

エネルギー分散型蛍光X線分析入門

谷口 一雄

1. X線分析の基礎.....	3
1.1 X線の発見.....	3
1.2 X線の発生.....	4
1.3 原子の励起と緩和.....	5
1.4 特性X線.....	6
1.5 蛍光X線.....	7
1.6 蛍光X線分析装置.....	8
1.7 波長分散型蛍光X線分析法.....	10
1.8 エネルギー分散型蛍光X線分光法.....	10
2. エネルギー分散型蛍光X線分析装置.....	12
2.1 励起光学系.....	13
2.2 半導体検出器.....	14
3. エネルギー分散型蛍光X線分析法の問題点.....	17
3.1 バックグラウンド.....	17
3.2 妨害ピーク.....	18
3.3 エスケープ・ピーク.....	18
3.4 サムピーク.....	19
3.5 X線の散乱（コンプトン散乱、レーリー散乱）.....	20
4. 1次フィルターと2次フィルターの選定.....	22
4.1 ELEM-09F X線光学系.....	22
4.3 1次フィルターと測定元素範囲.....	23
4.4 2次フィルターの効果.....	23
5. 定性分析と定量分析.....	25
5.1 定量分析.....	25
5.2 エスケープ・ピークとサムピーク.....	25
5.3 元素の励起と特性X線のエネルギー.....	26
6. 検量線の作成.....	27
6.1 検量線の形状.....	27
6.2 Cu合金中のCd精密定量分析.....	28
6.3 検出限界値LLDの定義.....	28
6.5 試料ホルダー.....	29
7. マッピングの特徴.....	30
7.1 概要.....	30
7.2 X線分野（蛍光X線分析装置以外）.....	30
7.3 蛍光X線分析装置.....	30
7.4 マッピング測定.....	31

7.5 実際の測定（エネルギー分散型蛍光X線分析装置の場合）	31
8. FP法入門	35
8.1 定量分析法.....	35
8.2 検量法.....	35
8.3 共存元素補正.....	35
8.4 FP法の概要.....	36
8.5 バルク試料の理論強度の計算.....	36
8.6 薄膜試料の理論強度の計算.....	37
8.7 物理定数、装置定数.....	37
8.8 FP法のフロー.....	39
8.9 散乱線補正.....	39
8.10 不定形補正.....	40
9. FP法の使い方	41
9.1 バルクFP.....	41
9.2 薄膜FP.....	41
9.3 散乱線補正.....	41
9.4 不定形補正.....	42

1. X線分析の基礎

1.1 X線の発見

X線はRöntgenによって1895年に発見された。摩訶不思議な光ということでXと名づけ“X線”として世に出現した。図1.1に1896年にX線を発見し、医学や科学に大いなる貢献をしたWilhelm Konrad Röntgenの顔写真と、X線の発見へとつながった彼の妻の手のX線透過写真を示す。

彼はβ線の研究をしている時にX線を発見したとされているが、当時の彼の実験室の写真を図1.2に示す。彼が発見したX線はすでに1902年は図1.3に示すように頭部の細部

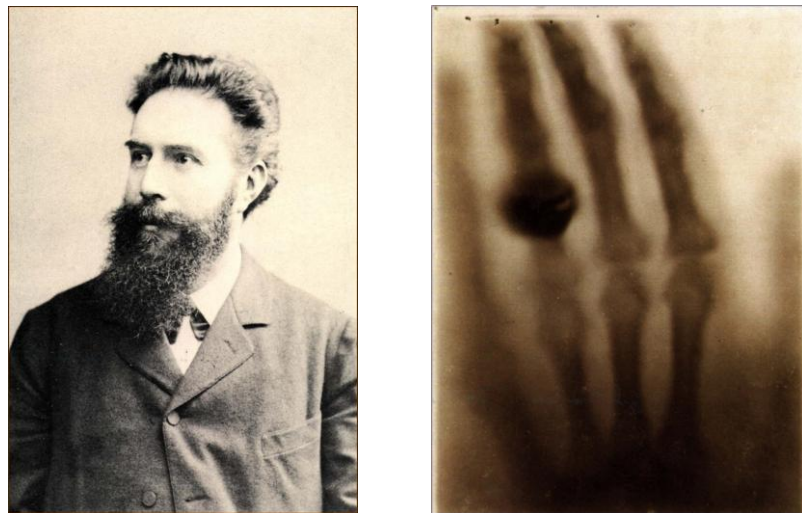


図1.1 レントゲンとX線で撮影した妻の手の透過写

に亘る血管を映し出すまでに、その技術が高度化してきた。

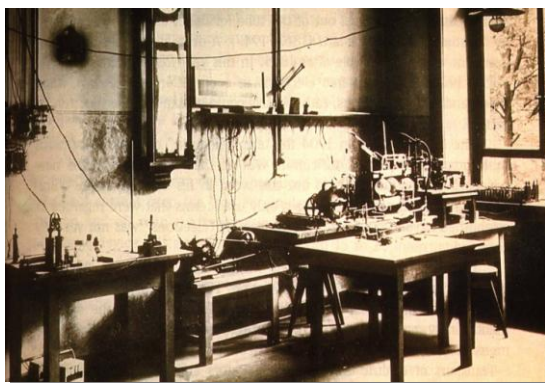


図1.2 レントゲンの実験室

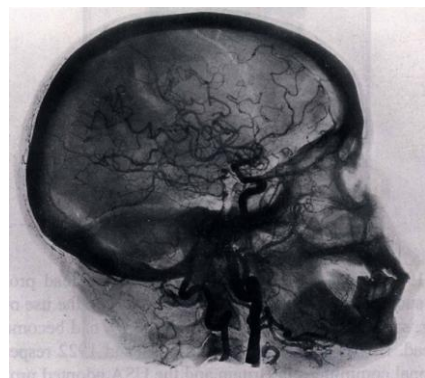


図1.3 透過X線像

当初は医学分野で使われていたが、最近では飛行機への搭乗手続きでの手荷物検査や、それ以外にも工業分野等で利用されている。X線は図1.4に示すように、電気の波：電磁波としての性質と、光の粒子：光量子としての性質を持っている。このために光や電波と同じように直進する。

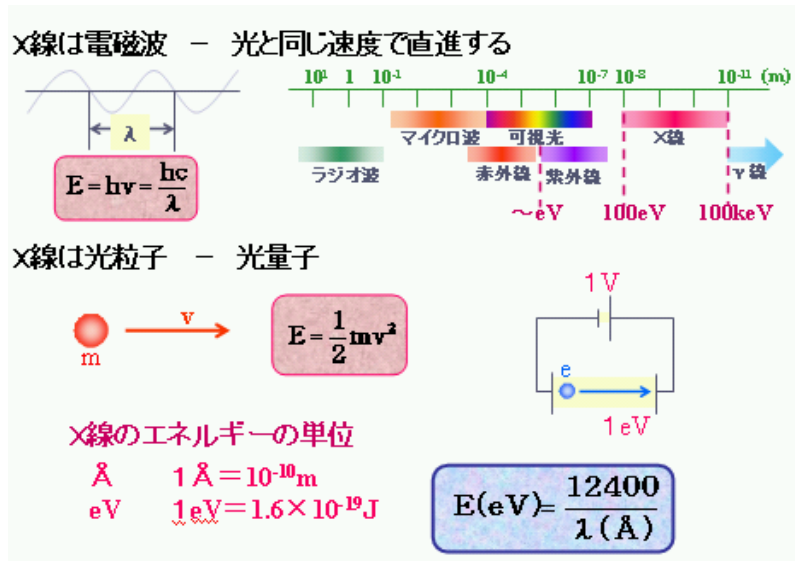


図1.4 X線の性質

しかし、その光量子が持つエネルギーは目で見ることが出来る可視光の1,000倍~100,000倍程度大きい。このために、X線を物質に入射すると、X線と物質との相互作用が起こり、物質に含まれる情報がX線等として放射される。X線を試料に入射したとき、試料から放出される信号の種類を図1.5に示す。

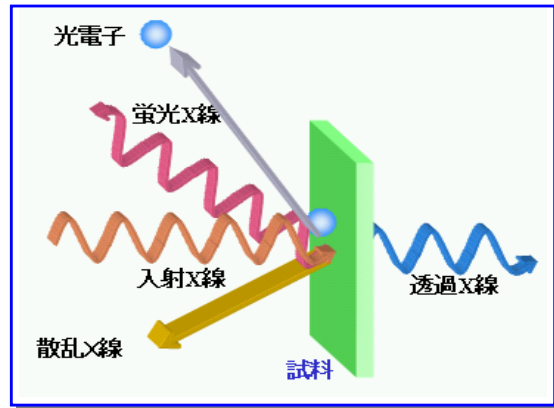


図1.5 X線と物質の相互作用

1.2 X線の発生

荷電粒子を物質に高速で衝突させるとX線が発生する。もっとも簡単なX線の発生法は図1.6に示すようなX線管を用いることである。

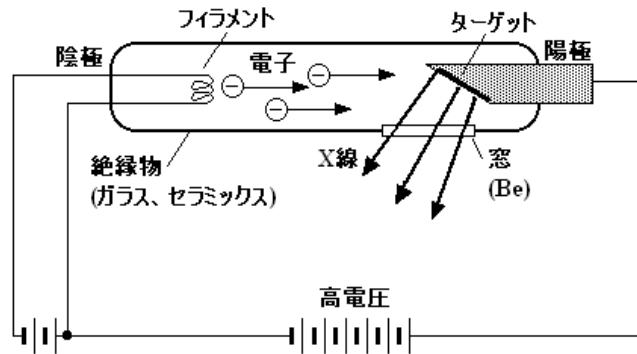


図1.6 X線管の原理

フィラメントFを加熱し、熱電子を放出させ、それを高い電圧（例えば20kV程度）で加速し、金属ターゲットと呼ばれるアノードに衝突させると、図1.7に示すようなスペクトルを持つX線が発生する。

スペクトルは巾広い領域で、エネルギー的に連続な成分を持つ連続X線（A）と、ターゲット材に寄与した鋭いエネルギー分布を持つ特性X線（B）で構成される。

原子は原子核とその周りを周回運動している軌道電子とにより構成されている。原子核は正の電荷を持つ陽子と電氣的に中性な中性子から成る。軌道電子は負の電荷のために陽子を持つ原子核とクーロン引力により引きつけられる。これと同等の遠心力が電子に働くように電子は周回運動を行い、バランスよく円周上に安定な軌道を築いている（図1.8）。

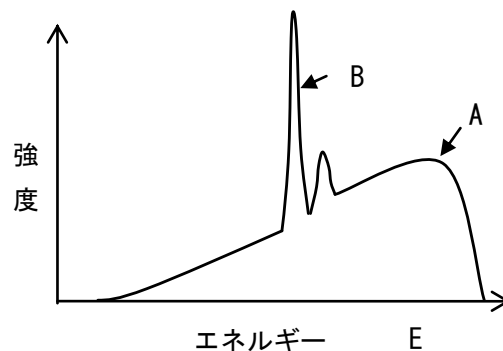


図1.7 X線の発生

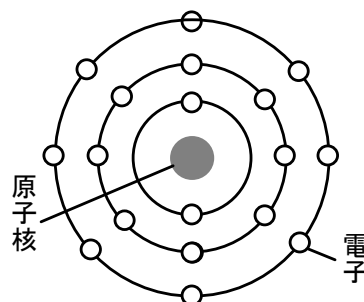


図1.8 原子の構造

この安定な軌道は波動関数によって表される。その波動関数に対するエネルギー固有値、すなわち各電子が存在する軌道のエネルギーが与えられる。これをエネルギー準位と呼んでいる。

X線管でエネルギーの高い電子をターゲットに衝突させると、原子が持つ電子によって、入射電子がクーロン相互作用により、そのエネルギーの一部を放出して方向を変える。この時、放出されるX線が連続X線である。これに対して入射電子が原子を励起させると、その緩和過程でエネルギーを放出する。これが特性X線であり、原子特有のエネルギーを持ったX線を放出する。

1.3 原子の励起と緩和

加速電子やX線が原子を励起すると内殻準位の軌道電子を光電子として原子の外側に放出する（図1.9 a）。励起された原子は外殻の電子が内殻の空準位に遷移することにより基底状態に移行し、そのエネルギー差に相当する電磁波を特性X線として、放出する。（図1.9 b）遷移に寄与する電子レベルのエネルギーは原子に固有であるために、放出された特性X線のエネルギーは原子に特有のものである。一方、電子の遷移によってすべてX線の放射になるのではなく、一部の電子遷移はそれによって生じたエネルギーを他の軌道電子に与え、これを放出することがある（図1.9 c）これをAuger効果と呼んでいる。放出された電子を特にAuger電子と呼ぶ。したがって原子の緩和には特性X線の放射とAuger電子の放出とがある。

原子の緩和過程は、これらのどちらか一方がとられる。それぞれの割合を蛍光収率 ω およびAuger収率 α とよび、

$$\omega + \alpha = 1$$

となる、

蛍光収率が大きいほど、特性X線の強度が強く、またAuger収率が大きいほどAuger電子の放出が大きい。原子番号Zが50以上では、 $\omega \approx 1$ でほとんど特性X線の放射により原子は緩和されるが原子番号が小さくなるにつれて蛍光収率が小さくなり、したがって特性X線の強度も減少する。

