蛍光 X 線分析法

合 志 陽 一*

1. 蛍光 X 線分析法における定量下限の定義

定量下限をどのようにして決定するかは難しい問題である。定量下限の定義そのものが容易ではない。全般的な議論は他にゆずり、蛍光 X 線分析(XRF)に限定して考えてみる。図1はXRFにおける微量分析のスペクトルモデルである。検出下限をバックグラウンドのバラツキ(標準偏差)の3倍とするのが一般的である。ただし、この定義については多くの意見があり、現在なお議論の対象となっている。定量下限も同様であり、統一的な見解はない。厳密な議論は大変なので、検出下限の10倍をもって定量下限とすることがよくあ

る。いずれにしても、どのような定義で考えているかを明らかにしておくことが誤解をなくすために重要である。また、理想的な試料・測定条件を前提としたものと、現実の試料における現場の分析ではさらに1桁近い差がみとめられる場合もあり、定量下限という考え方は便利で重要ではあるが、十分に慎重にあつかうべきである。

定量下限を左右する因子を分析すると、XRFでは図1のようになる。分析試料中に含まれる分析成分による信号 I_s を許容できる誤差範囲で、どこまで測定できるかという値が定量下限となる。したがって、ピークおよびブランクの測定誤差と感度および測定時間(積算時間あるいは繰返し回数)がスペクトル上は定量下限を決定する要因である。実用上、測定時間は数sから 10^3 s程度にとることが多い。勿論この時間あるいは測定の繰返し回数を増せば、原理的には、いくらでも定量下限は改善される。工程管理などのように時間を争うのでなければ、時間をかけて定量下限を拡張するのは決して悪いことではない。しかし、その改良は理想的にいても所要時間の平方根に比例するので1桁程度は良いとしても3桁以上の改善は実用的ではないであろう。また長時間測定では、誤差は単純なバラツキではなく、ドリフトのようなクセのある変動が大きくなる。ブランクとピークの交互測定などで、このようなクセのある変動を除くよう十分な配慮が必要である。また放射線の計数では一般にその誤差はポアソン分布(数が大きくなれば正規分布)で表現できるとされるが、それに従わない変化、たとえば電氣的ノイズなども多く、慎重な判断が要求される。

図1 XRFにおける多成分の強度モデル。

* 東京大学教授；工学部工業化学科(〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

Lower Limit of Quantification with X-ray Fluorescence Analysis; Yohichi Gohshi (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: X-ray fluorescence, quantitative analysis, minimum detection limit, synchrotron radiation, background signal

1994年3月10日受理

2. 感度を左右する因子

表1は典型的なXRF装置での信号を担うX線光子数の変化を分光器のシステム中の各段階で計算したものである。一見してわかることは、大変ロスが多いということである。特に幾何学的損失が多い。X線の場合、光量子の検出効率は通常の検出器でも数十%以上であることが多いので、軽元素や位置敏感検出などの場合以外は、効率向上の余地は少ない。分光器に関しては改良の余地は大きい。他の分析法では励起源の強度が問題となることはあまりない。たとえば、電子線マイクロアナライザーでは、電子照射による発熱がもとなる試料損傷が問題で、これにより励起強度は制約される。電子ビームそのものは限界要因ではない。二次イオン質量分析法では試料のスパッタリングおよび発熱が限界要因で、やはり励起源の強度は問題ではない。しかし、XRFではX線光子と物質との相互作用は激しくなく、励起源は強ければ強いほど良いといえる。

励起源として一般的なものは、X線管(封入型)である。容量として3kW程度のものが多い。このX線管では容量がX線出力と比例する(電圧一定の条件下)ので、極力大きな入力負荷に耐えるよう冷却方式に細心の注意を払い設計されている。しかし冷却は形状と対陰極物質および対陰極基板により決まり、技術的には改良の余地は少ないようである。

