

論文 ハンディ型蛍光 X 線分析装置を使用した塩害調査に関する検討

向 俊成^{*1}・荒川 遥^{*2}・渡邊 有寿^{*3}・渡邊 賢三^{*4}

要旨： 蛍光 X 線分析は試料の表面の元素濃度を非破壊で分析できる手法である。昨今の半導体技術の発展により、持ち運び可能な寸法・重量で高精度の分析が可能な蛍光 X 線分析装置が開発されている。本検討では蛍光 X 線分析装置をコンクリートの塩害調査の分野に展開し、コンクリートに含まれる塩化物イオン濃度の分析を現地で迅速に行う方法について検討を行った。その結果、コンクリート構造物の表面を非破壊で分析することにより塩害を受けたか否かをスクリーニングする目的や、採取した粉末試料でより正確に塩化物イオン濃度を確認する品質管理の目的での活用が有用であることが確認された。

キーワード： 塩害補修, 品質管理, 塩化物イオン濃度, 蛍光 X 線分析, ハンディ型分析装置, 検量線

1. はじめに

塩害環境下にあるコンクリート構造物の点検・補修を行う際には、一般にコンクリート中の塩化物イオン濃度の調査が行われる。この調査では削孔によるコア試料もしくはドリルによる粉末試料を採取し、JIS A 1154 に則った分析が行われる。分析には試料の粉碎や塩化物イオンの抽出など多くの工程を含むため、1 週間から 1 ヶ月程度の長い期間と多大なコストが必要となるだけでなく、所要の設備が整った試験機関での測定に限られてしまう。

一方、試料の元素分析を行う手法のひとつに蛍光 X 線分析がある。蛍光 X 線分析は、小型の装置であっても高精度の分析が可能である。小型の蛍光 X 線分析装置には、X 線管と検出器を一体化した重量 10~20kg 程度のポータブル型、X 線管と検出器に加え制御 PC や電源（バッテリー）も一体化し 2kg 程度としたハンディ型など様々な装置が開発されている。これらの装置は、既に土壌の調査や金属廃材の分別、工業製品に含まれる有害物質のスクリーニング等に導入が進められている^{1) 2)}。

蛍光 X 線分析装置によるコンクリート構造物の塩害調査に関する既往の検討において、金田らはコンクリートの塩害調査に向けた専用のポータブル型分析装置を開発し、数 kg/m³ から 0.1kg/m³ までの濃度範囲で定量分析が可能であったと報告している³⁾。渡辺らは同様のポータブル型分析装置を使用して、多数のコンクリート試料および実構造物から採取した試料に対し測定を行い、試料を 150μm 以下まで粉碎することで、5kg/m³ を超える濃度域では ±1kg/m³ 程度、5kg/m³ 以下の濃度域では ±0.5kg/m³ 程度の精度で塩化物イオン濃度を測定可能であると報告している⁴⁾。これらの文献で用いられたポータブル型分析装置は装置全体での重量が 15kg 程度であるが、金田はより軽量のハンディ型分析装置でコアの側面

を計測しても簡易判定として十分な精度であることを報告している⁵⁾。

これまでのポータブル型装置は、測定精度は高いものの、約 15kg と重量があり持ち運びには適さず、ハンディ型は装置内を低真空やヘリウムガスで充填しなければならないという難点があった。しかしながら、昨今の半導体の進歩によって検出器の高感度化が進み、空気雰囲気、大気圧下でも高精度の測定が可能なハンディ型分析装置が登場した。新しい装置を活用することにより、現場で迅速に塩化物イオン濃度の測定を行える可能性がある。本報では、ハンディ型分析装置の中でも導入・使用が比較的容易であり、低真空やヘリウムガスが不要な、土壌の調査などに使用されている装置（以下、改良ハンディ型装置）を、コンクリート構造物の塩害調査に対し適用することを検討した。

