

半導体検出器を用いた蛍光X線分析法の検討 その1
 ——分解能による検出エネルギースペクトルの変化——

丹治 耕吉* 金谷 弘**

Studies on X-ray Fluorescence Analysis Using a
 Solid State Detector

1 Characteristics of energy spectral patterns under various resolutions

Kōkichi TANJI and Hiroshi KANAYA

Abstract

The resolution of a detector is one of the important characteristics in the determination of elements in rocks and ores by X-ray fluorescence analysis. Energy spectral patterns were synthesized and plotted by computer program and the changes of patterns under various resolutions of the detector were studied.

It is concluded that the solid state detector has not the sufficient resolution to distinguish the elements having smaller atomic numbers such as silicon and aluminium, but it is quite suitable for the elements having the atomic numbers equal to or larger than that of potassium or calcium.

要 旨

電子計算機によって、蛍光X線定量分析における検出スペクトルの合成をおこない、いくつかの基礎的な問題を検討した。

今回は半導体検出器 Si(Li), Ge(Li) で蛍光X線分析をおこなうことを考え岩石中に含まれる7元素を対象に検討した。従来のLiF結晶等を使用した蛍光X線法にくらべ現在の半導体検出器のエネルギー分解能はかなり劣る。このためアルミニウム、ケイ素など低い原子番号の元素のX線エネルギーのピーク判別は、隣接ピークの重なりのため肉眼的には良くない。しかしカリウム・カルシウムより大きい原子番号の元素については判別能力はかなり良好で、半導体検出器の多元素同時分析などの特徴を考えると当方式による元素の定量は相当の期待がもてる。

1. 緒 言

分光結晶を用いた従来の蛍光X線分析法による岩石中の元素の定量は、服部・柴田(1969),服部(1971)にもみられるようにかなり完成された方法として実用に供さ

れている。

しかし高次線の発生や試料と検出器の位置設定に厳密なコリメーションを必要とするこの方法は必然的に大型、大重量、大電力となり調整等も複雑となる。

ここ数年来 Ge(Li) や Si(Li) などの画期的な高分解能を有する半導体検出器の出現と低雑音増幅器、高性能多重波高分析器などの実用化により X・γ 線分野で光学系や機械的可動部分がなく小型、軽量で調整の簡単なこれら測定器が従来の方法に代り広く利用されるようになってきている。とくに EPMA や蛍光X線分析器などの工業分析機器では急速な導入がはかられている。

通常半導体検出器は -170°C の液体窒素中で使用するのが常であったが、最近 pure Ge とか Intrinsic Ge と呼ばれる低エネルギー X・γ 線検出器が開発され使用時以外は液体窒素を必要としないタイプのものが入手可能となっている。このことは今後ますます広範に利用される可能性を示唆するものと思われる。

今回は半導体検出器—多重波高分析器による多元素同時分析法を岩石・鉱石の元素分析に利用する立場から主として検出器分解能の違いによって検出されるX線のスペクトル分布がどのように変化するかを、電子計算機を用いて計算し、結果をカーブ、プロッターに出力させその適用性を考察し、一部バックグラウンドの差し引きの

* 技術部

** 物理探査部

問題にふれた。これらは半導体検出器を用いる場合の最も基礎的な問題点である。

本稿をまとめるにあたり、実際のプログラム作成に懇切な指導と助言をあたえられた物理探査部 中塚 正技官、岩石中の元素含有量等で御教示いただいた地質部片田正人技官に対し厚く御礼を申し上げる。

2. 設定条件および計算方法

現在、低エネルギー用 X・γ 線検出器、Si(Li)、Ge(Li)、pure Ge の分解能は MnKα 線 (5.89keV) のエネルギーに対しそのエネルギーピークの半分の高さでの拡がり定義され FWHM (Full width at Half Maximum) と呼ばれる。

今日この FWHM は 0.150-0.500 keV のものがあり、その検出面積は 12-1,000 mm² のものまで入手可能である。通常検出器分解能と検出面積は逆比例の関係にあり分解能のよいものほど検出面積は小さくなる。これは元素の蛍光 X 線スペクトルの判別には分解能のよいものほど有利なのは当然であるが検出面積が小さくなると立体角が小さくなり入射 X 線の数が少なく、励起線源の強度を増すか、長時間測定が必要となる。

