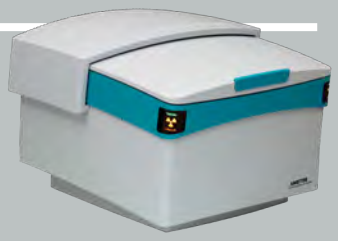
ホワイトペーパー
SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS

蛍光X線分析の原理:
エネルギー分散型蛍光X線分析の基礎

はじめに

蛍光X線分析の使用は、地質学にそのルーツを持ちます。X線を用いて分析した最初の試料は固体でした。その後、長年に渡り蛍光X線分析の用途は拡大し続け、今や、合金の分析をはじめ、様々な種類の粉体・液体、フィルタなどの分析を含むに至ります。

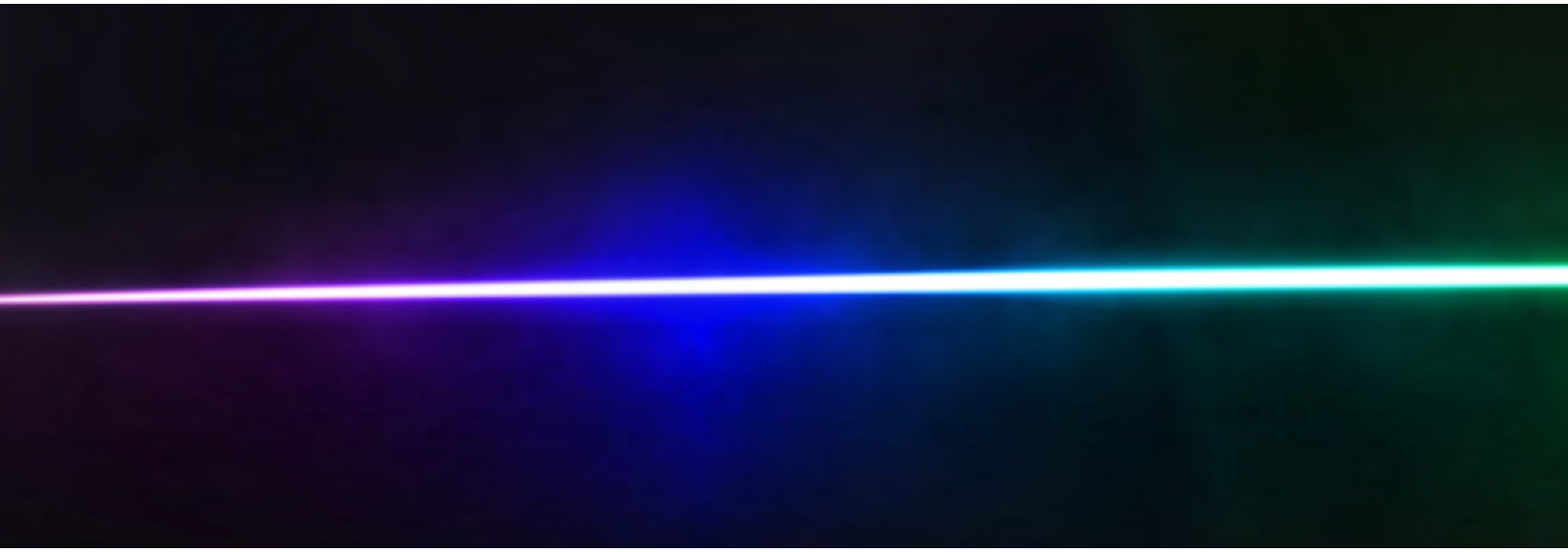






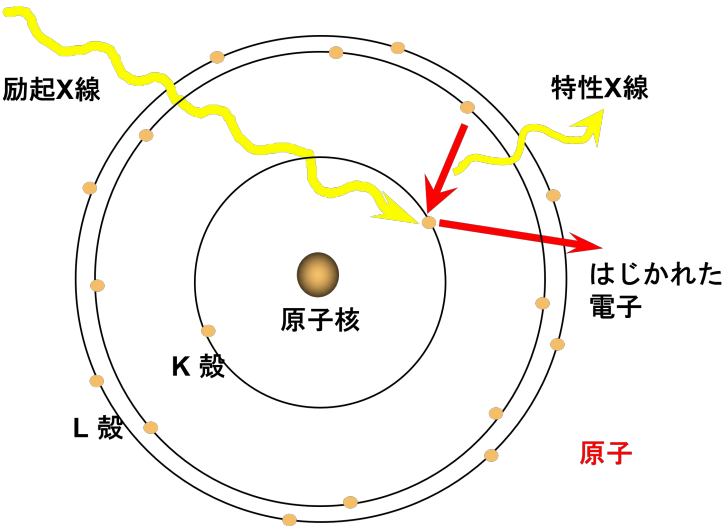






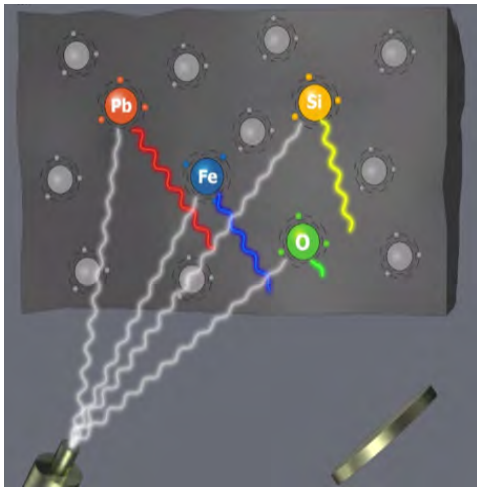
蛍光X線分析の原理

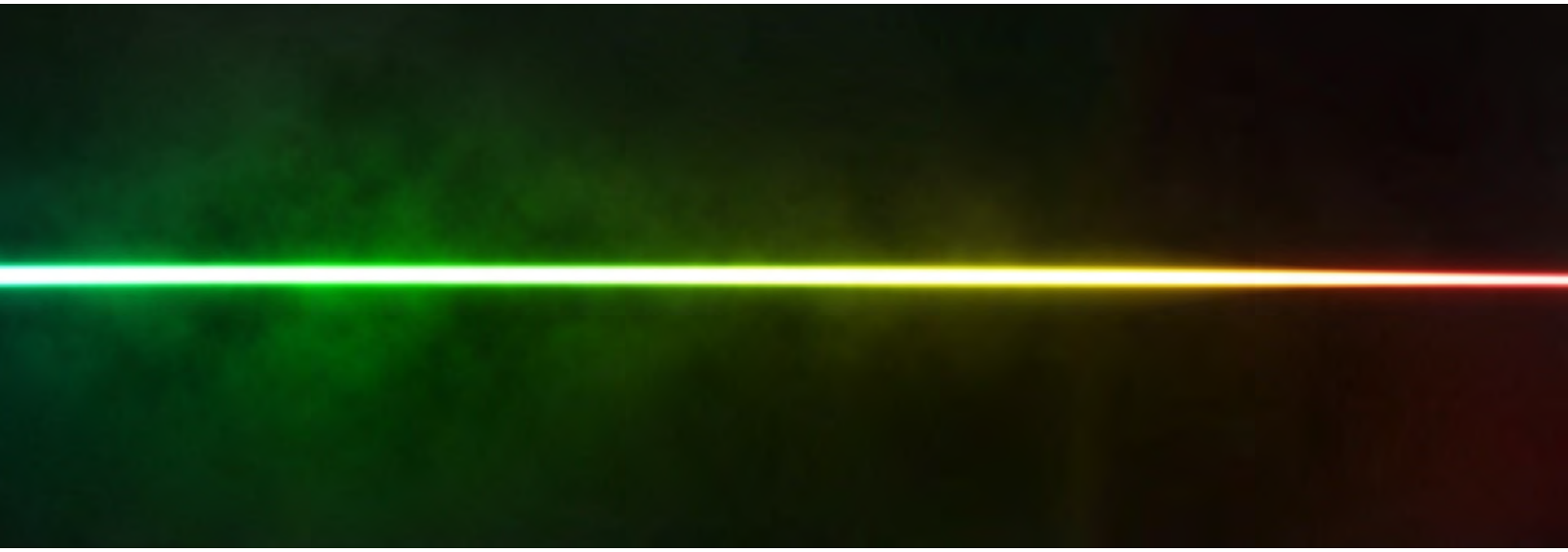
蛍光X線の発生は、試料中の原子の励起をベースとしています。下図の原子のボーアモデルに示されているとおり、励起には、発光分光分析とは異なり、価電子ではなく内殻電子との相互作用が関係しています。蛍光X線発生のプロセスは、通常X線管球を用いて発生させる励起（または一次）X線から始まります。



