

## WDX光学系概要

次世代エネルギー分散型蛍光X線分析装置として、超高感度を有する分光システムを日本国、アメリカ国、ドイツ国に対して特許申請しました。その目的と概要を以下に示します。

### 1. 励起光学系

エネルギー分散型蛍光X線分析装置に使用される励起光学系の比較を図1に示します。

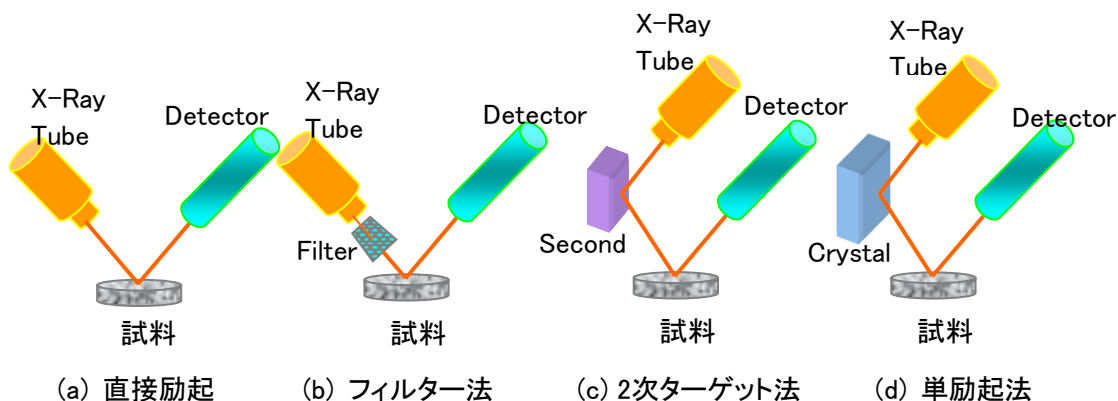


図1. 各種励起光学系の比較

#### (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ります。

#### (b) フィルター法：

適当な厚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ます。

特定の元素の検出下限を向上させるために有効ですが、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りません。

#### (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ます。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しますが、一方励起X線量が小さくなるために通常は高出力X線源が必要となります。

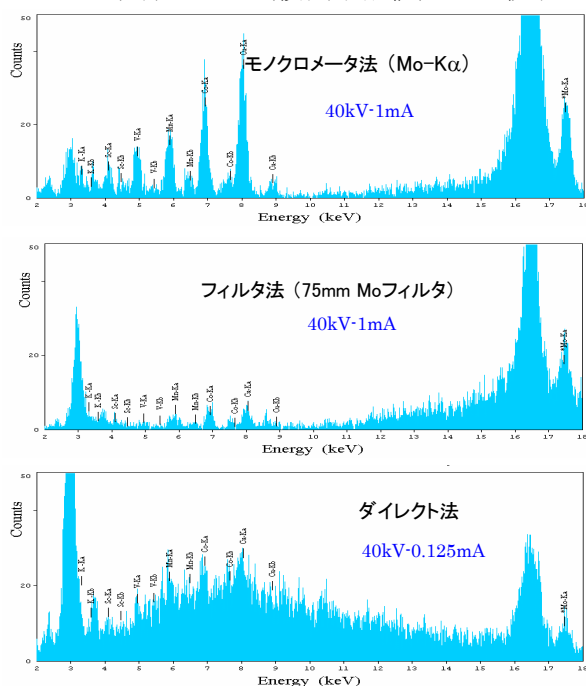
#### (d) 単色励起法：

2次ターゲット法を改善したもので、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します。バックグラウンドも低くなり、当然検出下限値も向上

しますが、すべての領域の元素に適用できない欠点もあります。また装置は一般的に高価になります。

図2.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します。測定試料はCu、Co、Mn、V、Sc、K 各0.2ppm水溶液を混合し、50 $\mu$ lを5 $\mu$ 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0.125mA）としました。

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、モノクロ法では2.6ppbと改善



各励起法のLLD (Cu)比較

	モノクロ法	フィルタ法	ダイレクト法
P.I. (cps)	4.53	0.57	0.57
B.G (cps)	0.08	0.06	2.99
P/B	56.6	9.5	0.2
LLD/ppb	2.65	18.2	129

測定試料 : Cu, Co, Mn, V, Sc, K  
 各 0.2ppm 水溶液  
 50mlを点滴乾燥  
 試料ホルダ : ポリエステル 5mm フィルム  
 X線源 : Mo ターゲット  
 測定時間 : 200sec

図2. 励起法の違いによるスペクトル比較

## 2. WDXの光学系

検出下限の向上には励起光源側を分光して、単色エネルギーで励起することが有用であることを示しました。しかしながらオイル中の軽元素（例えば、Si, P, S, Cl等）の測定では、励起X線がオイル中（主に軽元素のC, O, H, 等）で多重コンプトン散乱を起し、単色励起であってもバックグラウンドが大きくなります。このような場合の対処法として波長分散の技術が適用できます。

