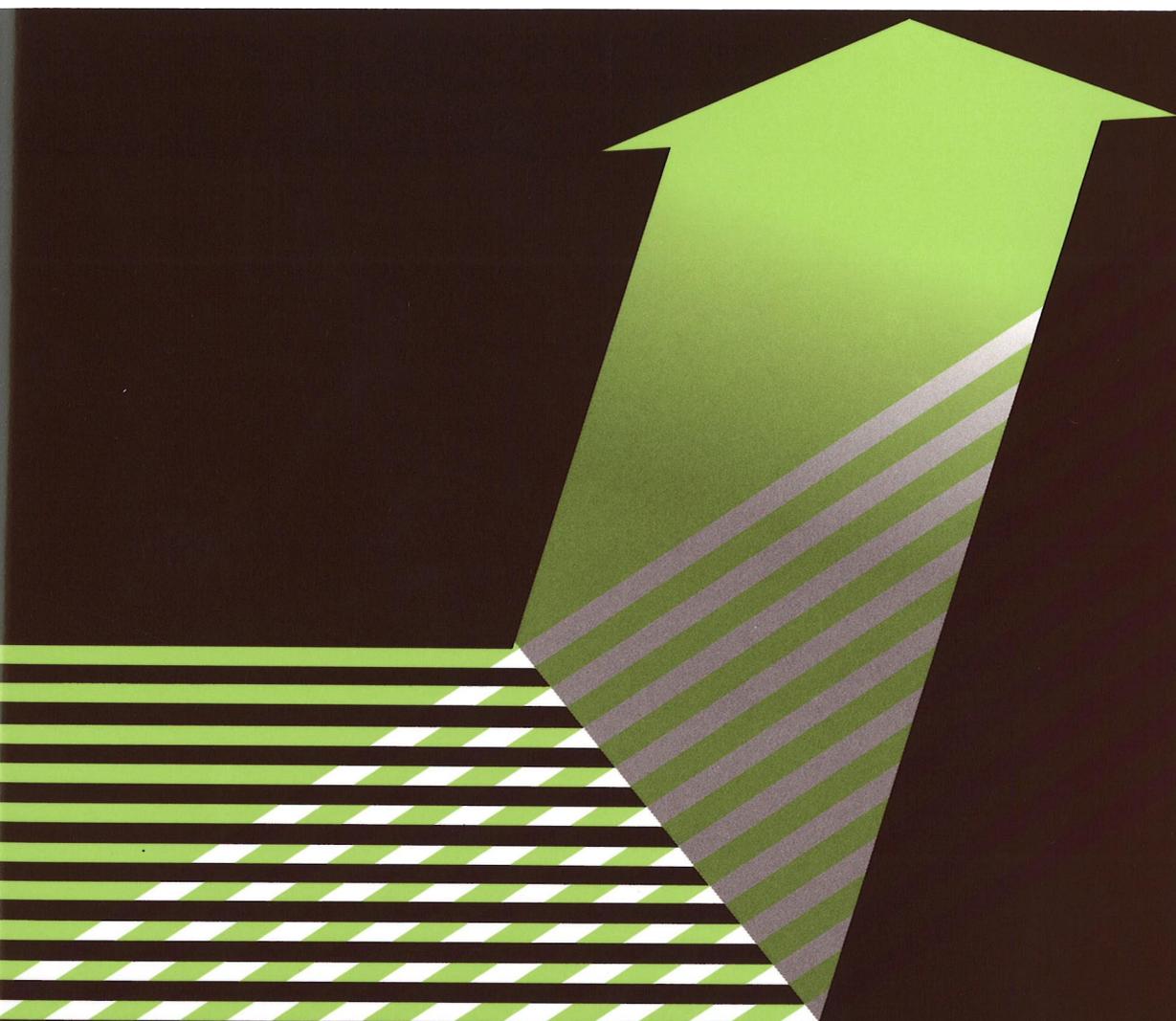


蛍光 X 線スペクトル $L\alpha / L\beta$ 強度比に対する化学結合効果の影響

塩井亮介, 山本 孝, 河合 潤

Chemical Effects on $L\alpha / L\beta$ Ratios of X-Ray Fluorescence Spectra

Ryosuke SHIOI, Takashi YAMAMOTO and Jun KAWAI



蛍光 X 線スペクトル $L\alpha/L\beta$ 強度比に対する化学結合効果の影響

塩井亮介[†], 山本 孝, 河合 潤

Chemical Effects on $L\alpha/L\beta$ Ratios of X-Ray Fluorescence Spectra

Ryosuke SHIOI[†], Takashi YAMAMOTO and Jun KAWAI

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

[†] Present address: Daido Steel Co., Ltd.
Minami-ku, Nagoya 457-8545, Japan

(Received 12 March 2008, Revised 30 September 2008, Accepted 30 September 2008)

XRF spectra of Bi compounds were measured by EDX and WDX (single/double-crystal) to evaluate chemical effects on $L\alpha/L\beta$ ratios. Alteration of $L\alpha/L\beta$ ratios among Bi compounds was 5% at a maximum and influence of chemical effects were smaller than that of physical effects, for instance, sample shape or resolution of measurement devices.

[**Key words**] X-ray fluorescence, Chemical effect, Intensity ratio, Resolution

エネルギー分散型 (EDX), 一結晶波長分散型 (一結晶 WDX), 二結晶波長分散型 (二結晶 WDX) の分解能の違う 3 種類の蛍光 X 線分析装置を用いて, Bi 化合物の蛍光 X 線スペクトルを測定し, $L\alpha/L\beta$ 強度比に対する化学結合効果の影響を調べた。