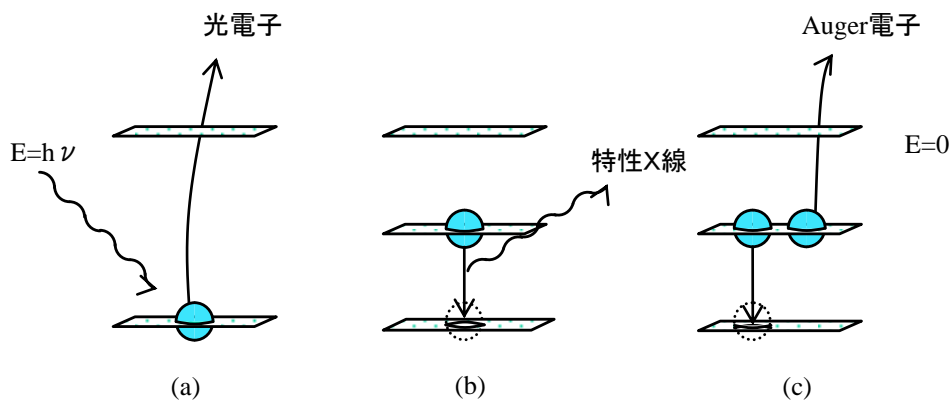


図1.9 原子の励起と緩和

1.4 特性X線

電子の遷移はすべての電子軌道間で生じるのではなく、次のような条件を満たす軌道間の遷移のみが評される。これを選択則と呼んでいる。

$$\left. \begin{array}{l} \Delta n \neq 0 \\ \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{array} \right\}$$

上記を満足する場合のみ電子の軌道間遷移が起こり、特性X線を放射する。

ここで、 n : 主電子数, l : 方位量子数, j : 内量子数である。ただし、

$$j = l + s$$

で、 s はスピン量子数とよばれ、 $+1/2$ と $-1/2$ の値をとる。

この場合、遷移に寄与する内殻軌道と外殻軌道を用いて一般に特性X線に名称をつけている。図1.10に代表的な電子遷移と特性X線およびその名称を示した。例えば内殻軌道がK ($= 1s$) 殻の場合、発生する特性X線を特にK線と呼び、すぐ外側の軌道であるL殻からK殻へ遷移するものを $K\alpha$ 線、また、その外の外殻軌道であるM殻からK殻への遷移を $K\beta$ 線と呼んでいる。また同じ $K\alpha$ 線でも外殻のL殻の2p軌道がスピン分裂を起こし、 L_2 と L_3 に分かれているために2本の特性X線が観測される。そこでこれらのうち強度の強い L_3 からの遷移を特に $K\alpha_1$ 線、 L_2 からの遷移を $K\alpha_2$ 線としてさらに細かく名称をつけている。

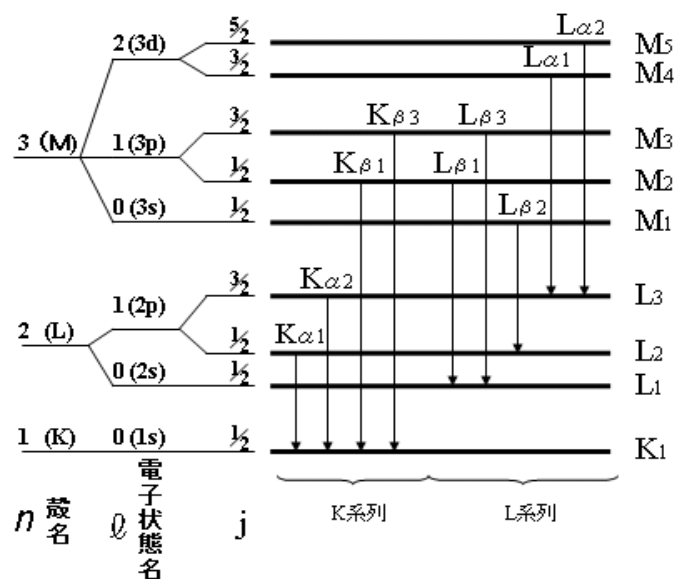


図1.10 原子のエネルギー準位と特性X線

1.5 蛍光X線

電子等の荷電粒子を加速して、試料に衝突させると連続X線と特性X線が重なってスペクトルが観測される。これを1次X線という(図1.11(a))。これに対してX線管より発生したX線を用いて原子を励起すると荷電粒子による励起の場合のように連続X線が発生せず、特性X線のみがX線として観測される(図1.11(b))。これを蛍光X線と呼んでいる。特性X線のエネルギーは原子番号Zに依存しているためにそのエネルギー測定より定性分析が可能である。また、特性X線の強度より試料中に含まれる元素の含有量を求めることができる。これに加えて蛍光X線には連続X線の部分がなくS/Bのよいスペクトルが得られるために早くから定性・定量分析に用いられてきた。このような分析法を特に蛍光X線分析法という。

蛍光X線分析法は、試料の励起に電磁波であるX線を用いるために非破壊な物理分析法であり、また原子の電子軌道準位間の電子の遷移による情報のために化学結合等の情報を得ることができる。主な利点を次に挙げる。

- ① 励起にX線を用いるために試料の発熱が非常に少なく、このために測定中に化学的な変化が生じない。いわゆる非破壊な分析法である。
- ② 原子番号5のホウ素から原子番号92のウランまでの全元素の分析が可能である。
- ③ 測定スペクトル中に連続成分がなく、元素に特有な特性X線成分のみであるために解析が容易である。
- ④ X線スペクトルの解析が比較的容易でかつ分析精度がよい。

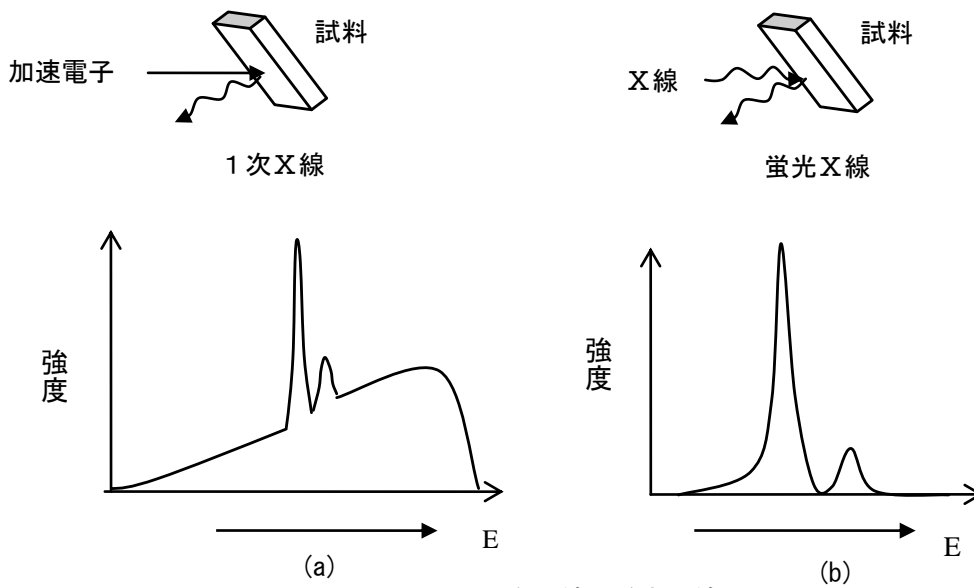


図1.11 一次X線と蛍光X線

1.6 蛍光X線分析装置

蛍光X線分析装置には、試料からの蛍光X線の分光および検出器系の違いにより、(a)波長分散型と(b)エネルギー分散型に大別できる(図1.12参照)。

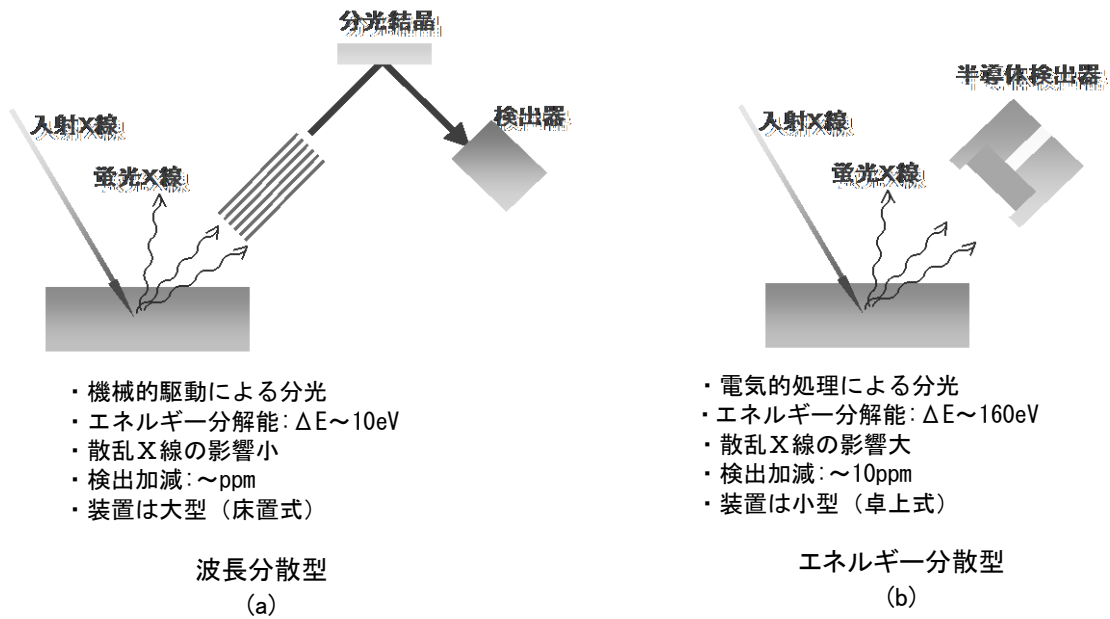


図1.12 蛍光X線分析法の装置概要

波長分散型はX線分光器を必要とすることから大型で主に研究室内で利用される。これに対して図12に示すエネルギー分散型では、試料からの蛍光X線はエネルギー分解能をもった半導体検出器で検出され、X線のエネルギーに比例したパルス高の電気信号を計測し、直接スペクトルを得る。このために計測時間が短縮されるとともに精度を下げ

ることなく、小型化が可能で、測定にかかわる操作も容易である。

1.7 波長分散型蛍光X線分析法

X線の波長（エネルギー）を求めることを分光という。X線波長は分光結晶を用いて求めることができる。図1.13(a)に示すように面間隔が d の結晶に波長 λ のX線が入射すると結晶格子面でX線は回折、干渉が起こる。すなわち格子面での散乱X線の光路差が波長 λ の整数倍のときに干渉を起し強く観測される。これをX線の回折と呼んでいる。X線の回折は、 $2 d \sin \theta = n \lambda$ を満足し、かつ入射と反射が等角で起こる。これをブラッグ反射という。また上式をブラッグの条件式と呼んでいる。ブラッグの反射を用いることにより蛍光X線の波長（エネルギー）を測定する方法を波長分散型蛍光X線分析法という。

波長分散型では図1.13(b)に示すように試料から発生する蛍光X線のうち、測定したいエネルギーを持つ蛍光X線だけを分光器を通して取り出すため、X線分光器を必要とする。分光結晶は単結晶や人工格子が使われ、分光角度を変えながら、Bragg条件（ $2 d \sin \theta = n \lambda$ ）を満たした蛍光X線だけを分光させ、ソーラスリットを通してX線検出器で検出される。Braggの条件によって、波長 λ と分光角度 θ が決まるので、一般には数個の分光結晶が装填され交換できるようになっている。また、波長分散型には、分光結晶を湾曲させた集合法や分光結晶を2個使って分解能を向上させた二結晶分光法などがある。また、位置有感検出器を用いて、分光結晶や検出器を同時に計測する方法などもある。

X線の波長（ $\lambda \text{ \AA}$ ）とエネルギー（ $E \text{ eV}$ ）の間には、

$$E \text{ (eV)} = \frac{12400}{\lambda \text{ (\AA)}}$$

の関係がある。

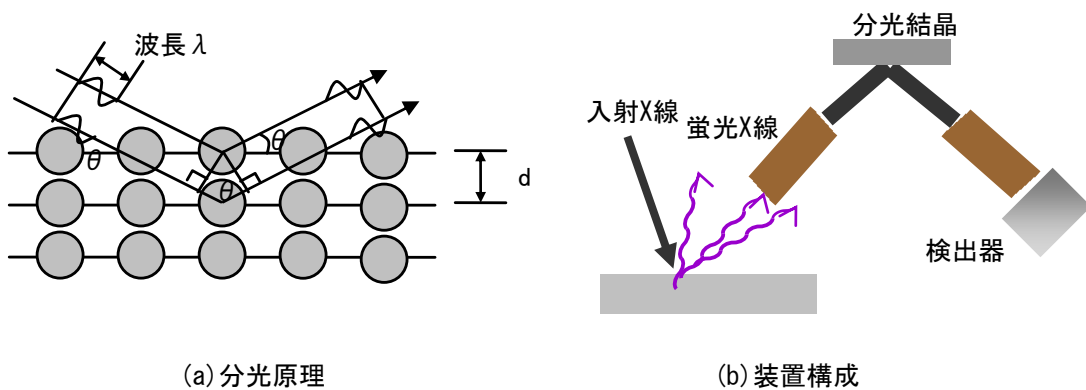


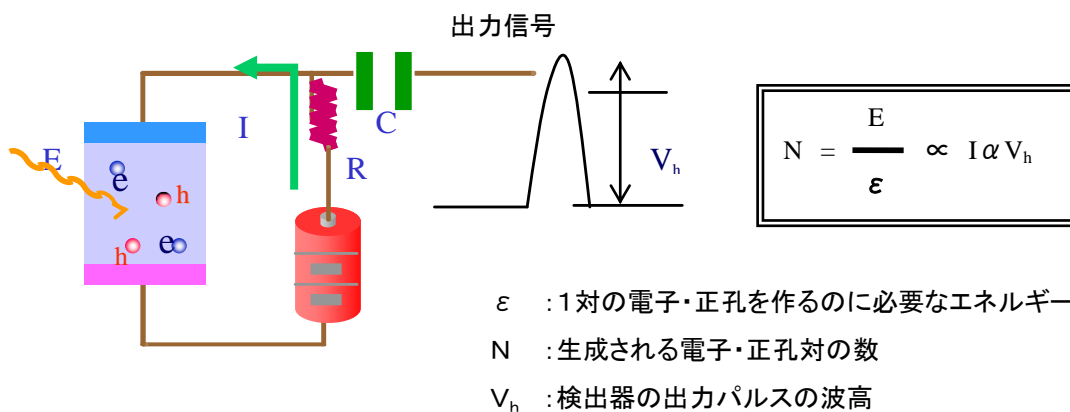
図1.13 波長分散型蛍光X線X線分析法

1.8 エネルギー分散型蛍光X線分光法

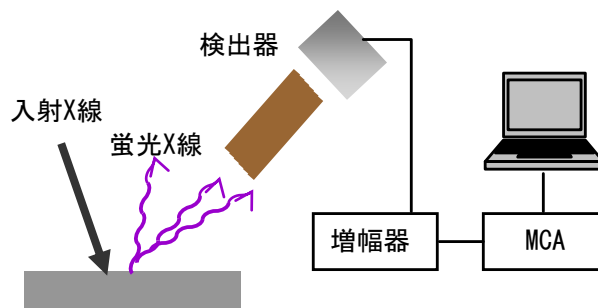
図1.14(a)に示すように、半導体の両側に抵抗を通して高電圧を印加すると、生成された電子は高電圧側により移動し、結果として電流が生じる。この電流により抵抗 R の両端に電圧が生じ、出力端にパルス状の電圧が生じる。このパルスの高さは生成される電