定量分析を行う時は、検出下限元素、検出下限含有量等を考慮し、これらを選択する必要がある。また蛍光 X 線分析をおこなう場合、マトリックス効果、計数の統計的変動の平滑化処理、ピークの検出、ピーク面積の求め方など当然検討しなければならない諸問題があるがこれは稿を改めておこないたい。

岩石・鉱石等天然の試料の元素分析を考えると非常に多くの元素がその対象となる。とくに岩石の場合はその主要構成元素に微量元素を加えると FLANAGAN (1973), ANDO et al. (1974) の標準試料のまとめにもみられるようにほとんどすべての元素が含まれるとみてよい。このことは隣接元素の判別、下位原子番号元素の Kβ 線の上位元素の Kα 線への重なり等多くの問題点が考えられる。

今回は検出器分解能、0.150, 0.200, 0.300, 0.400keV の 4 つの場合につき、通常岩石の元素分析の場合の主元素である Al(Z=13) と Si(Z=14), K(Z=19) と Ca(Z=20), 微量元素として Rb(Z=37), Sr(Z=38) に Zr(Z=40) を加えたものを対象に電算機で蛍光 X 線スペクトルの計算と作図、合成をおこなった。これら計算に使った諸条件は以下の通りである。

- 1) 各元素の蛍光 X 線は Kα 線と Kβ 線のみとし、そのエネルギーピークの比率を 5 : 1 と仮定した。
- 2) 蛍光 X 線スペクトルはガウス分布を示す。

- 3) 各元素の蛍光 X 線エネルギー E に対する FWHM は次式であらわされるものとする。

$$FWHM = \sqrt{R^2 + 2.74(E - 5.89)} \quad (\text{keV})$$

R = 検出器分解能 (keV)

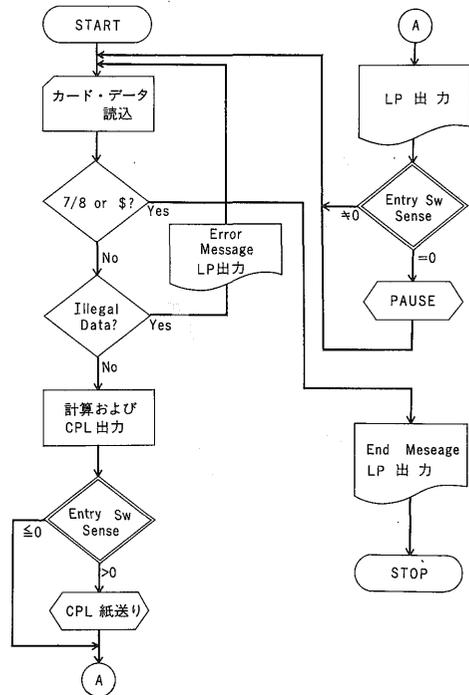
E = 蛍光 X 線エネルギー (keV)

- 4) バックグラウンドは無視する。
- 5) Al, Si, K, Ca, Rb, Sr, Zr の各々の Kα 線, Kβ 線は第 1 表のものを用いた。
- 6) 計算間隔は 0.010 keV 幅とした。
- 7) 各元素の蛍光 X 線スペクトルの大きさはそのスペクトル面積であらわされるが便宜上エネルギーピークの最大値が同じであるとした。

3. 電算機による計算

X 線スペクトルの計算には電子計算機を用いて Kα, Kβ のエネルギー, スペクトル強度など必要なデータをカードによって入力し、前節に述べた条件に従って X 線スペクトルを計算し、結果をラインプリンターから出力し、同時にカーブ、プロッターからグラフを出力した。

グラフ出力の Y 座標は要すれば対数座標をとることができる。このことは入力カードの中の 1 桁のデータによって制御される。また電算機のコンソールのエントリー



第 1 図 エネルギースペクトル合成プログラムの流れ図

スイッチによってカーブ、プロッターの紙送りが制御され、紙送りせず全グラフを1枚のグラフとすることもでき、ロール、ペーパー、カット、シートをそれぞれ用いることもできる。

プログラムの機能の概略を第1図に示す。なお本報告では前節に述べた7元素について計算を行ったが、プログラムでは同時に30個までのピークについて計算および出力ができるようになっている。

