



## 目 次

超微量分析研究会の発足にあたって	2
分析機器解説シリーズ (8)	4
エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置	
新設機器紹介	9
エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置	
トピックス	11
超音速ジェットと多光子イオン化分析法	
お知らせ	14
・超微量分析研究会、第 1 回講演会	
・蛍光 X 線分析装置の利用	
・フーリエ変換赤外分光光度計の設置	
・「中央分析センター報告」の発刊	

## 超微量分析研究会の発足にあたって

超微量分析研究会幹事 石橋 信彦

分析の高感度化に対する要望は、学術、産業、社会の各方面から極めて広く大きいものがあります。高純度、機能性材料の諸物性に及ぼす微量成分の影響と役割、生命諸現象における微量生理活性物質の役割、あるいはまた環境汚染と微量有害物質の関係などをみれば明らかであります。従って全学の諸先生方の研究における分析をお助けする立場にある本分析センターにおいて研究会の先駆けとして本研究会が発足したことは、それなりの意味があるといわなばなりません。

ところで超微量ということですが、極めて限られた理想的試料については、現代の分析技術は、原子を個数で数えるところまで発展しています。しかし、現実の試料では、まだはるかに高濃度の分析において種々問題があります。共存成分の影響、計測法の不備などのため ppb はおろか ppm 以上のオーダーでも精確な分析が難しいことが多々あります。従って本研究会では、単にここまでもの微量が分析できるということだけでなく、分析の精度、分析法の難易度、迅速性なども重要課題として研究していかねばならないと考えております。

本研究会はこれから講演会、セミナー、文献紹介など活動を行ってゆきますが、学内の方々から特に分析には非専門家的立場においでの方から当面されている分析上の問題点を寄せていただき、それによって研究会を実質的に効果あるものになりたいと念願しております。関係者の一人として学内諸先生の御教示、御鞭撻を特にお願いする次第であります。

★ 超微量分析研究会が発足しました。お世話は下記の幹事がいたします。

〈 九州大学中央分析センター超微量分析研究会 〉

当番幹事	(工) (分析センター)	石橋信彦	教授
幹事	(理)	樽谷俊和	教授
〃	(医)	水上茂樹	教授
〃	(薬)	大倉洋甫	教授
〃	(農)	箴島豊	教授
〃	(養)	竹田津富次	教授
〃	(総理工)	小川禎一郎	教授

研究会の行事、活動については、今後本ニュースなどで御案内しますので、多数の御参加を期待しています。お問合せは、上記幹事あるいはセンター又は工学分室まで。

－ 講 習 会 報 告 －

フィリップス社製PV9500エネルギー分散型蛍光X線分析装置の設置にともない、この装置の概要と操作法などの講習会が11月24日、日本フィリップス産業機器事業部の木村透氏を講師に迎え、約40名の受講者に対して大学院総合理工学研究科材料開発専攻棟207室(講義)と101室(実習)において行われました。

講習会は9時30分よりセンター委員竹下齊教授(生産研)の挨拶に始まり、機種選定委員長である岡崎篤教授(理学部)より機種選定に関しては、エネルギー分散型と波長分散型の両者につき討議を重ねた結果、エネルギー分散型に決定した経緯につき報告がなされました。装置の概要について、約1時間木村氏によって説明され、引き続き多数の質疑応答も行われました。

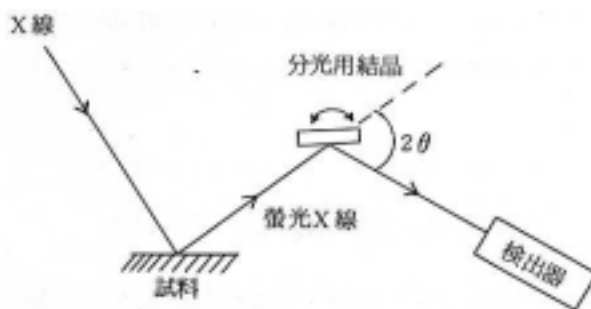
午前の実習は受講者全員に対して定性分析と一般的な定量分析、午後は希望者に対して含有量既知(MnとNi)の試料を用いて、データ処理用の32Kコンピュータに内蔵されているノンスタンダード定量分析用プログラムの使用法も合せて実施し、午後5時盛会裡に終了しました。

