

蛍光X線による分析法

貴志 晴雄

蛍光X線分析法については 今までも地質ニュース (No. 41. 78.) に説明されているが さらに一般的な蛍光X線装置と分析法について説明する。

X線は通常光線やγ線と同様に電磁波で その波長が通常光線とγ線の間にあつて その性質は通常光線やγ線といろいろ似ている点がある(表1)。そして一般に電磁波の波長とエネルギーの間には次の式が成立する。

$$\lambda = \frac{12.400}{E} \dots\dots\dots(1)$$

λ: 波長 (Å)* E: エネルギー (ev)*

* A はオングストロームで 10^{-10} cm を示し ev は電子ボルトで加速された電子の運動エネルギーを加速電圧で示したもので 1.60×10^{-19} エルグであり 電磁波のエネルギーはこの加速電子のエネルギーが変わったものである。

またこの表1の波長による区分は おおよそのもので短波長のX線は長波長のγ線と 長波長のX線は短波長の紫外線と全く同じもので 発生方法で区別されるだけである。X線は一般には加速した電子を原子に衝突させて発生させるが 生ずるX線は普通はその原子の元素に特有な数本の特性X線(X線スペクトル)と連続スペクトルからできている(図1)。これが一次X線であつて電子の流れを照射する位置(対陰極)には一般にタングステンや銅など金属板を置くが この対陰極の上に試料(金属板または粉末)を置いて生じた一次X線中の特性X

表1

項目	通常光線	X線	γ線
波長 (Å)	2,000~8,000	0.1~10	1.0~0.001
エネルギー (ev)	10以下	$10^3 \sim 10^5$	$10^4 \sim 10^7$
物質の透過性	ない (透明物質を除く)	中位	強い
可視性	見える	見えない	見えない
分光装置	プリズム 回折格子	結晶による回折 (電子管装置によるエネルギー分析)	(電子管装置によるエネルギー分析)
検出装置	写真 フィルム など感光剤によるもの 光電池 光電管 熱電堆など	" ガイガーミューラー計数管 比例計数管 シンチレーション計数管 イオン電離管など	" "
連続スペクトルの発生	高温の物質から	電子流の照射された物質	放射能に
スペクトル頂について発生の原因	原子殻の殻外部電子の移動	原子殻の殻内部電子の移動	原子核内の電子の移動
分析法への応用	蛍光分析 (燐光蛍光を含む) 吸収分析 (比色法)	蛍光分析 (蛍光法を含む) 吸収分析 回折分析	放射能分析 放射化分析 吸収分析

線から試料中の元素を分析するのが蛍光X線分析であり一定の一次X線を試料に照射して二次的に得られるX線(蛍光X線)中の特性X線から試料中の元素を分析するのが蛍光X線分析法である。 蛍光X線中の特性X線は特性X線から短波長のX線を吸収して発生するもので通常光線の蛍光と同じものである。 一次X線を発生する装置(X線管球)は 10^{-6} mmHg 程度の真空を必要とし試料を管内に出し入れするのは時間がかかる。 したがって 現在ではこれに比べて操作の容易な蛍光X線分析が広く利用されている。 またX線が物質中を透過するときは X線の一部が吸収され 吸収されたX線は熱や蛍光X線などを生じる。 いま元素の波長-吸収率曲線を示すと極大点がある(図2)。 この点を吸収端といいこの吸収端とこれより短波長で吸収されたX線が蛍光X線の特性X線を発生させる。 吸収端または連続スペクトルのX線の吸収率を測定して試料中の元素の分析を行なうのが吸収X線分析である。

各元素はそれぞれ特有の特性X線スペクトルと吸収端を持っており それぞれK系列 L系列 M系列 ……に区分され さらにX線スペクトルは α, β, γ などに分類される。 そして各元素は系吸収端のX線を吸収してK系列のスペクトルを L吸収端のX線を吸収してL系列のスペクトルを発生する。 これらのX線スペクトルの波長(吸収端を含む)と元素の原子番号Zとの間には次のような式が成立する(Moseleyの法則)。

$$\lambda = \frac{b}{(Z-a)^2} \dots\dots\dots(2)$$

a, b は各系列の線または吸収端に特有の常数である。

これらの法則からX線スペクトルは通常の発生スペクトルにくらべて簡単に規則性のあることがわかる。 たとえば同系列の同一のスペクトルは原子番号の大きい順で波長が短かくなっている。