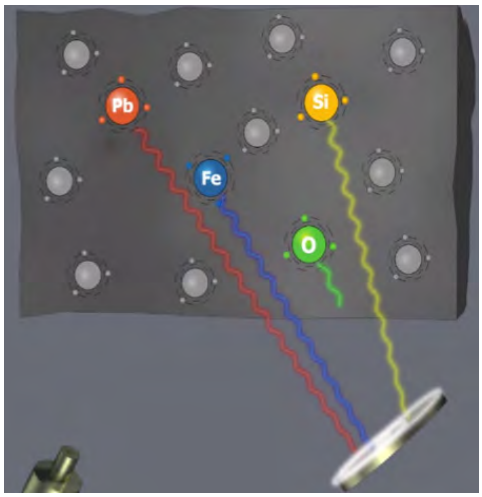
励起X線が原子の内殻電子を弾き飛ばし、空いた位置に外殻側の電子が落ち込みます。その際に、特性（または蛍光）X線が発生します。蛍光X線のエネルギーは元素に固有であるため、発生した蛍光X線のエネルギーを見ることで、どの元素が試料に存在するかを知ることができます。

多くの元素が試料中に存在する場合、異なるエネルギーを持った多種のX線が放出されます。下図がその様子を示した模式図です。エネルギー分散型の蛍光X線分析装置では、試料から発生した蛍光X線は半導体検出器によって収集されます。

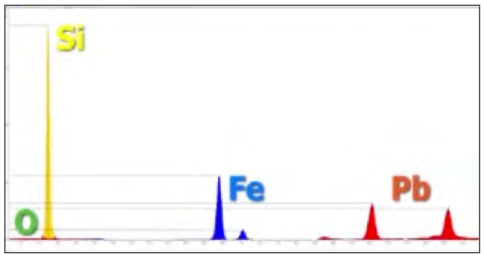




X線は検出器内で信号を作り出し、その信号は入射X線のエネルギーに依存したものとなります。それら信号はマルチ・チャンネル・アナライザ（MCA）に収集されます。



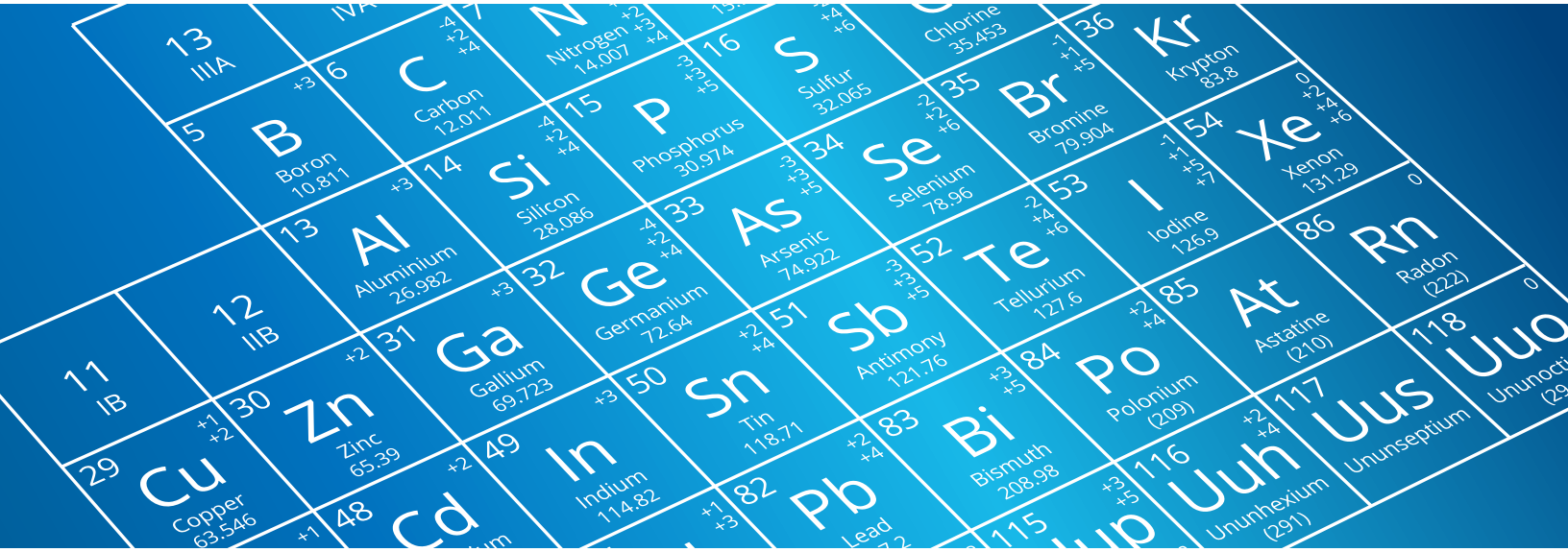
シグナルは下図のようなスペクトラムに変換されます。縦軸はピークの強度（単位は1秒あたりのカウント数）を、横軸はX線のエネルギーを表しています。