★ 分析機器解説シリーズ (3) ★

エネルギー分散型蛍光X線分析装置

理学部 岡崎 篤

従来用いられている蛍光X線分析装置は、いわゆる角度分散型（波長分散型）のものが主であって、その構成の概略を示すと第1図のようになる。試料をX線（電子線）で照射することにより、試料に含まれる各原子から、それぞれに固有の波長（エネルギー）を持った特性X線（蛍光X線）が放射される。蛍光X線分析とは、この蛍光X線の波長と強度とを測定することにより、原子の種類と量とを決定する作業である。



第1図 角度分散型（波長分散型）蛍光X線分析装置の構成

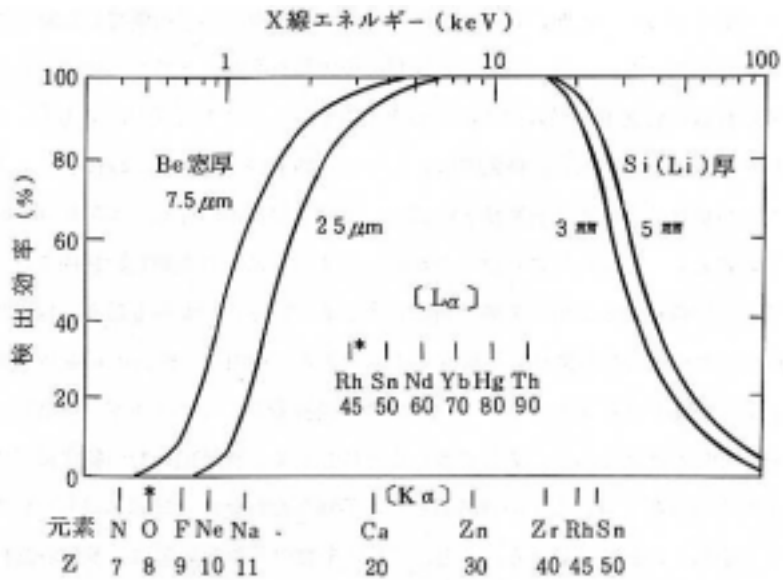
角度分散型の分析では、分光用結晶による Bragg 反射で蛍光X線の波長を決定する。すなわち、分光用結晶の特定の結晶面の方位と Bragg の条件 ( $2d \sin \theta = \lambda$ ) とから、波長を決定する訳であるが、対象となる蛍光X線の波長は  $0.6 \sim 10 \text{ \AA}$  の範囲にわたるので、1個の結晶で分光することは一般に出来ず、複数個の結晶による分光が必要である。さらに、Bragg の条件は、幾何学的にかなり厳しい条件であるので、分光の際には、その結晶面内にある回転軸のまわりに結晶を回転させることが必要であるが、結晶の方位、検出器の位置など機械的な精度もかなり厳しいものが要求される。また、多くの種類の元素を対象とする場合には、広い波長範囲を走査することが必要となり、短時間では測定できない。

ところで、図の検出器が、X線の波長を識別する能力を持っているとしたら事情はどう変わるだろうか。もっとも、従来使われている比例計数管やシンチレーション計数管でも波長（エネルギー）の識別が全く出来ない訳ではなく、それぞれ20%、40%程度のエ

