

No. 26

# 螢 光 X 線 分 析 法

( 定 性 編 )

地質調査所技術部化学課

昭和37年12月

# 螢光 X 線 分 析 法

( 定 性 編 )

貴 志 晴 雄

地質調査所技術部化学課

昭和 3 7 年 1 2 月

新 華 出 版 社 出 版

（北京）

1

2

# 目 次

|                                     | 頁  |
|-------------------------------------|----|
| 1 ま え が き .....                     | 1  |
| 2 X 線 について .....                    | 1  |
| 2.1 X 線 の 特 性 .....                 | 1  |
| 2.2 X 線 の 発 生 と 連 続 ス ペ ク ト ル ..... | 1  |
| 2.3 X 線 特 性 ス ペ ク ト ル .....         | 3  |
| 2.4 X 線 の 吸 収 .....                 | 5  |
| 2.5 X 線 の 回 折 と 分 光 .....           | 7  |
| 2.6 X 線 の 検 出 .....                 | 8  |
| 2.7 X 線 の 化 学 分 析 へ の 応 用 .....     | 8  |
| 3 螢 光 X 線 分 析 装 置 について .....        | 10 |
| 3.1 X 線 発 生 部 .....                 | 10 |
| 3.2 分 光 部 .....                     | 12 |
| 3.3 検 出 部 .....                     | 14 |
| 4 螢 光 X 線 分 析 の 操 作 について .....      | 17 |
| 4.1 X 線 の 発 生 法 .....               | 17 |
| 4.2 測 定 部 分 の 調 整 .....             | 17 |
| 4.3 測 定 方 法 .....                   | 18 |
| 5 元 素 の 検 出 について .....              | 19 |
| 6 定 性 分 析 の 実 例 .....               | 20 |
| 7 定 量 分 析 について の 概 説 .....          | 21 |
| 8 ま と め .....                       | 24 |
| 文 献 .....                           | 25 |
| 写 真 1, 2, 3 .....                   | 13 |





## 1. ま え が き

第二次世界大戦以後、放射能の研究が盛んになり、放射能の検出、測定の方法が非常に進歩し、X線の検出や測定も以前にくらべて大改良がおこなわれた。それにより以前には研究的にしか利用されなかったX線の化学分析への応用が非常に盛んになり、いろいろの装置が製作されている。

X線の化学分析の応用には、吸収・廻折・発光の3方法があり、蛍光法は、発光法の中に含まれている。この資料では、はじめにX線についての基礎的な事項を簡単に述べ、つぎに蛍光X線分析の方法を述べる。なお、文献は、最後にまとめて示した。

## 2. X線について

### 2.1 X線の特 性

X線は1895年、Wilhelm C. Röntgenによって発見されたもので、高速の電子流、すなわち陰極線や $\beta$ 線が物質に当たった時に生ずる一種の電磁波である。X線の波長は、大体100Åから0.01Åの広い範囲におよんでおり、長波長の部分は紫外線、短波長の部分は $\gamma$ 線の領域にそれぞれ重なっている。このように重なった部分では、発生方法によって大体区別されるが、実質的には同一のものである。しかしこの資料では、大体10~0.2Åの範囲の部分を主としている。これに対し、通常の光線の波長は2,000~8,000Åであり、紫外線は100~2,000Åで、 $\gamma$ 線の波長は0.1Å以下である。そして、その特徴は、光線や $\gamma$ 線と共通性を有し、その中間的性質を示すことである。たとえば、

- (1) X線は直進し、電場または磁場で屈曲しない。
- (2) X線は物体によって吸収または反射される。
- (3) X線は写真乾板に感光作用がある。
- (4) X線は気体のイオン化作用を示す。

### 2.2 X線の発生と連続スペクトル

X線の発生には、通常X線管球を使用する。X線管球には、イオン管と、電子管の2種類があるが、ここでは、広く使用されている電子管のCoolidge X線管球についてのべる。(第1図) この管球は、管内の気圧が水銀柱 $10^{-6}$ ~ $10^{-7}$  mm以下であって、管内の残留気体や、イオンがX線に影響しない。

X線発生に必要な電子流は、金属を白熱するとき、電子を放出する現象(Richardson

\* ÅはÅ(オングストローム)で $10^{-8}$  cmである。-1-

効果)を利用して、タングステン線を加熱することによって得られるが、この回路は、加電圧回路とは分離されている。従って電子流の強さ(管電流)と電子のエネルギー(管電圧)とはそれぞれ独立に調節される。

この電子流は、対陰極のタングステンに衝突して、X線を生じ、このX線は管球の窓(通常ベリリウム箔)から取出される。

この発生したX線を後に述べる方法で分光すると、連続的に分布したスペクトルを示す。このX線は電子が直接原子と衝突して生ずるもので、電子のエネルギーの一部が転換して、X線のエネルギーになっており、従って、電子のエネルギーの大きさによってX線のエネルギーの最大が定められる。

X線の波長とエネルギーの関係は、

Einstein の量子方程式により、つぎの式で示される。

$$\lambda = \frac{h c}{e V} \dots\dots\dots (2.2-1)$$

$\lambda$ .....波 長

$h$ .....planck の常数

$c$ .....光 速 度

$e$ .....電子の電気量

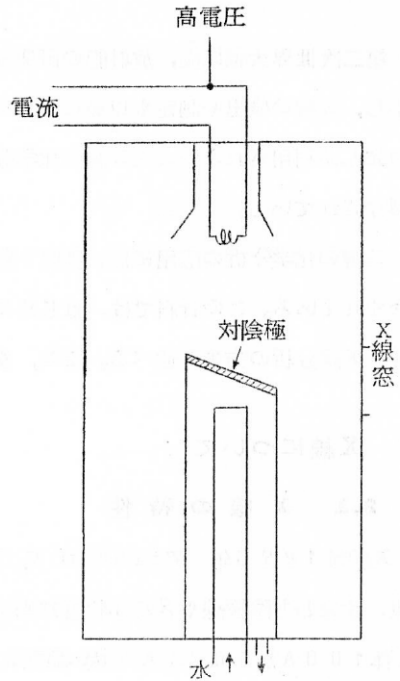
$V$ .....電子の電圧

これを計算すると、

$$\lambda = \frac{12,430(A)}{V} \dots\dots\dots (2.2-2)$$

$V$ は管電圧をボルトで示した値である。

この計算式(2.2-2)は、前に述べた連続スペクトルの最短波長を求めるだけでなく、以後に述べる特性X線スペクトルの発生と必要なエネルギーの問題、特性X線スペクトルの波高分析の問題などで、非常に重要である。



第1図 Coolidge 管

第2図は いろいろの電圧で操作したX線管球から生じた連続スペクトルの強さの分布を示す。この場合、管電流は、一定である。その最短波長は、前の計算式から求められた値であり、最高強度の波長は、最短波長の約1.5倍である。そして、電圧の増加に従って、波長の短い方に移ると共に、最大強度および全強度が増大する。

そして、X線管球の連続X線発生効率率は、非常に低く、大体つぎの実験式で示される。

$$E = 1.1 \times 10^{-9} Z V \quad (2.2-3)$$

E……X線の電子線に対する効率

Z……対陰極物質の原子番号

V……管電圧(ボルト)

タングステン管球の50KVの効率は、

0.4%である。また、電流のエネルギーは、

Vに比例しているからX線管球からのX線

の全エネルギーは、 $ZV^2$ に比例し、また管電流にも比例している。さらに上の式から、Zが大きい方が効率がよく、従ってタングステンがよく使用されることが説明される。

管電圧についても高い方が効率が良いことがわかっているので、最近では、100KVまで管電圧が加えられる管球ができています。

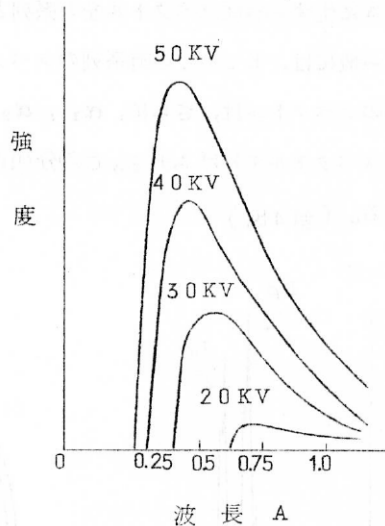
またX線管球を使用しないで、電子顕微鏡の電子線を使用したり、人工放射性元素のβ線を利用した装置も作られている。