本報告で用いた電算機は TOSBAC 3400 モデル51であり、カーブ、プロッターは 248 mm×378 mm のフラットベース型のものを使用した。

4. 結果の考察

以下に得られた結果について基礎的な考察を試みる。

4.1 Al と Si について

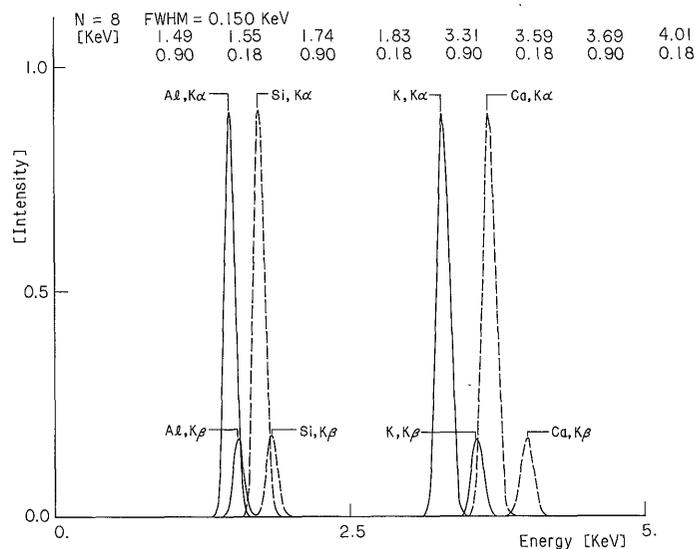
岩石を扱う場合 Al と Si は主要元素で、通常パーセントの単位で存在する元素である。Al の $K\alpha$, $K\beta$ のエネルギーは第1表にみられるとおりでその差は 0.06 keV であり、同様に Si は 0.09 keV である。このことは分解能の面からも予想されるように両元素の $K\alpha$ 線、 $K\beta$ 線

を判別することはかなり難しい。FWHM, 0.150 keV の検出器では第2-a図にみられる通り完全に重複している。しかし $K\alpha$ 線、 $K\beta$ 線の分離ができないことは量の不可能を意味するものでない。この場合のエネルギーピークをその最大値でみるかぎり、Al 1.49 keV→1.50 keV, Si 1.74 keV → 1.75 keV と 0.01 keV ずつシフトしている。

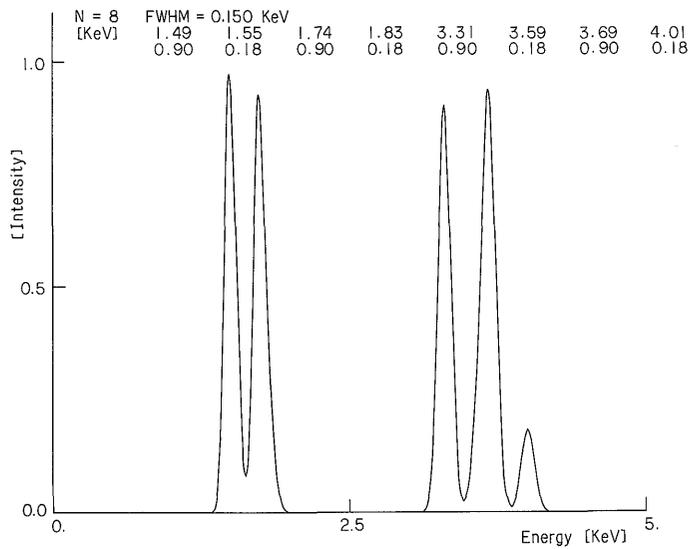
Al, Si の各々の $K\alpha$, $K\beta$ 線が重複したそれぞれの $K\alpha$ 線の位置における計数の増加率は約7%および2%であって 0.01 keV ずつシフトした最大値における増加率は8%および3%を示している。Al と Si の最大ピークを示す位置での両者のピークの比は 1 : 0.95 であって $K\alpha$ 線の大きさは同じであってもみかけのピークの大きさは第2-b図にみられるように異なる。またバックグラウンドを差引くときエネルギーピーク間の変曲点(最少値)を使う方法があるが、Al, Si 間のスペクトルの重なりによるこの値は $K\alpha$ 線を基準とした場合約9%の計数を示しバックグラウンド引き過ぎの原因となる。FWHM, 0.200 keV のものにつき同様考察(第3-a, b図)を行うと、Al, Si はそれぞれ $K\alpha$, $K\beta$ の判別は勿論できな