$L\alpha/L\beta$ 強度比は化合物によって最大でも 5% 程度であり, 化学結合効果よりも試料形状や測定装置の分解能などの物理的要因の影響の方が大きかった。

[キーワード] 蛍光 X 線, 強度比, 化学結合効果, 分解能

1. 緒 言

蛍光 X 線分析においてピークが重なった場合, 重なりのないピークとの相対強度を用いてピーク分離を行う。しかし, ピークの相対強度は様々な要因で変化し¹⁻³⁾, 正確な定量分析を行うためには, その変化要因を知ることが重要である。

蛍光 X 線分析には通常 K 線, L 線が利用される。それぞれ, K 殻, L 殻にできた空孔に外殻の電子が遷移することで発生する。軽元素 ($Al^{4,5}$, K^{6}) や 3d 遷移元素 (Mn , Fe^{1} , Ni^{7} , $Cu^{2,8}$) などではこれらの線の発生に化学結合に関わる最外殻付近の電子の遷移が関係しており, 酸化数や配位数などの化学結合効果が蛍光 X 線ピークのエネルギー, 線幅, 概形, 強度比などに影響

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 京都市左京区吉田本町 〒606-8501

†現在: 大同特殊鋼株式会社 愛知県名古屋市中区大町 2-30 〒457-8545

を及ぼすことが報告されており、それによって化学状態分析をすることもできる。一方、重元素においてはK線、L線の発生に関わる電子は相対的に外殻から遠い電子であるため化学結合の影響は小さい。しかし、Coster-Kronig収率の変化による $_{80}\text{Hg}$ や $_{83}\text{Bi}$ のL線の強度比の化合物による変化⁹⁾や、 $_{63}\text{Eu}$ の $L\gamma_4$ 線のケミカルシフト¹⁰⁾の報告例もある。

本研究ではBi及びその他の重元素について、 $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線を測定し、重元素における蛍光X線の強度比等への化学結合効果の影響を評価することを目的とした。

2. 実験

2.1 エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDX)

EDXは島津製作所製のEDX-800を使用した。X線管のターゲットはRh、検出器はSi(Li) SSD (検出面積: 10 mm²)である。線材はマイラー膜 (厚さ: 6 μm) を下に敷いて、線材以外の試料は内径 25 mmの粉体・液体試料分析用セルに入れてマイラー膜を通して下方からX線を照射した。管電圧は40 kV、管電流は自動設定で、半導体検出器の不感時間が25%前後になるように

