

Feature Article

Pittcon解説

可搬型蛍光X線分析装置MESA-50

Portable X-ray Fluorescence Analyzer MESA-50 with New Developed Optics and New Spectrum Processing

青山 朋樹

Tomoki AOYAMA

可搬型でありながら、従来の卓上型蛍光X線分析装置と同等以上の性能を有する蛍光X線分析装置を開発した。特にRoHS分析市場に注目し、近年濃度管理が求められる始めている元素の高感度測定を実現した。ピーク分離のアルゴリズムを見直して、As/Pbのピーク分離精度を向上させた。またX線管ターゲットとして、従来採用していたRhでなく、Pdを採用することで、大気中の環境下でもClの高感度測定を実現した。本報告では、ハードウェア、ソフトウェア、アルゴリズムの各要素断面から高感度化について論ずる。

We have developed a portable XRF which has almost same performance as conventional desktop XRF. RoHS, soil and particulate matter are typical application examples for rapid and accurate analysis with portable XRF. Detection limits of several ppms have been achieved with Pb, As, Cd, Br, Se and Hg in plastics and soil. New developed optics has achieved highly accurate and rapid measurement. In addition, new spectrum processing method has reduced the effect of overlaps between peaks. Detail of new developed optics and spectrum processing method are presented.

はじめに

近年、要素部品の小型・省電力化に伴い、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(以下EDXRF)も小型の装置が増加している。代表的なものはハンドヘルドXRFで、既に世界中で販売され、通常のEDXRFと同等の販売台数に達している。一方で、ハンドヘルドXRFは手で持って測定するため、長時間の測定や、定量精度を要求される測定には不向きであり、可搬型XRFの市場要求もある。我々はこの市場要求に向けて、可搬型XRFの開発を行った。開発した装置は小型でありながら、従来の卓上XRF以上の測定性能を有し、従来困難であったAs-K α /Pb-L α などのオーバーラップピークの分離も可能となった。以下に開発した装置の構成、アプリケーションを紹介する。

高効率な光学系の開発について

従来のXRFは、高精度ではあるが大型であり、据置き型の装置であった。この従来のXRFと同等の感度、性能を維持させるために光学系を見直した。装置の小型化のため、小型、小出力のX線管を採用した。X線管の出力が小

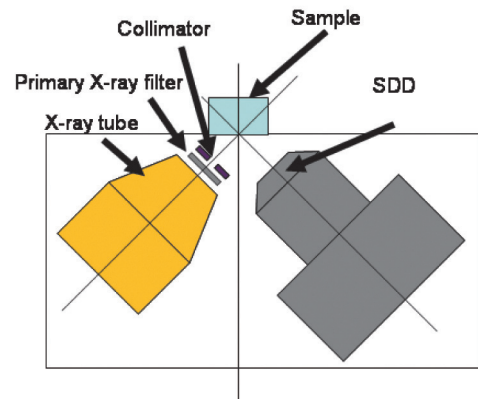


Figure 1 光学系の模式図

さくなったことにより、照射強度の低下が懸念されるため、高効率な光学系を開発(Figure 1)した。これにより、小照射径から大照射径でも有害元素の高感度な分析を可能にした。X線の照射強度はX線管ターゲットと試料の距離の2乗に反比例するため、X線の広がりの影響が無視できる程度まで、X線管を試料に近づけることで照射強度を増加させることが可能である。同様に検出器と試料間の距離を短くすることで検出立体角を向上させた。また、管球のターゲットを光学系の周辺部品と近い位置に配置されていることにより、試料以外の部材から発生する蛍光X線が検出される、いわゆるシステムピークに関しても低減した。従来の卓上XRFの蛍光X線強度と開発した可搬型XRFのX線強度の比較をTable 1に示す。照射径によって効率の違いはあるが、φ1.2 mmにおいては10倍程度で、単位X線管電流あたりのX線強度が得られている。