第1表 計算に使った Al, Si, K, Ca, Rb, Sr, Zr の $K\alpha$ 線、 $K\beta$ 線のエネルギー

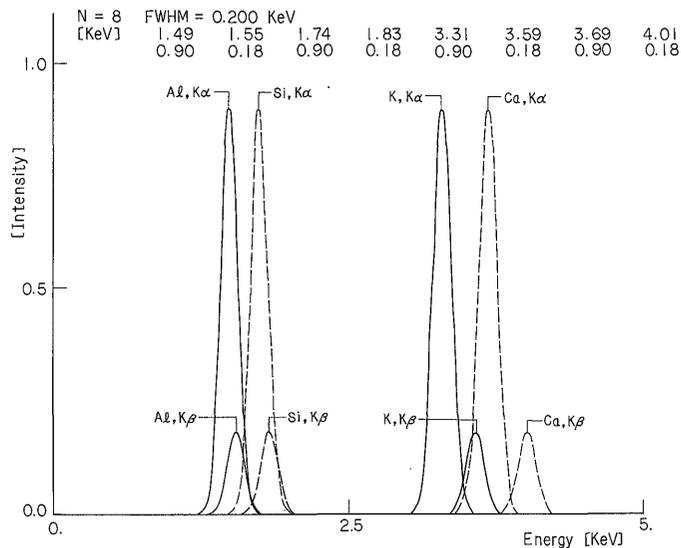
X-ray/Z	Al	Si	K	Ca	Rb	Sr	Zr
$K\alpha$ (keV)	1.49	1.74	3.31	3.69	13.39	14.16	15.77
$K\beta$ (keV)	1.55	1.83	3.59	4.01	14.96	15.83	17.67



第2-a図 検出器分解能 0.150 keV の場合の Al, Si, K, Ca の $K\alpha$ 線、 $K\beta$ 線のエネルギースペクトル



第2-b図 2-a図の合成スペクトル



第3-a図 検出器分解能0.200 keVの場合のAl, Si, K, CaのKα線, Kβ線のエネルギースペクトル

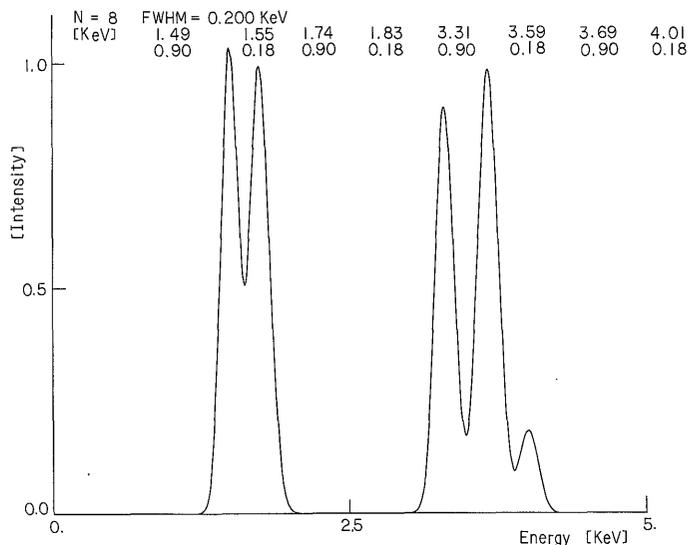
い. ピーク位置は0.01 keV ずつのシフトで0.150 keVのものと同じであるが第3-b図にみられるようにエネルギーピークの大きさはAlが14%, Siが10%増, 両者が共存したときはAlが15%, Siが10%で隣接元素の影響がかなり大きくでてきている. また両元素間の最少値はそれぞれのKα線の大きさの57%にも達する. FWHM, 0.300 keVの結果を第4-a, b図でみるとAl, Siのピークの判別すら困難であり単純な計算による定性, 定量

は全く不可能であろう.