した。測定時間は600 sで1つの試料につき3回ずつ測定した。

2.2 一結晶波長分散型蛍光X線分析装置 (一結晶 WDX)

一結晶 WDX での測定には島津製作所製のXRF-1700を用いた。測定試料はEDXでの測定にも使った粉末のBi, $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, BiNaO_3 , Bi_2O_3 で、Al製試料成型リングに入れてプレスしてペレット状にし、ステンレス製のホルダーに固定して測定した。Biはバインダーとしてパラフィンと混合して約400 kgf/cm²で10分間、そのほかの試料はバインダーを使わずに約25 t/cm²で5分間プレスして成型した。Bi, BiNaO_3 , Bi_2O_3 については粉末X線回折法によって状態が変化していないことを確かめた。

Biの $L\alpha$ 線、 $L\beta$ 線、 $L\gamma_4$ 線をそれぞれTable 1の条件で測定した。X線管のターゲットはRh、分光結晶はLiF(200)($2d = 4.0273$ (Å))を用い、3種類あるスリット(高分解能、標準、高感度)から、もっとも分解能の高い高分解能スリットを使用した。検出器はシンチレーション計数管を使い、数え落としの補正のため、300 kcps以上の計数率を測定した点については管

Table 1 Conditions and samples of measurements by single-crystal WDX.

	Measured range (2θ)	Measurement time	Voltage/current of X-ray tube	Measured sample
$L\alpha$	31.800 °-34.300 °	0.5 s / 0.002 °	40 kV/50 mA	Bi (2 iterations)
$L\beta$	25.400 °-29.600 °			BiNaO_3 (2 iterations)
$L\gamma_4$	21.500 °-22.100 °	0.5 s / 0.002 °	40 kV/95 mA	Bi_2O_3
		2 s / 0.002 °		$\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$
				Bi
				BiNaO_3
				Bi_2O_3
				Bi
				BiNaO_3

電流を 1/10 にし、計数率を落として測り直す設定にした。

2.3 二結晶波長分散型蛍光X線分析装置(二結晶 WDX)

二結晶 WDX はリガク製の高分解能型 蛍光 X 線分析装置を使った。X線管のターゲットはW、分光結晶は $\text{Si}(220)$ ($2d = 3.84032 \text{ (\AA)}$)、検出器は比例計数管で、一結晶 WDX で測定した Bi と BiNaO_3 のペレットをステンレス製のホルダーに取り付けて Bi の $L\alpha_1$ 線、 $L\beta_1$ 線をそれぞれ 3 回ずつ測定した。X線管の管電圧を 30 kV、管電流を 20 mA にして、ゴニオメーターの角度を 0.001° 刻みで走査させ、40 s/step で計数した。ゴニオメーターの角度表示と実際の角度のずれは、Bi $L\alpha_1$ 線のエネルギー (10.839 keV^{11}) で補正した。ピークの位置はピークの 9/10 強度の中間点とした。

2.4 強度の解析方法

測定で得られた XRF スペクトルは強度を求めるために Savitzky-Golay 法¹²⁾ による 5 点スムージングを EDX で測定したスペクトルについては

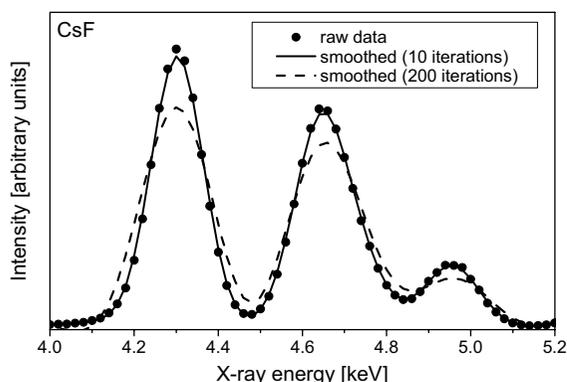


Fig.1 Change of a shape of an XRF spectrum measured by EDX caused by S-G 5 points smoothing.