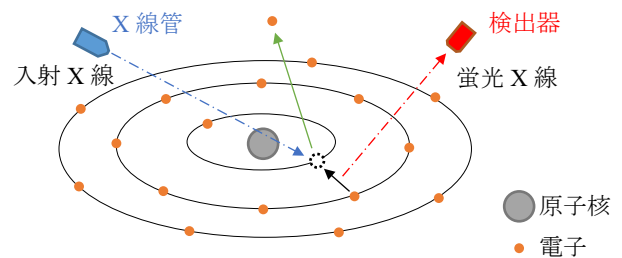


図-1 蛍光 X 線分析の原理



写真-1 検討に使用した改良ハンディ型装置

*1 鹿島建設(株) 技術研究所 土木材料グループ 修士(工学) (正会員)

*2 鹿島建設(株) 技術研究所 土木材料グループ 修士(工学) (正会員)

*3 鹿島建設(株) 技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 修士(工学) (正会員)

*4 鹿島建設(株) 技術研究所 土木材料グループ グループ長 博士(工学) (正会員)

表－1 測定条件

装置名	Delta Professional (オリンパス社製)
管球	Ag 管
管電圧・電流	15kV 75μA
フィルター	アルミニウム薄膜
検出器	シリコンドリフトディテクタ
測定時間	60 秒/回

2. 蛍光 X 線分析の原理と塩害調査への適用

2.1 蛍光 X 線分析の特徴

蛍光 X 線分析装置は主に入射 X 線を発生させる X 線管と試料から発生した蛍光 X 線を検出する検出器、得られた信号を処理する PC 部分から構成される。蛍光 X 線分析では発生する蛍光 X 線の波長が元素ごとに異なることを利用し、試料に含まれる元素の種類や濃度を測定することができる（図－1）。測定の目的や手法は特性 X 線を分析する EPMA と類似しているが、EPMA は電子線を使用するため測定は真空中で行う必要がある。これに対して蛍光 X 線分析は X 線を使用するため、大気中でも測定できることが特徴である。

検討に使用した改良ハンディ型装置（写真－1）は、土質系試料に向けた塩素の測定機能を有している。この装置は、得られた測定値に対してコンプトン散乱線を利用した補正を行い、内部に記憶した検量線を使用して定量値を出力することができる。本検討では土質系試料と構成元素が大きく異なるセメント系試料を測定するため、検討に先立ち測定精度について確認が必要と考えられた。

2.2 ハンディ型蛍光 X 線分析の塩害調査への活用方法

ハンディ型蛍光 X 線分析により塩害調査が可能であれば、非破壊で迅速に測定可能という特徴を生かした活用方法が多数考えられる。本論文では、その中でも下記の 2 点について検討を行うこととした。1 点目は改良ハンディ型装置により構造物表面の塩化物イオン濃度を測定することで、調査・補修が必要な範囲を抽出するスクリーニング手法としての使用方法である。この活用方法に必要な測定精度として、塩分の有無が分かる程度であるという実用上の精度をかんがみ、 $\pm 2.0\text{kg/m}^3$ 程度を目標誤差に設定した。2 点目の活用方法は劣化部分を除去した後ののはつり取り面から試料を採取し、塩化物イオンを多量に含むコンクリートが除去できたことを確認する品質管理手法としての使用方法である。こちらの活用方法における測定精度は、鉄筋の発錆限界塩化物イオン濃度付近である 3.0kg/m^3 未満の濃度域では $\pm 0.5\text{kg/m}^3$ 程度、それ以上の濃度域では $\pm 1.0\text{kg/m}^3$ 程度を目標誤差に設定した。

表－2 使用材料（ペースト試料）

項目	記号	摘要
水	W	水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント
増粘剤	Vis	セルロース系増粘剤
塩化ナトリウム	NaCl	特級試薬

