

ZSX Guidanceの進化した半定量分析 (SQX分析)

山田 康治郎*

1. はじめに

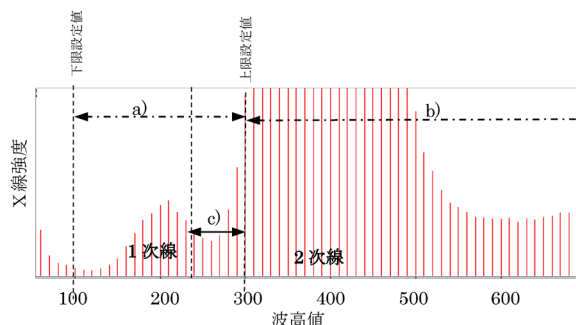
波長分散型蛍光X線分析装置はスペクトル分解能が優れているためピークの同定解析が正確に行える。しかし、分析線が高次線と重なる場合、得られた同定解析結果や半定量分析値の信頼性が低下することがある。

そのような場合は高次線の影響を可能な限り除去できる測定条件を詳細に検討し、その適切な測定条件を用いて測定できるように装置パラメーターに組み入れ再測定する必要がある、多くの操作や知識が必要となる。一方、未知試料を迅速・簡便に測定する半定量分析において、煩雑な補正、各種パラメーター設定等を介さずに正確さを向上させる要求が増してきている。

今回紹介する新機能は分析線に対して高次線が妨害する場合に、同定解析プログラムで自動的に最適な測定条件データが選択され、FP法で定量演算することを実現させた。これにより、X線分析の経験が少ないオペレーターでも、より正確な分析結果を得られることを可能とした。

2. 高次線の発生原理と分析線に対する高次線の妨害線

X線の波動性を利用し試料から発生した蛍光X線を



- a) 分析線 (1次線) の設定範囲
b) 高次線領域
c) 高次線が分析線に影響を及ぼす範囲

図1. 分析線1次線の2θ角度に高次線 (2次線) が重なる場合の波高分布曲線。

分光素子で分光するためには、ブラッグの条件 $2d \sin \theta = n\lambda$ (n は次数で整数) を満たす必要がある。この n が2以上の場合が分析線に対する高次線になる。

高次線は分析線と比較しエネルギーが整数倍であり、通常は波高分析器 (PHA: Pulse-Height-Analyzer) により除くことができるが、高含有率の主成分の波高プロファイルの裾が分析線で設定している上限の波高設定値までの範囲に影響を及ぼしたり、高次線のエスケープピークが分析線で設定している波高の上下限值内に出現する場合は分析の障害となる場合がある。分析線1次線の2θ角度に高次線 (例として2次線) が重なる場合の波高分布曲線を図1に示す。また、代表的な分析線に妨害する高次線の例を表1に示す。

高次線の1次線強度への影響の度合いは、PHA条件の設定によって変化し、PHAの設定範囲を広くすると大きくなり、PHAの設定範囲を狭くして高次線の影響を軽減、あるいは高次線を除去することも可能である。また、同じ蛍光X線でも分光結晶によって高次

表1. 代表的な分析線に妨害する高次線例。

分析線	高次線の妨害線		
Zn-K α	Mo-K α (2)	U-L β (2)	Y-K β (2)
Cu-K α	Sr-K β (2)		
Ni-K α	Pb-L γ (2)	Y-K α (2)	
Fe-K α	Pb-L β_3 (2)		
Mn-K α	As-K β (2)	Hg-L β (2)	Zr-K β (3)
V-K α	Hg-L α (2)	Y-K α (3)	
Ti-K α	Hf-L β (2)		
Ca-K α	Ni-K α (2)	W-L γ (2)	
S-K α	Co-K α (3)		
P-K α	Ca-K β (2)	Cu-K α (4)	
Al-K α	Ag-L α (2)	Ba-L α (3)	
Mg-K α	Ca-K α (3)		
Na-K α	Zr-La (2)	Zr-L β (2)	