10 回、その他のスペクトルについては 200 回施したのち、解析ソフト PeakFit Version 4.12 (SeaSolve Software Inc. 製) でフィッティング・ピーク分離を行った。

EDX で測定したスペクトルのスムージングを 10 回にしたのは測定チャンネル数が少なく、スムージングを多数回行うことによってピークの形状の変化が大きくなったからである (Fig.1)。

フィッティング・ピーク分離は Gauss 関数と Lorentz 関数で行ったところ、EDX と一結晶 WDX のスペクトルについては Gauss 関数、二結晶 WDX のスペクトルについては Lorentz 関数がよく合った。

蛍光 X 線のピーク形状は自然幅 γ を持つ Lorentz 関数で表されるが、実際に観測されるスペクトルは Gauss 関数で表される分解能などの影響によって Lorentz 関数 $\frac{1}{1+(x/\gamma)^2}$ と Gauss 関数の畳込みである Voigt 関数となる。二結晶 WDX に比べて分解能の低い一結晶 WDX や EDX では Gauss 関数の影響が大きくなったと考えられる。

3. 結果と考察

3.1 EDX による重元素の $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線の測定

まず、EDX で Bi 及び Bi 化合物を測定した。スペクトルを Fig.2 に示す。Bi では強度比の大きな変化は見られなかった。 $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線の強度比をそれぞれの化合物について求めると Fig.3 のようになった。もっとも $L\beta/L\alpha$ の値が小さかった粒状の金属 Bi に対して最大で 4.73 % の変化 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) が見られたが、同じ金属 Bi でも粒状のものと粉末のもので 3.12% の変化があり、試料の形状の影響が大きいものと思

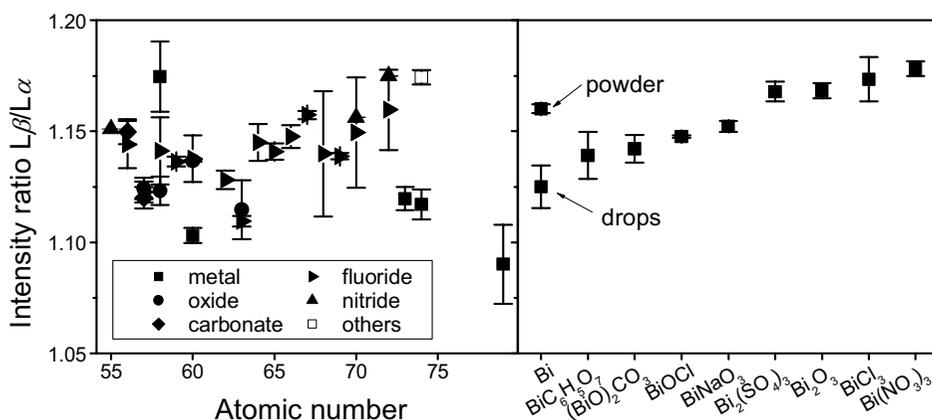


Fig.5 Alteration of intensity ratio $L\beta/L\alpha$ of heavy elements ($Z = 55-79$) and Bi compounds.