このスペクトラム中の各ピークのエネルギーを見ることで、試料中に存在する元素を同定することができます。

このプロセスは、それぞれのX線を一つずつ、しかし高速に処理します。現代の蛍光X線装置に搭載される検出器においては、1秒間に100万カウントを処理できるものも存在し、このことは、スペクトラムの準同時記録が可能であることを意味します。短い測定時間であっても、スペクトラムは、試料の組成を同定するために求められる十分な強度情報を提供します。
一方で、測定時間を長くとれば、より優れた統計値を得ることができ、繰り返し再現精度の向上およびピーク／バックグラウンド比の向上による検出下限のさらなる改善につながります。X線の強度はポアソン分布にしたがいます。下表は、分析の統計誤差についてのカウント数の影響を示しています。

カウント数 N	標準偏差 √N	相対標準偏差 %
100	10	10 %
10,000	100	1 %
1,000,000	1000	0.1 %



重要：低い検出下限を達成するためには、低バックグラウンドと高感度の組み合わせが必要となります！

試料中のある特定の元素の分析において、高い繰り返し精度が求められる場合、最低数百万カウントの信号量が必要です。元素の濃度が高い場合は比較的容易に達成可能ですが、濃度が低く、加えて使用している検出器の処理能力が低い（＝低い計数率のみ対応が可能）場合には、それがより困難になります。

より低い検出下限を達成しようとした場合、感度を高くすることに加え、バックグラウンドを低くすることが重要となります。以下が検出下限（LOD）を見積るための公式です。これを見るとそのことが明らかです。

$$LOD = 3 * C_0 \frac{\sqrt{B}}{N}$$

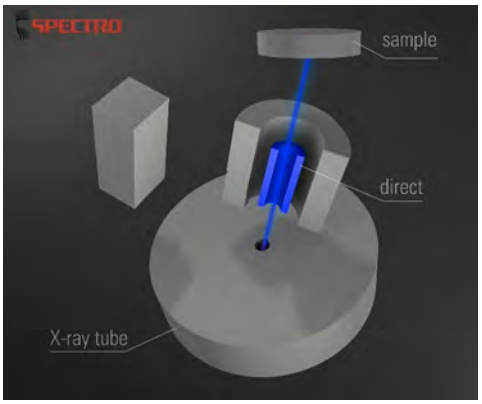
N: 標準試料の目的元素ピークにおける関心領域（ROI）のネット強度；ROIは半値幅の1.1倍を使用

B: 同じROIにおけるバックグラウンド強度

C_0: 標準試料の当該元素含有率

励起の最適化

多くの蛍光X線アプリケーションは、管球 — 試料—検出器、を用いたベーシックなセットアップで十分分析が可能です。

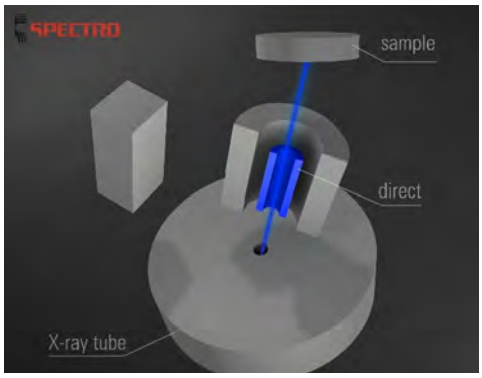


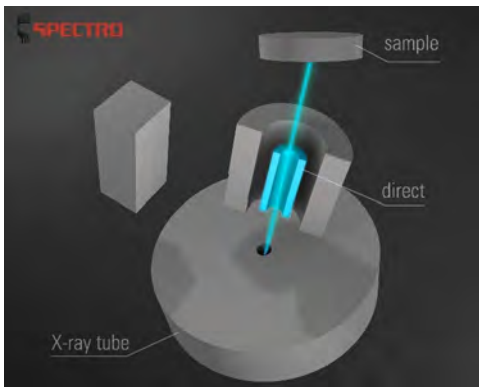
しかし、よりチャレンジングなアプリケーションでは、高感度および／または低検出下限が求められ、励起や検出システムの最適化が重要となります。