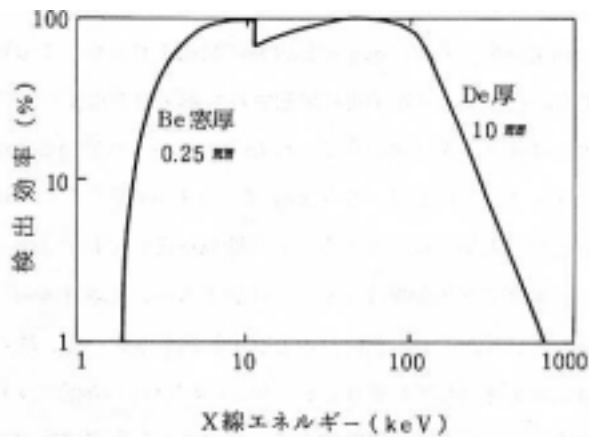
エネルギー分解を持っているが、この程度の分解能では、原子番号の隣接した原子の特性X線の波長を識別できない。従って新しい種類の検出器を必要とするが、そのような検出器が利用できれば、分光用結晶の代りにこの検出器を置くだけで分光可能であり、操作が簡単化されるだけでなく、広い波長範囲にわたっての測定が短時間で行われる筈である。このタイプの分析はエネルギー分散法と呼ばれ、半導体検出器の開発で実用化された。すでに火星での岩石の分析に利用されたことから分るようにそれ程新しい技術ではないが、主として電子顕微鏡との組合せでの分析に利用されている。いわゆる蛍光X線分析の分野では、角度分散法（波長分散法）が現在も主流である。理由は、既設の角度分散型の装置がまだ十分な稼働状態にあり、3千万円程度の設備投資をしてエネルギー分散型の装置を導入する必要性が認められないことが多いことに加えて、比較的少数の特定の元素を対象として分析を行う場合は、上記の角度分散型の不利な点が殆んど問題にならない上に、定量の精度で優れているからである。一方、不特定多数の元素を対象に、多数の試料の分析を行う場合にはエネルギー分散法が有利である。九州大学でのこの型の装置の1号機が特殊廃液処理施設に、また2号機が中央分析センターに設置されたのはこのような事情による。

次にエネルギー分散法による蛍光X線分析の原理を簡単に記す。シリコン、ゲルマニウムなどの半導体の電子帯構造を見ると、伝導帯と価電子帯の間には、数eVの幅のエネルギーギャップが存在する。従ってX線（エネルギーは数keV～数10keV）がこれら半導体に入射すると、価電子帯の多数の電子が伝導帯に励起されるが、その数は入射X線のエネルギーに比例する。従って、価電子帯に励起された電子数を電圧の形で測定することにより、入射X線のエネルギーを決定できる。現在主に用いられているのはSi（Li）とGeで、いずれもエネルギー分解能は、5.9keVで150eV（2.5%）に達している。

これら半導体の検出効率と入射X線エネルギーとの関係をそれぞれ第2図と第3図に示す。かなり広いエネルギー範囲で検出効率は100%に達するが、低エネルギー側での検出効率の減少は、検出器の真空容器のBe窓による吸収に起因する。一方、高エネルギー側での減少は、X線が検出器を透過してしまうことになる。またGeの場合の11keV付近に見られる検出効率の減少はK吸収端での異常である。このような半導体検出器の出力はマルチチャンネルアナライザー（MCA）に入力され、強度対エネルギーのスペクトルとして積算される。



第2図 Si(Li) 検出器の検出効率のエネルギー依存性。下部に、代表的な元素の特性X線のエネルギーを示す。\*印は原子番号差が1の場合の特性X線のエネルギー差が150 eVの位置を示す。