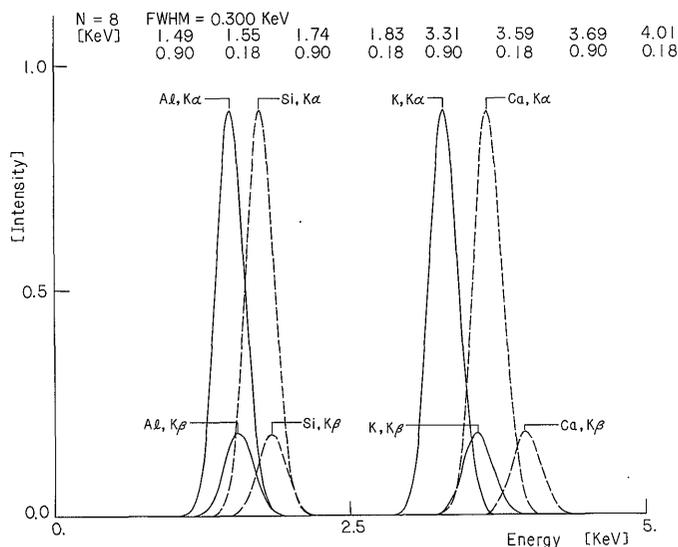
4.2 KとCaについて

FWHM, 0.150 keVの場合(第2-a図), K, Ca両元素のスペクトルはKα, Kβに多少重なりが観察されるもののピークシフト, ピーク計数率の増加は全く認められず良好な判別ができる.

これをFWHM, 0.200 keV(第3-a図)の結果でみるとK, CaのそれぞれのKα, Kβはかなり接近してく



第3-b図 3-a図の合成スペクトル



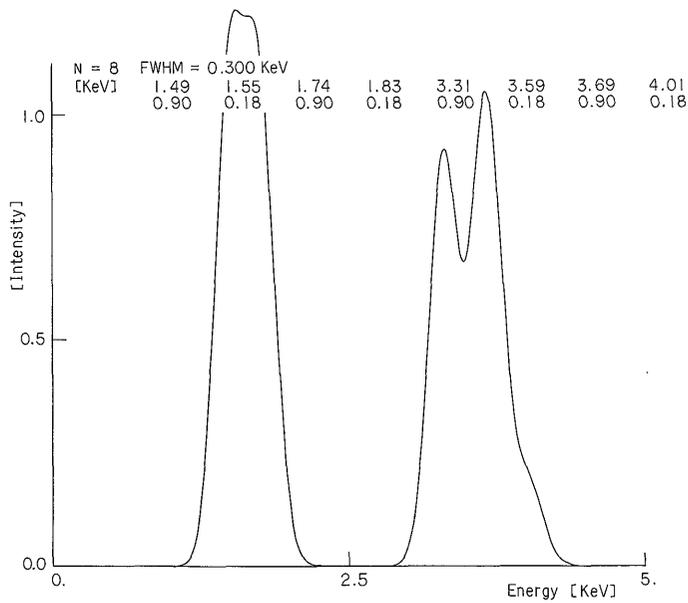
第4-a図 検出器分解能0.300 keVの場合のAl, Si, K, CaのK α 線, K β 線のエネルギースペクトル

るがピークシフト, ピーク値の計数変化とも認められない。

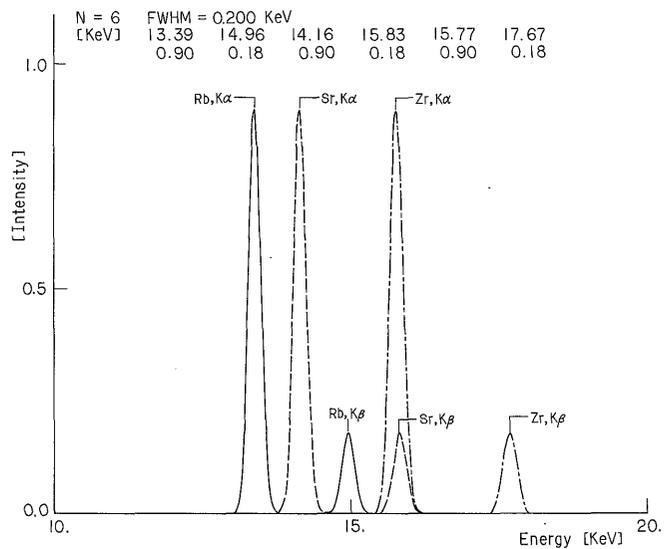
FWHM, 0.300 keV (第4-a図)の場合, KとCaの各々のK α 線, K β 線はAl, Siの場合と同様に両者のK α , K β 線のかなりの部分が重なり区別がつかなくなる。またK, Caの両元素が共存した場合KのK β 線3.59 keVとCa, K線の3.69 keVのエネルギー差が0.100 keVしかないため両者が重複してあらわれる。

K, Ca 両元素が共存するとき FWHM 0.150 keV (第2-b図)の場合をみるとCaのK α 線のピークシフトは認められないがKのK β 線の影響があらわれ計数値で約3%程度の増加となっている。