Table 1 単位X線管電流あたりのX線強度比較 unit: cps/μA

	φ1.2 mm	φ3 mm
Conventional	15.7	32.5
New	119.9	569.4

当社の従来機種は、垂直照射であったが、今回開発した光学系は、検出器とX線管に両方に角度をつけて配置することにより、X線の検出可能な領域を制限し、試料厚みの変化に対するX線強度の変化が少なくなるようにした。定量用途においては、サンプルの形状、厚みの影響は定量誤差の大きな要因となるため、検出可能領域を狭めることで、誤差要因を少なくした。検出器は高分解能・高計数率測定が可能なシリコンドリフトディテクタ(以下SDD)を採用した。SDDは、高分解能であるため、後述のAs-Kα/Pb-Lαなどのオーバーラップピークを正確に分離することに寄与している。また、高計数率の測定における分解能がよく、金属中の微量元素を測定するときなどの高計数率測定時においても、精度の低下なく、分析時間の短縮を実現した。

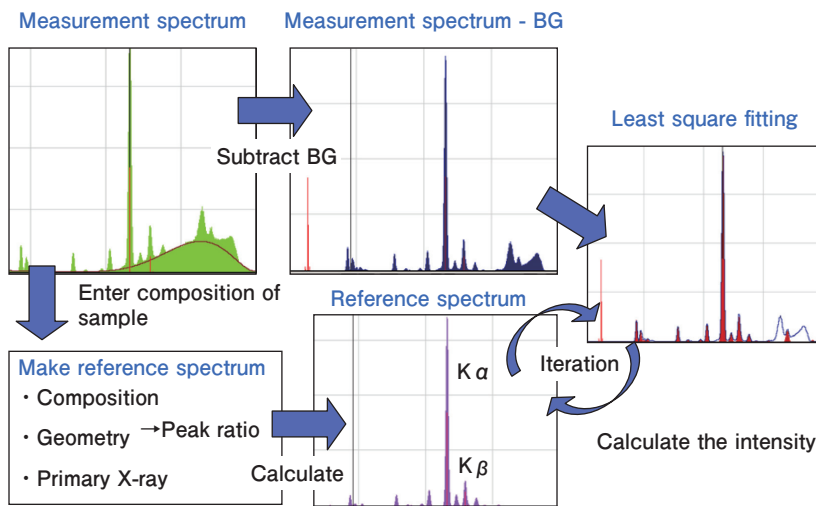


Figure 2 スペクトル処理フロー

ピーク分離について

XRFのスペクトル処理において、定量分析に寄与が大きいのはピーク分離である。特にAs-Kα/Pb-Lαのようなオーバーラップピークのピーク分離は長年の課題とされている。今回開発した装置においては、試料のマトリクス効果を考慮して理論スペクトルを生成し、実際のスペクトルと比較・フィッティングを行う手法を用いた。組成により試料自身の質量吸収係数が変化するため、まずは通常のFundamental parameter method(以下FPM)^[1]によって試料の概略組成を推定する。推定された組成での各定性元素におけるピーク強度比率を計算し、このピーク強度比率を用いて実際のスペクトルと最小二乗法によるフィッティングを行い、最終的なピーク強度を求める。スペクトル処理のフローをFigure 2に示す。