第3図 Ge 検出器の検出効率のエネルギー依存性

ここで、蛍光X線分析用の検出器として最も広く用いられている Si (Li) について、

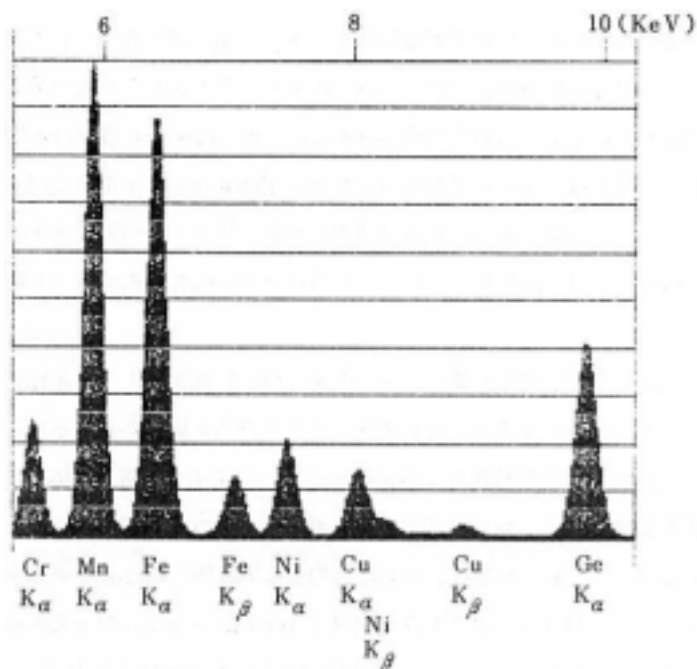
もう少し詳しく見てみよう。第2図に、元素名が上下2段に示してあるが、下段には、その元素の $K\alpha$  X線のエネルギーを、上段には $L\alpha$  X線のエネルギーをマークしてある。また原子番号(Z)が1異なる元素からの蛍光X線のエネルギー差は、原子番号の増加と共に増加するが、その差が150 eVに達する位置を、 $K\alpha$ 、 $L\alpha$  両X線掛こつて※印で示す。従って、この種の蛍光X線分析装置のカタログに云う、“Na から U までの元素の分析”が、若干の誇張はあるにせよ、極めて簡単に行えることがこの図から読取れるであろう。Si (Li) の唯一の欠点は、Li の拡散を防ぐために常時液体ちっ素での冷却を必要とすることである。Ge の場合は、測定時以外は室温に放置できるので有利であるが、第3図に示したように検出効率が一定でないという欠点のために、蛍光分析では余り使用されていない。

さて次に、試料を照射するX線のスペクトルについて見てみよう。X線管からのX線は、鋭い線スペクトルの特性X線と、連続スペクトルの白色X線とからなる。主役は後者であるが、特性X線が試料で散乱されて検出器に達し、測定すべき蛍光X線のスペクトルと重なって分析の邪魔になる。最近、広く使用されるようになったRh ターゲットのX線管は、Si (Li) 検出器との組合せでは、いわば理想的なX線管である。その理由は、Rh の $K$  - X線のエネルギーは20 ~ 23 keV であり、Si (Li) 検出器の主要測定対象領域外であることにある。Rh の $L$  - X線のエネルギーは3 keV 前後であるので、この領域での分析には邪魔になるが、 $L$  - X線の強度は弱いのでフィルターを用いれば大きな障害にはならない。すなわち20 keV 以下のエネルギー領域に強い特性X線を持たないことがRh の利用価値を高めている。さらにこの種のX線管は、従来のX線管が2, 3 KW のものであったのに対し数10W のものであり、単に消エネ型であるだけでなく、防X線の点でも取扱いが容易である。

エネルギー分散型蛍光X線分析装置のもう1つの利点は、MCAに蓄えられた時々刻々のスペクトルを何時でもブラウン管上で見たり、それに適当な処理を加えたりすることが出来るなど、コンピュータによるデータ処理に適した系であることである。このことは、ここで説明をするよりは、実際に操作して理解して頂く方が遙かに効果的であるので、これ以上記さないが、少なくとも定性分析に限って言えば、素人にも楽しみながら分析できる装置であると云っても過言ではないであろう。

中央分析センターに設置の装置も、Rh ターゲットのX線管と Si (Li) 検出器とからなるが、操作性が特に健れている点が、選定理由の1つとなっている。ユーザー諸氏の期

待に沿うものと思う。第4図は、この装置で得た蛍光X線スペクトルの例である。Cr、Mn、Fe など原子番号の隣接した元素の同定が容易に行えることが明らかである。



第4図 蛍光X線スペクトルの例

最後に、この装置の検出感度について記す。対象となる元素がどういう状況にあるか、すなわち、同じく鉄を検出しようとする場合でも、油の中の鉄を対象とするのか、あるいは合金中の鉄を対象とするのかによって事情が異なるので、あまり厳密なことは云えないが、試料が単一元素からなるなど条件が良ければ ppm 程度の検出感度が期待できる。多元素を含む系では 100ppm が現実的な感度である。