表－3 配合（ペースト試料）

W/C (%)	単位量 (g/L)			
	W	C	Vis	NaCl※
39.5	554	1401	0.7	- / 8.6 / 17.1 / 34.2

※コンクリート換算で $0/1.5/3.0/6.0\text{ kg/m}^3$

（ペーストに対し、 $0/2657/5315/10641\text{ ppm}$ ）

3. ハンディ型装置の基礎的性能に関する検討

3.1 目的

本検討では、コンクリートの塩化物イオン濃度の測定に改良ハンディ型装置を適用するための基礎的性能を評価することとした。ここでは、骨材などの影響を排除するために、セメントペーストに塩化ナトリウムを添加した試料を用いた。

3.2 実験方法

使用材料を表－2 に、試験に使用したセメントペーストの配合を表－3 に示す。ペースト試料は、橋梁に使用されるコンクリート（W/C39.5%, 単位水量 160kg/m^3 , 呼び強度 40N/mm^2 , スランプ 16cm）のペースト部分を対象として、塩化ナトリウムの特級試薬を添加することで作製した。塩化ナトリウムの添加量は、コンクリート中の塩化物イオン濃度が 1.5, 3.0, 6.0 kg/m^3 となるように決定した（セメントペーストに対し塩化物イオン濃度として、0, 2657, 5315, 10641ppm とした）。なお、ペーストの材料分離やブリーディングにより塩化物イオン濃度が不均一となることが懸念されたため、増粘剤を添加した。

ペーストはホバート型ミキサを用いて練り混ぜ、2cm 程度の厚さの型枠に打ち込んで硬化させた。硬化後、型枠から取り外し、ペースト試料の底面部分に改良ハンディ型装置を直接押し当て、塩素濃度を各試験体 3 回測定した。測定条件は既往の文献³⁾を参考に表－1 のように定めた。

3.3 実験結果

改良ハンディ型装置による測定結果を図－2 に示す。塩化ナトリウム添加量の増加に伴い、塩素の蛍光 X 線のピーク（2.62keV）が増大していることを確認した。機器から出力された塩素濃度とペーストの練混ぜ時に添加した塩化物イオン濃度の関係を図－3 に示す。練混ぜ時に添加した塩化物イオン濃度と測定された塩素濃度は直線関係を示した。また、測定値のばらつきも小さい結果と

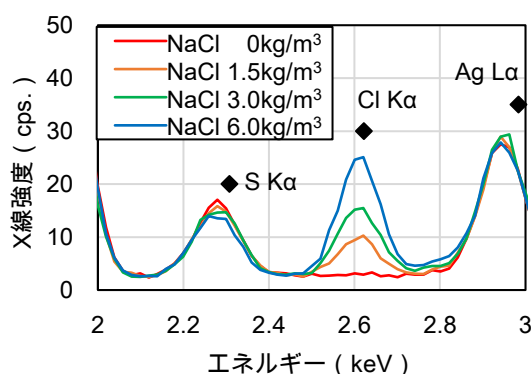


図-2 蛍光 X 線の測定結果 (AgL α 線は装置由来)

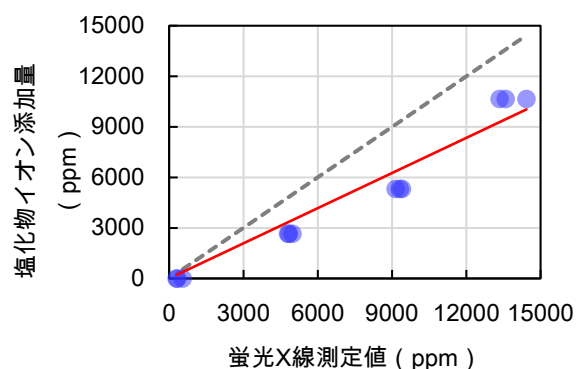


図-3 ペースト試料の測定結果

表-4 使用材料 (コンクリート)