感度の高さは、X線管球を慎重に選択することで達成が可能です。重要な特性は、管球の構造（横窓型、端窓型、透過型、など）、管球の出力、アノード材です。

ある特定の元素グループに対し高感度を求める場合、アノード材の選択が特に重要となり

ます。以下のイラストは、異なる励起エネルギーについて違う色を用い、その効果について示したものです。



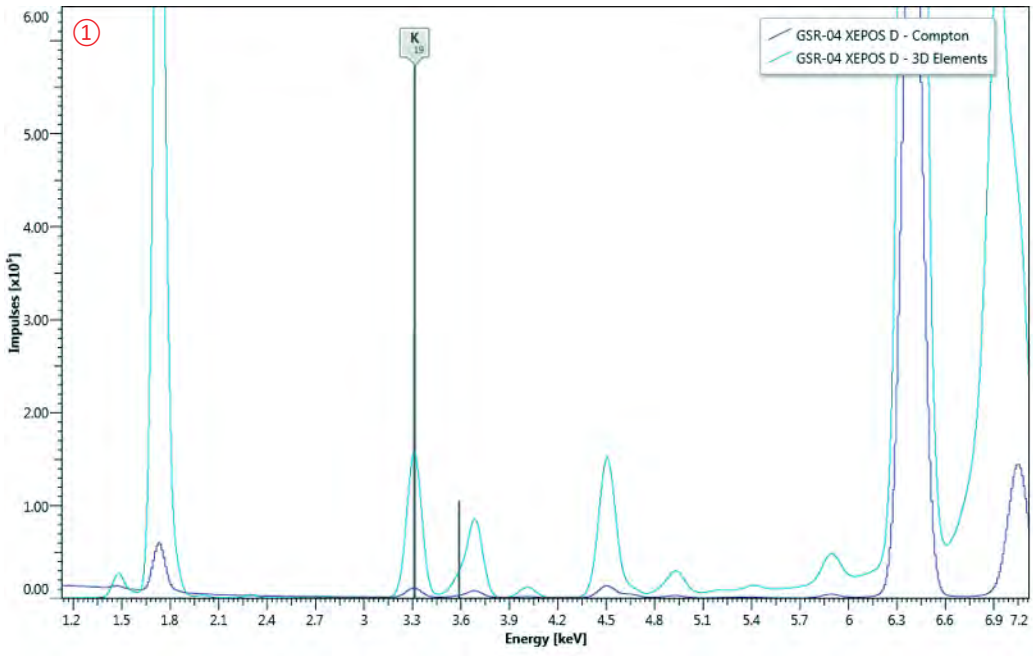


以下のスペクトラム①は、同一試料を、Pdアノード（青色表示）管球で励起した場合とCoアノード（水色表示）管球で励起した場合の比較です。
この試料のカリウム（K）の分析において、Co-励起の方がPd-励起と比較しより高い感度で分析できることがわかります。カリウムの吸収端エネルギーがCoのエネルギーに近いことがその理由です。

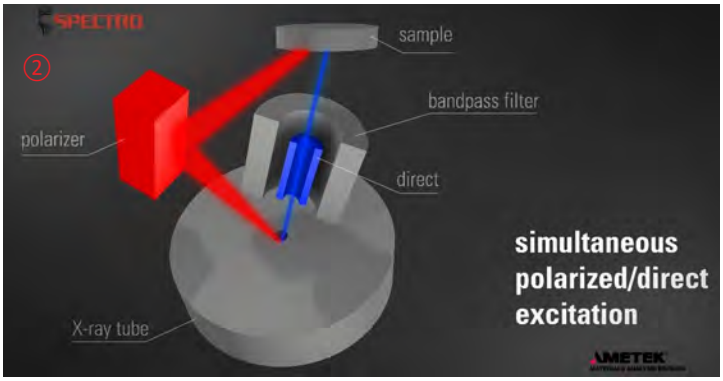
良い多元素分析装置には、多くの元素グループに対し高感度で分析できるよう、複数の異なる励起条件が設定できるようになっていることが多いです。

スペクトラムのバックグラウンドを下げるために、ある一つの効果を利用します：励起X線の一部は試料によって散乱し、それが検出器に到達した結果バックグラウンドとなります。一次X線の通路にフィルタを入れることにより、バックグラウンドを低減させることができます。しかし、これは、同時に感度の低下も招きます。そのため、フィルタの選択は注意して行わなければなりません。

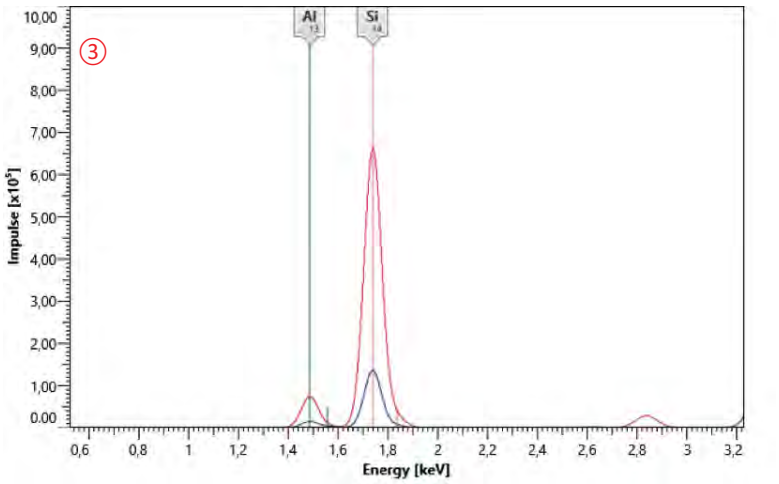
重要：一次X線にフィルタを使用する場合は、低バックグラウンドと高感度の間で良い妥協点を見つけるために、慎重に選択する必要があります！



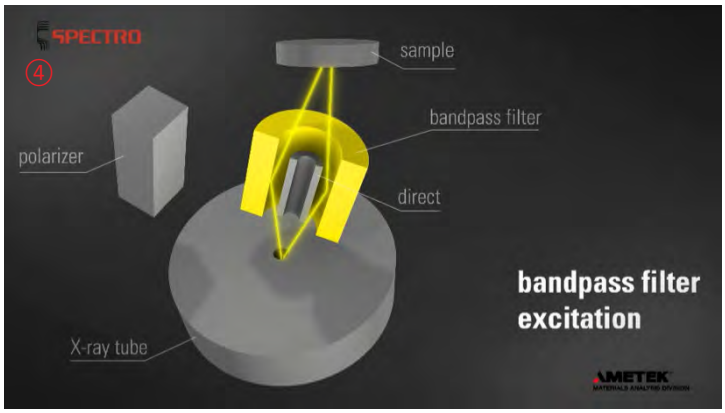
重要：分析したい元素の吸収端エネルギーにより近いエネルギーの励起X線を使用することで、より感度が高くなります！