上記のように、この装置は、専門家が最高の精度を目標に取り組むには適していないが、中央分析センターのような共同利用の施設で、非専門家を多数含むユーザーが、種々の元素を対象に多数の試料の分析を行うには最適のものと思われる。ユーザーがある程度熟練して各種の分析用プログラムを使いこなせるようになれば、更に有用性が増す筈である。



## ★ 新 設 機 器 紹 介 ★

### エネルギー分散型蛍光×線分析装置

中央分析センター 川 上 弘 泰

このたび設置されましたフィリップス社製PV9500エネルギー分散型蛍光X線分析装置は、固体、粉体および液体試料中に含有する ppm 以上の Na から U までの元素を非破壊状態で定性、定量することができます。試料室は直径 10cm、高さ 10cm の大型試料を直接分析できるように設計されています。

アナライザーはモジュラー化されたマルチチャンネルアナライザーを使用し、データ収集とデータ処理はデュアルバス構成方式により同時に実行することができます。データ処理用のコンピュータソフトウェアは共存元素の補正やバックグラウンド補正、スペクトラムのスムース、フィッティング、ストリップなどが用意され広範囲な使用法が可能です。

制御盤のキーボードには 12 個のダイナミックファンクションキーがあり、分析、データ処理およびビデオモニタ表示の機能を平易な命令語で制御することができます。ダイナミックファンクションキーにはそれぞれに発光ダイオードが付属し、1 つの分析が実行されると次に実行する機能を明示し誤操作を防いでいます。

ビデオモニタには分析結果、操作パラメータ、スペクトラムなどが表示され、特にスペクトラムは常に画面全幅に表示されます。また図形、数字、文字などは分析目的に応じて選択することができます。プリント出力は必要なデータのみをハードコピーに出力させることができます。つぎに詳細な仕様を示します。

#### A 本 体

出力電流：10、25、50、75、100、

##### (1) X線管球

150、200、300、400、500  $\mu$  A

方式：サイドウィンドー、空冷式

高圧安定性：0.05%

最大電圧：50kV

##### (3) 半導体検出器

最大管球電流：0.5mA

半導体：Si (Li) 30mm<sup>2</sup>

窓厚：0.005 インチ ベリリウム

分解能：169eV (5.9keV、10,000

ターゲット物質：Rh

cps 時) 20,000cps までの入力可能

##### (2) X線高圧発生器

液体窒素容器：17ℓ

出力電圧：5、10、20、25

##### (4) X線光学系

30、35、40、45、50kV

入射角：45°

試料テイクオフアングル：45°

照射面積：0.9 インチ直径 (22mm 直径)

## B アナライザー

### (1) システム

データ蓄積容量：4000 チャンネル

1 チャンネル計数容量：2<sup>20</sup> カウント

ADC：200MHz

標準プログラム：

- ① 定性用ピーク識別 (K、L、M)
- ② ラベル付
- ③ 自動校正
- ④ ピークフィットと  
ピークストリップ
- ⑤ バックグラウンドフィットと差引
- ⑥ ピークリストと積分
- ⑦ スムース及びログ表示
- ⑧ エスケープピーク補正
- ⑨ 自動ピーク識別
- ⑩ フロッピーディスク  
へデータ転送
- ⑪ データ処理と分析の同時実行
- ⑫ 各種定量分析

### (2) コンソール

表示：12 インチカラー表示

垂直ラスタ625 本

表示方法：ダイナスタティック表示

表示モード：メモリー2 分割、比較

スペクトラム：ドット及びバー表示

水平拡大：1、2、3、4、8、16、

32、64 (左右移動可能)

可能な表示：

- ① 各種ウインドーラベル
- ② 30 本迄のエミッションラインと  
吸収端
- ③ 元素ことのエスケープピークマーカー
- ④ 元素名表示による元素識別
- ⑤ カーソルのエネルギー値
- ⑥ プリセットされたライブタイム及び
- ⑦ 垂直及び水平グリッド、keV 表示
- ⑧ ログ表示：フルスケール 10<sup>1</sup>～10<sup>6</sup> 可変