* 株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

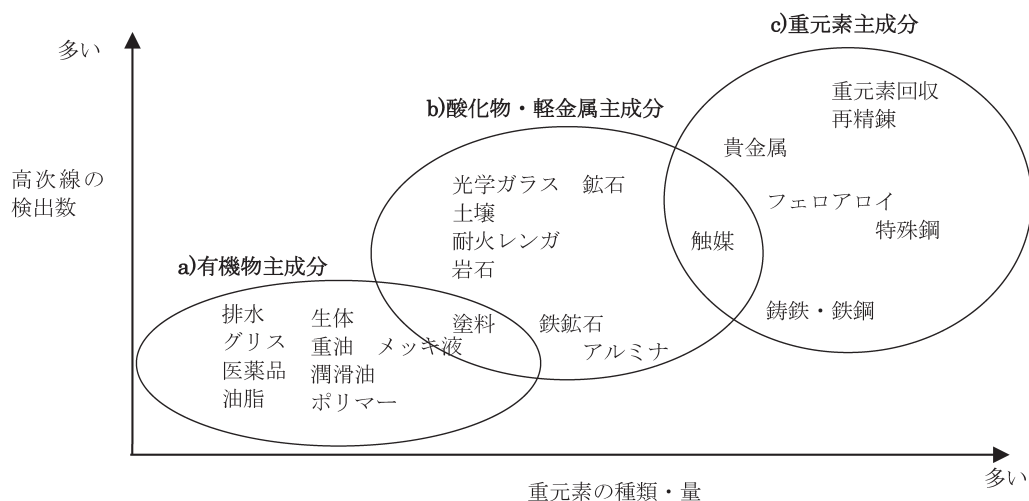


図2. 各種測定試料に対する高次線の検出数と重元素の種類・量の関係の模式図.

線を反射しない場合もあり、特定の分析線に対し感度など性能的には最適でないが、高次線を反射しない分光結晶を選択することも可能である。

3. 各種測定対象試料に対する高次線の検出数

高次線のエネルギーは、1次線の整数倍であることから、一般的に、重元素を多く含む試料ほど高次線の発生頻度は高くなる。種々測定対象試料に対する高次線の検出の数と重元素の種類・量の関係を模式的に示

したものを図2に示す。測定対象試料として、a) 有機物主成分、b) 酸化物・軽金属主成分、c) 重金属主成分と試料の分類した場合、重元素の種類・量はa) → b) → c) の順番で多くなり、それに応じて高次線の検出数が多くなる。例えば、c) 重金属主成分中における重元素回収・再精錬試料は銅 (Cu)、鉛 (Pb) 等が主成分となり、高次線の検出の数がa) 有機物主成分と比較して相対的に多くなることを示しており、重元素が主成分の分析には注意が必要である。

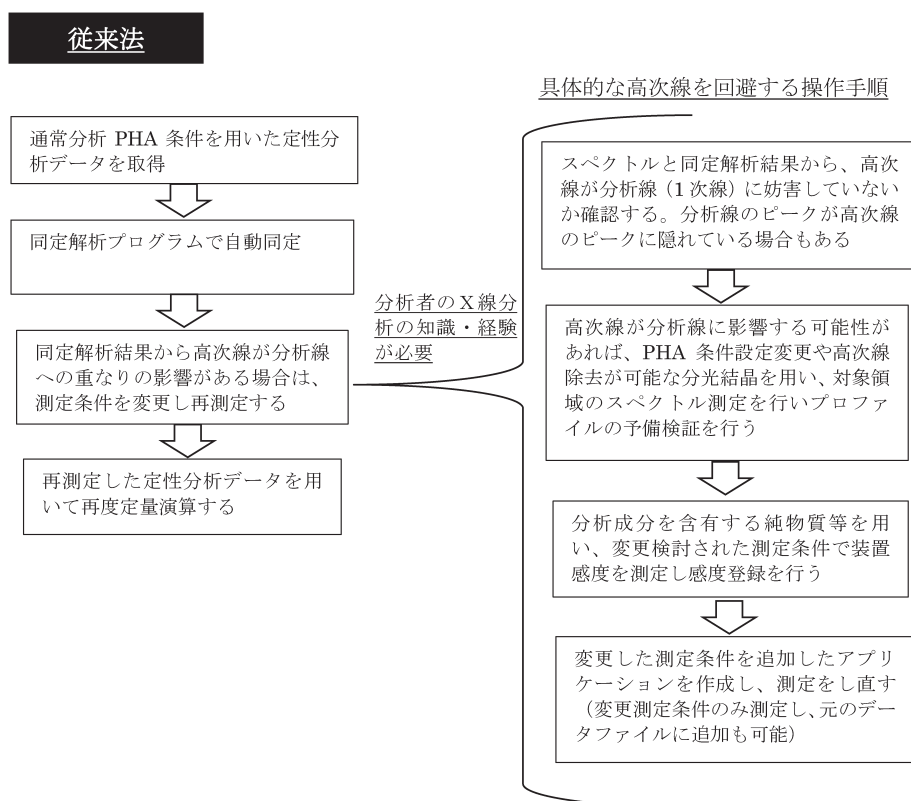


図3. SQX分析における従来方法の妨害高次線除去の操作手順.