### 2.3 X線特性スペクトル

X線管球から出ているX線の一部には不連続的な線状のスペクトルがあり、これは対陰極の元素に特有の波長を示している。(第3図)

この様に、元素の発光スペクトルと同様に特有の波長を示すスペクトルを、その元素の特性スペクトルという。特性スペクトルは、原子核外の軌道電子が、電子の衝突によってエネルギーを得て、軌道外に飛出し、(光電子の発生)つぎに空位になった位置に他の軌道電子が移るときにこの両方のエネルギーの差が電磁波と<sup>た</sup>なって生じるものである。

この発生機構は普通の発光スペクトルが最外部の電子の移動によって生ずるのに似ているが、内部の電子の移動によるものであり、エネルギーは、ずっと高く、またX線スペクトルは通常

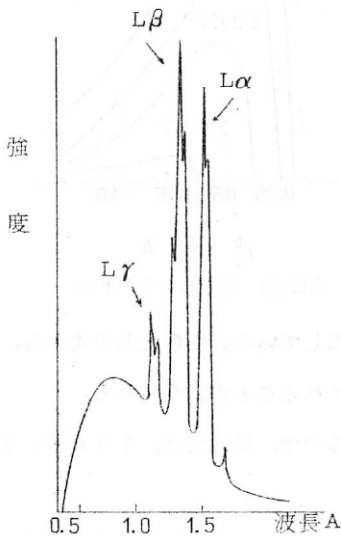


第2図 連続スペクトル

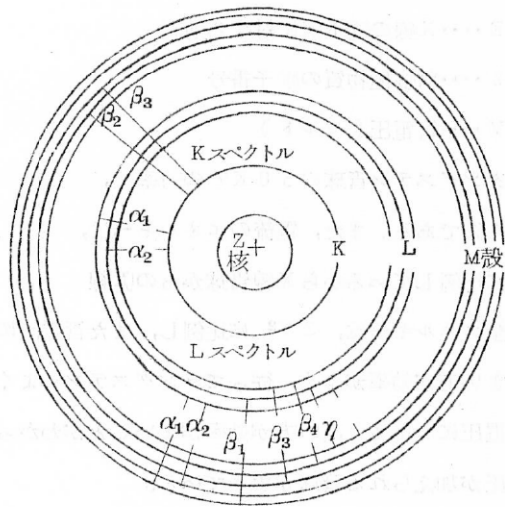
の発光スペクトルにくらべて、非常に簡単である。

X線スペクトルは、空位になる軌道電子の位置によって分類される。最も内部の軌道（K殻）の電子が失われるときに生ずる特性スペクトルをK系列、つぎの軌道（L殻）の電子が失われたときに生ずる特性スペクトルをL系列といい、以下大体、M・N・Oの順に命名されている。一般には、K・Lの両系列のスペクトルの範囲が主に使用されている。

K系列のスペクトルは、さらに、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 、 $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ 、 $\eta$ 、などのスペクトルに分けられる。この分類は移動する電子の軌道（エネルギー）によって定められる。（第4図）



第3図 Wの特性スペクトル



第4図 電子転移による特性X線の表示

一つの元素については、K系列はL系列にくらべてずっと短波長であり、K系列では、 $\alpha$ は $\beta$ にくらべて長波長である。

L系列では、 $\gamma$ 、 $\beta$ 、 $\alpha$ の順に波長が長くなる。また同じ系列のスペクトルを各元素について調べると元素の原子番号の順に短波長になり、またつぎの式が成立することがわかっている。

（第5図）

$$\frac{1}{\lambda} = C (Z - a)^2 \quad (2.3-1)$$

$\lambda$  ..... 波長

$Z$  ..... 原子番号

$a, C, \dots$  ..... 共に常数

そして $K\alpha$ 線については、

$$\frac{1}{\lambda_{K\alpha}} = 8.2303 \times 10^4 (Z-1)^2 \quad (2.3-2)$$

$\lambda_{K\alpha}$  は、 $K\alpha$  線の波長である。この法則を Moseley の法則という。

さらに、特性スペクトルを生ずるには、その前に電子線からエネルギーを吸収する必要があるが、そのかわりにX線を照射して、そのX線を吸収させて電子を飛出させ、特性X線を発生させることができる。

このようにして生じたX線を蛍光X線、または二次X線とよび、照射したX線を一次X線という。

#### 2.4 X線の吸収

X線は、物質中を通過するときは、次第に強さが減少する。これは光線の吸収の法則と全く同じ式が成立する。

最初の強さ $I_0$ のX線が、厚さ $d$ の均一な物質の層を透過してきたX線の強さを $I$ とすれば

$$\ln[I/I_0] = -\mu d \quad (2.4-1)$$

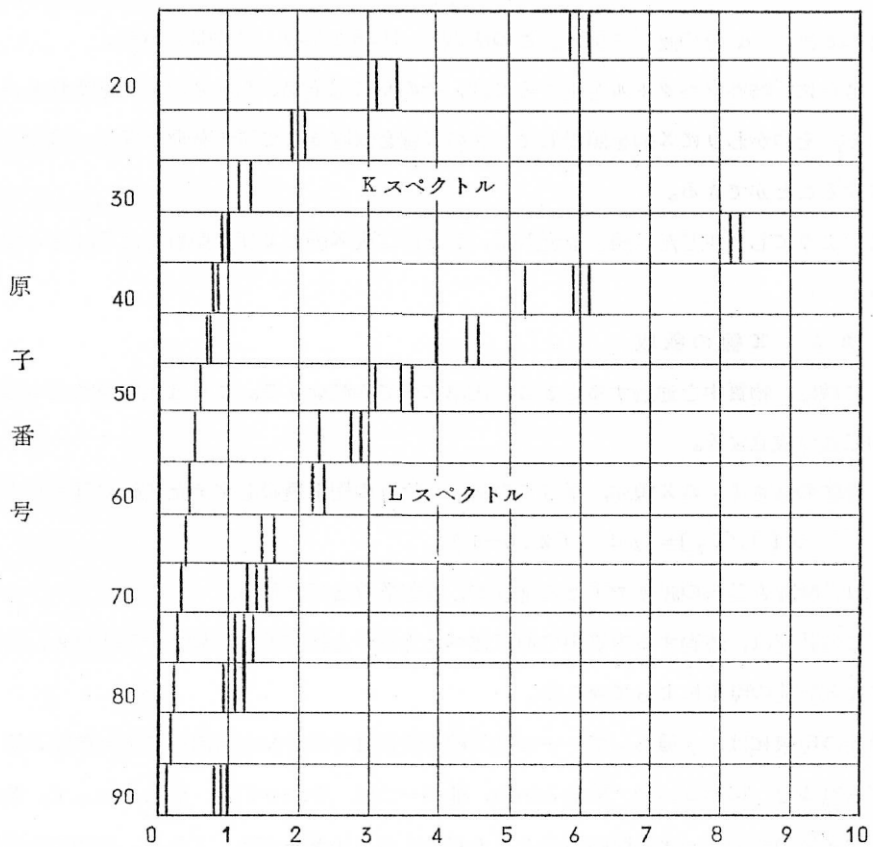
$\mu$ は物質とX線の波長で定まる常数で、吸収系数と呼ばれる。

この吸収は、透過する物質中で前に述べた光電子と特性X線の発生する現象と、物質の電子による散乱の現象によっておこる。

散乱の現象には、2種あって、一つはX線の波長はそのまゝで方向を変えた散乱X線として生ずる現象で Thomson 散乱といい、他の一つは Compton 効果といって、散乱された二次X線の波長が一次X線の波長よりも長く（エネルギーが低く）なり、同時に物質から反動電子を飛出させる。X線の波長が短いと Compton 効果の散乱がおこり易い。

