When results matter

ホワイトペーパー
SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS

ED-XRFテクノロジーの驚くべき進化

概要

本レポートでは、業界の専門家の方々がED-XRF（エネルギー分散型蛍光X線分析装置）の技術的な進化について解説しています。高額なWD-XRF（波長分散型蛍光X線分析装置）との比較を中心に、ローエンドED-XRFとの違い、享受できる利点などが述べられています。代表的なメリットは次の通りです。感度、繰返し精度、サイクル時間とスループット。簡単な操作性、装置のコンパクトさ、そして所有コスト。

加えて、高性能ED-XRF（例えばSPECTRO XEPOS）が、どのように周期表上のほとんどの元素：ウラン（U）からフッ素（F）までに対し高クオリティーな測定を提供できるかについて議論します。高性能ED-XRFは、ルーチン分析から実際の現場でのチャレンジングなアプリケーションに至るまで、多様な分析用途：石油化学、化学、環境、地質学サンプル、クリンカ／セメント／スラグ、化粧品、食品、医薬品、その他多数、に対し効果的なソリューションを提案します。

Dr. ヨアヒム・ヘッケル

アレクサンダー・セイファース

マリオ・ファン・ドリエシュ

はじめに

ED-XRFはかつて“貧しい者たちの蛍光X線分析装置”と認識されていました。さして進化のないテクノロジーと性能の低さにより、価格もそれに見合う程でしかありませんでした。ED-XRFは、定性分析のためや数種類のシンプルなサンプルマトリックスの分析に適している装置と考えられていました。今日でも、ベーシックなモデルなどはそのような目的で使用されています。

そのため、例えば、蛍光X線のスーパーマーケットがあったとすると、分析への要求が多いユーザーは自動的にWD-XRFコーナーへと足を運ぶこととなっていたでしょう。

しかし、現在、その認識を改めなければならない時がきています。ハイエンドED-XRFのテクノロジーおよびアプリケーションにおいて、近年真に驚くべき数の進化が遂げられています。そのため、スーパーマーケットにいる多くの方々にとって、いまや先進のED-XRFがベストバイとなっているのです。

（本レポートは以下の方々提供の情報に基づいています；Dr.　ヨアヒム・ヘッケル、ドイツ・クレーヴェSPECTROの現シニアコンサルタント、前R＆Dダイレクター；アレクサンダー・セイファース、レイクフィールドSGS北アメリカ・天然資源・地球化学グループのグローバルXRFテクノロジーマネージャー；マリオ・ファン・ドリエシュ、ベルギー・エルトフェルデX-Ray Services　BVのオーナーおよび石油化学・自動車産業・分析機器メーカー向け分光分析コンサルタント。当然のことながら、本レポート内のいかなる誤りに対して彼らが負う責任はありません。）

背景

X線分光分析では、装置のX線管球から発生したX線をサンプルに届けるところから始まります。サンプル内の原子にX線が衝突した際に、X線が原子をイオン化させます。このことが、内殻にある電子の排出をもたらします。

排出により空いた位置を満たすために、外殻側の電子が落ち込みます。その際に、蛍光X線が発生します。蛍光X線のエネルギーは両殻（軌道）間のエネルギー差に相当します。このエネルギー差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、どの元素が存在するかを知ることができます。

X線を利用した元素測定機として初期に開発されたものは、波長分散型蛍光X線分析装置（WD-XRF）でした。それは1950年代のことですが、現代のWD-XRFも動作原理は当時とほとんど変わっていません。X線によってサンプルが励起され、発生した蛍光X線シグナルの一部は、コリメータを介し分光結晶に導かれます。分光結晶が、蛍光X線の波長に応じた回折を起こさせます（プリズムを光が通過するときのように）。2つまたはそれ以上の数の検出器を使用し、分光結晶と検出器間の角度を連続的に変更（走査）しながら、各元素の蛍光X線シグナルを順々に検出していきます。近代のWD-XRF装置においてもこの走査技術が用いられています。数少ないハイエンドモデルでは、代わりに、元素ごとに調整された分光結晶／検出器セットを固定で設置することで、多元素の同時分析を可能としているものもあります。

しかし、このタイプの装置では、固定のチャンネルを持った予め選択されている元素しか測定することができません。走査型の装置では、ベリリウムからウランまでの元素分析が可能ですが、原理上1元素ずつしか測定することができません。

WD-XRFは高価で複雑な装置です。回折および長いX線通路に起因するシグナルのロスがあるため、高出力（3-4 kW）のX線管球の使用が求められます。これには大掛かりな冷却機構が必要となります。検出器の一つには圧縮ガスの供給が必須で、時にはサンプル移動のための圧縮空気が必要となることもあります。可動部品の数も多く、ハードウェア全般として複雑な作りとなっているのです。

*エネルギー分散型蛍光X線分析装置（ED-XRF）*は1980年代に開発され、継続的に進化しています。ED-XRFでは、サンプルから発生したX線シグナルは半導体検出器によって収集されます。異なるエネルギーごとに分けられ、マルチ・チャンネル・アナライザー内で高速に処理されます。結果、各元素ピークの強度 cps（counts per second）をY軸に、エネルギーをX軸にとったスペクトラムとして表示されます。

今日では、最も優れたED-XRF装置は、高分解能での主成分、微量、極微量の多元素分析を実現するに至っています。例えその組成が完全に未知で、状態が液体、粉体、固体のどれであってもです。外部冷却器は必要とせず、液体や粉体中の軽元素（Na, Mg, Al, Si, P, S, Clなどの低原子番号元素）分析において少量のヘリウムガスパージが要るのみです。同様の目的で、それが固体の場合には真空ポンプによって代替可能です。このような最新のED-XRFであっても、価格においては上位モデルWD-XRFと比較するとおよそ半分程度であり、運用や保守も考慮すると、費用が大幅に抑えられることが特徴です。

最低限の能力として、あらゆるXRF製品は定性的（サンプル内にどの元素が存在するかを同定する）データを得る目的で設計されていますが、これに加え、伝統的なダイレクト励起を用いたED–XRFテクノロジーは、定量的（各元素の量を同定する）データを得るものとしてすでに受け入れられています。例えば、鉱物油中の硫黄（S）量の分析や、多くて数個の元素を分析する用途などにおいてです。スタンダードなED-XRF製品は、今日でも、こういったレベルの機能のみを備えたものが多く存在します。

しかし今や、最も優れた最新型のED-XRFでは、サンプル中の多くの元素の含有量を同定し、それぞれの定量的データを提供するまでに至っています。複数の異なるエネルギーレンジに有効な、新しい準単色化励起を搭載したSPECTRO XEPOSのような先進のED-XRFなどでは、複雑なスペクトル干渉に対処しながら、含有率サブppmレベルからの分析をも可能としています。

