

X線定量分析のファンダメンタル・パラメータに関する研究

2013 年

岩田 明彦

まえがき

X線定量分析のファンダメンタル・パラメータとは、プランク定数や光速などの物理学の普遍定数に加えて、蛍光X線分析法では定量する元素からの蛍光X線強度、X線回折法では定量する成分からの回折X線強度に影響を与えるパラメータのことであり、言い換えれば、それらのパラメータを用いれば蛍光X線強度や回折X線強度の理論計算を可能とし、逆算することによって定量値を求め得るパラメータである。蛍光X線分析法でのファンダメンタル・パラメータを列挙すれば、入射X線のスペクトル、質量吸収係数、吸収端のジャンプ・レシオ、遷移確率、蛍光収率などである。それ以外にも蛍光X線分析法の定量分析法の分析結果に影響を与えるパラメータは存在し、K線やL線の強度比なども、ファンダメンタル・パラメータとなる。X線回折法の場合は、測定試料の、線吸収係数、結晶格子の面の多重度、結晶構造因子、温度因子、測定に用いる装置に起因する、用いる波長、X線の偏光度、偏光因子やローレンツ因子などである。

蛍光X線分析法を元素の定量分析法として容易に利用できるようにした、標準試料を用いない定量分析法（ファンダメンタル・パラメータ法）では、上記のファンダメンタル・パラメータなどを用いて理論スペクトルを計算し、濃度を修正して測定された蛍光X線スペクトルに収束させ定量値を導き出している。しかし、それらファンダメンタル・パラメータの多くは30年以上前に測定され、精度の悪い部分もあるので、欧州・米国・日本から研究者が集い、国際プロジェクトとしてこれらのファンダメンタル・パラメータを放射光や実験室の特殊な分光器などを使って測定し直して、ファンダメンタル・パラメータ法の定量分析結果の精度を上げようとする動きがある。こうした動きからもX線定量分析のファンダメンタル・パラメータの重要性が理解できる。

本研究の前半部では、ファンダメンタル・パラメータ法の定量分析の結果と、X線回折法の定性分析と半定量分析の結果を用いて、製造国や製造会社及び製造工場が異なる鎮痛解熱薬（アスピリン）の比較分析を行っている。従来蛍光X線分析が不得手であるとか、分析出来ないと思われてきた軽元素からなる試料で、主成分が同じで組成が類似していると考えられ、かつ試料の結晶性の配向の影響からX線回折法の定量分析法が得意としないと考えられていた有機物であることからこの試料を対象とした。更に、この比較分析の結果から、従来行われてこなかった試料量を一定にした回折一吸収法という新たなX線回折法による定量の手法に発展させている。続いて、蛍光X線分析法のファンダメンタル・パラメータ法の定量分析の結果を用い、これも難易度が高いと思われた同種合金（ユーロ硬貨）の生産国の判別も試みている。これらの分析は現在の古くて一部に精度が悪いといわれているファンダメンタル・パラメータを使ったファンダメンタル・パラメータ法の定量分析の結果がどの程度有用であるのかを推し量るべく行われた。

後半部では、蛍光X線分析法のファンダメンタル・パラメータの中で、従来その変化の仕組

みが十分に理解されていなかった，更に言えば，多くの場合変化しないとして取り扱われてきた，蛍光X線のLスペクトルを取り上げて，測定条件や，測定元素の濃度，共存元素，試料の表面状態や結合状態を変化させて，そのLスペクトルの変化を詳細に観察し，その変化の仕組みの解明をおこなっている．この研究は，先ほど述べた蛍光X線分析法のファンダメンタル・パラメータ法の定量分析結果の精度を上げようとする国際的なプロジェクトの結果とともに活用することにより，将来のファンダメンタル・パラメータ法の定量分析結果の精度向上につながる成果と考える．更に，研究の過程において，従来蛍光X線分析の分野で見過ごされてきた，スペクトルを 2θ からエネルギーへと座標変換する際の角度分解能の効果を見出し，新たなスペクトル補正項を導き，提案している．

謝辞

本研究は，著者が京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士後期課程在学中に，同専攻教授 河合潤先生のご指導のもとで行いました．博士後期課程の3年間を通して，ドイツと米国に在住していたので，平素はE-mailを用いて研究指導をして頂きました．河合先生に論文の草稿をお送りすると，殆どの場合翌日にはご返事を頂き，お送りした草稿に手書きのコメントを書き加えたPDFの添付ファイルに加え，E-mailの本文にも丁寧なコメントを頂きました．欧州や米国の学会で一緒する折は，会議の合間に惜しみなく時間を割いて，研究の方針などについてご指導頂き，有益な助言を多く頂戴しました．遠く離れた地に居ても，研究を遂行できたのは，ひとえに河合先生のお人柄によるものでした．ここに，頂いた貴重な助言の数々と忍耐強いご指導に対して深く感謝申し上げます．

この研究の副査を引き受けてくださった京都大学大学院工学研究科材料工学専攻教授 松原英一郎先生，並びに，京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻教授 伊藤秋男先生には，本論文を精査していただいた上での適切な助言と有益な議論の場を提供して頂きました．ここに感謝の意を表します．

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻河合研究室の皆さんには，研究室を訪れる度に暖かく迎え入れて頂きました．助教の弓削是貴先生には，共著の論文でご指導を頂き，有益な助言を頂きました．助教の今宿晋先生と昨年博士後期過程を修了され現在株式会社リガクX線研究所に勤務する中江保一博士とは，海外の学会で一緒した際に両氏の発表を聞く機会に恵まれ，この研究をまとめる参考とさせて頂きました．研究室で一緒に博士後期課程を始めた澤龍氏は随分早くに素晴らしい研究成果を挙げ始め，大変良い刺激となり，私自身の研究の進捗を早める助けとなりました．ここに，全ての河合研究室の皆さんに感謝申し上げます．

本研究のほとんどの分析はドイツ・ベルリンで行われました．株式会社リガク代表取締役社

長 志村晶氏から、同社がベルリンに設置したX線分析装置をこの研究に使用する許可を頂きました。また、ベルリン時代の同僚であり現在株式会社リガクX線解析事業部に所属する閑歳浩平氏には、蛍光X線分析の測定について様々な助言を頂きました。更に東京工場と大阪工場の多くの同僚からも、有用な助言を頂きました。ここに感謝申し上げます。この研究の成果がX線による定量分析法の更なる普及に貢献し、社業の発展に貢献することを願っております。

第8章で述べる波長分散型蛍光X線分析装置で測定されたスペクトルの横軸を 2θ からEnergyに座標変換する際の角度分解能効果の研究に対しては、European Conference on X-ray Spectrometry (EXRS2012)の学会々場で大変に有益な助言や議論を、合志陽一先生、Jean-Claude Dousse, Joanna Hoszowska, Brian J. Cross, Marie-Christine Lépyの各氏から頂きました。ここに感謝申し上げます。

最後に私事ながら、本来家族と共に過ごすべき週末の殆どの時間を社会人博士後期課程在学の間この研究の為に使うことを許してくれた妻、二三代と、娘、唯に心から感謝します。また、考察に行き詰まったときに、愛犬の和音と共に近くの森を散策することで考察が進展することが多くありました。ベルリンの緑豊かな森と愛犬の存在がこの研究に貢献したことも書き記しておきます。

2012年11月

京都大学 工学研究科
岩田 明彦

目次

第1章	背景と目的.....	1
1.1	X線を用いた定量分析の現状	
1.2	研究の目的	
第2章	XRF FP法とXRDを用いたアスピリンの比較分析.....	5
2.1	緒言	
2.2	実験	
2.2.1	X線回折分析	
2.2.2	蛍光X線分析	
2.3	実験結果	
2.4	考察	
2.5	結言	
第3章	FP法分析結果を利用した有機物の回折—吸収定量.....	31
3.1	緒言	
3.2	実験	
3.2.1	蛍光X線分析	
3.2.2	X線回折分析	
3.3	結果と考察	
3.4	結言	
第4章	FP法分析によるユーロ硬貨の製造国判別.....	45
4.1	緒言	
4.2	実験	
4.3	結果と考察	
4.4	結言	
第5章	入射X線の変化によるL線強度比の変化.....	63
5.1	緒言	
5.2	Lスペクトルの変化要因	
5.3	実験	
5.4	結果と考察	
5.5	結言	

第6章	積分入射X線強度を用いたL線強度比の変化の考察.....	83
6.1	緒言	
6.2	実験	
6.3	分結果と考察	
6.4	結言	
第7章	自己励起と自己吸収によるL線強度比の変化.....	99
7.1	緒言	
7.2	実験	
7.3	結果と考察	
7.4	結言	
第8章	物理量の変換によるL線強度比の変化.....	111
8.1	緒言	
8.2	理論	
8.3	実験と考察	
8.4	結言	
第9章	鉛とヒ素の共存によって起こる自己励起や自己吸収の影響.....	119
9.1	緒言	
9.2	実験	
9.3	結果と考察	
9.4	結言	
第10章	総括.....	127
第11章	発表リスト.....	129

第 1 章 背景と目的

1-1 X 線を用いた定量分析の現状

X 線を用いた定量分析法は、非破壊分析でかつ試料前処理も比較的容易であることから、広く普及している。しかしながら、粉末 X 線回折法による化合物の定量分析は、蛍光 X 線分析法による元素の定量分析に比べてそれほど普及していない。一般的に後者のほうが、高い検出感度や測定精度を持つことや、元素の定量だけでも十分な場合が多いからである。しかしながら、X 線回折法は蛍光 X 線法とは異なり、元素情報ではなく化合物（結晶相）としての定量分析結果が得られる数少ない手法である。特に組成が同じで異なった結晶構造を有する、いわゆる多形(polymorphism)の化合物の定量には X 線回折法が大変有利である。

粉末 X 線回折法では、近年検量線を作成することなく定量分析が行える Rietveld 法を用いた定量分析や[1.1]Matrix flushing 法[1.2]がよく利用されるようになってきているが、やはり定量分析の結果の精度をあげるためには、測定されるデータの質、粉末 X 線回折法での定量分析では定量する成分からの回折 X 線強度をいかに正しく測定するかにかかっている。しかし、粉末 X 線回折法による定量分析の場合、試料の結晶化度の違いや試料の結晶性の配向の影響が定量分析に重要な回折線の強度に影響する。従来広く用いられてきた集中法(Bragg-Brentano 法)では、試料の加圧成型が一般的に必要とされ、その加圧成型によって配向が引き起こされる。試料の結晶化度の影響は測定の手法では除去できないが、配向の影響は測定の手法や試料の前処理の手法などで影響を少なくしたり除去したりすることができる。この配向の影響を低減するために、試料を面内で回転させたり、加圧成型をせずにガラス毛细管 (Capillary) に試料を装填して軸回転運動を用いながら測定したりするなどの、配向を低減する様々な手法が開発されてきているが、専用の測定アタッチメントや特殊な光学系を必要とし、測定はそれほど容易ではない。それらを使わずに、正確な定量分析ができるようになれば、粉末 X 線回折法による定量分析はより普及すると思われる。

更に有機物の分野では、配向の影響が現れやすく、粉末 X 線回折法による定量分析の利用例が無機物に比べ少ない。しかし、有機物にも多形(polymorphism)は多く現れる。こうした従来あまり X 線を用いた定量分析法が用いられてこなかった分野であっても、実際にはその必要性は潜在的に高く、粉末 X 線回折法による化合物の定量分析法の改善と普及が望まれている。

蛍光 X 線分析による定量分析については、様々な産業分野や学問領域で幅広く活用され、特に標準試料を必要としない定量分析法は、日本における白岩等の先駆的な研究[1.3]により、ファンダメンタル・パラメータ法(以下、FP 法)として知られ、蛍光 X 線分析法を元素の定量分析法として容易に利用できるようにした。FP 法の定量分析には、様々なファンダメンタル・パラメータ、例えば、質量吸収係数、遷移確率、蛍光収率などを必要とする。しかし、現在使用されているそれらの多くは

30 年以上前に測定され、精度の悪い部分もあるので、近年比較的容易に利用可能となっているシンクロトロン放射光や、実験室での高分解能二結晶蛍光 X 線分析装置などを用いて、それらのファンダメンタル・パラメータを見直して、FP 法の定量分析の精度を上げようとする動きがある[1.4]。欧州、米国、日本から、大学や国立の研究機関、X 線分析装置の製造販売に関わる企業などが参加して、それらのファンダメンタル・パラメータを精密に測定しはじめた。数年後にはこのプロジェクトの成果が共有できるようになり、FP 法の定量分析結果の更なる精度向上に寄与すると期待されている。

1-2 研究の目的

本研究は、X 線を用いた定量分析法のファンダメンタル・パラメータの研究に機軸をおいている。「まえがき」で述べた如く、X 線定量分析のファンダメンタル・パラメータとは、プランク定数や光速などの物理学の普遍定数に加えて、蛍光 X 線分析法では定量する元素からの蛍光 X 線強度、粉末 X 線回折法では定量する成分からの回折 X 線強度に影響を与えるパラメータのことであり、言い換えれば、それらのパラメータを用いれば蛍光 X 線強度や回折 X 線強度の理論強度の計算を可能とし、逆算することによって定量値を求め得るパラメータである。本研究では、それらを X 線定量分析のファンダメンタル・パラメータとして定義している。

第 2-4 章では、一部に精度の悪いファンダメンタル・パラメータを用いている、現在の FP 法の定量分析から得られた結果がどの程度有用であるかを確かめるために、蛍光 X 線分析法では、従来、不得手であるとか、難しいと考えられてきた分析対象を選び、その有用性について述べている。

第 2 章では、軽元素からなる試料で、その軽元素の蛍光収率の小ささから蛍光 X 線分析法では、不得手と思われてきた有機物を対象とし、類似の組成をもつと考えられた製造国や製造工場の異なったアセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱薬（アスピリン）の比較分析を行っている。近年利用が容易となった人工多層膜分光結晶を用い軽元素の分析を可能とした波長分散型蛍光 X 線分析装置の FP 法での分析結果と、同じく人工多層膜分光結晶を用いた「平行ビーム法」[1.5]による粉末 X 線回折法の分析結果を用いて結晶性の配向の影響を低減させ、鎮痛解熱薬（アスピリン）の製造工場の違いのみならず、製造ロットの違いも、その分析結果から識別可能であるかを試みている。

第 3 章では、この「平行ビーム法」を用いて配向の影響を低減させる手法を発展させ、粉末 X 線回折法の定量分析法の一つである回折-吸収定量法に必要な試料の質量吸収係数を FP 法による蛍光 X 線分析の結果から導き、「試料量一定」という条件の下で、定量分析を行う新たな手法「WD-XRF を用いた FP 法による元素分析結果を利用した XRD 回折-吸収定量法」を試みている。従来の加圧成型が必要な「集本法」では不可能であった「試料量一定」という条件を「平行ビーム法」では実現が可能である。近年、人工多層膜分光結晶を用いた「平行ビーム法」は広く普及を始めており、専用の測定アタッチメントや特殊な光学系をせずとも、比較的簡便に配向の影響を除去して定量

を行えることを示し、粉末 X 線回折における定量分析が、有機物に対しても簡便かつ有用な手法であることを示すことを目的としている。

第 4 章では、同様に比較的難しいと考えられて試みられてこなかった、製造国が異なった同種の合金の製造国判別を試みている。異種合金の判別はハンドヘルド型などの小型の蛍光 X 線分析装置でも広く行われているが、同種の合金の異同判定は従来行われてこなかった。欧州で使用されている通貨であるユーロ硬貨は異なった国で製造されているが統一された規格に従っている。FP 法による元素分析の結果から製造国判別を試み、現在の一部にあまり精度の良くない物理定数を用いた FP 法の分析結果でも、異なった製造国の同種の合金の製造国判別が可能であるか試みている。

第 5 章から第 7 章では、ファンダメンタル・パラメータを見直して、蛍光 X 線法による FP 法の定量分析結果の精度を上げようとする世界的な動きの中で、重要であるが見過ごされていると考えられるファンダメンタル・パラメータの一つである $L\alpha$ と $L\beta$ の強度比の変化の観察とその要因を明らかにすることを目的とした。 $L\alpha$ と $L\beta$ の強度比は蛍光 X 線分析法において、正しく特性線を帰属したり、重なり合う特性線を正しく分離し、正確な定量値を得るために必要な値である。他の物理定数についての国際的なプロジェクトは放射光を用いたり、実験室での特殊な高分解能分光器を用いたりして、既に始まっているが、そのプロジェクトでは $L\alpha$ と $L\beta$ の強度比についての研究は行われていない。しかし、その重要性は他の物理定数と変わらない。遷移金属を中心として $L\alpha$ と $L\beta$ の強度比が様々な要因で変化する事が幾つかの先行研究で明らかにされている[1.6-7]。更に、鉛やビスマスなどの重元素の $L\alpha$ と $L\beta$ の強度比についての研究も報告されている[1.8-12]。本研究では、環境問題の観点から重要度が高い鉛を対象として、先行研究で取り扱われていなかった点を中心に、先行研究の成果も踏まえ、鉛の $L\alpha$ と $L\beta$ の強度比の変化を観察することに主眼をおいた。鉛はその加工性の良さや密度の高さなどの性質から様々な分野で幅広く利用されている元素である。しかしながら誤って一度に大量に摂取すれば死に至り、又、長期に排泄量を上回る量を摂取すると体内に蓄積され毒性を持つことからその危険性が指摘されている。更に、蛍光 X 線分析に用いられる鉛の $L\alpha$ 線は、有害元素の一つであるヒ素の $K\alpha$ 線と重なりを持つ。重なったスペクトルの分離には、鉛の $L\beta/L\alpha$ の強度比が一定であると考えて、鉛の $L\alpha$ 線とヒ素の $K\alpha$ 線が重なったピークを分離することが行われてきた。しかし、この比は理論値とも異なり、その比も一定でないことがわかってきている。蛍光 X 線分析を行うにあたり、鉛の $L\beta/L\alpha$ 比は特に重要であり、その強度比の変化を異なった測定条件や、試料の化学的結合状態、試料の濃度、共存元素の違い、更に表面状態などを変化させて、その比の変化の様子を観察し、その変化の要因を明らかにすること、更に、こうして測定された鉛の $L\beta/L\alpha$ の強度比の変化のデータがデータベースとしても活用できるよう、極力広範囲にわたり測定を行うことを目的とした。その変化のメカニズムの正しい理解が、質量吸収係数、遷移確率、蛍光収率などのファンダメンタル・パラメータと共に、今後蛍光 X 線分析法の FP 法の定量分析法の分析結果の精度向上に役立てることを目

的に、本研究は行われている。

第 8 章では、本研究の過程において、近年のエネルギー分散型装置の急速な普及によりスペクトルの比較などの為に頻繁に行われるようになった、波長分散型装置で測定されたデータの 2θ からエネルギーへの座標変換の際に、角度分解能の効果が従来は無視されていたことを明らかにし、新しい項による強度補正を試みている。

第 9 章では、鉛の分析上重要なヒ素との共存の問題から、鉛の濃度や共存元素を変化させ As K 線の強度の変化を観察し、自己吸収や自己励起の影響による As K 線の強度変化の観察を目的とした。

参考文献

- [1.1] D.L. Bish, S.A. Howard, *J. Appl. Crystallography*, **1988** 21 86.
- [1.2] F. H. Chung, *Jour. of Applied Crystallography*, **1974** 7 519.
- [1.3] T. Shiraiwa and N. Fujino: *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **1966** 5 886
- [1.4] European X-ray Spectrometry Association International initiative on x-ray fundamental parameters, http://www.exsa.hu/news/?page_id=13
- [1.5] K. Shimizu and K. Omote: *The Rigaku Journal*, Summer **2008** Vol. 24 No.1.
- [1.6] J. Kawai: *The RIGAKU Journal* **2001** 18 (1), 31-37,
<http://www.rigaku.com/downloads/journal/Vol18.1.2001/kawai.pdf>.
- [1.7] J. Kawai: *Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan*, **2001** 32, 1.
- [1.8] J.Kawai, K.Nakajima, Y.Gohshi:, *Spectrochim. Acta*, **1993** 48B, 1281
- [1.9] N. Sasaki, K. Okada, J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **2010** 39, 328.
- [1.10] R. Shioi, N. Sasaki, G. Kinugawa, J. Kawai: *Adv. X-Ray Anal.* **2007** 38, 205
- [1.11] R. Shioi, T. Yamamoto, J. Kawai: *Adv. X-Ray Anal.* **2009** 40, 12
- [1.12] N. Sasaki, R.Shioi, K. Okada, T. Yamamoto, J. Kawai: *69th Bunseki-Kagaku Touron-kai*, 16 May. **2008**, Nagoya Japan.

第2章 XRF FP法とXRDを用いたアスピリンの比較分析

2-1 緒言

薬品などの多くの有機物は、X線回折法では試料の詰め方で結晶粉体の配向性に影響を与えやすく、正しく正確な分析結果を得るためには、配向の影響を取り除くための専用の手法や装置を必要としている。又一般に蛍光X線法は、それらの有機物が軽元素を中心とした組成であることから不得手な分析対象と誤解されている。一方で、人工多層膜ミラーの製造技術の進歩はX線を用いるX線回折や蛍光X線分析法に新しい可能性をもたらしている。X線回折では平行ビーム法(Parallel Beam Method)が、人工多層膜ミラーからの高い分解能と十分な輝度の平行X線を用いることにより、広く利用されるようになった。蛍光X線分析ではホウ素、炭素、酸素などの軽元素の微量分析用に設計された人工多層膜ミラーの利用が可能になり、標準試料を用いずにファンダメンタル・パラメータ法を使用して軽元素から重元素までの定量分析が可能となっている。こうした近年のX線回折や蛍光X線分析法の進歩が有機物や薬品の分析にどの様に有効であるかの評価を、アセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱薬の比較分析という視点で行ったので報告する。

鎮痛解熱薬として広く普及するアスピリンはアセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱薬の代名詞ともいえる薬品であり、世界中で広く使用されている。多くの国々で処方箋無しで簡単に手に入る。ドイツ・バイエル社の商標であったが、現在では日本薬局方でも「アスピリン」として登録されている[2.1]。アスピリンはバイエル社だけでも、錠剤として服用するもの、水に溶かして服用するもの、水なしで口の中で噛み砕き唾液で溶かして服用するもの（日本薬局方では咀嚼錠またはチュアブル錠と定義される）など、幾つかの種類がある。バイエル社以外にもアセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱薬を「アスピリン」もしくは別の製品名で製造している製薬会社は多く存在する。世界中で簡単に手に入る薬であるが、その製造会社も一社にとどまらず、また製造場所も世界中に広がっていると思われる。同じアセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱薬であっても、製造会社、製造場所、服用方法の違いが、その成分の違いに何らかの影響を及ぼしているのか興味深い。また、薬品の製造現場では、品質管理などに様々な分析法が利用されているが、それらの分析では比較分析を行う事が少なくない。近年のX線回折や蛍光X線分析の進歩がこうした薬品の比較分析にどの様に役立つかを検証する為に、異なった国で購入された、異なったタイプのアセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱薬のX線回折及び蛍光X線分析を行ったので報告する。

2-2 実験

測定を行った試料は、日本、ドイツ、ポーランド、スロベニア、ルーマニア、ロシア、ウク

ライナ, フランス, イギリスの9カ国の薬局で購入された, 合計15種類のアセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱薬(以下, 本論文では鎮痛解熱薬と称する.)である(Table 2.1). 試料は, 2010年6月から2011年3月の10カ月の間に購入され測定された. 購入された国が異なっても, 製造国や製造工場が同じ場合もあり, 更に同じ製造工場でも, 製造ロットが異なるなどの違いがある. 又, 集められた15種類の試料では, 1つの錠剤に含まれるアセチルサリチル酸の含有量が300 mgから500 mgと一定ではない. また, 同じ製造会社であっても服用方法の違いにより, 錠剤中の添加物や賦形剤の種類や量も変わり, 錠剤の重量も異なる. よってアセチルサリチル酸の含有比も異なってくる.

Table 2.1 Parameters of analgesic antipyretic drugs

Manufac- turer	Purchased country	Production country	Factory	Lot. No.	Tablet type	Size (mm) ^{*1}	Weight (mg)	Color
A	JAPAN	JAPAN	-	-	Standard	12.2φ, 5.0t	597	White
A	GERMANY	GERMANY	G	-	Standard	12.2φ, 5.0t	594	White
A	POLAND	GERMANY	H	J	Standard	12.2φ, 5.0t	597	White
A	SLOVENIA	GERMANY	H	K	Standard	12.2φ, 5.0t	596	White
A	ROMANIA	GERMANY	H	L	Effervescent	25.8φ, 4.0t	3184	White
A	RUSSIA	GERMANY	H	M	Effervescent	25.8φ, 4.0t	3165	White
A	UKRAINE	GERMANY	H	N	Effervescent	25.8φ, 4.0t	3175	White
A	FRANCE	GERMANY	H	O	Chewable	18.3φ, 5.2t	1521	Pink
A	SLOVENIA	GERMANY	H	P	Chewable	18.3φ, 5.2t	1495	Pink
B	FRANCE	FRANCE	I	Q	Effervescent	23.0φ, 4.4t	2677	White
B	RUSSIA	FRANCE	I	R	Effervescent	23.0φ, 4.4t	2691	White
B	UKRAINE	FRANCE	I	S	Effervescent	23.0φ, 5.6t	3469	White
C	UK(GB)	UK(GB)	-	-	Standard	12.8φ, 4.0t	597	White
D	ROMANIA	ROMANIA	-	-	Standard	13.2φ, 5.0t	843	White
E	JAPAN	JAPAN	-	-	Standard	10.2φ, 5.4t	488	White

*1 φ; diameter, t; maximum thickness

2-2-1 X線回折分析

X線平行ビームを用いたX線回折法(平行ビーム法, Parallel beam method)が近年広く利用されるようになった。人工多層膜ミラーを用い、高い分解能と十分な強度の平行ビームが得られたことで、普及が広がった。粉末回折測定では、従来広く用いられてきた集中法は高い回折X線強度と角度分解能の点で優れているものの、十分な試料量と平坦な試料表面を必要とする。また、試料表面と平行な結晶格子面からの回折線だけを検出することから、試料に結晶粉体粒子の配向などがある場合、回折X線強度比がデータベースに登録されているデータと食い違いを生じる。回折線の強度を重要視する定量分析などには不向きな測定法となる。一方、平行ビーム法は、高いX線強度は期待できないものの、平坦な試料表面が無くとも比較的良質な回折データを与えることが知られ、微小領域の分析や、微量な試料、凸凹した試料にも利用が可能である[2.2]。凸凹した試料にも利用可能であるという事は、配向などのある試料では、配向の原因となる「加圧成型」をやめて、試料を試料板に載せて凸凹の状態そのまま分析をすれば、配向の影響をある程度除いたX線回折プロファイルの測定が可能となる[2.3]。近年のX線回折計の主流となった試料水平型(θ - θ 型)のX線回折計では、試料板が常に水平で測定中に動くことが無く、測定中の試料落下のトラブルが起こらない為、こうした加圧成型されていない試料の測定を可能とする。薬品などの多くの有機物は加圧成型による配向を持つことが多く、この手法は薬品のX線回折分析に有用な手段と考えられるので、今回鎮痛解熱薬のX線回折の分析にこの手法を用いた。

実験は株式会社リガク製X線回折装置UltimaIVを用いて行った。UltimaIVは試料水平型(θ - θ 型)のX線回折計で、X線源の最大出力は3kW、最大管電圧および最大管電流は60kV 60mAである。クロスビームオプティクス(Cross Beam Optics)と名付けられた人工多層膜ミラーを用いた光学系が採用され、平行ビーム法と集中法が容易に切り替えられる[2.4]。銅(Cu)X線管球(焦点サイズ; $1 \times 10 \text{ mm}^2$)、電動でスリット幅の調整が可能な発散(DS)、散乱(SS)、受光(RS)の3種のスリット、入射側と受光側の双方にソーラスリットがあり数種の発散角のソーラスリットが用意されている。受光側にグラフィット結晶を用いたモノクロメータを有し、検出器にはシンチレーションカウンタ(SC)を使用している。

平行ビーム法と集中法の比較を行う為に、両手法を使用したので、Table 2.2に両手法の分析に用いた測定条件を示す。比較の段階では 2θ の走査速度を $5.0^\circ/\text{min}$ としたが、本実験では、よりノイズレベルの低いデータを得るために走査速度に $1.0^\circ/\text{min}$ を用いた。

最初に、平行ビーム法の比較分析への有用性を確認する為に、次の測定を行った。(1)ドイツで入手されたA社製の、小型の錠剤で錠剤のまま服用する標準型錠剤をメノウ乳鉢で粉碎し、装置に標準装備されている0.5mm深さの溝を持ったガラス試料板に平坦な面を形成すべく加圧成型し、集中法と平行ビーム法で測定を行った。(2)同じドイツで入手されたA社製の標準型錠剤を粉碎せず、装置に標準装備されているアルミニウム試料版に、錠剤がタブレットのまま装填できる加工を行い

(Photo. 2.1) , 集中法と平行ビーム法で測定を行った。以上の測定データを Fig. 2.1 に示す。

Table 2.2 Measurement conditions of XRD analysis

	Bragg-Brentano (BB)	Parallel beam (PB)
Scanning axis	θ -2 θ (θ_s - θ_d) ^{*1}	θ -2 θ (θ_s - θ_d)
Scanning mode	Continuous	Continuous
Scanning range (2 θ)	5 - 45 °	5 - 45 °
Sampling width	0.02 °	0.02 °
Scanning speed	5.0 %/min	5.0 or 1.0 %/min
X-ray Power	1.6 kW, 40kV-40mA	1.6 kW, 40kV-40mA
Multilayer mirror	Not used	Used
Incident Soller slit	5.0 deg	5.0 deg
Divergence slit	2/3 deg	1 mm
Vertical limitation slit	10 mm	10 mm
Parallel slit analyzer	Not used	0.114 deg
Scattering slit	2/3 deg	Open
Receiving Soller slit	5.0 deg	5.0 deg
Receiving slit	0.45 mm	Open
Slit for monochromator	0.8 mm	Not used
Monochromator	Bent Graphite	Flat Graphite

*1 θ_s : θ -source, θ_d : θ -detector



Photo. 2.1 A tablet analgesic antipyretic drug on an Al sample holder.

