

# 蛍光 X 線分析法の最近の進歩

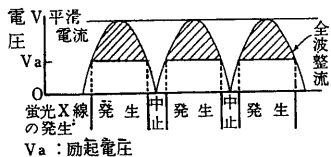
貴志 晴雄

蛍光 X 線による分析法は 新しい研究や装置の面でも また実際上の利用の面でも 最近すばらしい進歩をとげ 今後の発展の可能性も大きい。そして日本でも蛍光 X 線分析法についての数冊の図書が出版され 学会や学会誌にも多くの報告が行なわれると共に 自動分析装置を含む数種の蛍光 X 線分析装置が国産され市販されるようになった。すでに地質ニュース No. 104 で蛍光 X 線について説明したが ここでは最近の蛍光 X 線分析装置の進歩を主として その実際面の応用の進歩を含めて述べておく。 蛍光 X 線分析装置の概要は第 1 表で示すとおりで このあらゆる部分で進歩改良が行なわれたと言ってもよい。

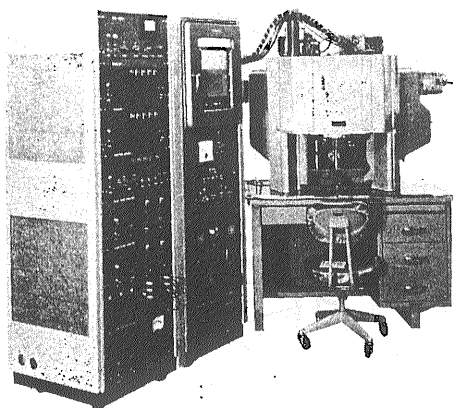
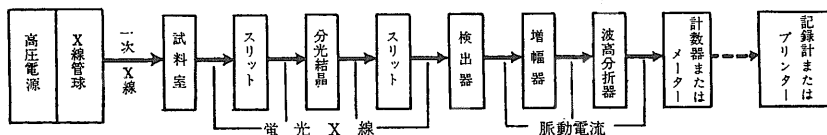
X 線を発生する部分である高圧発生装置は X 線管球の改良と共にいろいろの改良がなされた。第一にはそれまで半波整流または全波整流であった電源を平滑回路として それまで断続的に加えられるか またはかける高圧が波型であるため 蛍光 X 線で高圧部分でしか発生せず断続的になっていたものを連続的に発生させるようになった(第 1 図) この改良により 一次電源の周波数の変動による不安定性をなくすと共に 励起電圧の高い重元素の K 系列 X 線の励起効率を非常に増加し 検出感度を鋭敏とした。 また X 線管球の進歩に伴って高電圧

または低電圧高電流の装置が製作された。 X 線管球はいろいろの型が製作され 使用されるようになった第一に今まで 50kV 程度までであった使用電圧を 100 kV に上げた製品が使用されるようになり K 系列 X 線の励起がネオジミウム( $^{60}\text{Nd}$ )位までだったのが ずっと重い元素まで励起され 金の対陰極管球を使用し 分光結晶として面間隔の小さいトパーズを使用すれば タングステン( $^{74}\text{W}$ )程度の分析にまで利用され また希土類元素の分析にも利用されるようになった。次に管球の対陰極が今までおもにタングステンであったが 金( $^{79}\text{Au}$ )モリブデン( $^{42}\text{Mo}$ )や さらに軽い元素用にクロム( $^{24}\text{Cr}$ )やとくにナトリウムより軽い元素用にアルミニウム ( $^{13}\text{Al}$ )を使用したものが利用されてきた。クロムの対陰極管は発生する一次 X 線が主としてクロム K $\alpha$ (2.29A)であって 軽元素の励起効率が数倍よく また励起効率の計算などがしやすいので けい酸塩の分析に非常によく利用される。 またアルミニウム使用の管球は特殊の構造のもの(第 2 図)で 10 kV 150mA の電源を使用しナトリウム ( $^{11}\text{Na}$ ) ふっ素( $^9\text{F}$ )以下の元素の励起に使われており 特殊の長波長用の分光結晶 たとえば KAP ステアリン酸鉛などの使用と併行することによって 今後の蛍光 X 線の超軽元素分析への応用が考えられている。