表1 XRF分光システム(WDX)における光子数の変化。

段階	過程	係数	積算係数	光子数 (s ⁻¹)
1	X線管ターゲットから放出される光子数(1A)	1	1	10 ¹⁶
2	試料にあたる一次X線光子(立体角)	0.005	5 × 10 ⁻³	5 × 10 ¹³
3	X線管窓を透過する一次X線光子(吸収)	0.90	4.5 × 10 ⁻³	4.5 × 10 ¹³
4	試料-X線管窓間の空気通路を透過する一次X線光子	0.994	4.47 × 10 ⁻³	4.47 × 10 ¹³
5	試料に吸収される一次X線光子	3 × 10 ⁻³	1.34 × 10 ⁻⁷	1.34 × 10 ⁹
6	CuK殻空孔の生成	0.875	1.17 × 10 ⁻⁷	1.17 × 10 ⁹
7	CuK光子発生数(けい光収率)	0.4	4.68 × 10 ⁻⁸	4.68 × 10 ⁸
8	CuKα光子発生数	0.88	4.12 × 10 ⁻⁸	4.12 × 10 ⁸
9	コリメータを通過するCuKα光子数(立体角)	9 × 10 ⁻⁶	3.71 × 10 ⁻¹³	3.71 × 10 ³
10	試料-検出器間の空気通路を透過するCuKα光子数	0.692	2.57 × 10 ⁻¹³	2.57 × 10 ³
11	分光結晶で反射されるCuKα光子数	0.1	2.57 × 10 ⁻¹⁴	2.57 × 10 ²
12	検出器で検出されるCuKα光子数	0.95	2.44 × 10 ⁻¹⁴	244
13	(DDTC沈殿法での同量のCuの実測値)			(≈110)

ただし、X線管W対陰極50kV、50mA、試料：銅単原子層1cm²(0.23μg)にて計算。

むしろ副次的と考えられていた散乱電子による周辺の加熱の方が問題である。長波長X線による軽元素の固有X線の効率の励起を目指して、X線管の窓材(Beメタル300~50μm厚)を薄くし、かつ幾何学的な効率向上(距離の2乗に反比例)のため小型化している。これらは散乱電子による窓材の加熱にすべて悪影響を与えるので技術的に最も難しい。別の方式として、対陰極を+とし陽極として接地から浮かせる方法がある。この場合、散乱電子は自動的に陽極に引き戻されるため、窓の加熱の問題は少ない。ただし、高圧のかかった陽極の冷却は技術的に複雑である。伝導度の低い純水を用いる技術が容易になって、この方式は実用化され、広く用いられるようになった。回転対陰極のX線管は容量の点では有利であるが、大型化しやすく試料との接近が困難でXRFでは実用化されていない。逆に改良の余地が残されているともいえる。ただし、試料との接近をあまり必要としない全反射蛍光X線分析(TXRF)装置では、よく用いられる。

対陰極物質の選択は定量下限に大きな影響を与える。図2は典型的なX線管出力と分析元素の吸収スペクトルの関係を示したものである。発生する蛍光X線の強度は式(1)で基本的な部分が表される。

1次のけい光X線強度

$$I_1(ip) = \frac{1}{\sin \Psi} \int_{\lambda_m}^{\lambda_i} \frac{\mu_i^m(\lambda) W_i K_i W_i R_i^i I_0(\lambda)}{\frac{\Sigma \mu_h^m(\lambda) W_h}{\sin \Phi} + \frac{\Sigma \mu_h^m(ip) W_h}{\sin \Psi}} d\lambda \quad (1)$$

Φ : 入射X線と試料表面のなす角

Ψ : 放出されるけい光X線と試料表面のなす角

$I_0(\lambda)$: 波長 λ のX線の強度(励起用X線源)

I_n : n 次のけい光X線の強度

$I(ip)$: i 元素の p 線の強度

$\mu_h^m(\lambda)$: 波長 λ のX線に対する質量吸収係数、サフィックス h がつけば、 h 元素の質量吸収係数、かつここに ip とあれば、 i 元素の p 線に対する吸収

図2 X線管からの連続および固有X線による励起⁽¹⁾。

- W_h : 試料中の h 元素の含有率
 W_i : i 元素のけい光収率
 R_p^i : ip 線がその系列(K, L……など)中に占める分率
 K_i : $\equiv \frac{r_i - 1}{r_i}$, r_i は i 元素の absorption jump
 λ_m : 励起ビームの最短波長
 λ_e^i : i 元素の吸収端