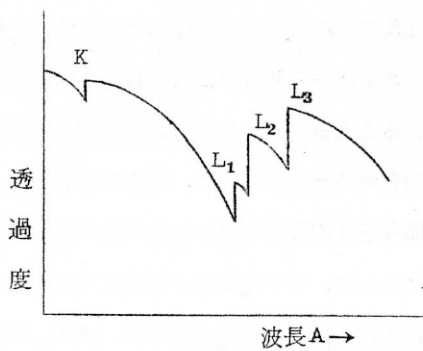
そして、一般に、波長の長いX線ほどよく吸収され、短波長のX線ほど吸収されにくい。つまり、同一の物質では吸収系数は一般に短波長で小さく、長波長で大きくなる。しかし、これは常に成立することではなく、ある物質の吸収系数の変化を図で示すと、(第6図)のようないくつかの不連続の点があることがわかる。これは、吸収がX線の波長が短くなるにつれて、吸収は減少するが、吸収物質中の元素について、特定の波長( $\lambda_a$ )で急激に吸収が増大する。この吸収の不連続的な部分を吸収端といい、特性X線の発生に必要な光電子の幅射を生ずるに必要なエネルギーの点であって、この時に生ずる特性X線の系列によって、K吸収端、L吸収端、と呼ばれ、L吸収端には $L_I$ 、 $L_{II}$ 、 $L_{III}$ があり、また、M吸収端下にも何種類かの吸収端がある。





第5図 特性スペクトルのグラフ

波長A



第6図 吸収係数の変化

これらの吸収端にも前に述べた Moseley の法則があてはまる。さらに、ある元素の K 系列スペクトルを生ずるには、その元素の K 吸収端よりも短い波長を有する連続スペクトルを照射しなければならず、この吸収端の波長 ( $\lambda_a$ ) がわかれば、式 (2.2-2) によってそのエネルギーをその電圧 (KeV) で知ることができる。

## 2.5 X 線の廻折と分光

平行 X 線を結晶に照射させると、X 線は結晶内の粒子によって反射されるが、通常の場合は、相互干渉などによって、乱反射されることになる。この場合 X 線の位相がそろいと、回折 X 線を生ずる (第 7 図)

そして、つぎの式が成立する。

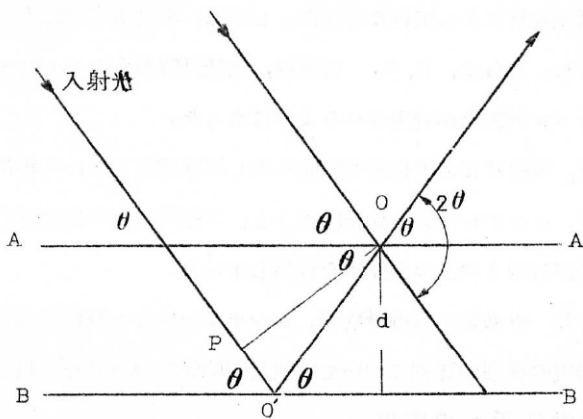
$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5-1)$$

$n$  …… 任意の整数  $\lambda$  …… X 線の波長

$d$  …… 結晶粒子の面間の距離

$\theta$  …… 入射角

この式を Bragg の式と呼び、この条件を Bragg の反射条件という。この式で  $n$  が 1



$$OO' = \frac{d}{\sin \theta}, \quad O'P = OO' \cos(180^\circ - 2\theta) = -\frac{d \cos 2\theta}{\sin \theta}$$

$$OO' + O'P = n\lambda = d \left[ \frac{1 - \cos 2\theta}{\sin \theta} \right] = d \frac{2 \sin^2 \theta}{\sin \theta} = 2d \sin \theta$$

第 7 図 Bragg の式の説明

のときを1次の反射，2のときを2次の反射，以下，3次，4次，の反射といい，次数の増加する程廻折X線の強度は弱くなる。

そしてある $\theta$ の入射角度では， $n=1, 2, 3, 4, \dots$ にしたがって $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \dots$ の波長の入射X線が廻折される。このとき，

$$\lambda_1 = 2 \lambda_2 = 3 \lambda_3 \cdots n \lambda_n \cdots \cdots (2.5-2)$$

の関係が成立する。これは，波長が整数分の1になっていることで，エネルギーでは整数倍になっていることである。

いま，X線の入射方向に対して，結晶を少しずつ回転し，入射角を変えてゆくと，一般には，反射X線は認められないが，入射角がある角度になった時に反射が起る。その角度に対して，Braggの条件にあてはまっている波長のX線が分光されて出てくる。これを利用して，前に述べた連続スペクトルや，特性スペクトルの分光が行なわれる。

## 2.6 X線の検出

X線は，蛍光板に照射して生ずる光線によって肉眼的に検出することができ，また，写真乾板に作用することにより検出される。

写真乾板を利用すれば，その感光度によってX線の強度を測定できる。昔のX線の強度測定はほとんど写真乾板と測微光度計によって行なわれた。しかし，放射線の検出方法の進歩と共に，イオン電離箱が使用され，さらに，G.M. 計数管，比例計数管（ガス・フロー計数管を含む）さらに，シンチレーション計数管が利用されるようになった。

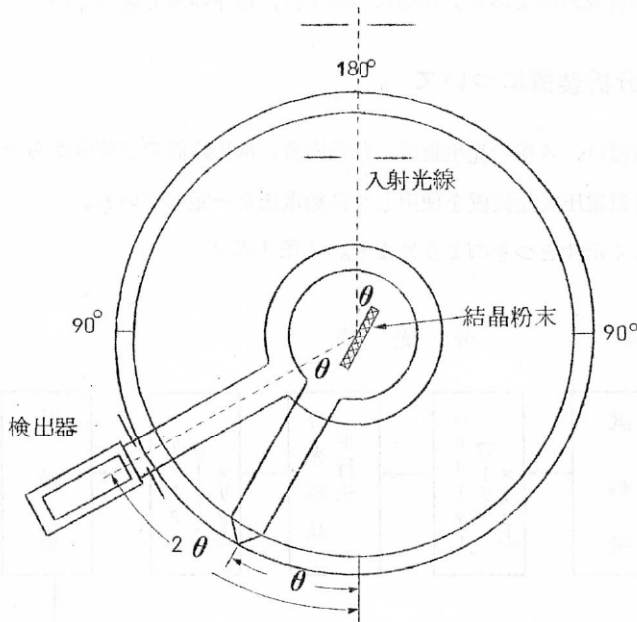
これらの検出方法は，X線による塩化銀の感光作用（写真乾板）と，X線による蛍光発生の作用（蛍光板，および，シンチレーション計数管）と，X線のイオン化作用（イオン電離箱，G.M. 計数管，比例計数管）の三つの作用を利用している。

現在では普通，G.M. 計数管，比例計数管，シンチレーション計数管が利用されている。これらの放射線検出装置の原理の詳細については放射能関係の専門書を参照されたい。

## 2.7 X線の化学分析への応用

前に述べたように，X線の化学分析への応用については，吸収・廻折・発光の3方法があるが，以下にその原理の概要を述べる。この場合，廻折方法は，一般に元素に対して分析を行なうのではなく，分析対象中の結晶成分の同定と定量を行なうもので，他の2方法とは全く異なる。X線廻折方法の原理は一定の波長のX線をX線管球から取り出し，分析対象の結晶の平面，または，結晶を含む粉末を平面にしたものに照射させ，Braggの条件に従ってある角度に廻折X線が出るのを求め，この結晶の核間距離を知り，それから結晶成分を知る方法であり，

一般には、X線廻折装置を使用している。(第8図)



第8図 X線廻折装置

通常は、一次X線にはCuK $\alpha$ 線( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ )を利用しており、妨害となるCuK $\beta$ 線( $\lambda = 1.39 \text{ \AA}$ )はNi箔の吸収を利用して除去している。

一般には、廻折X線の角度でその結晶成分を知る程度であるが、強度の測定と比較で、結晶成分の定量を行なうことなどもある。詳細は、X線廻折または、X線結晶学の図書を参考にされたい。

X線の吸収分析法は、2.4に述べたX線の吸収を利用したもので、一般には、X線の吸収された量を知り、その吸収を起した元素を求めるもので、一次X線には、連続スペクトルを利用することもある。通常は分光されたX線を利用することが多く、ある元素の分析を行なうには、その元素の吸収端を利用するのが便利である。分析対象としては、溶液または、粉末などがあり、溶液や有機質中の重元素の定量に便利である。定性分析にはあまり利用されない。

