

ポータブル蛍光 X 線分析装置

アワーズテック株式会社

研究開発部 永井 宏樹 椎野 博

1. はじめに

近年、環境問題の高まりにおける有害元素分析や工場の製造工程における品質管理のための元素分析など、様々な分野で元素分析に対する必要性が高まってきている。

一般的に、元素分析には結合誘導プラズマ分析装置(ICP)等の化学分析が用いられていることが多い。しかしながら、これらの分析には、試料の前処理が複雑であり、高度な測定技術と時間が必要で、測定費用についてもコストがかかるといった問題点があった。

このような中、試料の前処理が容易で短時間で測定が行なえ、非破壊分析である蛍光 X 線分析装置の適用が望まれていた。しかしながら、従来の蛍光 X 線分析装置では、装置が大型で液体窒素や冷却水が必要であり、オンサイト分析には適応できなかった。

このような市場のニーズに応えるべく開発した液体窒素を用いないポータブル蛍光 X 線分析装置(OURSTEX100FA)について紹介する。

2. 蛍光 X 線分析とは？

蛍光 X 線分析とは、X 線管球から発生された X 線を試料に照射し、試料が放射された蛍光 X 線を分析する方法である。試料から放射された蛍光 X 線のエネルギーは、元素に固有のエネルギー値を持っているため、蛍光 X 線を測定する事によって試料中にどのような元素が含まれているのか？といった定性分析が行なえる。また、その蛍光 X 線スペクトルの強度比較から定量分析も行なう事ができる。

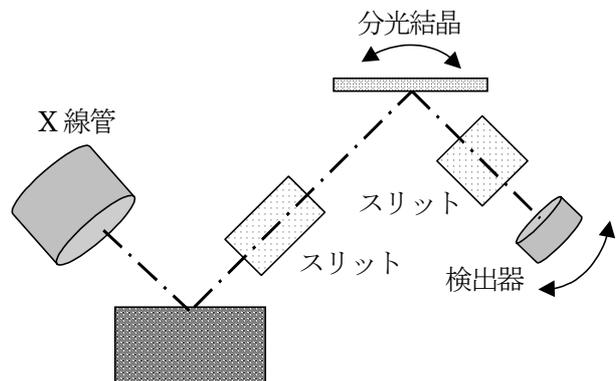
蛍光 X 線分析の利用分野を表 1 に示す。

蛍光 X 線分析装置は、波長分散型(WDX)とエネルギー分散型(EDX)の 2 種類に大別できる。それぞれの模式図を図 1 に示す。一般的に WDX は EDX に比べてエネルギー分解能が高いが、その一方で EDX は多元素を同時に分析できるため短時間で測定が行なえるといった特徴を持つ。また、EDX は WDX に比べて装置が小型で安価であり、駆動部が少ない

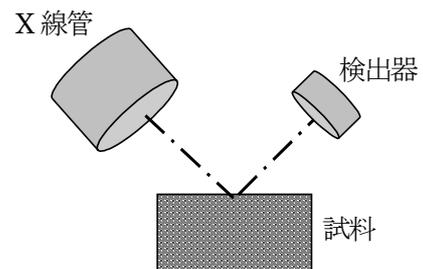
ため、メンテナンス性に優れているといった特徴がある。また最近では、要素部品の技術進歩によって検出感度についても向上してきている。OURSTEX100FA は、この EDX に分類される。

表 1 蛍光 X 線分析の利用分野

・ オイル、軽油、原油	・ 金属材料、機械部品
・ メッキ液、工場廃水	・ 貴金属
・ 飲料水、地下水汚染	・ 染料、インク、化粧品
・ 土壌、汚泥	・ 食品、高分子材料
・ 焼却灰	・ 電子部品
・ 岩石、鉱物	・ プラスチック
・ ガラス類	・ 犯罪捜査、異物分析
・ 薄膜(膜厚、元素分析)	・ 考古学、文化財



(a) 波長分散型(WDX)



(b) エネルギー分散型(EDX)

図 1 蛍光 X 線分析装置

3. 装置の概要

今回紹介する OURSTEX100FA 型の外観写真を図 2 に、寸法図を図 3 に示す。装置は、測定ヘッド部、電源部、コントローラー部からなり、それぞれを切り離すことによって可搬性を高めている。測定ヘッド部は、3.9kg とコンパクトで三脚に接続する事によって壁面の上部等を測定する事ができる。また、測定位置はサイドのレーザーポインターによって確認する事ができる。