同様に FWHM, 0.200 keVの場合(第3-b図) Ca K α 線に0.01 keVのピークシフトが認められ9%程度の計数増加をきたしているがスペクトルの分離はまだ肉眼的に十分判別可能である。



第 4-b 図 4-a 図の合成スペクトル



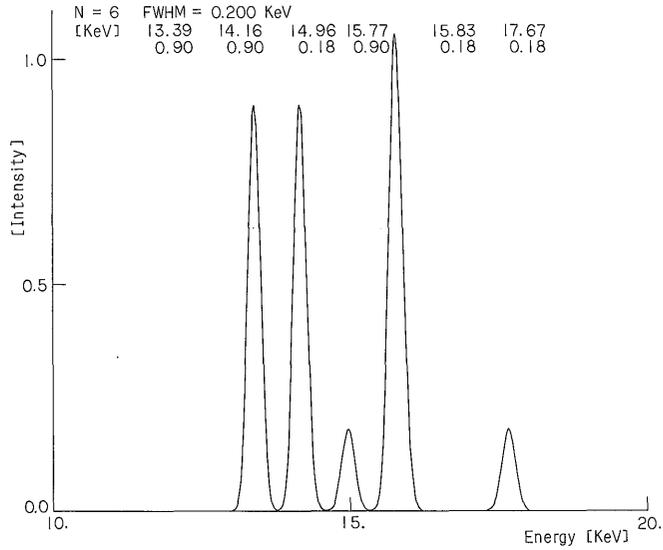
第 5-a 図 検出器分解能 0.200 keV の場合の Rb, Sr, Zr の Kα 線, Kβ 線

FWHM 0.300 keV では (第 4-b 図) Ca Kα 線, K の Kβ 線の拡がり K の Kα 線にまで影響がおよび, K の Kα の 3.31-3.32 keV, ピーク計数値 2% 増, Ca の Kα 3.69→3.68 keV ピーク計数値 17% 増となる。

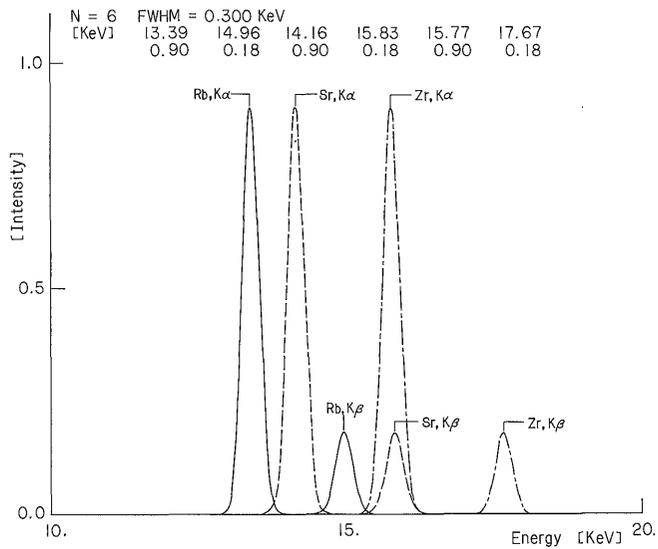
これらの K と Ca が共存する場合 K の Kα 線と Ca の Kα 線間の最少値を示す部分の計数値は, FWHM,

0.150 keV のとき K の Kα の大きさを基準にすると約 2%, 0.200 keV のとき 19%, 0.300 keV では 73% と分解能が悪くなるにしたがい急激に増加してくる。

Ca 定量の際, K の Kβ の Ca の Kα への計数 (重なり) の影響を差しひかねばならないが Ca の含量に比べ K の含量が著しく少ないときはまったく問題にならな



第5-b図 5-a図の合成スペクトル



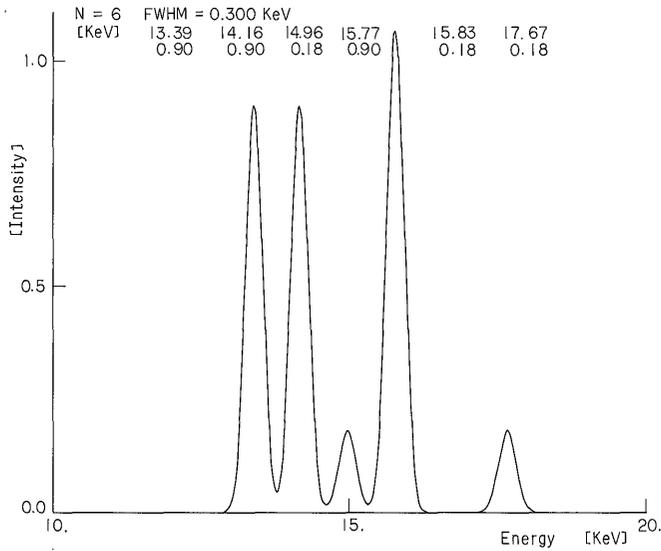
第6-a図 検出器分解能 0.300 keV の場合の Rb, Sr, Zr の K α 線, K β 線のスペクトル