### (a) エネルギー分散型蛍光X線装置による通常の光学系

図3に通常の光学系で得られるスペクトルを模擬的に示しました。X線管からの連続X線成分を含んだ励起源は試料の中に含む元素を励起するとともに、試料中に含まれる軽元素により主にコンプトン散乱を起し、これらが検出器で計測されるために、高いバックグラ

ンドを持つスペクトルとして観測されます。このために計測対象の元素によるピークがバックグラウンドに隠れ、結果として検出下限値が高くなります。

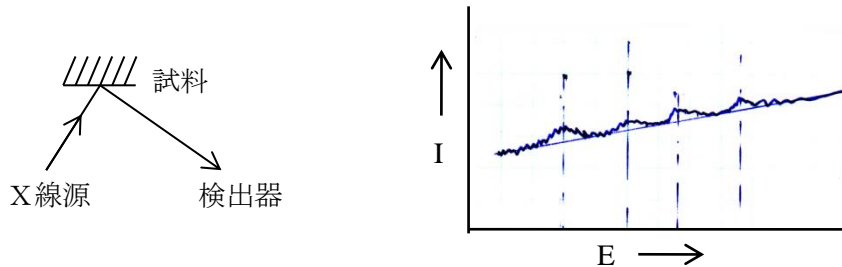


図3. 直接励起のスペクトル

(b) 波長分散型蛍光X線装置

マトリックスが軽元素などである場合にはコンプトン散乱の影響が大きくなりますが、これを低減する方法として波長分散型方式があります。図4に示すように試料からの蛍光X線を分光結晶を用いてエネルギーを分別します。波長 $\lambda$ と分光角 $\theta$ との間には次の関係があります。

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

またX線のエネルギーEと波長 $\lambda$ とは次の関係があります。

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

したがって、分光結晶を $\theta$ 回転するとともに同期して検出器を $2\theta$ 回転することに単一エネルギーEを持つX線のみを計測することができます。すなわちエネルギー分解の良い、かつバックグラウンドが小さいスペクトルを得ることが出来、結果として検出下限を小さくすることが出来ます。

しかしながらこのような装置は大型で有り、強度を稼ぐためにX線管の出力も3kW程度となりランニングコストが嵩みます。

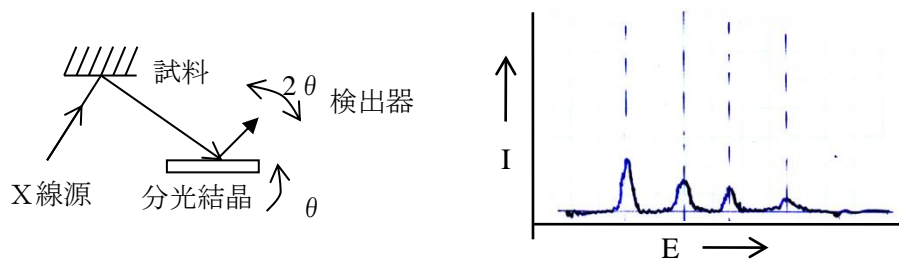


図4. 波長分散型のスペクトル

(c) XOSの特許

エネルギー分散型の特長と、波長分散型の特長を活用した方式として図5に示すXOS社の特許があります。特に軽元素測定では有用とされています。X線管からの連続成分を含んだ1次X線をDCC(2重湾曲分光結晶)で特性X線のみを選別して、励起X線源とします。試料から放射される蛍光X線を別のDCCで試料中の1つの元素のみを分光してその強度を検出

器で計測します。

検出下限値の向上は期待できますが、1つの元素しか測定できません。またバックグラウンドの影響を無視しているために得られる精度はバックグラウンドの大小に依ります。検出器側の分光素子としてDCCを用いているために、入射側をあえてDCCにせざるを得ない欠点もあります。また図からもわかるように試料上の1点のみの計測の為に試料の偏析の影響が大きくなります。

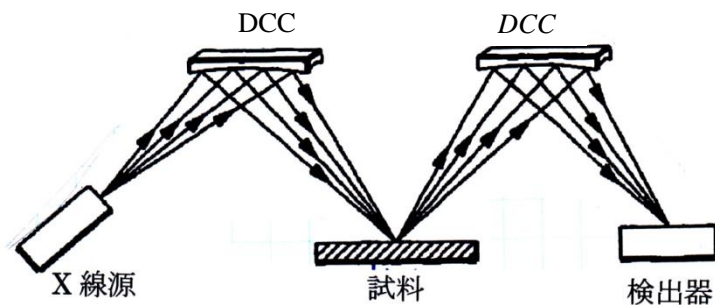


図5. XRFの特許による光学系

(d) Techno-Xの特許

Techno-Xの特許申請は波長分散の技術を活用し、かつ複数個の元素を同時に計測できる全く新しいエネルギー分散型蛍光X線装置を提案するものであります。主な特徴は、

- ① 波長分散技術を用いてバックグラウンドの小さいスペクトルを得る。
- ② 複数個の元素を同時に計測する。
- ③ 1個の検出器ですべての元素を測定する。
- ④ バックグラウンドの情報も計測する。
- ⑤ サンプルの有効面積を拡大する