ED-XRF 対 WD-XRF: バランスのシフト

高コストならびに設計の複雑さはさておき、WD-XRFはかつて性能面において多くの項目でED-XRFを凌駕していました。数年前、あるハイエンドWD-XRF製品について、相対するED-XRFとの性能を比較した際には、検出下限、ピーク分解能、繰り返し精度、サンプルスループット、分析時間の短さにおいてWD-XRFが勝っていることが分かりました。

現代の先進ED-XRFと、WDマーケットの多くを占める走査型のWD-XRFを比較したときに、このバランスが変わりつつあることが分かってきました（本レポートの残りでそのことを証明します）。

WD-XRF、特に同時型に関しては、いくつかの分析タスクにとって依然として推奨される選択肢であることに留意してください。

「セメントと鉄鋼は今でも典型的なWDアプリケーションです。」マリオ・ファン・ドリエシュは言います。「彼らは同時型のWDを使用しており、決まった主要元素を高速分析しています。」

「ニッケル・ラテライトはもう一つの例外です。」アレクサンダー・セイファースが付け加えます。理由：組成が複雑で、高含有の鉄（Fe）と数パーセントレベルのニッケル（Ni）に加え、低量のコバルト（Co）— およそ100～400 ppmを含むことがあるためです。標準的な能力の分析装置でこれら鉱石を分析する場合、コバルトのメインのピークは鉄の近傍ピークによって重なりを受け、コバルトのサブのピークはニッケルの近傍ピークによる重なりを受けます。WD-XRFでは、これら近傍のピークを比較的容易に分離することが可能です。

しかし、現代の先進ED-XRFを用いれば、このようなチャレンジに対処できるようになってきたことが分かりました。先進ED-XRFの検出器はサンプルからのX線を高計数率で取り込めます。これは重要なファクターですが、全体のストーリーの一部にすぎません。ラテライトのようなアプリケーションにおいては、高計数率は十分な分離に大きく寄与しません。

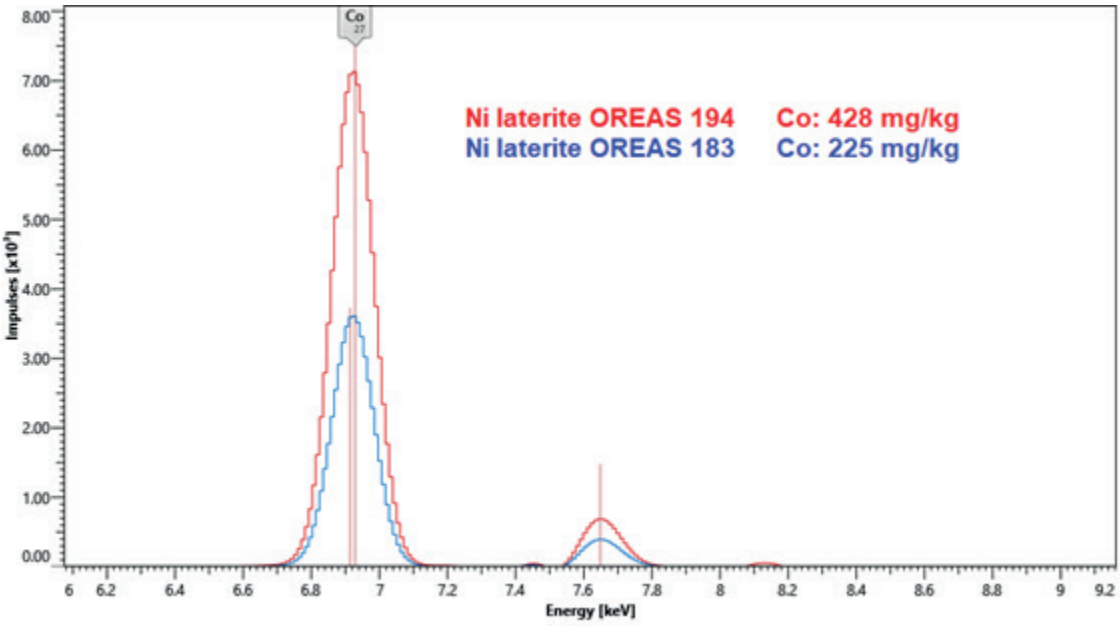
その鍵は、これら問題点を解決するために最適化された、洗練されたソフトウェアです。最近、写真画像処理において知られた技術の中から、少なくとも一つのモデルを用いることで、このような困難な状況でも、極めて安定したピーク位置とピーク分解能が得られることが分かりました。

これに関連し行った最近のテストで、アレクサンダー・セイファースはコバルトピークの明瞭さについて一言こう述べています。

「ワオ！」

後の彼からの説明によると：「コバルトを見ることで、SPECTRO　XEPOSの解析ソフトが、ラテライトサンプルを測定する際にいかに見事にスペクトラムからシグナルを読み取ることができるかがわかりました。」

「古い考えを持つ意思決定者は、しばしば、エネルギー分散型は波長分散型ほど定量性が良くないと主張することがあります。かつてはそうでしたが、もはや全くそうではありません。」マリオ・ファン・ドリエシュは言います。「一定数のユーザーは未だエネルギー分散型の分解能あるいは検出下限に問題があると考えています。ハイエンドED-XRFに搭載される最新検出器の進化や、全体的な装置の性能改善について、すべての人々が知っているわけではありません。しかし、次世代の



難しいアプリケーションを除けば、WD-XRFの選択は、旧来の法律、規制、規格で指定されていることが、その理由となっている場合があります。（後半にある“規格／試験法”をご覧ください）。規格委員会や規制当局が卓上型機の現実に追いつくにつれ、この状況は変化してきています。

もう一つのファクターとして、慣性（惰性）が挙げられます。物理学的な意味ではなく、人間の生まれつきの感覚です。「人は大きくて高価なものが良いものであると考えがちです。」アレクサンダー・セイファースは言います。「今回のケースではそれは真実ではありません。」

ラボマネージャー達はすでに下調べをしており、エネルギー分散型が遂げた進化についての理解が進んでいます。」

「私には、ほとんどの分析業務にWDを使用していた、石油化学施設のクライアントがいます。しかも極めて高いランニングコストとともにです。彼らはバックアップ機を持っていました。古いタイプのエネルギー分散型装置です。彼らは最近その古いEDシステムをSPECTRO製の最新ED装置へと入れ替えました。そして今や面白いことに、彼らはWDの方をバックアップとして使い始めたのです。」

「ほとんどのアプリケーションに対して、」マリオ・ファン・ドリエシュは言います。「先進のED-XRFテクノロジーはWD-XRFと同等のレベルに確実に達しています。検出下限はむしろ良くなり、再現性は少なくとも同程度です」
「予想としては、私のお客様の20%から25%位しか購入時にWDとEDを比較していません」彼は続けます。「それはおそらく予算に関係しています。WDは高価であるため、EDとの競争となると、安価で低または中出力のWDが対象となるからです。」