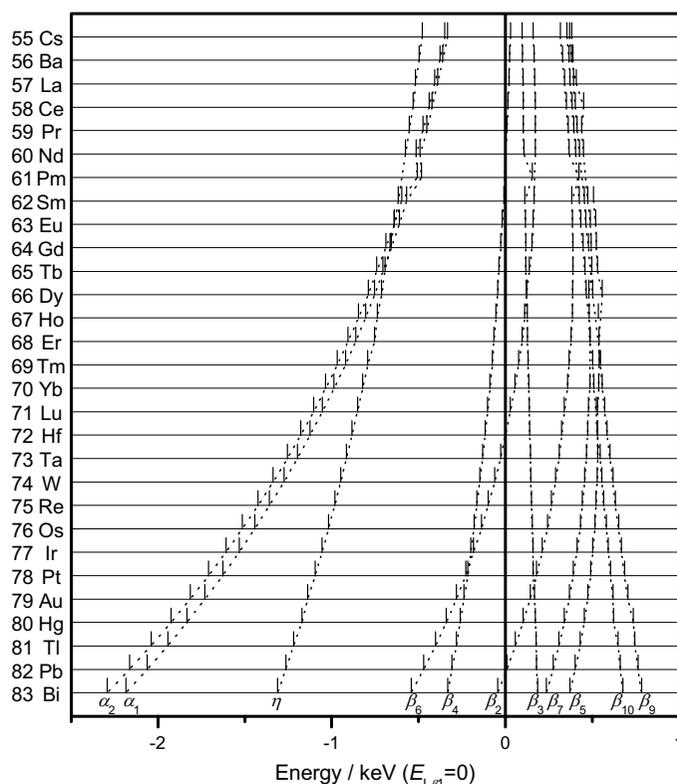


Fig.6 $L\alpha$ and $L\beta$ energy of heavy elements ($Z = 55-83$).¹¹⁾

では $_{55}\text{Cs}$ から $_{74}\text{W}$ までは $L\alpha$ 線と $L\eta$ 線が重なり、 $_{79}\text{Au}$ では $L\eta$ 線が単独で確認できた (Fig.4)。 $L\beta_5$ ($L_3-O_{4,5}$) 線は5d軌道 ($O_{4,5}$) 殻の電子の遷移によって発生するため、原子番号が大きくなるほ

ど強度が強くなると思われる。しかし、どの元素でも $L\beta/L\alpha$ の値はBiとほぼ同じ値をとり、これらの影響は小さいと思われる。また、Biに比べて化合物によって強度比が大きく変化する

元素はなかった。

金属試料の強度比が他の化合物の値に比べて小さくなる傾向が見られたが、金属試料以外の化合物試料が全て粉末試料であるのに対し金属試料はすべて板片や線材などのバルク試料であり、粉末状とバルク状の金属Biにおける結果から試料形状の影響によるものと考えられる。

3.2 一結晶WDXによるBiの測定

3.2.1 Bi $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線の測定

一結晶WDXではBiの酸化数の異なる金属Bi (0価), $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Bi_2O_3 (+3価), BiNaO_3 (+5価)の $L\alpha$ 線, $L\beta$ 線を測定した。試料はすべて粉末状のものを使用した。一結晶WDXでBiを測定したスペクトルをFig.7に示す。

$L\alpha_1$ 線, $L\alpha_2$ 線, $L\beta_{1,2}$ 線, $L\beta_3$ 線, $L\beta_4$ 線, $L\beta_5$ 線, $L\beta_6$ 線にピーク分離してそれぞれのピーク