子の数 N に比例する。1つの電子・正孔対を作るのに要するエネルギーを ε とすると、入射エネルギー E に対して $N = E / \varepsilon$ となる。したがって、パルスの高さは入射X線のエネルギーに比例する。この高さを正確に測定することができれば、入射X線のエネルギーを電気的に求めることができる。このような方法は、入射X線のエネルギーを検出器自体で電気的に選別することができる。このような方法で蛍光X線のエネルギーを測定する装置をエネルギー分散型蛍光X線分析法という。図1.14(b)にエネルギー分散型蛍光X線分析装置の概要を示した。X線管から励起X線によって試料が励起され蛍光X線を放射する。蛍光X線はエネルギー分解能を持った検出器によって直接に検出される。

エネルギー分散方式の特徴は、全体のX線スペクトルが同時に観測できること、検出感度が大きくできること、装置全体に稼動部分がないことがあげられる。現在これらの長所を活かして種々の装置が実用化されている。



(a) エネルギー分散の原理



(b) 装置構成

図1.14 エネルギー分散型蛍光X線分析法

2. エネルギー分散型蛍光X線分析装置

図2.1にエネルギー分散型蛍光X線分析装置のブロックダイアグラムを示す。X線管からの励起X線を試料に照射し、試料から放射される蛍光X線を検出器で受ける簡単な構造である。

パソコンによりX線管の励起条件（管電圧、管電流）を指示し、高電圧コントローラを通して、X線源用高圧発生装置を制御し、X線を発生させる。試料からの蛍光X線は高いエネルギー分解能を持っている半導体検出器（SDD）により検出され、検出信号はプリアンプを通して、信号処理回路（DSP）でデジタル化されパソコンに取り込まれ、スペクトルとして表示される。

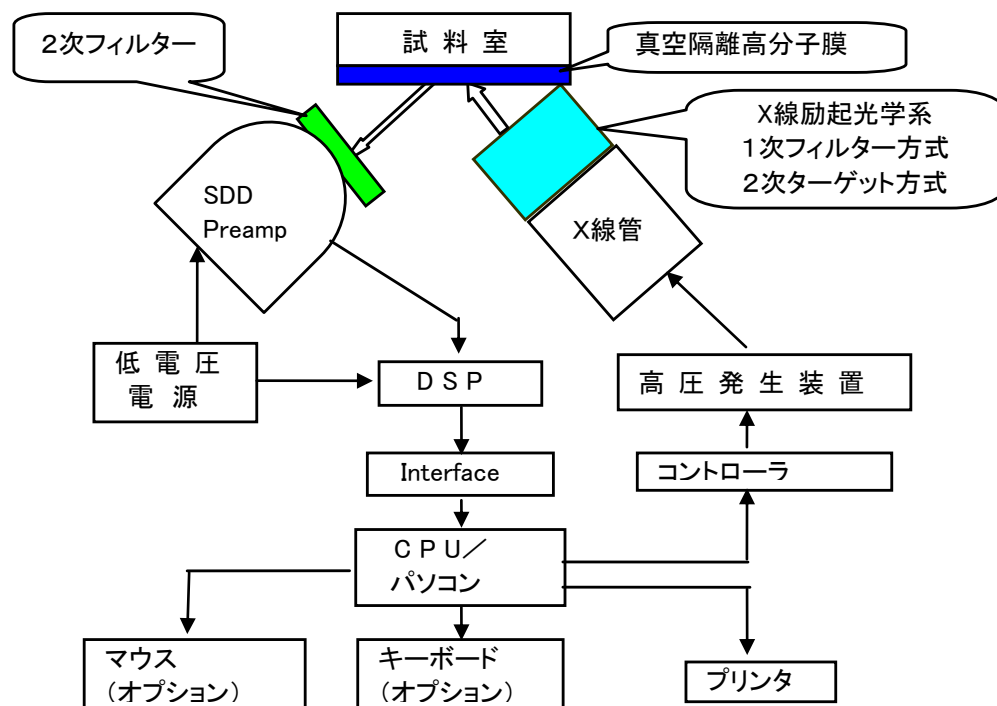


図2.1 エネルギー分散型蛍光X線分析装置ブロックダイアグラム

エネルギー分散型蛍光X線分析装置は、

- ・測定が波長分散型より、迅速・簡便
- ・多元素同時分析なので、含有元素がすぐわかる
- ・波長分散型に比べて安価
- ・波長分散型に比べて装置が小型化
- ・幅広い試料形態の分析が可能

等の特徴があるが、一方では、

- ・バックグラウンドが高いために、検出下限値が高い
- ・高精度分析が困難
- ・軽元素で感度が不足する
- ・元素由来のピーク以外にゴーストピークが現れる。

等の欠点がある。これらの欠点を補うために、さまざまな工夫がなされている。その主なものは、X線管と試料との間のX線励起光学（1次フィルター、2次ターゲット法等）と、試料と検出器との間の2次フィルターである。

2.1 励起光学系

図2.2に励起光学系の比較を示す。

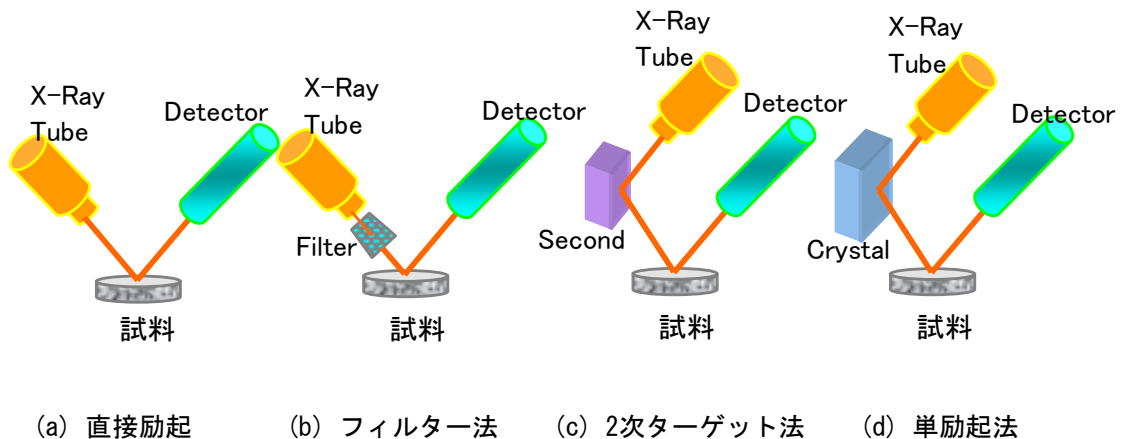


図2.2 励起光学系

(a) 直接励起法：

X線管からの放射X線をそのまま試料に照射する。試料による散乱のためにバックグラウンドが大きく、検出下限値も高くなる。

(b) フィルター法：

適当な暑さの金属箔を用いてX線管からの（連続X線）成分の一部や特性X線の一部を吸収させることにより、それらの成分を除去するために用いられる。

特定の元素の検出下限を工場させるために有効であるが、元素ごとによって最適なフィルターを選別しなければならない。

(c) 2次ターゲット法：

X線管からのX線を試料以外の金属に照射し、その金属からの蛍光X線を試料に照射させる。単一エネルギーを持つX線で試料を照射するので、バックグラウンドが低くなり検出下限値が向上するが、一方励起X線量が小さくなるために高出力X線源が必要となる。

(d) 単色励起法：

2次ターゲット法の工夫改善したもので、1次X線を分光素子で分光し、単一エネルギー成分のみを励起源として使用する。バックグラウンドも低くなり、当然検出下限値も向上するが、すべての領域の元素に適當できない。また装置が高価になる。

図2.3に同一試料による励起法の違いによる測定スペクトルの比較を示す。測定試料はCu、Co、Mn、V、Sc、K 各0.2ppm水溶液を混合し、50 μ lを5 μ mポリエステルフィルム上に点滴乾燥させた。X線管はMoターゲットで、測定は200sec、励起条件は40KV、1mA（ただし、ダイレクト法では強度が大きいために0.125mA）とした。

Cuの場合のLLD（検出下限値）を比較すると、ダイレクト法では、129ppbに対して、フィルター法では18.2ppb、モノクロ法では2.6ppbと改善されている。

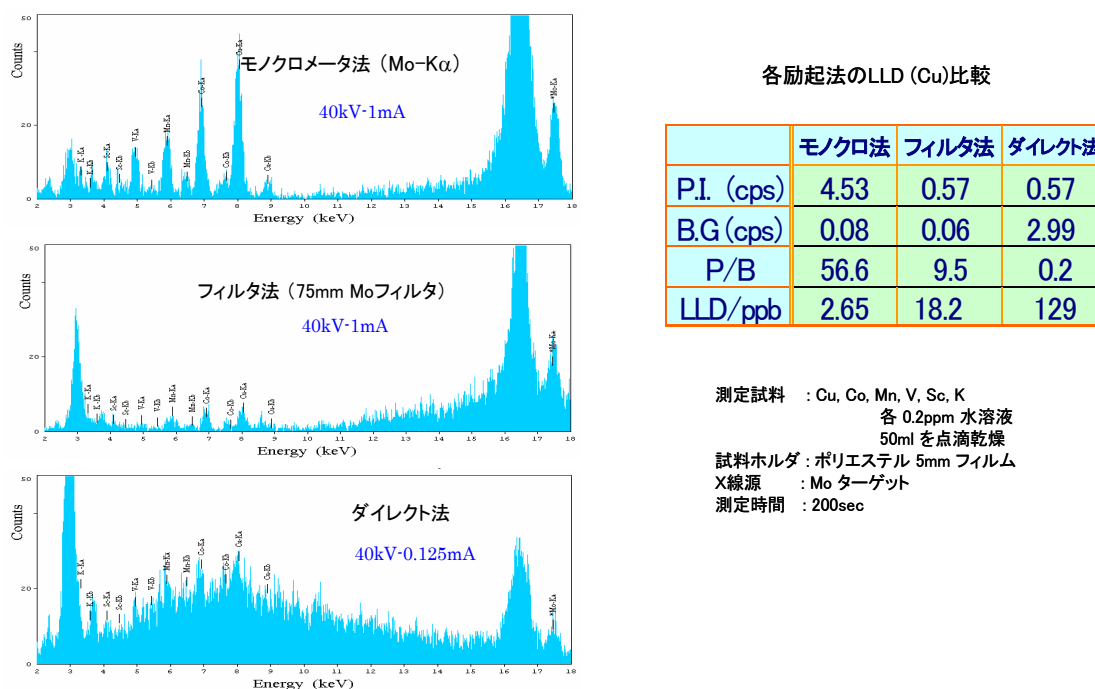


図2.3 励起法の違いによるスペクトル比較

2.2 半導体検出器

半導体検出器には、母材の違いや、構造の違いにより多くのタイプがある。ここでは、Si半導体にLiをドーピングしてi層を作る、いわゆるSi(Li)型検出器について述べる。その他の半導体検出器であっても、その原理はほぼ同じである。図2.4に半導体検出器の原理(a)と構造(b)を示す。

BなどをドーピングしたSiのp層にLiを熱拡散して、p-n⁺接合ダイオードを作り、その上でLi⁺イオンをp領域へドリフトさせる。このことによりみかけ上の真性領域(i層)が形成される。この過程でp層の部分は減少し、i層の部分が增大する。この結果、p-i-n⁺構造のダイオードができる。この構造のSi(Li)に逆電圧、すなわちp層に対してn⁺層に高電圧を加えると、i層に入射したX線により生成された電子・正孔対が電場により移動し、これにより出力信号として取り出すことができる。検出器内で生じる電子・正孔対の数Nは入射X線のエネルギーEに比例し、 λ はエネルギーEと電子・正孔対の数Nの間には、 $N=E/q$ の関係がある。ここで ϵ は1つの電子・正孔対を作るのに必要なエネルギーでSiの場合、3.92eVである。出力信号V_pは入射X線のエネルギーEに比例する。半導体検出器からの出力は電荷量であるために、これを電圧パルスに変換しなければならない。このために電荷型前置増幅器が用いら

れる。半導体の ϵ は熱的エネルギーに近いため室温では用意に暗電流が生じる。この暗電流を減らすために液体窒素等によって真空中で冷却しなければならない。このために半導体検出器は一般的に図2.4(b)のような構造となっている。

最近では、Siウェハ上に、直接プロセス処理を行い、小型の検出器を作り、それをペルチエ素子で冷却したシリコンドリフト型検出器 (SSD)が多く使用されている。SDDでは液体窒素が不要なために、検出器を非常に小型にすることができる。