偏光ターゲットやバンドパスフィルタなどを使用することで、この散乱バックグラウンドを低減させることができます。図② は、この目的のために、ダイレクト励起と偏光励起を組み合わせた光学系の例です。
スペクトラム③は、同一試料を、偏光のための二重湾曲結晶を使用し励起した場合（赤色表示）とダイレクト励起を使用した場合（青色表示）で比較したものです。

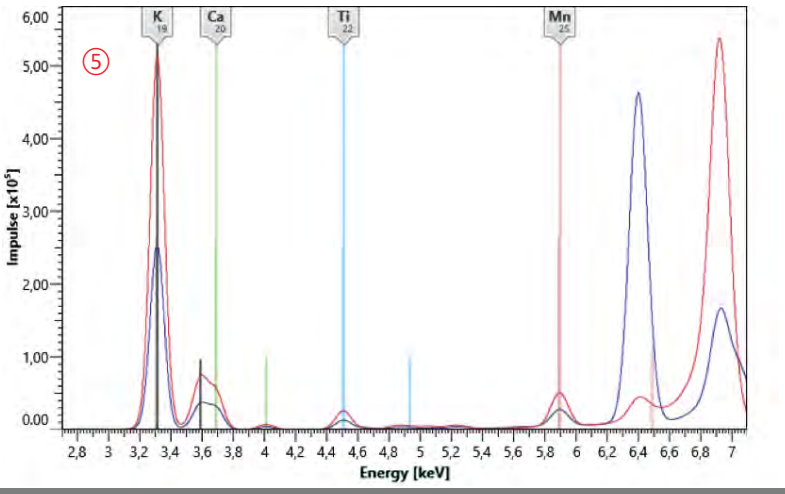


主要な利点は、偏光ターゲットがX線管球から来たX線を大きな立体角でとらえ、集光して試料に届けられることによりもたらされます。これにより、強度は増加し、励起X線は単色化および偏光します。



バンドパスフィルタも同様に、励起X線を単色化するために使用することができます。左にある図④は、本タイプの励起を表した模式図です。

これは、光学でいうところの干渉フィルタに相当し、特定のエネルギーを持つX線だけがバンドパスフィルタを通過するようになります。励起X線は単色化し、ダイレクト励起と比べ大きな立体角により強度が向上します。



スペクトラム⑤は、同一試料を、バンドパスフィルタを使用し励起した場合（赤色表示）とダイレクト励起を使用した場合（青色表示）で比較したものです。

高感度に加え、スペクトラム中の微量元素が存在する領域においてバックグラウンドが改善されています。右図⑥はそのことを示しています。

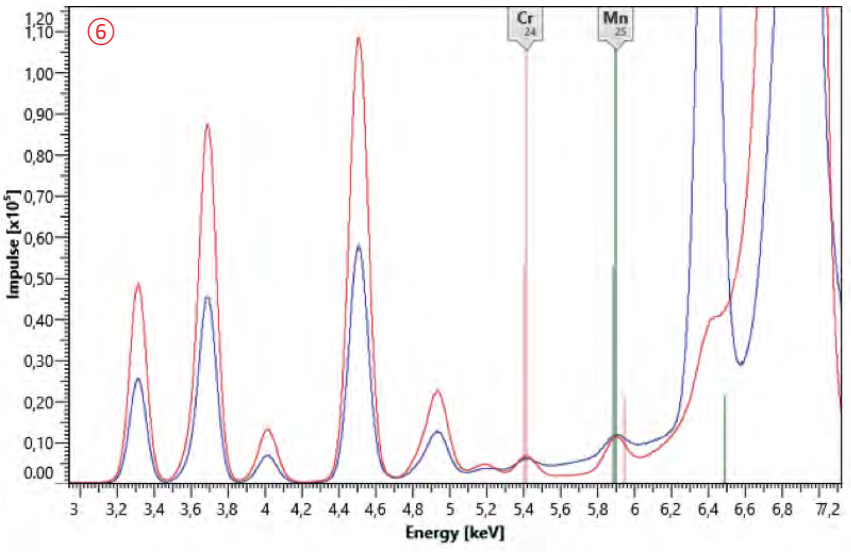
本スペクトラム比較により、微量レベルのCrやMnを同定するための低バックグラウンドと高感度を組み合わせた効果について知ることができました。

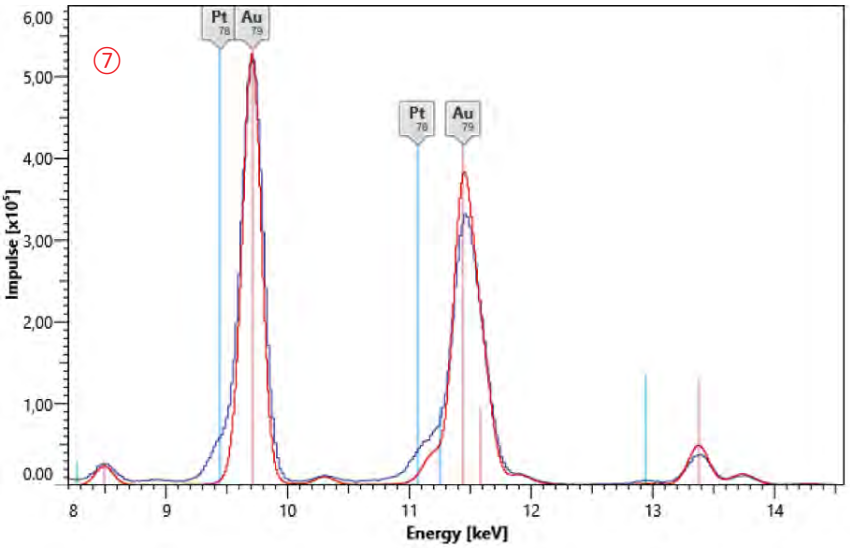
検出器

検出器の性能を測る上で重要な要素の一つにピーク分解能があります。分解能は、測定データを比較できるよう、特定のエネルギー位置を使用します。通常MnK α のエネルギーを使用しますが、これは、検出器のテストにFe-55線源を使用することが一般的であるためです（Fe-55はMnK α 放射線を発生させます）。