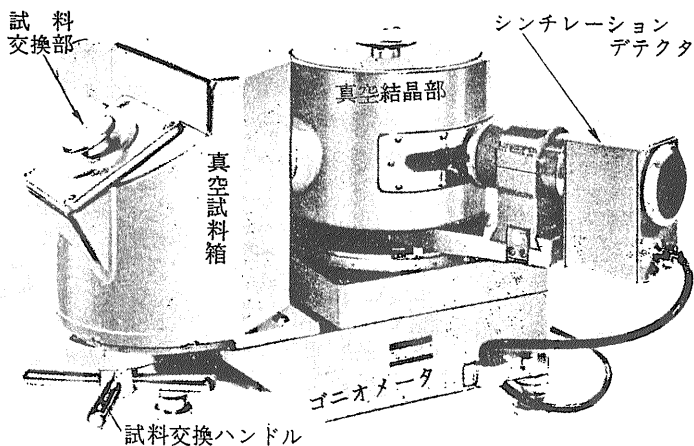
第 1 図 全波整流による励起



第 1 表 蛍光 X 線分析装置の概要



カントメーター型蛍光 X 線分析装置

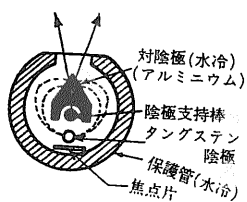


真空通路分光装置

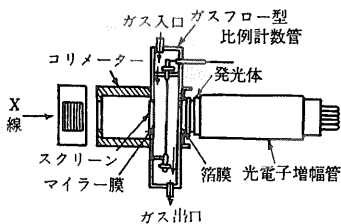
試料室から検出器までの分光装置の部分は 最近では真空通路にできる装置が大部分を占め とくに試料交換部分は真空を破らずに試料交換のできる装置が多くなり軽元素の分析の能率が向上されている。

分光結晶については結晶の分解能と反射能によって求める波長に対する最適の結晶が与えられ はじめはふっ化リチウム (4.027Å)\* EDDT (8.80Å)\* ADP (10.65Å)\* 石こう (15.16Å)\* (\*は 2d でこの  $\frac{1}{10} \sim \frac{8}{10}$  ぐらいが分解範囲となる) などがおもに使用されていたが 前に述べた高電圧管球の使用で短波長の蛍光X線の分光が必要となり トパーズ \*(2.71Å) が また長波長用分光結晶として KAP (13.2Å) やステアリン酸鉛 (~100Å) などが利用されてきた。また反射能の効率では塩化ナトリウムがふっ化リチウムよりもよい範囲に利用されるようになった (0.40~1.30Å)。そのほかにゲルマニウムやけい素など立方晶系の (111) 結晶の面を分光に利用すると 2次の線を消光することが判明したので 2次線が非常に強く妨害する元素の分析 たとえばニオブ ( $^{41}\text{Nb}$ ) の K 系列の 2次線が妨害するニオブ中のタンタル ( $^{73}\text{Ta}$ ) の L 系列線による分析や 同様なジルコニウム ( $^{40}\text{Zr}$ ) 中のハフニウム ( $^{72}\text{Hf}$ ) などの分析にけい素を利用した例が発表されている。結晶には直接には関係しないが スリットなどの光学系の改良により 今まで分解が困難だったステンレス鋼中のマンガン ( $^{25}\text{Mn}$ ) の K $\alpha$  線 (2.10Å) とクロム ( $^{24}\text{Cr}$ ) の K $\beta$  線 (2.085Å) がやや完全にふっ化リチウムで分離できる装置ができて トパーズを使用すれば完全に分離できることが判明した。

検出器についてはシンチレーション計数管とガス・フロー計数管の両方を備えた装置が多くなった。これらの検出器は 両方とも放射能の測定のために開発されたものの変型で ガス・フロー計数管は P. R. ガス (アルゴン90+メタン10) を流しながら測定する装置で側窓型が出現し 主として長波長のX線の測定に使用され シンチレーション計数管は薄いよう化ナトリウム (NaI) 単結晶を使っており 短波長のX線の測定に使用される。さらに特殊の計数管としてガス・フロー計数管とシンチレーション計数管を一つにまとめた万能計数管(第3図) という検出装置ができています。その他ナトリウムやふ