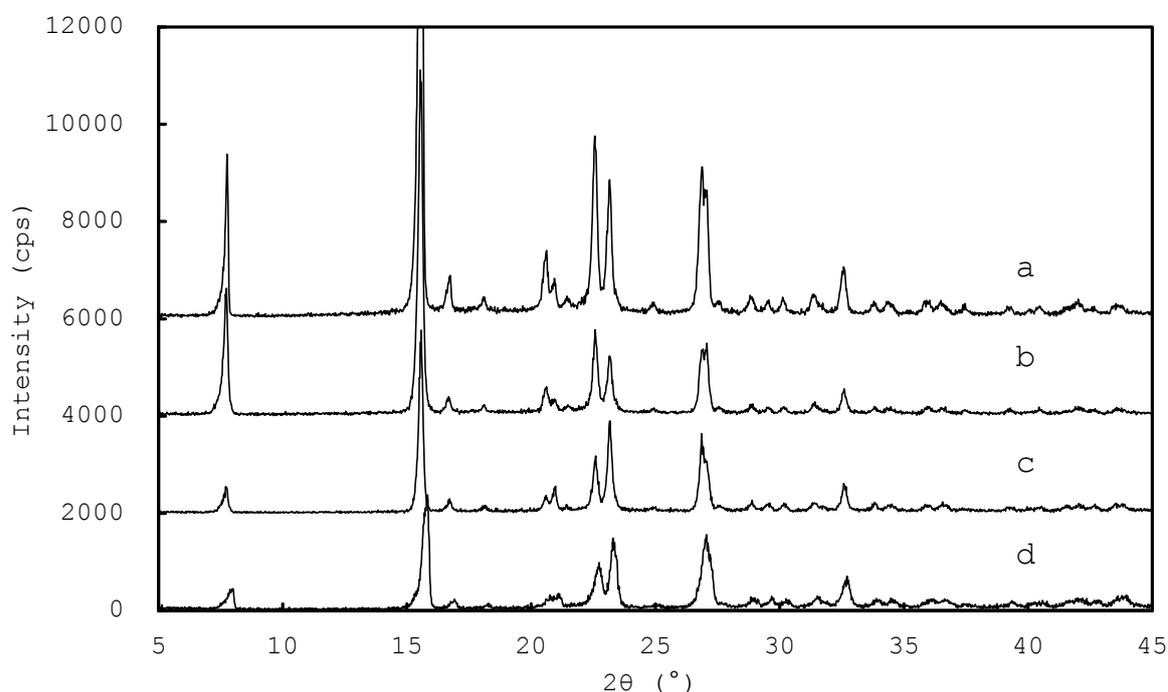


Fig. 2.1 XRD patterns of powder and tablet analgesic antipyretic drug with Bragg-Brentano (BB) and Parallel Beam (PB) methods; a) powder sample with BB, b) powder sample with PB, c) tablet sample with PB, d) tablet sample with BB (shifted)

粉碎後ガラス試料板に装填し測定したデータでは、平坦な試料面が得られているので、集中法が X 線強度と分解能に優れたデータをもたらした。最も強い回折強度を示す(002)面の回折ピークの角度、強度、半価幅の情報を Table 2.3 に示す。

Table 2.3 Parameters of (002) diffraction peak in different measurement methods and sample preparations

	Peak position (2θ)	Peak top intensity	FWHM (Δ2θ)
Powder sample with BB ^{*1}	15.594 °	9374 cps	0.206 °
Powder sample with PB ^{*2}	15.560 °	4402 cps	0.210 °
Tablet sample with PB	15.577 °	2235 cps	0.222 °
Tablet sample with BB	15.824 °	1536 cps	0.303 °

*1; Bragg-Brentano method, *2; Parallel beam method

タブレット試料では、集中法は X 線強度も分解能も極端に低下及び悪化する。平行ビーム法で、ガラ

ス試料板に装填し測定した場合では、強度が集中法に比較し約半分に低下するが、分解能の悪化はそれほど大きくない。また、タブレット試料のデータも分解能の悪化は集中法ほど大きくなく、逆にX線強度は集中法に比べ強くなっている。有機結晶の一部は粉碎によって非晶化することもあり[2,3]、そうした粉碎による試料の変化を避けたい場合には、タブレットのまま、平行ビーム法を使用することも有用であると考えられる。2 θ の低角度側に現れている回折線には、低角度側に裾をひくアンブレラ効果がみられる。ソーラスリットの発散角を狭めることで、この効果を抑えることが可能であるが、更なるX線強度の低下を招きより長い分析時間を必要とする。今回は比較分析が目的であり、多くの試料を短時間で測定できることを優先し、装置に標準装備される最も発散角の広いソーラスリットを用いた。(002)面のICDDのデータベースによるピーク位置は15.63°(2 θ)であり、集中法を用いたタブレット試料のデータでは、試料板表面よりもタブレットが若干突き出ている為に、試料の偏心誤差の影響でピークが広角側にシフトしていることが観察されている。平行ビーム法を用いたタブレット試料のデータは、偏心誤差の影響を受けていない。



Photo. 2.2 Powdered analgesic antipyretic drug placed loosely on a glass sample holder.

次に、試料を試料板に載せて、成型をせずに凸凹の状態そのまま (Photo. 2.2) で平行ビーム法を用いて分析をしたデータと、ガラス試料板に平坦な面を形成すべく加圧成型し集中法を用いたデータの比較を Fig. 2.2 に示す。

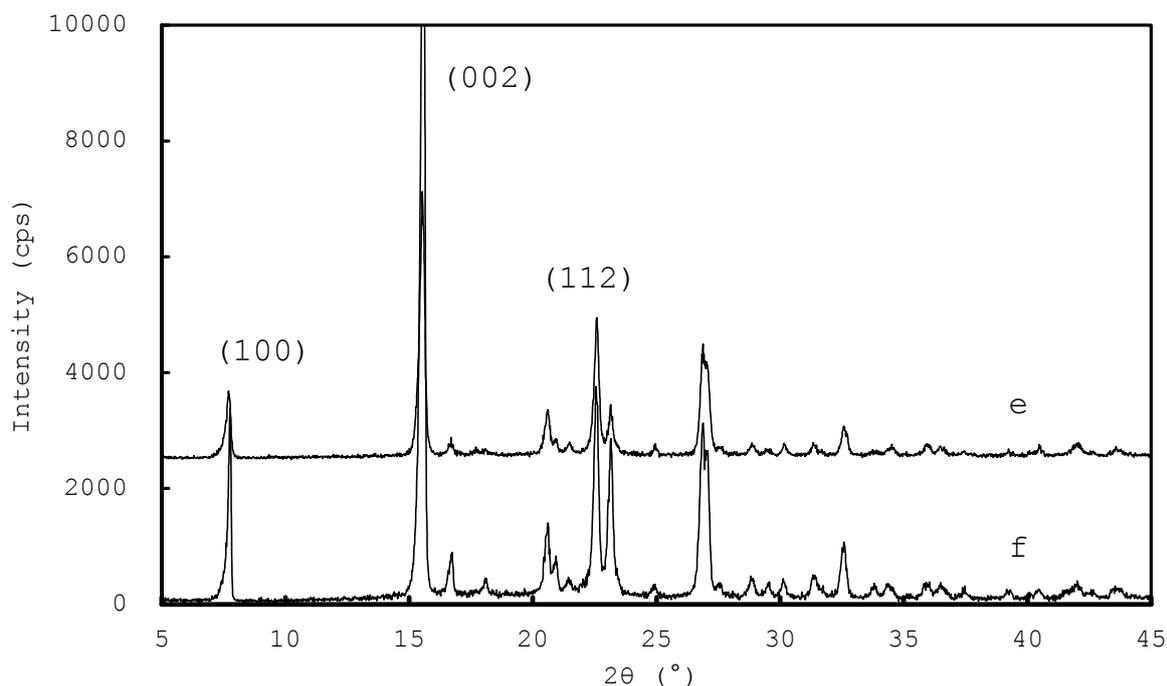


Fig. 2.2 XRD patterns of powder of analgesic antipyretic drug with; e) smooth sample surface with BB method and f) rough sample surface with PB method (shifted)

試料は同じ，ドイツで入手された A 社製標準型錠剤である．ICDD のデータベースでは，(002)面からの回折線と(112)面からの回折線の強度比は 100 : 74 とされているが，粉碎後ガラス試料板に装填し測定したデータでは，その比率は 100 : 28 となる．これは(002)面が試料の装填方法により配向し強度が強められていることによる．一方，試料を試料板に載せて，成型をせずに凸凹の状態そのまま平行ビーム法を用いて測定したデータでは，その比率は 100 : 56 となる．ICDD のデータベースにより近い値が得られる．完全に配向の影響を除くために用意された，キャピラリー試料ホルダなどを用い試料の回転運動など併用した特殊な光学系ではないので，データベースの値と同じとはならないものの，試料を加圧成型無しで試料板に盛り付けて平行ビーム法で測定することは薬品などの有機物の比較分析においては極めて有効な手段であると考えられる．

更に，再現性について検討を行った．ドイツで入手された A 社製の標準型錠剤を粉碎の後に 5 回ガラス試料版に加圧成型をして装填し集中法で測定を行った．次に加圧成型することなく，5 回異なった試料の盛り方を行い平行ビーム法で測定を行った．Fig. 2.3 に加圧成型されていない 5 つの異なった試料の盛り方による平行ビーム法で測定を行ったデータを示す．配向の影響を受けている(002)面の回折線の強度と，(002)面からの回折線と(112)面からの回折線の強度比， $(112)/(002)$ ，の変動を Table 2.4 に示す．(002)面からの回折線の強度変動の相対標準偏差の値は，平行ビーム法の方が集

中法に比べ小さく、(112)/(002)の強度比も平均して平行ビーム法の方が集中法に比べ ICDD のデータベースに近いことが分かる。

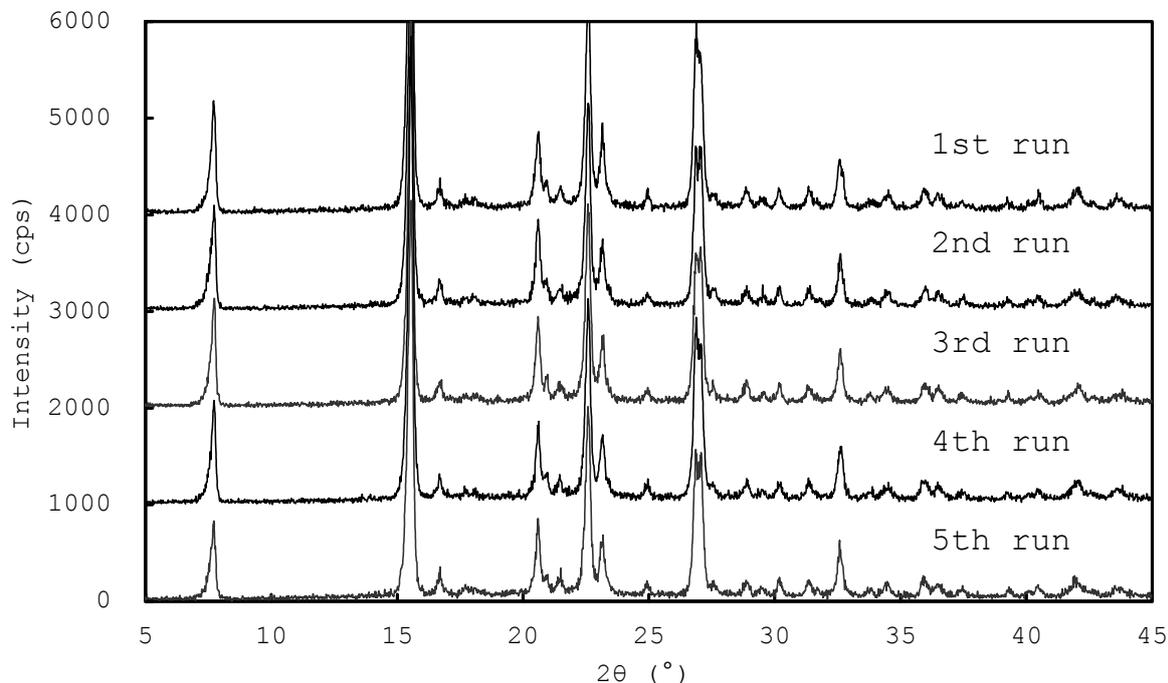


Fig. 2.3 XRD patterns of reproducibility measurement of analgesic antipyretic drug with rough sample surface with PB method (shifted)

Table 2.4 Reproducibility of (002) diffraction peak top intensity (Units; cps) and ratios of (112)/(002) Diffraction peaks

		1st	2nd	3rd	4th	5th	Average	RSD ^{*1}
BB with Smooth surface	Intensity	10936	8833	9462	9930	8607	8554	9.8%
	Ratio	0.25	0.31	0.30	0.30	0.34	0.30	-
PB with Rough surface	Intensity	2812	2576	2503	2912	2636	2688	6.3%
	Ratio	0.56	0.57	0.62	0.54	0.60	0.58	-

*1 RSD; Relative Standard Deviation

以上の結果から、以降のX線回折の実験は、全ての鎮痛解熱薬をメノウ乳鉢で粉碎し、0.5 mm 深さの溝を持ったガラス試料板に載せて、加圧成型をせずに凸凹の状態そのまま平行ビーム法を用いて分析を行った。また、本測定のための目的が比較分析であることから、定量的な比較も行いたいと考え、

測定に使用する試料量をどの試料も同じとなるように、150 mg の試料を秤量して試料板に載せた。秤量は、0.1 mg 以下の誤差範囲内で行ったが、X線回折法の定量分析はアスベストの定量などの特殊な場合を除き、数%オーダーの精度が期待される程度であり、更に配向の影響も完全には除き切れていないことを考慮すると、1mg 程度の秤量誤差は定量的な評価に影響を与えないと考えられる。集中法では、ガラス試料板に加圧成型をし、詰めて平坦な面を作る必要があることから、同じ試料重量に統一することは難しいが、平行ビーム法では容易であることも、この試料量一定の比較分析に向いている利点であると考えた。試料重量を一定にしたことによる分析結果の評価については、以降の実験結果及び考察の項で報告する。

2-2-2 蛍光 X 線分析

実験は株式会社リガク製波長分散型蛍光 X 線分析(WD-XRF)装置 PrimusII を用い行った。PrimusII は縦窓型ロジウム(Rh)X線管球を用い、その最大出力は 4kW、最大管電圧および最大管電流は 60 kV 150 mA である。48 試料自動交換機構、4 種類の 1 次 X 線フィルター、分析領域径を 0.5 mm から 35 mm の間で変化させる 6 種類のダイアフラム、試料面内回転機構(30rpm)、3 種の異なった発散角を持つスリット、10 種類の分光結晶を装着できる結晶交換機構、検出器にはシンチレーションカウンタ(SC)及びプロポーショナルカウンタ(PC)、を備える。

最適な測定条件を探すために、幾つかの予備測定を行ったが、その際に誤って長時間にわたって一次 X 線フィルターを入れずに測定を行ってしまい、試料を蒸発させて分析室内を汚染させ、洗浄の必要を生じた。有機物の測定で超微量成分を分析したい場合などに、長い分析時間を用いる際は必ずフィルターを入れる、もしくは不必要な長時間測定は避けるなどの注意が必要である。

幾つかの予備測定の結果、異なった入手国及び異なったタイプの鎮痛解熱薬の元素組成の相対比較を目的とした測定には PrimusII に用意されている「EZ Scan」と名付けられた簡易測定モードを用いた。分析条件の詳細は、メーカーが予め用意している推奨条件を用いることで、分析者はそれらの入力の必要が無い。単に、分析元素範囲、分析領域径、試料のタイプ(酸化物、金属)、測定時間の長短、測定雰囲気(真空、He 置換)の選択を行うだけで簡単に測定が行える。今回は「Standard」と名付けられている測定モードを選択し、真空中で分析を行った。測定条件を Table 2.5 に示す。定量分析には、標準試料を必要としない「SQX 分析」と名付けられた株式会社リガク製ファンダメンタル・パラメータ法[2.5-6]ソフトウェアを使用した。

Table 1.5 Measurement conditions of XRF analysis (EZ Scan Standard Measurement)

Element	X-ray Power Kv-mA	Power (W)	Slit	Crystal	Detector	2-Theta (deg)		Step (deg)	Scan speed (deg/min)
						Low	High		
Heavy	50-60	3000	F ^{*1}	LiF	SC	5.000	90.000	0.02	30
Ca	40-75	3000	N ^{*2}	LiF	PC	110.000	116.000	0.05	30
K	40-75	3000	N	LiF	PC	133.000	140.000	0.05	30
Cl	30-100	3000	F	Ge	PC	90.000	96.000	0.05	10
S	30-100	3000	N	Ge	PC	107.000	114.000	0.05	20
P	30-100	3000	N	Ge	PC	137.000	144.000	0.05	20
Si	30-100	3000	N	PET	PC	106.000	112.000	0.05	20
Al	30-100	3000	N	PET	PC	140.000	148.000	0.05	20
Mg	30-100	3000	N	RX-25 ^{*4}	PC	35.270	41.270	0.05	15
Na	30-100	3000	N	RX-25	PC	43.498	49.498	0.05	15
F	30-100	3000	N	RX-25	PC	71.734	77.734	0.05	10
O	30-100	3000	N	RX-35 ^{*5}	PC	47.816	55.816	0.05	15
N	30-100	3000	C ^{*3}	RX-40 ^{*6}	PC	38.582	52.582	0.05	20
C	30-100	3000	C	RX-61 ^{*7}	PC	23.876	41.876	0.10	30
B	30-100	3000	C	RX-75 ^{*8}	PC	40.718	60.718	0.10	20

*1 F; Fine, *2 N; Normal, *3 C; Coarse

*4 -*8 Synthetic multilayer mirror

次に、有害元素として振る舞う可能性のある、クロム、銅、亜鉛、ヒ素、カドミウム、スズ、水銀、鉛を、極微量の検出を目的に長めの時間をかけて測定を試みた。測定時間は元素により異なり、銅;100秒、クロム、カドミウム、スズ;200秒、ヒ素、水銀、鉛;250秒、の時間を使って $K\alpha_1$ 線または $L\alpha_1$ 線のスペクトル測定を行った。

試料の前処理方法の検討の為に、フランスで入手された A 社製チュワブル型錠剤と日本で入手された E 社製標準型錠剤を、粉碎をせずにタブレットのまま、10 mm 径のダイアフラムで分析領域を制限して測定を行った。A 社製チュワブル錠剤では、表面（製品名の表記のある面）からの分析値には 7 % を超えるアルミニウムがみられたが、裏面からの分析値は 0.5 % に満たない。この錠剤は、アルミニウムコーティングされた錠剤包装材が使われていたが、錠剤表裏面共にアルミニウムに

接触しており、この結果は包装材料からの表面汚染ではいと判断した。さらにナトリウムやマグネシウムの値も 2 から 4 倍ほどの違いがみられた。E 社製標準型錠剤では、表裏面の比較に加え、粉碎した後にプレスをしたディスクの分析値との比較を行った。粉碎後の分析値に比べ表裏面からの分析値にはアルミニウムやマグネシウムが少ない等の顕著な差が確認できた。一般に標準型錠剤やチュワブル型錠剤などは、層構造を持つことが多く、こうした違いが表れると考えられる。念の為、発泡型錠剤についても、錠剤のままで分析した値と粉碎後プレスをしたディスクの分析値の比較を A 社製発泡型錠剤で行ってみたところ、ナトリウムの分析結果に 5-6%の有意な差が確認できた。

以上の結果から、試料粉碎が比較分析に適した前処理方法と考えられたので、全ての試料をメノウ乳鉢で粉碎し、30 mm 径の塩ビ製のリングを用いて 10 t/cm² の圧力でプレスをして測定ディスクを作成し、分析領域を 20 mm 径のダイヤフラムで制限し分析を行った。

2-3 実験結果

Fig. 2.4 に 9 カ国で入手された 15 種類の鎮痛解熱薬の X 線回折プロファイルを示す。予想されたごとく、服用方法の違いにより成分が異なることが X 線回折法により確認がされた。また、同じメーカーで同じタイプの錠剤であっても、入手した国によって若干の違いが確認されている。以降で、詳細の検討結果について述べる。

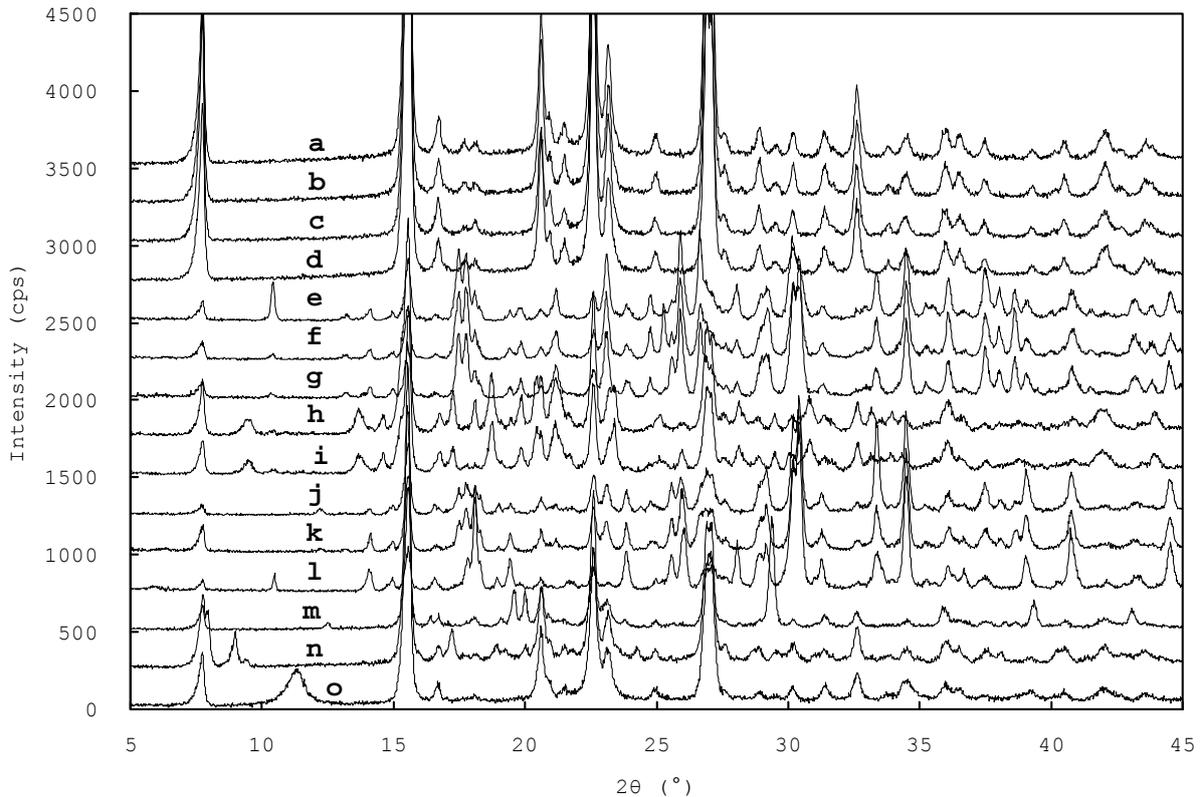


Fig. 2.4 XRD patterns of analgesic antipyretic drug;

a) Standard*1 A Japan, b) Standard A Germany, c) Standard A Poland, d) Standard A Slovenia, e) Effervescent*2 A Romania, f) Effervescent A Russia, g) Effervescent A Ukraine, h) Chewable*3 A France, i) Chewable A Slovenia, j) Effervescent B France, k) Effervescent B Russia, l) Effervescent B Ukraine, m) Standard C UK, n) Standard D Romania, o) Standard E Japan (shifted)

*1: standard tablet,*2: effervescent tablet,*3: chewable tablet, A~E: company name

日本、ドイツ、ポーランド及びスロベニアで入手された、A社製の標準型錠剤のプロファイ
 ル(Fig. 2.5)は、回折線の強度比にわずかな違いがみられるものの、ほぼ同じ形である。定性分析の結
 果、検出されたほとんどの回折線はアセチルサリチル酸の回折線であった。成分表示ではアセチルサ
 リチル酸が500mg含まれるとある。測定された4つの錠剤の平均の重さが596mgであるので、残り
 96mgが、成分表に添加物として表記のあるセルロースとトウモロコシデンプンであるが、アセチル
 サリチル酸の同定に使用されなかった数本の微弱な回折線はそれらの成分からの回折線とは合致し
 ななかった。

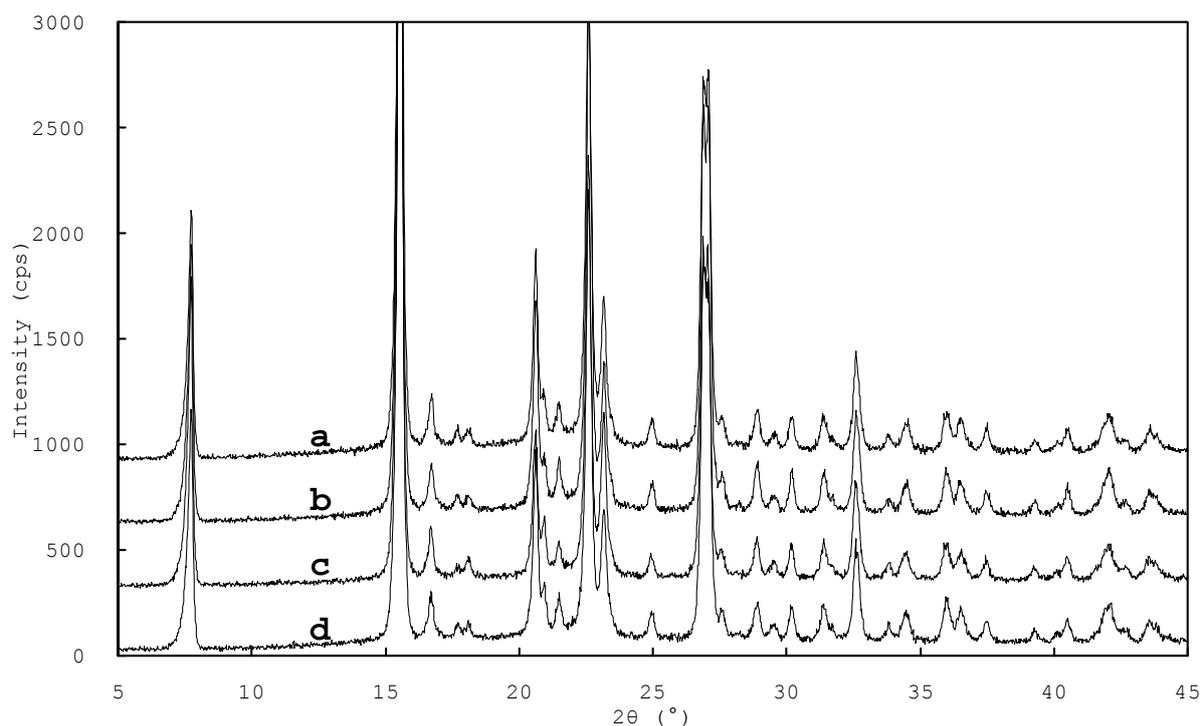


Fig. 2.5 XRD patterns of standard type tablet analgesic antipyretic drug from company A;

a) Japan, b) Germany, c) Poland, d) Slovenia (shifted)

ルーマニア、ロシア、ウクライナで入手された、A社製のビタミンCが添加されていると表記のある発泡型錠剤については、アセチルサリチル酸の回折線以外に、ビタミンC(L-アスコルビン酸)や、発泡し水に溶解しやすくする為に添加されている炭酸水素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸の回折線が検出されている(Fig. 2.6)。アセチルサリチル酸からの回折線は、標準型錠剤の回折線に比べて小さくなっている。発泡成分としての添加物や賦形剤の添加により、測定に用いた150 mgの試料中に含まれるアセチルサリチル酸の量が減っていることと、元々錠剤中に存在するアセチルサリチル酸の総量が成分表で400 mgとあり、標準型錠剤の500 mgと比べ少ないことによる。測定された150 mgの試料の中に存在するアセチルサリチル酸の量を計算すると、標準型錠剤：発泡型錠剤 = 6.6 : 1 となる。実際に測定されたアセチルサリチル酸の回折線、(100)、(002)、(112)面の三強線の積分強度を計算すると、標準型錠剤：発泡型錠剤 = 12.0 : 1 となる。ナトリウムが入った添加剤がアセチルサリチル酸よりも質量吸収係数が大きく、吸収によってアセチルサリチル酸の回折ピークの強度が測定されたアセチルサリチル酸の重量比から予想される値よりも減衰していると考えられる。この3カ国で入手された試料は、製造国、製造工場も同じであるが、製造ロットが異なっている。ルーマニアで入手された試料では、 $2\theta=10^\circ$ 近傍に検出されるL-アスコルビン酸の(200)面からの回折線(Fig. 1.6 *A)が他の2カ国に比べて5倍程の大きな回折強度を示す。 $2\theta=28^\circ$ 近傍に検出されるL-アスコル

ビン酸の最大強度の(002)面(Fig. 2.6 *B) も他の2カ国に比べ大きいですが、5倍ではなく2倍ほどの強度である。その他の回折線は他の成分の回折線と重なり評価が難しく、原因については特定ができなかった。

