

SAGA-LS による標準試料の蛍光 X 線分析 — トライアルユースでの検討 —

川村 秀久*

1 はじめに

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) は、シンクロトロン光の産業応用を目的に、平成 18 年 2 月に佐賀県鳥栖市に開所した九州初のシンクロトロン光利用施設である。SAGA-LS は入射用 260MeV 電子線形加速器と 1.4GeV 電子蓄積リングから構成されている (表 1)。偏向電磁石から放出されるシンクロトロン光の臨界エネルギーは 1.9keV で、赤外から 20 数 keV 程度の X 線まで利用可能である。現在までに、県有ビームライン 3 本 (BL09, BL12 及び BL15) と専用ビームライン 1 本 (BL13) が整備され、X 線回折など各分析装置が導入されつつある (図 1 に実験研究棟 1 階見取図, 表

2 にビームライン概要)。

シンクロトロン光を利用した蛍光 X 線分析は、試料を非破壊で分析でき、S/N の良いデータを得ることができる利点がある。本研究では、トライアルユースを利用して 3 種類の標準試料の蛍光 X 線分析を行い、得られたスペクトルから元素を定性しその定量下限値の算出を試みた。さらに、環境分析への適用可能性について検討を加えた。

2 実験

2.1 試料

分析対象試料として、元素組成の異なる 3 種類の試料、岩石標準試料 (JG-1a)、海底堆積物標準試料

表 1 線形加速器と蓄積リングの概要

	項目	詳細
線形加速器	全長	30m
	電子加速エネルギー	260MeV
	主要装置	電子銃, 加速管, 偏向・4 極電磁石及び電源, 真空槽及び真空ポンプ類, 各種モニター, クライストロンなど
蓄積リング	周長	75.6m
	電子加速エネルギー	1.4GeV
	蓄積電流	150mA
	蓄積寿命	5 時間
	主要装置	高周波加速空洞, 偏向電磁石, 4 極電磁石, 6 極電磁石, セプタム電磁石, キッカー電磁石, 真空槽及び真空ポンプ類, 各種モニター, クライストロン, 挿入光源など

表 2 ビームラインの概要

名称	領域	分析手法	利用分野
【BL09】 材料加工・プロセス開発 ビームライン	白色光 (分光なし)	照射	三次元微細加工など
【BL12】 軟 X 線利用材料分析 ビームライン	40eV ~ 1500eV	光電子分光 XAFS	半導体・有機材料・金属材料 等の電子状態分析, 局所構造 解析
【BL15】 構造科学イメージング分析 ビームライン	2.1KeV ~ 23 k eV	X 線回折 XAFS 蛍光 X 線分析	半導体・磁性体薄膜等組成分 析, 構造解析, 高分子材料等 イメージング