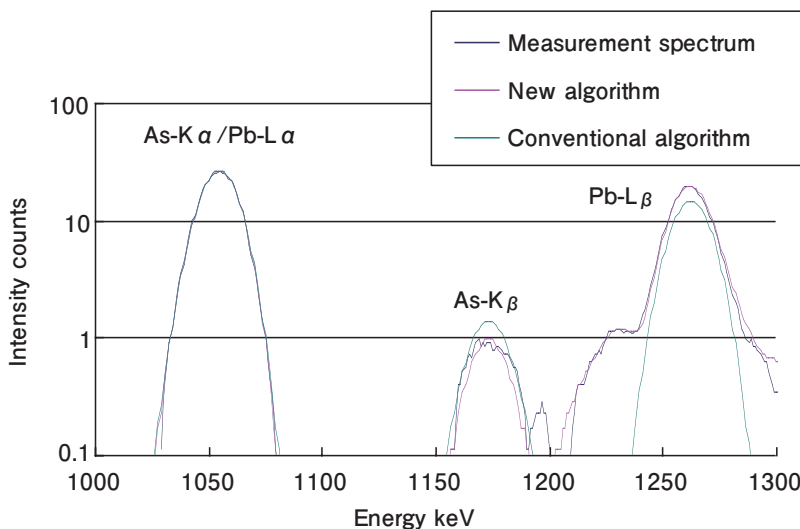


Figure 3 ピーク分離結果の比較

Figure 3にピーク分離後のスペクトル

比較を示す。As-K α /Pb-L α のピーク強度は新・旧どちらのアルゴリズムでも実測スペクトル一致しているが、As-K β は新アルゴリズムのみ一致していることがわかる。

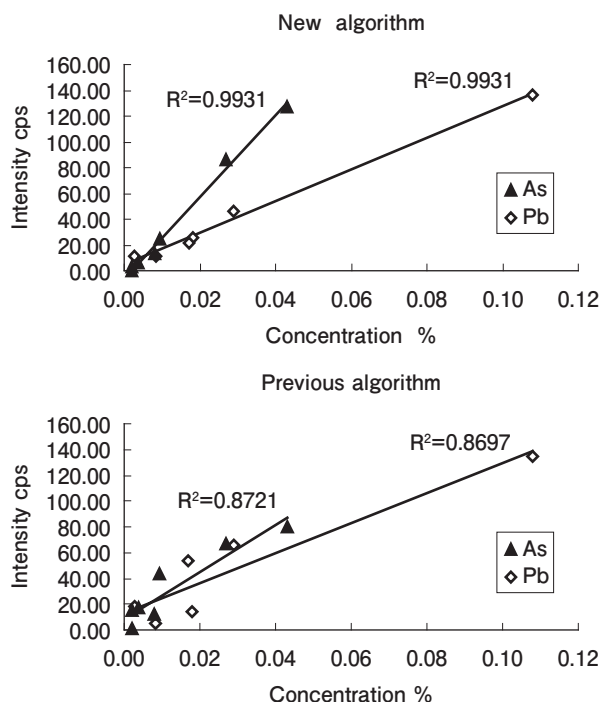


Figure 4 プラスチック標準試料測定結果

Table 2 プラスチック標準試料測定条件

Measurement condition	
Sample	Cu alloy (ZBY921-925)
Voltage	50 kV
Current	Auto
Filter	5 element Filter
Process time	P2 (2 μ s)
Measurement time	100 s

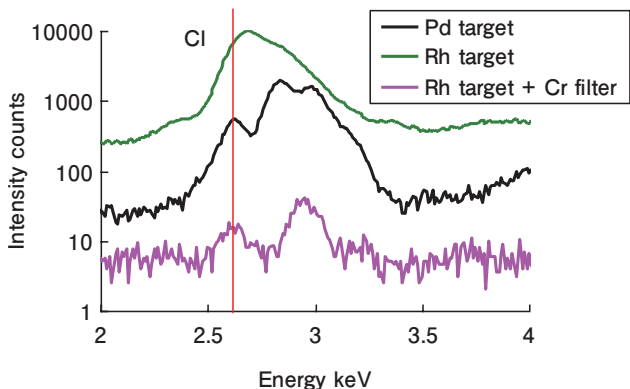


Figure 5 Cl測定スペクトル比較

RoHS分析

XRFは、RoHS規制により有害元素のスクリーニングに広く用いられている。RoHS規制の対象である5元素(Cr⁺⁶, Br, Cd, Hg, Pb)に加えて、Cl, As, Sbなどの元素も濃度管理が始まりつつある。この中で、XRFでの分析が難しい元素はAsである。Asの測定は、As-K α がPb-L α とオーバーラップするため、As-K β を用いるのが一般的である。しかし、As-K β もSe-K α などのピークと重なるため、関連する全てのピークの情報(K α /K β , L α /L β など)を用いてピーク分離を行う必要がある。本アルゴリズムでは、マトリクスを推定してAs-K α /K β の比を正確に算出することができるため、Pb-L α /As-K α のようなオーバーラップピークの分離も正確に出来るようになった。プラスチック標準試料を用いた測定結果をFigure 4に示す。測定条件をTable 2に示す。Pb・Asともに濃度と強度が直線関係にあることから、正確なピーク分離されることがわかる。