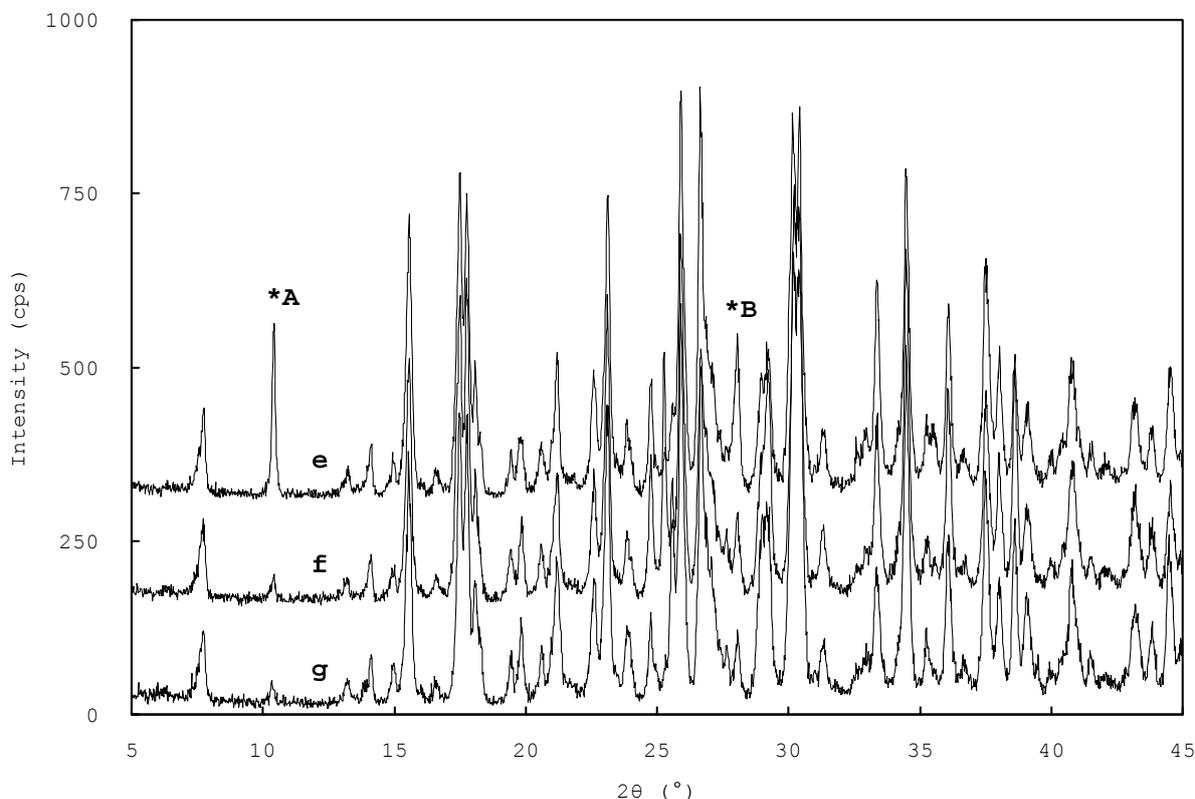


Fig. 2.6 XRD patterns of effervescent type tablet analgesic antipyretic drug from company A;

e) Romania, f) Russia, g) Ukraine (shifted). *A: (200) diffraction peak of Vitamin C (L-ascorbic acid) *B: (002) diffraction peak of Vitamin C (L-ascorbic acid)

次に、フランスとスロベニアで入手されたA社製のチュアブル錠剤の比較を行った(Fig. 2.7)。この2つの試料は、製造国、製造工場も同じであるが、入手国と、更に製品名も異なっていた。どちらもチュアブル錠剤であることを容易に識別できるようにピンクで着色されて、外形が同じで重量もほぼ同じであった。二つの試料の回折プロファイルの間には若干の強度比の違いはあるものの、大きな相違点を見いだせなかった。添加物としては、発泡成分は入っておらず、替わって、マニトールの回折線が検出された。負の溶解熱を持つことから、舐めた時に冷やりとする爽快感を与える効果と、甘味料としての役割を持っていると考えられる[2.7]。同定に用いられなかった数本の回折線があるが、蛍光X線分析の結果で示されている、高いマグネシウム、アルミニウム、カルシウムに起因する成分をX線回折では特定出来なかった。

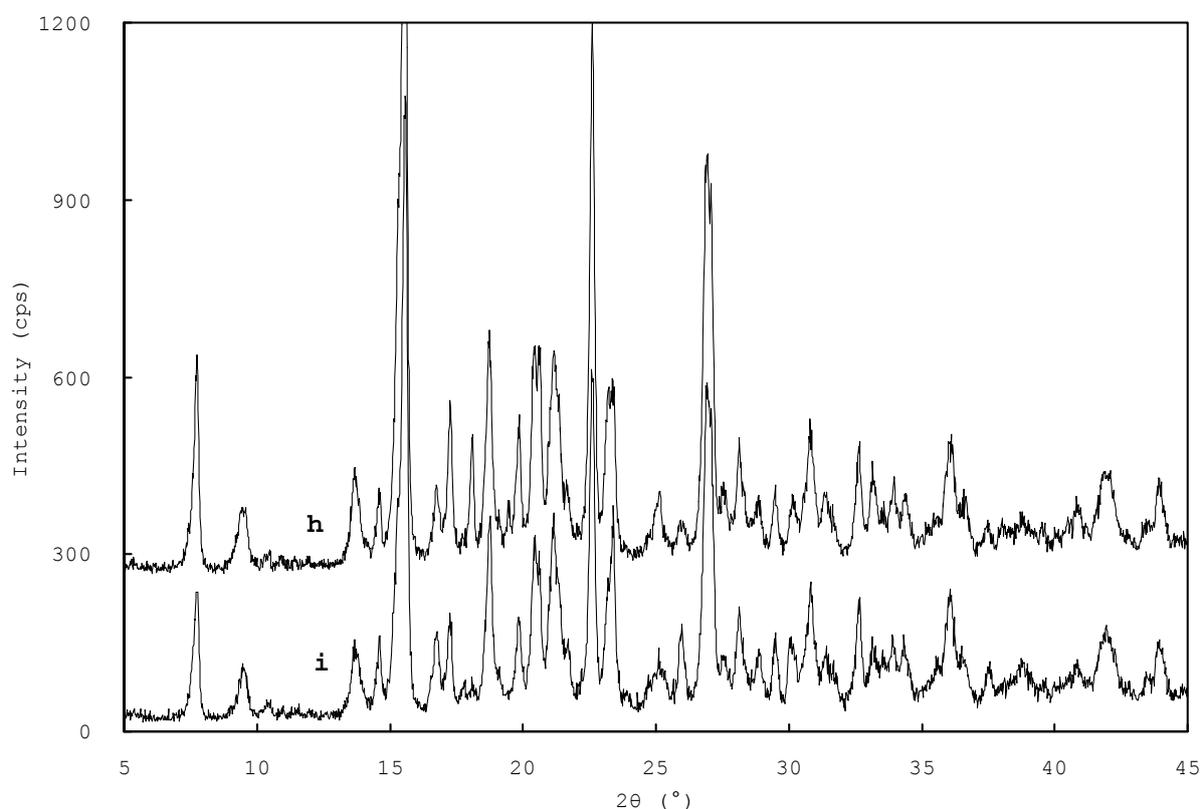


Fig. 2.7 XRD patterns of chewable type tablet analgesic antipyretic drug from company A;
h) France, i) Slovenia (shifted)

フランス、ロシア、ウクライナで入手された B 社製の発泡型錠剤の比較を行った (Fig. 2.8)。入手国は異なるが、同一国、同一工場で製造された、製造ロットの異なる試料である。ウクライナの試料では L-アスコルビン酸の回折線 (Fig. 2.8 *A) が検出された。フランスとロシアの試料では $2\theta=12^\circ$ 近傍に回折線が検出され (Fig. 2.8 *B)、定性分析の結果からアスコルビン酸の異性体であるイソアスコルビン酸が得られたが、この $2\theta=12^\circ$ 近傍の回折線以外のほとんどの回折線が他の成分の回折線と重なり、断定できる情報は得られなかった。3 つの試料でアセチルサリチル酸の回折線に強度の違いが見られた。成分表にはアセチルサリチル酸の含有量がそれぞれ、フランス 500 mg、ロシア 500 mg、ウクライナ 330 mg と表記されている。Table 2.1 の如く錠剤の大きさも異なり、ウクライナのは厚く、添加物が多いことが想像できた。先に行ったように、測定された試料量 150 mg 中のアセチルサリチル酸の量を計算し、回折線の強度比を予想すると、フランス : ロシア : ウクライナ = 2 : 2 : 1 となる。実際の三強線の積分強度から計算した値は 1.9 : 2.5 : 1 であった。何れの錠剤にもナトリウムを含んだ添加剤を含み、吸収の影響が大きく変わらないことから、予想値と実測値が近づいたと思われる。

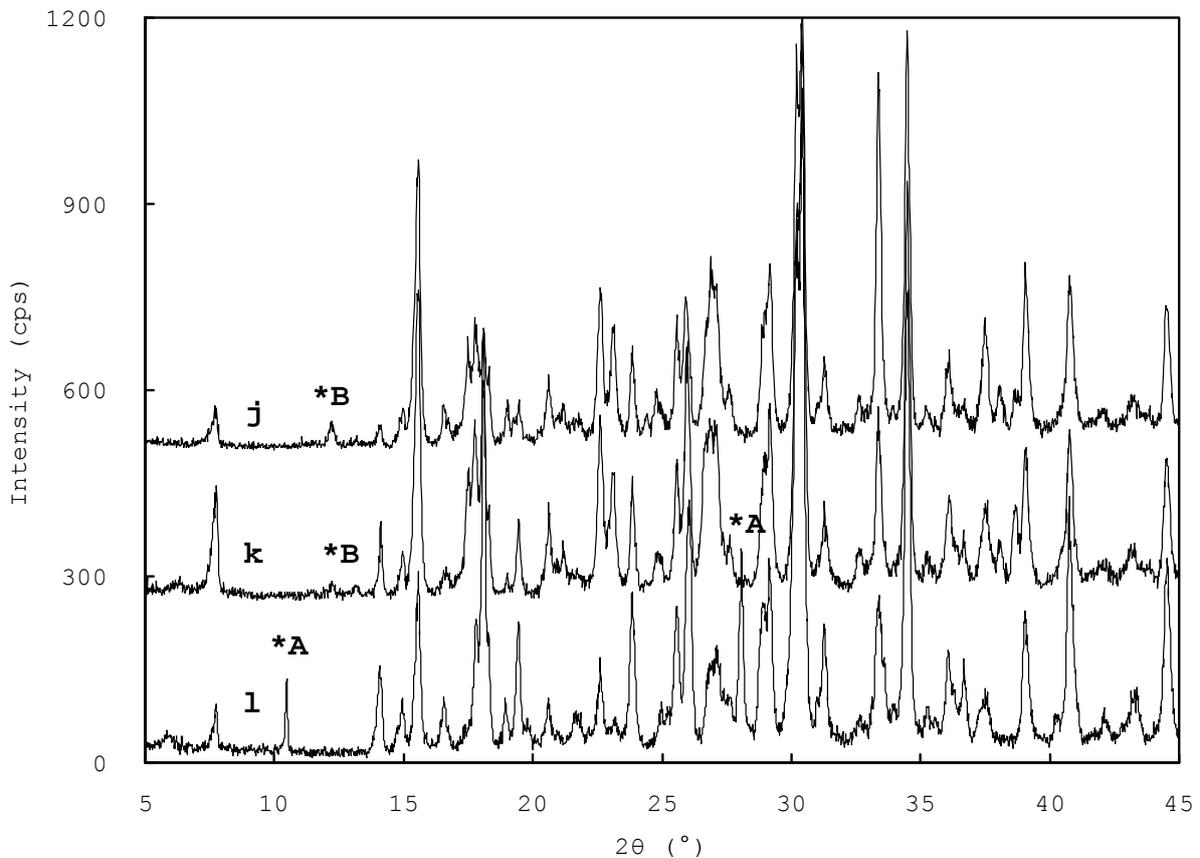


Fig. 2.8 XRD patterns of effervescent type tablet analgesic antipyretic drug from company B;

j) France, k) Russia, l) Ukraine (shifted)

*A: Diffraction peaks of Vitamin C (L-ascorbic acid)

*B: Not assigned diffraction peaks

次に A 社及び B 社以外の会社で製造されている鎮痛解熱薬の比較を行った。英国で入手された C 社製標準型錠剤，ルーマニアで入手された D 社製標準型錠剤，日本で入手された E 社製標準型錠剤の回折プロファイルを図 2.9 に示す。比較の為に日本で入手された A 社製の標準型錠剤のデータも同図に示した。C 社製標準型錠剤からは，アセチルサリチル酸の回折線以外に，炭酸カルシウム及びラクトース(乳糖)の回折線が検出された。D 社製標準型錠剤からは，グルコン酸カルシウム水和物の回折線が確認されている。E 社製標準型錠剤からは，ハイドロタルサイトの回折線が検出された。成分表にはアセチルサリチル酸の含有量がそれぞれ，C 社製標準型錠剤 300 mg，D 社製標準型錠剤 500 mg，E 社製標準型錠剤 330 mg と表記されている。先に行ったように，測定された試料量 150 mg 中のアセチルサリチル酸量を計算すると，A 社 : C 社 : D 社 : E 社 = 1 : 0.6 : 0.7 : 0.8 となる。実際に測定された三強線の積分強度の値は 1 : 0.2 : 0.5 : 0.5 であった。何れの試料にも後の蛍光 X 線分析の項

目で述べるように、多くのC, H, Oよりも重い元素を含んだ添加剤があり、その吸収の影響で予想される回折強度と実測値が離れていると思われる。

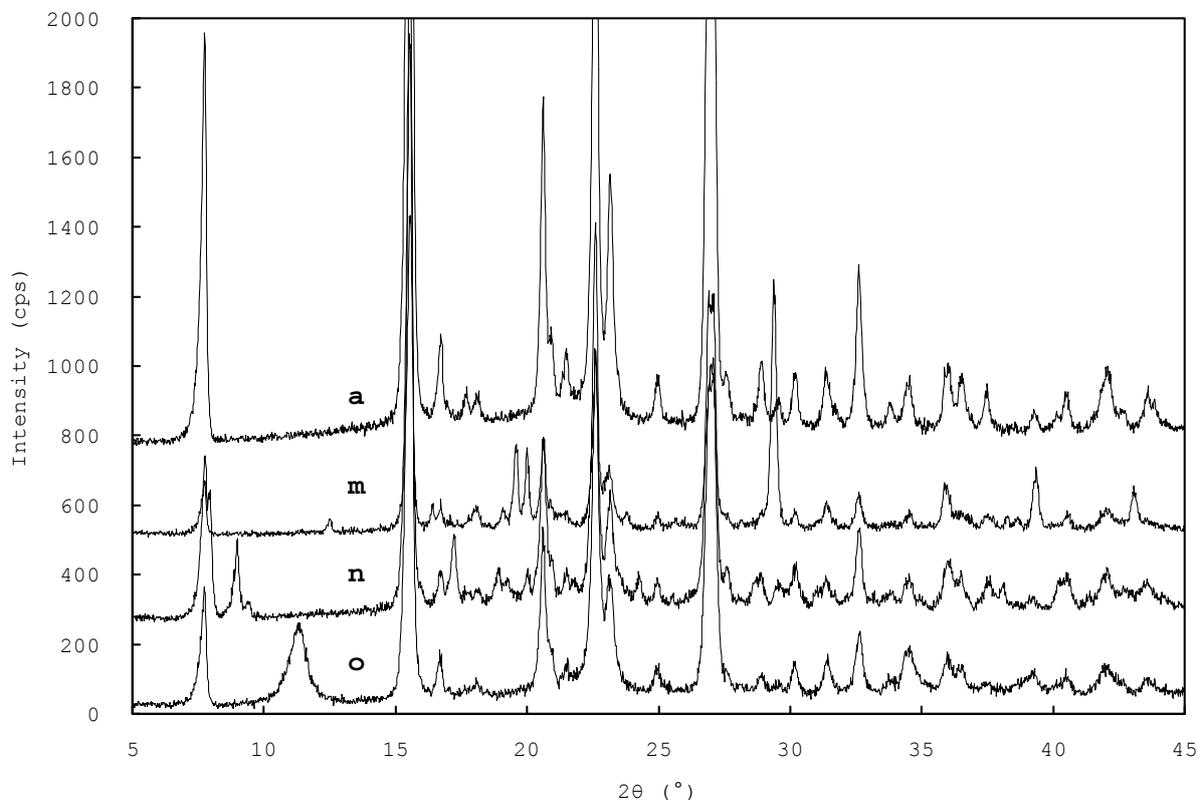


Fig. 2.9 XRD patterns of standard type tablet analgesic antipyretic drug;

m) company C UK, n) company D Romania, o) company E Japan and a) company A Japan as a reference (shifted)

蛍光 X 線分析の比較分析の実験結果を Table 2.6 に示す. X 線回折法と同じく蛍光 X 線分析法でも、服用方法の違いにより元素組成が異なることが確認された. また、同じ種類のアスピリン錠剤であっても、入手した国によって若干の違いが確認されている. 特徴と考察を以下に記す.

Table 2.6 Elemental analysis result of analgesic antipyretic drugs (mass %)

Manufa- -cturer	Purchased country	Tablet type	Measured element												
			F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Sr
A	JAPAN	S ^{*1}	-	0.0207	0.0023	0.0009	0.0014	0.0042	0.0051	-	-	0.0030	-	-	-
A	GERMANY	S	-	0.0264	0.0026	0.0017	0.0022	0.0064	0.0097	-	-	0.0025	-	-	-
A	POLAND	S	-	0.0166	0.0027	0.0011	0.0017	0.0039	0.0050	-	-	0.0029	-	-	-
A	SLOVENIA	S	-	0.0171	0.0029	0.0009	0.0024	0.0050	0.0052	-	-	0.0020	-	-	-
A	ROMANIA	E ^{*2}	-	13.5	-	0.0015	0.0010	0.0006	-	-	-	0.0029	-	-	-
A	RUSSIA	E	0.0627	13.9	-	0.0012	0.0007	0.0006	-	0.0019	-	0.0029	-	-	-
A	UKRAINE	E	0.0101	14.0	-	0.0010	0.0008	0.0004	-	-	-	0.0027	-	-	-
A	FRANCE	C ^{*3}	0.0673	0.968	6.12	0.140	0.0049	0.0016	0.0109	0.0082	0.0054	0.0728	-	-	-
A	SLOVENIA	C	0.194	1.00	6.44	0.135	0.0050	0.0023	0.0105	0.0083	0.0049	0.0792	-	-	-
B	FRANCE	E	-	14.6	-	0.0008	0.0010	-	-	-	-	0.0022	-	-	-
B	RUSSIA	E	0.0414	12.6	-	0.0013	0.0005	-	-	-	-	0.0028	-	-	-
B	UKRAINE	E	0.0931	10.6	-	0.0015	0.0008	-	-	-	-	0.0042	-	-	-
C	UK(GB)	S	-	0.192	0.0358	0.0078	0.0136	0.0134	0.157	0.0029	0.0051	9.36	-	-	0.0031
D	ROMANIA	S	-	0.0055	1.27	0.0237	3.55	0.0080	0.0056	0.0053	0.0028	2.19	-	0.0195	-
E	JAPAN	S	-	0.0106	5.36	1.47	0.0060	0.0059	0.0175	0.0102	-	0.0397	0.0963	-	-

*1 S; Standard type, *2 E; Effervescent type, *3 C; Chewable

- 1) X線回折の結果と同じく、日本、ドイツ、ポーランド及びスロベニアで入手されたA社製標準型錠剤の元素分析の結果も良く似た傾向を示し、大きな違いは見られなかった。
- 2) ルーマニア、ロシア、ウクライナで入手された、A社製のビタミンCが添加されていると表記のある発泡型錠剤についても、X線回折のデータと同様にルーマニアの元素分析の結果が、他の2カ国の結果と少し異なっていた。ナトリウムの含有量がやや少なく、フッ素が観察されなかった。この3つの試料は、入手された国は異なるが、製造国、製造工場も同じで、製造ロットが異なる。
- 3) フランスとスロベニアで入手されたA社製のチュアブル錠剤の比較もX線回折の結果と同じく、分析結果に違いは見いだせなかった。高い含有量を示す、マグネシウム、アルミニウムとカルシウムについて、X線回折のデータは断定的な回答を与えなかった。
- 4) フランス、ロシア、ウクライナで入手されたB社製の発泡型錠剤の分析結果もX線回折同様、製造工場は同じであるが、製造ロットが異なっており、各国（ロット）ごとに何らかの特徴を有している。フランスは最も多いナトリウムの量を示す。ロシアのナトリウム量はフランスに比べ2%少なく、ウクライナのナトリウム量は更に2%少ない。フランスの錠剤からはフッ素が検出されなかったが、他の2カ国の錠剤からは検出されている。
- 5) 英国で入手されたC社製標準型錠剤では、硫黄の含有量が高いのが特徴であった。これは成分表に記載のある甘味料のサッカリンや乳化剤のラウリル硫酸ナトリウムと考えられる。ストロンチウムも検出もされているが、この根拠となる成分は成分表にもX線回折法の結果からも見当たらなかった。
- 6) ルーマニアで入手されたD社製標準型錠剤では、X線回折で検出されたグルコン酸カルシウム水和物に起因する高いカルシウム濃度が検出された。マグネシウムとシリコンも他に比べ高い濃度で存在するが、X線回折のデータからこれらの要因を特定することは出来なかった。更に鉄の存在が確認されているが、これも微量でありX線回折のデータからこれらの要因を特定することは出来なかった。
- 7) 日本で入手されたE社製標準型錠剤ではマグネシウムとアルミニウムが高い値を示した。これは hidroタルサイトに含まれるマグネシウムとアルミニウムからのものと考えられる。この他に成分表に記載のある酸化チタンからのチタンが検出されている。

次に、有害元素として振る舞う可能性のある、クロム、銅、亜鉛、ヒ素、カドミウム、スズ、水銀、鉛を、極微量の検出を目的に測定条件を変えて測定を試みた結果を示す。全てのアスピリンで、有害と考えた元素からのピークは特に観察されなかった。一例として、ドイツで入手されたA社製標準型錠剤で測定された各元素のプロファイルを図 2.10 に示す。クロムで若干ピークらしいものが観察されたが、ブランクのデータからX線管球の汚染と判断した。

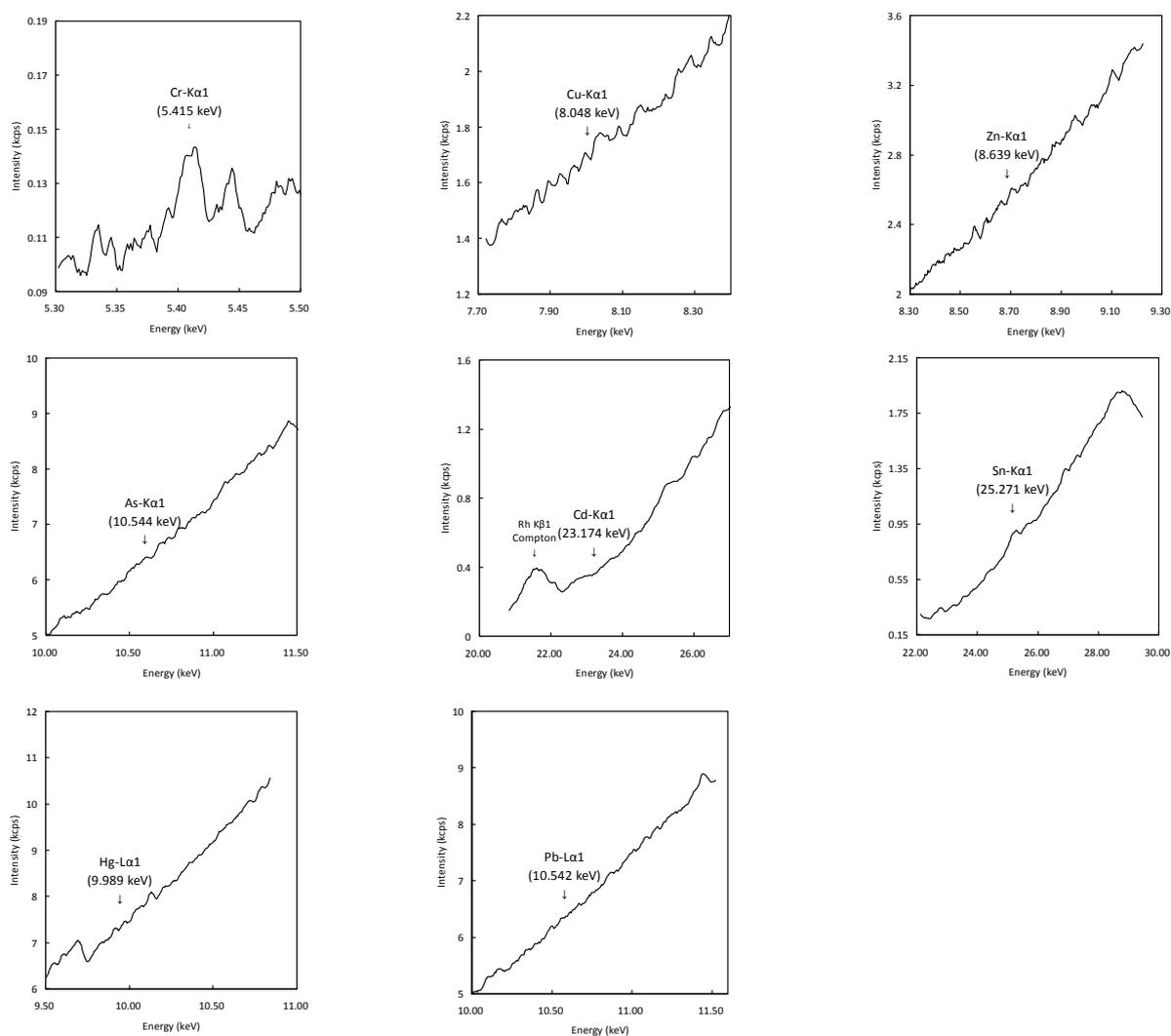


Fig. 2.10 Possible hazardous elements XRF spectra of standard type tablet analgesic antipyretic drug from company A (Germany)

2-4 考察

人工多層膜ミラーを使用した X 線回折平行ビーム法は、試料表面が凸凹した状態でも、有機物や薬品の比較分析を行う為に十分な分解能を与えることが定性分析の結果から分かった。主要成分からの回折線は十分に分離され、各々を同定することがほとんどの試料で可能であった。但し、一部の回折線は完全には同定されず、また非晶成分や微量な成分も検出されなかった。しかしながら、今回の目的が比較分析であることを考えれば、結果は期待した通りであった。一部の試料においては、製造会社や服用方法の違いだけでなく、同一工場の製品であっても製造ロットの違いによる、有意な差を観察することができた。

試料表面が凸凹でも分析が可能であることは、試料量一定の実験を可能とし、更に試料表面を

凸凹にすることで配向の影響もかなり除去でき、この2点のことから、回折線の強度から定量的な比較・検討ができることが理解された。配向の影響を完全に除去する為の特殊な装置等が開発されているが、その利用は容易ではない。今回分析に使用した汎用的なX線回折装置で、回転試料台やキャピラリー試料台がなくとも、ある程度の配向の影響が除去できることは有用である。

更に、蛍光X線分析法とX線回折法を併用することは、双方の分析結果を正しく理解する上で大変有用であった。特にX線回折の定性分析においては、元素の情報は効率的に正しい分析結果に到達する助けとなった。更に蛍光X線分析の元素の組成情報は、X線回折で各成分の定量的な比較をする際に、回折X線の吸収の度合いを見積もる上で、役立つ情報であることが理解できた。

以上述べてきた考察から今一步踏み込んで試料量一定法による、定量分析の可能性について以下に考察を行ってみる。定量分析の基本式で、Alexander と Klug によって導かれた式は以下に与えられる[2.8-9].

$$I_j = K_j \frac{V_j}{\bar{\mu}} \quad (2.1)$$

ただし、 I_j はJ成分からの回折積分強度、 K_j は試料の量・種類によらない定数、 V_j はJ成分の体積比、 $\bar{\mu}$ は全成分による平均線吸収係数。これを重量比におきかえると、以下の式が導かれる[1.10].

$$I_j = K_j \frac{W_j}{\bar{\mu}/\rho} \quad (2.2)$$

ただし、 W_j はJ成分の重量比、 $\bar{\mu}/\rho$ は全成分の平均質量吸収係数。

今回の比較分析では、測定に用いた試料量を 150 mg に統一した為に、アセチルサリチル酸からの回折X線強度は、150 mg に含まれるアセチルサリチル酸の量に比例する。しかしながら、他の成分、今回の場合では添加剤や賦形剤などの、質量吸収係数が分からない場合は、正しい定量値は導けないし、単純な比較分析においても、あまり有用な結果とは考えられない。それは、実験結果の中で、回折強度の予想値と実測値が異なっていたことで理解される。Fig. 2.11 に測定に用いられたアセチルサリチル酸の量と、アセチルサリチル酸の主要3回折線の積分強度の合計をプロット図で示すが、吸収についての考慮がされておらず、直線にはなっていない。

しかしながら、波長分散型蛍光X線分析装置(WD-XRF)はボロンからの超軽元素の測定を可能としており、有機物の主成分である、炭素、酸素の含有量を正しく測定することが可能である。残念ながら水素の定量は出来ないが、水素は質量吸収係数が小さいことから、厳密な測定をせずと

も、測定試料全体の質量吸収係数を導くことは難しくない。今回の分析結果は炭素(C)の分析結果をCHに置き換えて、ファンダメンタル・パラメータ法にて定量分析をしており、その結果から、測定された各試料の平均質量吸収係数を簡単に導くことができる。その値とアセチルサリチル酸の主要3回折線の積分強度の合計値とを掛け合わせた値と、測定された150 mgに含まれるアセチルサリチル酸の量を Fig. 2.12 にプロット図で示す。先ほどの質量吸収係数を考慮に入れていない、プロット図に比べ、直線性が高くなっていることが観察できる。