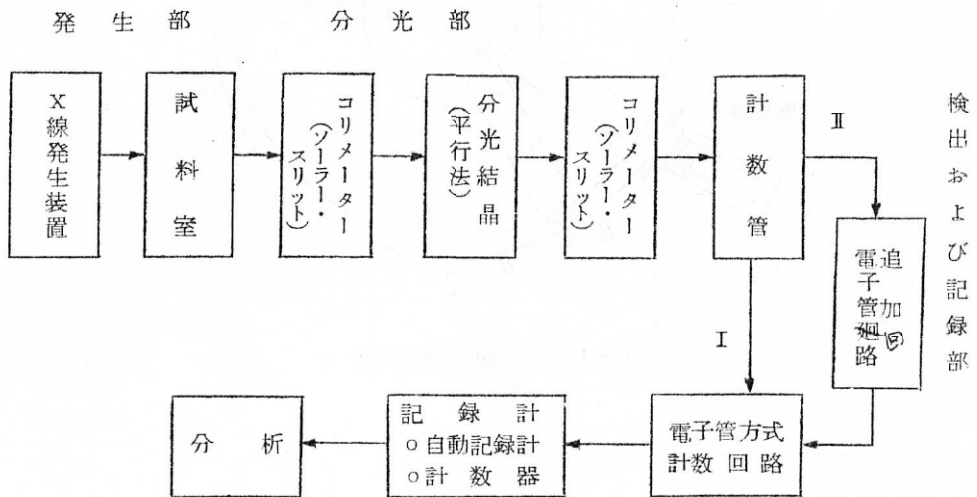
X線発光分析は、以前は対陰極に試料をおいて生ずる一次X線中の特性スペクトルを分光し

て分析する方法が行なわれたが、今では、一次X線を試料に照射して生ずる蛍光X線を分光して分析する方法が行なわれている。詳細については、以下の章で述べる。

### 3. 蛍光X線分析装置について

蛍光X線分析装置は、X線の発生装置、分光装置、検出装置の三部分からなっているが、通常は入力電源に電源電圧安定装置を使用して供給電圧を一定している。

これをさらに詳しく示すとつぎのようになる。(第1表)



第1表 蛍光X線分析装置の構成

以下の節では、各部分について詳しく述べるが、電源電圧安定装置については省略する。

#### 3.1 X線発生部

X線発生部はX線装置と試料保持部に分ける。X線の発生については2.2に概説したが、発生装置は高圧トランス、X線管球制御装置、X線源安定装置(X線管球に安定した高電圧と管電流を供給する装置)、自動安定装置、(過剰電圧や、冷却水の不足のときなど自動的に電源を切る装置)などから成り立っている。

X線管球は前に述べた Coolidge管が広く使用されている。そして、対陰極の冷却には流水を使用する。

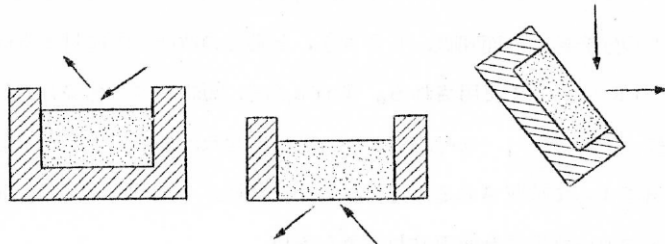
蛍光X線分析には、発生するX線の波長が短い方が、短波長の特長スペクトルを生ずることができ、強度が強い方が特性X線の発生が強くなる。したがって、できるだけ高電圧を発生

する方がのぞましく、管電流も大きい方がよいが、これらは、装置の高圧トランスの定格と、X線管球の最大負荷によって定まる。また、発生X線の安定性の上からは、全波整流の方がよい。

理学電機K.K.の発生装置 D-3F は、定格60KV、60mAの高電圧発生装置と Machlett 社製、OEG-50を使用しており、この最大負荷は50KVP 50mAである。最近では100KVP 2KWのX線発生装置も市販されている。これは、50KVP では0.24Aまでの連続X線しか発生しない。(通常58, CeまでしかK系列の特性X線を生じない)のに対し、100KVPでは0.13Aまでの連続スペクトルを発生し、80, Hg位までのK系列X線を生じることができる。(第2表)

| 原子番号 | 元 素        | K $\alpha$ . スペクトルの<br>波長 (A) | K. 吸 取 端 |
|------|------------|-------------------------------|----------|
| 56   | Ba バリウム    | 0.39                          | 0.33     |
| 58   | Ce セリウム    | 0.36                          | 0.31     |
| 59   | Pr プラセオヂウム | 0.34                          | 0.30     |
| 74   | W タングステン   | 0.21                          | 0.18     |
| 78   | Pt 白金      | 0.19                          | 0.16     |
| 80   | Hg 水銀      | 0.17                          | 0.15     |
| 82   | Pb 鉛       | 0.17                          | 0.14     |

第2表 K $\alpha$  スペクトルと、K 吸収端



第9図 試料保持の方法



試料保持部は、一般に1次X線に対し、試料を下向けにする方式と上向けにする方式と、斜めにおく方式の3つがある。(第9図)

試料は、液体と固体の2種類があり、固体試料には粉末と平面を有する板状、または、塊状のものがある。試料は一つの平面があればよいので後二者は同一のものと考えてよく、この場合は試料保持は簡単だが、液体と粉末の試料は保持方法とX線照射が問題になる。

試料を上向けにする方式では問題はないが、下向けにする方式では有機物のうすい膜(例えば、マイラーなど)で保持する。斜めにおく方式でも液体ではうすい膜を使用する。

理学電機KKの蛍光X線分析装置は、試料を斜めに保つ方式であって、液体には特別の液体試料容器を使用する。(写真3)

### 3.2 分光部

分光の方法は、平面結晶を利用する方法と彎曲結晶を利用する方法がある。平面結晶を利用する方法が簡単であって一般に使用されているが、彎曲結晶を利用する方法が強い廻折X線を得られるので、彎曲結晶方法が使用されることもある。たとえば、固定した分光結晶や少量試料の蛍光X線分光装置などである。

平面結晶による分光の原理は、2.5に述べた。彎曲結晶による分光の原理は他の文献を参照とされたい。

分光部は、スリット 分光結晶、分光結晶駆動部と、X線通路にわけられる。X線の通路は、正確には分光部とは云えないが、こゝに一緒に述べることにした。

平面結晶法では、Soller スリットを使用する。Soller スリットとは、うすい板を等間隔で平行においたもので、分光前と後におのおの1つずつおき(平行方向はそれぞれ水平と垂直にする)迷光を減少させる役目をする。

さらに分光結晶は、Topaz, LiF, 水晶, NaCl, EDDT, (Ethylene diamine ditartarate) ADP, (Ammonium dihydrogen phosphate), があり、この分光結晶の面間隔、(2d), と元素の特性X線に対する適否を表で示す。(第3表)

一般にLiFは、よく使用される。Topazは、短波長のX線の分光によく、長波長のX線の分光には、ADP, EDDT, を使用せねばならない。ただし、この程度の波長のX線は空気によって吸収されるので、真空または軽ガス(He, H<sub>2</sub>) 通路を使用し、検出器にはガス・フロー計数管を使用せねばならない。