X線は表1に示されたように 結晶または回折格子で分光される。 それも通常光線のように屈折で分光されるのでなく X線の波長と入射角が結晶の面間隔と一定の関係になった時だけ分光される(Braggの法則)。

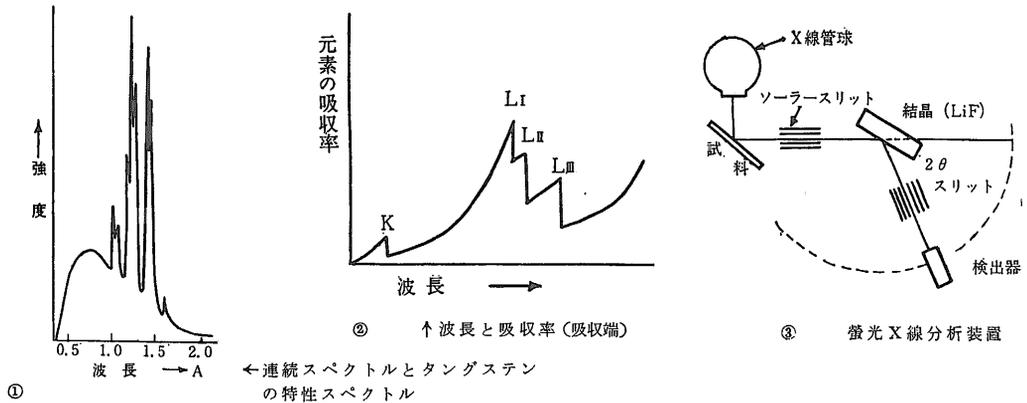
$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(3)$$

θ: 入射角 n: 反射次数(正整数)

d: 結晶の面間隔

したがって 分光を行なうには結晶と検出器をこのような関係で移動させねばならない。 通常は平面結晶を回転する倍の角速度で検出器を回転する(図3)。

そして この結晶はまたX線の波長によって いろいろの結晶を使用する。 通常はふっ化リチウム(LiF, $2d =$



4.03A) を 長波長のものには EDDT (C₆H₄N₂O₆ 8.81A) ADP (NH₄·H₂PO₄ 10.64A) などである。

X線はまた空気中でいくらか吸収される。これは長波長になるほど強く 30cm の空気通路では次の表のようになる。

表2 空気通路 30cm による吸収

元 素	波 長 (A)	到達率 (真空通路を 100とする)	吸 収 率
Ag (銀)	0.56	0.99	0.01
Sr (ストロンチウム)	0.88	0.93	0.09
Fe (鉄)	1.94	0.65	0.35
Cr (クローム)	2.22	0.24	0.76
K (カリウム)	3.74	0.025	0.951
Cl (塩素)	4.73	検出不能	1.00

したがって 空気通路のかわりに水素やヘリウムのように軽くてX線の吸収の少ないガスを使うか または真空とする。とくに ナトリウムからチタン程度に原子番号の小さい元素の検出は空気通路では行なえない。

X線の有無ならびに強度の検出には以前は写真乾板を使用したガイガーミューラー対数管になり さらにシンチレーション対数計と比例計数管になった。後の二者

は増幅して計数する必要があるが 波高分析装置 (X線のエネルギー分布を調べたり エネルギー波動の部を取り出したりする装置) を使用すれば 回折次数が違って波長の違うX線を区別でき シンチレーション計数管は短波長の 比例計数管 (ガス・フロー計数管) は長波長のX線の検出により効率を示し ガイガー計数管よりもよく使用されるようになった。

X線蛍光による元素の検出に利用されるこれらの結晶通路検出管の組み合わせを表3で示す。

表3 検出元素と装置の組み合わせ (50 kVの管球電圧を使用)

原子番号	検出元素	スペクトル	波長(A)	結 晶	通 路	検出装置
23~58	V ~Ce	K	2.7~0.36	LiF	空 気	シンチレーション計数管
57~92	La~V	L	"	"	"	"
19~58	K ~Ce	K	4~0.36	"	He, H ₂ 真空	"
48~92	Cd~V	L	"	"	"	"
12~18	Mg~A	K	10~4	EDDT ADP	"	ガス・フロー計数管
33~47	As~Ag	L	"	"	"	"

