ノート

蛍光 X 線定量分析における精確さの調査

佐藤　健*　毛利　敦雄*

Research on Accuracy of X-Ray Fluorescence Quantitative Analysis

SATOU Takeshi* and MOURI Atsuo*

1. 緒　　言

平成 21～22 年度の実用研究「金属材料の元素分析における精度調査」の中で，当センターの鉄鋼の定量分析における精確さの評価を実施した。定量値の精確さは，精度（測定値のばらつき）および真度（真値あるいは認証値と測定値との一致の程度）が JIS の規定を満足する必要がある[1)]。

当センターの定量分析は，蛍光 X 線分析，炭素硫黄分析やプラズマ発光分光分析などで実施している。各種分析方法について，調査を行った結果，当センターの定量分析の精確さは，概ね要求水準を満足していることを確認した。

本ノートでは，蛍光 X 線分析についての調査結果を報告する。

2. 使用装置および装置性能基準

波長分散型蛍光 X 線分析装置 Magix PRO（フィリップス製）を使用した。

JIS に定める装置性能基準では，各成分の濃度に対し，連続して 10 回測定した時の標準偏差をプロットして，標準偏差が規定値以下となるように条件設定すると定めている[1)]。

測定には，低合金鋼 152-10 とステンレス鋼 655-11（(社)日本鉄鋼協会製機器分析用鉄鋼標準試料）を使用した。

図 1 に測定結果を示す。いずれも直線で示した規定値以下に収まっており，装置性能および測定条件は妥当である。

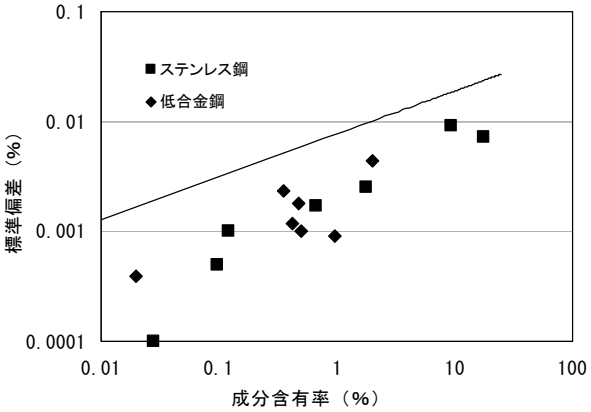

図 1　並行分析精度

表 1　繰り返し測定精度（低合金鋼）

元素	平均（μ）	標準偏差（σ）	CV（σ/μ）	測定値区間推定（95%）	小数点以下有効数字桁	有効数字桁数
Si	0.419	0.0038	0.0090	0.419±0.003	3	3
Mn	0.426	0.0013	0.0031	0.426±0.001	4	4
P	0.0358	0.0009	0.0255	0.0358±0.0007	4	3
Ni	2.021	0.0051	0.0025	2.021±0.004	3	4
Cr	0.498	0.0010	0.0020	0.498±0.001	4	4
Mo	0.964	0.0059	0.0062	0.964±0.005	3	3
Cu	0.513	0.0062	0.0122	0.513±0.005	3	3

表 2　繰り返し測定精度（ステンレス鋼）

元素	平均（μ）	標準偏差（σ）	CV（σ/μ）	測定値区間推定（95%）	小数点以下有効数字桁	有効数字桁数
Si	0.632	0.0043	0.0068	0.632±0.003	3	3
Mn	1.770	0.0029	0.0016	1.770±0.002	3	4
P	0.0293	0.0001	0.0047	0.0293±0.0001	5	3
Ni	9.387	0.0089	0.0010	9.387±0.007	3	4
Cr	17.355	0.0417	0.0024	17.355±0.031	2	4
Mo	0.067	0.0020	0.0303	0.067±0.002	4	3
Cu	0.152	0.0035	0.0231	0.152±0.003	3	3

3. 測定値の精度

前項と同じ試料を使用して繰り返し精度の検討を行った。繰り返し精度とは，測定者，測定装置，測定日時の一つまたは二つが異なる場合の測定精度である[3)]。

試料を 10 回測定し，標準偏差（σ），変動係数（CV），測定値の区間推定（95%），有効数

* 中越技術支援センター

字の小数点以下桁と有効数字桁数を求めた。

有効数字は田口の方法で算出した[4]。田口の方法では，σ/3 を計算し，その桁数までを有効数字として求める。

結果を表 1，2 に示す。有効数字は 3 桁または 4 桁，有効数字小数点以下桁は，ステンレス鋼の Cr が 2 桁，その他が 3 から 5 桁であった。

当センターの依頼試験における元素濃度は，P と S で小数点以下 3 桁，その他の元素で小数点以下 2 桁の表示としているが，この結果は，測定精度上妥当であることを示している。