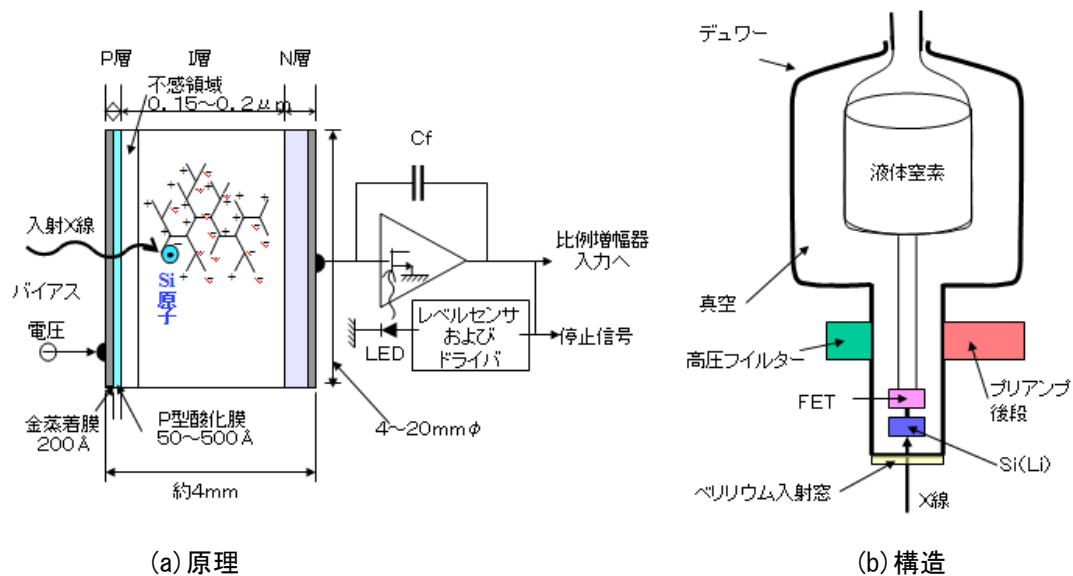


図2.4 半導体検出器

図2.5にSDDの内部と構造を示す。検出器のウェハの厚みは約450 μm で、直径14mm程度程度のTO-8と呼ばれるケースに組み込まれており、その大きさは親指ほの先程である。内部を真空に保ち、検出素子はペルチエ素子で-30°C程度に冷やされる。外部との分離は8 μm のBe窓が用いられている。

図2.6に良好なSDD検出器によるMn-K α のスペクトルを例示した。半導体検出器では、この程度のK α とK β との分離ができるか、いくつかのピークが重なると、そのピークを分離するのは困難となる。

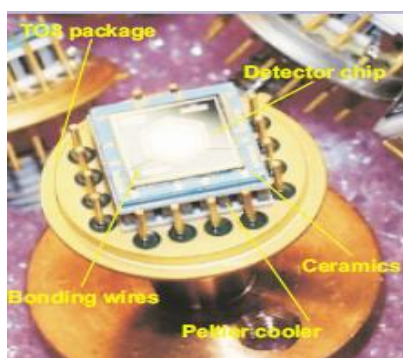


図2.5 内部構造

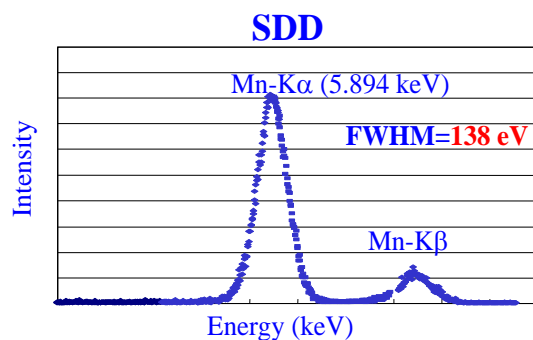
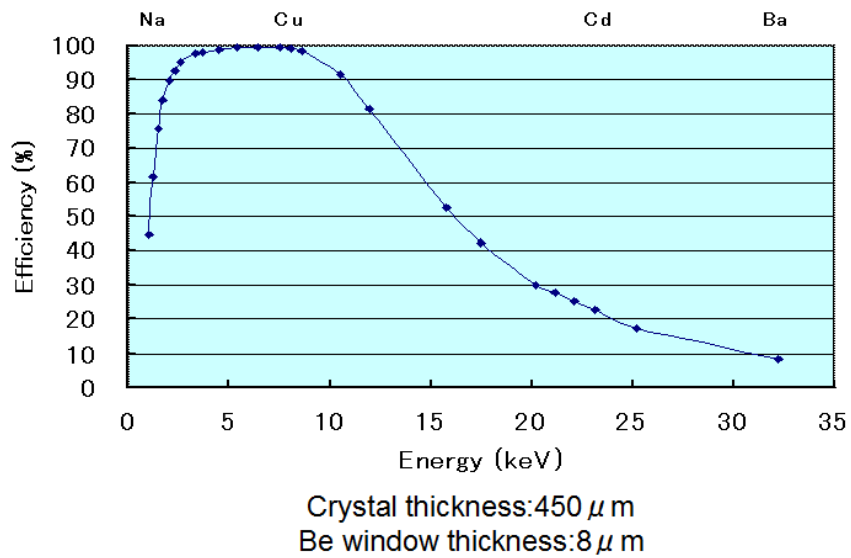


図2.6 スペクトル

図2.7にSDDの検出効率を示す。低エネルギー側の減衰は窓材に用いるBeの吸収により生じるもので、1keV以下の検出は非常に難しい。一方、高エネルギー側の減衰はSi結晶の厚みによる吸収率の低下のために生じるもので、30keV以上では検出効率は10%以下となり実用的な検出は困難である。



低エネルギー側の減衰は窓材Beによる吸収

高エネルギー側の減衰は結晶の厚みによる吸収率低下

図2.7 SDDの検出効率

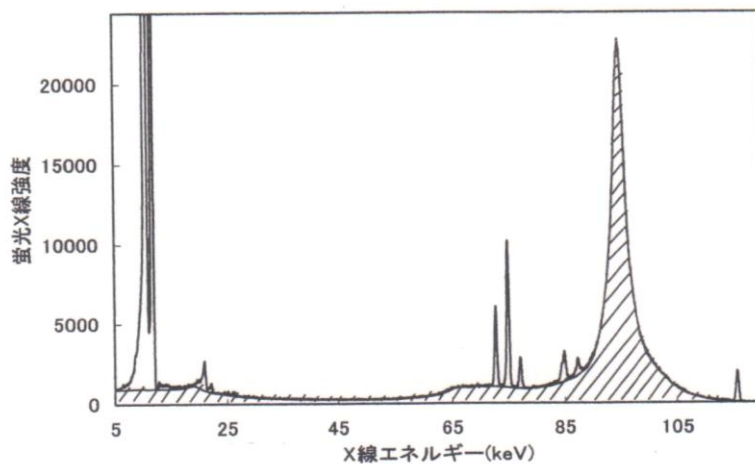
3. エネルギー分散型蛍光X線分析法の問題点

エネルギー分散型蛍光X線分析装置で得られたスペクトルを用いて定性、定量分析を行う場合に生じる問題点を項目ごとに示す。

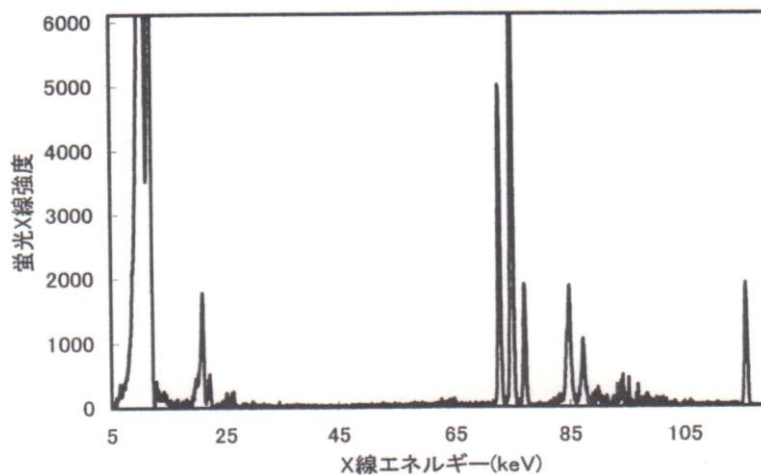
3.1 バックグラウンド

実験より得られたスペクトルには一般に元素よりの特性X線以外に散乱等でバックグラウンドが加わったものとなる。このために定量精度を高めるためには元素のピークよりバックグラウンドを差し引く必要がある。通常は数値処理等で自動的に行なわれる。

図3.1(a)は得られたスペクトルの一例で、上記の方法により求めたバックグラウンドを斜線で示した。斜線内の網模様の部分がバックグラウンドである。得られたスペクトルより、このバックグラウンドを差し引いた部分を拡大して表示したのが図3.1(b)となる。このバックグラウンドの差し引きにより定量値にばらつきが生じる。



(a) 実験で得られたスペクトル



(b) バックグラウンドを差し引いたスペクトル

図3.1 X線スペクトル

3.2 妨害ピーク

半導体検出器で単一エネルギーを持つX線光子を検出した場合には1つの対称なピークとして現れるのが本来である。しかしながら次に述べるような原因で生じるピークがスペクトル上に現れ、これが分析上の妨害ピークとなる。

- a) 検出器の特性上生じる擬似的ピークは、
- ① 2つのX線光子が電荷収集時間内に入射すると、これを一つのX線光子とみなし、2つのX線光子が加算されたエネルギー値にピークが生じる。これをサムピークと呼ぶ。
 - ② 入射X線が検出器内で検出器素材を励起し、蛍光X線を外部に放出すると見かけ上そのエネルギーを失ったエネルギー値にピークが生じる。これをエスケープ・ピークと呼ぶ。
 - ③ またX線光子の持つエネルギーが検出器内で電子・正孔に変換された後、その生成されたこれらの電荷の一部が収集するまでに再結合などにより失われると見かけ上低エネルギー値にピークが生じる。このようなピークは重ね合わされてメインピークの低エネルギー側に生じる。これをチャージコレクションロスと言う。
- b) 入射X線が物質と相互作用の結果、
- ① 試料を構成している元素の電子により散乱を受ける。このとき入射X線はエネルギーの一部を失い、結果として低エネルギー側にピークが生じる。これをコンプトン散乱という。
 - ② 検出器内でも同様のコンプトン散乱が生じる。但し、コンプトン散乱によって放出されるX線の方向に自由度があるために放出されたエネルギーも幅広く、低エネルギー領域に広く分布したバックグラウンドを生じる。
- c) 入射X線が試料に照射されると試料により散乱される。この場合
- ① 試料中で非干渉性散乱が生じ、
 - ② あるいはブラッグ条件により回折が起こり散乱される。これらの散乱はエネルギーを失わず、時には強い回折線として観測される。
- d) 装置周辺からの散乱や蛍光X線が検出器に到達する。
- e) 散乱X線や蛍光X線が検出器に入射するとき、検出器を構成する素材、たとえば窓材に含まれている元素を励起し、これらの蛍光X線が観測される。

3.3 エスケープ・ピーク

半導体検出器はエネルギー分解能は優れているが、入射X線と検出器との総合作用によって擬似ピークが現れる。その一つがエスケープ・ピークである。

図3.2(a)に示すように検出器にEeVのX線が入射し、このエネルギーによって電子・正孔

対が生じた場合にはエネルギー値に比例した正規のパルスが観測される。しかし、入射X線が検出器を構成している母材であるSiもしくはGeのK吸収端よりも大きいエネルギーの場合、SiもしくはGeを励起し、そのエネルギーを失う。この場合には、Si-K α 線もしくはGe-K α 線が検出器より放出される。このSi-K α 線もしくはGe-K α 線が検出器内で再吸収されて、電子・正孔対を作ればトータルのエネルギー値は保有される。もし、Si-K α 線もしくはGe-K α 線がSiもしくはGe検出器で吸収されず、これが外に放出された場合、Si-K α もしくはGe-K α のエネルギー分だけ失ったことになる。この結果、トータルなエネルギー値は見かけ上、Si-K α もしくはGe-K α のエネルギーを差し引いた値となり、この位置にピークが現れる(図3.2b)。これをエスケープ・ピークと呼んでいる。検出器がSiの場合には、この値が1,739eVであり、Geの場合には、9,874eVである。通常はエスケープ・ピークはほとんど観測されないが、入射X線の量が多くなると、K α 線の検出割合が増大して結果的にエスケープ・ピークが観測される。

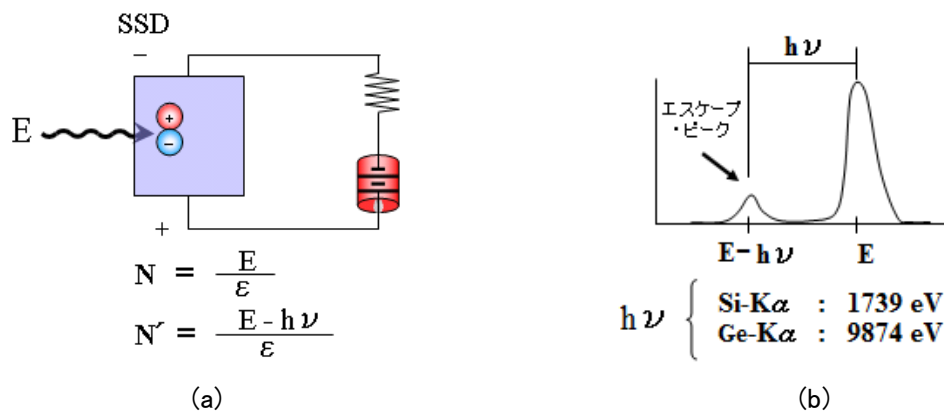


図3.2 エスケープピーク

3.4 サムピーク

半導体検出器はエネルギー分解能の点で優れているが、入射X線と検出器との総合作用によって擬似ピークが現れる。その一つがサムピークある。

検出器の計数値が増大すると、時に二つの光子がほぼ同時に検出器に入る確率が増大する。図3.3(a)に示すようにE₁のエネルギーを持つX線光子が入射し、これによりN₁個の電子・正孔対が生じ、ほぼこれと同時にE₂のエネルギーを持つX線光子が入射すると、これによりN₂個の電子・正孔対が生じる。これら二つのX線光子によって生じたN₁およびN₂個の電子・正孔対が電場により移動し、電気出力を得るときには、N₁+N₂個の電子・正孔対に相当するピークが生じる図3.3(b)。このようなピークをサムピークという。