4. 高次線を除去した SQX 分析とは

半定量分析において分析線への高次線の重なり情報は定性分析スペクトルの自動同定結果から得ることができる。しかし、その高次線の影響が大きい場合、高次線を回避可能な測定条件を検討し、さらにその測定条件で得られた測定データから半定量分析の定量値を得るには、X線分析や分析ソフトウェアを熟知しておくことが必要なため、分析上の大きな障害となっていた。

図3は従来の分析線に高次線が重なるときの対処方法と分析ソフト上の操作手順の概要を示した。このように多くの複雑な操作が必要である。

一方、本新機能は通常の PHA 条件と設定範囲の狭い PHA 条件の両方の定性分析データを同時に取得し、高次線除去用分光結晶も追加測定される。これにより、分析線に高次線が重なる場合、その影響を除去あるいは最小限に軽減した定性分析スペクトルも取得で

き、通常の分析条件で高次線の影響がある場合、定量演算では高次線の影響のないスペクトルを自動選択するようにした。新機能の概要を図4に示しており、複雑な解析手順・検討を要する追加測定条件の設定が不要であり、分析者への負担を大幅に低減させることを実現させた。

高次線の除去を可能とした SQX 測定条件例を表2に示す。重元素領域は計測システムに DMCA (Digital Multi-Channel Analyzer) の特長を生かし、一度の定性分析測定で通常の分析 PHA 条件と設定範囲の狭い

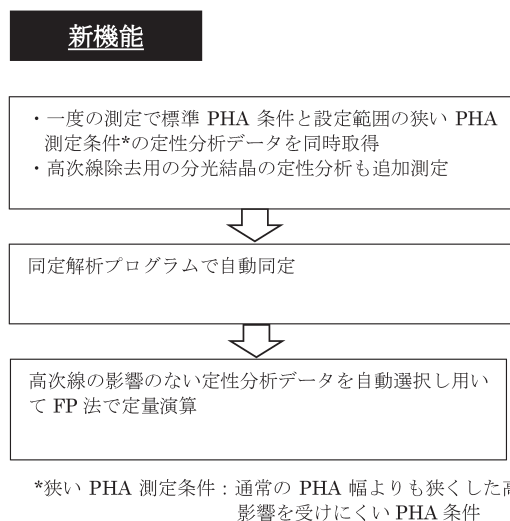


図4. 新機能による高次線を除去する操作手順。

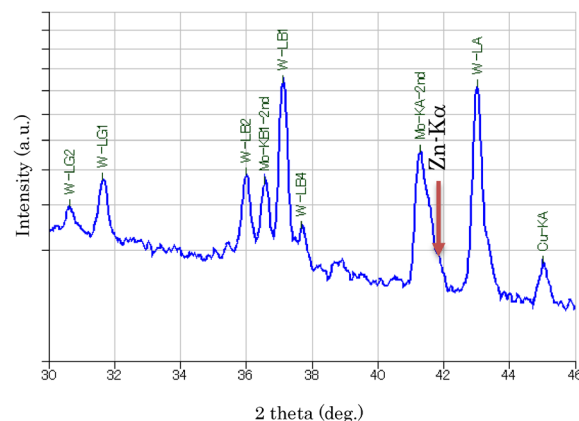


図5. 通常の PHA 条件での定性分析チャート。

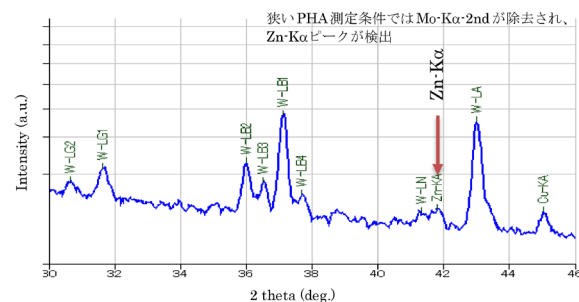


図6. 狭い PHA 測定条件の定性分析チャート。

表2. 新機能による SQX 分析測定条件例。

測定領域	測定元素	高次線除去	分光結晶	検出器
重元素領域	Ru ~ Cd	狭い PHA 条件データ 同時取得	LiF (200)	SC
	Ti ~ U (~Cm)			
軽元素領域	K ~ Ca	(通常測定)	Ge	PC
	Cl			
	P ~ S			
	Al ~ Si			
	F ~ Mg		RX25	
	Light (1) K, Ca	2次線を反射しない 分光結晶を使用	Ge	
	Light (2) Al ~ S	高次線を反射しない 分光結晶を使用	RX25	