* (財)九州環境管理協会 調査分析部

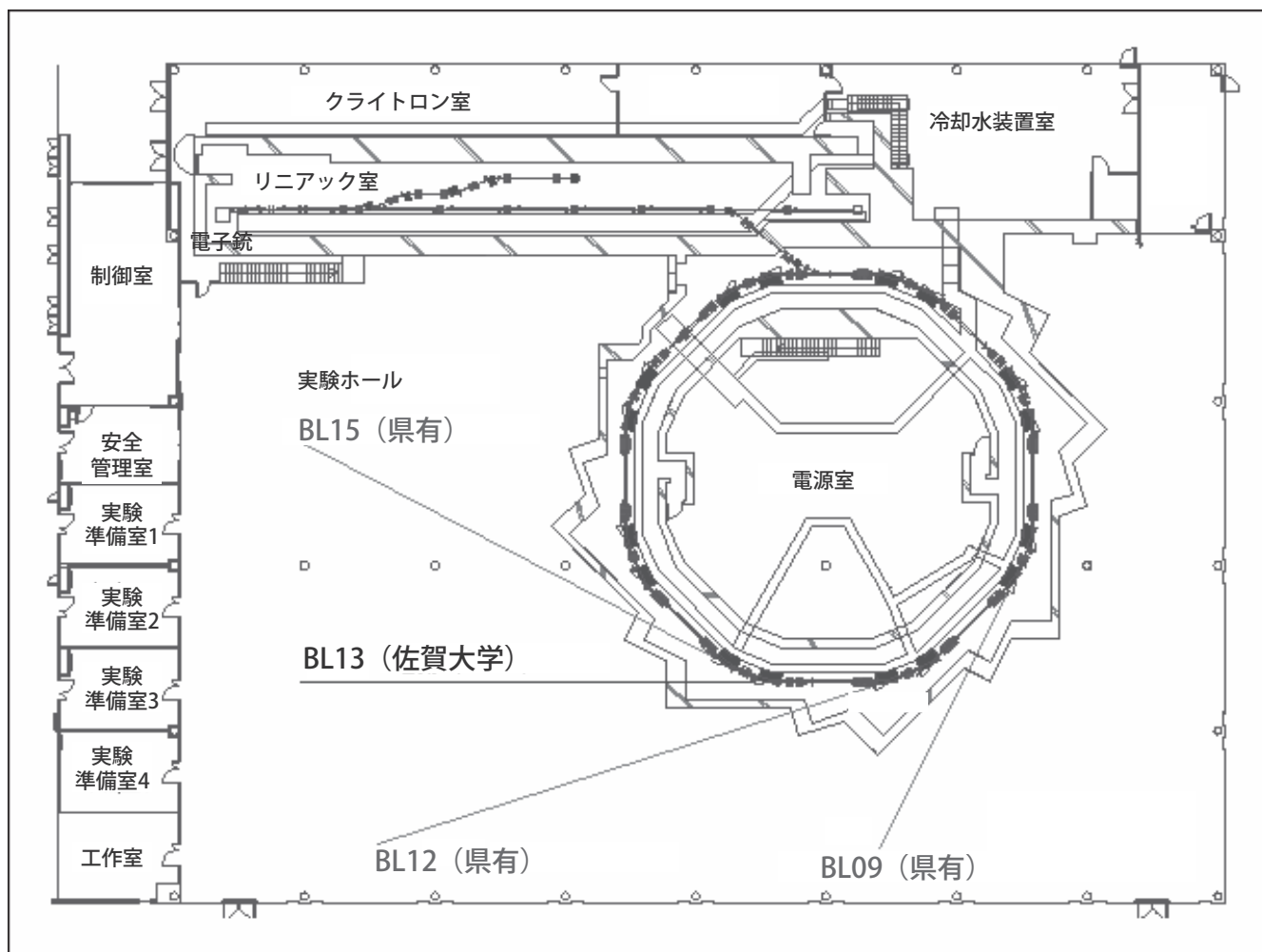


図1 実験研究棟1階見取図

(JMS-1) および石炭灰標準試料 (NIST-1633b) を選定した。それらの2mg～100mgを精秤した後、ポリエチレンバッグに密封した。これをアクリル製試料ホルダー (内寸φ20mm, 外寸40×40mm) に固定し蛍光X線分析試料とした (図2)。その蛍光X線分析試料名と供試料量を表3に示す。なお、同

時にブランク試料も調製した。

表3 蛍光X線測定試料名と供試料量

蛍光X線測定試料名	試料名	供試料量 [mg]
JG-1a-1	岩石標準試料	2.55
JG-1a-2	〃	19.94
JG-1a-3	〃	99.85
JMS-1-1	海底堆積物標準試料	2.47
JMS-1-2	〃	20.12
JMS-1-3	〃	102.50
NIST-1633b-1	石炭灰標準試料	2.45
NIST-1633b-2	〃	19.46
NIST-1633b-3	〃	103.43