測定は、ノート PC を接続し、離れた位置で測定やデータ整理等を行なう。



図 2 装置外観写真

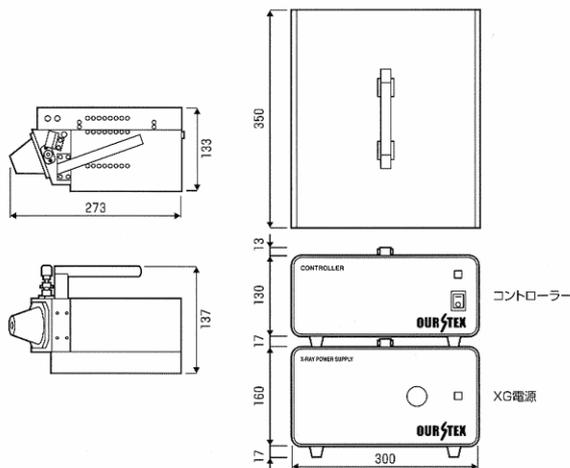


図 3 寸法図

(1) 特徴

- ・ 小型、軽量でオンサイト分析が可能
- ・ 液体窒素や冷却水が不要で 100V 電源のみで測定が可能
- ・ 測定ヘッドの先端がシャープで茶碗等の湾曲した試料内面の測定が可能
- ・ 高分解能半導体検出器 SDD の採用
- ・ 2 重湾曲モノクロメータを用いた光学系の採用
- ・ Pd (パラジウム) の X 線管球による K 線 L 線励起の採用
- ・ 高計数対応の計数回路 DSP の採用
- ・ レーザーポインターによる測定位置の確認

(2) 測定ヘッド部の構造

測定ヘッド部の構造を図 4 に示す。Mg~Cl 等の軽元素分析にはキャピラリー光学系を通過した Pd-La 線を用いて分析する。Pd-La 線は、エネルギーが 2.83keV と軽元素の励起効率が高い。また、中重元素においては、モノクロメータ光学系によって単色化された Pd-Ka 線を用いて分析する。モノクロメータを用いることによってバックグラウンド成分を軽減し、微量分析を実現させている。¹⁾

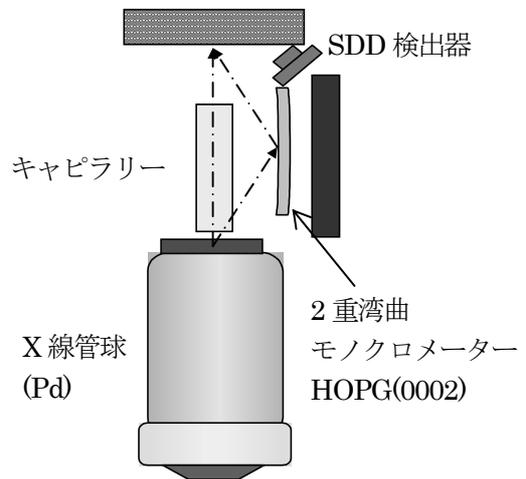


図 4 測定ヘッド部の構造

4. 測定事例

図 5 は京都府にある角屋の土壁を測定している写真である²⁾。このように測定ヘッド部を三脚の先端に設置し、測定を行なう。OURSTEX100FA は持ち運びができ、非破壊・非接触で分析できるため、試料を簡単に持ち出せないような重要文化財の測定においても装置自身を現場に持ち込み、その場で分析

する事ができる。その結果、重要文化財の保守や交易ルート of 解明などに役立てられている。

図6は、石灰岩を簡易分析している写真である。



図5 土壁の測定現場写真（京都府角屋）



図6 石灰岩の簡易分析写真

図7、図8に粉末のドロマイトを専用ホルダーに入れて測定したスペクトルを示す。図7はPd-La線励起で測定した軽元素分析スペクトルである。検出された元素としては、S(硫黄), P(リン), Si(ケイ素), Mg(マグネシウム)である。ただし、PについてはEDX分析の特性上Ca(カルシウム)のエスケープピークが重なるため、微量分析が困難になる。図8は同じくドロマイトをPd-Ka線励起で測定した中重元素分析スペクトルである。検出された元素としては、Ti(チタン), Fe(鉄), Zn(亜鉛), Sr(ストロンチウム)であった。