強度の大きい異なった二つのエネルギーを持つX線が入射する場合には、図3.3(c)に示すように、確率的には三つのピークが生じる。

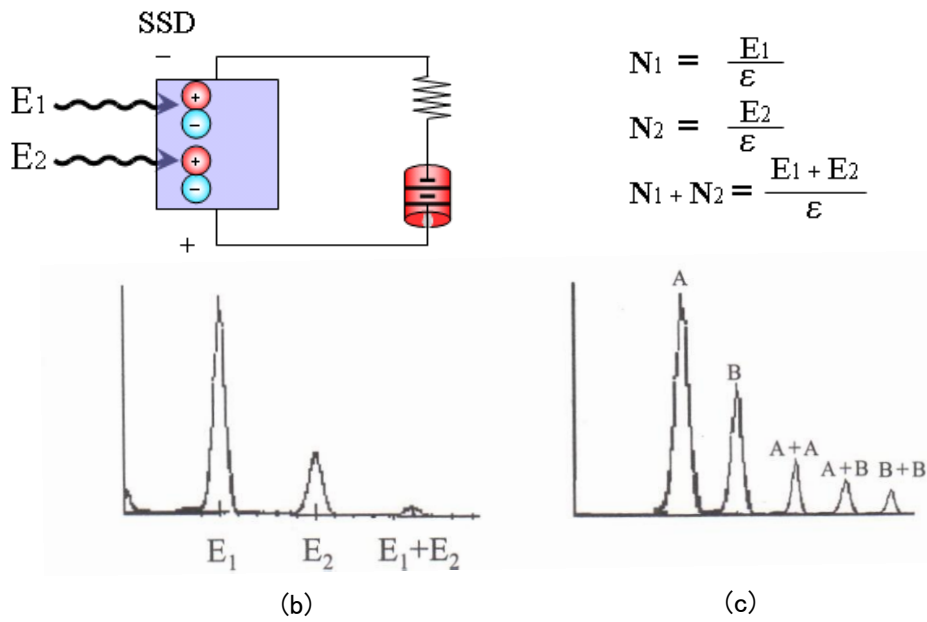


図3.4 サムピーク

3.5 X線の散乱（コンプトン散乱、レーリー散乱）

X線が物質に入射すると、X線と物質の相互作用によって多くの現象が現れる。その一つにX線の散乱がある。このとき入射X線と同じエネルギーのX線が散乱X線として放出される場合を弾性散乱、また入射X線のエネルギーの一部を失って入射X線のエネルギーよりも低いエネルギーの散乱X線を放出する場合を非弾性散乱と呼ぶ。

X線が物質に入射すると、物質中の電子が励起されて振動を生じる。その加速度によって同じ振動数のX線が電磁波として物質から放出される。これが弾性散乱である。このために蛍光X線のスペクトル中に入射エネルギーと同じ位置にピークが現れる。これをレーリー散乱によるピークと呼ぶ。

これに対して、非弾性散乱は入射X線光子と物質を構成している電子が粒子的な衝突によって生じる。図3.5(a)にそのようすを示す。X線の散乱角度によるエネルギーの減少が生じ、主ピーク（入射X線）の低エネルギー側に散乱ピークが生じる。このような散乱をコンプトン散乱と呼ぶ。

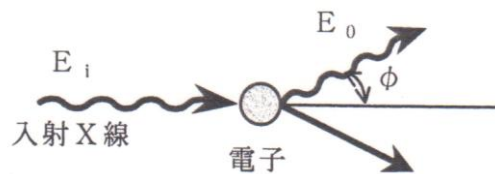


図3.4 コンプトン散乱

E_1 のエネルギーを持つ入射X線が物質を構成する電子と粒子的な衝突を起こすと、電子は入射X線のエネルギーの一部を得て、運動エネルギーを持って移動する。このときその失っ

たエネルギーに相当する分を差し引いたエネルギー E_0 を持つX線が放出される。失うエネルギーは入射X線と散乱X線との間の散乱角(θ)を用いて求めることができる。コンプトン散乱は散乱角が大きいほど著しく、また入射X線のエネルギーが大きいほど散乱が大きくなる。

図3.5に蛍光X線スペクトルの一例を示した。116keVのピークは入射エネルギーの位置に現れたレーリ散乱で、入射エネルギーよりも低い部分に現れる幅の広いピークはコンプトン散乱によって生じたピークである。

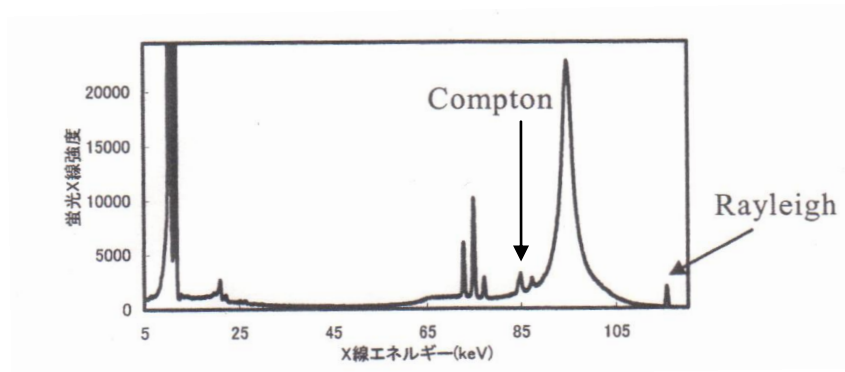


図3.5 X線の散乱

4. 1次フィルターと2次フィルターの選定

4.1 ELEM-09F X線光学系

ELEM-09FのX線光学系を4.1図に示す。X線管から放射された1次X線ビームは1次フィルターで透過・吸収され、コリメータを通過し試料に照射される。試料から発生した蛍光X線は2次フィルターを通過し、検出器SDDで検出される。

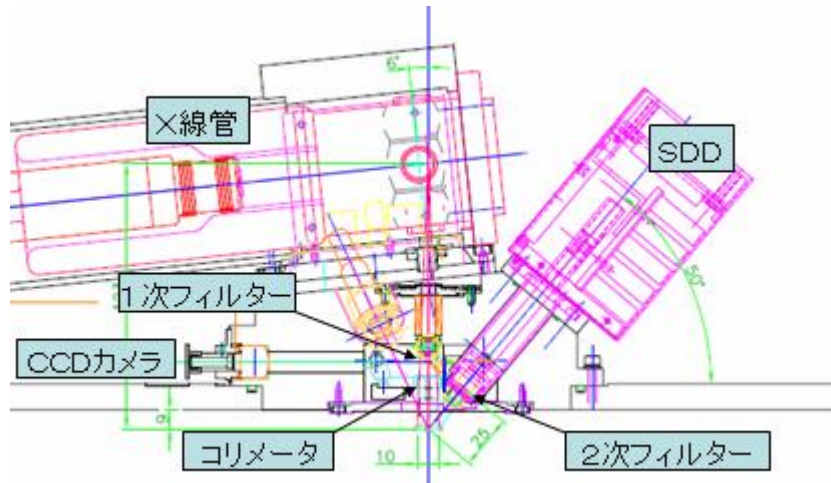


図4.1 X線光学系

4.2 1次フィルターの効果

図4.2はX線管からのテフロン試料による散乱スペクトルを示している。同じ試料に対して1次フィルターの無い場合と、1次フィルターを用いた場合とを比較のために示している。この場合例えば、1次フィルター無しで、Cd-K α 線を分析する場合、微量のCdは連続X線のバックグラウンドの中に埋もれてしまい測定ができない。このため、1次フィルターを挿入して、測定エネルギー付近のX線を吸収し、励起源であるCd-K吸収端のエネルギーより高いX線を透過させ、測定元素のP/B比を向上させることができる。

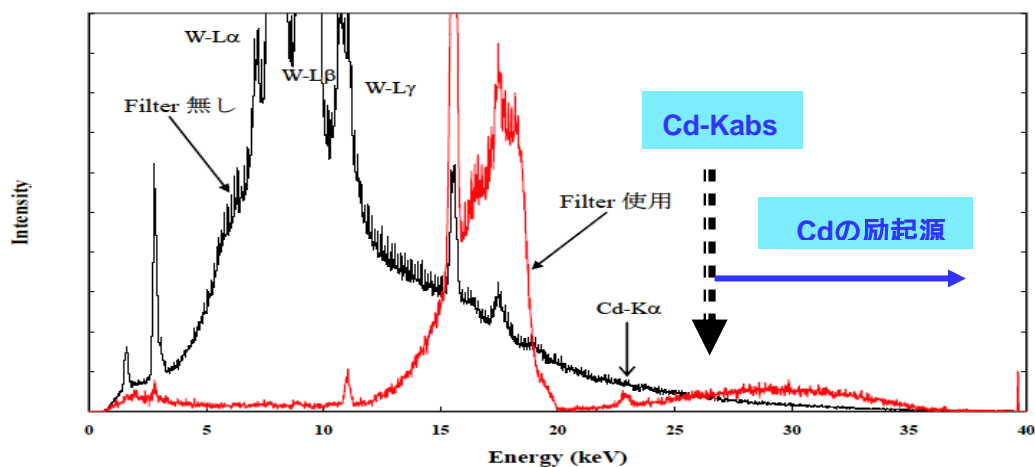


図4.2 1次フィルターの効果

4.3 1次フィルターと測定元素範囲

1次フィルター材とその主な測定元素範囲を表4.1に示す。

表4.1 1次フィルターと測定元素範囲

番号	1次フィルター材質	測定元素範囲		推奨管電圧 kV
		K線	L線	
1	OPEN	Na~K	Ga~Sn	11~15
2	Ti	S~Ca	Mo~Sb	20~25
3	Al	K~Zn	Sn~U	30~40
4	Al/Ni/Mo	Cu~Ba	Ta~U	50

4.4 2次フィルターの効果

Pb半田中の微量のCdを分析する場合、図4.3に示すようにPb-L α 線とPb-L β 線によるサムピークがCd-K α 線に重なってくる。このため、Cdの分析は正確度良く出来なくなる。このような場合に、2次フィルターを検出器の前に挿入し、Pbのスペクトル強度を減衰させ、Cdのスペクトルのみを検出させる役目を果たすのが2次フィルターである。この例以外にRoHS関係妨害X線の一覧と2次フィルター使用などの対策を表4.2に示す。

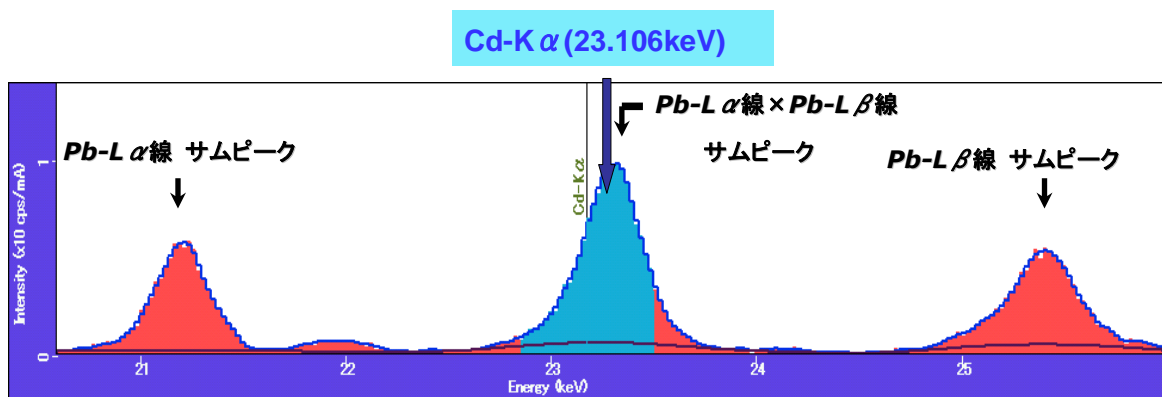


図4.3 Pbのサムピークの影響によるCdのピークプロファイル

表4.2 ROHS関係妨害X線の一覧と対策

試料	測定スペクトル		妨害スペクトル他		対 策	備 考
	スペクトル	エネルギー (keV)	スペクトル	エネルギー (keV)		
Feベース クロメート処理	Pb-Lα	10.55	Cr-Kα 線サムピーク	10.822	2次フィルタAl 0.1mm μ DXPパラメータMaxWidth調整	
	Pb-Lβ	12.612	Fe-Kα 線サムピーク	12.796	2次フィルタAl 0.1mm μ DXPパラメータMaxWidth調整	
Znメッキ	Mo-Kα	17.441	Zn-Kα 線サムピーク	17.26	2次フィルタAl 0.1mm μ DXPパラメータMaxWidth調整	(Pbピーク補正用)
Pbフリー半田	Pb-Lβ	12.612	Bi-Lβ 線の重なり	13.021	ソフト、ピーク分離	
プラスチック材	Cd-Kα	23.106	Br-Kα 線サムピーク	23.814	2次フィルタAl 1mm μ DXPパラメータMaxWidth調整	高濃度Br含有ポリエチレン
	Pb-Lα	10.55	Br-Kα 線エスケープピーク	10.168	ソフト、ピーク分離	
	Hg-Lα	9.987			重なり補正	
	Cr-Kα	5.411	Cl-Kα 線サムピーク	5.242	2次フィルタKapton200μ m	PVC中Crの測定
Cu合金	Cd-Kα	23.106	Cu-Kα ,Kβ 線及びそれらのサムピークによるDead Timeが大きくなる。		μ DXPパラメータMaxWidth調整	
	Pb-Lα	10.55			2次フィルタAl0.1mm	
	Cr-Kα	5.411			20kV-2mA	CuとZnの励起を抑える
半田	Cd-Kα	23.106	Sn-Kα 線エスケープピーク及びその低エネルギー側の裾引き	23.452	重なり補正	スムージング、BGパラメータの最適化
			Pb-Lα 線とPb-Lβ 線とのサムピーク	23.162	2次フィルタAl 1mm μ DXPパラメータMaxWidth調整	
電線被膜	Pb-Lα	10.55	As-Kα 線の重なり	10.53	Pb-Lα、Pb-Lβ 線両方の検量線を準備し、選択、定量 Pb-Lα、Pb-Lβ 線の強度比or As-Kβ の有無でチェック	