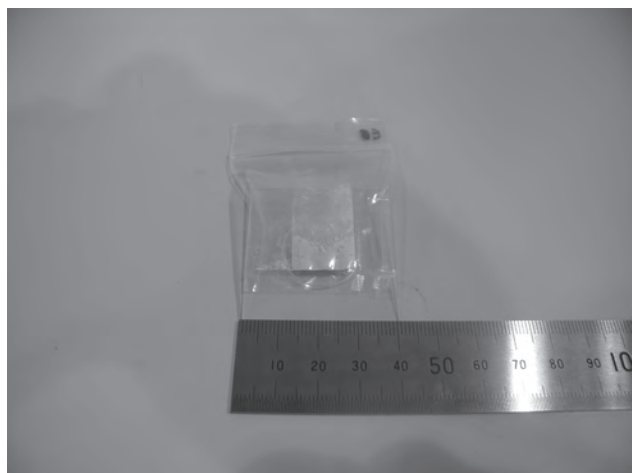


図2 蛍光X線分析試料

2.2 蛍光X線分析

蛍光X線分析には、BL15の20keVのシンクロトロン光を利用した (図3)。試料台に蛍光X線分析試料を固定する際には、レーザーでその照射位置を確認した。大気圧で30分間照射 (照射面積: 5×10mm) し、発生する蛍光X線をSDD検出器 (Vortex-EX, SEIKO EG&G) で検出しスペクトル

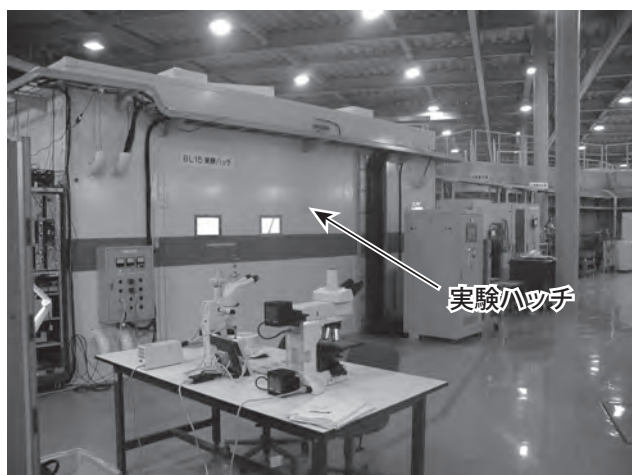
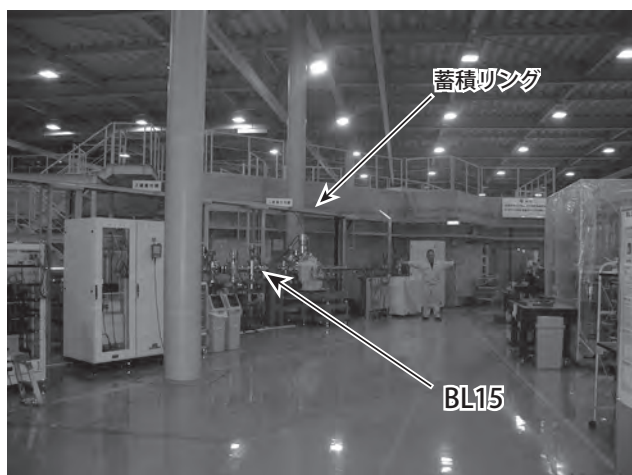


図3 BL15 (上図) と実験ハッチ (下図)

を得た (図4)。なお、蛍光 X 線分析試料とともに、ブランク試料と亜鉛薄板試料も分析に供した。

亜鉛薄板試料の測定で得た亜鉛のピーク ($K\alpha$) のチャンネル値を 8.63keV とし、これを利用することにより各スペクトルのチャンネル値をエネルギー値へ換算した。大野ら (1991) の手順に準じてス