「現在の石油化学産業用途に限って言えば、性能に差はありません。」マリオ・ファン・ドリエシュは次のように結論づけます。「SPECTROは、私が普段工場で作成するような、我々のアプリケーションのほぼすべてをカバーする27元素についての検量線を提供しています。そしてED-XRFは2倍速く、8分以内で全体の分析を実行できます：ハイエンドWD-XRFではこれに15分、低出力WD-XRFでは25分を要します。加えて、高性能ED-XRFでは、検出能力に関してもＷＤ装置と比較し2倍優れています。」

さらに言えば、単純な事実として、WD-XRFテクノロジーはもはや行き詰まりの状態となっているといっても過言ではありません。

「例えば、WD-XRFメーカーはX線管球の出力をこれ以上上げることはできず、X線通路を短くすることもできません。」Dr.ヘッケルは言います。「なぜなら、すでにサンプルは多くの熱を持っており、これ以上出力を上げると燃やすまたは焼いてしまうことになるからです。そして、検出器やエレクトロニクスについても、これ以上の進化が見込めないためです。」

近年のWD-XRFテクノロジーにおける最大の変化は、スタンダードなWDの機能セットおよび性能を、低出力のミドルレンジ卓上型として再構成させたことです。このクラスの製品は、低価格ニーズに応えつつ（それでもハイエンドED-XRFより幾分高い）、チラーが不要な点もポイントの一つです。しかし、伝統的なＷＤとしての装置構成、分光結晶の数、管球出力のレベル、新装置としての機能の数、、、などについて妥協した結果、ほとんどの性能比較項目において、ミドルレンジのWD-XRFは先進のED-XRFのレベルを下回っています（時に大きく下回っています）。

「実際、WD-XRFメーカーの方向性は他のテクノロジーとの融合へと向かっています」Dr. ヨアヒム・ヘッケルは言います。「いくつかのメーカーは、問題点は残るものの、一つの装置にWDとEDの両方を組み入れたものを作りました。しかし、将来的には、どうしても必要となるケースのために、2つまたは3つのWD-XRFチャンネルをメインまたは難しい元素にのみ使用し、残りはすべてED-XRFアセンブリでカバーするといった使い方になっていくでしょう。」将来的な可能性についてはさておき、現在の大多数のXRFユーザーにとっての方向性は明確で、最良のED-XRF装置によってコストと性能の両面で納得のいく利益を提供することが求められています。

ED-XRFの利点

今日の、最も進化したED-XRFモデルは、初期のテクノロジーとの比較で、あるいはわずか数年前との比較でさえも、性能と得られる利益が当時を大きく上回っています。

最新のSPECTRO　XEPOSは、近年の技術進化—最大150万cpsと超高計数率の高速読み出しシステムを搭載したシリコンドリフト（SDD）検出器が採用されています。伝統的なED-XRF装置の設計は限られたものである場合が多く、例えば、サンプル中の原子をダイレクトに励起させるものがほとんどです。一方、XEPOSでは革新的な空冷のX線管球とユニークな適応性に優れた励起テクノロジー。加えてビーム調整が可能な光学系を採用することで、目的とする元素を最も高感度で測定することができます。二元合金パラジウム／コバルトアノード管球に一次フィルタを組み合わせたダイレクト励起、ブラッグ・バンドパスフィルタを介した励起、そして偏光単色化励起が、異なる元素グループに対しそれぞれ最適化された励起条件となります（この効果は、一つの装置に二つの管球を持つことに近い）。この新しいクラスのED-XRF装置によって、高速、正確、そして手頃な価格で分析結果を得ることができます。これは多くのユーザーが望んでいたことです。*（関連した使用方法の一部リストとして、後に出てくる"ED-XRFアプリケーション"セクションをご覧ください。）*

感度 / 精度 / 検出下限（LOD）

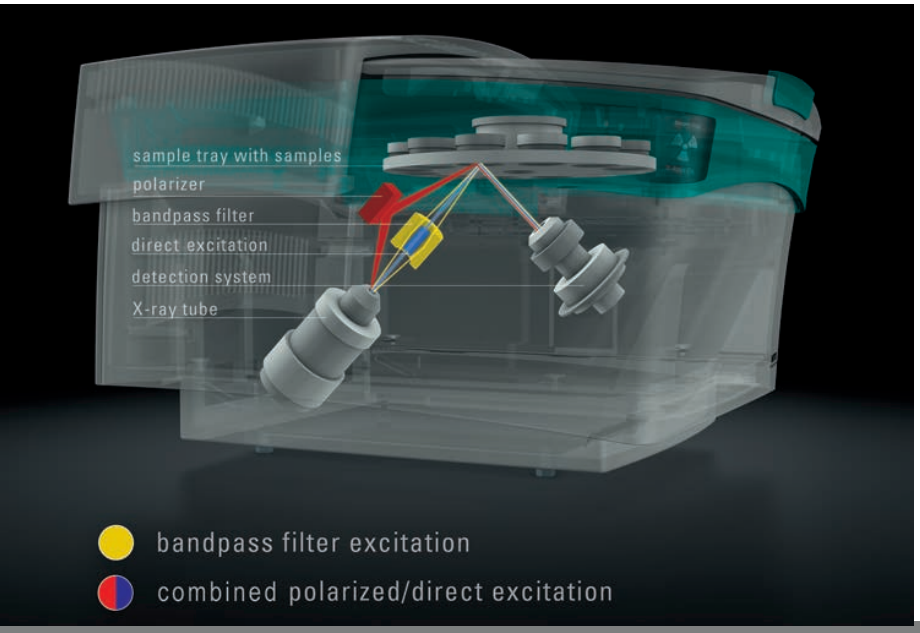
旧来のモデルと比較し、最新のSPECTRO XEPOSエネルギー分散型蛍光X線分析装置は、検出感度について最大10倍またはそれ以上—これに伴う最大3倍の繰り返し精度改善を達成しています。この改良によって、極めて低い検出下限（時に1ppm未満）が得られており、それにはカドミウム（Cd）のような重元素も含まれています。加えて、長期安定性についてもWD-XRFに遜色ないレベルに到達しています。これら高い品質の数々が、SPECTROが主成分・微量・極微量に至るまでの多元素分析を必要とするアプリケーションに対する最高のED-XRF製品を開発することができた所以となっています。

「私からLODについて詳細な事例を紹介して差し上げましょう。」マリオ・ファン・ドリエシュは言います。「毎年、私はWDとED装置の両方をクライアントのために校正しています。実際の潤滑油ブレンディングアプリケーションにおいて、最新のSPECTRO XEPOSの検出下限はWDの2倍優れています。実際の数値を紹介すると、例えば銀とカドミウムに関してWDでのLODは4～5ppm辺りです。一方EDであるXEPOSの場合LODは約1.5ppmで、WDの2倍以上優れています。低硫黄の分析では、ハイエンドのWDシステムと比較しても3倍優れています。そして、ポリマー中のチタンにいたっては、WDの6倍も優れているのです！」