分光結晶駆動部は、平面結晶の廻転と検出部の計数管の移動が連動し、分光結晶の廻転角の

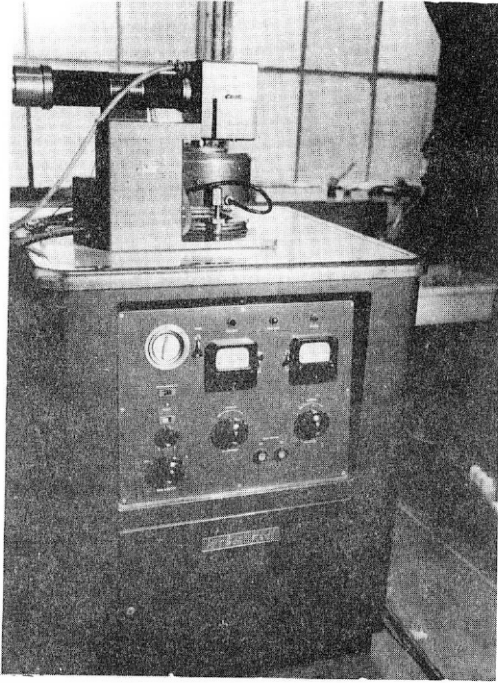


写真1 X線電源部（下部）と  
管球、分光部

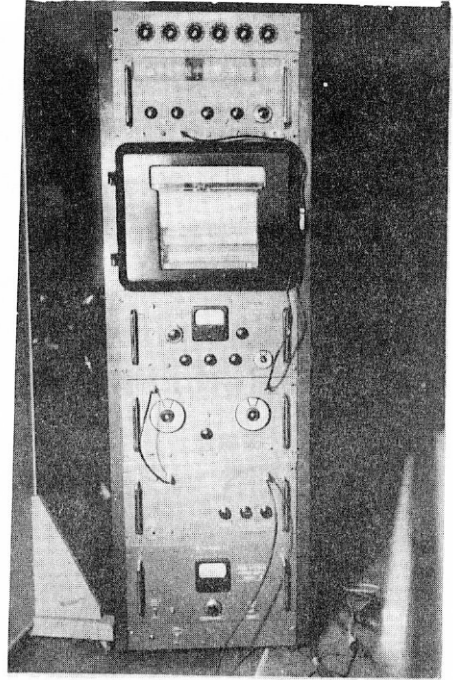


写真2 電子管部、下から電源、増巾、  
波高分析、メーター、記録計、  
計数部、タイマー

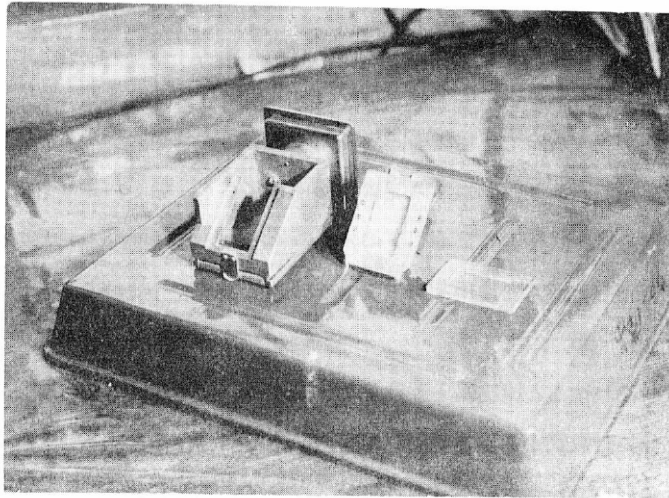


写真3 左から、試料保持台、液体容器  
粉末容器

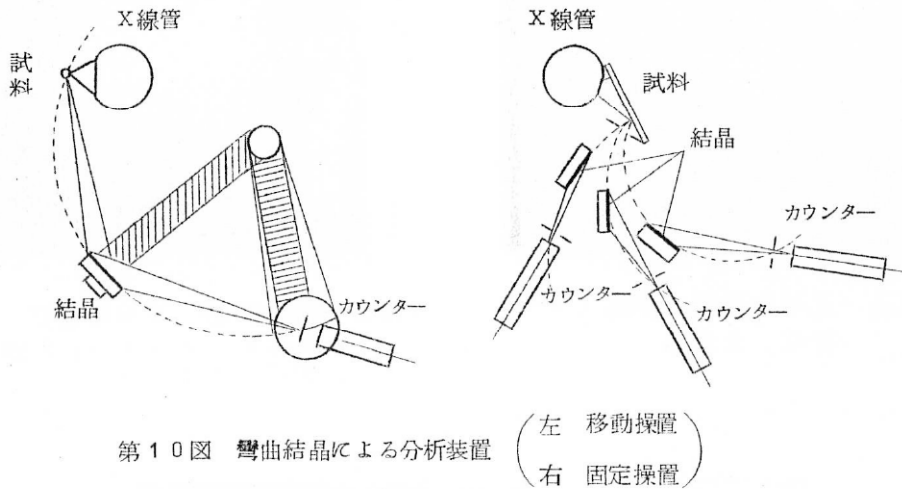
2 倍の位置に計数管が来る必要がある。

この部分を含めてゴニオメーターと云う。

ゴニオメーターの運動方向は、水平面のものと垂直面のものがある。

一般にゴニオメーターは、電動器によって移動させ、結果は記録部と同期する様になっており、廻転速度が調節される様になっている。

彎曲結晶では、普通スリットを使用せず、円柱状の結晶を使用して分光と集光を同時に行っており、結晶を動かす装置では、回転するというよりも円周上を移動し（Rowland の円周上）検出部もそれに同調して移動する装置になっている。



X 線の通路について考えると、空気は通常 X 線の波長の 2 Å 以上をよく吸収し、特に、2.5 Å 以上は非常によく吸収するので、空気通路を使用すると特性スペクトルの K 系列については X 線の波長が 2.5 Å を越える 23, V 以下の元素は検出しにくく、21,  $\frac{Sc}{Ca}$  以下の元素は検出不可能である。従って、原子番号 20 以下の元素の検出には真空通路か、軽いガス ( $H_2$  または  $He$ ) で充たした通路を使用せねばならない。(第 3 表)

### 3.3 検出部

検出部は、大きく分けると検出部と記録部にわかれる。検出部は計数管部とそれに必要な高圧電源を加える部分、計数管から出る脈動電流を増幅する部分、それをエネルギー分析を行なう波高分析部分、および、レートメーターまたは計数部分にわかれる。

この検出部の構成は放射能測定に利用される放射能測定装置と全く同じである。検出理論と回路についての詳細は、放射能測定の文献を参照されたい。

| 原子番号 | 元 素        | K $\alpha$ のスペクトルの<br>波長(A) | 到 着 率<br>(真空通路を1.00とする) |
|------|------------|-----------------------------|-------------------------|
| 47   | Ag 銀       | 0.56                        | 0.99                    |
| 38   | Sr ストロンチウム | 0.88                        | 0.93                    |
| 26   | Fe 鉄       | 1.94                        | 0.62                    |
| 24   | Cr クロム     | 2.29                        | 0.21                    |
| 19   | K カリウム     | 3.74                        | 0.021                   |
| 17   | Cl 塩 素     | 4.73                        | 検出不能                    |

第3表 30cmの空気通路による吸収

計数管は、前に述べた様にG・M・計数管、ガス・フロー計数管、シンチレーション計数管の3種類があり、それぞれ特徴がある。

G・M・計数管は、その簡易性が特徴であって、高圧電源部から1,200V位の高圧を加えるだけで、発生する脈動電流は増幅の必要なく、たゞちに計数装置の入力となる。しかし、G・M・計数管は、計数効率が一般に悪く、また、分解時間が長いので、2,000 G/sec以上のX線による脈動電流に対しては数え落しが多くなり、補正する必要がでてくる。さらに、他の計数管ではX線のエネルギーにより脈動電流のエネルギーが違い、X線のエネルギーに比例して脈動電流のエネルギーが変化するが、これによって、X線のエネルギーの違いが検出でき、1次回折のX線に2次回折のX線とを区別することができる。しかし、G・M・計数管ではこれらの区別はできない欠点がある。

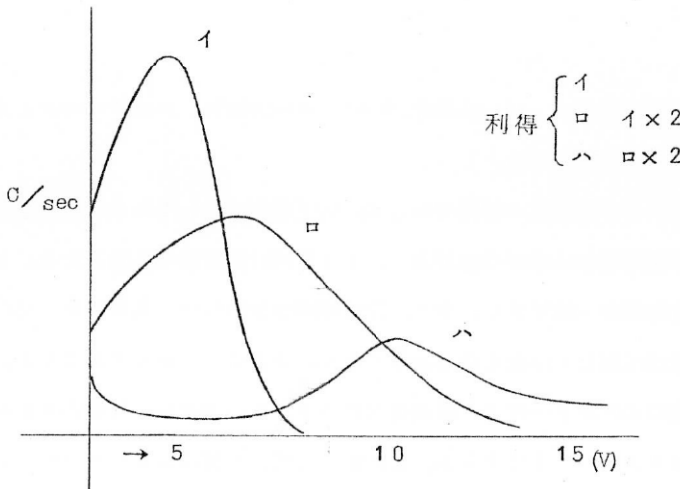
シンチレーション計数管は、計算効率は短波長でよく、また、分解時間も短かく、エネルギーの波高分析が行なえるが、長波長では、入射面の吸収などで計数効率が低下し、特に4A以上では使用できない。G・M・計数管も同様である。