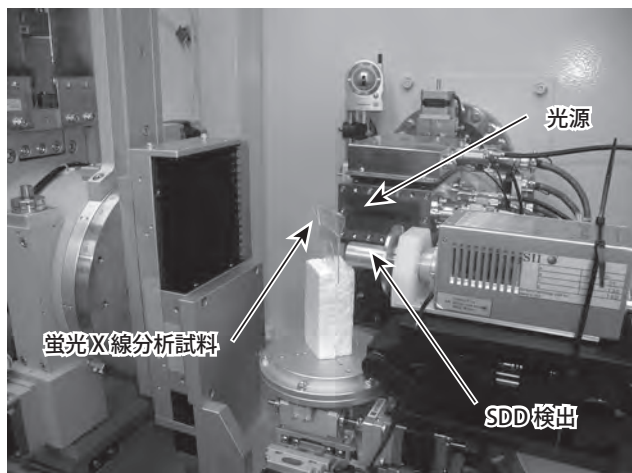


図4 蛍光 X 線分析試料と SDD 検出器

ペクトルを解読し元素を定性した。ピーク面積の算出にはスペクトル解析用プログラム Gamma Studio (SEIKO EG&G) を用いた。

3 結果

3.1 標準試料の分析結果

ブランク試料と亜鉛薄板試料のスペクトルを図5と図6に示す。ブランク試料の 3keV 付近のピークは空气中 Ar ($K\alpha$) に起因していると考えられる。亜鉛薄板試料の二つのピークは $K\alpha$ と $K\beta$ に起因している。その $K\alpha$ (8.638keV) を前述のようにエネルギー換算に利用した。

岩石標準試料, 海底堆積物標準試料および石炭灰標準試料のスペクトルを図7～図9に示す。岩石標準試料のスペクトル(図7)では, K ($K\alpha$:3.313keV), Ca ($K\alpha$:3.691keV), Ti ($K\alpha$:4.510keV), Mn ($K\alpha$:5.898keV), Fe ($K\alpha$:6.403keV, $K\beta$:7.057keV), Rb ($K\alpha$:13.394keV), Sr ($K\alpha$:14.164keV), Y ($K\alpha$:14.957keV) および Zr ($K\alpha$:15.774keV) と考えられるピークを確認した。これらの元素は供試料量に依らずいずれの試料でも確認された。ピーク面積を試料間で比較すると, 供試料量とピーク面積との間に比例関係があるわけではなく, K や Ca のように供試料量の増加に伴いカウント数が減少する元素も確認された。これは蛍光 X 線分析試料の形状が必ずしも均一でないことや自己吸収効果に起因していると考えられる。L 線を利用して La や Eu など希土