従来のCl測定における問題点は、一般分析用に使われているRhターゲットから発生するRh-L α がCl-K α とオーバーラップすることと、軽元素であるため真空チャンバあるいは、Heパージが必要であった。前者については一次X線フィルタを使う手法も考えられるが、励起強度が下がることにより効果が少ない。後者については可搬型の装置であるため、煩雑なシステムは採用できない。そこで、Clをより高感度に分析するために、X線管ターゲットとして、Clの蛍光X線の励起エネルギーに近く、オーバーラップの少ないPdを採用した。このため、大気圧の環境下でも高感度なClの分析が可能である。RhターゲットとPdターゲット、および専用の1次X線フィルタを使用した場合のスペクトル比較をFigure 5に示す。Rh-L α とCl-K α は非常にエネルギーが近いので、ピーク分離することが困難であるが、Pd-L α はCl-K α との重なりが少ないため、ピーク分離が可能である。よってClの検出下限は、Pdターゲットを採用した光学系が最もよくなったと考えられる。

MESA-50について

以上の要素をMESA-50として製品化した。MESA-50の仕様をTable 3に、外観をFigure 6に示す。一般的な卓上XRFと比較して、サイズも3分の1、質量も6分の1程度の12 kg、携帯して測定するというよりも、測定現場へ持ち運んで据え置きで測定することを想定したXRFである。

Table 3 MESA-50の仕様

Model name	MESA-50
X-ray tube	50 kV
Detector	SDD
Measurable elements	Al-U
Signal processor	Digital Pulse Processor
X-ray filter changer	4 position (including open)
X-ray bench (optional)	Atmosphere
Mass and Size	12 kg/202 (W) × 280 (L) × 178 (H)
Radiation area	7 mm, 3 mm, 1.2 mm (Automatic changer)
Sample image	CCD camera
Software	Reporting, Judge OK/NG
Correction algorithm	FPM Thickness, Material, Pb/As peak separation, Residual component estimation
Power supply	Ni-MH battery or AC adapter (100-240 V 50/60 Hz)
Battery life	6 hours (Ni-MH battery)

可搬型であることからバッテリーの搭載は必須であるが、最大出力で照射し続けても1時間以上、通常使用で4時間程度動作可能なため、現場で100サンプル程度測定が可能である。非測定時は省電力モードに遷移し、電力消費の大きいモジュールへの電源供給を遮断している。



Figure 6 MESA-50外観

MESA-50ソフトウェア

特定のアプリケーションに関して測定条件を予め入力し、開始ボタンを押すだけで定量結果まで表示されるという簡単測定機能を搭載した。分析対象が決まっているRoHS分析や土壌分析などにおいては、ルーチン作業を簡略化する上で有効な機能である。また、この機能には試料母材のマトリクス影響を補正するアルゴリズムを持たせた。通常の検量線定量では、組成が近いものしか分析できないが、この機能を使うことによって、組成の違う材質に関しても母材の材質を推定し、組成の影響を考慮し

た定量結果を出すことができる。通常のFPMで計算する場合にも母材が樹脂などであれば、母材の材質を指定して定量する必要があったが、MESA-50ではその操作も必要ない。

まとめ

- ・ MESA-50は、小型の可搬型XRFで卓上XRFと同等以上の照射X線強度・検出感度を実現した。
- ・ ピーク分離の改良により従来困難であった、As-K α /Pb-L α などのオーバーラップピークが正確に分離可能になった。
- ・ Pdターゲットを採用することによりCl感度が大幅に向上し、大気中でのCl分析が高感度で行えるようになった。

参考文献

- [1] 吉良昭道“卓上形蛍光X線元素分析装置(MESA-500)” *Readout*, 7, 95(1993)



青山 朋樹

Tomoki AOYAMA

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部