ガス・フロー計数管では、ガスを計数管内に送入する手間がかかるが、長波長のX線の計数効率がよく、エネルギーの波高分析も可能で、真空通路または、ガス通路と、EDDTまたは、ADPの分光結晶を利用して、12Mg~29Cu程度の元素の検出に使用される。

ガス・フロー計数管のガスには通常メタンとアルゴンを混合したガスを使用する。シンチレーション計数管やガス・フロー計数管から出ている脈動電流の電圧はミリボルト程度であるから、直線増幅装置により1万倍位に増幅しなければならない。そうすると脈動電流の電圧は数ボル

ト以上になり、波高分析装置によりエネルギー分析ができるようになる。この時、電圧の増幅は直線的に一定の比率で増幅される。この増幅装置としては高周波交流増幅の装置が使用される。

波高分析装置は、シングルチャンネル波高分析装置が使用される。これは増幅された脈動電流に対して適当な巾（例えば1V）のスリットを定め、基準電圧（スリットの下側の電圧）を0Vから100Vまで連続的に変化させる。装置に入った脈動電流の最高値が、そのスリットの中に来たときだけつぎの計数回路に信号を送るので、これにより電圧と計数値の関係が曲線にあらわれ、入射X線のエネルギー分布が記録部に曲線で示される。（第11図）



第11図 波高分析曲線

また、この部分ではスリットをなくすることにより、一定の基準電圧以上の脈動電流を全部計数することもでき、この基準電圧を連続的に変化させて曲線を求めることができる。

この方式を積分方式といい、前に述べたスリット使用の方式を微分方式という。蛍光X線分析では普通は、適当な条件を求めてその条件で一定にしておく。新しい型の装置では、回折角の変化にしたがって、波高分析の条件が1次回折のX線エネルギーに適合するように変化する装置もできている。

なお、波高分析装置から出る脈動電流は一定の電圧と波形に整流されるのが普通である。

計数部は、2種類あって計数を直接に計数する部分とメーターで示す部分とあり、メーターで示す部分には記録部門の記録計が連動している。蛍光X線分析では定性分析には通常メーター

と記録装置を使用し、定量分析には計数装置を使用する。メーターで測定する場合には通常、時定数、または偏差率によってX線の測定を瞬間的でなく、一定時間行なうことによって、X線の強さのぶれが小さくなるようにしている。計数を直接測定するのは、一定時間のカウントまたは、一定カウントを測定するに必要な時間を求める2つの方法がある。

理学電機製の蛍光X線装置B型は、シンチレーション計数管をもち、検出にはシングルチャンネルの $\gamma$ 線スペクトル分析装置を使用している。

#### 4. 蛍光X線分析の操作について

X線蛍光分析の操作については、分析装置によってことなり、その説明書に詳述されているので述べる必要はないと思うが、一応、こゝで主として現在使用している理学電機K.K.製の蛍光X線分析装置の操作について述べる。

##### 4.1 X線の発生法

- (1) 冷却水を適量だけ流すこと(最低流量約 3ℓ/min)
- (2) 電源を入れる(装置に100Vを供給する) — D-3F 発生装置前回パネル右上の Source パイロットランプが点灯 — このときブザーが鳴れば水の流量を調節する。
- (3) D-3F 発生装置パネルの Main スイッチを押す — パネル面のメーター内のパイロットランプが点灯 — このとき、C.K.X. スイッチ→OFF KV Control 用スライダック→  
最小およびmA Control 用抵抗→最小にしておくこと。
- (4) C.K.X. スイッチを順に右へ回転し、各位置では20~30秒間隔を置くこと。
- (5) KV — Control 用スライダックを時計回りに徐々に回転し、15~20KVP電圧をかける。
- (6) つぎにmA — Control 用抵抗を時計廻りに回転し、管電流を約5mA流す。
- (7) 5分間放置。(使用開始のときは必ず行なうこと)。 1週間以上使用しなかったときは30~60分放置のこと。
- (8) 5分経過後、初めに電圧(KVP)を所要の付近まで上げ、つぎに電流(mA)を徐々に所要の位置まで近づける。
- (9) 最後に電圧(KVP)および電流(mA)を所要のところに正確に合わせる。

##### 4.2 測定部分の調整

この操作を行なうときは、安全のため不必要なX線は放射しない方がよいことから、C.K.



XスイッチをOFFにする。しかし放射したまゝ使用しても（定量分析のときなど）充分防X線の配慮がなされている。

- (1) 電子管回路部の Main スイッチをONにする。通常は、30～60分点灯のまゝ放置する。
- (2) 1分たってから計数管用高圧電源スイッチを入れる。シンチレーション計数管を使用しており、電圧は900Vに調整する。1,000V以上には決して上げないようにする。
- (3) レートメーターの調整を行なう。Test の信号を入ると100 c/sec. の信号が入るので、目盛調整用のダイヤル（Scale Expander）でメーターを調整する。
- (4) 電子時計の検査を行なう。これは Test の信号を入ると 50 c/sec. 信号が入るから、計数部分と、計数部門の数え落しや、電子時計に故障のないことをたしかめる。

#### 4.3 測定方法

元素の定性分析に必要な条件は、

- (1) その元素の求めるX線特性スペクトルの吸収端よりも短波長のX線を発生させること。
- (2) 電子管回路を作動させておく。
- (3) そのほか、X線特性スペクトルのエネルギー分析を行ないそのスペクトルが計数部分に信号となって入るように増幅部分と、波高分析部分を調節する。X線の全波長幅にわたる定性分析を行なうには、増幅の帯域幅（Band width）は、0.5 メガサイクル（M.C）で、利得率（Gain）は最高の粗64，精10のところで行ない、波高分析装置は、積分方式（Integral）で、基礎電圧（Base Line）は2Vにする。メーター（Rate Meter）のカウン트는全範囲（Full Scale）5,000 c/sec にして、偏差20%にする。記録計の速度は、2cm/sec. とし、ゴニオメーターの速度は、2°/min（2θの速度）にする。
- (4) 試料は、前に述べたように塊状、板状の固体はそのまま粉末は粉末ホルダーにそのまままたは、他の希釈剤（炭素末、でん粉など）と混合して入れ、照射面を平らにする。粉末の大きさは、100メッシュ以下がのぞましい。このホルダーは、約2～3gの試料を必要とする。また、少量の粉末は、マイラー（Myler）膜上に試料をのせベンジン、または、アセトンで試料をうすくのばして固定させることもある。液体は液体ホルダーに入れる。この液体ホルダーは約5mlの試料を必要とし、さらに長波長の特性スペクトルなどは感度が落ちる。

- (5) この分析操作で通常主成分をなしている元素は全部（その検出範囲にあるものは）検出される。空気通路を使用すると、K系列スペクトルでは、40KVで24Crから56Baまで、45KVで58Ceまで、L系列では57Laから92Uまで検出できる。検出限界は、大体粉末では0.5%位で液体では0.5mg/mlである。ただ、この時には2次以上の回折X線スペクトルが出て来るから、その点で全部調べなければならない。この操作は、約1時間かかる。さらに、感度を上げるにはメーターの感度をあげて1,000 c/sec.にし、ゴニオメーターの速度を1°/minにかえる。しかし、この場合回折角度が25°以下だとバック・グランドが1,000c/sec以上になる可能性があるから1,000 c/sec.の感度を感度調節でさげて2,000 c/sec.程度にして行なう必要がある。
- (6) できた記録を調べてX線の強度の高い部分からその角度(2θ)を求め、分析スペクトル表からその元素を求める。K系列ではα、βの2スペクトルがあるが、α系列のスペクトルがβ系列にくらべてつよく、β系列は検出には一般に使用されないが、αの線が強いとβの線が出てきて他元素検出の妨害になることがある。α線についてはα<sub>1</sub>α<sub>2</sub>、の2つがあるが、一般には、 $\alpha = \frac{2\alpha_1 + \alpha_2}{3}$ のαの点に強度の極大が出る。また、Kβ線による妨害は22Tiから30Znまでは原子番号が付きの元素の検出を妨害する。したがって、27Coの検出は一般に26Feによって強く妨害される。31Gaから45Rhまでは2つ目の元素を、46Pdから58Ceまでは3つ目の元素の検出を妨害する。L系列について云うとL系列のスペクトルは線が多いが、強度の高いのはLα、Lβ<sub>1</sub>、Lβ<sub>2</sub>、Lγ<sub>1</sub>が強度が強い。従ってL系列のスペクトルの検出には普通、Lα、またはLβ<sub>1</sub>を使用する。参考にこのスペクトルの相対的強度はK系列ではKα100に対し、Kβ<sub>1</sub>10、Kβ<sub>2</sub>3であり、L系列ではLα100に対し、Lβ<sub>1</sub>80、Lβ<sub>2</sub>60、Lβ<sub>3</sub>30、Lγ<sub>1</sub>40である。なお、タングステンと銅はX線管球から一次X線にあるため空試験でも記録されるので、この2元素に充分注意せねばならない。これはまた他の少量の元素の検出を妨害する。