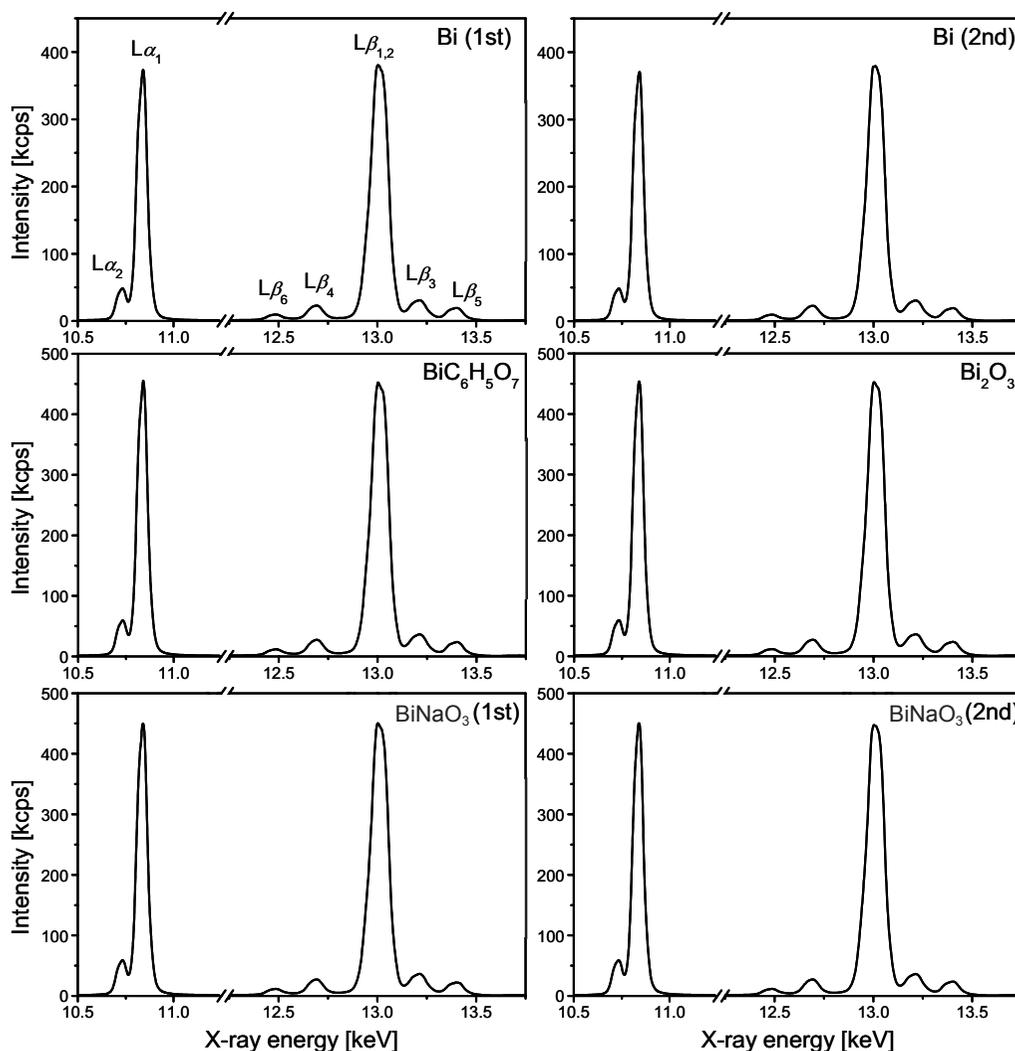


Fig.7 XRF spectra of Bi compounds measured by single-crystal WDX.

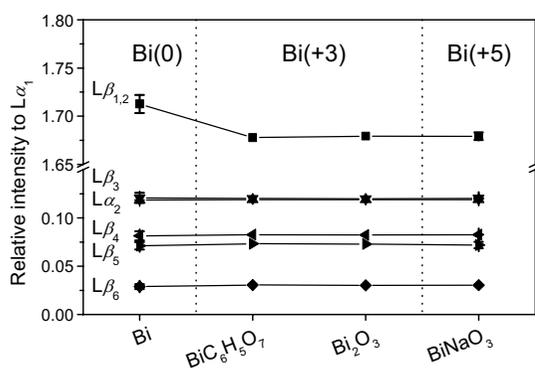


Fig.8 Alteration of relative intensity to $L\alpha_1$ peak of Bi compounds.

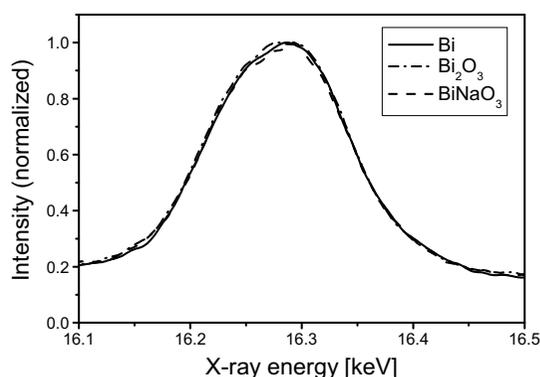


Fig.9 XRF spectra of Bi $L\gamma_4$ measured by single-crystal WDX.

Table 2 Results of measurements of Bi $L\gamma_4$.

		Energy	FWHM
Bi	1st iteration	16.281 keV	0.144 keV
	2nd iteration	16.281 keV	0.143 keV
Bi_2O_3		16.281 keV	0.144 keV
$BiNaO_3$	1st iteration	16.280 keV	0.144 keV
	2nd iteration	16.280 keV	0.143 keV

の $L\alpha_1$ 線ピークに対する相対強度を求めた結果をFig.8に示す. 金属Biの $L\beta_{1,2}$ 線の相対強度が他の化合物より大きい値となったが, その変化は2.03%とわずかな値となった. +3価と+5価のBiではほとんど変化しなかった.