これからわかるように、分析元素の吸収端より若干高いエネルギー(短波長)側にある励起 X 線が効率よく蛍光 X 線を励起する。したがって、目的元素に応じて対陰極をかえることが望ましいが、それは実用的ではない。実際の観点からは、定量上最も問題となる分析元素を効率的に励起できるようにする。一般には蛍光収率が低く発生する蛍光 X 線の吸収が大きい軽元素の励起を優先する。一方、熱負荷を考えると高融点・高熱伝導度、さらには X 線の発生効率が高くなるよう、高原子番号でしかもバックグラウンドやブランクを高くしないものが対陰極物質として選ばれる。これだけの条件を満たすものは少なく、Rh, Sc, Cr, W, Mo, Cu などが実用化されているにすぎない。

光源が放射光(SR)となると事情は一変する。SR は図 3 に示すように超高エネルギーの電子または陽電子からの電磁波の放射である。単純な円軌道からの放射(連続 X 線)から蛇行軌道によるアンジュレータ光(準単色光)まで様々の極めて高輝度の光が得られる。現在日本で運転されている SR 光源は連続光部分で X 線管の 10^3 以上強いといわれるが、指向性を要せず固有 X 線が利用できる場合は X 線管とあまり大

きな差はない。しかし、1997年に完成する次世代の SR 光源(SPring 8)は、単色化したあとの指向性をもったビームでも X 線管による光束をこえると期待されている強力なものである。このような光源であれば任意の波長で任意の角度で任意の場所(1 mm 以下 μm オーダーまで)を励起でき XRF とは格段に異なる SRXRF が期待できる。光源としての強度比を図 4 に示す。このほか新規の X 線光源(パラメトリック X 線放射)も登場しているが、XRF への適用は将来の問題である。

3. 分光方式

分光方式には、ブラッグ反射を用いた波長分散方式(WDS)と比例性のある検出器(出力信号の波高が入射 X 線光子のエネルギーに比例)によるエネルギー分散方式(EDS)がある。エネルギー分解能は一般に WDSの方がはるかに優れている。ただし、表 1 に示したように幾何学的損失が大きい。EDS は、十分に試料に接近させられれば幾何学的損失(立体角)は 1 桁以内(効率で 0.1 以上)にすることも不可能ではない。したがって、一般論として検出下限/定量下限を考えると分光方式は EDS の方が有利となる。しかし、多くの場合、これは逆である。理由は 2 つある。第一は、分解能の問題である。検出される X 線の強度がスペクトルの半値幅に比例して低下する場合、バックグラウンドが平坦であれば、これも同じ割合で低下する。このとき検出下限、定量下限は $\sqrt{x}$ (x は半値幅)に反比例する。したがって、

図 3 SR 光実験施設概念。

図4 各種SR光源の強度(バンド幅 ΔV 0.1%)

WDSは不利となるはずである．ところが，バックグラウンドが平坦でない場合(ピークの下の重なり)は分解能が向上すると，ピーク位置でのバックグラウンド強度は x に比例するよりもっと大きく低下する．こうなるとWDSはEDSより有利となる．また，WDSの幾何学的効率の低いことを逆に利用し，分光器を複数個並列において検出する方式では，さらに実効的効率が向上する．第2の問題は検出器の飽和である．EDSでは対象とするX線光子はすべて検出器に入る．高い計数率では検出器が飽和し，分解能・計数時間の実効効率が著しく劣化する．したがって， 10^{3-4} 光子/s程度が実際の限界となる．主成分によるピークは容易にこのレベルに到達するから，微小なピークを強い光源で励起することは難しいこととなる．

以上のような理由から，EDSは共存物質のない微量分析で優れるが，WDSはマトリックスの多い微量成分分析に適するということになる．現在，EDSにおけるエネルギー分解能は130 eV(FWHM)程度が一般的である．これをeV程度にする試みもあるが，現時点では基礎的研究の域を出ていない．発展が待たれるところである．

位置敏感検出器とWDSの組合せは，もう一つの方角である．CCDのような検出器とマイクロビーム励起(SR)をWDSとともに用いると，図5のように多波長同時計測が可能となる．可動部分のないWDSとして注目される．WDSとしての分解能と，実効的にはEDSの立体角による利得をあわせもつと考えられる．筑波の高エネルギーPFでの結果も表2に示す．