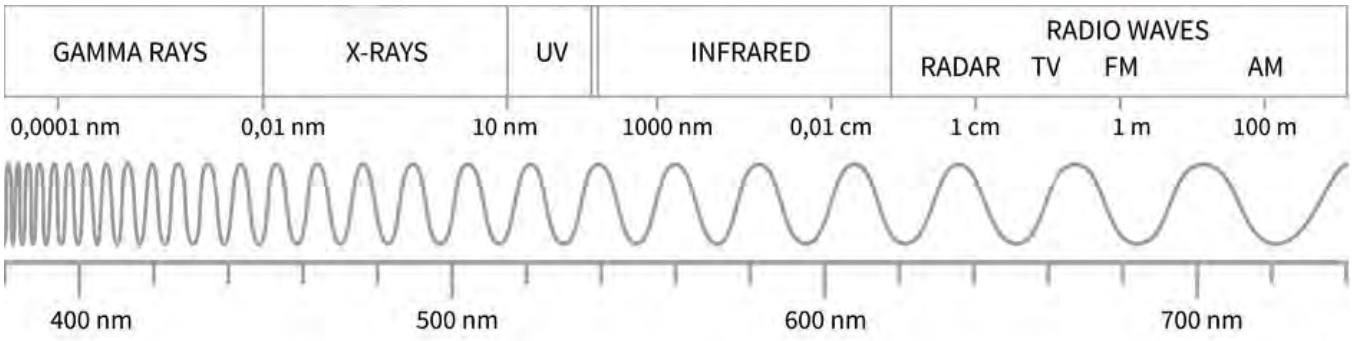
検出器の種類によって分解能は異なります。ED-XRFで使用されている典型的な検出器は、比例計数管、Si-PIN検出器、シリコン・ドリフト検出器（SDD）です。この中で、SDDが最も優れた分解能を持ちます。高分解能の利点は、例えば、主成分元素ピークの近傍にある微量元素を同定しなければならない場合などに現れます。スペクトラム ⑦がその一例です。主成分AuでPtが未含有の試料を、良い分解能（赤色表示）の検出器を用いて測定した場合と悪い分解能（青色表示）の検出器を用いて測定した場合で比較したものです。低分解能の方の検出器では、プラチナは微量に含有するものとして誤検出されてしまう恐れがあります。

多くのアプリケーションで高計数率が重要であるということはすでに議論したとおりです。前世代の検出器では、高分解能を取るか高計数率を取るかの選択を迫られ、妥協した分析にならざるを得ませんでした。しかし、現代のSDDベースの検出システムは、これを解決し、高分解能と高計数率を両立させています。





重要：検出器を選択する際、多くのケースで、優れたピーク分解能と高計数率が決め手となります！



試料調製

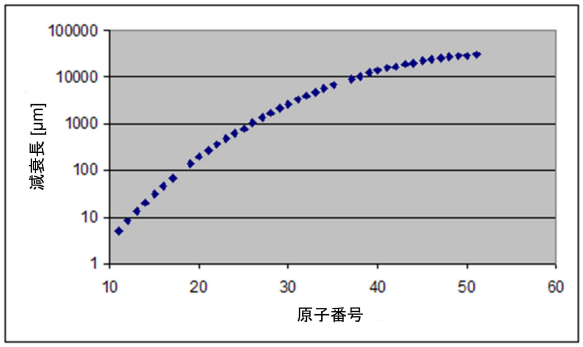
一般的に蛍光X線分析は非破壊分析の一つとして知られていますが、必ずしもそうとは言えず、分析の目的によっては試料調製が求められることがあります。選択する試料調製法は試料の種類に依存し、例えばそれが合金か、顆粒か、粉体か、液体か等によって全く異なります。

典型的な試料調製法：

- 試料調製なし
- 微小な粒、粉体、液体を、底面に高分子膜を張った蛍光X線専用カップに充填
- ガラスや合金試料表面の汚れ除去
- 試料表面の酸化膜やコーティング除去
- 金属・合金表面の切削または研磨
- 試料を微粉砕し、底面に高分子膜を張った蛍光X線専用カップに充填
- 試料を微粉砕しバインダと混合させ加圧成形
- バインダなしでの粉体の加圧成形（通常アルミカップまたはスチールリング内で成形）
- 主に酸化物を四ほう酸リチウムやメタほう酸リチウムなどのフラックスと混合させた後にガラスビードとして調製

試料調製が重要な理由は何でしょう？その理由の根底には、蛍光X線のエネルギーによって、収集される蛍光X線シグナルの深さが変化するといったことがあります。加えて、この効果の程度が、マトリックスによって異なるといったこともあります。一般的に、蛍光X線のエネルギーは小さいほど、マトリックスは重いほど、情報の得られる深さは小さくなります。

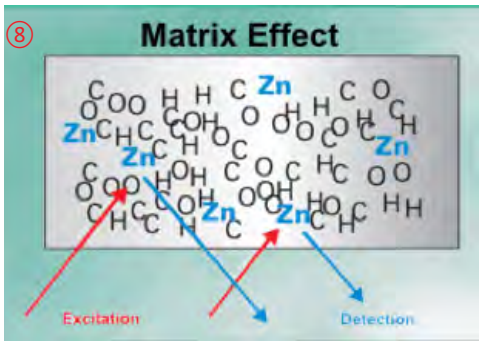
この効果を見積るために、“減衰長”と呼ばれる値を計算します。これは、蛍光X線のシグナルが1/eにまで減衰する厚さを意味します。下図は、試料と検出器間の角度が45°で配置されている場合の、純ポリマーマトリックス内での各元素蛍光X線の減衰長を示しています。



分析に求められることによって、試料調製法の選択は変わります。ポリマー中のP（リン）の精密定量は、それが顆粒状の場合、実行することができません。地質試料中の主成分元素の正確な分析を行いたい場合は、ガラスビード法による調製が一般的です。コンプライアンス試験のようなスクリーニング目的の場合は、ある程度の誤差は許容されます。そのため、試料調製なし、あるいは最小限の調製が選択されます。