5. 定性分析と定量分析

X線管からの一次X線を試料に照射すると、試料に含有する元素の特性X線が観測される。これが蛍光X線である。蛍光X線は元素に固有のエネルギーを持っているため定性分析ができ、また、蛍光X線の強度から定量分析ができる。（図5.1参照）

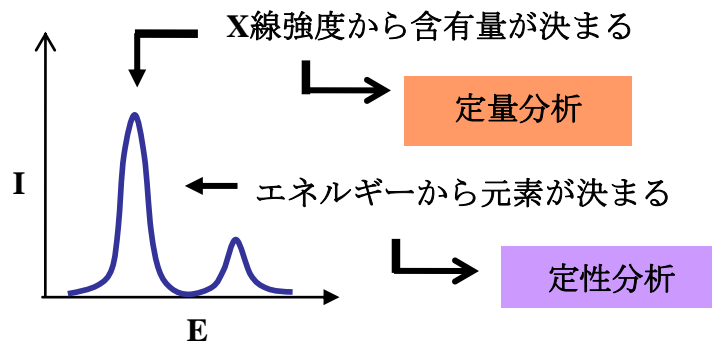


図5.1 定性・定量分析の実現

5.1 定量分析

蛍光X線分析法は絶対分析でなく、相対分析である。このため、分析したい試料の含有元素の含有量を調べるためには、下記の手順が必要である。

- 1. 定性分析を行いどのような元素が含有しているかを調査する。・・・定性分析
- 2. 主要な元素の相対強度を求め、品種判定を行う。・・・品種判定法
- 3. その品種に対する標準試料を準備し、検量線を作成する。この検量線から試料中の元素の含有量を求める。・・・検量線法による定量分析
- 4. 標準試料が準備できず、検量線が求められない場合はファンダメンタルパラメータ法（FP法）を用い、含有量の推定を行う。・・・FP法による定量分析

装置によっては、ライブラリー（種々試料中の元素の含有量とプロファイルデータの保存）が準備されており、試料のパターン認識から一番近い品種試料を選び出しそのライブラリーから定量分析を行う。EDXRFの場合は、試料中に含まれるすべての元素を測定出来ない場合が多く、ライブラリーから定量分析を行う方法しかないと考えられる。ライブラリー法とFP法を組合せて定量を行うとより正確度の良い定量分析を行うことができる。

5.2 エスケープ・ピークとサムピーク

エスケープ・ピーク

入射X線が検出器素子のSi単結晶を励起し、Si-K α 線分のエネルギーを損失したピークが励起した元素の低エネルギー側の位置に観測されるものである。

Cu-K α 線のエスケープ・ピーク

$$= \text{Cu-K}\alpha \text{線のエネルギー}(8.04\text{keV}) - \text{Si-K}\alpha \text{線エネルギー}(1.739\text{keV}) = 6.301\text{keV}$$

サムピーク(パイルアップピーク)

2つの光電ピークが検出器の電荷担体収集時間内に入射すると、検出器内で2つのX線光電ピークが加算された整数倍の高エネルギー側の位置にピークとして観測されるものである。Cu-K α 線のサムピーク=Cu-K α 線のエネルギー8.04keV)X2=16.08keV (2倍の位置)

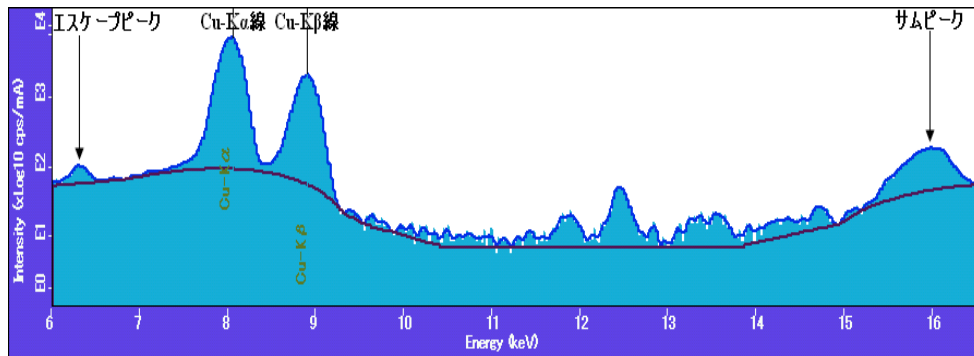


図5.2 Cu-K α 線のエスケープピークとサムピーク

5.3 元素の励起と特性X線のエネルギー

特性X線を放射させるためには、内殻軌道の原子を励起しなければならない。この励起することができる最も低いエネルギーを吸収端と呼びL殻の場合Labで表わす。表5.1に主な元素の吸収端 (Kab、L3ab、L2ab、L1ab、及び放射される蛍光X線 (K α 、K β 1,3、La、L β 1、L γ 1) のエネルギー値を示す。

表5.1 主な元素の吸収端とスペクトルエネルギー値

原子番号	元素	Kab	K α K-L2,3	K β 1,3 K-M2,3	L3ab	L2ab	L1ab	(単位: keV)		
								L α L3-M4,5	L β 1 L2-M4	L γ 1 L2-N4
11	Na	1.071	1.041							
13	Al	1.560	1.486							
16	S	2.957	2.307	2.465						
17	Cl	2.819	2.621	2.815						
18	Ar	3.202	2.957	3.190						
24	Cr	5.988	5.411	5.946						
26	Fe	7.110	6.398	7.057						
28	Ni	8.330	7.471	8.263						
29	Cu	8.979	8.040	8.904						
30	Zn	9.660	8.630	9.570						
33	As	11.862	10.530	11.722						
34	Se	12.652	11.207	12.494						
35	Br	13.468	11.907	13.289						
42	Mo	20.001	17.441	19.599						
45	Rh	23.216	20.165	22.712						
48	Cd	26.711	23.106	26.081						
50	Sn	29.190	25.191	28.467						
51	Sb	30.481	26.271	29.396						
74	W				10.198	11.537	12.098	8.396	9.671	11.284
80	Hg				12.284	14.212	14.840	9.987	11.821	13.828
82	Pb				13.038	15.203	15.852	10.550	12.612	14.762
92	U				17.162	20.943	21.766	13.612	17.217	20.164

6. 検量線の作成

検量線とは、X線分析で定量するとき使用する換算式（グラフ）のことである(図6.1参照)。分析装置の測定はあくまでX線強度であるため、測定したX線強度を含有量（含有率）や付着量、厚みになどに換算する関係式が必要になる。

また、検量線の作成には化学分析値が既知の標準試料が必要で、検量線の良し悪しを評価するためには、4～5点以上の標準試料の準備が必要である。

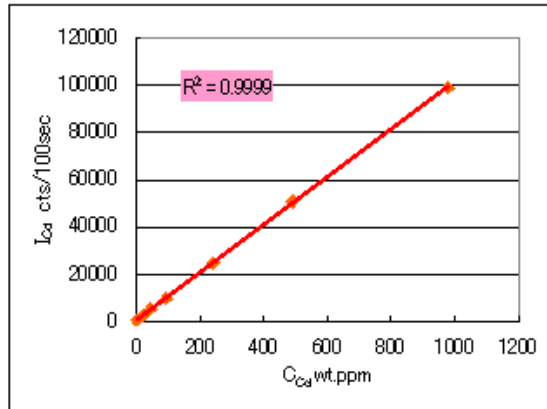


図6.1 Cdの既知標準試料による検量線

6.1 検量線の形状

検量線の形状は、定量元素の蛍光X線と共存元素の含有量によって決まる。図には2元合金の場合の代表的な検量線例を示す。Fe中のCrを分析する場合は、Crが入射X線によって励起されると同時にFeの蛍光X線によっても励起（再励起）されるため、上に凸の検量線となる。一方、Niの場合は、Feによって再励起されずに、逆にFeに吸収されるため、下に凸の検量線になる。Coの場合はほとんど両方の影響が少ないため、直線に近い検量線となる。

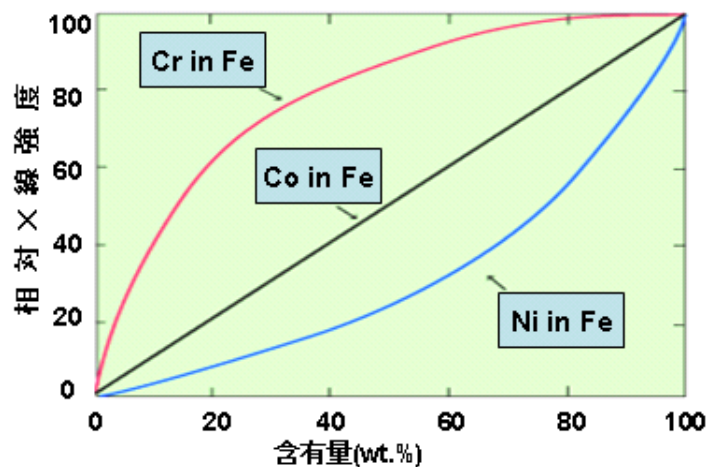


図6.2 検量線の作成

6.2 Cu合金中のCd精密定量分析

Cu合金標準試料を用いての分析例を図6.3に示す。また、それらの検量線を図6.4に示す。得られた相関係数は、 $R^2=0.9996$ で、検出下限値LLDは3.5ppmであった。

測定条件

- ・ 住友金属テクノロジー殿製
Cu合金標準試料GBRシリーズ
- ・ 1次フィルター: Cd 精密分析用
- ・ 2次フィルター: Cd 精密分析用
- ・ kV-mA : 50-1
- ・ 測定時間: 100sec

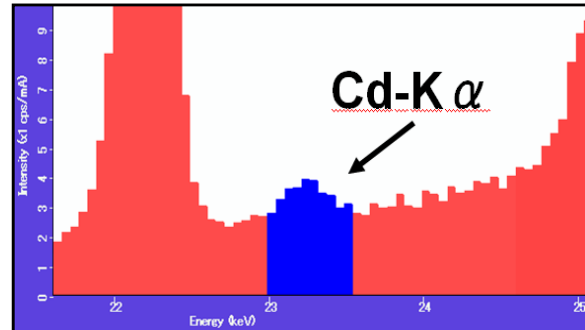


図6.3 Cu合金に於るCd-K α のピークプロファイル化（化学分析値16ppm）

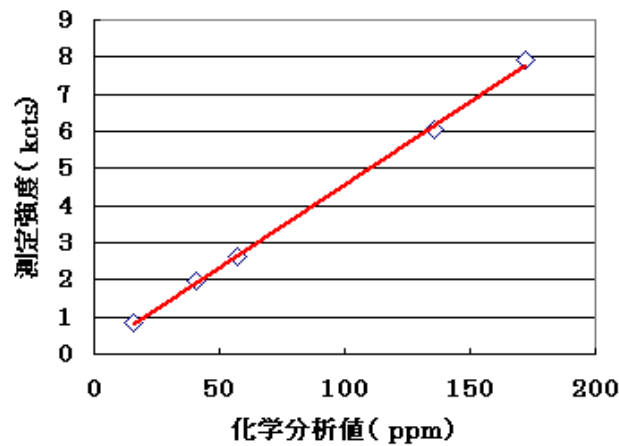


図6.4 Cu合金中のCdの検量線

6.3 検出限界値LLDの定義

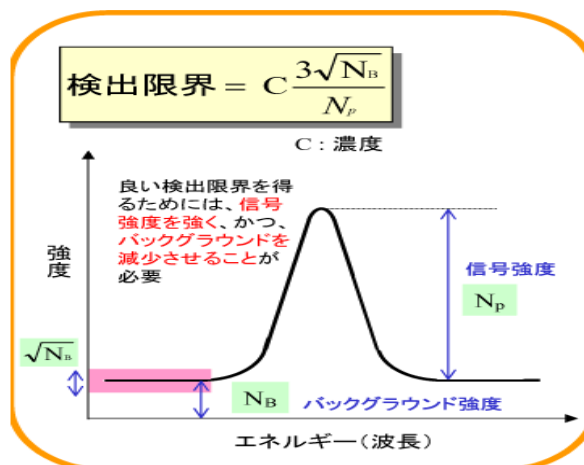


図6.5 検出限界の求め方

LLD (Lower Limit of Detection)

$$LLD = 3 \cdot \frac{C}{I_P} \cdot \sqrt{\frac{I_B}{t}}$$

ここで、C : 濃度、I_p : 積分信号強度、I_b : 積分バックグラウンド強度、t : 測定時間である。

定量下限値は (9 ~ 10) σ で与えられ、ピークが見えるか見えないかぎりぎりの限界値を示す。通常装置の性能はLLDで示され、分析の限界値は定量下限値で示される。

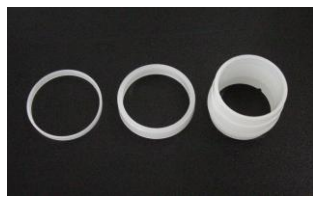
表6.1 RoHS規制元素の検出下限値 LLDppm (参考値)