「まさに、最も重要な課題は検出器で、それをどのくらい速くできるかでした」Dr. ヨアヒム・ヘッケルは言います。「長年に渡り改良を重ねてきたこれらSDD検出器が、真の意味での安定したコンディションをもたらしました。例えば今日標準試料を測定したとして、その1週間後、1か月後、ひいては1年後でも同じスペクトラムが得られます。新しいエレクトロニクスによる安定性により、ピークは以前と同じ位置かつ同じ分解能を維持します。」

「このことをベースとし、」彼は続けます。「我々の製品の持つ感度は、低またはノンバックグラウンドシグナルを達成するための偏光または単色化を用いた励起モードによっても改善されてきました。この低バックグラウンドと高計数能力の組み合わせが、極めて優れた感度および検出下限をもたらしたのです。」

「ダイレクト励起のみを使用した新型のEDモデルですら、いわばレーストラックでのスポーツカーのようなものであると言えます」アレクサンダー・セイファースは言います。「しかし、SPECTRO　XEPOSのような装置は、この新しい励起モードによってさらに4～5倍優れた結果をもたらします。それはF1レーサーのようなものです。」



サンプルスループット / 測定時間 / 手早さ

ED-XRF分析装置のスピードは、テクノロジーが誕生した頃と比較すると非常に大きな進化を遂げています。

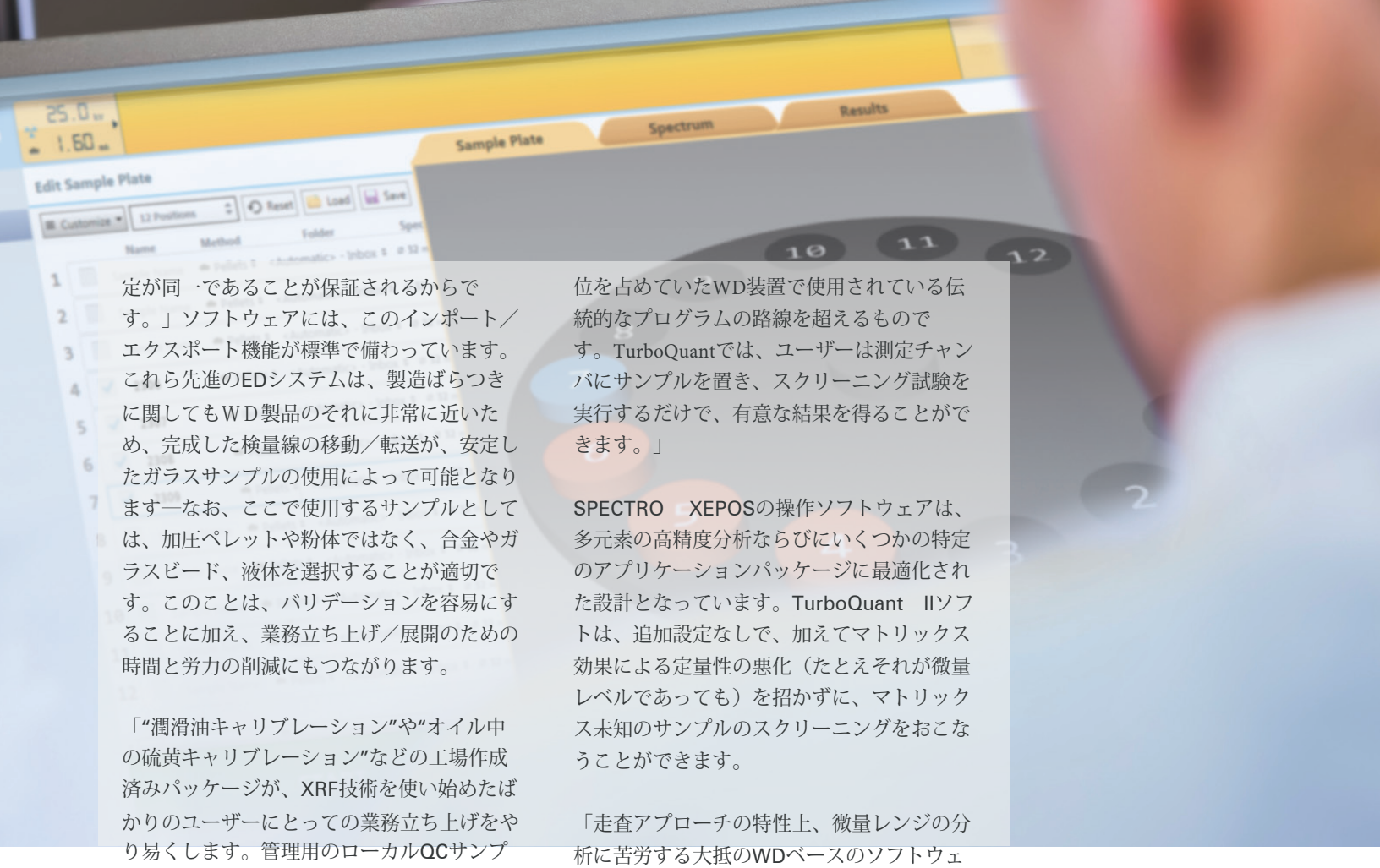
「初期のころは、」Dr. ヨアヒム・ヘッケルは言います。「1サンプルあたり1時間の測定時間が必要となることがありませした。しかし、今や多くのアプリケーションで約3分程度となっています。」

「我々の仕事の中で、測定している時間というものはかなり二の次であると言えます。」アレクサンダー・セイファースは言います。「WD-XRFは1元素であれば速いですが、私には、複雑な多元素含有サンプルおよび多くの元素についてクライアントに報告する業務があり、一度により多くの元素を測定できるに越したことはありません。その意味では、高性能なED-XRFに行きつくのです。そのスループットと所有コストの低さには大きな価値があります。」

使いやすさ / ソフトウェア

進化したED-XRFモデルは使いやすくもあります。そのワークフローは、正確な分析結果を最小の時間で得るための、確実で効果的な手順を提供し、このことが高い生産性につながります。新規メソッドを作成するために、ユーザーは、装置校正を実行した後に、繰り返し精度および装置の検出下限についてのテストを行います。そして既知の標準サンプルを測定しバリデーション（妥当性の確認）を行います。

「SPECTRO　XEPOSは、我々のような複数装置を世界中多くの場所で運用している組織にとって、事を簡単にしてくれます。」アレクサンダー・セイファースは言います。「“マスター”機からのメソッドをリモートで現地の機器へと展開できるため、すべての設