エネルギーレンジ：

eV/cH	keV			
10	0-40	0-20	20-40	10-30
20	0-80	0-40	40-80	20-60

### 「超音速ジェットと多光子イオン化分析法」

工学部工業分析化学教室 今 坂 藤太郎

可視スペクトル分析法は、最も基本となる光分析法の一つで、学生実習実験などにおいてもよく利用されている。この中でも吸光法は比較的感度も良好で、よく知られたランベールトーベールの法則を利用して定量分析を行なうこともできる。最近では吸光分析法だけではなく、励起状態からの光を観測するいわゆる蛍光分析法も、より高感度な分析法として定着しつつある。しかしながらこれらの分析法では、スペクトルの幅が数 10nm と広く、スペクトルのピーク位置と形状から分子の構造を詳細に推定したり、混合物試料を選択的に分析することは、それほど容易ではない。もしスペクトルが鋭いくつかのピークからなっているのであれば、定性分析に関するより多くの知見も得られるにちがいない。ここでは最近このような目的に利用されはじめている超音速ジェット分光法について紹介しよう。

常温の試料分子の電子は図 1 のようにボルツマン分布をしており基底状態に広がっている。このため吸収や励起・蛍光スペクトルを測定すると、種々の状態から遷移が重なって観測されるので、前述したようにスペクトル幅は広くなる。したがって単色な光源を用いて測定しても、鋭い構造からなる高分解能スペクトルを得ることは困難である。そこで図 2 のようにピンホールを通し気体状の試料分子を真空中に噴出させる。このとき音速の数 10 倍の速度でしかも一方向に並進速度分布がそろった極低温（数 K）の分子流が得られる。したがって電子は図 3 のように基底状態の最も低い所に位置するようになる。分子はこの状態から光を吸収するので、鋭いスペクトルが観測される。これが超音速ジェット分光法である。なおこのときにはドップラー幅や圧力幅も極めて小さくなっている。

測定結果の一例を図 4 に示す。たとえばペリレンなどの有機物をセルに入れて高温蒸気として測定した場合には、顕著なスペクトルはほとんど現われない。これに対し超音速分子流として測定すると、分子振動に由来する一連の鋭いピークが観測される。すなわち赤外吸収スペクトルやラマン分光法のように分子の振動に関する知見も得られる。この超音速分子流の手法は 1950 年 Kantrowitz らにより開発され、最近のレーザーによる単色光の発生技術の進歩とあいまって、現在では分子の状態を研究するための欠くことのできない分光法となりつつある。

超音速ジェット分光法は、吸光法や蛍光法においてのみ利用できるのではなく、最近ではレーザーの高い光密度を利用する多光子イオン化分光法へも応用されるようになってきている。この方法の原理を図5に示す。試料分子は、レーザー光が強く絞られた焦点の位置で瞬時に数個の光子を吸収する。吸収した光子のエネルギーの和が分子のイオン化エネルギーを越すと、その分子は正あるいは負のイオンとなる。これをイオン検出器で測定する。レーザーの波長が試料分子のもつ固有のエネルギー準位に一致したとき、効率よくイオン化が起こる。このためこの分光法は従来の吸収、励起スペクトルと同様、分子の励起状態を研究するのに極めて有効である。この方法は、究極的にはほぼ100%の効率で試料分子をイオン化することが可能であり、また生じたイオン1個1個を計数することも容易に行なえる。したがって極めて高感度な分析法となりうる可能性を秘めている。さらに生じたイオンの質量スペクトルを測定すれば、分子量やフラグメント化に関する知見も得られるなど、従来にない新しい特徴をもっている。

超音速分子流並びに多光子イオン化法は、選択性の高い分析法として優れた長所を持っており、多方面への応用が考えられている。たとえば、多成分が共存するような環境試料や生体関連物質の分析などへも将来応用が進むものと期待している。