3.2.2 Bi $L\gamma_4$ 線の測定

ランタノイド元素であるEuの+2価と+3価の化合物によって $L\gamma_4$ 線に約5 eVのケミカルシフトがあることがHayashiらによって報告されている¹⁰⁾. そこで, 一結晶WDXで単体Bi, Bi_2O_3 , $BiNaO_3$ のBiの $L\gamma_4$ 線を測定した. そのスペクトルをFig.9に示す. また, フィッティングによって求めたピーク位置と半値幅をTable 2に示す.

Biにおいてはピーク位置や半値幅に化合物

による変化は認められなかった. ケミカルシフトはEuに特有のものであるか, 一結晶WDXの分解能では測定できない程度であると考えられる.

3.3 二結晶WDXによるBiの測定

二結晶WDXではBi $L\alpha_1$ 線と一結晶WDXでは単独のピークとして測定できなかった $L\beta_1$ 線を金属Biと, $BiNaO_3$ について測定した.

ピーク分離の必要がないのでフィッティングによってバックグラウンドのみを求めて差し引き, ピーク位置, 半値幅, 強度を求めた. ピーク位置は最大強度の9/10強度の2点の中間点とし, 強度はピーク位置から \pm 半値幅の範囲の面積強度とした. その結果をTable 3に示す. また, Fig.10に金属Biと, $BiNaO_3$ のスペクトル

Table 3 Results of measurements by double-crystal WDX.

Sample		Energy	FWHM	Relative intensity to $L\alpha_1$
Bi	$L\alpha_1$	10.8393 ± 0.0000 keV	0.0093 ± 0.0005 keV	1
	$L\beta_1$	13.0284 ± 0.0005 keV	0.0105 ± 0.0003 keV	0.444 ± 0.041
BiNaO ₃	$L\alpha_1$	10.8392 ± 0.0000 keV	0.0091 ± 0.0003 keV	1
	$L\beta_1$	13.0287 ± 0.0002 keV	0.0093 ± 0.0007 keV	0.434 ± 0.031

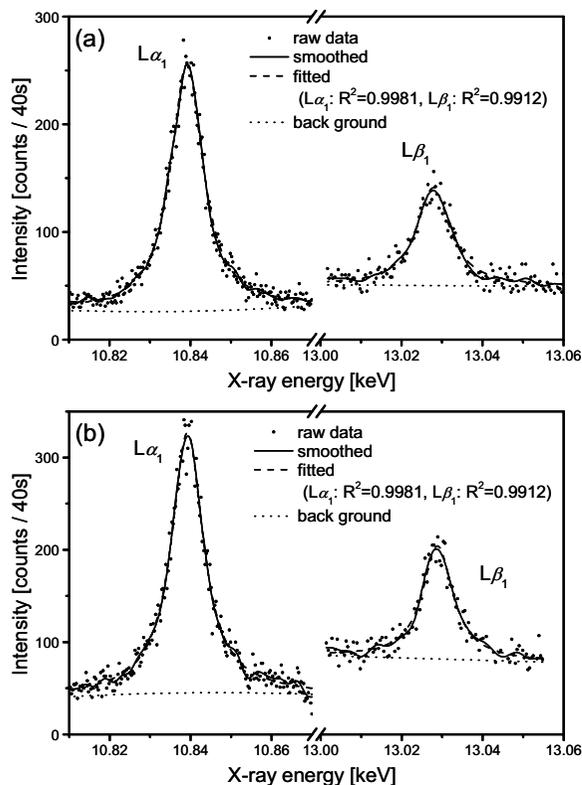


Fig.10 XRF spectra measured by double-crystal WDX (a) Bi, (b) BiNaO₃.