図5 WDS-PSRC方式のXRFの原理⁽³⁾．

表2 WDS-PSPCとEDXにおける検出下限の比較．

試料	元素	WDX MDL (ppm)	EDX MDL (ppm)
りょうぶ(NIES No. 1)	Co	0.48	検出不可能
NBS No. 612(ガラス中微量元素)	Fe	0.56	9.6
	Co	0.34	

4. 検出器

光子の計数効率という点では1に近く，改良の余地は少ない．ただし，軽元素では検出器の窓材による吸収が問題点で，有機薄膜やダイヤモンド薄膜を用いる試みがあり，改善の余地はあろう．むしろ問題は，出力の比例性を利用するEDS方式としての改良で，第3項に述べたように超伝導物質や熱測定によるなどエネルギー分解能向上の努力がなされている．

5. バックグラウンド，ブランクの問題

これまでに述べたきた点は，微量分析あるいは微量成分分析に固有の問題ではない．蛍光X線の強度測定範囲をどう拡大するかということで方向は明確で，技術的な困難はあるにせよ，単純である，しかし微量分析においては，事態は複雑である．図1のモデルを見ると，信号のピーク値は少なくとも3つの成分の和である． $I_s, I_B (=I_{BK} + I_{BL})$ ，二つの I_B の内容を徹底的に分解してみると，

$$\begin{aligned}
 N_B = & N_{\text{sample}}^{\text{BL}} + N_{\text{source}}^{\text{BL}} + N_{\text{holder}}^{\text{BL}} + N_{\text{spectrometer}}^{\text{BL}} + N_{\text{cont. sample}}^{\text{BK}} \\
 & + N_{\text{cont. holder}}^{\text{BK}} + N_{\text{cont. spectrometer}}^{\text{BK}} + N_{\text{cont. generated in sample}}^{\text{BK}} \\
 & + N_{\text{tall in detector}}^{\text{BK}} + N_{\text{compton in detector}}^{\text{BK}} + N_{\text{escape in detector}}^{\text{BK}} + N_{\text{natural}}^{\text{BK}} \\
 & + N_{\text{electronic}}^{\text{BK}}
 \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)のようになり，現在知られているだけでも，13の成分になる．これらの成分がすべて同時に問題となるわけではないが，多くの要素を考慮する必要がある．

比較的単純なものから考えると、分光システムの分解能をあげて I_{BK} を下げることは可能であるが、前述のように、これは一般的に I_S の強度低下をまねき、必ずしも有利ではない。ただし、近接した線があり、それがバックグラウンドを形成しているときは、分解能向上は大変重要である。

一次フィルター(試料とX線管の間にフィルターをおく)によるバックグラウンド低減も良い方法である。 I_{BK} には試料で散乱した連続X線(場合によっては固有X線)の寄与が大きい。目的元素の固有X線よりも短波長(高エネルギー側)に吸収端があり、それが目的元素の吸収端よりもさらに短波長側であると、目的元素の励起にはあまり影響を与えずに、バックグラウンドを著しく下げられる。この効果は大きいので最近よく用いられている(後述)。原理的には試料と分光器入りロスリット間においても同様の効果が期待される。

単色光励起は、バックグラウンド低下に著しい効果がある。しかし、一般的に用いられている単色光は分光結晶によるブラッグ反射によっているため、強度の低下は甚だしい。 $(<10^{-3})$ 。そのためSR光以外は有効ではない。例外は全反射蛍光X線分析(図6)TXRFである。全反射条件で試料を励起すると、散乱X線は大部分一定方向に全反射されるため、検出器から外すことができる。このときSi(Li)などのEDSシステムは全カウント数を気にせず試料に接近できるため、幾何学的効率の向上が著しく、極微量の非破壊分析が可能となる。さらに、全反射条件は非常に小さい角度で(多くは 0.2° 以下)でおこるため、たとえ分光結晶で単色化しても損失は少なくない。厳密な平行単色光では、分光結晶の反射率は0.5以上のことが多いからである。したがって、TXRFでは単色化による強度低下のデメリットはあまりなく、むしろ単色によるバックグラウンド低下の方が著しい。これによって、現在pg以下の検出下限が実現(後述)している。

図6 全反射蛍光X線法。

表3 TXRFによるシリコンウェーハ上の汚染の検出下限(L.L.D.)。

元素	L.L.D.(原子/m ²)	(ng/m ²)
Fe	7.4×10^{13}	7
Ni	6.4×10^{13}	6
Cu	3.7×10^{13}	4
Zn	3.2×10^{13}	4