	PE	PVC	Al合金	Cu合金	Fe合金	Pb半田	Pb-Free半田
メーカー	住友化学分析センター	住友化学分析センター	住友金属テクノロジー	住友金属テクノロジー	MBH	MBH	MBH
Cd	0.95	1.3	0.95	1.5	----	----	----
Pb	1.9	2.6	1.9	11	16	25.8	8.4
Cr	1.3	5.9	5.6	5.8	53	----	----
Br	2.3	4.5	----	----	----	----	----
Hg	2.5	3.8	----	----	----	----	----
測定時間	100sec			300sec			

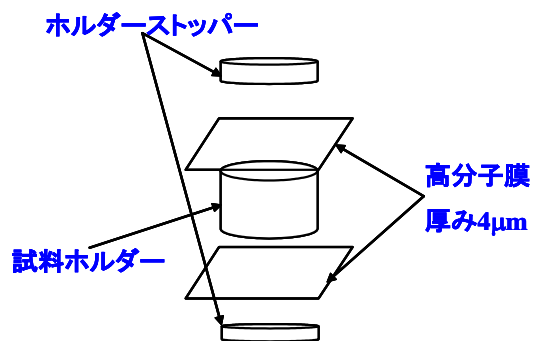
(単位 : ppm)

6.5 試料ホルダー

液体や粉末用試料の測定の場合には、専用の試料ホルダーを用いることが多い。



CHEMPLEX製試料ホルダー



- ・ 液体、紛体、オイル、等の様々な試料に対応
- ・ 試料のサンプリングが簡易
- ・ 試料による装置の汚染が少ない

図6.4 市販されている試料ホルダー

7. マッピングの特徴

7.1 概要

マッピングとは、ある情報に関して「位置付けを割り当てること」や「対応をつけること」などという意味である。例えば、3次元グラフィックスにおいては、物質の表面に凹凸をつけたり質感を変えたりすることをマッピングと言う。またデジタルマッピングとは、空中写真での測量によって、地形・地理などの地図情報をデジタル形式で測定し、数値で地図情報を構築することにも使われる。

7.2 X線分野（蛍光X線分析装置以外）

X線分析の分野では、X線回折装置において逆格子空間マッピングがある。粉末法での測定だけでは判断できない方位情報（格子乗数の逆数）を得ることで結晶の対象性から材料判別を利用することもできる。近年の半導体レーザー、LEDなどの化合物半導体の状態分析においても逆格子空間マッピングは有効な方法とされている。

元素分析における分野では、電子顕微鏡の検出器として蛍光X線検出器を使用する場合がある。電子顕微鏡は電子銃をある幅でスキャンして画像を得る装置で、その電子線幅は数 μm から数百 μm で試料に照射して個々の場所における元素強度を記憶して強度とだけ表示する場合と濃度に変換する場合もある。

強度だけの場合は試料内組成成分で間違った情報になる場合もあり共存元素の影響を考慮した定量分析法が元素の分布をより良い結果が得られることが期待できる。試料形状はある程度の凸凹は反射電子線像の解析でも可能ですが基本的には平坦で、試料台の仕様にもよりビームだけでなく試料台を動かすことで数 cm の領域で元素分布分析が可能である。但し、試料の深さ方向の情報は極表面に限られる。加速電圧と試料の種類にも依りますが数 μm ですから試料の内部の情報は少なくなる。ご存知のように電子を試料に当てる必要があるので、一般的には試料は導電性の特性を持つ物が主流である。

7.3 蛍光X線分析装置

元素分析を行うには電子線の代わりにX線を試料に照射して試料面の情報を得る方法がある。一般的には蛍光X線分析装置と呼ばれる装置（詳細は別項も参照）である。蛍光X線管球から試料にX線を照射し、試料特有の情報をX線検出器で測定する。通常の試料への照射寸法は、直径数十 mm です。定量分析試料面のばらつきを平均化するため試料は回転される事がある。試料の大きさが小さい場合はX線管球から試料に当てる大きさを制限して試料の一部分にX線を照射することになる。電子顕微鏡の場合、試料に照射する電子ビームの大きさはコイルレンズによって調整することができるが、X線はキャピラリーレンズなど物質表面でX線を屈折させて集光するか照射光源の一部だけを取り出して試料に照射する方法がある。キャピラリーレンズは、ある程度の長さ・幅を必要としエネルギー特性で広範囲のエネルギーを集光するには不向きである。尚、高価ですから数種類の照射サイズを装備するのは困難である。そこで、スリット法にて有効な光束の一部分だけを通過させて試料

に照射する方法が多く採用されている。

7.4 マッピング測定

1) 点分析

測定試料面上の一点を測定するとしても、試料のある部分を元素の濃度として表現するとして1点であってもマッピング測定となる。

2) 点分析（多点連続測定）

測定試料面上の数点を任意に選択して選択した座標に則って、点分析を連続で測定する。

3) 線分析（連続測定）

測定試料面上の線分析したい場所をマウスで2点をドラグーリリースすると任意に直線が引かれる。予め設定しておいたステップ幅で自動的に測定点の座標が選択され連続で測定する。

4) 面分析（連続測定）マッピング

測定試料面上の面分析したい場所をマウスで2点をドラグーリリースすると任意に面が選択される。予め設定しておいたステップ幅で自動的に測定点の座標が選択され連続で測定する。

7.5 実際の測定（エネルギー分散型蛍光X線分析装置の場合）

蛍光X線分析装置の場合、試料からのX線をX線検出器に取り込む。測定したいエネルギー幅を分析装置の設定で変更することになる。

1) 測定に必要な検討条件

2) 試料の装着、設定

① 測定場所の選定

試料がX線的に薄い場合は保持している母材に含まれる成分が検出される。キッチンアルミホイル、ガラス(プラスチック)シャーレ、ろ紙フィルター、試料カップ、試料保持フィルム、固定用テープ・のり、試料台など不純物混入のばらつきと目的元素との妨害などを考慮する。

② 測定サイズの設定（測定部の分解能）

目的元素の濃度（強度が十分に得られるか？ 測定条件とも関係する）

③ 目的元素の設定（検量線の条件設定）

多数点を連続測定する場合全てのエネルギースペクトルを残す事は記憶媒体に負荷を掛けデータの取扱に支障をきたす場合があるので、1測定点では元素の強度だけを取り出してデータとするので、マッピングに使いたい元素を条件設定（元素、線種、ROI範囲、バックグラウンド選択）

3) 目的元素に合わせた測定条件の設定

- A. : 測定時間
- B. : エネルギー範囲 (チャンネル数、eV/ch)
- C. : PeakingTime
- D. : GAIN DAC
- E. : 1次フィルター
- F. : コリメータ
- G. : 2次フィルター
- H. : 管電圧
- I. : 管電流

4) 測定手順

① 試料の前処理。上面照射方式の場合

* 液体の分析 (下面照射の場合)

液体カップに有機薄膜フィルムを取り付けて、反転させ液を投入する。

液量は X 線的に絶対厚以上になっていれば良いが、定量分析の場合は比較試料と同量投入する方が定量値は安定する。

* 液体の分析 (上面照射の場合)

液体を保持する液だまりを作り測定面を照射の高さに合わせる。定性分析の場合はある程度の高さの違いがあっても測定できる。定量分析の場合は下面照射では液体位置は膜と接触しているので高さは安定するが、上面照射の場合試料高さが安定しないので、X 線の光路長が変わって X 線強度全体にも影響する。特に軽元素など光路内のガス (大気・He ガスなど)による吸収度合いが変わり強度が安定しない。ゾルゲル状、吐しゃ物など液体状でありながら面が安定せず密度分布が大きい物は、何らかの前処理を行い試料面を安定させる必要がある。よって上面照射方式で液体試料の定量分析を行う場合は注意しなければ良い結果は得られない。

* 粉体の分析 (量がある場合)

微粉体で量が多くある場合、数十グラム試料前処理できる物は試料加圧成型機 (プレス機) を用いてタブレット状態にすると試料密度が上がり表面の平坦性も良くなり X 線光路長が安定する。測定元素や組成にも依りますが試料を乗せる台からの妨害元素影響は緩和される。尚、光路上を真空雰囲気に変更することも出来、試料からの X 線強度も増えることで統計変動が抑えられ精度向上を期待できる。

* 粉体の分析 (量が少ない場合)

加圧成型する事で試料特性が変わるか、磁気などを帯びていて加圧し難い物、

および量が少ない場合は何らかの試料台の上に置いて高さを調整して装着できる。真空状態での測定を行う場合減圧下でも試料が動かないように膜で挟むとか両面テープに添付する。若しくは溶剤などと混合させペースト状にしてX線ブランケット材に塗布して溶剤を飛ばし平坦面を作ることによって測定可能。

* 固体の分析（平坦な場合）

凸凹が無い試料、例えば紙幣や金属板などの場合は試料台からの妨害が影響なければ直接試料台に固定できますが試料台との並行性を確保する。

試料の大きさが大きい場合は装置の規格にあった形に前処理する事もある。

* 固体の場合（凸凹平坦な場合）

凸凹が数百マイクロメートル以上ある場合、試料を励起するX線が目的の位置に当たらない場合が考えられる。特に検出器が一定の方向へ傾いているので、斜面が反対方向にある場合はX線検出器への信号が極端に弱くなり良好な結果が得られない。これらのある程度回避するには凸凹の大きさを小さくする為に試料を削るなど平坦性を向上させるか、凸凹よりも大きいX線照射寸法での測定を行わなければならない。凸凹を回避できない場合少なくとも液体の上面照射と同じようにX線光路長が変わり強度が変動するので、光路長を合わせる為に測定箇所ごとに高さの調整をした方がより良い結果を期待できる。

② 測定条件の設定

A.測定時間

マッピング測定の場合、測定面内で成分濃度の差を表しますが、有効な差が現れなければならない。それには計数値の変動計数を抑える為に測定時間を変更することによりS/N比の良いデータが得られる可能性がある。

B.軽元素

エネルギーチャンネルは0keV～何処までの範囲をデータとして取り込むかを決定する。

C. PeakingTime

検出器内部でのデータ取り込み条件を決める。

D.GAIN DAC

検出器の信号を増幅する度合いです。軽元素（Na,Mg）などを測定する場合、増幅率を大きくする。但しエネルギー構成を行わなければならない。

E.1次フィルター

励起X線の特性を変更します。X線発生条件と組み合わせて目的元素により有効な設定を行う。

F.コリメータ

X線管球から出てきた拡散したX線を特定の寸法で試料に照射するための絞りである。マッピング時のステップ幅との組み合わせで試料面の情報が得られる。

G.2次フィルター

試料から放出されるX線から不要なX線を取り除く為に使われる。サムピークや無効率（数え落とし）の低減に使用する。

H.管電圧

目的元素範囲に従って変更する。特に軽元素測定には低電圧での印加で高エネルギー側を励起しないので、励起効率が良くなる。

I. 管電流

励起条件の電圧ではエネルギーの幅が変わり、電流はX線の量に変更される。

③ その他の条件

- * 無効率（数え落とし）はできれば20%以下、最大50%以下になるように測定条件を設定しておかないと測定時間が極端に長くなる場合がある。
- * 測定点の照射寸法（コリメータサイズ）と選択した座標軸の相関位置（ステップ幅と照射寸法）が重なる様に設定する場合は全面でのデータが得られるが、試料によっては境目の無いぼやけた分布になる場合もある。
- * 測定試料の凹凸によって試料装着方法を決定
- * 測定試料台の考察、試料台からの妨害元素情報を極力少ない物を採用する。
- * ②と③の設定はマッピング連続運転する場合は試料の代表的な点を一点測定などで実測し条件を決定した後、連続運転の条件として採用することになる。特に不用意に小さなコリメータを使用しても有効な強度が得られずバックグラウンドのばらつきだけを測定したり測定時間が予想外に必要な場合があるので注意する。
- * 蛍光X線分析装置は如何に測定目的の元素に有効な励起X線を当てられるかになる。使用用途の異なるX線源の場合X線管球から有効な線質が出にくい場合がある。例えば軽元素を測定するのにX線管球のBe窓厚が厚い回折管球を使用するのは有効な方法ではない。
- * X線は可視光と同じくX線発生源からの距離の2乗に反比例してX線強度は弱くなる。
- * X線回折管球の窓は直接真空容器に入れる事が出来ず、試料に近づけられる。

8. FP法入門

蛍光X線による定量分析には一般には検量法を用いる。しかしながら高度な分析を行う場合には、検量線を用いなくて、論理的な数学補正により、より精度な定量分析を行う場合がある。この方法の代表的なものとして、

1. バルクFP法
2. 薄膜FP法
3. 散乱線補正法
4. 不定形補正法

の4つの補正定量法がある。

8.1 定量分析法

蛍光X線分析においては、試料から発せられる蛍光X線を計測し、試料中の元素種とその含有量を求める。それは例えば、以下の式で表わされる。

$$W = aI + b$$

ここで、Wは定量元素の含有量、Iは定量元素の蛍光X線強度、a、bはそれぞれ検量線定数。これらの検量線定数は標準試料測定後の検量線作成時に算出される。

8.2 検量法

検量法としては、図8.1に示される方法が一般的には使用される。

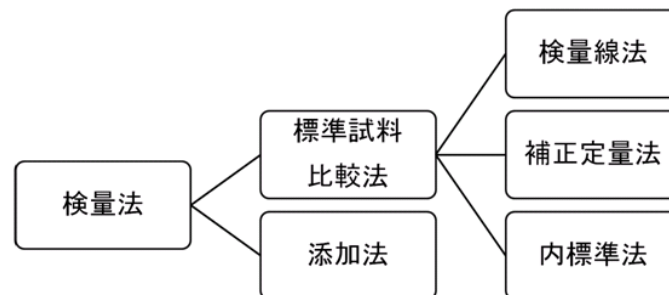


図8.1 検量法

8.3 共存元素補正

定量分析において、共存元素によっては、その吸収、励起効果により検量線法での1次や2次のような簡単な式であらわされるとは限らず、例えば、以下に示すような、共存元素補正が行われる。

$$W_i = X_i * (1 + \sum d_{ij} * W_j)$$

Lachance-Traill 法、J I S 法

ここで、 W_i は定量元素の含有量、 X_{ij} は未補正定量値（基準検量線 $X_i = a I_i + b$ ）、 d_{ij} は共存元素の吸収励起補正定数、 W_j は共存補正元素の含有量。