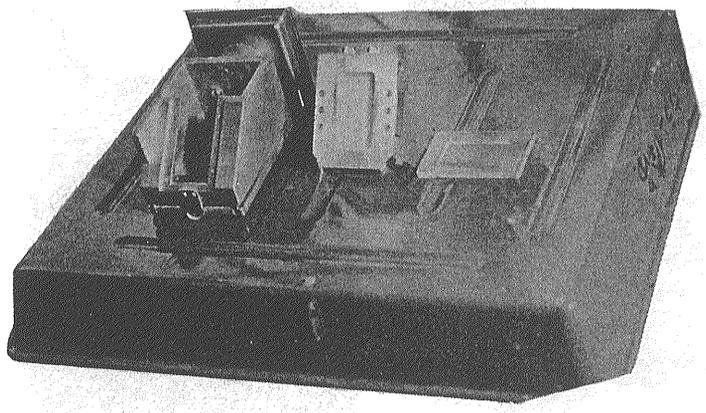
以上は蛍光X線分析法の理論と装置の概略について述べたもので 以下は実例について述べる。

蛍光X線分析の特徴は次のようである。

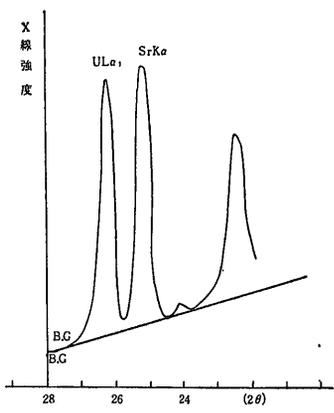
- (1) 試料が固体 粉末 液体のどれでも直接使用でき 通常の化学分析と違って 試料を消耗せずに分析できることである。これは とくに試料が少ない時または貴重なものであるときに重要である。 いん鉄中のニッケルの分析 おもちゃに塗った塗料中の鉛の検出や さらに歴史的な美術品 たとえば金属*陶磁器やにせ札などの分析による鑑定にも利用できる。

*いわゆる“永仁のつぼ”の鑑定にはうわぐすり中のストロンチウムとルビヂウムのX線スペクトルの強度比も利用された

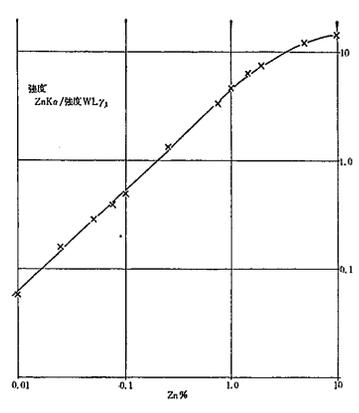
- (2) さらに測定は簡単で個人差がない
- (3) X線スペクトルの波長と強度は化学的



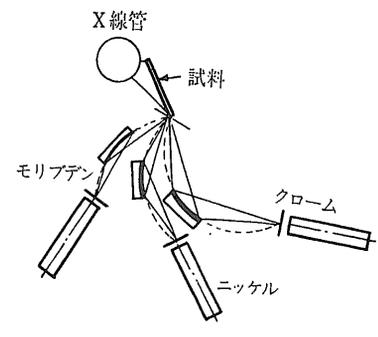
左から 試料保持台 液体試料容器 粉末試料容器



④ ウランのLa線とストロンチウムKα線 BG:バック・グラウンド



⑤ 亜鉛の検量線 (30kV 40mA)



⑥ 多元素測定装置

状態に一般には影響されない。ただし 強度は共存する元素に影響され 一般に軽い元素中に存在する重元素が感度が高い。したがって 有機物(生体を含む)中に含まれる重金属—水銀 セレン 鉄などの分析や 石油 原油中の金属—鉛 ニッケル パナジウム分析に利用される。