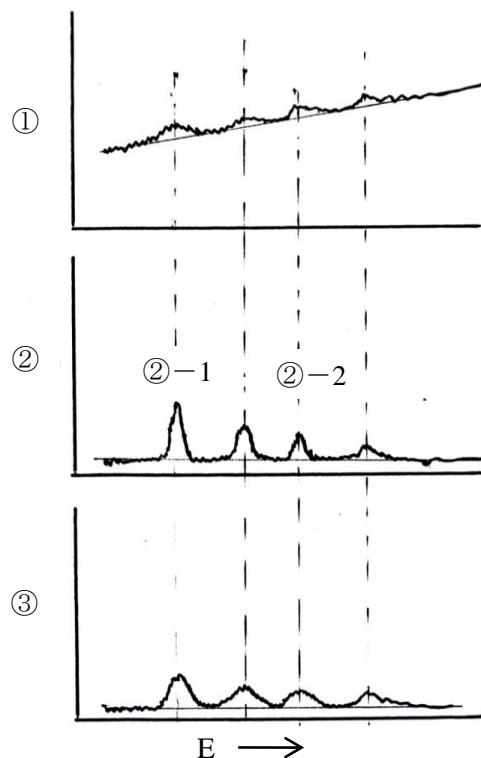
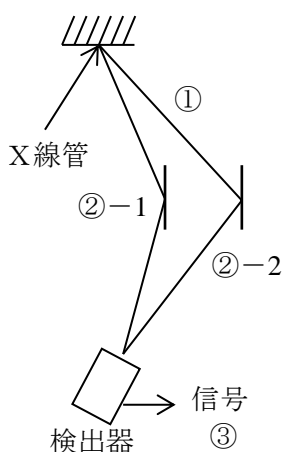


図6. Techno-Xによる光学系のスペクトル

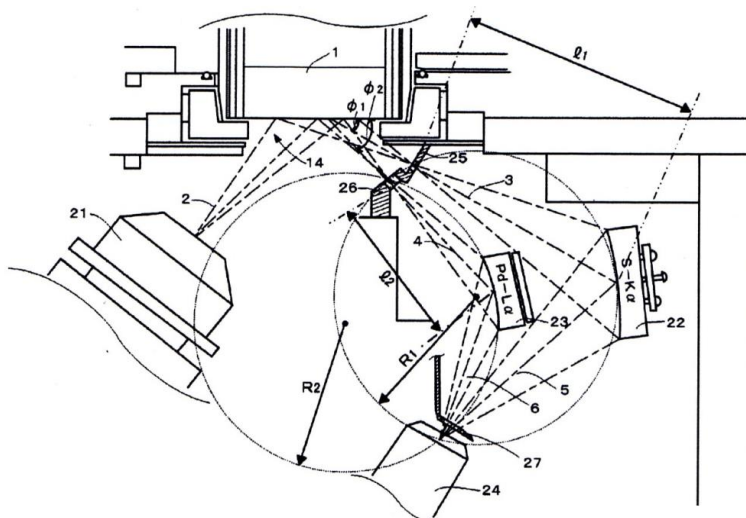
装置の考えを図6に示します。図中の①は試料からの蛍光X線で、そのスペクトルも併せ

て示しています。これを分光素子を用いて分光すると、②のようなスペクトルになります。いくつかの分光素子を取り付けると、これらによりそれぞれが単一エネルギーを持つ蛍光X線に分離され、それらが検出器により計測され③のスペクトルを与えます。この時必要によりバックグラウンド、レーリ散乱強度なども分光素子を用いて計測できます。このようにして、波長分散型と同様なスペクトルを得ることが出来、結果として検出下限を小さくすることができます。

### 3. 実施例

弊社では具体的な実施例としての光学配置を図7に示すように提案しております。

(a) 直接励起（フィルターの活用あり）



(b) 単一エネルギー励起

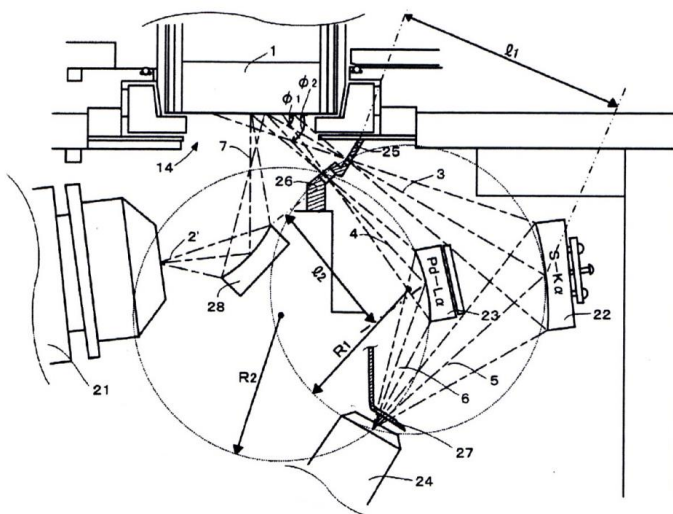


図7 波長分散技術絵を適用したエネルギー分散型蛍光X線分析装置の例