これら共存元素補正定数は、標準試料を多数準備（1つの定量元素毎に共存元素量を変化させた標準試料を複数用意）し、実験で求める方法と、理論的に計算し求める方法があ

る。今回、これら面倒な補正式や、多数の標準試料を用いなくても簡単な標準試料だけで、自動的に吸収、励起補正が出来るFP法を提供する。

8.4 FP法の概要

上述のように、通常の検量線法においては、元素毎に複数の標準試料を準備する必要がある。また、共存元素に重元素が含まれていたり、吸収端近傍の元素が含まれていると、大きな定量誤差が発生する可能性がある。多くの標準試料を用いることなく自動的に吸収、励起効果を補正する方法をFP法（Fundamental Parameter Methods）と呼ぶ。FP法では、試料からの蛍光X線量を、装置定数（1次X線分布、入射角など）と物理定数（質量吸収係数、蛍光収率など）だけを用いて計算で算出するものである。

FPでは分析試料としては、通常バルク試料の他に、薄膜試料についても計算可能である。FP法を使用すると、バルクの場合は組成比（含有量）が求まり、薄膜試料では各膜の組成比と膜厚が求まる

8.5 バルク試料の理論強度の計算

試料中の元素（i）から蛍光X線強度 I_{ip} が発生したとすると、次式で表わされる。

$$I_f = I_f(1) + I_f(2)$$

ここで、 $I_f(1)$ ：1次励起蛍光X線。入射X線により直接励起された蛍光X線

$I_f(2)$ ：2次励起蛍光X線。試料中で発生した別の元素のX線により間接的に励起された蛍光X線。

これらを図示したものが、図8.2である。この図では、入射X線を、1次X線 I_0 、1次励起蛍光X線を I_1 、2次励起蛍光X線を I_2 で表わしている。

また、理論強度計算式を図8.3に示す。

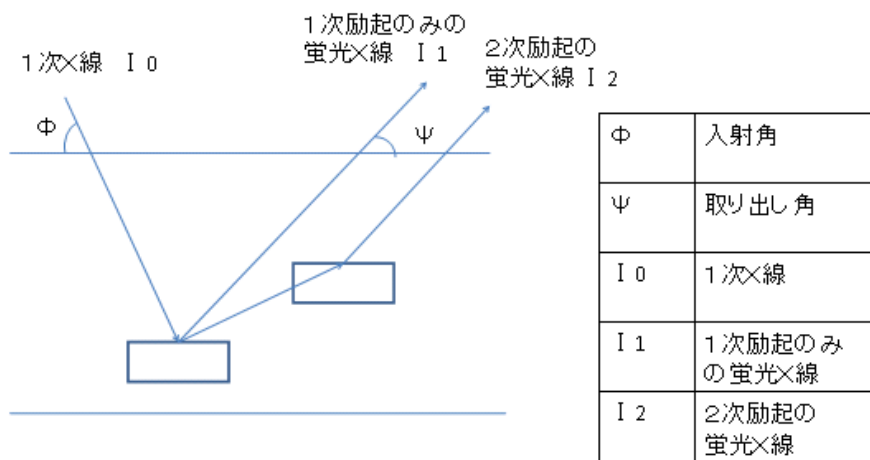


図8.2 理論強度計算

バルク試料における理論1次蛍光X線強度は

$$I_1 = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{edge}}} Q_{\text{ip}}(\lambda) \times \frac{I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin\Phi} + \frac{\mu(\text{ip})}{\sin\Psi}} \times \frac{1}{\sin\Psi} d\lambda$$

λ_{edge}	吸収端波長	$\mu(\lambda)$	入射X線の質量吸収係数
λ_{\min}	最短波長	$\mu(\text{ip})$	蛍光X線の質量吸収係数
Q_{ip}	蛍光X線の発生効率	Φ	入射角
I_0	1次X線	Ψ	取り出し角

図8.3 バルク理論蛍光X線強度

8.6 薄膜試料の理論強度の計算

上記の計算では、試料が無限厚み（蛍光X線分析として：1mm程度であれば無限厚みと考えられる）あるとして計算したが、試料膜厚が薄い場合、あるいは薄膜(基板あり)の場合にも計算可能である。

薄膜の場合の理論強度計算式を図8.4に示す。

薄膜分析の場合、膜数、各膜での組成元素、膜密度を事前に与えないと各膜の膜厚と組成は求まらない。

薄膜試料における理論1次蛍光X線強度は

$$I_1 = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{edge}}} Q_{\text{ip}}(\lambda) \times \frac{I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin\Phi} + \frac{\mu(\text{ip})}{\sin\Psi}} \times \frac{1}{\sin\Psi} \times A d\lambda$$

$$\text{ここで } A = \{1 - \exp(-B \rho T)\}, \quad B = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\Phi} + \frac{\mu(\text{ip})}{\sin\Psi}$$

ρ	密度	T	薄膜の厚み
--------	----	-----	-------

図8.4 単層薄膜理論蛍光X線強度

8.7 物理定数、装置定数

上記理論強度式において使用した、物理定数と装置定数について簡単な説明と引用を示した。物理定数は、図8.5と表8.1、装置定数は表8.2に示す。

1. 質量吸収係数(断面積) $\mu(\lambda)$ 、 $\mu(ip)$

全断面積 = 光電吸収断面積 + レーリ散乱断面積 + コンプトン散乱断面積

2. 発生効率 Q_{ip} は

$Q_{ip}(\lambda) = (\mu(\lambda) / \rho) \cdot W_i \cdot (1 - 1/J) \cdot \omega \cdot R$ で表わされる。

ここで $\mu(\lambda) / \rho$ は質量吸収係数、 W_i は i 元素の含有率、

図8.5 物理定数 - 1

表8.1 物理定数 - 2

物理定数	内容	引用
質量吸収係数	吸収断面積(光電効果)と散乱断面積の和	XRAYLIB A. Brunetti et al.
蛍光収率	内殻の空位に対する蛍光X線の発生する割合	同上
ジャンプ比	吸収端の短波長側と長波長側の質量吸収係数の比	同上
遷移線の強度比	測定線(例えば $K\alpha$)の全K線スペクトルに対する発生比率	同上
蛍光X線、吸収端	蛍光X線、吸収端の各波長	同上
レーリ散乱断面積	レーリ散乱の断面積 散乱線補正に使用	同上
コンプトン散乱断面積	コンプトン散乱の断面積 散乱線補正に使用	同上

表 8.2 装置定数

装置定数	内容	備考
1次X線分布	X線管からの波長分布(特性X線、連続X線)	Kramersの近似理論計算 実験データの登録も可能
入射・検出角度	試料への入射角: 90deg 試料からの取出角: 50deg	
X線管	アノード材料: W(タンゲステン) 印加電圧: 50kV	回折用X線管
光学系	ターゲット試料間距離: 105mm 1次フィルター: Ni 20 μ m / Mo 150 μ m	
検出器	素子材質、厚み: Si, 450 μ m 有効結晶大きさ: 20mm ²	

8.8 F P法のフロー

F P法のフローを図 8.6 に示す。

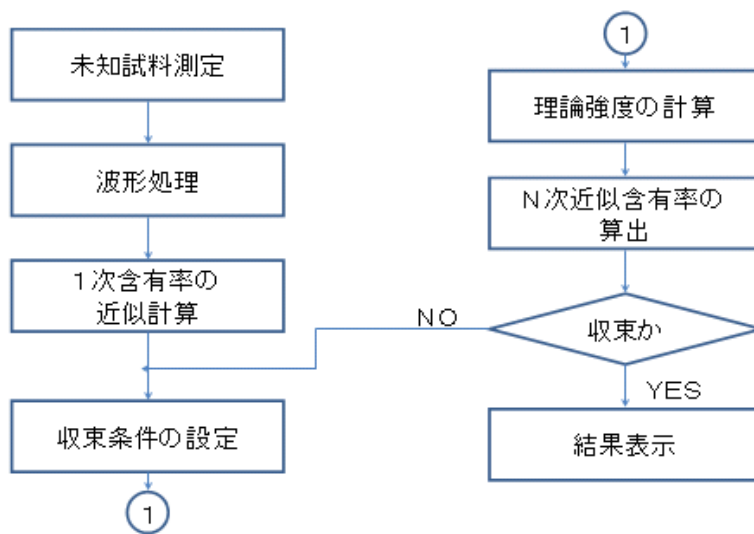


図8.6 F P法のフロー

8.9 散乱線補正

1) 軽元素分析

SUS や銅合金の様に、こう制限が全て測定可能元素の場合、通常の検量線法やF P法で簡単に定量できる。一方土壌、塗料、化粧品などでは軽元素 (C, O, N 等) を多く含むが蛍光X線分析法では軽元素の測定が困難な場合が多く。WDX (波長分散蛍光X線分析) では、B 以上が測定可能元素であるが、EDX(エネルギー分散蛍光X線分析)では、真空雰囲気であっても事実上 Na 以上が測定可能元素である。このため、EDX では、測定されない軽元素分を補正するため、下記の散乱線を用いた補正法が使用される。

2) 散乱線モニター

共存元素としての軽元素 (C, O, N 等) の補正には、散乱線補正が有効である。これは、散乱線 (特にコンプトン散乱) が軽元素に敏感であるためである。検量線法の一つの内標準法の1つとして散乱線補正 (散乱線モニター) がある。これは定量元素の測定蛍光X線強度と励起X線の測定散乱線 (レイリー、コンプトン、その他エネルギー) 強度のレシオを取り、検量線を作成し、定量を行うものである。

3) F P法を援用した散乱線補正。

ここでは、F P法による定量に、散乱線補正を用いて、軽元素補正も行う方法について述べる。上記散乱線モニターとの違いは、本法では測定蛍光X線強度と測定散乱線強度のレシオを取るとともに、理論蛍光X線強度と理論散乱強度のレシオを取るところである。すなわち、試料組成から、理論散乱強度を計算するところである。

4) 散乱線補正の分析例

コンプトン散乱線を利用したセメント調合原料の分析例を表 8.3 に示す。

表 8.3 コンプトン散乱線を利用したセメント調合原料の分析例

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	コンプトン散乱補正
標準値 (wt%)	13.61	3.35	1.83	44.84	0.42	Balance	
未補正定量値 (wt%)	12.93	4.48	2.00	53.01	0.68	Balance	補正なし
補正定量値 (wt%)	13.02	3.27	1.70	45.43	0.64	Balance	補正あり

8.10 不定形補正

1) 不定形試料分析

通常の蛍光 X 線分析においては 20mm 径や 30mm 径のディスクの試料形状が要求される。このため試料を混合・粉砕・加工したり、ディスク状に加工したりすることが多い。加工することが困難な場合、試料量が少ない場合は一般的に定量することが難しい。

2) 不定形補正

このような不定形の試料の形状補正には、散乱線補正が有効である。不定形試料の散乱補正としては、主に、レーリ散乱補正法が使われる。補正においては、定量元素の蛍光 X 線強度とレーリ散乱強度のレシオをとる。F P 計算では、理論レーリ散乱強度と理論蛍光 X 線強度とのレシオを取る。

3) 不定形補正の分析例

レーリ散乱を利用した不定形(角棒)ステンレス鋼の分析例を表 8.4 に示す。

表 8.4 レーリ散乱を利用した不定形補正例

	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	レーリ散乱補正
標準値 (wt%)	0.43	1.05	8.65	17.95	0.17	Balance	
未補正定量値 (wt%)	0.21	0.48	4.51	7.45	0.08	Balance	補正なし
補正定量値 (wt%)	0.44	1.02	8.79	17.79	0.17	Balance	補正あり

9. FP法の使い方

バルクFP，薄膜FP，散乱線補正、不定形補正の使い方について述べる。詳細は取扱説明書を参考にして欲しい。

9.1 バルクFP

1) 標準試料準備

組成比に近い標準試料を用意することを望ましい。この標準試料の分析値は、化学分析等で求められている必要がある。

2) 標準試料条件設定

標準試料設定画面で標準試料の構成元素と含有量を入力する。

3) 標準試料測定

標準試料を測定する。

4) 未知試料測定

未知試料を測定する。

5) 結果表示

未知試料の分析結果表示

9.2 薄膜FP

1) 標準試料準備

組成比に近い標準試料を用意することを望ましい。この標準試料の分析値は、化学分析等で求められている必要がある。

2) 標準試料条件設定

標準試料設定画面で標準試料の膜数、各膜の構成元素と含有量及び膜密度を入力する必要がある。

3) 標準試料測定

標準試料を測定する。

4) 未知試料測定

未知試料を測定する。

5) 結果表示

未知試料の分析結果表示

9.3 散乱線補正

1) 標準試料準備

組成比に近い標準試料を用意することを望ましい。この標準試料の分析値は、化学分析等で求められている必要がある。

2) 標準試料条件設定

標準試料設定画面で標準試料の構成元素と含有量を入力する。また、どの散乱線を使う

かも入力する。

3) 標準試料測定

標準試料を測定する。

4) 未知試料測定

未知試料を測定する。

5) 結果表示

未知試料の分析結果表示

9.4 不定形補正

1) 標準試料準備

組成比に近い標準試料を用意することを望ましい。この標準試料の分析値は、化学分析等で求められている必要がある。本標準試料は十分大きな試料であることが必要。

2) 標準試料条件設定

標準試料設定画面で標準試料の構成元素と含有量を入力する。

3) 標準試料測定

標準試料を測定する。

4) 未知試料測定

未知試料を測定する。

5) 結果表示

未知試料の分析結果表示