- (4) 一般に 組成の似た試料中で求める元素の含量に比例して X線スペクトルの強度が強くなる。したがって(3)に述べた金属の検量線は一般に直線に近い また工場などの一定の試料検定は簡単に迅速に行なえる。最近では岩石の分析や 石灰石の分析にも利用されてきた。
- (5) 化学分析では分離しにくい元素 たえばジルコニウム—ハフニウム ニオブ—タンタル 稀土類元素の分析には検出が容易に行なえ さらに 他の元素と分離して 二成分系にした後 定量分析が行なえる。
- (6) 分光分析では検出感度の悪い元素 ウラン トリウム ジルコニウム 亜鉛 ヒ素などの分析に利用される。とくに非金属元素 硫黄 塩素 セレン テルル シウ素も分析される。

欠点は原子番号が11のナトリウムより小さい元素を分析できないこと 分析感度が一般に分光分析より悪いこと 固体では 表面の部分しか分析できにくいことなど

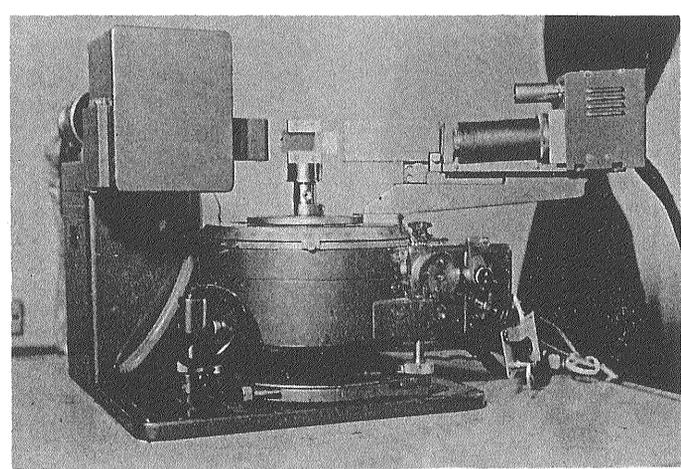
である。

定量分析を行なうには 固体では表面を平面に磨く必要がある。粉末は 200 メッシュ以下に粉碎してそのままか あるいは圧力をかけて成型する(結合剤を入れることもある)。または 粉末に稀しやく剤を入れるか 融解剤を加え 加熱して融解する場合もある。溶液の試料は水溶液だけでなく 有機溶液も利用される。

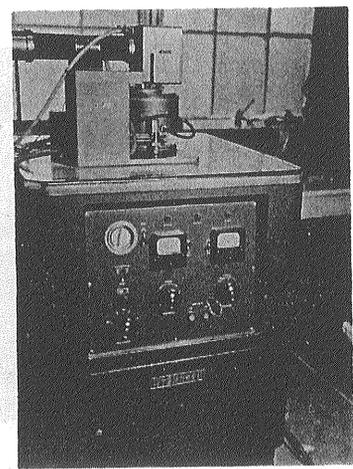
試料の組成がほとんど一定の時は 標準試料との X線スペクトルの強度の比率で分析できる。しかし 組成が不明の時に定量分析を行なうには

- (1) 一定量の標準元素を添加して 標準元素の X線スペクトルと求める元素の X線スペクトルの強度の比から求める内部標準法と
- (2) 試料を他物質でうすめて X線スペクトルの強度の減少比と うすめた倍数により求める稀しやく法
- (3) 分析する元素の一定量を試料に加えて X線スペクトルの強度の増加から求める標準物質添加法が行なわれる。

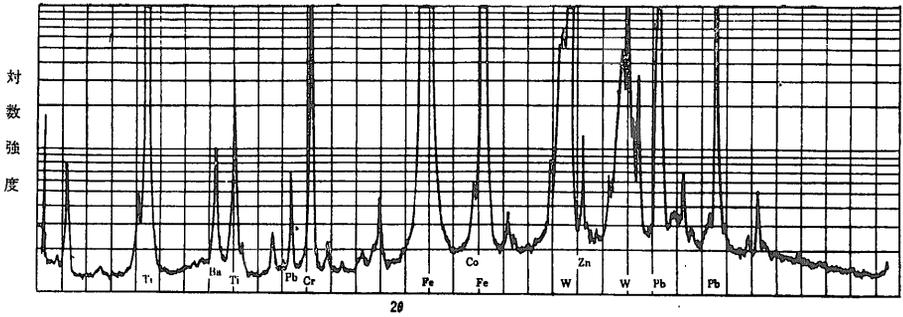
ウランや トリウムの分析には 試料に一定量の炭酸ストロンチウムを内部標準元素として加え La_1 の X線の強度とストロンチウムの強度の比から定量分析を行なう。(図 4)