い. FWHM 0.200 keV の場合でみると Ca/K 比が $1/11$ 程度になると Ca の K α 線の計数と K の K β 線の拡がりによる Ca, K α 線の位置における計数がほぼ等しくなる. また同時に実際にはバックグラウンドも差引かねばならないし, それぞれの統計的変動も考慮すると K に対し

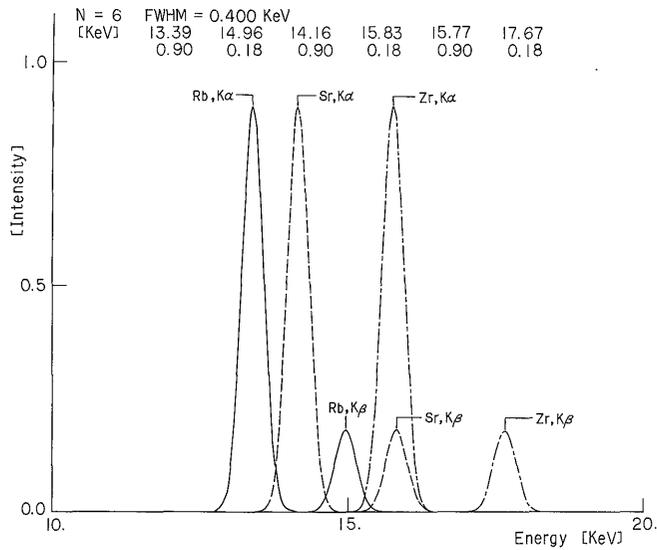
Ca の少ない試料ではその誤差は無視できなくなる.

4.3 Rb, Sr および Zr について

FWHM, 0.200 keV の場合を第5-a図に示す. Rb, Sr, Zr のそれぞれの元素の K α , K β のスペクトルの重なりはまったく認められない. 0.300 keV, 0.400 keV の



第 6-b 図 6-a 図の合成スペクトル

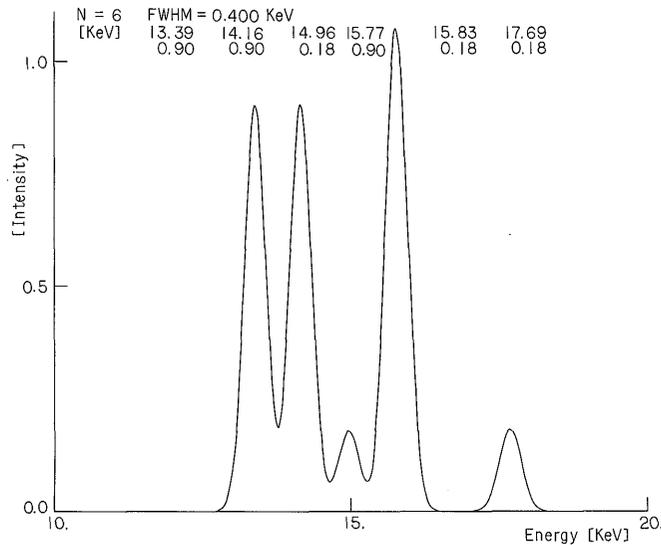


第 7-a 図 検出器分解能 0.400 keV の場合の Rb, Sr, Zr の Kα 線, Kβ 線のスペクトル

結果を第 6-a 図, 7-a 図でみると, 0.200 keV の場合と同様それぞれの元素の Kα, Kβ はきれいに分離されている。

これら 3 元素が共存する場合を第 5-b, 6-b, 7-b

でみると Rb, Sr のピークシフトは FWHM, 0.200 keV-0.400 keV のいずれも認められないが Sr の Kβ 線 15.83 keV と Zr の Kα 線 15.77 keV がそのエネルギー差 0.06 keV のため重複し, SrKβ 線の ZrKα 線への影響は