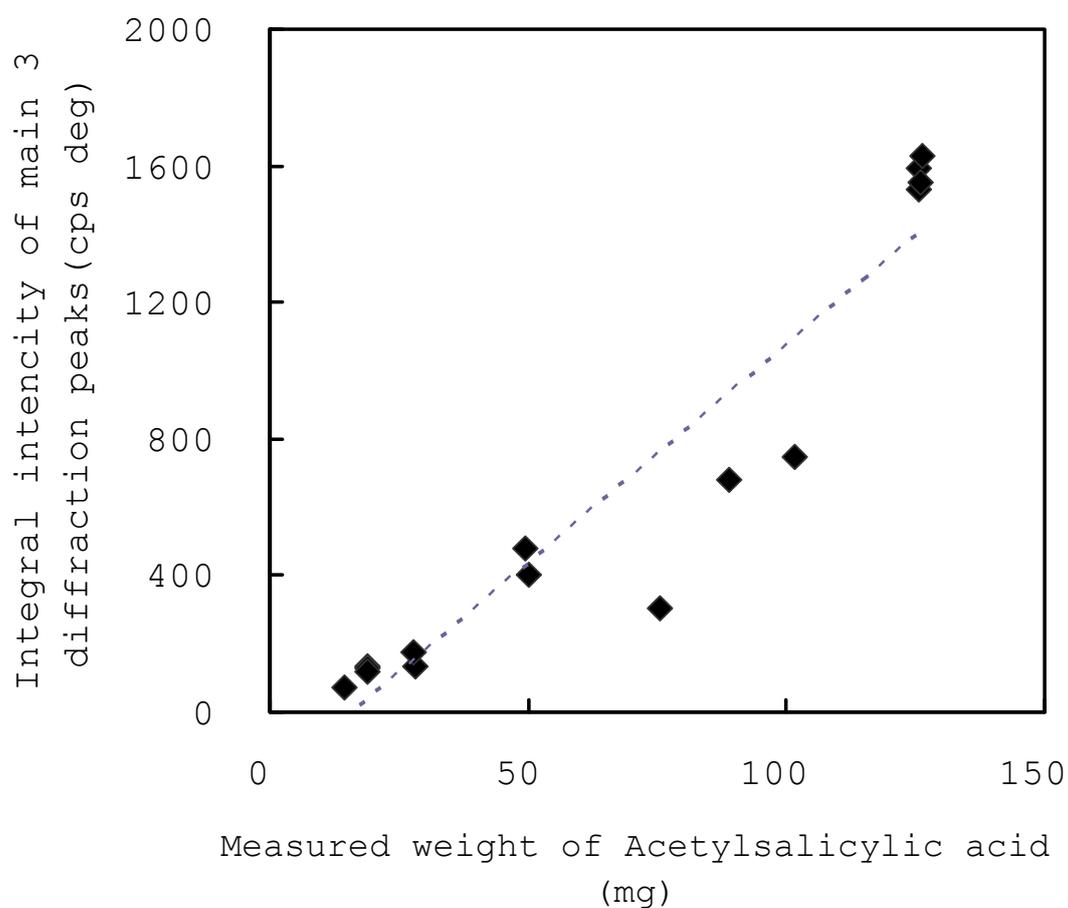


Fig. 2.11 Measured weight vs. Integral intensity of Acetylsalicylic acid

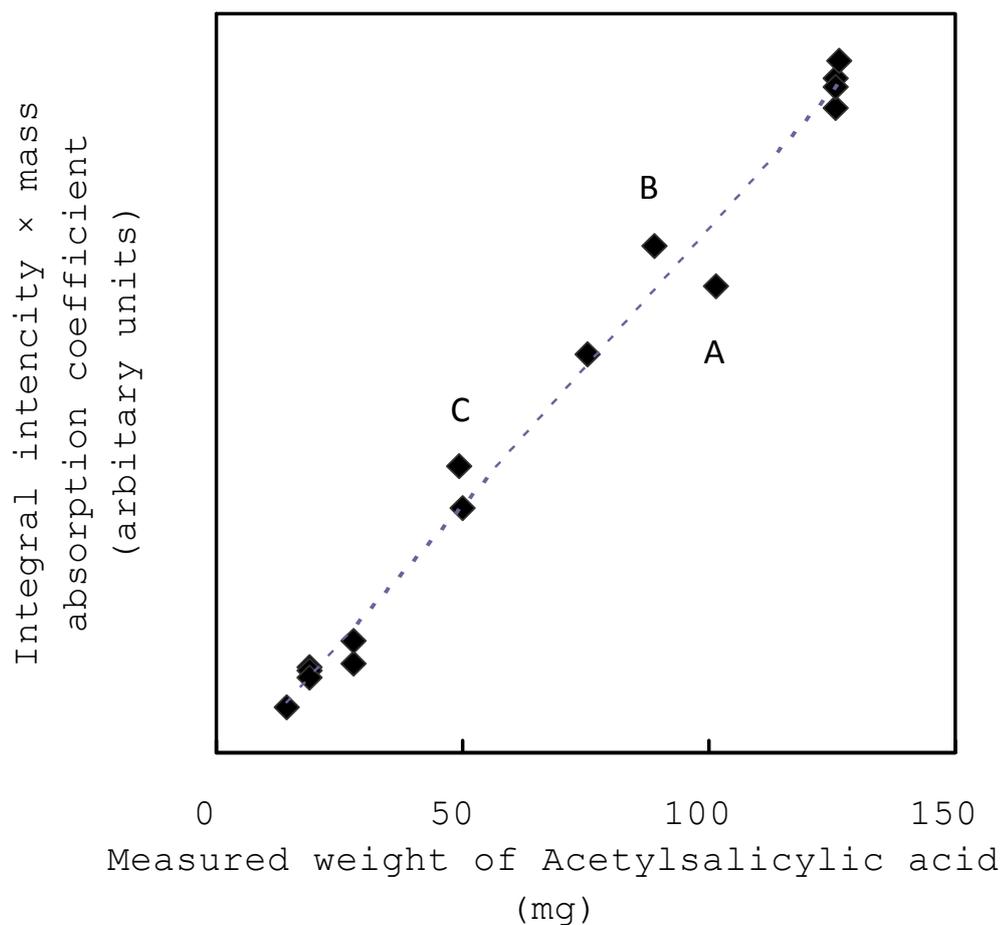


Fig. 2.12 Measured weight vs. Integral intensity x mass absorption coefficient of Acetylsalicylic acid

A: company E Japan, B: company D Romania, C: Chewable type company A France

分析されたアセチルサルチル酸の量が分かることから、これらのプロット図の近似直線を検量線とみなし、質量吸収係数を考慮に入れた場合と入れない場合の正確度(σ_d =accuracy)を以下の式を用いて求めた。

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum_i (C_i - \hat{W}_i)^2}{n - m}} \text{ (mass\%)} \quad (2.3)$$

ただし、 C_i は分析されたアセチルサルチル酸の含有量、 \hat{W}_i は X 線強度から計算される含有量、 n は測定試料点数、 m は一次式として $m=2$ 。

質量吸収係数を考慮に入れない場合で 10.52 mass%、考慮に入れた場合で 3.52 mass%の正確度が得

られた。一般に X 線回折法に期待される数%オーダーの分析精度にほぼ合致する値であった。配向が完全に除去されていないこと、更に粉碎、サンプリング、秤量の過程で生じる不均一性や誤差を含めての正確度であるにも関わらず、質量吸収係数を考慮に入れることにより、その検量線の正確度は X 線回折法での定量分析に期待される精度に見合うものとなった。

Fig. 2.12 で示される日本で入手された E 社製標準型錠剤(A)、ルーマニアで入手された D 社製標準型錠剤(B)、フランスで入手された A 社製チュワブル型錠剤(C)の 3 点が質量吸収係数を考慮に入れた場合の検量線からも比較的離れていることが観察される。これらの 3 つの試料よりも更に質量吸収係数が高い試料が検量線に沿って観察されることから、この結果が質量吸収係数によるものではないことが理解でき、蛍光 X 線分析から得られた元素情報に基づく質量吸収係数の補正は十分に効果があったと考えられる。断定的な結論は得られていないが、これらの試料には、各々独特の添加剤などが含まれており、それらがアセチルサルチル酸の配向性に影響を及ぼし、凸凹な試料表面の状態を用いても他の試料に比べ十分に配向の影響が除去できなかった可能性があると考えられる。

最後に、両手法を通じて言えることは、今回用いた試料前処理の方法が、極めて簡便で個人差が生じにくい前処理方法であったことである。X 線回折では、試料量の秤量を必要としたが、それほど厳密な精度は要求されておらず、試料を装填する際には、適当に凸凹に盛り付けるだけであった。蛍光 X 線分析では、試料を粉碎しプレスを行ったが、これも特に試料調整で大きな個人差を生む手法ではない。

2-5 結言

平行ビーム X 線回折法は、凸凹な試料表面の状態であっても定性分析で主成分の定性を行うに十分な質の回折プロファイルを与えることが分かった。更に、凸凹な試料表面は、配向の影響を除く為に有効であった。凸凹な試料表面の状態であっても良質な回折データを得られるということは、試料の量を一定にして比較分析を行うことを可能とした。試料量が一定であることはその中に含まれるある特定の成分の量を比較する際に、単純に回折線の強度比を議論するだけで済む。更に、同時に波長分散型蛍光 X 線分析で求められた元素情報から、平均の質量吸収係数を算出することが可能であり、定量的な比較の精度を高めることが可能であった。

X 線回折法は、蛍光 X 線分析法にくらべて、定量分析に用いられることが少ない。特に有機物の分析では、配向などの影響もあって、その傾向が顕著であると考えられる。今回行った X 線回折における定量分析の手法は、従来の分類から言えば、「回折—吸収法」にあたる。教科書では、質量吸収係数を単色された X 線を用いて求めることが必要とある。質量吸収係数の測定には、試料の厚みを正しく調整する必要があるが、試料によっては容易ではない。また、試料量が十分に入

手されない場合にも、その測定は難しい。しかし、蛍光 X 線分析法の結果を用いれば、簡単に質量吸収係数を求めることが可能である。平行 X 線ビーム法が蛍光分析法との併用で、新たな定量分析の手法を提供する可能性をこの論文で示すことが出来たと思う。平行ビーム X 線回折法と蛍光 X 線分析法との併用が、今後有機物の分析に広く活躍することを期待する。

参考文献

- [2.1] 厚生労働省：第十五改正日本薬局方，厚生労働省告示 285 号，268，(2006. 03.31)
- [2.2] K. Shimizu and K. Omote: *The Rigaku Journal*, **Summer 2008 Vol. 24 No.1**, 1, (2008)
- [2.3] 株式会社リガク：X 線回折ハンドブック 第 5 版，42，(2006) (株式会社リガク)
- [2.4] 株式会社リガク：日本特許庁特許公報，特許第 3548556 号(P3548556)，(2004. 4.23)
- [2.5] J. Sherman: *Spectrochim. Acta*, **7**, 283 (1955)
- [2.6] T. Shiraiwa, N. Fujino: *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **5**, 886 (1966)
- [2.7] 厚生労働省：第十五改正日本薬局方，1055，厚生労働省告示 285 号，(2006. 03.31)
- [2.8] L. Alexander and H. P. Klug: *Anal. Chem.*, **20**,886 (1948)
- [2.9] H.P. Klug and L. Alexander: “*X-ray diffraction procedures (2nd edition)*” (1973), (John Wiley & Sons, Inc., New York)
- [2.10] 株式会社リガク：X 線回折ハンドブック 第 5 版，62，(2006) (株式会社リガク)

3 章. FP 法分析結果を利用した有機物の回折—吸収定量

3-1 緒言

ファンダメンタル・パラメータ法による蛍光 X 線定量分析法は、標準試料を必要としないその簡便性から様々な材料の元素組成の分析に広く用いられるようになった。更に人工多層膜ミラーの技術の進歩は、ベリリウム、ホウ素、炭素、酸素などの軽元素の分析を可能とし、軽元素からなる有機物などの元素組成の情報を得ることを容易としている。一方、X 線回折法による定量分析は、蛍光 X 線分析法に比べあまり広く利用されていない。特に有機物の分野では、試料の粉体粒子の配向の問題があり、その傾向が顕著であると思われる。今回、汎用型の X 線回折装置で、近年利用が可能となった人工多層膜を用いた平行ビーム X 線回折法を用い、配向の影響を簡便な手法で軽減し、蛍光 X 線分析法によるファンダメンタル・パラメータ法の結果を用いて軽元素の組成も含めた試料の質量吸収係数を求め、その値から有機物（アセチルサリチル酸）の X 線回折による回折—吸収法定量分析を行ったので報告する。

X 線回折における定量分析の手法の一つである回折—吸収法[3.1]は、複数の成分が存在する試料で、定量したい成分と他の成分の質量吸収係数 $(\bar{\mu}/\rho)$ が異なる場合に用いる手法である。その定量法には以下の式を用いる。

$$I_j / I_{jp} = W_j \frac{(\bar{\mu}/\rho)_j}{(\bar{\mu}/\rho)} \quad (3.1)$$

ここで、 I_j は j 成分からの回折積分強度、 I_{jp} は j 成分の純物の回折積分強度、 W_j は j 成分の重量比、 $(\bar{\mu}/\rho)_j$ は j 成分の質量吸収係数、 $(\bar{\mu}/\rho)$ は全成分の平均質量吸収係数。この式は定量分析の基本式で、Alexander と Klug によって導かれた以下の式[3.2-3]より導かれる。

$$I_j = K_j \frac{V_j}{\mu} \quad (3.2)$$

ここで、 K_j は試料の量・種類によらない定数、 V_j は j 成分の体積比、 $\bar{\mu}$ は全成分による平均線吸収係数。これを重量比におきかえると、以下の式が導かれ[3.4]、

$$I_j = K_j \frac{W_j}{(\bar{\mu}/\rho)} \quad (3.3)$$

この式を元に I_j と I_{jp} について式を作り、その比をとると前述の(1)式が導かれ、この式から回折一吸収法の定量分析に必要とされる情報は、定量したい j 成分の積分回折強度 I_j とその純物の積分回折強度 I_{jp} 、及び試料全体の質量吸収係数 $(\bar{\mu}/\rho)$ と j 成分の質量吸収係数 $(\bar{\mu}/\rho)_j$ となる。この定量法は、質量吸収係数を実測で求めなければならない点に問題がある[3.5]。一般に、質量吸収係数の測定には、試料の厚みを正しく調整する必要があり、試料によっては容易ではない。また、試料量が十分に入手されない場合にも、その測定は難しい。この問題の解決の為に、別の元素分析の手法を用いた元素情報から質量吸収係数を求める手法があるが[3.6]、分析の対象が有機物などの場合、従来の蛍光 X 線分析装置では炭素、酸素の定量精度が悪い、又は出来ないなどの問題があり、蛍光 X 線分析法を用いた回折一吸収法の試みは行われてこなかった。

先に筆者らは、平行ビーム X 線回折法と波長分散型蛍光 X 線分析法を用いて、服用方法、製造会社、製造工場、製造ロットの異なった、アセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱剤（以下、本論文では鎮痛解熱薬）の比較分析を行い、両手法が服用方法、製造会社の違いを識別するに十分な分析結果を与えること、更に一部の試料では、同じ服用方法で同じ製造会社の製品でも、製造工場やロットの違いを認識できる結果を与えることを示し、更には波長分散型蛍光 X 線分析の結果を活用して簡便に吸収一回折法による定量分析を行える可能性を示した[3.7]。

近年の波長分散型蛍光 X 線分析装置(WD-XRF)はホウ素からの軽元素の測定を可能としており、たとえその分析対象が有機物であっても、その主成分である、炭素、酸素の含有量を簡単に測定することが可能である。残念ながら水素の定量は出来ないが、水素は質量吸収係数が小さいことから、厳密な測定をせずとも、測定試料全体の質量吸収係数をおおよそ導くことは難しくない。従来、その測定の原理から蛍光 X 線分析では不得手とされていた軽元素を主成分とする有機物を対象として、波長分散型蛍光 X 線分析装置の分析結果からファンダメンタル・パラメータ(FP)法を用いて求められた元素組成に基づき計算された質量吸収係数を用い、回折一吸収法により定量分析を行ったので報告をする。測定に用いた試料は、服用方法の違いや製造会社の違いによりアセチルサリチル酸の含有量の異なる鎮痛解熱薬である。

3-2 実験

定量分析を行った試料は、BAYER 社、BRISTOL-MAYERS 社、BOOTS 社、RICHTER 社製で、スロベニア、ルーマニア、ロシア、ウクライナ、イギリスの 5 カ国の薬局で購入された、合計 6 種類の鎮痛解熱薬である。この他にドイツで入手された最もアセチルサリチル酸の含有量の多い、小型の錠剤で錠剤のまま服用する標準型錠剤(standard)をアセチルサリチル酸の純物の積分回折強度 I_{jp} の計算と X 線回折の測定条件の検討の為に用いた。

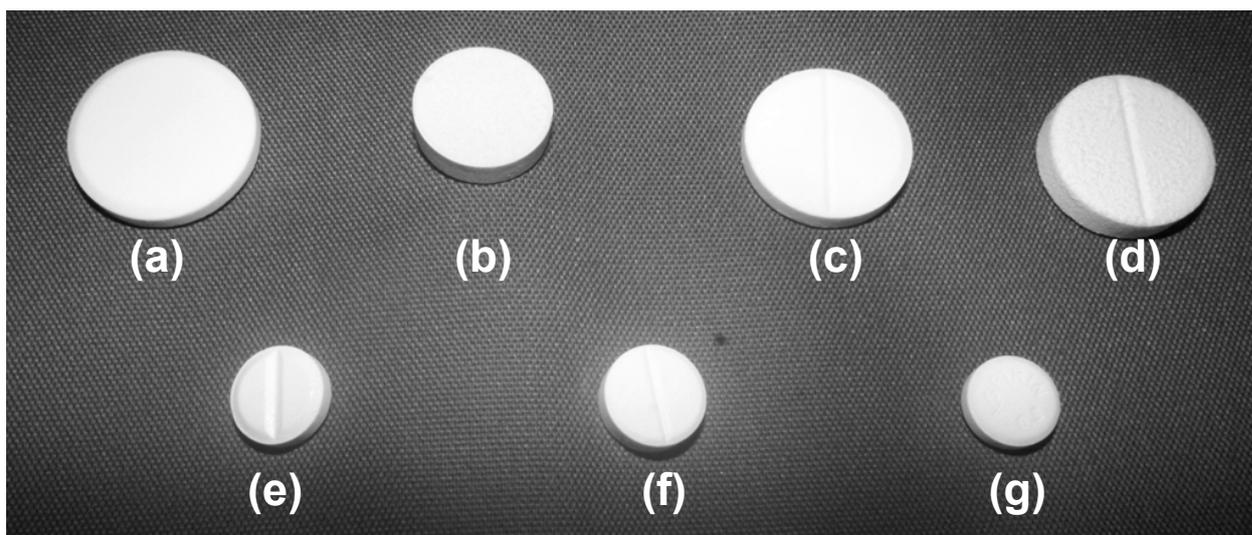


Photo. 3.1 (a) Effervescent type/Company "A" (ROMANIA), (b) Chewable type/Company "A" (SLOVENIA), (c) Effervescent type/Company "B" (RUSSIA), (d) Effervescent type/Company "B"(UKRAINE), (e) Standard type/Company "C" (UK), (f) Standard type/Company "D" (ROMANIA) (g) Standard type/Company "A" (GERMANY)

Table 3.1 Parameters of analgesic antipyretic drugs

Sample Name	Manufa-cturer	Purchased country	Production country	Factory	Tablet type	Size (mm) ^{*1}	Weight (mg)	Color
(a)	A	ROMANIA	GERMANY	E	Effervescent	25.8φ, 4.0t	3184	White
(b)	A	SLOVENIA	GERMANY	E	Chewable	18.3φ, 5.2t	1495	Pink
(c)	B	RUSSIA	FRANCE	F	Effervescent	23.0φ, 4.4t	2691	White
(d)	B	UKRAINE	FRANCE	F	Effervescent	23.0φ, 5.6t	3469	White
(e)	C	UK(GB)	UK(GB)	-	Standard	12.8φ, 4.0t	597	White
(f)	D	ROMANIA	ROMANIA	-	Standard	13.2φ, 5.0t	843	White
(g)	A	GERMANY ^{*2}	GERMANY	G	Standard	12.2φ, 5.0t	594	White

*1 φ; diameter, t; maximum thickness

*2 Standard tablet purchased in Germany from company "A" was used for *l_{jp}* calculation

全ての試料は 2010 年 6 月から 2011 年 3 月の 10 カ月の間に購入され測定された。集められた 7 種類の試料では、1 つの錠剤に含まれるアセチルサリチル酸の含有量が 300 mg から 500 mg と一定ではない。また、水に溶かして服用する「発泡型錠剤(Effervescent)」や「チュワブル(咀嚼)錠

剤(Chewable)」など服用方法の違いにより、錠剤中の添加物や賦形剤の種類や量も変わり、錠剤の重量も異なる。よってアセチルサリチル酸の含有比も異なってくる。Photo. 3.1 に実験に用いた試料の外観を示し、試料の詳細を Table 3.1 に示す。

3-2-1 蛍光 X 線分析

実験は株式会社リガク製波長分散型蛍光 X 線分析装置 PrimusII を用い行った。幾つかの予備測定の結果、PrimusII に用意されている簡易測定モードの中から「Standard」と名付けられている測定モードを選択し、真空中で分析を行った。測定条件を Table 3.2 に示す。定量分析には、標準試料を必要としない株式会社リガク製 FP 法[3.8-9]ソフトウェアを使用した。

Table 2 Measurement conditions of XRF analysis (EZ Scan Standard Measurement)

Element	X-ray Power	Power (W)	Slit	Crystal	Detector	2-Theta (deg)		Step (deg)	Scan speed (deg/min)
	Kv-mA					Low	High		
Heavy	50-60	3000	F ^{*1}	LiF	SC	5.000	90.000	0.02	30
Ca	40-75	3000	N ^{*2}	LiF	PC	110.000	116.000	0.05	30
K	40-75	3000	N	LiF	PC	133.000	140.000	0.05	30
Cl	30-100	3000	F	Ge	PC	90.000	96.000	0.05	10
S	30-100	3000	N	Ge	PC	107.000	114.000	0.05	20
P	30-100	3000	N	Ge	PC	137.000	144.000	0.05	20
Si	30-100	3000	N	PET	PC	106.000	112.000	0.05	20
Al	30-100	3000	N	PET	PC	140.000	148.000	0.05	20
Mg	30-100	3000	N	RX-25 ^{*4}	PC	35.270	41.270	0.05	15
Na	30-100	3000	N	RX-25	PC	43.498	49.498	0.05	15
F	30-100	3000	N	RX-25	PC	71.734	77.734	0.05	10
O	30-100	3000	N	RX-35 ^{*5}	PC	47.816	55.816	0.05	15
N	30-100	3000	C ^{*3}	RX-40 ^{*6}	PC	38.582	52.582	0.05	20
C	30-100	3000	C	RX-61 ^{*7}	PC	23.876	41.876	0.10	30
B	30-100	3000	C	RX-75 ^{*8}	PC	40.718	60.718	0.10	20

*1 F; Fine, *2 N; Normal, *3 C; Coarse

*4 -*8 Synthetic multilayer mirror

試料の前処理方法の検討の為に、試料を粉碎せずに、タブレットのまま、分析領域を10 mm 径のダイアフラムで制限して測定を行った。測定に用いた試料は、A社製のスロベニアで入手されたチュワブル型錠剤である。錠剤の表面（製品名の表示のある面）と裏面の測定結果をTable 3.3 に示す。マグネシウムの量が表と裏で大きく異なることが観察できた。更に、ナトリウムやアルミニウムの量も異なっている。一般に、標準型錠剤やチュワブル錠剤では、層構造を持つことが多く、こうした違いが表れると考えられる。次に、ルーマニアで購入されたA社製の発泡型錠剤については、錠剤のままの測定結果と、粉碎した後にプレスをして測定ディスクを作成し測定した結果とを比較した(Table 3.4)。標準型錠剤やチュワブル錠剤とは異なり、層構造を持たないと予想していたが、成分の偏在の可能性もあると考えて比較を行ってみたところ、ナトリウムの分析結果に有意な差が確認できた。以上の結果から、質量吸収係数を正しく導くには試料粉碎が適した前処理方法と考えられたので、全ての試料をメノウ乳鉢で粉碎し、30 mm 径の塩ビ製のリングを用いて10 t/cm²の圧力でプレスをして測定ディスクを作成し、分析領域を20 mm 径のダイアフラムで制限し分析を行った。

Table 3.3 Elemental analysis results of a chewable tablet purchased in Slovenia from company "A" in different sample sides

Measured Side	Measured element								
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
Face side	2.03	7.57	0.247	0.0045	0.0017	0.0120	0.0056	0.0082	0.0878
Back side	0.374	0.476	0.124	-	0.0075	0.0105	-	0.0014	0.0400

Table 3.4 Elemental analysis results of an effervescent type tablet purchased in Romania from Company "A" in different sample preparations

Sample preparation	Measured elements				
	Na	Al	Si	P	Ca
As tablet	18.4	0.0016	0.0010	0.0006	0.0029
Pressed disc ^{*1}	13.5	0.0015	0.0010	0.0006	0.0029

*1 Milled by a mortar and a pestle, and pressed at 10 t/cm²

3-2-2 X線回折分析

従来広く用いられてきた集中法(Focusing method, Bragg-Brentano method)は高い回折X線

強度と角度分解能の点で優れているものの、十分な試料量と平坦な試料表面を必要とする。また、試料表面と平行な結晶格子面からの回折線だけを検出することから、試料に粉体粒子の配向などがある場合、回折 X 線強度比がデータベースに登録されている値と食い違いを生じる。回折線の強度を重要視する定量分析などには不向きな分析法となる。一方、平行ビーム法(Parallel beam method)は、平坦な試料表面が無くとも、比較的良質な回折データを与えることが知られ、微小領域の分析や、微量な試料、凸凹した試料にも利用が可能である[3.10]。凸凹した試料にも利用可能であるという事は、配向などのある試料では、配向の原因である「加圧成型」をやめて、試料を試料板に載せて凸凹の状態そのまま分析をすれば、配向の影響をある程度除いた X 線回折プロフィールの測定が可能である。近年の X 線回折計の主流となった試料水平型(θ - θ 型)の X 線回折計では、試料板が常に水平で測定中に動くことが無く、測定中の試料落下のトラブルが起こらない為、こうした加圧成型されていない試料の測定を可能とする。

Table 3.5 Measurement conditions of XRD analysis

	Bragg-Brentano (BB)	Parallel beam (PB)
Scanning axis	θ - 2θ (θ_s - θ_d)* ¹	θ - 2θ (θ_s - θ_d)
Scanning mode	Continuous	Continuous
Scanning range (2θ)	5 - 45 °	5 - 45 °
Sampling width	0.02 °	0.02 °
Scanning speed	5.0 %/min	5.0 or 1.0 %/min
X-ray Power	1.6 kW, 40kV-40mA	1.6 kW, 40kV-40mA
Multilayer mirror	Not used	Used
Incident Soller slit	5.0 deg	5.0 deg
Divergence slit	2/3 deg	1 mm
Vertical limitation slit	10 mm	10 mm
Parallel slit analyzer	Not used	0.114 deg
Scattering slit	2/3 deg	Open
Receiving Soller slit	5.0 deg	5.0 deg
Receiving slit	0.45 mm	Open
Slit for monochromator	0.8 mm	Not used
Monochromator	Bent Graphite	Flat Graphite

*1 θ_s : θ -source, θ_d : θ -detector

実験は株式会社リガク製 X 線回折装置 UltimaIV を用いて行った。平行ビーム法と集中法の比較を行う為に、両手法を使用したので、Table 3.5 に両手法の分析に用いた測定条件を示す。比較の段階では 2θ の走査速度を 5.0 %/min としたが、本実験では、よりノイズレベルの低いデータを得るために走査速度に 1.0 %/min を用いた。

最初に、平行ビーム法がどの程度回折-吸収法に有用であるかを確認する為に、ドイツで入手された A 社製の標準型錠剤をメノウ乳鉢で粉碎し、装置に標準装備されている 0.5mm 深さの溝を持ったガラス試料板に平坦な面を形成すべく 5 回ガラス試料版に加圧成型をして装填し集中法で測定を行った。次に、同じく粉碎された試料を、5 回異なった試料の盛り方を行い同じく 0.5mm 深さの溝を持ったガラス試料板に凸凹に装填し平行ビーム法で測定を行った。各々の回折プロファイルを図 3.1 及び Fig. 3.2 に示す。又、アセチルサリチル酸の最強回折線である(002)面の強度と半価幅の値を Table 3.6 に示す。

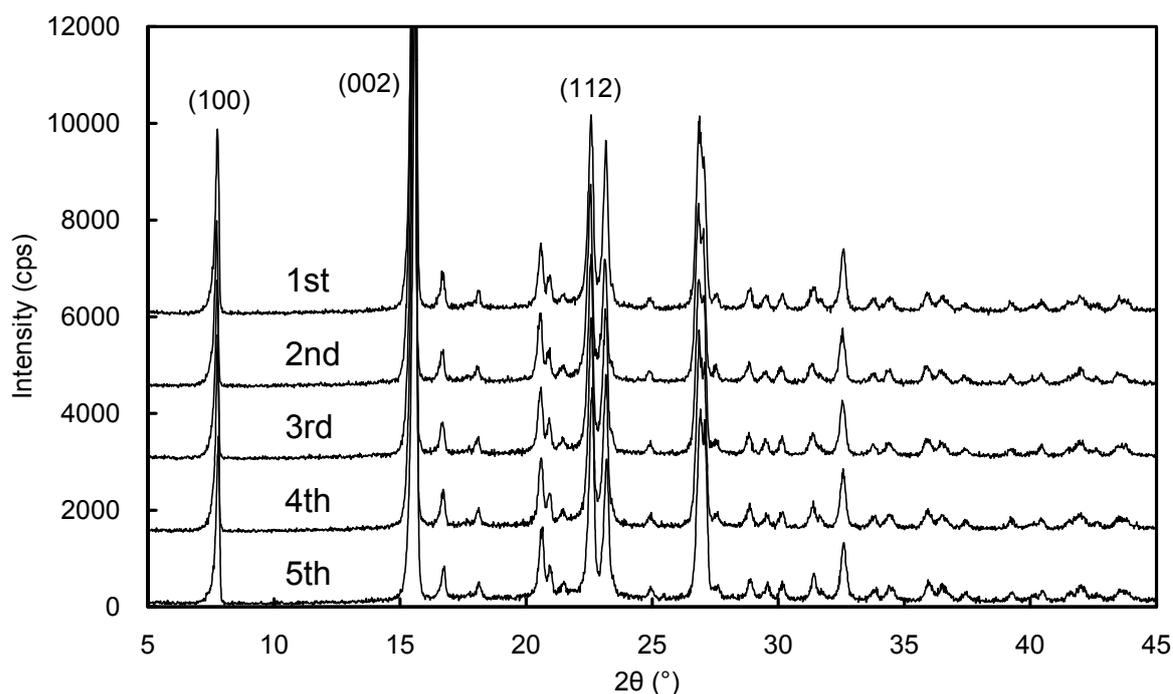


Fig. 3.1 XRD patterns of reproducibility measurement of standard tablet from company A with smooth sample surface with BB method (shifted)