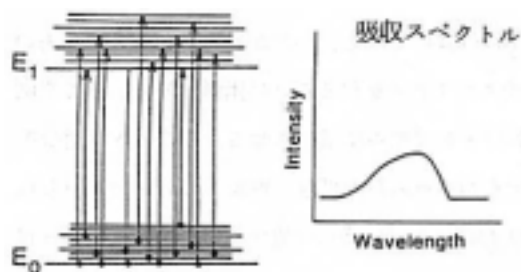


図1 常温状態とスペクトルの形

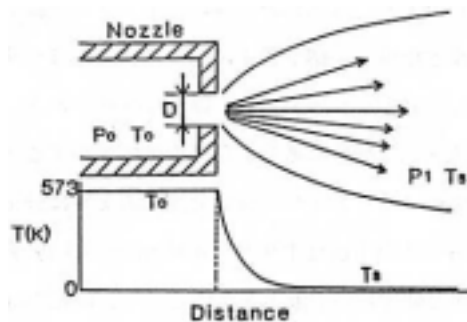


図2 超音速分子流と温度

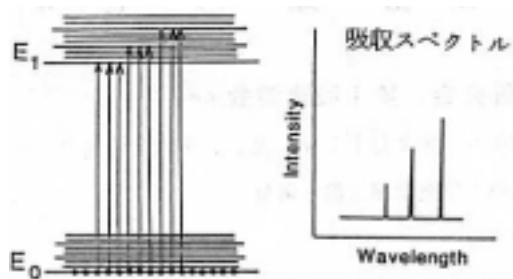


図3 極低温状態とスペクトルの形

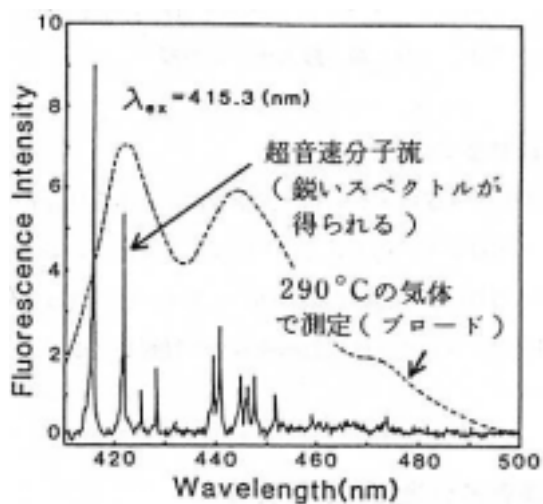


図4 ペリレンの蛍光スペクトル

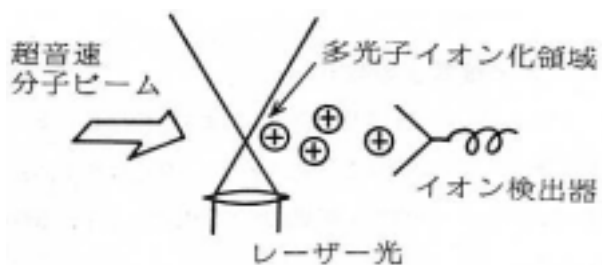


図5 多光子イオン化

★ お 知 ら せ ★

超微量分析研究会、第1回講演会

日 時：昭和59年2月17日（金） 午後2時より

場 所：九州大学薬学部 第1講堂

講師と演題

1. 酵素利用による臨床化学分析の高感度化  
(薬) 財 津 潔 助教授
2. レーザー誘起サーマルレンズ効果を用いる高感度吸光分析  
(工) 今 坂 藤太郎 助教授

蛍光X線分析装置の利用

この装置が大学院総合理工学研究科材料開発専攻棟101室に設置され、12月1日より1件当たり1,000円の経費で利用できるようになりました。この利用には担当オペレーターを定めず、分析依頼者に装置の操作をお願いします。利用者は、前回のセンターニュース（第2号）でお知らせしたように放射線取扱者の登録が必要です。登録方法はセンター事務室でお尋ね下さい。

フーリエ変換赤外分光光度計の設置

本年度の特別設備として、日本分光製FT/IR-3型フーリエ変換赤外分光光度計が1月下旬に工学分室に設置されます。設置後、取扱法と操作実習の講習会を行う予定です。詳細は1月に御案内しますので、利用を希望される方は御参加下さい。

「中央分析センター報告」の発刊

「中央分析センター報告」第1号が12月に発行されます。内容は、センターの概要、機器分析学の進歩、研究報告、運営組織などで。センター報告は年1回発行されます。本誌についての問合せは、センター事務室（筑紫地区：（内）239、箱崎地区：（内）5973）をお願いします。