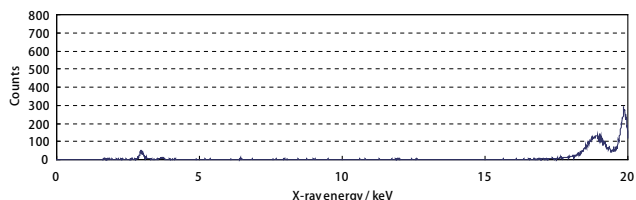


図5 ブランク試料のスペクトル

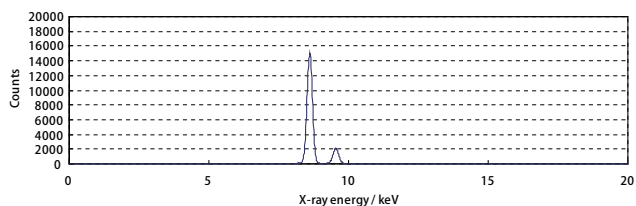


図6 亜鉛薄板試料のスペクトル

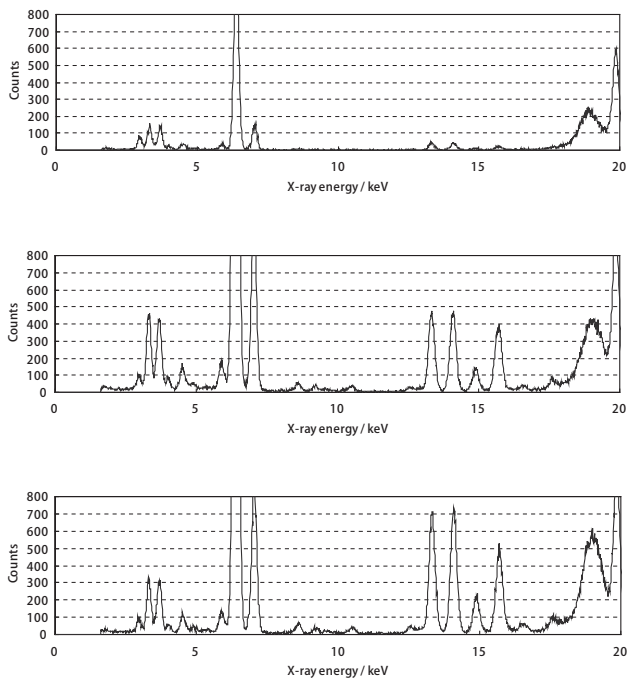


図7 岩石標準試料のスペクトル

(上図：JG-1a-1, 中図：JG-1a-2, 下図：JG-1a-3)

類元素の定性を試みた。しかし、それらのピークははっきりとはせず、また強いK線の妨害のために、その定性は困難であった。海底堆積物標準試料のスペクトル(図8)では、K(K α :3.313keV), Ca(K α :3.691keV), Ti(K α :4.510keV), Mn(K α :

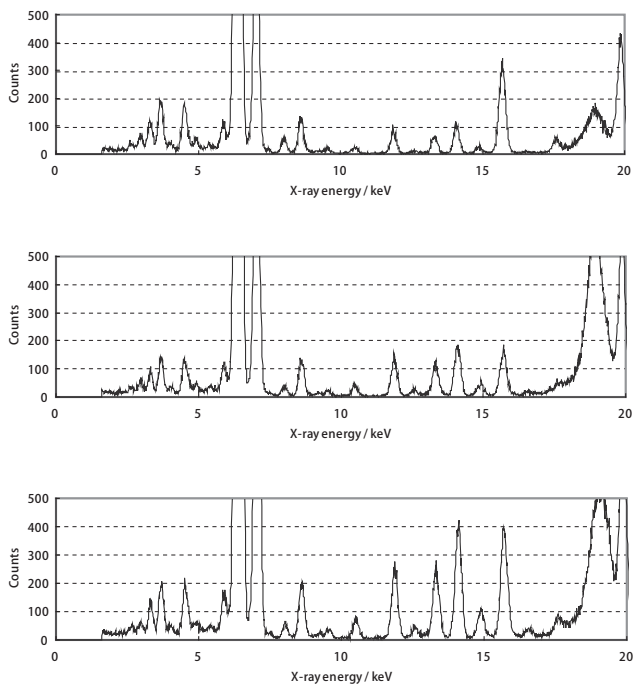


図8 海底堆積物試料のスペクトル

(上図：JMS-1-1, 中図：JMS-1-2, 下図：JMS-1-3)

5.898keV), Fe(K α :6.403keV, K β :7.057keV), Zn(K α :8.638keV), Rb(K α :13.394keV), Sr(K α :14.164keV), Y(K α :14.957keV) および Zr(K α :15.774keV) と考えられるピークを確認できた。V(K α :4.952keV), Cu(K α :8.047keV) および As(K α :10.543keV) のピークははっきりしていない。石炭灰標準試料のスペクトル(図9)では、K(K α :3.313keV), Ca(K α :3.691keV), Ti(K α :4.510keV), Fe(K α :6.403keV, K β :7.057keV), Zn(K α :8.638keV), Rb(K α :13.394keV), Sr(K α :14.164keV), Y(K α :14.957keV) および Zr(K α :15.774keV) と考えられるピークを確認できた。V(K α :4.952keV), Cr(K α :5.414keV), Ni(K α :7.477keV) および Cu(K α :8.047keV) のピークははっきりしていない。