定量分析

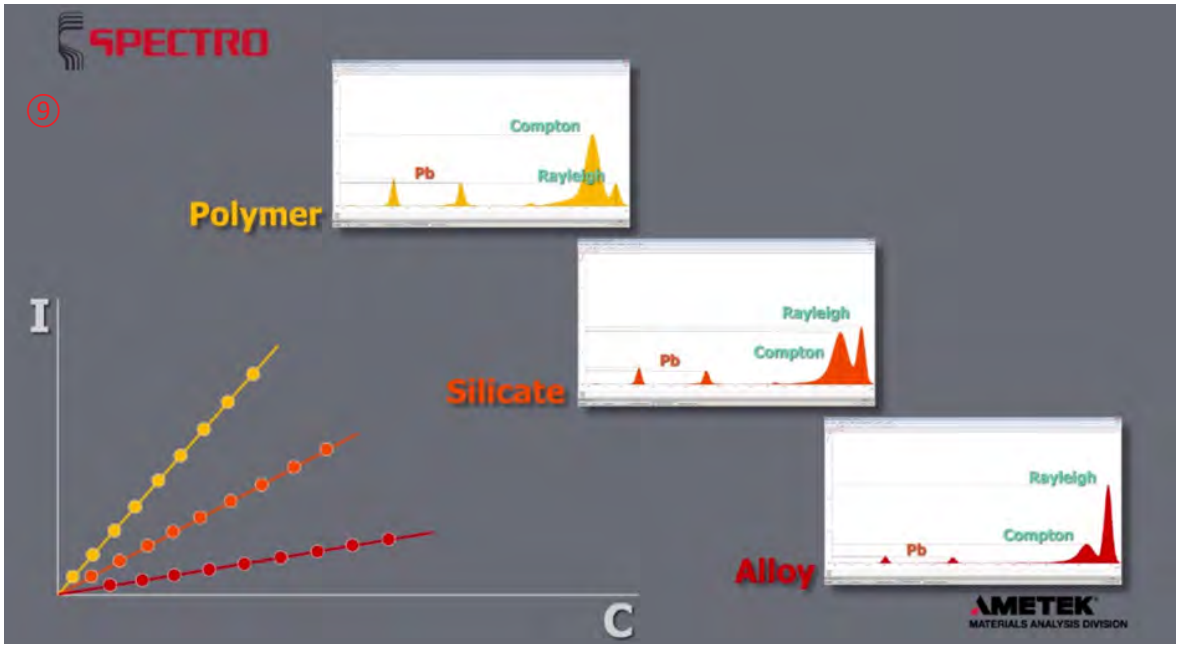
試料の複雑さによっては、マトリックス効果が元素量の同定を困難にします。マトリックス効果とは、例えば、一次X線は試料に入射し進んでいる間に吸収され、同様のことは蛍光X線にも起こり、試料から脱出するまでの間に吸収されます。この“吸収”はマトリックス効果の一つです。その様子を表した図が⑧です。加えて、二次励起などの他の効果も考慮する必要があります。



図⑨に示すとおり、試料のマトリックスによって得られる強度が変化するため、それに応じ検量線も変わります。

正確な分析結果を得るための最も簡単な方法は、マトリックスが同一かつ特性が十分に明らかになっている標準試料を用い検量線を作成することです。この場合、定量分析には一般的な検量線法またはアルファ補正法が使用されます。

一方で、蛍光X線分析は、試料のマトリックスについての事前情報なしで濃度を同定することができることでも知られています。実際、ファンダメンタル・パラメータ（FP）法と呼ばれるアプローチにより、これは可能です。それでも、試料のマトリックス情報―例えば、それが合金か、酸化物か、水溶液か、オイルか、が既知であることが、FP法を最も定量性良く動作させる上で重要となります。



測定する試料のマトリックス情報が完全に未知であった場合は、散乱線から得られる情報を利用し拡張させたFP法の使用が有効です。SPECTROではこの方法を「TurboQuant」という名前のものと、ソフトで使用できるようになっています。

装置

様々な仕様のエネルギー分散型蛍光X線分析装置が利用可能です。どの装置が最も適しているかについての唯一の正解はありません。以下の画像は、SPECTROのエネルギー分散型蛍光X線分析装置ラインナップです。



SPECTRO xSORT
エックスソート



SPECTRO MIDEX
マイデックス



SPECTROSCOUT
スカウト



SPECTRO XEPOS
ゼポス



SPECTROCUBE
キューブ

アプリケーション例

潤滑油中の添加剤

アプリケーション： 潤滑油中の添加元素の分析
試料調製： サンプルカップに充填
正確度： 相対誤差1～3%（典型的な値）
検出下限： ppm
定量分析： FP法、検量線法
試験法： ASTM D6481, ASTM D7751

使用済みオイル

アプリケーション： 摩耗金属の分析
試料調製： 使用済みオイルを均一化後、サンプルカップに充填
正確度： 相対誤差10～20%（典型的な値）
検出下限： ppm
定量分析： FP法、検量線法
試験法： EN15309

摩耗金属／冷却液

アプリケーション： オイル／エマルジョン中の添加元素および摩耗金属の分析
試料調製： サンプルカップに充填
正確度： 相対誤差10%（典型的な値）
検出下限： ppm
定量分析： 自動マトリックス補正を組み合わせたFP法（たとえばTurboQuant）
試験法： EN15309

燃料油

アプリケーション： 硫黄の分析
試料調製： サンプルカップに充填
正確度： 相対誤差1～3%（含有率に依る）
検出下限： < 1 ppm
定量分析： FP法、検量線法
試験法： ASTM D4294, EN ISO 20847, IP 496, ISO 8754, ASTM D7220, ISO 13032

バイオディーゼル

アプリケーション： 硫黄および極微量元素の確認
試料調製： サンプルカップに充填
正確度： 相対誤差1～3%（含有率に依る）
検出下限： < 1 ppm
定量分析： FP法

廃棄物

アプリケーション： NaからUまでの範囲の全元素スクリーニング
試料調製： 加圧成形、粉体・液体はサンプルカップに充填
正確度： 相対誤差10～20%（典型的な値）
検出下限： > 0.5 ppm
定量分析： 自動マトリックス補正を組み合わせたFP法（たとえばTurboQuant）
試験法： EN 15309