分光装置 (中央は LiF 結晶)



X線電源部(下部)と管分光部(上部)



紙 へ い の 螢 光 X 線 ス ペ ク ト ル

鉍石中の鉛 亜鉛の分析については 一次X線である タングステンのL線を内部標準として分析が行なわれる (図 5), この方法で土壌中の亜鉛・鉛の分析を行ない 地化学探査に利用している。

稀しやく法は 一般に波長が1Å以上の元素(鉄 マンガン チタン等)の分析に使用される。標準物質添加法は簡単に どのような試料にも利用できると便利である。厳密にはX線の強度とは比例せず 軽元素中の 重元素の検量線は凸型に 重元素中の軽元素は凹型になるので 正確な 分析値は少量の元素の分析にしか期待できない。

これらの三方法は 粉末試料だけではなく 液体試料にも固体試料にも適用される。濃度の低い試料を分析するには いろいろの濃縮を行なった後に分析する方法が考えられている。濃縮方法としては 溶液から固体への方法が行なわれているが 溶媒抽出など 溶液から溶液への方法もある。たとえば 硫酸酸性溶液からウランを陰イオン交換樹脂に吸着 濃縮させて 螢光X線分析を行なう。この時 樹脂は 粒状樹脂のほか液状の樹脂や 膜状の樹脂も使用できる。溶液から固体への方法は 沈でんによる分離 または微量の元素には 共沈による分離を行なって 濃縮する。とくに有機試薬を使用すると 微量の元素の沈でんが容易におこり また 一次X線の透過がよいために検出感度もよい。口過には放射能測定用の口過器を使用すると 沈でんを口紙に乗せたまま分析が行なえる利点がある。

最近の進歩した螢光X線装置には 分光分析のカウントメーターのように 自

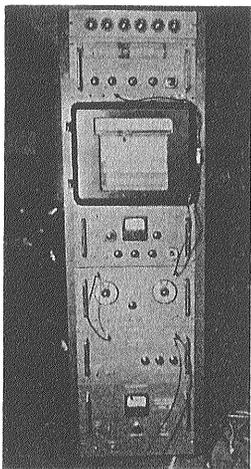
動的に数元素の分析を行なう装置さえできている。この装置は大別して二種にわかれ 一つは一試料から数元素のX線スペクトルを同時に検出して分析する装置であり(図 6) 他の一つは プログラマーという条件設定装置によって 標準試料と測定試料のX線スペクトルの強度比を試料を入れ替えて測定し この操作を数元素にわたって順番に行ないながら測定してゆく装置である。これらの装置を使用すれば 出てきた数値はそのままか表によって簡単に分析結果が求められる。したがって原料や製品の性質のほぼ一定な工場の管理などに 次第に使用されるようになってきている。また 研究的な方面には 以前に述べられた微小螢光装置よりもすんだX線マイクロアナライザー(電子プローブ)装置が市販され 利用されてきた。

この装置は 電子顕微鏡技術により試料の 0.001 mm (1μ) の部分に電子流を照射して生じた一次X線を分光して分析する装置で 非常に小さい部分の分析に利用される。現在まで主として 金属製品や 生体などの分析に利用されているが 粘土など微小な鉍物の分析にも利用されてきている。また X線源にも 放射能の強いβ線源を使用した研究や その他携帯用の螢光X線分析装置も作られている。これは 通常の(110V)の電源から電力をとり 40kV 60μA のX線源を持っており 鉄鋼の簡便分析(%程度)などに使用される。

螢光X線分析について さらに詳しい文献としては下記など参考にされたい

- 原田準平 針谷宥 永井忠雄: X線螢光分析法 鉍物化学雑誌 3 338 (1957)
- 桃木弘之: 螢光X線分析法による工業分析の進歩 分析化学 8 679 (1959)
- 長崎誠三: 螢光X線分析の現状 工業化学雑誌 64 21 (1961)

(筆者は技術部化学課)



電子管回路部 中央は記録装置
上部は十進法計数装置とタイマー