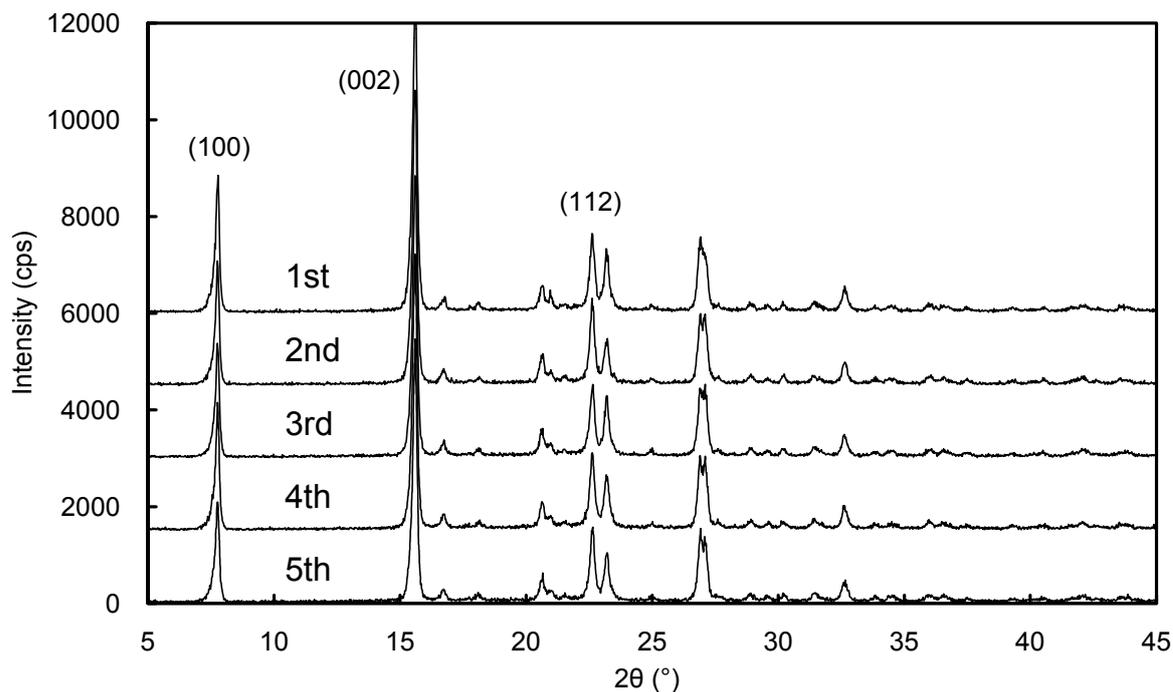


Fig. 3.2 XRD patterns of reproducibility measurement of standard tablet from company A with rough sample surface with PB method (shifted)

Table 3.6 Reproducibility of (002) diffraction peak top intensity (Units; cps) and ratios of (112)/(002) Diffraction peaks

		1st	2nd	3rd	4th	5th	Average	RSD ^{*1}
BB with Smooth surface	Intensity	10936	8833	9462	9930	8607	8554	9.8%
	Ratio	0.25	0.31	0.30	0.30	0.34	0.30	-
PB with Rough surface	Intensity	2812	2576	2503	2912	2636	2688	6.3%
	Ratio	0.56	0.57	0.62	0.54	0.60	0.58	-

*1 RSD; Relative Standard Deviation

粉碎後ガラス試料板に平坦な面を形成し測定したデータでは、平坦な試料面が得られているので、集中法が X 線強度と分解能に優れたデータをもたらした。平行ビーム法を用いた凸凹な試料面のデータは (002)面のピークトップ X 線強度で約 3 割程度まで強度が減衰した。しかしながら、その半価幅(FWHM)はそれほど大きく悪化していない。ICDD のデータベースでは、(002)面からの回折線と(112)面からの回折線の強度比は 100:74 とされているが、粉碎後ガラス試料板に加圧成型し装

填したデータでは、その比率は 100:30 となる。これは(002)面が試料の装填方法により配向し強度が強められていることによる。一方、試料を試料板に載せて、成型をせずに凸凹の状態そのまま平行ビーム法を用いたデータでは、その比率は 100:58 となった。ICDD のデータベースにより近い値が得られる。(002)面の強度の変動を相対標準偏差で求め両手法の比較を行った結果、平行ビーム法が比較的安定した強度を得られることを確認した。

以上の結果から、以降の X 線回折の実験は、全ての鎮痛解熱薬をメノウ乳鉢で粉碎し、0.5mm 深さの溝を持ったガラス試料板に載せて、加圧成型をせずに凸凹の状態そのまま平行ビーム法を用い分析を行った。また、本測定の目的が定量分析であることから、測定に使用する試料量をどの試料も同じとなるように、150 mg の試料を秤量して試料板に載せた。秤量は、0.1 mg 以下の誤差範囲内で行ったが、X 線回折法の定量分析はアスベストの定量などの特殊な場合を除き、数%オーダーの精度が期待される程度であり、更に配向の影響も完全には除き切れていないことを考慮すると、1mg 程度の秤量誤差は定量的な評価に影響を与えないと考えられる。集中法では、ガラス試料板に加圧成型をし、詰めて平坦な面を作る必要があることから、同じ試料重量に統一することは難しいが、平行ビーム法では容易であることも、平行ビーム法が、回折-吸収法に向いている利点であると考えた。

今回、アセチルサリチル酸の純物の入手が出来なかったので、定量分析の計算に用いる純物の積分回折強度 I_{jp} を、最も多くアセチルサリチル酸が多く含まれているドイツで入手された A 社製の小型標準型錠剤を用いて求めた。錠剤を 5 個秤量しその平均値 596mg を求め、500mg のアセチルサリチル酸が含まれるという成分表の情報から含有比を求めた。そして、5 回の異なった試料の盛り方を行った平行ビーム法の回折データの結果から、アセチルサリチル酸の 3 強線、(100)、(002)及び(112)面の平均積分回折強度をもとに I_{jp} の値を算出した。また、アセチルサリチル酸の質量吸収係数 $(\bar{\mu}/\rho)_j$ は、その組成式から求めた。

3-3 結果と考察

波長分散型蛍光 X 線分析から得られた元素情報の結果を Table 3.7 に示す。今回の分析結果は炭素(C)の分析結果を CH に置き換えて、FP 法にて定量分析をしており、その結果から、測定された各試料の平均質量吸収係数を導いた(Table 3.7)。ドイツで入手された小型錠剤にはアセチルサリチル酸 500 mg、セルロースとトウモロコシデンプンが残り 96 mg 含まれることが分かっており、そこから求められた炭素と水素の合計含有量は 62.4 mass%となる。FP 法にて炭素の分析結果を CH に置き換えて計算された値は 54.9 mass%となった。一般に純物質を用いない汎用の感度補正ライブラリーを用いた FP 法では 5~10 %程の誤差が予想される、更に炭素を単純に CH に置き換えた誤差も加わり、今回は比較的大きめの誤差が出ていると考えられた。

Table 3.7 Elemental analysis result (Units: mass %) and mass absorption coefficients (Units: cm²/g) of analgesic antipyretic drugs

Sample name	Mass absorption coefficient	Measured element													
		CH	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Sr
(a)	12.058	31.2	55.2	-	13.5	-	0.0015	0.0010	0.0006	-	-	-	0.0029	-	-
(b)	11.447	36.4	55.7	0.194	1.00	6.44	0.135	0.0050	0.0023	0.0105	0.0083	0.0049	0.0792	-	-
(c)	11.934	30.6	56.8	0.0414	12.6	-	0.0013	0.0005	-	-	-	-	0.0028	-	-
(d)	11.476	31.9	57.3	0.0931	10.6	-	0.0015	0.0008	-	-	-	-	0.0042	-	-
(e)	24.333	38.6	51.6	-	0.192	0.0358	0.0078	0.0136	0.0134	0.157	0.0029	0.0051	9.36	-	0.0031
(f)	14.941	38.2	54.7	-	0.0055	1.27	0.0237	3.55	0.0080	0.0056	0.0053	0.0028	2.19	0.0195	-
(g)	7.981	54.9	45.0	-	0.0166	0.0027	0.0011	0.0017	0.0039	0.0050	-	-	0.0029	-	-

次に、測定された7種類の異なった鎮痛解熱薬のX線回折プロファイルを Fig. 3.3 に示す。服用方法の違いや製造会社の違いにより、アセチルサリチル酸の含有量が異なり、その回折強度が大きく異なっていることが観察される。また、賦形剤や添加剤が異なり、回折プロファイルはどの試料も異なる。X線回折の定性分析の結果からは、ルーマニアで入手されたA社製の発泡型錠剤ではビタミンC(Lアスコルビン酸)や、発泡して水に溶解しやすくする為に添加されている炭酸水素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸の回折線が検出された。スロベニアで入手されたA社製チュワブル型錠剤では、甘味料のマニトールが検出されている。ウクライナで入手されたB社製発泡型錠剤からは、ビタミンC(Lアスコルビン酸)が検出されたが、同じ製造国で、かつ同じ工場で生産された異なるロットのロシアで入手された試料からは検出されなかった。C社製の標準型錠剤からは、炭酸カルシウムとラクトース(乳糖)が、D社製標準型錠剤からは、グルコン酸カルシウム水和物のピークが確認されている。

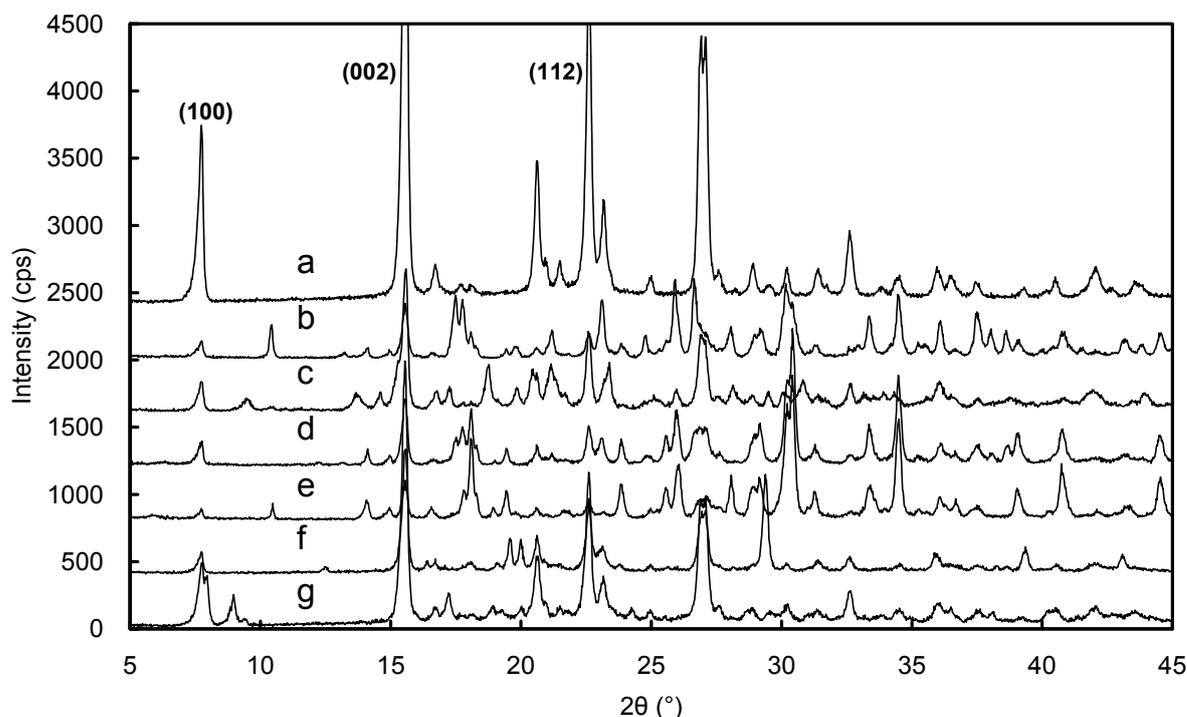


Figure 3.3 XRD patterns of analgesic antipyretic drug; (shifted)

(a) Standard type/Company “A” (GERMANY), (b) Effervescent type/Company “A” (ROMANIA), (c) Chewable type/Company “A” (SLOVENIA), (d) Effervescent type/Company “B” (RUSSIA), (e) Effervescent type/Company “B” (UKRAINE), (f) Standard type/Company “C” (UK), (g) Standard type/Company “D” (ROMANIA)

以上のことから、X線回折平行ビーム法は試料表面が凸凹した状態でも、有機物や薬品の定性分

析を行う為に十分な分解能を与えることが分かった。主要成分からの回折線は十分に分離され、各々を同定することがほとんどの試料で可能であった。又、一部の試料においては、製造会社や服用方法の違いだけでなく、同一工場の製品であっても製造ロットの違いによる、有意な差を観察することができた。

回折一吸収法による定量分析の結果を Table 3.8 に示す。

Table 3.8 XRD absorption quantitative analysis results

Sample name	Measured amount of Acetylsalicylic acid (mg)	Calculated amount of Acetylsalicylic acid (mg)	Difference (mg)	Error (%)
(a)	18.8	15.4	3.4	18.1
(b)	50.2	47.7	2.4	4.8
(c)	27.9	21.1	6.8	24.4
(d)	14.3	9.1	5.1	14.3
(e)	75.4	73.2	2.2	3.1
(f)	89.0	92.6	3.6	4.0

定量分析には、アセチルサリチル酸の3強線、(100)、(002)及び(112)面の積分回折強度を使用した。測定したアセチルサリチル酸の量と定量分析の結果で得られたアセチルサリチル酸の量の差を取ると、最大で6.8 mg、最小で2.2 mgとなった。誤差を、(測定したアセチルサリチル酸の量と定量分析の結果で得られたアセチルサリチル酸の量の差) ÷ (測定したアセチルサリチル酸の量) として定義すると、アセチルサリチル酸を50%以上含む試料では誤差が5%以内となったが、それ以下の含有量では最大25%程となった。測定されたアセチルサリチル酸の含有量と回折X線の強度から計算された含有量のプロット図を Fig. 3.4 に示す。

試料表面を凸凹にすることで配向の影響もかなり除去でき、試料表面が凸凹でも分析が可能であることは、試料量一定の実験を可能とした。試料を試料板に加圧成型して装填する試料調整法の場合、加える圧力によっても分析される試料量が変わるし、試料の比重によっても分析される試料の総重量(=試料量)は変化をする。回折一吸収法の定量計算式((3.1)式)には、分析した試料量が異なる場合は考慮されておらず、通常の集中法で、分析したい成分以外の成分が測定試料ごとに異なる場合、試料板に平坦な面を形成して装填された試料では、分析された試料量が異なり誤差を招く要因となる。試料量一定法による、回折一吸収法は、そうした誤差を低減できる手法であると言える。

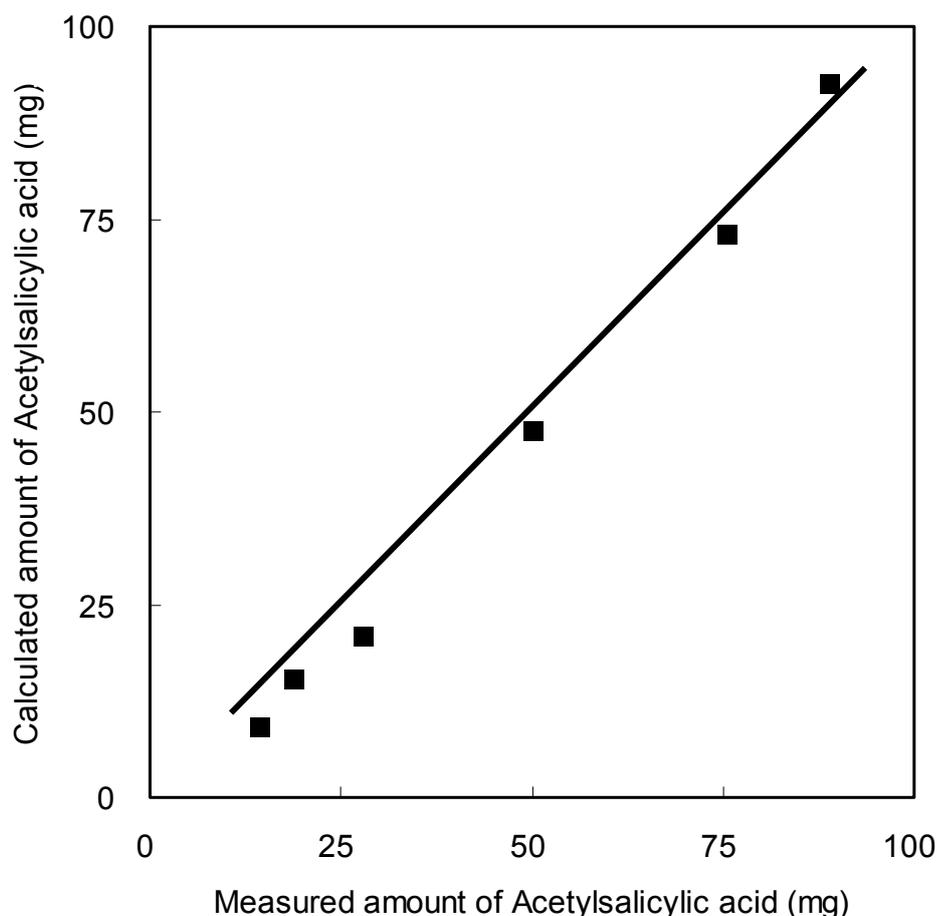


Fig. 3.4 Measured amount of Acetylsalicylic acid vs. Calculated amount of Acetylsalicylic acid

最後に、X線回折と蛍光X線分析の両手法を通じて言えることは、今回用いた試料前処理の方法が、極めて簡便で個人差が生じにくい前処理方法であったことである。X線回折では、試料量の秤量を必要としたが、それほど厳密な精度は要求されておらず、試料を装填する際には、適当に凸凹に盛り付けるだけであった。蛍光X線分析では、試料を粉碎しプレスを行ったが、これも特に試料調整で大きな個人差を生む手法ではない。簡便で個人差が生じにくいということは定量誤差を小さくするために大きく貢献する。

3-4 結言

平行ビームX線回折法は、凸凹な試料表面の状態であっても定性分析で主成分の定性を行うに十分な質の回折プロファイルを与えることが分かった。更に、凸凹な試料表面は、配向の影響を除く為に有効であった。汎用的なX線回折装置で、回転試料台やキャピラリー試料台がなくとも、ある程度の配向の影響が除去でき、定量分析にも利用可能であることが確認できた。凸

凹な試料表面の状態であっても良質な回折データを得られるということは、試料の量を一定にして比較分析を行うことを可能とした。試料量一定法による回折-吸収法は、誤差を低減することに有効であると考えられた。波長分散型蛍光 X 線分析で求められた元素情報から、平均の質量吸収係数を算出することは、有機物の場合でも簡単に行えることが理解できた。軽元素の定量値に大きめの誤差があったものの、回折-吸収法で含有量の多い主成分の定量分析では、数%程度の誤差で定量分析ができた。これは一般に X 線回折法に期待される定量分析の精度に見合う値である。含有量の少ない主成分ではない成分の定量では、誤差の値は大きいものの、量の比較程度には利用可能であると考えられた。

X 線回折の定量法の一つに内部標準法[3.2]がある。分析対象の試料に一定量の既知物質を混入させ、検量線を作成し質量吸収係数の変化による影響をなくする方法である。分析対象の試料が十分量入手可能な場合には有効な手法であるが、試料量が限られる場合には利用ができない。今回の回折-吸収法では、数百 mg の試料量があれば、検量線の作成などの煩雑な手間をかけずに、定量分析が行える。X 線回折法は、蛍光 X 線分析法にくらべて、定量分析に用いられることが少ない。特に有機物の分析では、配向などの影響もあって、その傾向が顕著であると考えられる。平行 X 線ビーム法と蛍光分析法とを併用した「試料量一定法による回折-吸収法」が、今後有機物の分析に広く活用されることを期待する。

参考文献

- [3.1] J. Leroux, D. H. Lennox and K. Kay: *Anal. Chem.* **25**, 740-743. (1953)
- [3.2] L. Alexander and H. P. Klug: *Anal. Chem.*, **20**, 886 (1948)
- [3.3] H.P. Klug and L. Alexander: "*X-ray diffraction procedures (2nd edition)*" (1973), (John Wiley & Sons, Inc., New York)
- [3.4] 株式会社リガク: X 線回折ハンドブック 第 5 版, 62, (2006) (株式会社リガク)
- [3.5] S. Ergnn and V. H. Tiensuu: *J. Appl. Phys.* **29**, 946 (1958)
- [3.6] R. Jenkins and R. L. Snyder: "*Introduction to X-ray Powder Diffractometry*" (1996), (John Wiley & Sons, Inc., New York)
- [3.7] A. Iwata and J. Kawai: *Bunseki Kagaku*. **Vol. 60, No.9**, 749-760 (2011)
- [3.8] J. Sherman: *Spectrochim. Acta*, **7**, 283 (1955)
- [3.9] T. Shiraiwa and N. Fujino: *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **5**, 886 (1966)
- [3.10] K. Shimizu and K. Omote: *The Rigaku Journal*, 1-9 Summer 2008 Vol. 24 No.1 (2008)
- [3.11] 株式会社リガク: 日本特許庁特許公報, 特許第 3548556 号(P3548556), (2004. 4.23)

第4章 FP法分析によるユーロ硬貨の製造国判別

4-1 緒言

2種類の異なった色合いの合金からできた硬貨（バイカラー硬貨, Bi-colour coin）は、その色調や質感に似通ったものが多く、多くの硬貨が類似の合金を使用していると思われる。代表的なバイカラー硬貨であるユーロ硬貨は異なった国々で製造されているが、EUの統一された規格のもとに製造され当然その元素組成も規定されている。

近年、ハンドヘルド型のエネルギー分散型蛍光 X 線装置（ED-XRF）の普及により、金属種や合金種の判別は容易に行えるようになったが、同じ種類の合金の産地判別などの試みは行われていない。今回、波長分散型蛍光 X 線分析法（WD-XRD）を用い、これらの類似したバイカラー硬貨と、統一された規格に従い異なった国で製造されたユーロ硬貨について、ファンダメンタル・パラメータ法による元素分析の結果から、製造国判別を試みたので報告する。

ユーロ(EUR, €)は欧州で用いられている通貨であり、2010年11月現在22の国が使用している（22カ国の内、3カ国は硬貨を発行していない）。欧州連合(EU)加盟国27カ国の内、英国、ポーランド、ハンガリーなどをはじめとした幾つかの国はユーロを採用しておらず、又、逆にEUに加盟していない、バチカン市国、モナコ、サンマリノなどの国がユーロを法定通貨としている。1999年1月1日より、経済用仮想通貨として導入され、実際には2002年1月1日から正式に使用開始となり紙幣および硬貨の流通が始まった[4.1]。2EUR硬貨は、外径25.75 mm 厚さ1.95 mm、外周部が白銅(cupronickel)、中心部はニッケルをはさみ表面と裏面にニッケル黄銅(nickel-brass)を配した3層構造からなる。1EUR硬貨は外径23.25 mm 厚さ2.125 mm、外周部がニッケル黄銅、中心部はニッケルをはさみ表面と裏面に白銅を配した3層構造からなる[4.2]。日本ではこうした2種類の異なった色合いの合金からできた硬貨（バイカラー硬貨, Bi-colour coin）は使用されていないが、海外ではユーロ以外にも広く使用されている。

手元に収集できた世界中の硬貨の中で、中心部が黄銅色で外周部が白銀色からなる硬貨を2EUR型と分類し、その逆を1EUR型と分類すると Fig. 4.1 及び Fig. 4.2 の如くとなる。（チェコの50CZK硬貨の外周部の色を例外とする。）各国ごとにその国の独自のデザインを採用しており、眺めているだけでも楽しくなる。コイン収集家が蒐集意欲を掻き立てられることも頷ける。これらのバイカラー硬貨は、黄銅色部および白銀色部の色調も質感も似ている硬貨が多く、良く似た合金を使用している可能性が高い、更に、統一された規格ではなく、各国において独自の規格で製造されていることから、金属種・鋼種の製造国判別の可能性の評価を行うには比較的容易な試料と考えられ、これを最初の分析対象として用いた。



Fig. 4.1 "2EUR Type" Coins



Fig. 4.2 "1EUR Type" Coins



Fig. 4.3 Back Side of 2EUR and 1EUR coins

ユーロ加盟国は統一の通貨を使う為に、デザインにおける各国の独自性は失われてしまったかの様に思われているが、そうではない。ユーロ紙幣は各国共通のデザインを採用し独自性は全くないが、ユーロ硬貨の裏面だけは各国によって自由にデザインを決めることができる[4.3].