第2図 軽元素および超軽元素励起用X線管球



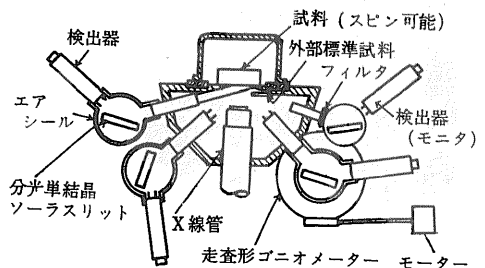
第3図 万能計数管 (フィリップス社)

っ素の検出用に有機樹脂膜や薄いアルミニウム膜を窓に張ったガス・フロー計数管も使用されている。

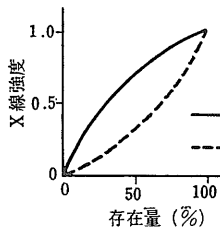
増幅器以下の部分については目立った改良はないがシンクロスコープや多数回路波高分析装置を利用してでくる脈動電流の電圧すなわち蛍光X線のエネルギーを同時に測定する装置が考えられ また計数回路の分解能が改良され はじめは数千カウント/秒 (c/s) しか測定できなかったX線強度が2~3万 c/s から10万 c/s まで測定できる装置が製作されてきている。

そして蛍光X線分析装置としても初期の装置に比べて電源安定装置などいろいろの面で改良が行なわれ 電源が不安定なところでは 発電装置を利用するなどして精密な分析ができるように進歩している。分析装置も自動的に試料交換や 結晶・検出器の交換が行なえ さらに分析データが印字または記録計で記録されるように進んだ装置がいろいろ製作されてきた。これらは条件設定装置によって 標準試料と測定試料の蛍光X線の強度比を元素順に測定して行く装置で Philips をはじめ数社で製作されているものと 測定試料の横に外部標準試料を置き標準試料からの線と測定試料からの蛍光X線の強度の比を一時に数元素同時に測定するX線カントメータ(第4図)との二種類がある。両者とも特徴があるが工場管理特に迅速性を要求されるものはX線カントメータが 一般的なものには普通の自動装置が適当と考えられる。なお連続分析用として液体試料を連続的に流したり 粉末試料を連続的に加圧成型する装置もある。

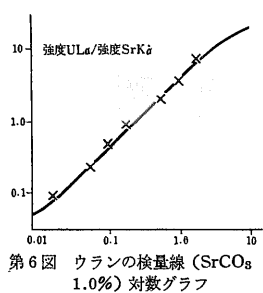
このような装置の進歩に伴って分析方法もいろいろと進歩した。とくに真空通路を必要とする軽元素 ( $^{11}\text{Na} \sim ^{22}\text{Ti}$ ) の分析はすばらしく マグネシウム ( $^{12}\text{Mg}$ ) ははじめは問題にならなかったが 最近ではナトリウム ( $^{11}\text{Na}$ ) まで分析可能と考えられるようになった。分析方法も始めは金属を主として分析したため 直接または研磨して試料としていたのが 粉末試料を対象とするようになったため 圧縮などの操作が必要となった。そしてよい分析結果を得るため 金属試料などでは元素の検量線を分析試料の種類別に作成する方法が考えられあるいは電子計算器などを利用して補正する方法も考え



第4図 X線カントレコーダの分光器の構造



第5図 検量線



第6図 ウランの検量線 (SrCO<sub>3</sub> 1.0%) 対数グラフ

元素	波長	分光結晶	計数管	通路
Si	7.125	石こう	ガス・フロー	He
Al	8.337	〃	〃	〃
Fe	1.936	LiF	シンチレーション	空気
Ca	3.358	EDDT	ガス・フロー	He
K	3.741	石こう	〃	〃
Mn	2.102	LiF	シンチレーション	空気
Ti	2.740	〃	〃	〃