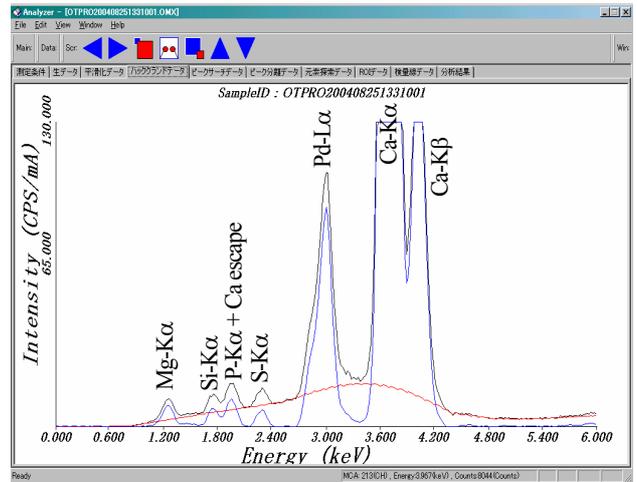


図7 ドロマイトの軽元素スペクトル

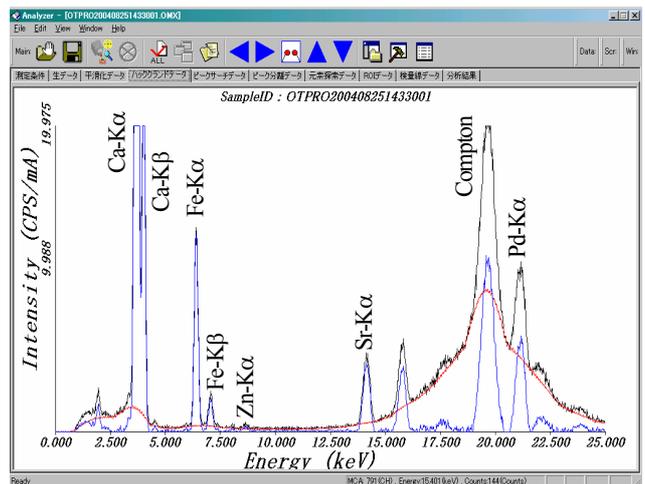
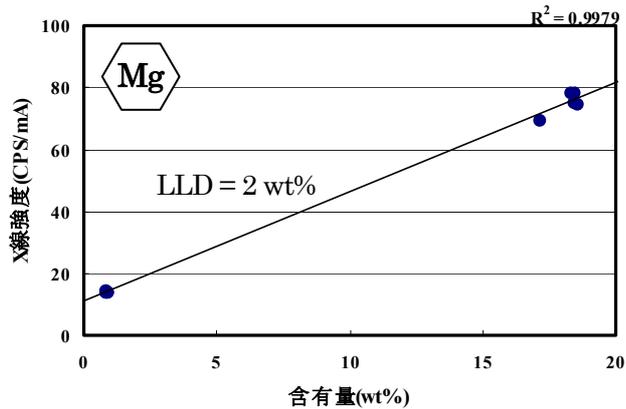


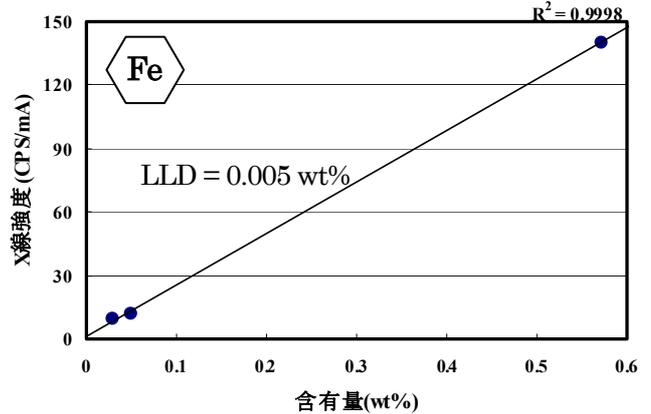
図8 ドロマイトの中重元素スペクトル

図9に石灰石及びドロマイトの粉末試料を用いて作成した検量線を示す。(a)はMg、(b)はAl、(c)はSi、(d)はCa、(e)はFeである。またそれぞれについて検出下限値LLD (Lower Limit of Detection) を検量線より求めた。その結果、Mgでは2wt%、Alでは0.2wt%、Siでは0.1wt%、Caでは0.15wt%、Feでは0.005wt%であった。