を示す。

基準にした金属Biの $L\alpha_1$ 線にも、角度からエネルギーに換算する過程でわずかなばらつきが生じたが、無視できる程度だった。金属BiとBiNaO₃のピーク位置や、 $L\alpha_1$ 線に対する $L\beta_1$ 線の相対強度にも変化は見られなかった。

最も変化が大きかったのは $L\beta_1$ 線の半値幅で、

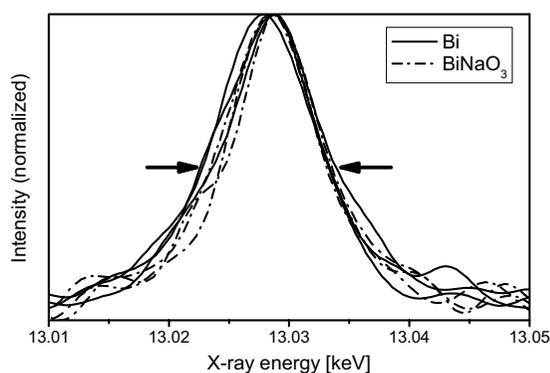


Fig.11 Comparison of $L\beta_1$ line width of Bi and BiNaO₃ (respectively 3 iterations).

金属Biの $L\beta_1$ 線の線幅がBiNaO₃のものに比べて広がった。XPSスペクトルやXRFスペクトルでは、金属のピークに電子の集団励起の影響によってDoniach-Šunjić line shapeと呼ばれるピークの低エネルギー側の広がりが生じることがある¹³⁾が、 $L\alpha_1$ 線に線幅の変化が見られないことと、3回の測定の線幅にばらつきが大きい (Fig.11) ことから、測定誤差の可能性もある。

4. 結言

重元素の $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線に化学結合効果が及ぼす影響を調べるために、エネルギー分散型 (EDX)、一結晶波長分散型 (一結晶WDX) 及び二結晶波長分散型 (二結晶WDX) の蛍光X線分析装置で⁸³Bi及び他の重元素の化合物の $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線を測定し、強度比等の変化を評価すること

で、重元素においてはL線への化学結合効果の影響は小さく、試料形状や測定装置の分解能の影響が大きいことがわかった。定量分析の際にはこれらの物理的要因を考慮することが重要であると考えられる。

謝 辞

実験を行うにあたりご協力いただいた京都大学工学研究科の高岡昌輝氏と塩田憲司氏に、この場を借りて厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) A.L.Albee, A.A.Chodos: *Ameri. Mineral.*, **55**, 491-501 (1970).
- 2) J.Kawai, K.Nakajima, Y.Gohshi: *Spectrochimica Acta*, **48B**, 1281-1290 (1993).
- 3) 塩井亮介, 佐々木宣治, 衣川吾郎, 河合 潤 : X線分析の進歩, **38**, 205-214 (2007).
- 4) Y.Gohshi: *Spectrochim. Acta*, **36B**, 763-765 (1981).
- 5) J.Kawai, M.Ohta, Y.Nihei: *Spectrochim. Acta*, **44B**, 815-824 (1989).
- 6) J.Kawai, C.Satoko, Y.Gohshi: *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **20**, 69-81 (1987).
- 7) T.Konishi, J.Kawai, M.Fujiwara, T.Kurisasi, H.Wakita, Y.Gohshi: *X-Ray Spectrom.*, **28**, 470-477 (1999).
- 8) 今田康夫, 浦道秀輝, 林 茂, 本多文洋, 中島耕一 : X線分析の進歩, **21**, 111-121 (1989).
- 9) Ö.Söğüt, E.Büyükasap, A.Küçükönder, M.Ertuğrul, H.Erdoğan : *X-Ray Spectrom.*, **31**, 71-74 (2002).
- 10) 林 久史, 河村直己, 大沢仁志 : 第21回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集, p.60 (2008).
- 11) J.A.Bearden: *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 78-142 (1967).
- 12) A.Savitzky, M.J.E. Goley: *Ana. Chem.*, **36**, 1627-1639 (1964).
- 13) S.Doniach, M.Šunjić: *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **3**, 285-291 (1970).