第2表 分析方法

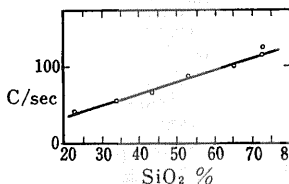
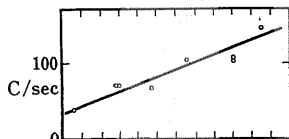
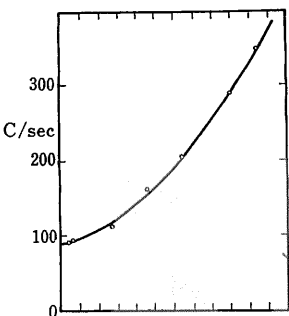
られている。しかしこの方法には問題があり組成の複雑な岩石や鉱物の分析には適用しにくい。

蛍光X線の強度は一般には元素含量の増加と共に直線的には増加しない。軽い元素の中に存在する重元素の蛍光強度は存在量の増加と共に下方に曲り、重い元素の中に存在する軽い元素はその反対となる(第5図)。これらの効果を少なくし同時に共存する元素による蛍光X線の発生・吸収に対する効果を少なくするために希釈する方法が考えられた。希釈剤としては水(溶液として測定)澱粉、炭酸リチウム、ほう酸リチウムなどが一般に使用されているが、これらはX線の吸収の少ない元素であって、検量線を直線に近づけ、少量存在する元素の定量には適当であるが、多量に存在する元素の定量にはあまり適当でない。

しかし上に述べた方法は一元素を求めるときにはよい方法でも一つの成型した試料から多くの元素を求めるには適していない。そこで希釈法の考え方を拡張して Claisse (1956) や Rose, Adler, 等 (1962) が軽い元素を含む化合物だけでなくX線の吸収剤として重い元素たとえばランタンやバリウムを含んだ化合物を加えて混合融解する方法を考えた。

単一元素の定量にはその元素の蛍光X線スペクトルに近いX線スペクトルを与える元素の一定量を加えよく混合または融解しそのX線スペクトルの強度比で定量する方法が行なわれる。ウランの分析にイットリウムまたはストロンチウムを添加して行なう(第6図)。

これらの方法では測定するX線の強度は弱くなるが安定度は増加し存在する他元素の影響は少なくなる。試料を4倍のほう酸リチウム(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)と同量の酸化ランタン(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と融解して蛍光X線の強度を測定する方法で検量線を作成したのが第7図下部で上のはそのままの混合物、なかのが四ほう酸リチウムとの融解物である。上の図からもX線の強度が低下しても直線となり分析に適することが分かる。さらにこの方法を発展させ50mg 試料からけい素・アルミナ・全酸化鉄・カルシウム、カリウム・マンガン・チタンの分析が行なわれている(第2表 第3表)この結果から見て非常によく一般の分析とも一致する。



第7図 SiO<sub>2</sub> の検量線

さらにある成分を含んでいる試料に同じ成分を一定量加え増加したX線強度と原存したX線強度の比から求める方法もある。

S	JS-9		JS-5	
	化学	X線	化学	X線
SiO <sub>2</sub>	73.4	73.5	73.8	74.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.4	11.3	11.3	11.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>※</sup>	5.63	5.65	5.28	5.35
CaO	2.70	2.70	2.75	2.65
K <sub>2</sub> O	2.28	2.27	2.25	2.25
MnO	.10	.11	.09	.10
TiO <sub>2</sub>	.68	.68	.67	.66

第3表 テクタイトの分析 (全部の鉄を計算した)

	Sample 1		Sample 2	
	化学	X線	化学	X線
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	56.6	57.9	36.9	38.4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23.7	22.4	45.4	44.2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	80.3	80.3	82.3	82.6
FeO <sup>※</sup>	10.4	10.2	8.7	8.6
MnO	8.3	8.4	8.4	8.3
SnO <sub>2</sub>	—	—	0.28	0.25

第4表 ニオブ・タンタル酸塩鉱物の分析 (全FeをFeOとして測定)