また、実際のフィールド測定においては、試料面の凹凸や測定ヘッド部と試料面距離の違いによる定量値のバラツキが大きくなってしまふ。このような場合は、試料から発生した散乱線強度と目的元素強度の比(Ratio)を使った補正を行なう事によってバラツキを軽減できる。(ソフトウェア補正機能)

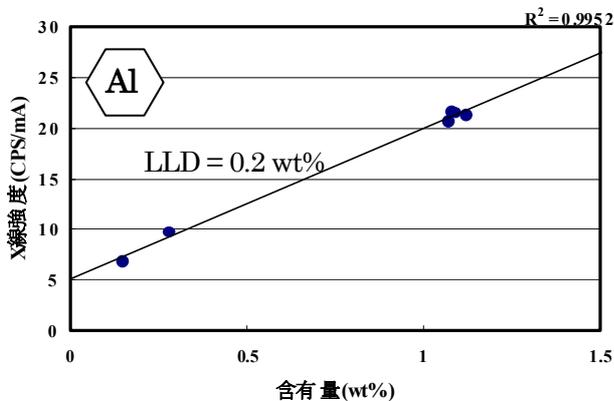


(a) MgO (Mg 検量線)

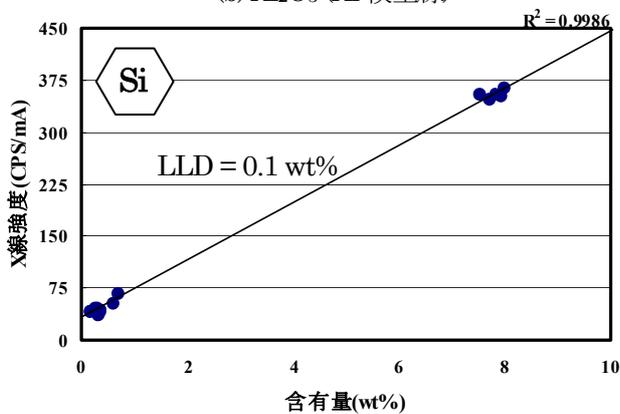


(e) Fe₂O₃ (Fe 検量線)

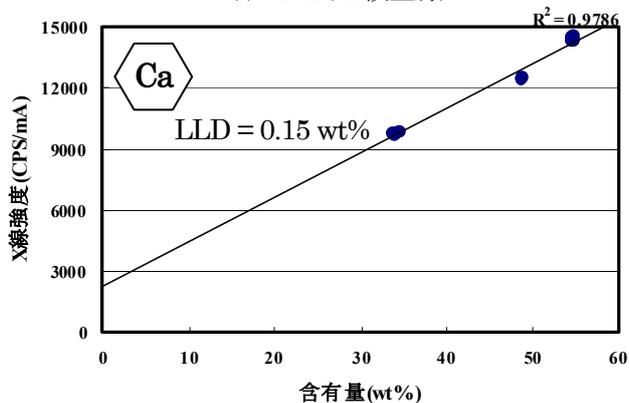
図9 検量線 (石灰石及びドロマイト)



(b) Al₂O₃ (Al 検量線)



(c) SiO₂ (Si 検量線)



(d) CaO (Ca 検量線)

5. 土壌分析

次に、新しく開発した土壌中の有害金属元素分析装置 OURSTEX160 について紹介する。図 10 に OURSTEX160 の外観写真を、図 11 に土壌中の有害元素波形を示す。OURSTEX160 は卓上型装置であるが電源部と測定部を分離しているため持ち運びについても容易になっている。

検出感度についても、従来機よりカドミウム(Cd)等の重元素分析の感度が約1桁向上している。また、軽元素(Cr, S)などの感度についても向上している。表 2 に有害物質 (6 元素) の検出下限値を示す。

操作性においても測定元素による1次2次フィルタの自動切換え機構があるため、土壌を試料ホルダーに入れて試料室にセットし、測定ボタンを押すだけで測定結果を得ることができる。(図 12 参照)