定が同一であることが保証されるからです。」ソフトウェアには、このインポート／エクスポート機能が標準で備わっています。これら先進のEDシステムは、製造ばらつきに関してもＷＤ製品のそれに非常に近いため、完成した検量線の移動／転送が、安定したガラスサンプルの使用によって可能となります—なお、ここで使用するサンプルとしては、加圧ペレットや粉体ではなく、合金やガラスビード、液体を選択することが適切です。このことは、バリデーションを容易にすることに加え、業務立ち上げ／展開のための時間と労力の削減にもつながります。

「“潤滑油キャリブレーション”や“オイル中の硫黄キャリブレーション”などの工場作成済みパッケージが、XRF技術を使い始めたばかりのユーザーにとっての業務立ち上げをやり易くします。管理用のローカルQCサンプルは必要とされるものの、ユーザー自身のサンプルを追加するまでもなく分析を開始することができます。」

「ソフトウェアのユーザーインターフェースは、異なる役職／役割に応じアクセス権限を付与するといったカスタマイズが可能です。」アレクサンダー・セイファースは続けます。「これにより、装置使用のためのトレーニングを迅速に行えるようになり、10〜15分以内で、オペレータがサンプルを測定し、結果を確認、そしてデータをLIMSシステムに送信するまでを実行できるよう、教育することができるようになりました。ソフトは多言語表示に対応しており、スマートフォンのように切り替えが可能です。例えばカザフスタンなど他の場所／国での使用をも簡単にサポートできるようになりました。」

「例えば迅速スクリーニングを目的とした分析などでは、大抵のケースで試料調製としての微粉砕は求められません。」アレクサンダー・セイファースは付け加えます。「TurboQuant IIはSPECTROのユニバーサルなスクリーニングツールです。単純に“ボタンを押して結果を得る”といった、かつてスタンダードレス分析ツールとして独占的な地位を占めていたWD装置で使用されている伝統的なプログラムの路線を超えるものです。TurboQuantでは、ユーザーは測定チャンバにサンプルを置き、スクリーニング試験を実行するだけで、有意な結果を得ることができます。」

SPECTRO　XEPOSの操作ソフトウェアは、多元素の高精度分析ならびにいくつかの特定のアプリケーションパッケージに最適化された設計となっています。TurboQuant　IIソフトは、追加設定なしで、加えてマトリックス効果による定量性の悪化（たとえそれが微量レベルであっても）を招かずに、マトリックス未知のサンプルのスクリーニングをおこなうことができます。

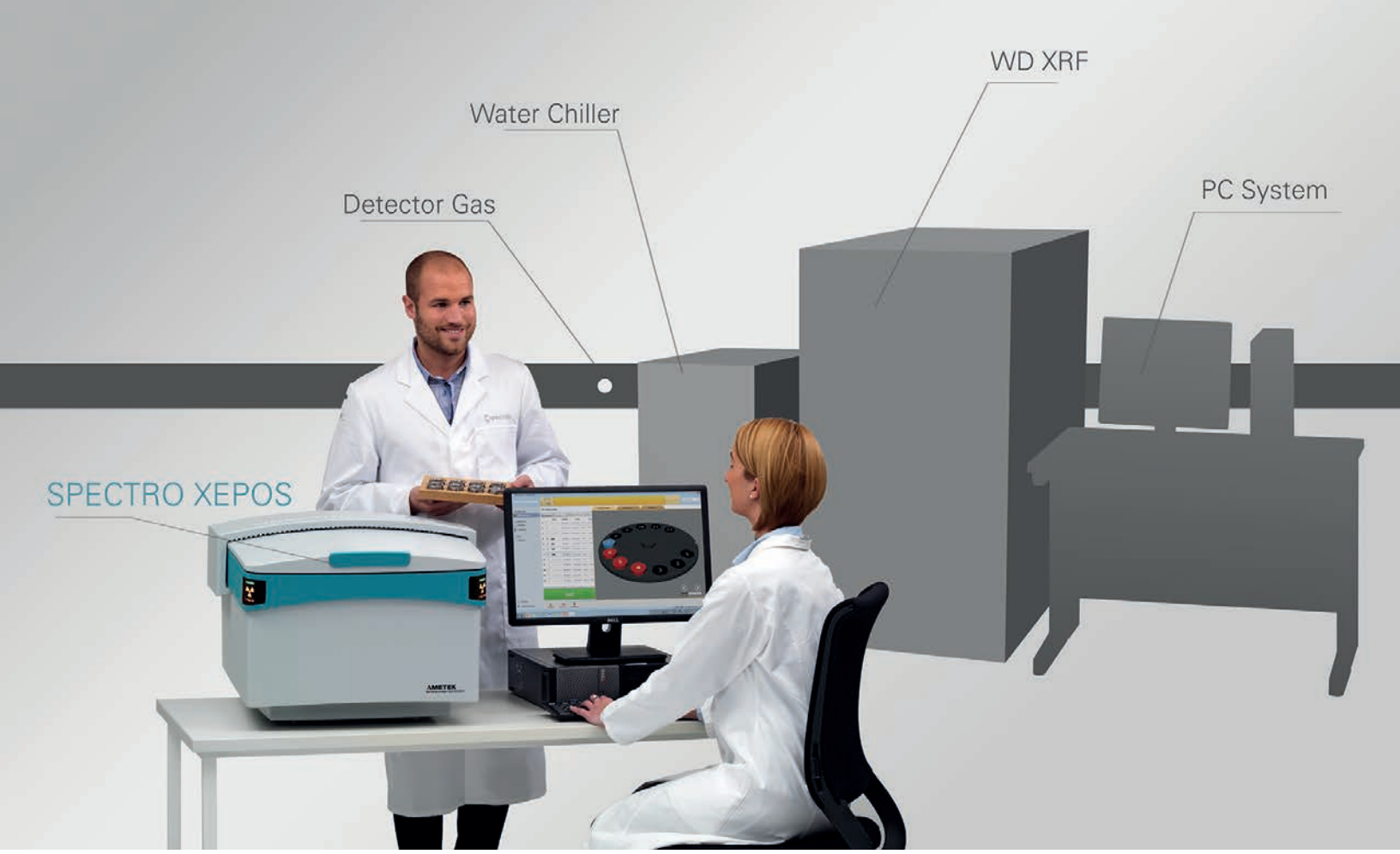
「走査アプローチの特性上、微量レンジの分析に苦労する大抵のWDベースのソフトウェアパッケージとは違い、TurboQuantベースの解析は、微量レンジにおいてすら非常に上手く働きます。」アレクサンダー・セイファースは結論づけます。

「おおまかに言って、他の分析機と比較すると、WDとEDの両方とも使い方はよりシンプルです。」マリオ・ファン・ドリエシュは言います。「どんな工場労働者でも30分以内のトレーニングで使い方を学ぶことができます。たまに冗談でラボマネージャー達にこう言います：“どのくらい簡単かって？　あなたたちでもできる程です”と。」