RoHS, WEEE,ELV, コンプライアンススクリーニング

アプリケーション： Cr, Cd, Pb, Hg, PBB, Brおよびその他元素の分析
試料調製： 直接、粉体、顆粒
検出下限： ppm
定量分析： 自動マトリックス補正を組み合わせたFP法（たとえばTurboQuant）、検量線法
試験法： IEC 62321 - 3 - 1, ASTM F2617

ポリマー

アプリケーション： 難燃剤、顔料、充填剤などの添加元素の分析
試料調製： 加圧成形、直接、粉体、顆粒
検出下限： ppm
定量分析： 自動マトリックス補正を組み合わせたFP法（たとえばTurboQuant）、検量線法

鉱物／地質学／セラミックス／耐火物

アプリケーション： 主成分元素の分析
試料調製： ガラスビード
正確度： 主成分元素で絶対誤差0.2%（典型的な値）
検出下限： > 100 ppm
定量分析： FP法または共存元素補正法
試験法： DIN 51001

アプリケーション： 極微量元素の分析
試料調製： 加圧成形
検出下限： > 0.2 ppm
定量分析： FP法または共存元素補正法

セメント

アプリケーション： 主成分元素の分析
試料調製： ガラスビードまたは加圧成形
正確度： 主成分元素で絶対誤差0.2%（典型的な値）
検出下限： > 100 ppm
定量分析： 検量線法または共存元素補正法
試験法： ASTM C114, ISO 680

金属／合金

アプリケーション： 金属／合金のスクリーニング
試料調製： 表面研磨
正確度： 元素と濃度レベルに大きく依存
検出下限： > 100 ppm
定量分析： FP法

金属粉末

アプリケーション： 金属／合金のスクリーニング
試料調製： サンプルカップに充填
正確度： 元素と濃度レベルに大きく依存
検出下限： > 100 ppm
定量分析： FP法

貴金属

アプリケーション： 合金元素の定量分析
試料調製： 表面研磨推奨
正確度： 主成分元素で絶対誤差0.1%（典型的な値）
検出下限： > 0.01 %
定量分析： FP法

鉱石／濃縮物／選鉱くず

アプリケーション： 主成分元素の分析
試料調製： ガラスビード
正確度： 相対誤差1～3%（典型的な値）
定量分析： 検量線法またはFP法

スラグ

アプリケーション： 主成分元素の分析
試料調製： ガラスビード、加圧成形、粉末をカップに充填
定量分析： 検量線法またはFP法
試験法： DIN 51001

鉄合金（フェロアロイ）

アプリケーション： 主成分元素の分析
試料調製： 加圧成形、ガラスビード
正確度： 相対誤差1～3%（典型的な値）
検出下限： > 100 ppm
定量分析： 検量線法

備考： フェロアロイは深刻な粒度効果を示すことがあります。そのため、標準試料も、試料と同じ粒度効果を示すものを準備する必要があります。市販の標準試料を用い正確な分析のために検量線を作成する場合は、ガラスビードとして試料調製することが唯一の適切な方法です。

医薬品

アプリケーション： 極微量元素の分析
試料調製： 加圧成形、粉末をカップに充填
検出下限： > 0.2 ppm
定量分析： 自動マトリックス補正を組み合わせたFP法（たとえば医薬品用TurboQuant）

食品

アプリケーション： 食品添加物および極微量元素の分析
試料調製： 加圧成形、粉末をカップに充填
正確度： 相対誤差1～5%（添加物で典型的な値）
検出下限： > 0.2 ppm
定量分析： FP法または検量線法

化粧品

アプリケーション： 添加剤および極微量元素の分析
試料調製： 加圧成形、粉末をカップに充填
正確度： 相対誤差1～5%（添加剤で典型的な値）
検出下限： > 0.2 ppm
定量分析： 自動マトリックス補正を組み合わせたFP法（たとえばTurboQuant）

お問合せ

装置の見積りを依頼

装置のデモを依頼

リソースライブラリ

www.spectro.jp

GERMAN
SPECTRO Analytical
Instruments GmbH
Boschstrasse 10
D-47533 Kleve
Tel: +49.2821.892.0
Fax: +49.2821.892.2202
spectro.sales@ametek.com

U.S.A.
SPECTRO Analytical Instruments Inc.
91 McKee Drive
Mahwah, NJ 07430
Tel: +1.800.548.5809
+1.201.642.3000
Fax: +1.201.642.3091
spectro-usa.sales@ametek.com

JAPAN
アメテック株式会社
スペクトロ事業部
105-0012
東京都港区芝大門1-1-30
電話: 03-4400-2390
ファックス: 03-4400-2301
spectro-japan.info@ametek.com

Subsidiaries: ▶**FRANCE:** Tel +33.1.3068.8970, Fax +33.1.3068.8999, spectro-france.sales@ametek.com, ▶**GREAT BRITAIN:** Tel +44.1162.462.950, Fax +44.1162.740.160, spectro-uk.sales@ametek.com, ▶**INDIA:** Tel +91.22.6196 8200, Fax +91.22.2836 3613, sales.spectroindia@ametek.com, ▶**ITALY:** Tel +39.02.94693.1, Fax +39.02.94693.650, spectro-italy.sales@ametek.com, ▶**JAPAN:** Tel +81.3.6809.2405, Fax +81.3.6809.2410, spectro-japan.info@ametek.co.jp, ▶**SOUTH AFRICA:** Tel +27.11.979.4241, Fax +27.11.979.3564, spectro-za.sales@ametek.com,

SPECTRO operates worldwide and is present in more than 50 countries. For SPECTRO near you, please visit www.spectro.com/worldwide

© 2019 AMETEK Inc., all rights reserved, subject to technical modifications • F-19, Rev. 0 • Photos: SPECTRO, Adobe Stock
Registered trademarks of SPECTRO Analytical Instruments GmbH • SPECTRO: USA (3,645,267); EU (005673694); “SPECTRO”: EU (009693763); “XEPOS”: Germany (39851192), USA (2,415,185); “SPECTROCUBE”: EU (017937930); “MIDEX”: Germany (30315393); EU (003131984); USA (2,864,548); “SPECTROSCOUT”: EU (10705424); USA (4,394,468); Japan (1141441); South Korea (1141441); China (1141441); “xSORT”: USA (IR 3,767,555); Japan, China (IR 978 588); EU (007058456).