項目	記号	摘要
水	W	水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度 3.15g/cm ³
細骨材	S1	砕砂 密度 2.63 g/cm ³ 粗粒率 2.73
	S2	陸砂 密度 2.61 g/cm ³ 粗粒率 1.70
粗骨材	G1	砕石 密度 2.65 g/cm ³ 実積率 61.8%
	G2	砕石 密度 2.65 g/cm ³ 実積率 61.4%

表-5 配合 (コンクリート)

W/C (%)	単位量 (kg/m ³)					
	W	C	S1	S2	G1	G2
53.0	175	330	563	357	429	429

なった。

一方、ペーストの練混ぜ時に添加した塩化物イオン濃度 (破線) と、蛍光 X 線分析の測定値 (直線) の間には乖離が生じた。これは、発生した蛍光 X 線の一部が周囲の元素に吸収されたことが原因と考えられる。土質系試料に多く含まれるケイ素は測定対象の塩素より軽い元素であるため、塩素の蛍光 X 線をよく吸収する。一方で、セメント系試料に多く含まれるカルシウムは、より重い元素であるため塩素の蛍光 X 線を吸収しにくい。本装置では土質系試料に多く含まれるケイ素の吸収を考慮して塩素の定量を行っているため、吸収される X 線を過剰に見積もる恐れがある。そのため、コンクリートでは、実際よりも多くの塩素の含有量が出力されたと考えられる。しかし、土質系試料やセメント系試料は、試料によるケイ素やカルシウムの含有量の変動はそれほど大きくないと考えられる。したがって、測定された塩素濃度と添加した塩化物イオン濃度にある直線関係に対して、土質系試料とセメント系試料の組成の違いを考慮した適切な補正を行うことによって、改良ハンディ型装置はコンクリートの塩害調査に適用可能であることが示唆された。

4. コンクリート表面での実適用に向けた検討

4.1 目的

本検討では、コンクリート構造物の表面の塩化物イオン濃度を測定して、塩害を受けたか否かスクリーニング

する目的での利用について実験的検討を行った。ここでは、2.2 節で設定した目標誤差 $\pm 2.0\text{kg/m}^3$ 程度を満足できるか確認するため、塩水浸漬により塩化物イオンを浸透させたコンクリート試験体を作製し、コンクリート表面の塩素濃度を蛍光 X 線分析によって測定した。

4.2 実験方法

使用材料を表-4 に、コンクリートの配合を表-5 に示す。本検討ではより多くの塩化物イオンを浸透させるため、水セメント比を 53% と基礎的性能に関する検討よりも高くしたコンクリートで検討を行った。コンクリートを強制二軸ミキサにより練混ぜ、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱型枠に打ち込んで硬化させた。硬化後に脱型した試験体は材齢 21 日まで水中養生を行い、円形の一面のみ残してエポキシ樹脂で被覆し、材齢 28 日から 10% 塩化ナトリウム水溶液に 12 ヶ月間浸漬した。

浸漬後の試験体は乾式カッターにより 10mm 間隔に切断し、写真-2 に示すようなコンクリートのスライス試料を得た。深さ 0~10mm の区間のスライスは内部側、他のスライスは表層側の切断面に改良ハンディ型装置を直接押し当て、塩素濃度を測定した。測定はモルタル部分を対象に、各試料 3 回、表-1 に示す条件で測定位置を変えて実施した。測定を行った試料は JIS A 1154 に従って、粉碎し硝酸に溶解させたのち、電位差滴定法により塩化物イオン濃度を測定した。

4.3 実験結果

JIS 法により測定した塩化物イオン濃度は厚さ 10mm の試料の平均値であることから、スライス試料を蛍光 X 線で測定した結果に対して、深さ方向の補正を行う必要がある。そのため JIS 法の測定結果に対し、フィックの法則を用いたフィッティングを行うことで、表面塩化物



写真-2 スライス試料の測定状況

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - S_i)^2}{n-1}} \quad (1)$$

σ_d : 検量線の不偏分散(kg/m³)