## 5. 元素の検出について

単一の元素の定性分析を行なうには、その元素のスペクトル検出に最適の条件で行なうのがのぞましい。その元素を含む化合物、(できるだけ酸化物)を標準として、特性スペクトルの波高分析を行ない、そのX線のエネルギーに最適の条件を求める。波高分析では、スリット幅

が0～10VであるからX線エネルギーの幅が10V，以内になるようにその条件をえらぶ。また，そのX線スペクトルのエネルギー分布の一部が基準電圧以下にならないようにする。

この方法は，適当な試料を利用するが，これは，でん粉に1%程度の酸化物の試料を含んだものが最もよく，それに一次X線については管電圧は普通にし，管電流を減少して特性X線の全強度を5,000～10,000 c/sec程度にする。(この時には，ゴニオメーターの角度を調節しておく)。そして波高分析を行なう。スリット幅は1Vにし，基準電圧を0V～100Vに10分か20分に変化させ，記録紙に記録させる。この時，増幅の利得をいくつか変えてみれば良い条件が求められる。(第11図)

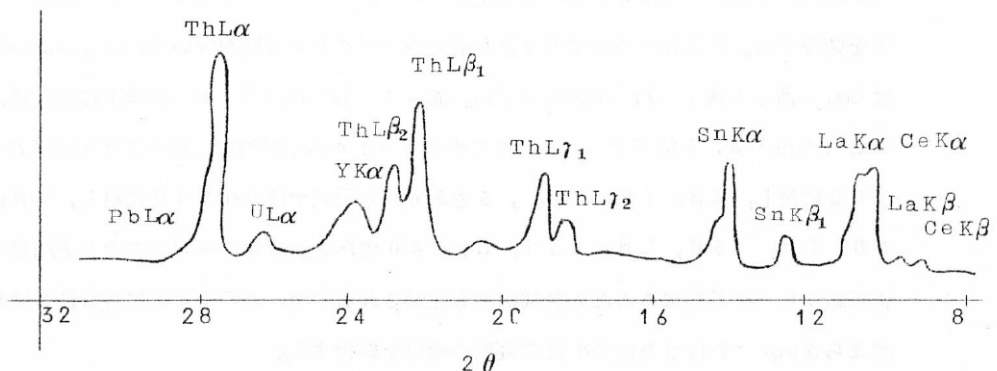
たとえばこの図では利得 口， で，0～10Vの範囲で微分方式で計数するとよい。

この方法を使用すると，二次回折線の妨害がなくなり，また，バックグラウンドが低くなるので検出感度はあがり，0.005～0.01%が検出され，溶液では，0.05 mg/ml程度まで検出される。

## 6. 定性分析の実例

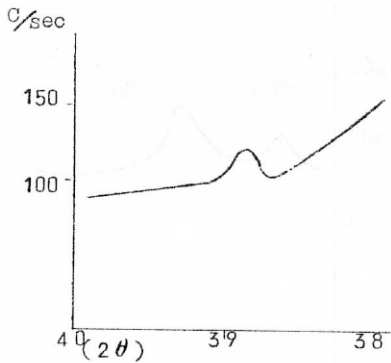
### (1) モナズ石の定性分析 (第12図)

モナズ石中のランタン，セリウム，イットリウム，トリウム，ウランなどが検出される。

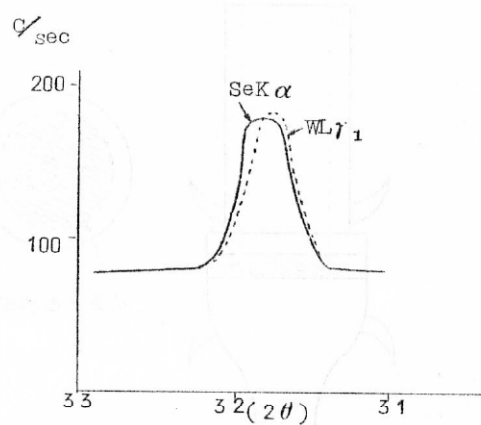


第12図 モナズ石の蛍光X線図

- (2) 酸化アルミニウム中のガリウムの検出 (第13図)
- (3) 硫化物中のセレンの検出 (第14図)



第13図 Ga の検出



第14図 Se の検出 (40 KV, 40 mA)

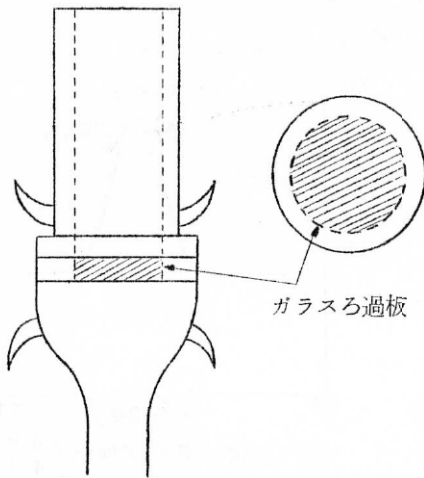
なお、試料についてはいままで述べたもの以外に1次試料から分離濃縮した試料を使えば検出感度はあがる。

たとえば

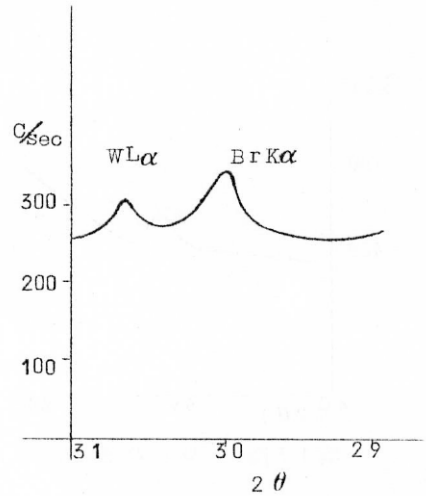
- (1) 溶媒抽出により、薄い溶液から抽出する。
- (2) イオン交換によって、溶液から粒状樹脂、または、膜に元素を濃縮する。
- (3) 沈殿、または共沈によって濃縮分離する。口過には放射能測定用口過器 (第15図) を使用し、減圧で行ない、口紙上の沈殿を蛍光X線の試料とする。これにより温泉水中の臭素を臭化銀とし、塩化銀沈殿と共に口過し、検出できる。(第16図) この場合試料はマイラー膜などの上において測定する。

## 7. 定量分析についての概説

試料中のある元素の含量が増加すると、その元素の特性X線スペクトルの強度は一般に増加するが、その含量に正確に比例はしない。しかし試料の組成が大体一定であって、元素の含量がそれ程大きくないときは比例すると考えてもよい。また、X線の強度の測定については、あまり強度が強いと数え落しの起ることもある。この数え落しは分解時間によるもので、正確な強度を知るためには補正を行なう必要がある。現在計数装置では5,000<sup>0</sup>/sec. 以上の強度では補正が必要であり、メーターでは10,000<sup>0</sup>/sec. 以上で補正が必要である。この補正の方法は、X線強度が管電流に比例して増加することを利用して、放射能測定の時と同時