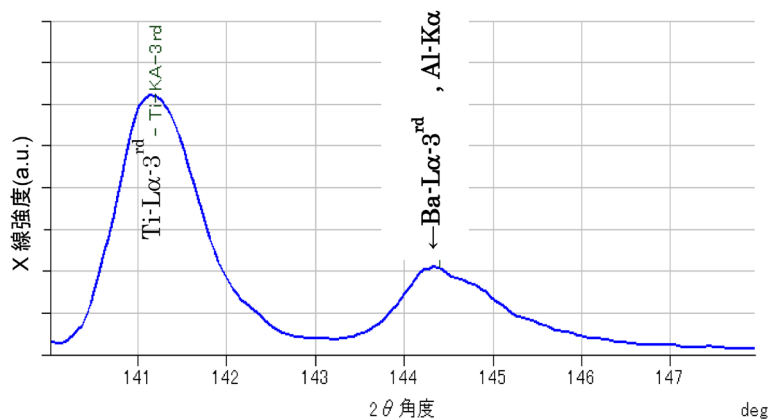


図7. 分光結晶PETを用いたAl-Kαの定性分析チャート.

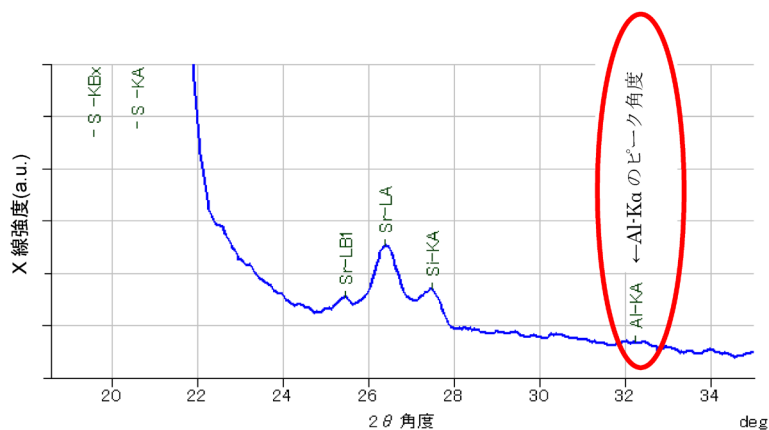


図8. 分光結晶RX25によるAl-Kα付近の定性分析チャート.

PHA条件のデータ採取を同時に行う(測定時間は増加しない). 軽元素領域の高次線に対しては, 2次線を反射しない分光結晶Geおよび2次線以上の高次線を反射しないRX25を追加測定する.

5. 高次線の影響を除去するSQX分析の適用例

代表的な分析例を以下に示す.

5.1. 重元素領域における高次線の妨害に対する適用例

モリブデン鉱石中の微量不純物成分であるZnのSQX分析例を紹介する. 通常のPHA条件(下限設定値: 100 上限設定値: 300)のZn-Kα付近の定性分析チャートを図5に示す. Zn-Kαは主成分モリブデン(Mo)のMo-Kα-2ndのピークの裾に重なり, Zn含有情報が定性分析スペクトルからは確認できない.

このように従来法では高次線に隠れている分析線(1次線)が検出できない場合があった. 図6は本新機能を用いた定性分析チャートを示し, 設定範囲の狭いPHA条件の定性分析データではMo-Kα-2ndの高次線が除去されZn-Kα線のピークが検出できている. また, この狭いPHA条件の定性分析データから得られたZn-Kαネット強度を用いて装置内蔵感度から定量演算が自動的に行われ, Znは標準値66 ppmに対して分

析値64 ppmが得られた.

5.2. 軽元素領域における高次線の妨害に対する適用例

軽元素領域では高次線が除去できる分光結晶を用いた測定条件が追加測定される. パリウムとチタンの酸化物の混合粉末中の微量アルミニウムの定性分析チャートを図7に示す. Al-Kα線の分光結晶としては標準的なPETを使用している. この測定試料は高純度試薬(BaSO_4 と TiO_2)の混合物で調製されておりAlは殆ど含有していないが, 分光結晶PETでの定性分析スペクトルでは分析線Al-Kαのピーク角度に主成分であるBaの高次線Ba-Lα-3rdが重なり, Alが含有されると判定され, Al_2O_3 の定量値として0.050 mass%として誤って算出された.