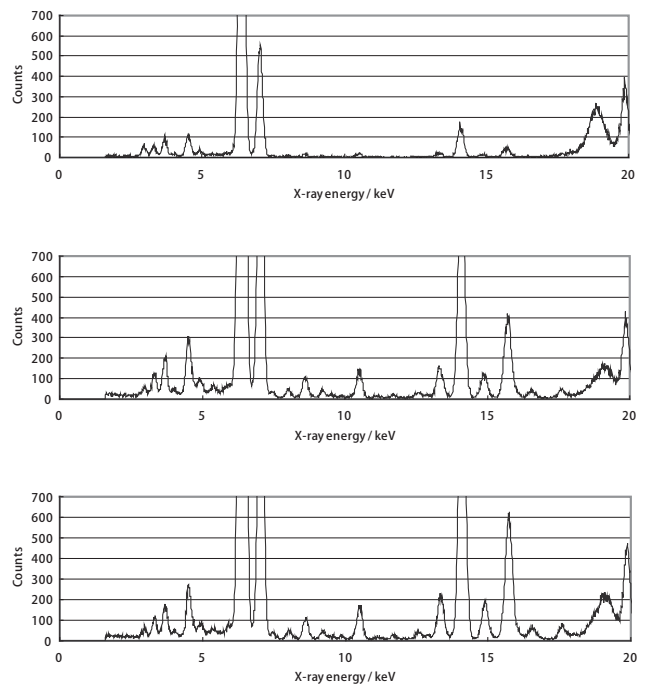


図9 石炭灰試料のスペクトル

(上図：1633b-1, 中図：1633b-2, 下図：1633b-3)

3.2 定量下限値の試算

本分析条件下での検出下限値(MDL)をNakaiら(2001)に準じて次のように試算した。

$$MDL = C \times 3 \times \sqrt{I_b / (I_p - I_b)}$$

C：既知濃度

I_b：ブランクのカウント数

I_p：標準試料のカウント数

表 4 定量下限値の試算

元素	推奨値 [μ g/g]	JG-1a-1		JG-1a-2		JG-1a-3		
		Ib [counts]	Ip [counts]	MDL [μ g/g]	Ip [counts]	MDL [μ g/g]	Ip [counts]	MDL [μ g/g]
K	213000	97	2218	2970	7002	911	4908	1310
Ca	15200	154	2229	273	7224	80	5265	111
Ti	1500	22	703	31	2838	7.5	2171	9.8
Mn	440	17	604	9.3	3255	1.7	2550	2.1
Fe	14000	54	17470	18	107607	2.9	86323	3.6
Rb	178	28	894	3.3	9897	0.3	14844	0.2
Sr	187	26	874	3.4	9798	0.3	15349	0.2
Y	32.1	41	259	2.8	3188	0.2	5021	0.1
Zr	118	38	614	3.8	9286	0.2	11883	0.2

岩石標準試料の測定結果から、確認された元素について見積もられた検出下限値を表 4 に示す。本分析条件の場合、約 2 ～ 20mg 程度の供試料量で元素によっては数 ppm 程度までの濃度を検出できそうである。

4 まとめ

今回、トライアルユースという限定された設備と時間（利用時間 10 時間）内で、シンクロトロン光による標準試料の蛍光 X 線分析を行い、検出される元素の定性と定量下限値の算出を試みた。本分析条件下では、2 ～ 20mg 程度の供試料量で主要元素を定性できることが分かった。極微小な環境試料の主成分分析や、非破壊分析が不可能な文化財資料の解析（例えば、顔料の組成判別、土器や銅鏡・銅矛の産地推定など）への利用が今後期待される。

5 謝辞

九州シンクロトロン光研究センターの大谷亮太研

究員、隅谷和嗣研究員、石地耕太朗研究員、岡島敏浩グループ長には、測定に際しご指導をいただきました。また、江頭正邦主査には、利用申請手続き等についてお世話になりました。ここにあらためて深甚な謝意を表します。

参考資料

- 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターホームページ, <http://www.saga-ls.jp/>
- 伊藤榮彦 “シンクロトロンとはなにか” 佐賀高輝度光利用技術研究会（1999）
- 大野勝美, 川瀬晃, 中村利廣 “日本分析化学会編 機器分析実技シリーズ X 線分析法” 共立出版（1991）
- Nakai, I., Terada, Y., Itou, M. and Sakurai, M. "Use of highly energetic (116keV) synchrotron radiation for X-ray fluorescence analysis of trace rare-earth and heavy elements" Journal of Synchrotron Radiation, 8, 1078-1081(2001)