S_i : JIS 法で測定された塩化物イオン濃度(kg/m³)

X_i : 蛍光 X 線分析により推定された塩化物イオン濃度(kg/m³)

n : 試料の数

イオン濃度と拡散係数を求め、蛍光 X 線分析装置による測定を行った位置の塩化物イオン濃度を推定した。なお、推定における境界条件として、ごく表面部分の塩化物イオン濃度は一定、深さ無限大での塩化物イオン濃度は 0 とした。塩化物イオン濃度の算出結果とコンクリートのスライス試料を対象とした蛍光 X 線分析による塩素濃度の関係を図-4 に示す。図-4 には 132 回の測定結果について、1 回ごとの測定結果を示している。また、図中に示した検量線は JIS 法による測定値を基準とし、蛍光 X 線分析による測定値に対し最小二乗法を用いた回帰分析を行うことにより求めた。JIS 法による塩化物イオン濃度の測定結果は 15 kg/m³ 程度の高い濃度から 0.1 kg/m³ 以下の低い濃度まで分布しており、実構造物のスクリーニングの際に想定される幅広い塩化物イオン濃度の試料を作製できたものと考えられる。

1 回の測定による評価では、3 章に示した測定結果と比較して測定値のばらつきが大きく、検量線から大きく外れる点も計測された。この原因は、3 章ではペースト試料を測定したのに対し、本検討では骨材を含むコンクリート試料を測定したためであると考えられる。本検討に使用した機器は直径 9mm 程度のせまい範囲に X 線を照射して測定を行うため、細骨材の分布の不均一さにより、測定範囲内に含まれる細骨材量の変動したことや、モルタル部分を選んで測定を実施したものの、測定範囲の一部に粗骨材が入り込んだことが原因と考えられる。これらのばらつきの影響を軽減するため、同じスライス試料に対し位置を変えて行った 3 回の測定値について、平均を取った結果を図-5 に示す。1 回のみの測定の場

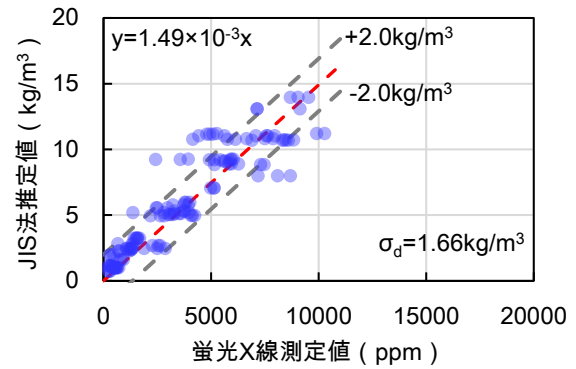


図-4 スライス試料の測定結果 (全 132 回)

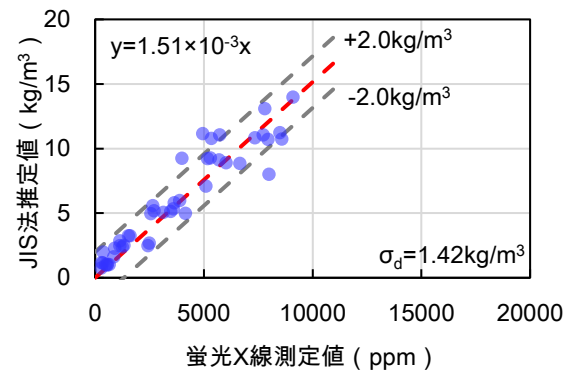


図-5 スライス試料の測定結果 (3 測定の平均)