第15図 ガラスろ過器



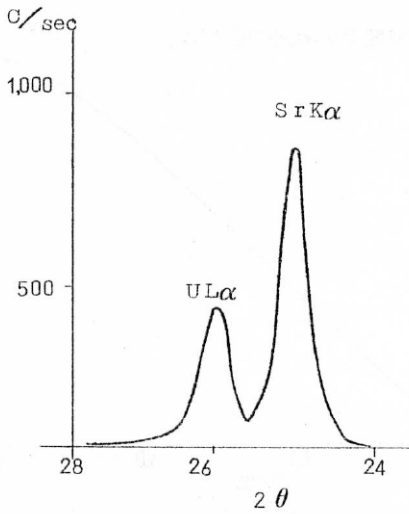
第16図 臭素の検出

の計算で補正できる。しかし、一般には行なう必要はなく、そのままの強度で測定グラフを求めればよい。

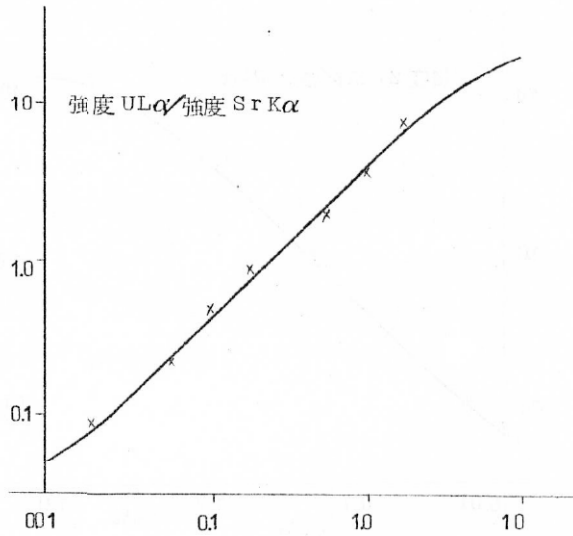
また、定量分析のときは、記録するよりもむしろ、特性スペクトルの強度とバックグラウンドを計数し、(10-100秒程度、バックグラウンドは2点の計数から比例配分で求める) 真の強度を求める。粉末試料で半定量分析を行なうには、試料に求める元素を一定量加えてその特性X線スペクトルの強度の増加が加えられた元素の量で初めの真のスペクトル強度が、初めから存在した元素の量に比例すると考えて求められる。

正確に定量分析を行なうには、一次X線の強度の変化、試料の状態をはじめ、他の元素による特性スペクトルの吸収または発生の増加を考えねばならない。これを行なうには、内部標準元素を使用して、2元素のスペクトルの強度比から、含量を求める。

内部標準元素としては、その元素の測定する特性スペクトルに近い波長をもち、吸収端も近い元素をえらぶ。たとえば、Uの内部標準にSrをえらぶ。この場合、内部標準元素を含んだ化合物をでん粉に一定量加え、よく混合し、均一性をその特性X線スペクトル強度でたしかめる。この粉末を試料と1:1で良く混合し、スペクトルの強度比により求める元素の定量分析を行なう。(第17, 18図)。



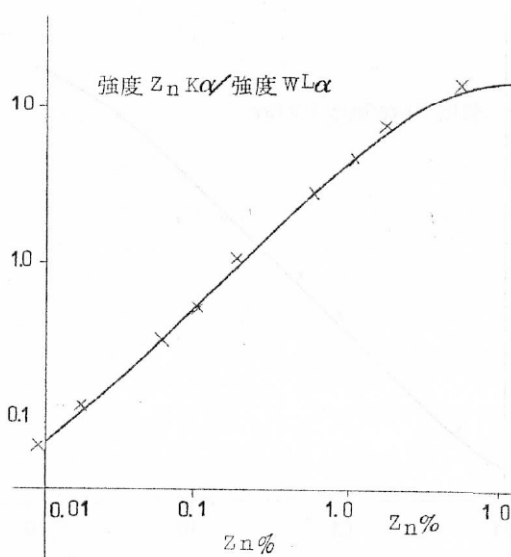
第17図 ウランとストロンチウム



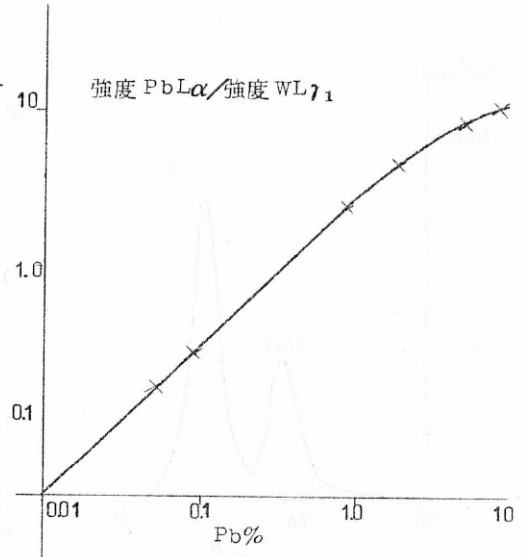
第18図 ウランの検量線  
( $\text{SrCO}_3$  1.0%)

この方法は、溶液法にも適用できる、また、特に内部標準を加えなくとも一次X線として生ずるWの $L\alpha$ ,  $L\beta_1$ ,  $L\beta_2$ ,  $L\gamma_1$ 線 ( $\lambda = 1.48, 1.28, 1.24, 1.10 \text{ \AA}$ )、を利用してその付近にスペクトルを有する元素を求めることもできる。たとえば、 $WL\gamma_1$ を標準として、 $PbL\alpha$ の強度からPbを、 $WL\alpha_1$ を標準として $ZnK\alpha$ の強度からZnを求めることができる。(第19, 20図)





第20図 亜鉛の検量線（貴志・東野）  
（W—一次X線）



第19図 鉛の検量線（貴志・東野）  
（W—一次X線）

以上定量方法についての例を簡単に述べた。

## 8. ま と め

蛍光X線分析の特徴は、(1)非破壊検査である。(2)化学的に同族の元素、たとえば、Zr—Hf、Nb—Taの分析ができること。(3)一般に試料の準備が簡単なこと。(4)X線スペクトルが、分光分析のスペクトルにくらべて単純なこと。(5)一般に測定時間が短かく、一元素の検出には、1～10分位ですむ。

欠点は、(1)絶対測定ができず、参考試料を一般に必要とすること。(2)原子番号の小さな元素は一般に検出しにくいこと。(3)分光分析にくらべて、試料が多く必要であり、また感度が低いことである。

## 文 献

X線分光分析の一般的な問題には

• 柴田雄次, 水島三一郎, 木村健二郎 : 分光化学(後編) X線分光化学, 145, 裳華房  
(昭19)

• Handburch der physik XXX. X-Ray Springer Ver. (1957)

蛍光X線分析の進歩については,

• 篠田軍治! X線分光とその応用: 分光研究 6 No2, 1 (1957)

• 原田準平, 針谷宥, 永井忠雄: X線蛍光分析法, 鉱物学雑誌 3 338 (1957)

• 桃木弘三: 蛍光X線分析法による工業分析の進歩, 分析化学 8 679 (1959)

• 長崎誠三: 蛍光X線分析の現状, 工化 61 21 (1961)

• 分析化学の進歩綜説 (1958, 1960, 1962)

• 理学電気ニュースなど

• H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow, P.D. Zeman, :  
X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chem, Wiley,  
(1960)

• W.G. Berl 編 : Physical Methods of Analytical Chem, Vol. IV, p384,  
George L. Clark Fluorescent X-Ray Spectrometric Anal.

• A.A. Smales & L.R. Wager 編 ;

Methods in Geochemistry. P.111,

H.I. Shalgosky, Fluorescent X-Ray Spectrography,  
Intersci. Pub. (1960)

William M. Muller: Advances in X-Ray Anal.

Vol. 1, 2, 3, 4, (1959, 60, 61, 62, )

Anal. Chem. Review (1958, 1960, 1962)

溶液法については

William J. Campbell, Melnin Leon, and John W. Thatcher:  
Solution Technics. Fluorescent X-Ray Spectrography,  
Bureau of Mines, Report of Investigation 5497

U.S. Department of the Interior (1959)

放射能測定については、

アイソトープ実験技術 (1) 南江堂(昭和30)

伊藤岳郎:アイソトープ測定技術, 地人書館(昭31)

など参考にされたい。

波長表は、以上に述べた図書以外に

蛍光X線分析スペクトル表, 理学電機を利用すると便利である。

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34年から行っているが、  
今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもって分類を行い、そ  
の最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

- 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 ケイ酸塩，ヨウ業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和37年12月

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町135