このような場合は, 分析線Al-Kαに対し高次線が除去される分光結晶RX25の定性分析結果が自動選択され定量演算へ使用される. 同じ試料の分光結晶RX25の定性分析チャートを図8に示す. 分光結晶RX25は高次線を反射しない特性があり, Ba-Lα-3rdの高次線ピークは検出されない. また, この定性分析結果のAl-Kα線のネット強度から, 装置内蔵感度を使用して得られた Al_2O_3 の定量値は検出下限0.009 mass%以下であった.

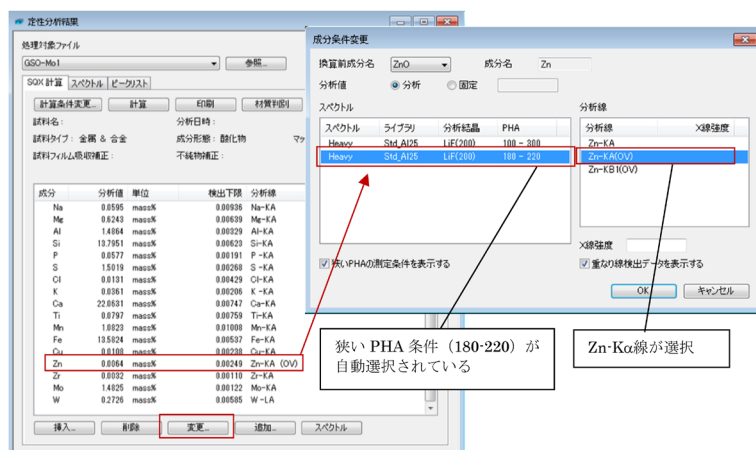


図9. 高次線の影響を除去するSQX分析の計算結果画面例。

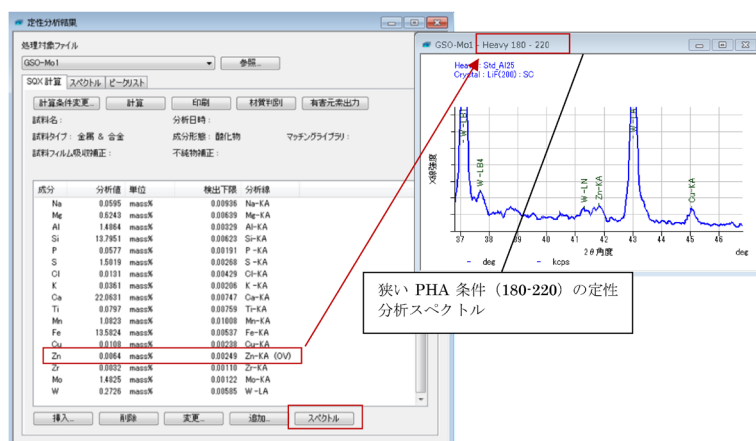


図10. 高次線の影響を除去したスペクトル表示。

5.3. 分析ソフトウェア ZSX Guidance による追加スペクトルデータの確認

SQX 分析時の定量演算においては、自動的に高次線の影響を除去した測定データを用いて定量演算が行われる。以下、SQX 分析結果画面と高次線を除去した定性分析スペクトルの表示例を示す。

モリブデン鉱石の定性分析結果画面を図9に示す。成分“Zn”を選択し、“変更”ボタンをクリックすると、Znの定量演算にはZn-K α 線で狭いPHA測定条件(PHA180-220)が選択されていることがわかる。

また、SQX 計算画面で注目成分を選択し、“スペクトル”のボタンをクリックすることで、定量演算に用いられた高次線を除去したスペクトルを容易に表示す

ることができる (図10)。

6. まとめ

従来のSQX分析では、分析線に高次線が重なる場合、高次線の影響を除去または影響を最小限に軽減できる測定条件で分析するには高度なX線分析知識や分析ソフトウェアの理解が必要であったが、計数システムにDMCAの機能を活用した本新機能をZSX Guidanceに適用することにより、分析線への高次線の重なりの問題を解決することができ、信頼性の高い分析値を得ることを可能とした。なお、本新機能はZSX Primus IVなどDMCA搭載したZSX Guidanceのみ有効となる。