合に比べて、検量線から大きく外れる測定値が少なくなった。

測定値のばらつきを評価するため、既往の文献⁶⁾にならって検量線の精度を表す指標として式(1)のように検量線の不偏分散を定めた。この式では、蛍光 X 線分析の結果から推定した塩化物イオン濃度と JIS 法による塩化物イオン濃度の推定値の偏差について標準偏差を計算しているため、この値が小さいほど検量線が良好で定量値の信頼性が高いと判断できる。それぞれの測定値について検量線の不偏分散を計算すると、平均を取る前の検量線の不偏分散は、1.66kg/m³であったのに対し、3 回の測定値の平均を取った場合の検量線の不偏分散は 1.42kg/m³となり、複数回の測定値について平均をとることにより、ばらつきの影響が低減され、定量の精度が向上することが確認された。

以上のことから、コンクリート表面に蛍光 X 線分析を行うことで、1.42kg/m³程度の誤差で塩化物イオン濃度が推定可能であることが分かった。また、測定結果は骨材の影響と考えられるばらつきが生じるが、塩化物イオン濃度が高い部位を抽出するスクリーニング手法としては使用可能な程度であると考えられる。しかしながら、品質管理手法としては精度が十分でなく、さらなる精度向上に関する検討を行った。



写真-3 粒状試料の測定状況
(左：粒状試料，右：専用ボックス)

5. 品質管理手法としての利用に向けた検討

5.1 目的

はつり取った後の面から採取した試料に対し蛍光X線分析し劣化部位が除去できたことを確認する品質管理を目的とした利用について検討を行った。この方法では、 3.0kg/m^3 未満の濃度域では $\pm 0.5\text{kg/m}^3$ 程度、それ以上の濃度域では $\pm 1.0\text{kg/m}^3$ 程度と、1 点目の使い方であるスクリーニングに比べ高い測定精度が必要であると考えた。そこで既往の成果⁴⁾を参考にし、打撃やウォータージェットで採取したコンクリートを模擬した粒状試料と、これをさらに粉砕した粉末試料とすることで測定精度の向上について検討した。

5.2 実験方法

4 章と同様の手順でコンクリート試験体を作製し、10%塩化ナトリウム水溶液に6ヶ月間浸漬した。浸漬後の試験体を、10mm 間隔で切断した後、それぞれの深さの試料ごとに鉄乳鉢を使用して粗粉砕を行い、写真-3に示すような約5mm 程度の粒状試料とした。作製した粒状試料をポリプロピレン製の袋に入れ、蛍光X線分析装置により塩素濃度を測定した。さらに一部の粒状試料は既往の検討⁴⁾にならって、目開き150 μm のふるいを全通するまで粉砕し、同様に袋に入れて測定を行った。測定時の状況を写真-3に示す。粒状試料、粉末試料を対象とした測定では、蛍光X線による測定は、作業者のX線被ばくリスクを低減するため、遮蔽機能を有する専用ボックスを使用し、試料下部から改良ハンディ型装置を用いて行った。測定条件は表-1に示すとおりとし、各試料で3回、測定ごとに試料を攪拌して行った。測定を行った試料はJIS A 1154に従って、電位差滴定法により塩化物イオン濃度を測定した。

5.3 測定結果

粒状試料に対し129回の測定を実施した。1回ごとの蛍光X線による測定結果とJIS法による測定結果の関係を図-6示す。各試料1回の測定ではスライス試料の場合と同様に、測定値のばらつきが大きくなった。同一試料をかき混ぜて3回測定を行い、平均を取った場合の関係を図-7に示す。それぞれの検量線の不偏分散を算出すると、1点ごとの場合で 1.38kg/m^3 、3回の測定値の平均を取った場合で 1.21kg/m^3 となり、スライス試料で測