各国の硬貨は原則的に各国において製造されている。Fig. 4.3 に代表的な国々の 2EUR 及び 1EUR 硬貨の国別の「裏面」のデザインを示す。この異なったデザインから各国で製造された硬貨は容易にその製造国を認識できる。異なった国で製造されるとは言い、ユーロ硬貨は厳格に規定され EU 規則に基づき製造された硬貨であり、元素組成は類似し、製造国を判別することは容易ではないと想像されたので、軽元素の定量や分解能において ED-XRF より優れると言われる WD-XRF を用いて分析を行った。

4-2 実験

実験は株式会社リガク製 WD-XRF 装置 PrimusII を用いて行った。PrimusII は End window 型 ロジウム(Rh)X 線管球を用い、その最大出力は 4kW、最大管電圧および最大管電流は 60kV 150mA である。48 試料自動交換機構、4 種類の 1 次 X 線フィルター、分析領域径を 0.5 mm から 35 mm の間で変化させる 6 種類のダイアフラム、試料面内回転機構(30rpm)、3 種の異なった発散角を持つスリット、10 種類の分光結晶を装着できる結晶交換機構、検出器にはシンチレーションカウンタ(SC)及びプロポーションナルカウンタ(PC)、を備える。

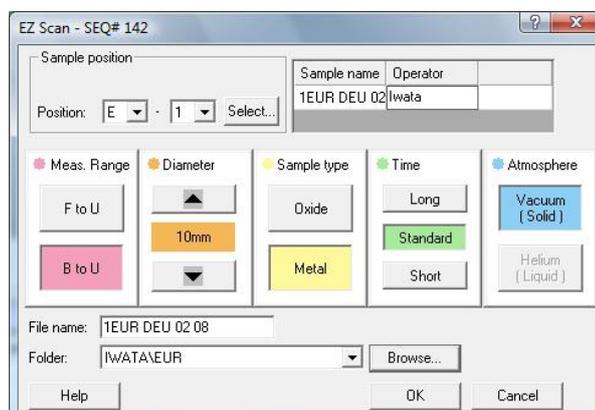


Figure 4.4 EZ Scan Menu

各国の硬貨の元素組成の相対比較を主目的とし、測定は PrimusII に用意されている「EZ Scan」と名付けられた簡易測定モードを用いた。Fig. 4.4 がその EZ Scan のメニュー画面である。分析条件の詳細は、メーカーが予め用意している推奨条件を用いることで、分析者はそれらの入力の必要が無い。単に、分析元素範囲、分析領域径、試料のタイプ（酸化物、金属）、測定時間の長短、測定雰囲気（真空、He 置換）の選択を行うだけで簡単に測定が行える。定量分析には、標準試料を必要としない「SQX 分析」と名付けられた株式会社リガク製ファンダメンタル・パラメータ法[4.4-5] ソフトウェアを使用した。測定の前処理として、エタノール洗浄と超音波洗浄だけの場合と、歯

磨き粉でのブラッシングを加えた場合との比較を行った結果、ブラッシングが汚れによる炭素、酸素の含有量を低下させることが確認できたので、その他の元素成分の定量精度の向上に寄与すると考え、全ての硬貨の前処理は歯磨き粉でのブラッシングを行い、その後超音波洗浄をした。分析面は表面の凸凹の違いを避けるために、ユーロ硬貨では、各国共通デザインである「表面」を用いた。ユーロ硬貨以外では、極力平坦な面を選んで分析を行い、更に分析中は試料を面内回転させた。全ての分析はEZ Scan 標準時間分析で、ボロンからウランまでを真空中で測定を行った。分析領域は2EUR型硬貨、1EUR型硬貨共に中心部の10 mm径にX線を照射した。Table 4.1に測定条件の詳細を示す。

Table 4.1 Measurement conditions of XRF analysis (EZ Scan Standard Measurement)

Element	X-ray Power	Power (W)	Slit	Crystal	Detector	2-Theta (deg)		Step (deg)	Scan speed (deg/min)
	Kv-mA					Low	High		
Heavy	50-60	3000	F ^{*1}	LiF	SC	5.000	90.000	0.02	30
Ca	40-75	3000	N ^{*2}	LiF	PC	110.000	116.000	0.05	30
K	40-75	3000	N	LiF	PC	133.000	140.000	0.05	30
Cl	30-100	3000	F	Ge	PC	90.000	96.000	0.05	10
S	30-100	3000	N	Ge	PC	107.000	114.000	0.05	20
P	30-100	3000	N	Ge	PC	137.000	144.000	0.05	20
Si	30-100	3000	N	PET	PC	106.000	112.000	0.05	20
Al	30-100	3000	N	PET	PC	140.000	148.000	0.05	20
Mg	30-100	3000	N	RX-25 ^{*4}	PC	35.270	41.270	0.05	15
Na	30-100	3000	N	RX-25	PC	43.498	49.498	0.05	15
F	30-100	3000	N	RX-25	PC	71.734	77.734	0.05	10
O	30-100	3000	N	RX-35 ^{*5}	PC	47.816	55.816	0.05	15
N	30-100	3000	C ^{*3}	RX-40 ^{*6}	PC	38.582	52.582	0.05	20
C	30-100	3000	C	RX-61 ^{*7}	PC	23.876	41.876	0.10	30
B	30-100	3000	C	RX-75 ^{*8}	PC	40.718	60.718	0.10	20

*1 F; Fine, *2 N; Normal, *3 C; Coarse

*4 - *8 Synthetic multilayer mirror

4-3 結果と考察

最初に 2EUR 型に分類したドイツ製 2EUR を含む 8 種類の硬貨の中心部の分析結果を比較し、その結を Table 4.2 に示す。

Table 4.2 Comparison of 2EUR type coins (mass%)

	2EUR	2LVL	1YTL	5MAD	100HUF	50CZK	5PLN	5ZAR
	Germany	Latvia	Turkey	Morocco	Hungary	Czech	Poland	South Africa
Number of samples	10	4	6	1	1	3	10	4
Diameter* ¹	25.8 mm	26.3 mm	26.2 mm	25.0 mm	24.0 mm	27.6 mm	24.0 mm	25.9 mm
Material	Nickel brass			Yellow Brass		Al-Ni-Cu Alloy		
Mg	0.0193 (0.696)	0.0176 (0.880)	0.0209 (0.893)	0.0097 (-)	0.0108 (-)	0.0487 (0.604)	0.0173 (1.243)	0.0171 (0.497)
Al	0.0155 (0.501)	0.0285 (0.490)	0.0840 (0.877)	0.0340 (-)	0.0105 (-)	0.0081 (0.468)	6.07 (0.044)	6.47 (0.043)
Si	0.0272 (0.629)	0.0844 (0.238)	0.171 (0.427)	0.294 (-)	0.0575 (-)	0.0789 (0.353)	0.107 (0.278)	0.117 (0.051)
P	0.0243 (0.147)	0.0275 (0.112)	0.0315 (0.326)	0.0295 (-)	0.0324 (-)	0.0316 (0.119)	0.0320 (0.121)	0.0306 (0.046)
S	0.0130 (0.455)	0.0313 (0.376)	0.0271 (0.275)	0.0333 (-)	0.0124 (-)	0.0186 (0.433)	0.0126 (0.468)	0.0086 (0.343)
Cl	0.0363 (0.535)	0.148 (0.508)	0.114 (0.454)	0.0825 (-)	0.0749 (-)	0.0758 (0.406)	0.0404 (0.459)	0.0351 (0.727)
Mn	0.0478 (0.414)	0.120 (0.128)	0.0568 (0.997)	0.0351 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.0540 (0.722)	0.192 (0.021)
Fe	0.0659 (0.292)	0.0508 (0.365)	0.0873 (0.973)	0.0668 (-)	0.0133 (-)	0.0428 (0.187)	0.0625 (0.316)	0.0401 (0.501)
Co	0.00 (-)	0.00 (-)	0.0074 (0.470)	0.0095 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)
Ni	5.48 (0.015)	6.62 (0.034)	4.58 (0.056)	6.87 (-)	0.0111 (-)	0.0596 (0.647)	2.13 (0.017)	2.32 (0.004)
Cu	75.9 (0.005)	72.1 (0.011)	80.8 (0.020)	71.7 (-)	77.5 (-)	77.3 (0.009)	91.4 (0.004)	91.0 (0.008)
Zn	18.4 (0.018)	20.8 (0.049)	14.0 (0.123)	21.5 (-)	22.3 (-)	22.3 (0.037)	0.0351 (0.820)	0.00 (-)

*1 measured by a vernier micrometer.

Figures in parenthesis; Relative standard deviation (RSD)

Fig. 4.1 の写真ではその類似性がうまく表現できていないが、2EUR, 2LVL, 1YTL, 5ZAR の 4 種の硬貨は、色調・形状ともに極めて類似している。5MAD, 100HUF, 5PLN は 2EUR に比べ外径が小さいが、色調は極めて類似している。50CZK は、2EUR に比べ外径が 2mm ほど大きく、外周部の色調が大きく異なり、濃い茶色であるが、中心部の色調は他の 2EUR 型硬貨に類似している。

中心部の材質は、ニッケル黄銅、黄銅、Al-Ni-Cu 合金の 3 種類が確認された。ニッケル

黄銅を用いている4種の硬貨の内、1YTLだけは銅(Cu)の含有量が他に比べ高く、替わって亜鉛(Zn)の含有量が低い。他の3種の硬貨は、主成分に大きな違いは無いが、マンガン(Mn)の含有量の比較とコバルト(Co)の有無によって、各硬貨を特定できる。今回のCoの含有量は簡易定量測定の実験条件では、定量下限以下の値となり、その信頼性に欠ける。その為、1YTLと5MAD硬貨のCo-K α だけを走査速度を10分の1(3.0deg/min)に、又、測定範囲2 θ を50~55 $^{\circ}$ に変えて測定した(Fig. 4.5)。それ以外の測定条件は簡易測定モードEZ Scan標準時間測定と同じとした。どの硬貨からもCo-K α のピークが確認でき、これによって、定量下限以下の値であっても、その元素の存在の有無だけを議論するのであれば、簡易測定の結果でも使用可能であると考えられる。

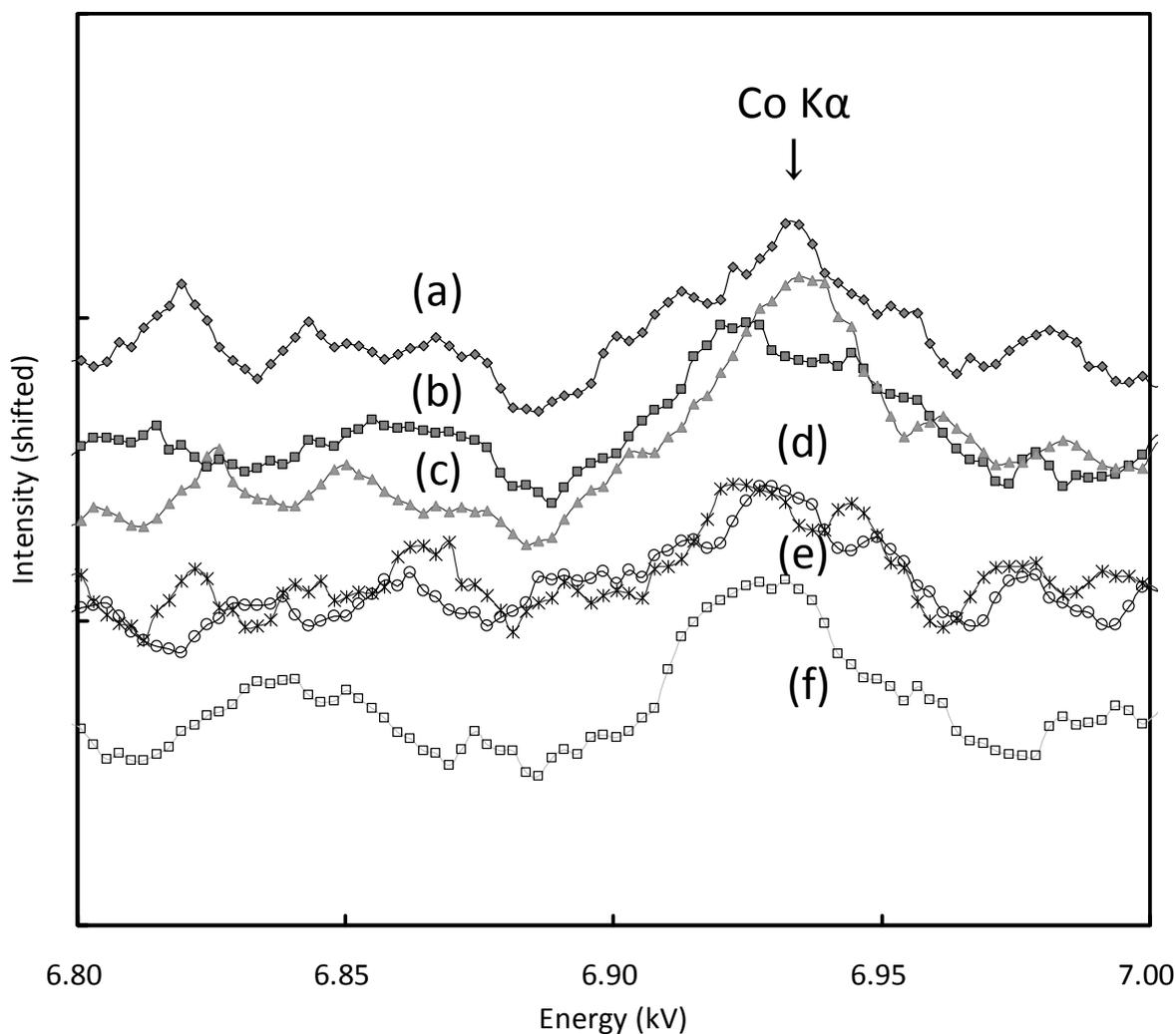


Fig. 4.5 Co-K α spectra of 1YTL and 5MAD, (a) 1YTL 05 01, (b) 1YTL 05 02, (c) 1YTL 06 01, (d) 1YTL 07 01, (e) 1YTL 08 01, (f) 5MAD

黄銅を使用する、100HUFと50CZKについても、主要成分に大きな差はないが、鉄(Fe)、ニッケル

(Ni)の含有量の違いで識別が可能である。 Al-Ni-Cu 合金を用いる, 5PLN, 5ZAR に関しても, 主要成分に大きな差がないが, 亜鉛(Zn)の有無で国の特定が可能である。

次に 1EUR 型に分類したイタリア製 1EUR を含む 7 種類の硬貨の中心部の分析結果を比較した(Table 4.3).

Table 4.3 Comparison of 1EUR type coins (mass%)

	1EUR	10MAD	2PLN	2GBP	10RUB	50YK	1REAL
	Italy	Morocco	Poland	UK	Russia	Turkey	Brazil
Number of samples	10	1	10	2	2	4	4
Diameter* ¹	23.3 mm	27.9 mm	21.5 mm	28.5 mm	27.2 mm	23.7 mm	27.0 mm
Material	Cupronickel					Nickel brass	SUS430
Mg	0.0334 (0.662)	0.0293 (-)	0.0456 (1.081)	0.0138 (0.933)	0.0241 (0.573)	0.0092 (0.333)	0.0273 (0.432)
Al	0.0150 (0.493)	0.0326 (-)	0.0375 (0.543)	0.0163 (0.622)	0.0085 (0.399)	0.0212 (0.607)	0.0124 (0.515)
Si	0.0495 (0.454)	0.0403 (-)	0.218 (0.511)	0.0498 (0.382)	0.103 (0.748)	0.0423 (0.825)	0.352 (0.284)
P	0.0225 (0.139)	0.0257 (-)	0.0260 (0.121)	0.0247 (0.215)	0.0344 (0.029)	0.0230 (0.085)	0.0282 (0.189)
S	0.0129 (0.310)	0.0333 (-)	0.0224 (0.249)	0.0113 (0.195)	0.0200 (0.198)	0.0130 (0.426)	0.0037 (0.382)
Cl	0.0232 (0.491)	0.0435 (-)	0.0413 (0.996)	0.0118 (0.295)	0.0215 (0.030)	0.0114 (0.705)	0.0024 (0.839)
V	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.0416 (0.135)
Cr	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.0112 (0.114)	0.00 (-)	17.2 (0.034)
Mn	0.253 (0.215)	0.0366 (-)	0.259 (0.355)	0.147 (0.053)	0.0762 (0.314)	0.154 (0.256)	0.117 (0.661)
Fe	0.0799 (0.285)	0.0510 (-)	0.0812 (0.281)	0.0810 (0.473)	0.138 (0.242)	0.0810 (0.358)	81.6 (0.005)
Co	0.0178 (0.461)	0.0149 (-)	0.0154 (0.556)	0.00 (-)	0.0114 (0.069)	0.0093 (0.572)	0.0230 (2.000)
Ni	25.4 (0.016)	25.5 (-)	25.2 (0.032)	23.9 (0.178)	25.6 (0.014)	16.6 (0.106)	0.169 (0.246)
Cu	74.0 (0.006)	73.5 (-)	73.9 (0.012)	75.7 (0.058)	73.7 (0.002)	70.9 (0.074)	0.00 (-)
Zn	0.0899 (0.727)	0.00 (-)	0.112 (1.341)	0.0311 (1.045)	0.319 (1.172)	12.2 (0.291)	0.00 (-)
Nb	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.00 (-)	0.372 (0.111)

*1 measured by a vernier micrometer.

Figures in parenthesis; Relative standard deviation (RSD)

2EUR型硬貨と異なり, 1EUR型硬貨の外径は21.5 mmから28.5 mmまで幅広く分布している. 10RUB, 1REAL 硬貨の外周部は他の硬貨に比べやや赤みがかかった色調であり, 中心部の白銀色部分についても同じく他の硬貨に比べて明るい白銀色であり, 異なっている. それ以外の硬貨では色調に明らかな差は見られなかった. 中心部の材質は, 白銅, ニッケル黄銅, ステンレス(SUS430)の3種類が確認された. 50YK 硬貨では, 多くの 2EUR 型硬貨がその中心部に用いているニッケル黄銅を用い, 黄銅色ではなく白銀色を発色させている点は興味深い. 日本の500円硬貨もニッケル黄銅(日本では洋白と呼ばれる)を用いて白銀色を発色させているが, その組成は一般に, Ni :8%, Cu :72%, Zn :20%とされており, 今回の50YKの分析結果とも大きく離れている. 5種類の硬貨が白銅をその中心部に使用しているが, 1EUR, 2PLNが高いMnの含有量を示している. この二つの硬貨を他の元素の分析値から判別する有意な差は見られなかった. 10MADではZnが, 又2GBPではCoが検出されないこと, 10RUBでは, Feの含有量が他の硬貨に比べて高いことが特徴で, 製造された国を判別するに有力な情報として得られた. 目視で色調において極めて高い類似性を示した, 10RUBと1REALであったが, WD-XRFの結果からは, 全く異なった材料であった.

5) 1REALには他の硬貨に見られないバナジウム(V)とニオブ(Nb)の存在が確認された. どちらもVa族に属する元素であり興味深い.

次に2EUR硬貨の国ごとの違いを比較した(Table 4.4). 冒頭に述べた如くユーロ硬貨は基本的に各国において製造されているが, 裏面のデザイン以外は統一された規格で製造されているので, 分析結果の平均値の単純な比較では有意な差を見ることは難しい. そこで, 収集された2EUR硬貨80枚の内, 一つの国で6枚以上の硬貨が集まった7カ国の2EUR硬貨のNiとZnの含有量について, Fig. 4.6にプロット図を作成し比較を行った.

Table 4.4 Analysis result of Ni Zn of 2 EUR coins (mass %)

		DEU	ESP	NDL	ITA	AUT	BEL	FRA
Ni	Average	5.48	5.50	5.45	5.50	5.56	5.51	5.63
	Maximum	5.59	5.65	5.65	5.78	5.75	5.79	5.76
	Minimum	5.30	5.41	5.34	5.19	5.33	5.33	5.50
	Spread	0.29	0.24	0.31	0.59	0.42	0.46	0.26
Zn	Average	18.4	18.4	18.3	18.4	18.2	18.2	17.8
	Maximum	18.9	19.1	18.6	18.8	18.5	18.5	18.8
	Minimum	17.8	17.8	17.9	17.9	17.6	17.5	16.6
	Spread	1.1	1.3	0.7	0.9	0.9	1.0	2.2

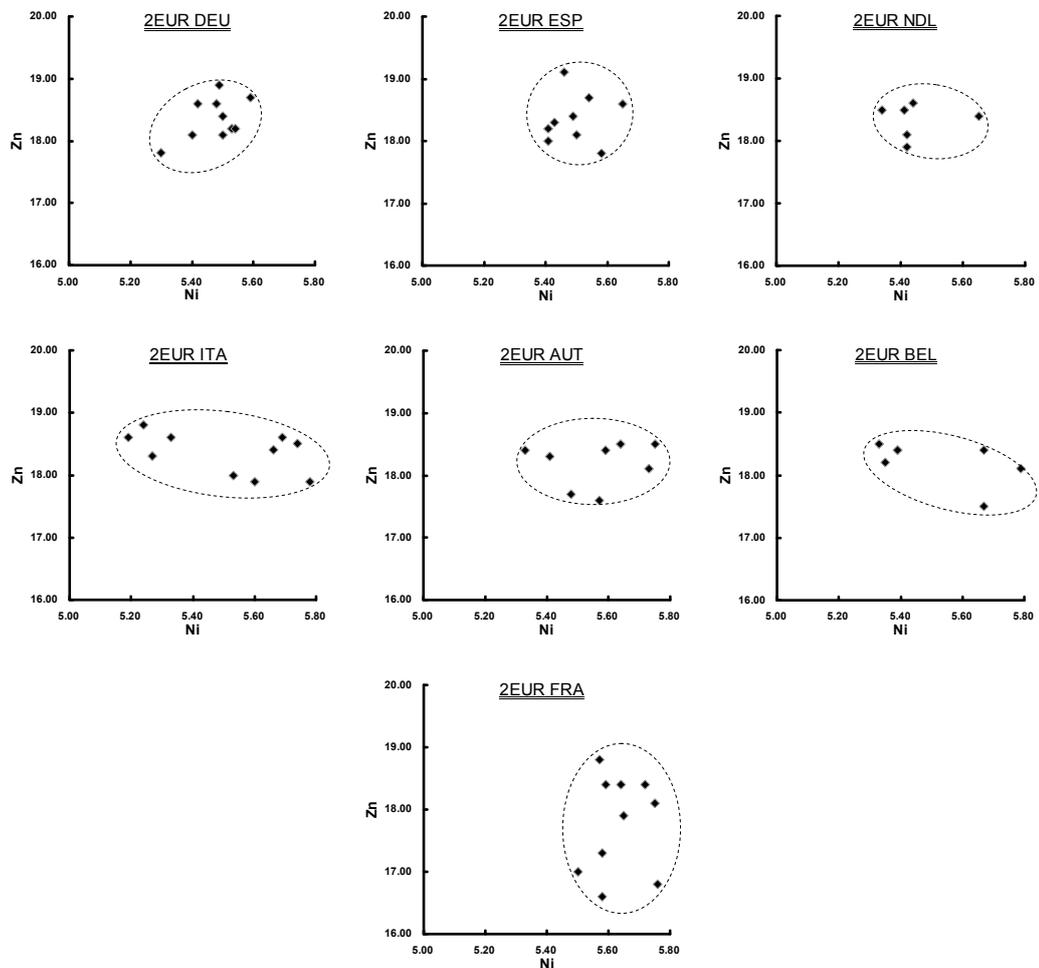


Fig. 4.6 Analysis results of Ni-Zn of 2 EUR coins (mass %)

Fig. 4.6 の最上段にあるドイツ(DEU)、スペイン(ESP)、オランダ(NDL)は、Zn、Niの含有量の分布が後述する他の国々に比べて比較的狭い範囲に収まっている。次の段のイタリア(ITA) オーストリア(AUT) ベルギー(BEL)は上段の国々と同じく Zn の平均含有量は比較的狭いが、Ni の分布が最上段の国々に対して拡がりを持っているのが特徴である。最後のフランス(FRA)は、低い Zn の含有量平均 (17.8 mass%) と高い Ni の含有量平均 (5.63 mass%) が特徴である。又、唯一 Zn の分布に広がりを見せた硬貨であった。EU 規格では、2EUR 硬貨のニッケル黄銅の組成は、Cu : 75%, Zn : 20%, Ni : 5%と規定されているが、測定された全 80 枚の 2EUR 硬貨の平均値は、Cu : 75.9 %, Zn : 18.3 %, Ni : 5.5 %であり、Zn が規定値より低く、Cu と Ni が高めの数値を示している。

次に、同じく収集された 2EUR 硬貨 80 枚の内、一つの国で 6 枚以上の硬貨が集まった 7 カ国の 2EUR 硬貨の Mn と Fe の含有量について、Table 4.5 と Fig. 4.7 で同様に比較を行った。

Table 4.5 Analysis result of Mn-Fe of 2 EUR coins (mass %)

	DEU	ITA	FRA	NDL	ESP	BEL	AUT
Mn	Average	0.0478	0.0456	0.0566	0.0479	0.0595	0.0544
	Maximum	0.0751	0.0812	0.0877	0.0645	0.0893	0.0695
	Minimum	0.0148	0.0217	0.0167	0.0123	0.0370	0.0439
	Spread	0.0603	0.0595	0.0710	0.0522	0.0523	0.0256
Fe	Average	0.0659	0.0493	0.0451	0.0560	0.0583	0.0438
	Maximum	0.0934	0.0774	0.0780	0.0733	0.0735	0.0702
	Minimum	0.0325	0.0262	0.0231	0.0372	0.0279	0.0330
	Spread	0.0609	0.0512	0.0549	0.0361	0.0456	0.0372

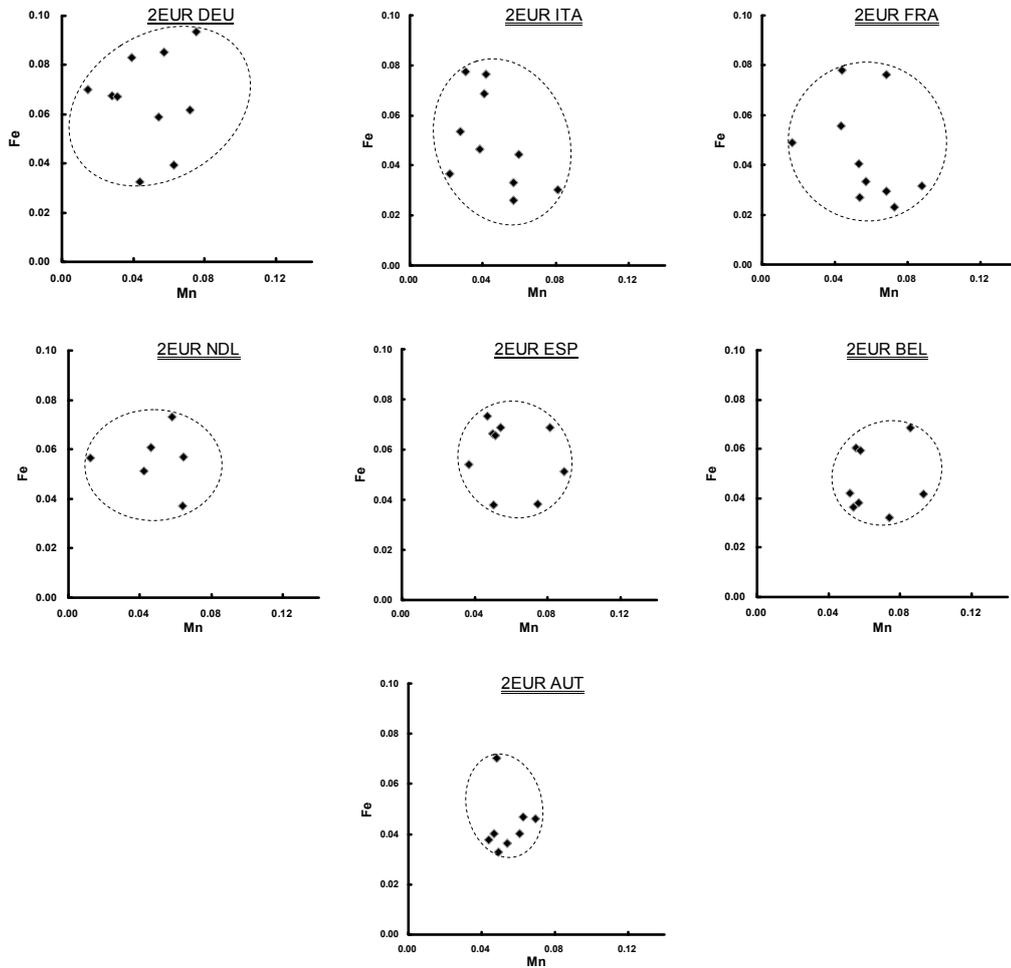


Fig. 4.7 Analysis results of Mn-Fe of 2 EUR coins (mass %)

Fig. 4.7 最上段のドイツ(DEU), イタリア(ITA), フランス(FRA)は他の国々に比べ, Mn 及び Fe の分布が幅広い. その中でもドイツは, イタリア, フランスに比べ高めの Fe の含有量と, 低めの Mn の含有量を示している. 続くオランダ(NDL), スペイン(ESP), ベルギー(BEL), オーストリア(AUT)は上記の3カ国に比べ, 両元素共に拡がりは少ない. これらの国々での国ごとの特徴は見いだせなかった.

収集された1EUR硬貨68枚の内, 2EUR硬貨の分析を行った同じ7カ国の1EUR硬貨の Fe と Ni の含有量について Table 4.6 と Fig. 4.8 で同様に比較を行った.

Ni はその分布の拡がりが大きく, ベルギーとオランダの分布は他の国々のプロット範囲を超えてしまったので, 図を拡張した. オランダでは点線の左側が, ベルギーでは点線の右側が拡張された部分である. オーストリアとフランスも, 最下段の国々に比べ Ni, Fe とともに拡がりが大きい. イタリア, スペインは Ni, Fe とともに拡がりが小さいのが特徴的である. ドイツも Ni, Fe とともに拡がりが小さく, 更に高い Fe の含有量が特徴である.