表 3　対標準物質許容差と測定結果

元素	認証値（%）	対標準物質許容差	測定値と標準値の差の絶対値
Si	0.42	0.063	0.04
Mn	1.70	0.156	0.03
P	0.035	0.013	0.002
Ni	10.11	0.493	0.09
Cr	18.47	0.729	0.20
Mo	0.16	0.034	0.01

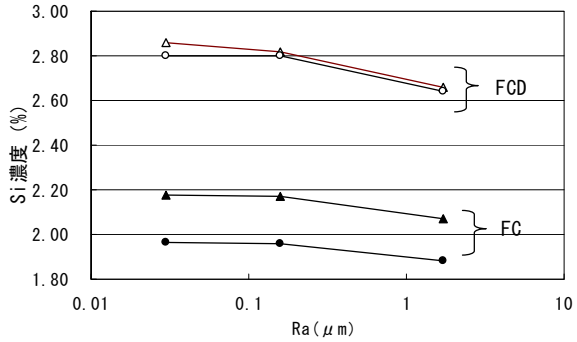

図 2　面粗さの Si 濃度への影響

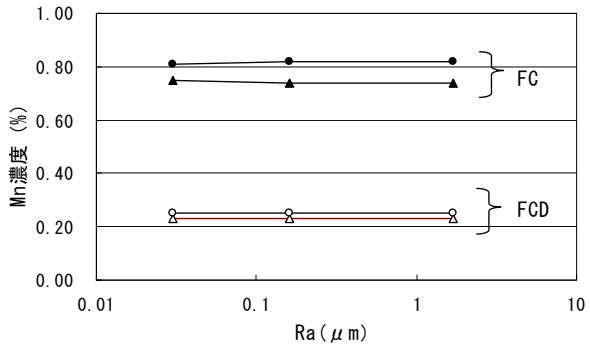

図 3　面粗さの Mn 濃度への影響

4.　測定値の真度

JIS によれば，認証標準物質を分析試料と並行分析し，得られた認証標準物質の分析結果と認証値との差の絶対値が，その分析方法の対標準物質許容差以下であれば，同時に分析して得られた分析値の真度は満足できるとされており，対標準物質許容差は，各分析方法で規定されている[1) 2)]。

ステンレス鋼について並行分析をした例を示す。認証物質として 651-11（(社)日本鉄鋼協会製機器分析用鉄鋼標準試料）を用いた場合の対標準物質許容差と，並行分析で得られた測定値との差の絶対値を表 3 に示す。各元素の値は対標準物質許容差以下であり，分析値の真度を満足している。

したがって，装置性能基準，精度および真度の各項目で要求水準を満たしており，分析の信頼性は確保できている。

5.　測定値に対する測定面の粗さの影響

蛍光 X 線分析は分析深さが数 10μm 程度までの表面分析であるため，測定面の状態は誤差要因の一つとなる[5)]。

そこで，鋳鉄の Si と Mn について，測定面の粗さが測定値に及ぼす影響を調べた。ねずみ鋳鉄（FC）とダクタイル鋳鉄（FCD）の各 2 試料について，測定面をアルミナスラリー（粒径 1μm），研磨紙（研磨剤#180SiC），ベルト研磨（コランダム#120）で研磨した。各研磨方法による面粗さ Ra の平均値は，それぞれ 0.03，0.16，1.7μm であった。

測定結果を図 2，3 に示す。Mn では，粗さの影響はほとんど見られなかったが，Si では粗さが大きいと測定値が低下した。

したがって，試験においては研磨方法を定めておき，粗さの変動を抑制することが，精確さを満足するために必要である。

なお，当センターでは上記のベルト研磨を指定の方法としている。

6. 結　　言

（1）蛍光 X 線定量分析の 精度と真度の調査結果から，測定の精確さは要求水準を満たしている。

（2）測定面の粗さは測定値に影響するため，研磨方法を指定し，粗さの変動を抑制する必要がある。

参考文献

1）JIS G1201　鉄及び鋼－蛍光 X 線分析方法

2）JIS G1256　鉄及び鋼－分析方法通則

3）藤森利美，“分析技術者のための統計的方法”，丸善，1986，p12.

4） 同上，p36-37.

5） 中井泉（編集），“蛍光 X 線分析の実際”，朝倉書店，2005，p63.