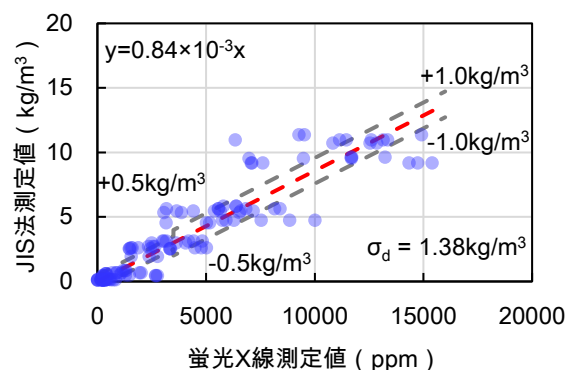


図-6 粒状試料の測定結果（全129回）

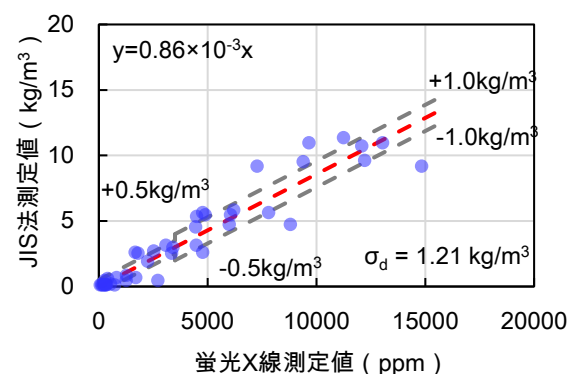


図-7 粒状試料の測定結果（3測定の平均）

定した場合に比べ検量線の不偏分散が改善された。これは、骨材のばらつきの影響が軽減されたためであると考えられる。さらに、複数回の測定の平均を取ることで検量線の不偏分散が小さくなり、定量結果のばらつきが少なくなった。

また、JIS法で測定した場合に同じ塩化物イオン濃度の試料でも、蛍光X線法ではスライス試料に比べて粒状試料では高い塩化物イオン濃度が測定された。この原因は、塩化物イオン濃度の高い空隙部分が粉砕によって優先的に破壊されることで、塩化物イオン濃度の高い微粒分が生成されたためと考えられる。さらに、図-8に概念図を示すように、この塩化物イオン濃度の高い微粒分が重力で下方に多く集まったことにより、X線が照射される測定面の塩化物イオン濃度が高くなったと考えられる。一方でJIS法では、硝酸で溶解させることで試料全体の塩化物イオン濃度を測定するため、粉砕の影響を受けなかったと考えられる。

この仮説を確認するため、一部の粒状試料についてさらに粉砕を行い目開き150 μm のふるいを全通させた粉末試料について測定を行った。粉末試料の測定結果を図-9に示す。検量線の傾きが大きくなり、スライス試料と同程度の塩素濃度が測定された。これは、粒子径が小さくなり蛍光X線分析の測定範囲内に粒子全体が含まれるようになったため、塩化物イオン濃度の高い微粒分が測定値に影響を与えなくなったことが原因であると考え

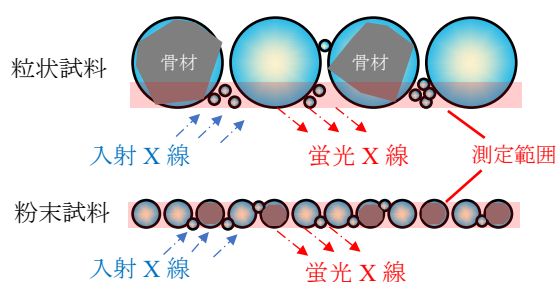


図-8 試料サイズが測定に与える影響

られる。なお、蛍光 X 線分析で測定される塩素濃度に粉砕が影響を与えなくなる粒径については、蛍光 X 線の深さ方向の測定範囲が影響を与えていると考えられるが、具体的な粒径についてさらなる検討が必要である。

図-9 に示した粉末試料の測定結果について、スライス試料や粒状試料と比較して測定回数が少ないが（12回）、回帰分析により作成した検量線を示す。粉末試料を使用した測定は、品質管理を目的とした利用方法において測定対象となる濃度域を考慮し、塩化物イオン濃度が 6kg/m^3 以下の試料により行った。粉末試料を測定した場合の検量線の不偏分散は 0.39kg/m^3 となった。 $150\mu\text{m}$ 以下に粉砕した試料の測定結果は検量線の不偏分散が小さく、ばらつきが小さく、検量線から大きく外れる測定値も少ない傾向がみられた。これは、試料全体を一定以下の粒径まで粉砕することにより、細骨材や粗骨材の分布の不均一による測定値のばらつきが低減されたことや、粉砕により生じた塩化物イオン濃度の高い微粒分の影響を低減できたことによるものと考えられる。