Table 4.6 Analysis result of Ni-Fe of 1 EUR coins (mass %)

		NDL	BEL	AUT	FRA	ITA	ESP	DEU
Ni	Average	25.12	25.70	25.37	25.22	25.29	25.38	25.43
	Maximum	26.10	27.10	26.20	25.60	25.70	25.80	25.80
	Minimum	23.10	25.00	24.80	24.70	25.00	24.90	25.10
	Spread	3.00	2.10	1.40	0.90	0.70	0.90	0.70
Fe	Average	0.102	0.118	0.091	0.134	0.083	0.074	0.119
	Maximum	0.170	0.175	0.204	0.255	0.108	0.137	0.190
	Minimum	0.019	0.078	0.027	0.045	0.044	0.002	0.075
	Spread	0.151	0.097	0.177	0.210	0.064	0.135	0.115

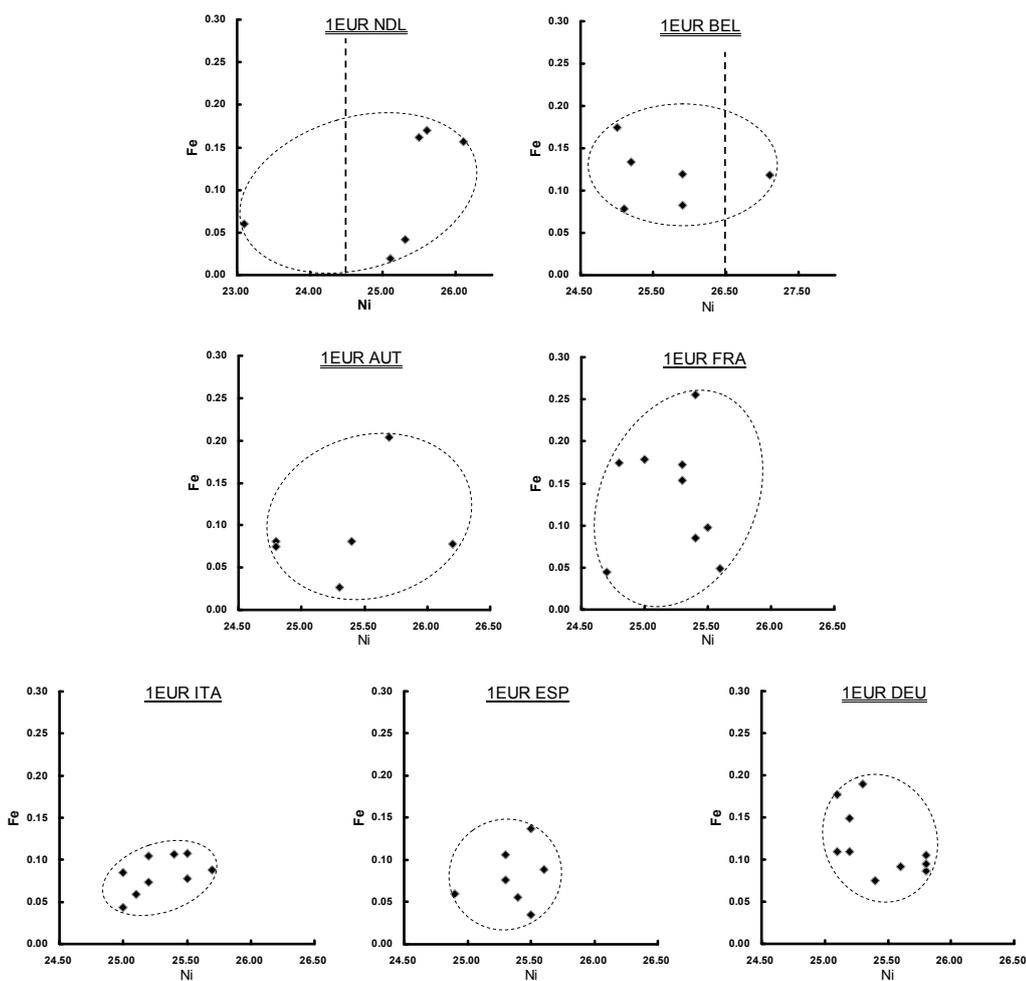


Fig. 4.8 Analysis results of Ni-Fe of 1 EUR coins (mass %)

次に、同じく収集された 1EUR 硬貨 68 枚の内、 2EUR 硬貨の分析を行った同じ 7 カ国の 1EUR 硬貨の Co と Zn の含有量について Table 4.7 と Fig. 4.9 で同様に比較を行った。

Fig. 4.9 最上段のドイツ、オーストリアは共に、低い Co, Zn の含有量とその分布も小さいことが特徴である。次の段のオランダ、スペイン、ベルギーも低い Zn の含有量を示すが、上記の 2 カ国に比べて Co の含有量に拡がりを持つ。最下段のフランス、イタリアは、Co, Zn 共に広い分布を示し、Zn の含有量平均は上記の 4 カ国に比べ高い。

Table 4.7 Analysis result of Co-Zn of 1 EUR coins (mass %)

	DEU	AUT	ESP	NDL	BEL	FRA	ITA
Co	Average	0.0158	0.0162	0.0132	0.0130	0.0237	0.0211
	Maximum	0.0208	0.0209	0.0262	0.0212	0.0381	0.0284
	Minimum	0.0092	0.0065	0.0000	0.0050	0.0129	0.0000
	Spread	0.0116	0.0144	0.0262	0.0162	0.0252	0.0263
Zn	Average	0.0196	0.0408	0.0342	0.0288	0.0506	0.0899
	Maximum	0.0633	0.0828	0.0530	0.0419	0.0773	0.2090
	Minimum	0.0000	0.0086	0.0098	0.0194	0.0318	0.0142
	Spread	0.0633	0.0742	0.0432	0.0225	0.0455	0.1948

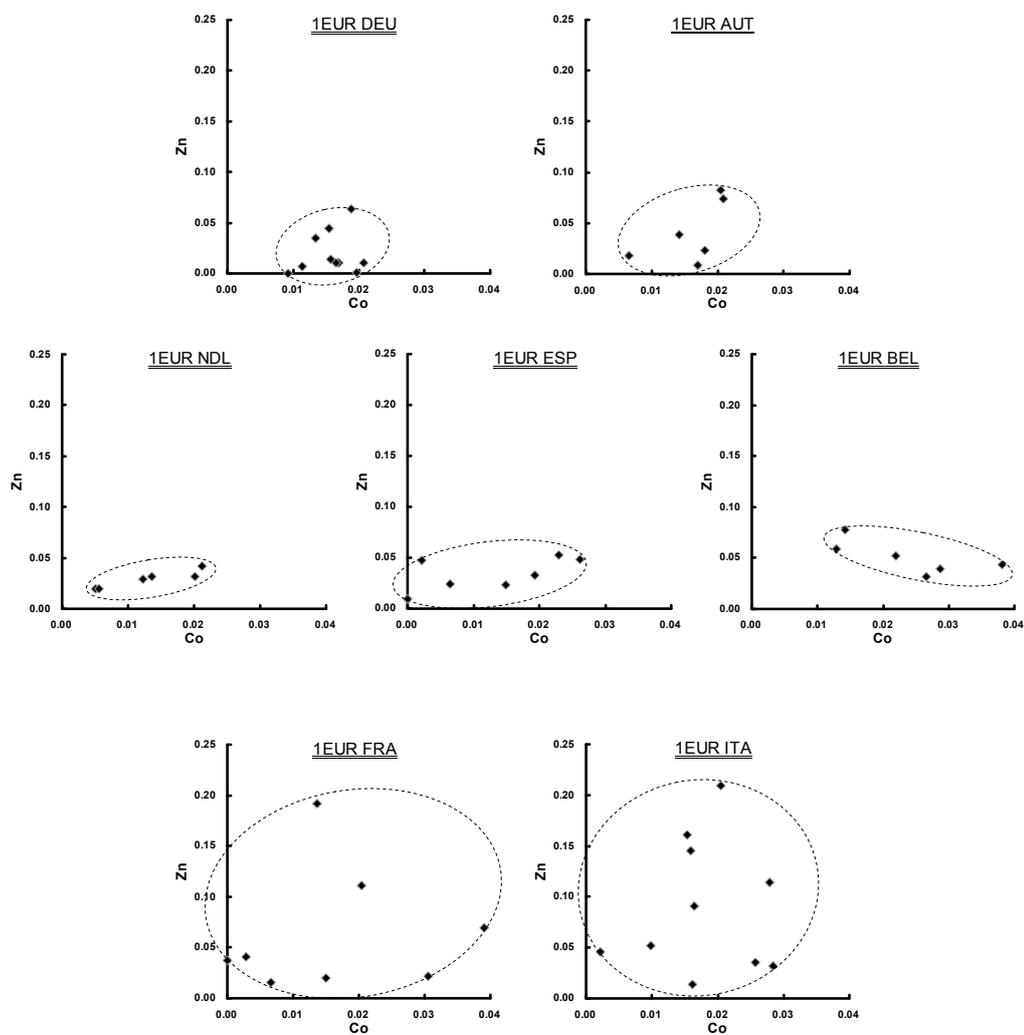


Fig. 4.9 Analysis results of Co-Zn of 1 EUR coins (Unit mass %)

分析された全 68 枚の 1EUR 硬貨の中で、ジルコニウムが検出された硬貨が 7 枚あった。検出されたのは全 13 カ国の中で、ドイツ、ギリシャ、ポルトガルの 3 カ国であった。Fig. 4.10 にドイツ及びポルトガルの硬貨で Zr-K α の測定されたプロファイルを示す。これは EZ-scan の標準測定時間のデータであり、30 deg(2 θ)/min の高速で測定されたプロファイルである。含有量は 0.02 ~0.03 mass% 代であった。Zr の測定に関しては、特にブランクの測定はしていないが、68 枚中の 7 枚だけにピーク が検出されており、同じ測定条件で測った残りにはピークが認められなかった。7 枚の硬貨は何度か洗浄を繰り返したが、Zr の数値に変化はなく表面の汚染ではないと判断した。

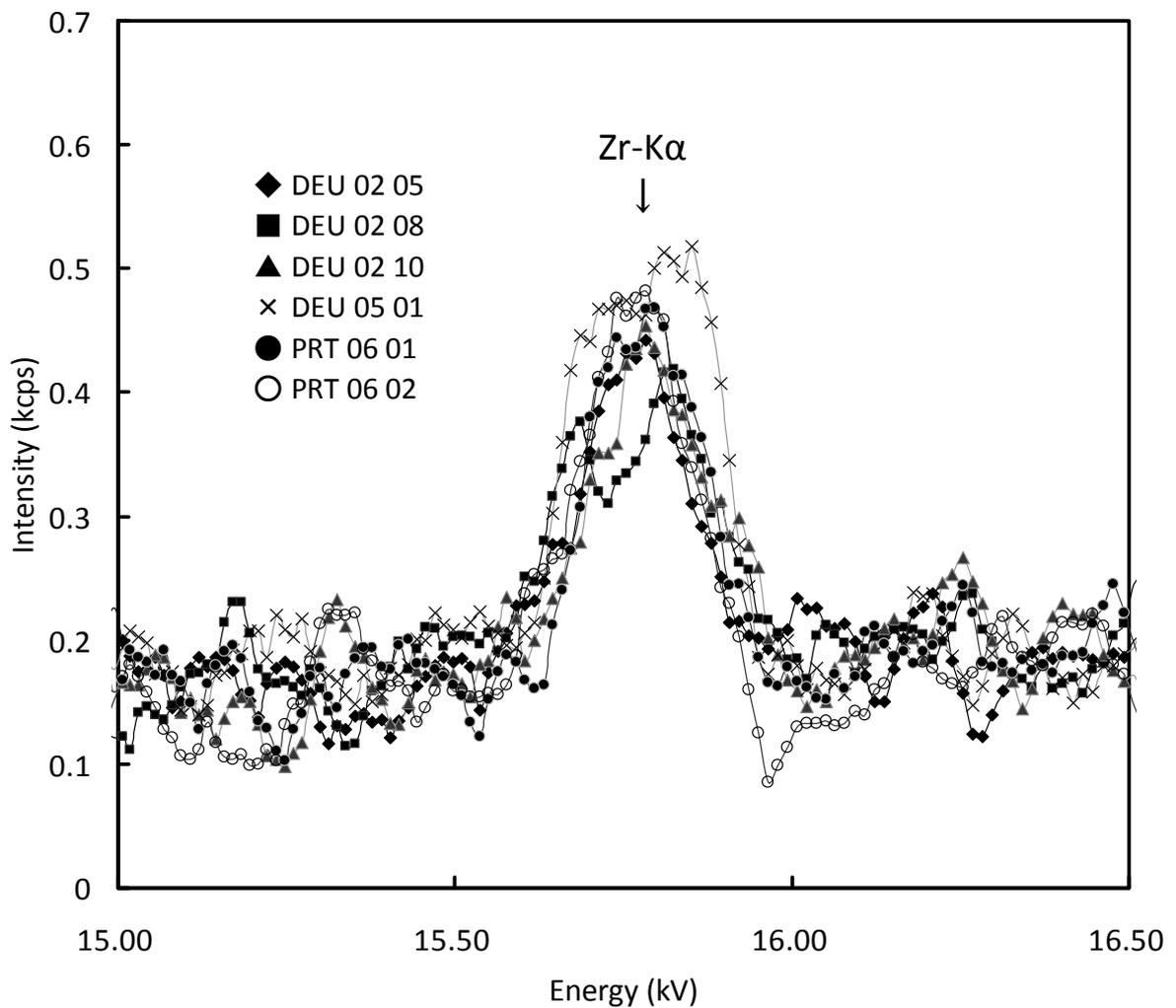


Fig. 4.10 Zr-K α spectra of DEU and PRT 1EURs, ◆ DEU 02 05, ■ DEU 02 08, ▲ DEU 02 10, × DEU 05 01, ● PRT 06 01, ○ PRT 06 02

4-4 結言

統一された規格の無い 2EUR 型及び 1EUR 型硬貨の比較分析においては、簡易測定と簡易

定量の結果だけから、微量成分の量や有無などの情報を交えることで、比較的容易にその硬貨が他の国の硬貨とは異なると識別できる情報が得られた。ただし 1EUR と 2PLN が識別出来なかった例を除く。

統一された規格で製造された硬貨である 2EUR 及び 1EUR 硬貨の場合でも、いくつかの特徴を組み合わせて比較することで、製造された国を特定できるかの検証を以下に行った。

特徴のあらわれた元素に限り、あるしきい値を設定し、その範囲だけに分析値が分布する国（A 群）、とその範囲以外にも分析値が分布する国（B 群）とを分け、次の Table 4.8 に分類を行った。上段に分類されたのが（A 群）しきい値以内であり、下段に分類されたのが（B 群）しきい値以外にも分析値が分布する国々である。その次の段に示した数字は、下段に分類された国の分析された硬貨の総数であり、更に次の段の数字が、その内のしきい値の範囲外に分析値が現れる硬貨の数である。

Table 4.8 Classified countries and Threshold value (mass %)

Element	Nickel-brass			Cupronickel			
	Ni	Zn	Fe	Ni	Fe	Co	Zn
Threshold value	Within 5.30 - 5.65	Over 17.5	0.0735 and less	Within 24.9 - 25.8	0.137 and less	0.0212 and less	0.0828 and less
Classified A	DEU, ESP, NDL	DEU, ESP, NDL, ITA , BEL, AUT	NDL, BEL, AUT, ESP	ITA, ESP, DEU	ITA, ESP	DEU, AUT, NDL	DEU, AUT, NDL, BEL, ESP
Threshold value	Out of 5.30 - 5.65	17.4 and less	Over 0.0735	Out of 24.9 - 25.8	Over 0.137	Over 0.0212	Over 0.0828
Classified B	ITA, AUT, BEL, FRA	FRA	DEU, ITA, FRA	NDL, BEL, AUT, FRA	NDL, BEL, AUT, FRA, DEU	BEL, ESP, FRA, ITA	FRA, ITA
number of coins Classified B	35	10	30	28	37	32	19
number of coins out of threshold	14	4	7	10	13	12	7

比較を行った 7 つの国はニッケル黄銅、白銅の中で特徴を示した元素において、適度に

範囲内、範囲外に分類された。更に、(B群)に分類された硬貨の総数としきい値の範囲以外に分析値が現れる硬貨の数を比較すると、一つの国で最低3ないし4枚の硬貨を分析すれば、しきい値を超える・超えない、の判断ができる可能性をもつ。ニッケル黄銅では3つの情報が判別に利用可能であり、白銅では、Zrの有無を加えれば5つの情報が利用可能となる。合計8つの情報を利用すれば、現在流通する19カ国のユーロ硬貨の製造国判別の可能性を示唆すると思われる。

最後に、白銅のZn含有量は全硬貨の平均値で、0.06 mass%ほどである。少ない含有量で、かつZn-K α のピークはCu-K β のすそと重なっており、ED-XRFではその分離が容易ではない。Fig. 4.11にそのプロファイルを示す。軽元素の検出感度にも期待をして、WD-XRFを使用したがる、軽元素は汚染による影響で変化を受けやすくその分野では威力を発揮することはなかったが、Znの定量においてはその分解能の高さが大いに役立った。

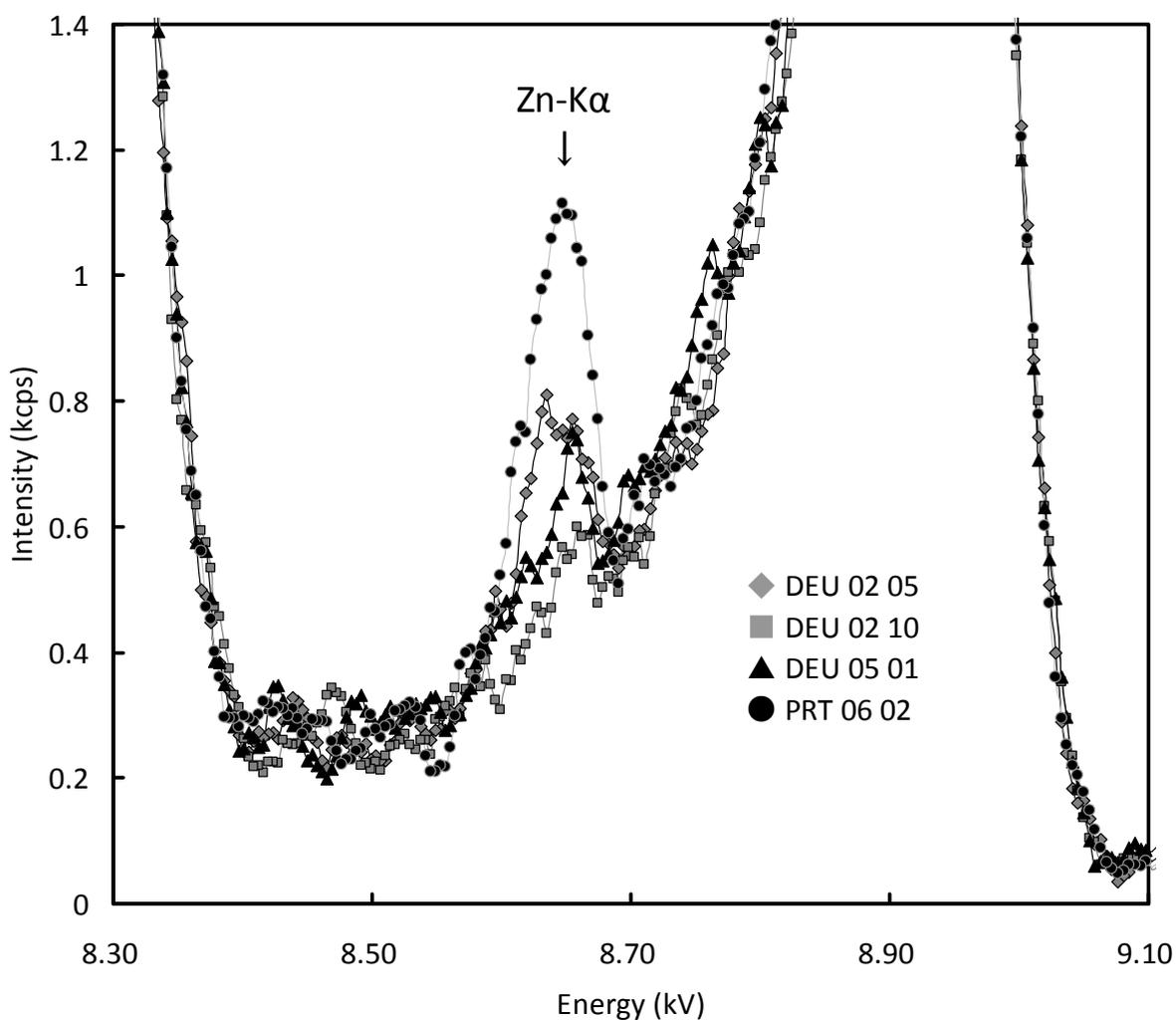


Fig. 4.11 Zn-K α spectra of DEU and PRT 1EURs, ◆ DEU 02 05, ■ DEU 02 10, ▲ DEU 05 01, ● PRT 06 02

参考文献

- [4.1] 藤井良広 日経文庫「EUの知識（第14版）」 日本経済新聞社 2005年10月14日
- [4.2] COUNCIL REGULATION (EC) No 975/98 of 3 May 1998 on denominations and technical specifications of euro coins intended for circulation, Official Journal of the European Communities 11, 5, 1998
- [4.3] PRESS RELEASE 2666th Council meeting Economic and Financial Affairs, 9202/1/05 REV 1 (en) (Press 124), 7, 7, 2005
- [4.4] J. Sherman; Spectrochim. Acta 7, 283 (1955)
- [4.5] T. Shiraiwa, N. Fujino; Jpn. J. Appl. Phys. 5, 886 (1966)

成分違うユーロ硬貨

独は均質、伊はバラツキ

【ベルリン＝三好範英】ユーロ硬貨の成分は製造された国により違いがある、というユニークな研究を分析機器の製造・販売会社「リガク」ヨーロッパPSE社（ベルリン）の岩田明彦社長（50）がまとめ、専門誌に発表した。

ユーロ参加国は現在17か国。ユーロは単一通貨だが、紙幣、硬貨とも国別に発券、铸造している。ユーロ硬貨の片面は共通のデザイン、もう片面は各国別にデザインを変

えている。岩田さんは、河合潤・京都大学大学院工学研究科教授の指導のもと、自社製の蛍光X線分析装置を使って、ドイツ、フランス、イタリア、スペイン、オランダ、ベルギー、オーストリアの7か国のユーロ硬貨に含まれる元素の成分と量を調べた。

規則により硬貨の原料は厳密に規定されている。しかし、硬貨に含まれるニッケル、亜鉛、鉄、コバルトを計測したところ、ドイツ、スペイン、オランダは硬貨による品質のばらつきが少なく、フランス、イタリアなどは硬貨により成分の差が大きかった。

「硬貨に含まれる成分のばらつき具合は、その国のお国柄を表しているようだ」と岩田さんは話している。

蛍光X線分析装置でユーロ硬貨の成分を調べる岩田さん



第5章 入射X線の変化によるL線強度比の変化

5-1 緒言

鉛はその加工性の良さや密度の高さなどの性質から様々な分野で幅広く利用されている元素である。釣りの重り、塗料や顔料、電池の電極材料、はんだ材料、X線や放射線の遮蔽材などが簡単に思いつく。昔は水道管などにも使用されていて、今でも一部はそのまま使用されているようである。しかしながら誤って一度に大量に摂取すれば死に至り、又、長期に排泄量を上回る量を摂取すると体内に蓄積し毒性を持つことからその危険性が指摘されている。欧州ではRoHS指令によって鉛が1000ppm以上含まれる材料を使用した電気・電子機器の販売が規制されている。米国でも、古い家屋では鉛を含有した塗料が使われ、環境保護局がその処理の為の規制を強化している。一般の市民の関心も高く、米国でホームセンターなどにいくとPhoto. 5.1のような鉛のテスターキットが10ドル程度で販売されているのを見ることができる。これは鉛に反応する試薬を用いたテスターである。取り扱い説明書を読むと、同梱されている試薬の塗りこまれたパッドを水で濡らして測定したい部位に2分ほど押し当てるだけで結果がでると記されている。



Photo. 5.1 Lead Surface

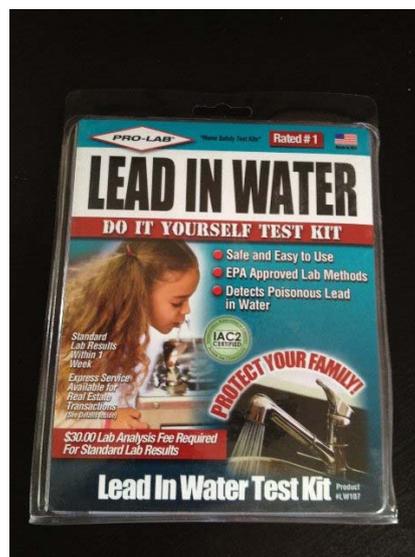


Photo. 5.2 Lead in Water

更にPhoto. 5.2のような水道水の中の鉛の含有量を測定できるキットも同じく10ドル程度で販売されているが、これは自宅の水道水をサンプリングするキットだけが入っており、サンプルを業者に送付して別料金を払って分析結果を受け取るという仕組みであった。現在世界中で広く普及しているハンドヘルド型の蛍光X線分析装置を世界で最初に米国で開発に成功した、Lee Grodzinsによればハンドヘルド型蛍光X線分析装置の開発の目的は鉛の分析であったとのことである[5.1].

蛍光 X 線分析法は多元素を同時に、定性・定量を行える成熟した手法であり、波長分散型(WD-XRF)及びエネルギー分散型(ED-XRF)蛍光 X 線分析装置は標準試料を必要としない分析手法であるファンダメンタル・パラメータ法 (FP 法) [5.2-3] の進歩とともに広く普及している。鉛は重元素であり蛍光 X 線分析法では蛍光収率も高く分析の容易な元素のひとつであるが、分析に用いる Pb L α (10.52 keV) と他の有害元素の一つであるヒ素の As K α (10.53 keV) が重なるという問題を抱えている。鉛とヒ素の区別の為には Pb L β (12.61 keV) の存在を確認し、Pb L β が存在しなければ鉛は存在しないと判断し、Pb L β が存在する場合には Pb L α と Pb L β の強度比が一定であると仮定して、Pb L α と As K α の総和から Pb L α に起因する強度を推定し、鉛とヒ素の定量を行うこととなる [5.4].

Fig.5.1 に本章で測定された Pb L スペクトルのエネルギー準位を示す。

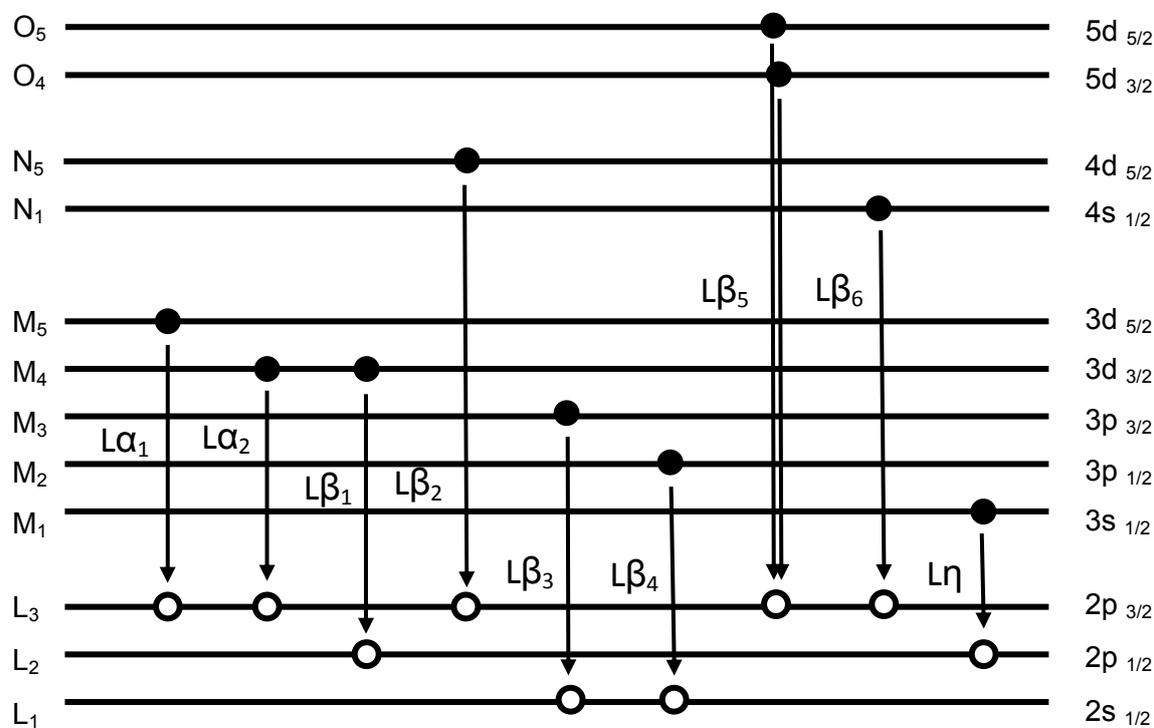


Fig.5.1 Diagram of L X-ray transitions [5.5].

理論的に計算される $L\alpha_{1+2} : L\beta_1$ の比は、以下の式(5.1)で与えられる。

$$L\alpha_{1+2} : L\beta_1 = 2 \cdot \left\langle \left| \langle 3d5/2 | er | 2p3/2 \rangle \right|^2 \right\rangle + 2 \cdot \left\langle \left| \langle 3d3/2 | er | 2p3/2 \rangle \right|^2 \right\rangle : \left\langle \left| \langle 3d3/2 | er | 2p1/2 \rangle \right|^2 \right\rangle \quad (5.1)$$

$$= (9 + 1) : 5 = 2 : 1$$

更に、L₃ と L₂ 殻のイオン化断面積が 2:1 であると仮定するならば、 $L\alpha_1 : L\alpha_2 : L\beta_1 = 9 : 1 : 5$ となり、

$L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の比は 0.5 となる。 $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta_1$ の全てが $2p^{-1} \rightarrow 3d^{-1}$ の遷移を含むので電子遷移の動径波動関数を含む部分 $\langle 3d | e r | 2p \rangle$ に関しては基本的に等しいと扱えるからである [5.6-7]。 Compton と Allison によっても同様にこの比は 0.5 と与えられている [5.8]。

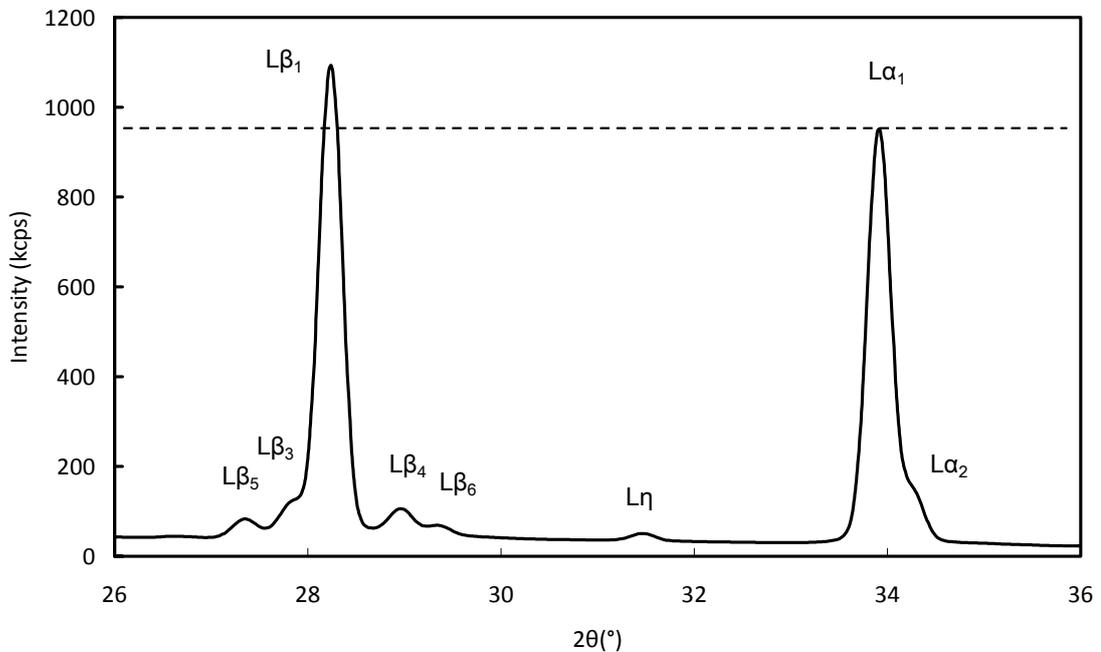


Fig. 5.2 Pb L XRF spectra of 1 mass% PbO in Carbon Black powder measured at 50 kV X-ray tube voltage without filter.