コンパクトさ / シンプルさ

ラボスペースというものは非常にコストがかかります。今や多くのED-XRFで卓上かつより小型であることがフォームファクターとなりつつあります。

「フットプリント（占有面積）が小さいことは重要です」マリオ・ファン・ドリエシュは言います。「多くの古いラボは、すべての装置を新しいものにしようとした場合、スペースが足りなくなります。SPECTRO　XEPOSのようなED–XRFは比較的コンパクトであり、



装置に関連する別の利点もあります。まず、冷却チラーを必要としません。その他には、真空システムが付属する仕様でも、机の下にポンプ用のスペースを確保することができます。ガスの消費も限定的です。WDで2種のガスが必要なところ、EDでは1種で済みます。」

アレクサンダー・セイファースはシンプルさの欠如が次のような結果となることに同意します：「人口の多いエリアにある分析サービスラボでは、経験豊富な技術者やサービスエンジニアが比較的近郊にいることが多いため、圧縮ガスやチラーの取り扱いに苦慮しません。しかし、アフリカやオーストラリアの遠隔の採鉱地などで仕事をしなければならない場合はどうでしょう。事はそう簡単に運ばないと思われます。」

「良いEDはチラーが要らないばかりか、圧縮ガスも必要としません。大抵の場所に設置できるほどにコンパクトであり、価格も手頃です。」

低価格 / 低所有コスト

投資コストや所有コストは、先進のED-XRFモデルでさえ、WD-XRFに比べると大幅に（時に2倍以上）低くなります。例えば、高性能でありながら手頃な価格のSPECTRO XEPOSは、多くの点でコストの削減を提供します：

1. 本体購入価格の低さと、使用されている可動部品の少なさ
2. チラー不要 —購入価格の削減に貢献するとともに、所有コストについても削減（堆積する藻への対策や故障しやすい傾向にあるポンプの修理にかかるコスト不要）
3. 圧縮ガス不要（液体や粉体の分析で用いられるヘリウム（He）を除く）— 実質的な節約となることに加え、フローチェッカーやコンプレッサーの保守コスト除外
4. 関連部品である無停電電源装置（UPS）を低コストで提供
5. 低据付け費 / 現場での据付けにかかる時間低減 / 遠隔での立ち上げ能力
6. 空冷の低出力X線管球（チラーを含むハイエンドWDで必要とされる出力最大9,000ワットに対し、わずか200ワット）と、小型の真空ポンプ

装置部品のライフサイクルは、5〜7年まで伸びています。しかし最終的に部品の交換を行わなければならなくなった場合でも、部品価格はさほど高くありません：新型SPECTRO XEPOSの管球の場合、その価格は高出力WD-XRFの1/3ほどです。

最低ライン：多くのアプリケーションでWD-XRFと同等またはそれを超える性能、しかし価格は半分を維持。

この手頃な価格は、多くの戦略の下に達成されたものです。例えば、低量ヘリウムパージは液体や粉体中の軽元素を感度良く測るために用いられます。真空システムは同様の目的を固体に対して果たすために用いられます。

「このようなED装置は、価格面だけ見た場合でも、我々にとっては良いことです」アレクサンダー・セイファースは言います。「システムの追加導入を容易にし、我々が世界中の多くの地域で度々行っている、１つではなく2つの装置を運用することをコスト面で手助けします。複数装置を運用する理由は、問題が発生した時に分析を止めるわけにはいかないためです。クライアントは高可用性を期待し、そのことも織り込み契約をします。」

「余裕のある状態を維持するために、」彼は言います。「我々は1つの場所に2台の波長分散ユニットを、時にスループットのためにすでに２台必要としている場合には３台持つことがあります。しかし、価格を比較した場合、ED側の方がこれを実行することが極めて容易であることは明白です。」

ED-XRFアプリケーション

進化したED-XRFテクノロジーが、周期表上のウランからフッ素までのほとんどの元素を、高速、正確、効率的に測定することを可能にしました。これは、様々な材料中の多元素を分析するニーズに応える、理想的な手法となっています。

サクセスストーリー

成功しているED-XRFアプリケーション

- 石油化学
- 化学
- 環境
- 地質学／鉱物
- 土壌
- セラミック／耐火物
- オイル中の添加剤／潤滑油
- 使用済みオイル
- フィルタ材
- 摩耗金属／冷却
- 低硫黄燃料油
- 食品
- バイオ燃料／バイオマス
- 廃棄物
- RoHS／WEEE／ELVコンプライアンス試験
- ポリマー
- セメント
- 合金
- 金属粉末
- 鉄鋼／アルミ上のコーティング
- 貴金属
- 鉱石／濃縮物／選鉱くず
- クリンカ／セメント／スラグ
- 鉄合金（フェロアロイ）
- 医薬品
- 食品
- 化粧品

1980年代の実用的なED-XRFアプリケーションの一つは焼却場における廃棄物分析です。「分析に関するチャレンジは、未知のマトリックス中の多数の元素を測定しなければならないことでした。」Dr.ヘッケルが当時を思い起こし言います。「以前は、ED-XRFはこの用途に使用できませんでした。マトリックスは無機物かもしれなければ、有機物、あるいは両方が混合したものかもしれません。これを克服するために、我々は新しいアルゴリズムをベースとしたソフトウェアを開発したのです。」

それこそSPECTRO TurboQuantソフトウェアの原型にあたります。以来、ソフトはさらに改善され、それは今日でも続いています。

（現在のバージョンであるTurboQuant　IIはさらに幅広い種類のサンプル — あらゆるタイプの液体、木の葉からプラスチック、花崗岩、ガラスに至るまでの様々な固体に1つのキャリブレーションで対応します。）

石油化学業界では、本テクノロジーを高含有硫黄の測定に使用していました。初期のED-XRFによる成功は現在にも受け継がれており、未使用潤滑油中の添加元素の分析などにも用いられています。「これは、高いスペクトル分解能が必要とされない一つのケースです。なぜなら、これら元素のシグナルは重複しないからです。」Dr.ヘッケルは言います

「多くのユーザーにとって、波長分散型装置は端的に言えば高すぎます」マリオ・ファン・ドリエシュは言います。「1990年代初期で装置1台€200,000超えは、小規模な潤滑油ブレンディング工場にとっては高価すぎます。しかし、代替としてのED-XRFはその50%未満です。しかも極めて良い仕事をします。」

加えて、金属業界もED-XRFテクノロジーを鉄鋼とスラグの分析に使いだしました。それは今日でも続いています。

その他の現在のアプリケーションとしては、加圧成形されたサンプルを使用したものが多く含まれます。加圧成形された材料が分析の最中に崩れてしまうことは残念ながら珍しいことではありません。大多数のXRF装置（＝下面照射タイプのこと。上面照射タイプは相対的に見て数が少ない。）においては、崩れた結果、粉末は、下部にある主要部品に降りかかることになります。多くのWD-XRFモデルにおいて、これはメインチャンバ、二次光学系、ポンプをはじめ多数の部品を即座に汚染させることを意味します。結果、装置の解体を含む大掛かりな清掃が必要となってしまうのです。