L.L.D. $=3 \times k \times \sigma_B$, k =検量線勾配,
 σ_B =バックグラウンド強度の標準偏差。

このほか偏光の利用も重要である。励起光の偏光ベクトルと検出あるいは分光システムの方が一致すると、原理的には散乱は0となるが、SR光のような偏光性の優れた光源では、これを利用すれば有利である。しかし、実際には多重散乱や試料中で発生する連続X線などがあり、考えるほどには効果的ではない。

実際の極微量分析では、上記以外の部分が大きな問題となる。最も厳しい場合でTXRFについてみる。TXRFは現在市販の装置で表面汚染として表3のような検出下限をもっとされている。定量下限として10倍をみても 10^{14} 原子/m²(10^{10} 原子/cm²)で、pgレベルの非破壊分析が可能である。しかし、現実はこのレベルの分析を行うには、試料のハンドリング中、また測定装置に起因する汚染が無視できない。とくに装置自体に開放された回転部分や運動部分があると深刻な汚染源となる。さらに注意しなければならないのは単結晶や薄膜試料における散乱線の挙動である。図7は、Siのウェーハの測定方向を変えたときのスペクトルである。特定の方向に置くと、不純物が検出される。これは、試料表面で入射X線が回折条件を満足したとき、特定方向に鋭い反射が生じ、そのため装置の材質が励起され、あたかも試料中に含まれるように見えたものである。単結晶試料や薄膜を単色X線で測定するときは、常にこのような現象にまで気をくばる必要がある。式(2)でいえば(4)がそれにあたる。いづれにしても、正しいバックグラウンド、正しいブランクを確実に測定するようにしなければ思わぬ誤りを引き起こすということである。

6. 定量下限例

問題点のみを述べてきたが、XRFは意外に使われる微量分析の手段である。表4、図8に代表的な市販装置の検出下限を示す。定量下限は、およそこの1桁上と考えてよいであろう。非破壊法で試料調製が簡単であることを考えると、実効的な定量下限は大変に良いと思われる。TXRFでは平滑な試料板上に測定すべき試料を付着あるいは滴下すれば良い。ICPAESやAAで $10^{-6} \sim 10^{-5}$ m³の試料液流を用意しなければならないが、XRFではmm³レベルでもよく、単なる濃度表示の定量下限と実効的な定量下限は 10^3 もひらきがあることが多い。十分な液量をもって分析すれば微量分析法として大いに期待できる。

近い将来、SPRING-8のような次世代SR光源が使えるよ

図7 励起方向による見かけのスペクトル変化(薬師寺らによる)⁽⁴⁾.

図8 炭素マトリックスの検出下限例(WDS).

うになると、試算では図9のような検出下限が期待できる。勿論そのようなレベルではバックグラウンド、ブランクに対して新しい問題が発生するかも知れない。また、X線といえどもプローブビームによる試料の破壊を考えなければならぬであろう。しかし、楽しい分野である。

本稿をまとめるにあたり、理学電気工業、島津製作所、日本フィリップス、テクノスの各社より資料の提供をいただいた。とりまとめは筆者の責任であるが記して感謝する。

表4 WDS XRF の検出下限例.

(単位: %)

元素名	マルチチャンネル型	シーケンシャル型
C	0.02	0.03
Al	0.0015	0.0015
Si	0.001	0.001
P	0.0003	0.0007
S	0.00015	0.0007
Ti	0.0003	0.0005
V	0.0003	0.0004
Cr	0.0003	0.0007
Co	0.001	0.0015
Ni	0.0005	0.0005
Cu	0.0003	0.0005
Mo	0.0003	0.0005
Sn	0.0015	0.002
W	0.0015	0.002
Pb	0.002	0.002

鉄マトリックス, Rh ターゲット

積算: 40 s 間

図9 励起法による検出下限の比較. (1 μm 径, 波長分散型検出について).

文 献

- (1) E. P. Bertin: *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, 2nd ed. Plenum Press, (1975), p. 153.
- (2) 私信.
- (3) 大橋一隆博士論文(1994)による.
- (4) 薬師寺健次, 大川真司: X線分析の進歩, 24巻, アグネ, (1993), p. 97.