図10 OURSTEX160 写真

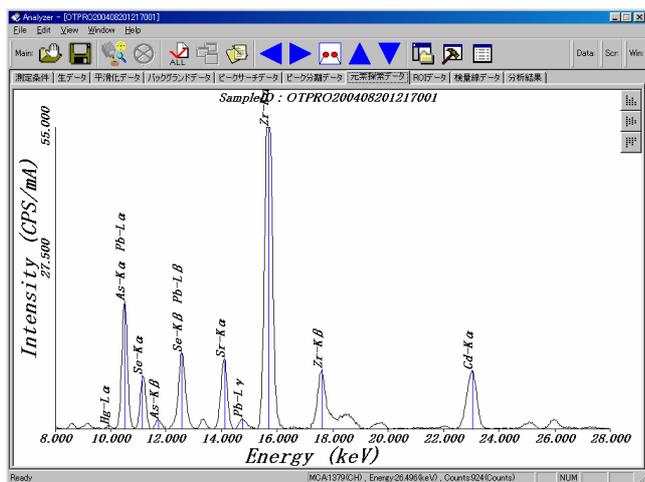


図 11 土壌中の有害元素測定波形

表 2 有害物質の検出下限値一覧 (土壌)

元素	検出下限値(mg/kg)
カドミウム (Cd)	3
鉛 (Pb)	4
砒素 (As)	4
水銀 (Hg)	6
セレン (Se)	4
クロム (Cr)	25

※ 測定時間 300 秒

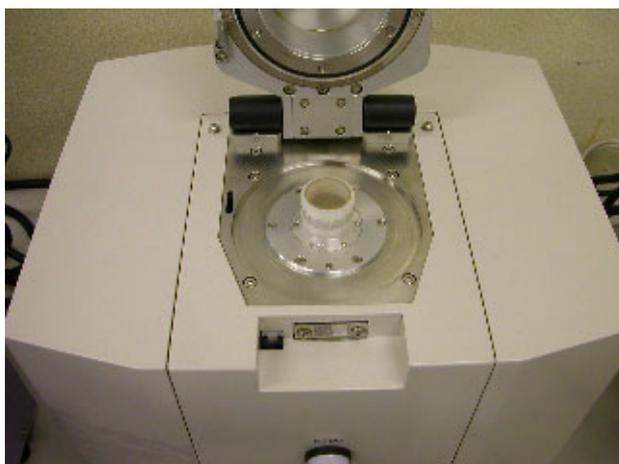


図 12 試料セット写真

6. まとめ

近年の EDX 装置の進歩は目覚しく、検出感度においても大型の波長分散型蛍光 X 線装置に近づく性能を有するようになってきている。とりわけ持ち運びができる小型の蛍光 X 線分析装置はここ 2~3 年で次第に普及し始めている。

ポータブル蛍光 X 線分析装置 100FA は、液体窒素が不要でコンパクトな上に、独自の光学系を採用しているために、高感度で分析することができる。このため、考古学分野や製造工程などのオンサイト分析で利用されている。

OURSTEX160 は、軽元素~重元素までの分析性能を従来機より向上させ、フィルタの自動化によって操作性の簡便化を計っている。このため、土壌汚染対策法に伴う有害元素分析機として建設現場や調査現場でスクリーニング機器として活躍している³⁾。

今後、液体窒素不要で持ち運びのできる小型蛍光 X 線分析装置は、様々な産業分野において広く利用されるようになってくると考えられる。

尚、ご不明な個所や詳しい機器説明等は下記連絡先までご連絡下さい。

連絡先

アワーズテック(株) 営業担当 帯刀重信
 TEL (072)823-9361 FAX (072)823-9340
 ホームページ <http://www.ourstex.co.jp>

参考文献

- 1) 宇高忠, 野村恵章, 美濃林妙子, 二宮利男, 谷口一雄, X 線分析の進歩, **31**, 173, (2000)
- 2) 廣川美子, “旧高戸家住宅の土壁の色彩” 第 5 章, (大龍堂書店), (2003)
- 3) 丸茂克美, 白鳥寿一, 菊地達也, 友口勝, 地質ニュース **587** 号, 12-25, (2003 年 7 月)