第7-b図 7-a図の合成スペクトル

それぞれの $K\alpha$ 線の大きさを等しいとしたときFWHM, 0.200 keV, 0.300 keV, 0.400 keV とともに 0.01 keV のエネルギーピークシフトを示し約17%程度の計数増をZr, $K\alpha$ 線スペクトルにもたらす。このことはZr定量の際Sr/Zr比が $6/1$ のときSrの $K\beta$ 線の計数とZrの $K\alpha$ 線の計数がほぼ等しくなることを意味している。

FWHM, 0.200 keV, 0.300 keV, 0.400 keV の場合のRb, $K\alpha$ 線, Sr, $K\alpha$ 線間の最少計数をK, Caの場合と同様に求めるとそれぞれ0%, 6%, 21%となり分解能が悪くなるほど急激に重なりが増えることがわかる。他のエネルギーピーク間の最少値はこれより少ない。

なおSr(Z=38)とZr(Z=40)の間にY(Z=39)が存在するが今回はYを考慮しなかった。

5. 検討とまとめ

Al, Si, K, Ca, Rb, Sr, Zr の7元素につき半導体検出器の分解能からみた基礎的な考察結果をまとめると次のとおりである。

1) 検出器分解能はAl, SiでみられたようにFWHM, 0.150 keVでも $K\alpha$, $K\beta$ 線の判別が不可能である。このことはLiF結晶を用いた従来の波長分散法にくらべエネルギー判別能力はかなり悪い。これを解決するには、

FWHM, 0.100 keV 以下のものが必要となろう。K, Caが共存するときFWHM, 0.150 keVのものではKの

$K\alpha$ 線のピークシフトは認められない。またK, Caの $K\alpha$ 線ピーク間の変曲点(最小値)も $K\alpha$ 線の大きさの2%程度である。

Rb, Sr, Zrが共存する場合もFWHM, 0.200-0.400 keVのものでRb, Sr, $K\alpha$ 線のピークシフトは認められない。Rb, Sr, $K\alpha$ 線間の変曲点における計数は、0.200 keVで0%, 0.300 keVで6%程度である。

非常に大ざっぱな断定を下すとすると、Al, Siが共存するときの定量はFWHM, 0.200 keV以下、K, Caは同様0.300 keV以下、Rb, Sr, Zrは0.400 keVのものでもピークシフトは0.01 keV程度であり判別は可能である。これより悪い分解能のものでも電算機による数学的処理を行えば定量は可能であろう。

2) K, Caが共存する場合のKの $K\beta$ 線とCaの $K\alpha$ 線の重なり、Srの $K\beta$ 線とZrの $K\alpha$ 線との重なりにみられるように、低位原子番号元素の $K\beta$ 線と上位元素の $K\alpha$ 線の重なりは後者の計数が前者にくらべて大きいときは問題にならないが、これが逆になると大きな誤差を生ずることになる。

3) 分解能が悪くなるに従って隣接するスペクトルが重なりスペクトル間の最少値(変曲点における計数値)が急激に増加し見かけのバックグラウンドを増加させる。

4) 元素の定量を行う場合、計数値の統計的変動、重畳する下位元素の $K\alpha$ 線とバックグラウンドの差し引き等

を考慮するとかなりの誤差を生ずると思われる。分解能が悪い場合はさらに隣接元素の影響を差し引く必要がある。

5) これら状況を考慮に入れ、エネルギーピークの判別を容易にし、事後処理を簡単にするためには分解能のより良好なものを使う必要がある。このために Al, Si (Z = 13, 14) 程度の元素では FWHM, 0.150 keV 以下 K, Ca, Ti (Z = 19 - 22) は FWHM, 0.200 keV が大きな目安と考えられる。

文 献

- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochim. J.*, vol. 8, p. 175-192.
- ELAD, E. and GEDEKE, D. A. (1971) Light element analysis with Si(Li) X-ray energy analysers. VIth International conference on X-ray optics and microanalysis, Osaka, Japan (preprint).
- FLANAGAN, F. J. (1973) 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189-1200.
- 服部 仁 (1971) 蛍光X線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調製法. 地質調月, vol. 22, p. 103-116.
- ・柴田 賢 (1969) 蛍光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量. 地質調月, vol. 20, p. 51-76.

(受付: 1975年9月19日; 受理: 1976年2月12日)