長期計画で今のうちに着手することも必要ではなかろうか．

—平野　四蔵—