「しかし、少なくともSPECTRO　XEPOSのようなED-XRFでは、掃除機の使用も可能で、試料プレートに残った粉末は払い取った後に、分析に直ちに戻ることができます。」アレクサンダー・セイファースは言います。

加えて、検出下限は、もはや鉱物分析などの主要アプリケーションにおいてはED-XRFの弱点ではありません。「ウランとトリウムの定量分析は、SPECTRO　XEPOSだけで行った初期のアプリケーションの一つです。」彼は思い起こして言います。「なぜなら我々が必要としていた検出下限10ppmをクリアしていたからです。」

「それから数年が経過した今、我々はフッ素の定量までを行うようになりました！マーケティング文献にはない、1:10に希釈したガラスビード中のフッ素です。これを見たとき、加えてルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンの分析能力を見たとき、」アレクサンダー・セイファースは言います。「エネルギー分散型のテクノロジーが波長分散モデルをはるかに凌ぐと感じました。すなわち、あらゆるエネルギー分散ユニットが波長分散ユニットを凌駕し、SPECTRO　XEPOSは他のエネルギー分散ユニットを凌駕するということです！」

認可された規格

今日、ED-XRFで得られる結果は、数々の世界中の規格や規制に準拠します。

ED-XRFを引用した規格 / 試験法 /技術文献の例

規格番号	規格名称
DIN 51418-1:2008-08	X-ray spectrometry - X-ray emission- and X-ray fluorescence analysis (XRF) - Part 1: Definitions and basic principles
DIN 51418-2:2015-03	X-ray spectrometry - X-ray emission and X-ray fluorescence analysis (XRF) - Part 2: Definitions and basic principles for measurements, calibration and evaluation of results
GB/T 31364	Test methods for main performance of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer
JIS K 0119	General rules for X-ray fluorescence analysis
ASTM D4294 - 16e1	Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
ASTM D7220 - 12(2017)	Standard Test Method for Sulfur in Automotive, Heating, and Jet Fuels by Monochromatic Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
ASTM D8252 - 19e1	Standard Test Method for Vanadium and Nickel in Crude and Residual Oil by X-ray Spectrometry
ASTM D5059 - 20	Standard Test Methods for Lead and Manganese in Gasoline by X-Ray Spectroscopy
ASTM D6481 - 14(2019)	Standard Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy
SH/T 0631	Standard Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D7751 - 16	Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by EDXRF Analysis
DIN EN ISO 8754:2003-12	Petroleum products - Determination of sulfur content - Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
DIN EN ISO 20847:2004-07	Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
DIN EN ISO 13032:2012-06	Petroleum products - Determination of low concentration of sulfur in automotive fuels - Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometric method
DIN 51577-4:1994-02	Testing of mineral oil hydrocarbons and similar products; determination of chlorine and bromine content; analysis by energy dispersive X-ray spectrometry with low cost instruments
IP 336	Petroleum products - Determination of sulfur content - Energy-dispersive-X-ray fluorescence method
ASTM D4326 - 13	Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence

規格番号	規格名称
IP 532	Determination of the sulfur content of automotive fuels - Polarized X-ray fluorescence spectrometry method
GB/T17040	Determination of Sulfrur in petroleum and petroleum products- Energy dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
JIS K 2541-4	"Crude oil and petroleum products—Determination of sulfur content Part 4: Energy-dispersive X-ray fluorescence method "
ASTM F2617 - 15	Standard Test Method for Identification and Quantification of Chromium, Bromine, Cadmium, Mercury, and Lead in Polymeric Material Using Energy Dispersive X-ray Spectrometry
ASTM C114 - 18	Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement
DIN EN 196-2:2013-10	Method of testing cement - Part 2: Chemical analysis of cement
DIN EN ISO 12677:2013-02	Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF) - Fused cast-bead method
DIN 51001:2003-08	Testing of oxidic raw materials and basic materials - General bases of work for X-ray fluorescence method (XRF)
ASTM D5839 - 15	Standard Test Method for Trace Element Analysis of Hazardous Waste Fuel by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry
ASTM D6052 - 97(2016)	Standard Test Method for Preparation and Elemental Analysis of Liquid Hazardous Waste by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence
EPA 6200:2007-02	Field Portable X-RAY Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment
ISO 18227:2014-03	Soil quality - Determination of elemental composition by X-ray fluorescence
ISO TS 16996:2015	Solid biofuels — Determination of elemental composition by X-ray fluorescence
JIS K 0470	Determination of arsenic and lead in clay and sand using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
DIN EN 15309:2007-08	Characterization of waste and soil - Determination of elemental composition by X-ray fluorescence
IEC 62321-3-1:2013	Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 3-1: Screening - Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry
DIN EN 62321-3-1:2014-10	Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 3-1: Screening - Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry

規格番号	規格名称
VDE 0042-1-3-1:2014-10	Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 3-1: Screening - Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry
GB/T 28020	Adornment- determination of Baneful elements-X-ray fluorescence spectrometric method
GB/T 33352 - 2016	General rules of screening application of restricted substances in electrical and electronic products -- X-Ray fluorescence spectrometry
DIN/TS 51012:2020-04	Screening of substances of very high concern (SVHC) - General principles
EPA IO-3.3 - 1999	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter using X-RAY Fluorescence (XRF) Spectroscopy
HJ829-2017	Ambient air -Determination of inorganic elements in ambient particle matter- Energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (ED-XRF) method
ISO/DIS 23345 - 2020	Jewellery and precious metals — Non destructive precious metal fineness confirmation by ED-XRF
ASTM B568 - 98(2014)	Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry
DIN EN ISO 3497:2001-12	Metallic coatings - Measurement of coating thickness - X-ray spectrometric methods
GB/T 16921	Metallic coatings - Measurement of coating thickness - X-ray spectrometric methods
JIS H 8501	"Methods of thickness test for metallic coatings Appendix 3"

規格番号	規格名称
ASTM C1254 - 18	Standard Test Method for Determination of Uranium in Mineral Acids by X-Ray Fluorescence
ASTM C1255 - 18	Standard Test Method for Analysis of Uranium and Thorium in Soils by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM C1343 - 16	Standard Test Method for Determination of Low Concentrations of Uranium in Oils and Organic Liquids by X-ray Fluorescence
VDI 3405 Blatt 2.3:2018-07	Additive manufacturing processes, rapid manufacturing - Beam melting of metallic parts - Characterisation of powder feedstock
DIN EN ISO/ASTM 52907: 2020-05	Additive manufacturing - Feedstock materials - Methods to characterize metal powders
ASTM F2980 - 13(2017)	Standard Test Method for Analysis of Heavy Metals in Glass by Field Portable X-Ray Fluorescence (XRF)
ISO/TR 17276:2014-05	Cosmetics — Analytical approach for screening and quantification methods for heavy metals in cosmetics
CAIA/SH001-2015	"Rice - Determination of cadmium - X ray fluorescence spectrometry method"
GB/T 36226-2018	Stainless steel-Determination of Mn, Ni, Cr, Mo, Cu andTi- Handheld Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometric method (Semiquantitative method)
GB/T 36168-2018	Turquoise-testing