以上のことから、コンクリートのはつり取り面から試料を採取した場合、粒状試料のままでは精密な分析を行うことは困難であったが、粉砕等の適切な前処理を行うことで、高精度の塩化物イオン濃度の推定が可能であると考えられる。一方で、試料の粉砕は時間もおかきり人手も必要ことから、ドリルで削孔することで粉末試料を採取するなど、精度を高めつつより合理的な測定を行う試料採取、前処理の方法について検討が必要である。

6. まとめ

本検討では、比較的導入・使用が容易な土壌調査用のハンディ型蛍光 X 線分析装置をコンクリートの塩害調査に使用することを検討した。本実験により得られた知見は以下のとおりである。

(1)改良ハンディ型蛍光 X 線分析装置の基礎的な性能を検討した結果、新たに検量線を作成することにより、コンクリート中に含まれる塩化物イオン濃度を推定できる可能性が確認された。

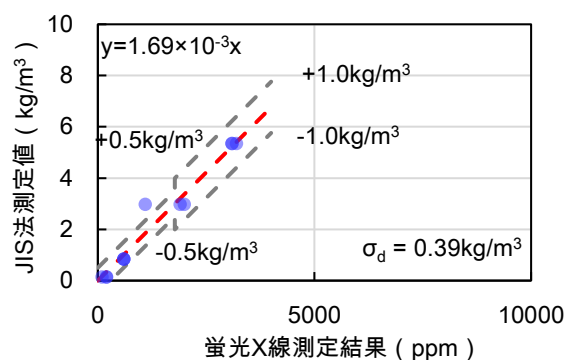


図-9 粉末試料の測定結果（全 12 回）

(2)コンクリート構造物の表面を対象としてスクリーニングを目的とした塩素濃度の測定を行った結果、骨材の分布によるばらつきが生じるものの、蛍光 X 線分析の結果と JIS 法による定量値に一定の相関がみられ、ハンディ型蛍光 X 線分析装置は適用可能と考えられた。

(3)品質管理を目的として測定精度のさらなる向上について検討を行った結果、 $150\mu\text{m}$ 以下の粒度に粉砕するなどの適切な前処理を行うことで、蛍光 X 線分析により高精度の塩化物イオン濃度の推定が可能であることが確認された。

以上のことから、改良ハンディ型蛍光 X 線分析装置を使用したコンクリートの塩害評価は、試料の採取や前処理方法を含めた測定手順を適切に定めることにより、実現可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 萩原健太, 小池裕也, 中村利廣: ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置を用いる土壌中重金属の現場分析, 分析化学, Vol.69, No.9, pp.487-495, 2020.9
- 2) 梶原 夏子, 貴田 晶子, 滝上 英孝: 可搬型蛍光 X 線分析計による各種製品部材中 RoHS 指令対象物質のスクリーニング調査, 環境科学, Vol.21, No.1, pp.13-20, 2011.9
- 3) 金田尚志, 魚本健人: 塩化物測定用ポータブル型蛍光 X 線分析装置の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1095-1100, 2007.7
- 4) 渡辺暁央, 平野誠志, 青山實伸: 蛍光 X 線法によるドリル採取試料の塩化物イオン分析, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1987-1992, 2009.7
- 5) 金田尚志: ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置によるコンクリートコア側面を用いた塩化物量の測定, 土木学会第 65 回年次学術講演会, V-190, 2020.9
- 6) 中井 泉 (編), 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会 (監修): 蛍光 X 線分析の実際第 2 版, 朝倉書店, 2016