もちろん、すべての協会または地域で規格および規制を新たな実状に即し改訂しているわけではありません。

「いくつかの分野では、ISOのような規格に定められていることを理由にWD-XRFの使用が求められるアプリケーションが存在します」アレクサンダー・セイファースは説明します。「例えば、鉄鉱石。クライアントが、ISOに認可された“取引”のための格付け分析を必要とした場合、採鉱地にED-XRFを置く理由が生じません。あるいは港での使用— 政府は関税や税の査定のために、すべての物品の迅速な検査を必要とすることがあり、WDの使用が規定されていることがあります。しかし、そのような規格が求められない場合、我々は今や世界中で、エネルギー分散ユニットを鉄鉱石の採鉱地に採用し、置いています。

「しかし、我々が商業的なラボを提供する場合は、」彼は言います。「これが最後の、切り替えに抵抗する者となるでしょう。なぜなら、彼らはあらゆる種類のサンプルを取り扱います。そのため、事実上どんなものでも測れるシステムを持つ必要があるのです。」

「しかし、ここ2～3年で言えば、我々の地球化学分析における新規プロジェクトの70%はED-XRFが指定されています。」

セイファースは、彼らの組織が、加圧成形したサンプルを用いた選鉱くずの分析や工程管理のための分析、10ppmまたはそれ未満のタングステン、スズ、銅、ウラン、トリウムの検出といったアプリケーションについては、場所を問わず、先進のED-XRFを使用していることを報告しています。

ED-XRFの未来

ED-XRFテクノロジーには成長の余地があります。ユーザー数のみならず、性質そのものおよび性能に関してもです。

例えば、軽元素はチャレンジとして残るでしょう。「WD-XRFとED-XRFの両方とも同じ制約を持っています」Dr. ヨアヒム・ヘッケルは言います。「今のところ、これらは走査電子顕微鏡アプリケーションの領域です。これを克服するためには、これら元素の励起に優れたX線管球を開発するとともに、より厳密な試料調製法の使用が求められるでしょう。ここで申し上げたことは実現可能です。そうすれば、リチウム、ホウ素、酸素、窒素などの軽元素を分析できるようになります。特定のアプリケーションがターゲットとなることも予想され、ED-XRFテクノロジーによるナトリウム測定の改善が求められるでしょう。これは、例えば、セメント工場にとっての未開拓の興味深いトピックとなります。」

「先ほど私は、我々が実行している新たなアプリケーションについて言及しました — SPECTRO XEPOSによるカラスビードとして調製されたフッ素の分析」アレクサンダー・セイファースは言います。「我々は本当にそれを行うことができたのです！ガラスビードとして調製された低含有ナトリウム・リン・硫黄、そして希土類元素や、高レベルモリブデンに近接する低レベルウランなどでも同様に実行可能でしょう。将来のXRFとして皆さんが意識されていたものは何でしょうか？おそらく、その希釈度ではWD-XRFでないとできないと思われたでしょう。今やこの認識は変わりつつあります。このような高度なED-XRF分析装置が、さまざまな試料調製の方法に対応できるようになることが、ひとつの道筋になるのではないでしょうか。」概して、専門家の方々はED-XRFのスループットと測定スピードにさらなる進化を期待しています。これらは、テクノロジーがシリコン、つまり半導体、の物理学上のある限界に達する前の、進化のための有望な手段といえます。

セイファースは今後の展開に期待を寄せています。「基本的に、テクノロジーが非常に成熟し今以上のことは起こらないであろう波長分散とは違い、エネルギー分散サイドでは多くのことが起こると考えられます。」彼は言います。

「サンプルと高真空検出システムの間のグラファイトウィンドウの可能性については、非常にワクワクしています。なぜなら、これによりさらなる感度向上が期待できるからです。そして、SPECTRO XEPOSで見られるような、新しいポストプロセッシング能力についても大きく期待しております。なぜなら、より高いスループットをもたらし、かつて私が統計的観点から苦労したアプリケーションに対するソリューションとなる可能性があるからです。製品供給者が継続的にテクノロジーのアップデートに投資してくれれば、私としては、ED-XRFの可能性は広がる一方だと思います。」

Dr. ヘッケルが展望を総括します：「管球に目を向ければ、元素範囲を広げることができる可能性があります。エレクトロニクスに目を向けると、これを再デザインし、より高い計数率に対応できるようにすれば、全元素リストを拡張することができるかもしれません。装置の機械的な部分を改善すれば、繰り返し精度を向上させることも可能です。さらに将来的には、超伝導を利用した新しい検出器の技術が開発されることがあるかもしれません。」

結論

ED-XRFは、比較的小規模なものから始まりましたが、今や様々な分析要求に対応する主要なソリューションとして台頭してきました。もはやWD-XRFの陰に隠れることなく、感度、繰り返し精度、スループット、手早さ、使いやすさ、コンパクトさ、手頃な価格などの利点から、高度なED-XRFは、ほとんどのユーザーのX線分析ニーズに応えられる装置となったのです。

参考文献／ウェブサイト

引用したASTM規格については、ASTMウェブサイト, http://www.astm.org を訪問するか、
ASTM Customer Service（service@astm.org）にお問合せください。
引用したCEN規格については、CENウェブサイト, http://www.cen.eu/cenorm/ をご訪問ください。
引用したISO規格については、ISOウェブサイト, http://www.iso.org/ をご訪問ください。
引用したJIS規格については、JSAウェブサイト, https://www.jsa.or.jp をご訪問ください。
引用したIP規格については、Energy Instituteウェブサイト, https://publishing.energyinst.org/ip-test-methods をご訪問ください。
引用したDIN規格については、Beuth-Verlagウェブサイト, https://www.beuth.de/en/standards をご訪問ください。
引用したVDE規格については、VDE Verlagウェブサイト, https://www.vde-verlag.de/normen.html をご訪問ください。
引用したVDI規格については、VIDウェブサイト, https://www.vdi.de/richtlinien をご訪問ください。
引用したGB/T規格については、 Antpedia ウェブサイト, https://www.antpedia.com/standard をご訪問ください。

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
© 2021 AMETEK Inc., all rights reserved, subject to technical modifications • D-21, Rev. 0 • Photos: SPECTRO, Adobe Stock
Registered trademarks of SPECTRO Analytical Instruments GmbH • SPECTRO: USA (3,645,267); EU (005673694); “SPECTRO”: EU (009693763); “SPECTRO XEPOS”: Germany (39851192), USA (2,415,185)