Fig. 5.2 は 1 mass% の PbO 粉末をシャープペンの芯を粉砕した黒鉛に混ぜて測定した Pb L スペクトルである。 50 kV の X 線管電圧で測定され、一次 X 線フィルターは使用されていない。 こうして、一般に蛍光 X 線分析で使用される 50 kV の X 線管電圧あたりで Pb $L\alpha$ と $L\beta$ の強度を比べると理論で与えられる比とは異なり $L\beta_1$ のピークトップの強度は $L\alpha_1$ とほぼ等しいか、又は大きな値を示す。 $L\alpha_2$ の強度を加え積分強度で比較しても、実測の $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は 1.0 前後となる。 これは、一般に用いられている一結晶法 WD-XRF や ED-XRF では鉛の $L\beta_1$ と $L\beta_2$ が分離できず [5.9]、更に $L\beta_1$ に隣接する $L\beta_3$, $L\beta_4$, $L\beta_5$, $L\beta_6$ の影響があり、理論的に与えられる $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比が 0.5 であるのに対して、このように実測値では 1.0 あたりで観察される。 さらに、ED-XRF では Pb $L\beta$ は鉄の SUM ピーク (12.80 keV) との重なりもあり、一層その扱いを面倒とする。

ちなみに、このスペクトルでは $L\beta_1$ のピークトップの強度は 1000 kcps を越えている。 NaI をシンチレータとして用いるシンチレーションカウンタを用いる場合、数十万 cps で数え落としが始まる [5.10-11]。 本論文で行った全ての測定では以下の窒息型と呼ばれる数え落とし補正を行

い 1800 kcps あたりまでの計数直線性を確認している。

$$R_m = R_t \cdot e^{-R_t \cdot \tau_d} \quad (5.2)$$

ここで、 R_m は測定された X 線強度、 R_t は真の X 線強度、 τ_d は不感時間である。不感時間 τ_d は分光器ごとにより、特定の試料を用い X 線管電流を変えながら求めている。

こうした $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の理論値と実測値が異なっているという問題に加えて、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比が一定であるとの仮定も正しくない。鉛に限らず一般的に $L\alpha$ と $L\beta$ の強度比は、次節で述べるように様々な要因で変化する。これらのことから鉛とヒ素が共存する場合、正しい分析結果を得るためには、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を正しく把握する必要がある。これが、Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比が蛍光 X 線分析における重要なファンダメンタル・パラメータの一つであると考えられる理由である。本章では、鉛金属板や鉛の化合物の Pb L スペクトルを、測定条件や試料の表面状態を変えて測定を行い $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比を求め、その変化を観察し、更にその変化の要因を考察した。

5-2 L スペクトルの変化要因

一般的に蛍光 X 線分析に用いられる L スペクトルは様々な要因で変化することが先行研究で報告されている。また、報告はされていないが L スペクトルを変化させると考えられる要因がある。それらを $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化という観点で以下に要約する。

-試料によって変化する要因-

(1) 自己吸収効果[5.6-7]

$L\alpha_{1+2}$ 線が $L\beta_1$ 線よりもエネルギーが低いため、測定対象の元素や共存元素によって、 $L\alpha_{1+2}$ 線は $L\beta_1$ 線に比べより多く吸収され、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を増加させる現象。または、共存元素の吸収端が、測定対象の元素の $L\alpha_{1+2}$ 線と $L\beta_1$ 線のエネルギーの間に存在する場合は、 $L\alpha_{1+2}$ 線よりも $L\beta_1$ 線を効率よく吸収し引き起こす $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を減少させる現象。

(2) Coster-Kronig 遷移[5.6-7]

L_1 殻に生成された空孔が Coster-Kronig 遷移によって、 L_2 殻、 L_3 殻に移動する場合、その遷移確率の違いにより、 L_2 殻に対してより多くの空孔が L_3 殻に移動し、引き起こされる $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を減少させる現象。

(3) 結合状態[5.6-7] [5.12-13]

外殻の電子状態から Coster-Kronig 遷移を通じて引き起こされ、 L_2 殻に対してより多くの空孔が L_3

殻に生成し、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を減少させる現象。特に遷移金属で顕著に観察される。

(4) 濃度[5.6-7] [5.12-13]

自己吸収効果の一つであるが、 $L\alpha_{1+2}$ 線が $L\beta_1$ 線よりもエネルギーが低いため、測定対象の元素に比べ共存元素の質量吸収係数が大きかったり小さかったりすることによって、 $L\alpha_{1+2}$ 線と $L\beta_1$ 線の吸収の度合いが変わり、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を変化させる現象。

(5) 測定する元素の原子番号[5.14]

原子番号の違いによって変化するL線同士の重なりの違いによる、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化。例えばとは ${}_{55}\text{Cs}$ から ${}_{74}\text{W}$ では $L\alpha_{1+2}$ は $L\eta$ とのピークと重なり、それらより重い元素での見かけ上の $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比とは異なる。更に $L\beta$ 線ではより多くの隣接線があり、 $L\alpha$ 線以上に複雑な変化を示す。

(6) 試料表面粗さ[5.15]

粗い試料表面ではエネルギーの低い $L\alpha_{1+2}$ 線が $L\beta_1$ 線よりもその試料表面の凸凹によってより多く吸収され、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を減少させる現象。

-測定に用いる蛍光X線分析装置によって変化する要因-

7) 測定に用いる分析装置の種類[5.9]

ED-XRF、一結晶法WD-XRF、二結晶法WD-XRFなどの分析装置による分解能の違いから $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を変化させる現象。

8) スリットの分解能[5.15]

WD-XRFを用いた場合、使用するスリットの分解能の違いから $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を変化させる現象。(上記8)に同じ。)

9) 分光結晶の反射能[5.16]

WD-XRFを用いた場合、使用する分光結晶の反射能が分光するX線のエネルギーに対して変化することによっておきる $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化、

10) 検出器の検出効率[5.17]

ED-XRFの場合、用いる検出器が検出するX線のエネルギーに対して変化することによっておきる $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化

11) X線管電圧[5.9] [5.13]

測定するX線の管電圧の変化によって試料に照射されるX線の強度分布が変わることでおきる $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化

12) 一次X線フィルター[5.9] [5.13]

使用する一次X線フィルターの吸収によって試料に照射されるX線の強度分布が変わることでお

きる $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化

5-3 実験

測定に用いた金属鉛板と鉛化合物は、和光純薬工業株式会社、関東科学株式会社から購入された。2 mm 厚の鉛板は、測定に使用した波長分散型蛍光 X 線分析装置に標準で用意された試料ホルダに装填可能となるように、43 mm 角に切断をした。更に表面の酸化層を除去するために P400 番目の紙やすりを用いて、その酸化層を除去した。（P400 とは ISO/FEPA による命名法、平均粒径 35 μ m の研磨材がを台紙の上に塗布された構造を有する。）その他の鉛化合物の粉末は、質量比 10%の成型剤 Chemplex 社製 Chemplex Spectro Blend® (81.0 % C, 2.9 % O, 13.5 % H, 2.6 % N)を添加し 10 tons/cm² の圧力で加圧成型し約 35 mm 径、厚み 3 mm のディスクを作成し、測定に用いた。全ての試料は 30 mm 径の測定面積で測定された。測定は波長分散型蛍光 X 線分析装置（株式会社リガク製 PrimusII）を用いた。測定条件を Table 5.1 に示す。

Table 5.1 Measurement conditions of Pb $L\alpha$ and $L\beta$ and the acrylic plate spectra

X-ray tube	Rh
Tube voltage	20- 60 kV (5 kV step)
Tube current	60 mA
Filter	no filter, or Cu, Zr, Ti, Al
Slit	Fine
Crystal	LiF (200)
Detector	Scintillation counter
Scan angle (2 θ)	26 ° - 36 ° with 0.02 ° step (acrylic plate : 5° - 90°)
Scan speed	Step scan 1.0 sec/step (acrylic plate : continuous scan 30.0°/min)
Sample spin	30 rpm
Vacuum	Rotary pump

$L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比は各ピークの積分強度を用いて求めた。 $L\alpha_1$, $L\alpha_2$ 及び $L\beta_1$, $L\beta_3$, $L\beta_4$, $L\beta_5$, $L\beta_6$ のピークの分離と積分強度の計算は株式会社リガク製粉末 X 線回折データ処理ソフト PDXL を用いた。 $L\beta_1$ と $L\beta_2$ とは分離することが困難であったので、双方の合計を $L\beta_1$ として計算を行った。以下、この論文では $L\beta_1$ は、 $L\beta_1$ と $L\beta_2$ が重なったピークのことを示す。 $L\beta$ 線のピーク分離の一例を Fig. 5.3 に示す。

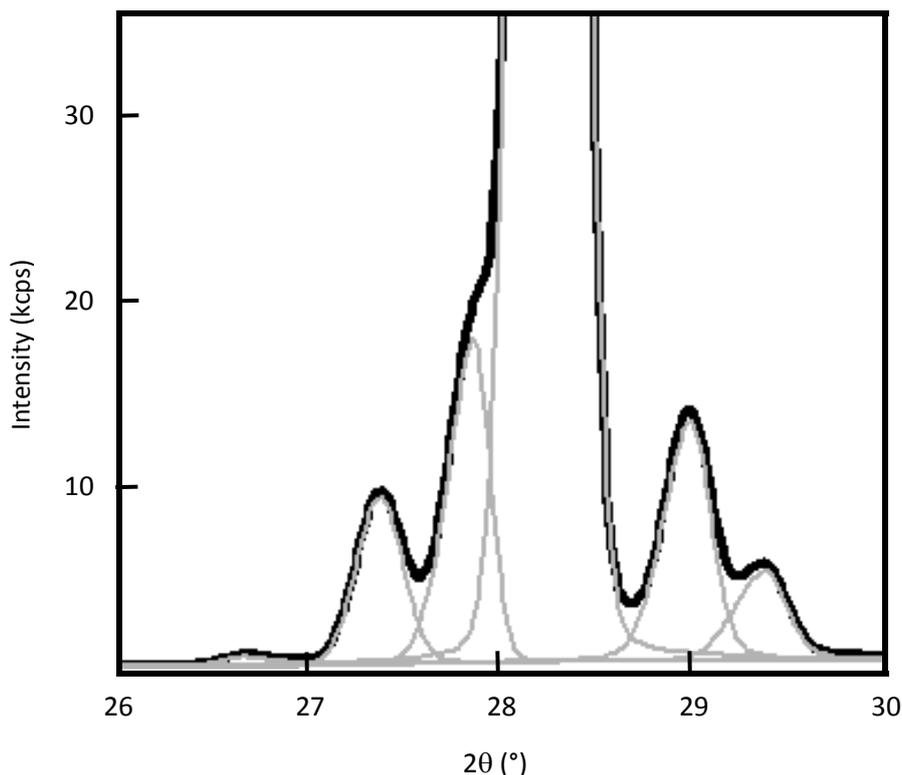


Fig. 5.3 A deconvolution result of Lβ spectra

$L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化の要因を考察するにあたり、それらのスペクトルの発生に影響を及ぼす、 L_3 と L_2 殻の空孔生成に関与可能な、試料に照射された X 線スペクトルの強度分布を観察することは有益と考えられた。以下の Kramers の式は、電子の対陰極による衝突によって生み出される連続 X 線の強度分布を表す [5.18]。しかしながらこの式には、X 線管球に用いている対陰極材料からの特性 X 線が考慮されていない。

$$I(\lambda)d\lambda = K \cdot i \cdot Z \left[\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right] \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (5.3)$$

ここで、 K は定数、 i は X 線管電流、 Z は対陰極材料の原子番号、 λ_0 は用いた X 線管電圧 (V_0) から求められる最短波長 ($\lambda_0 = hc / V_0$)、ここで、 h はプランク定数、 c は光の速度。実際に蛍光 X 線分析において、試料に照射される X 線には対陰極からの特性 X 線が含まれており、X 線管電圧の変化で、特性 X 線の強度や全スペクトル中の特性線強度の比も変わるので無視できない。その為この式もあまり利用されていない。更に、試料に実際に照射される X 線スペクトルの強度分布を測定することはそれほど容易ではない。そこで、アクリル板の散乱 X 線スペクトルを照射された X 線スペクトルと見立て [5.9]、Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を測定した同じ測定条件で、測定を行った。アクリ

ル板は金属元素などの汚染が少ないことと、経時変化も少なく安定しており、蛍光 X 線分析装置のブランク試料として広く用いられている。装置を購入すると装置とともに納品されていることが多い。今回用いた試料もブランク測定用としてメーカーから用意されたアクリル板を使用した。測定条件を同じく Table 5.1 に示す。

5-4 結果と考察

Fig. 5.4 は X 線管電圧を変えて測定された金属鉛板の Pb L スペクトルである。一次線フィルターは使用されていない。X 線強度は $L\alpha_1$ の最強強度で規格化されている。X 線管電圧を変化させるだけで Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は大きく変化した。計算された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を測定した X 線管電圧に対してプロットした図が Fig. 5.5 である。

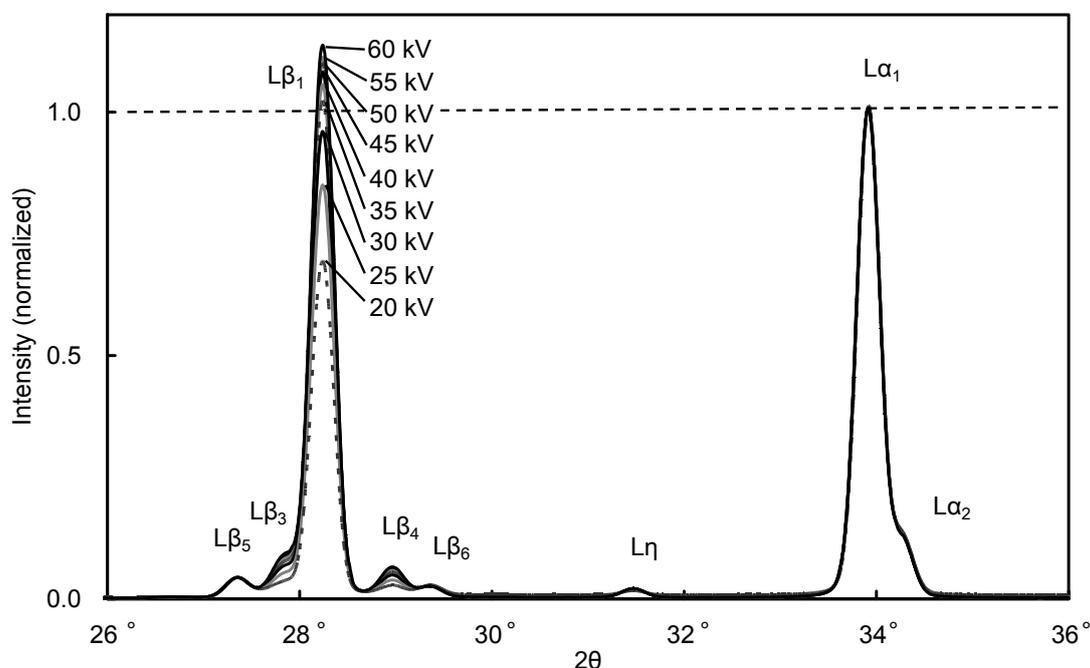


Fig. 5.4 Pb L XRF spectra of Pb metal measured at different X-ray tube voltage without filter.

管電圧の低い領域ではその比の増加は大きく、管電圧が大きくなるにつれて、その比の伸びは小さくなっている。これは X 線管電圧を増加させることにより、より高いエネルギーを持つ X 線強度が増加し、試料に照射されることによって、 L_2 殻の空孔生成確立が L_3 殻に対して高まり、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を高めていくと考えられる。X 線管電圧を 50 kV 以上増加させても、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比があまり変化しないことから、50 kV 程度の X 線管電圧であれば、ほぼ L_3 殻と L_2 殻ともに十分に空孔生成をし、安定した $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を得られると考えられる。

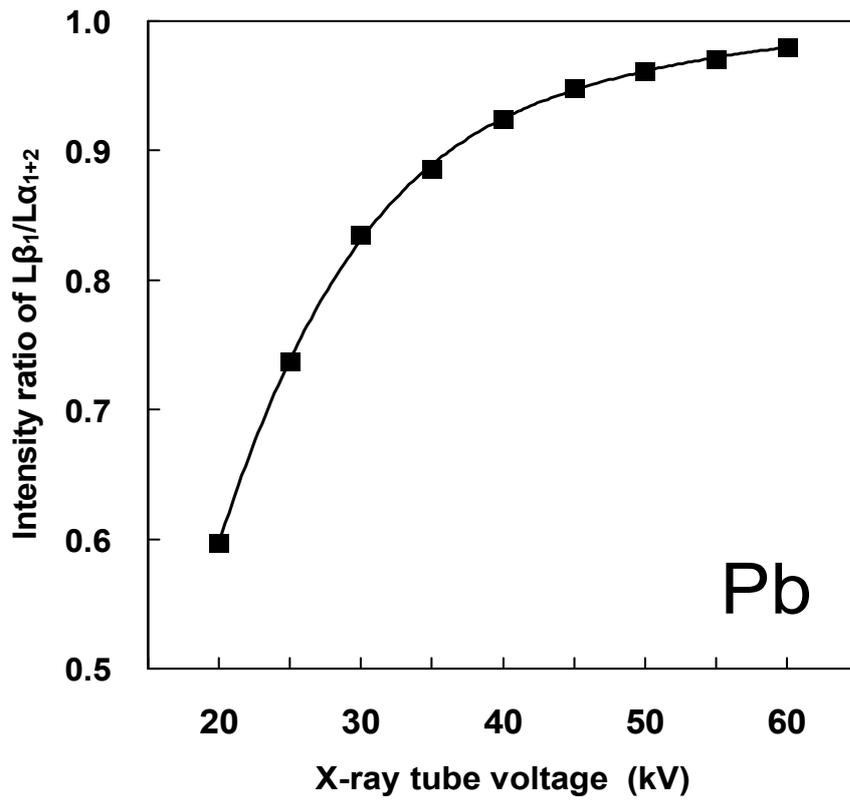


Fig. 5.5 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of Pb metal vs. different X-ray tube voltage.

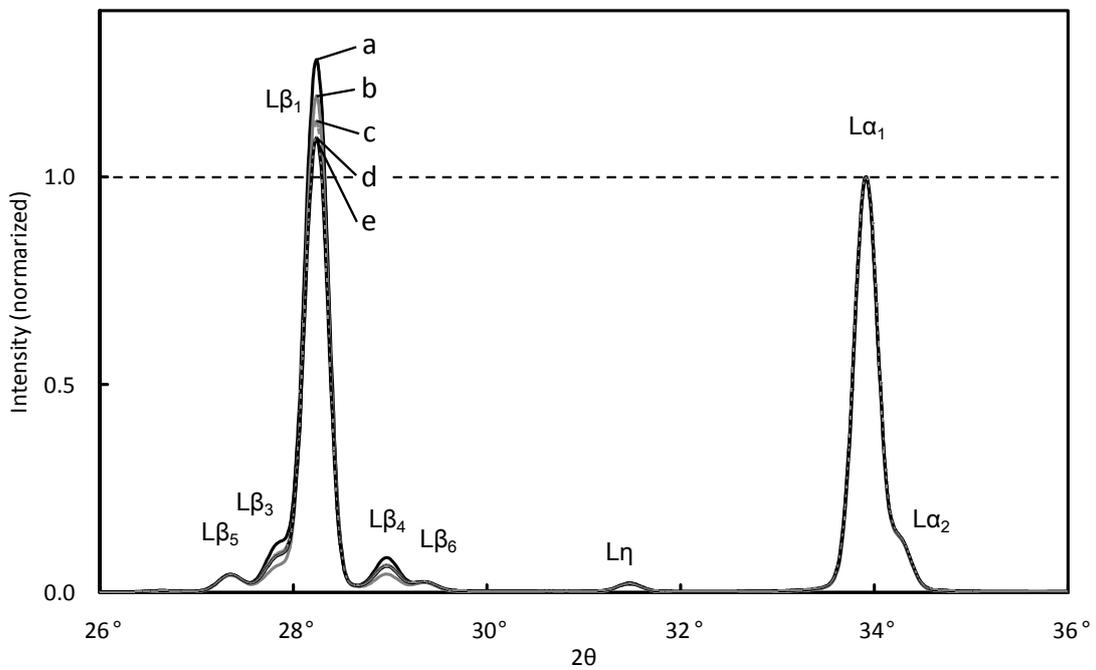


Fig. 5.6 Pb XRF spectra of Pb metal at 50kV X-ray tube voltage Intensity normalized with respect to the peak maximum of $L\alpha_1$. (a) Cu filter, (b) Zr filter, (c) Ti filter, (d) Al filter, (e) without filter

Fig. 5.6 は同じ金属鉛板を同一の 50 kv の X 線管電圧で，一次線フィルターを変えて測定した Pb L スペクトルである． X 線強度は $L\alpha_1$ の最強強度で規格化されている．一次線フィルターを変えるだけで 2 割ほど $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は変化した．

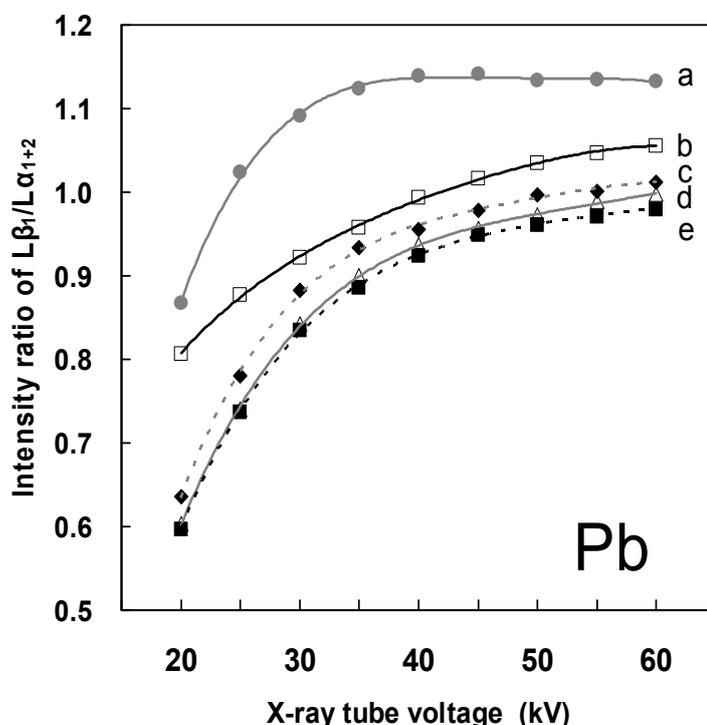


Fig. 5.7 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of Pb metal with different filters vs. different X-ray tube voltage. (a) Cu filter, (b) Zr filter, (c) Ti filter, (d) Al filter, (e) without filter

Fig. 5.7 に測定された金属鉛板の $Pb L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を示す．強度比は測定された X 線管電圧に対してプロットされ，同一の一次 X 線フィルターを用いて測定された比は 4 次の多項式近似の曲線で結ばれている．近似曲線の形状や傾きは，一次 X 線フィルターの種類により異なっていたり，あるいは類似しているものもある．

Fig. 5.8 に照射された X 線スペクトルと見立てたアクリル板の散乱 X 線スペクトルを示す．図の中には， $Pb L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化の要因をより理解しやすくするために， $Pb L$ や $Cu K$, $Zr K$ 吸収端などが表示されている．Fig. 5.8(A) の図は，測定されたままの 2θ 軸を用いてプロットされており，Fig. 5.8 (B) の図は，横軸にエネルギー軸を用いた．エネルギー軸で表示することで吸収端などの位置関係を正しく理解するためである．Fig. 5.8 (B) では以下の式(2)を横軸の変換に，また式(3)をその縦軸の変換に用いている[5.19]．この変換式の詳細については第 8 章で詳しく述べる．

$$E = hc/2d \cdot \sin \theta \quad (5.2)$$

$$I(E) = I(\theta) \tan \theta / E \quad (5.3)$$

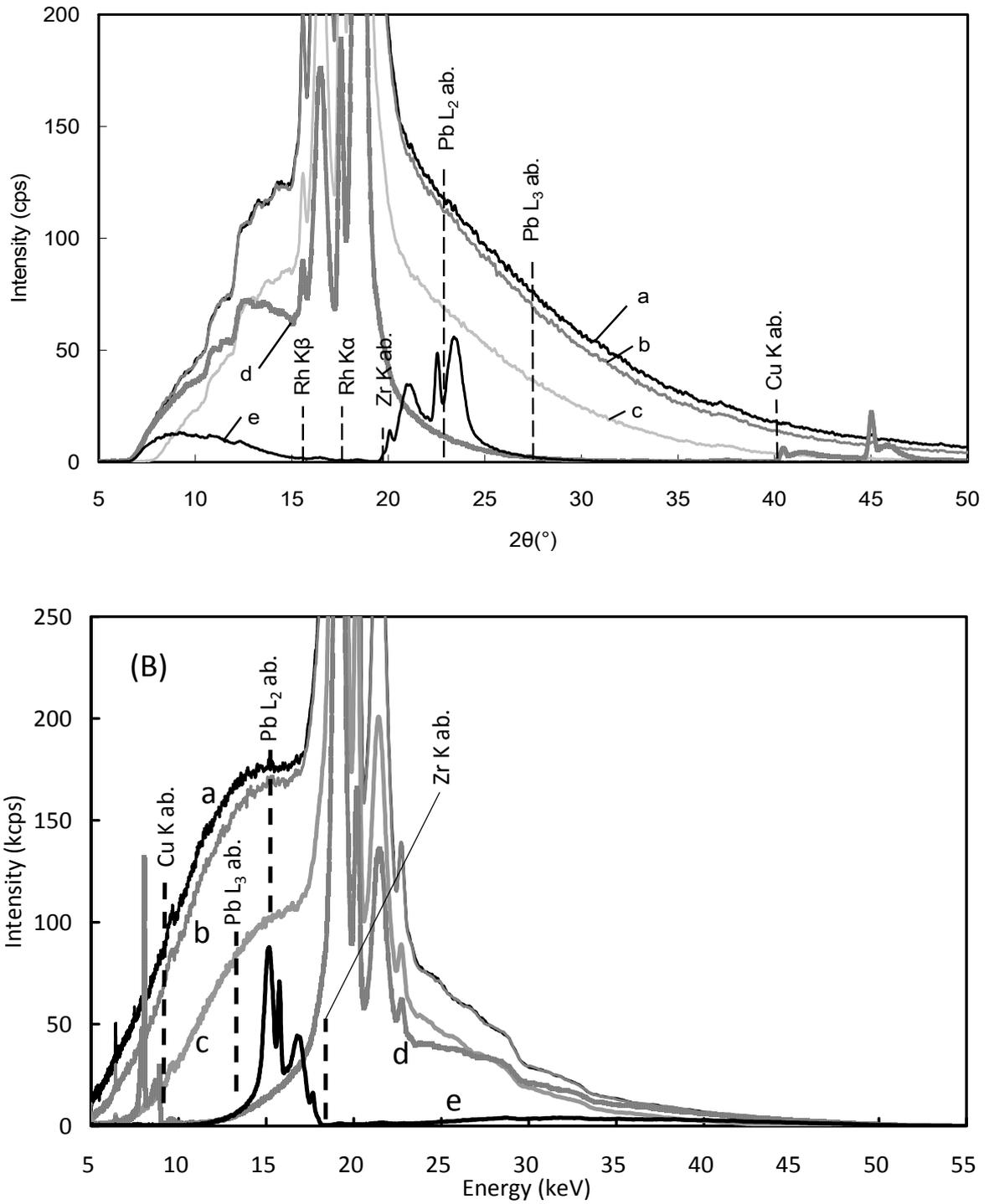


Fig. 5.8 XRF spectra of acrylic plate measured with different filters at 50kV X-ray tube voltage (a) without filter, (b) Al filter, (c) Ti filter, (d) Cu filter, (e) Zr filter. Indicated in (A) 2θ axis, (B) energy axis.

Fig. 5.7 で観察される異なった一次 X 線フィルターによって測定された $Pb L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化の理由を, Fig. 5.8 に示された試料に照射された X 線スペクトルと見立てたアクリル板の散乱 X 線スペクトルを用いて以下に考察する.

(1)一次 X 線フィルターを用いなかった場合と Al filter 及び Ti filter を用いた場合の比の近似曲線の形状や傾きはよく似ている. これは, Fig. 5.8 (A)(B)に示される如く, 一次 X 線フィルターを用いなかった場合と Al filter 及び Ti filter を用いた場合のアクリル板のスペクトルは他のスペクトルに比べ, 強度や形状において類似していることが原因と考えられる. 比較的軽い元素が材質の一次 X 線フィルターを用いた場合, 質量吸収係数が小さいことから試料に照射される X 線をあまり吸収しない. 更に, それらの比較的軽い元素の吸収端は, 照射される X 線のスペクトルの形状もあまり変化させない. これらのことから, これらの比は比較的類似しており, 比の近似曲線の傾きや形状にも大きな差は見られなかったと考えられる.

(2)Cu filter を用いて測定された比は最も高く, X 線管電圧が 30KV を越えるとその比はあまり変化せず近似曲線はほぼ平坦となる. Fig. 5.8 (A)を見ると, Cu K 吸収端と Pb L 吸収端の距離が離れているように見える. しかしながら, エネルギー軸に置き換えてプロットした Fig. 5.8 (B)では Cu K 吸収端と Pb L 吸収端がエネルギー的に隣接していることが分かる. それにより Cu K 吸収端が効率よく Pb L_3 と Pb L_2 吸収端の領域の X 線を吸収している. よって他の一次 X 線フィルターを用いた場合に比べ, L_3 殻の空孔生成が L_2 殻の空孔生成に対して低くなっていることが, 比を高くしている要因と考えられる. 更に, 試料に照射される Pb L_3 と Pb L_2 吸収端の間の X 線強度は, Cu K 吸収端によりかなり小さくなっており, X 線管電圧を増加させても, L_3 と L_2 殻の空孔生成率には差が生じないために, 30 kV を越える領域では比が変化しない.

(3)Zr filter を用いて測定した比は, フィルターを用いなかった場合や Ti filter の場合よりもやや高い比を示し, その傾きもなだからである. Fig. 5.8 (A)(B)に示されるごとく Zr K 吸収端により効率的に Rh $K\alpha$ 線や Rh $K\beta$ 線の領域の X 線を吸収している. これは, X 線管電圧の増加に対して, 顕著に増加する特性 X 線の領域を効率的に吸収していることを意味する. それにより, X 線管電圧が増加しても, 特性 X 線の成分の強度はそれほど大きく増加しない. よって $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比は, 他の一次 X 線フィルターの場合に比べ大きく変化せず, 比の近似曲線は比較的平坦となる. (ただし Cu filter の場合は前述の理由があるので除く.)

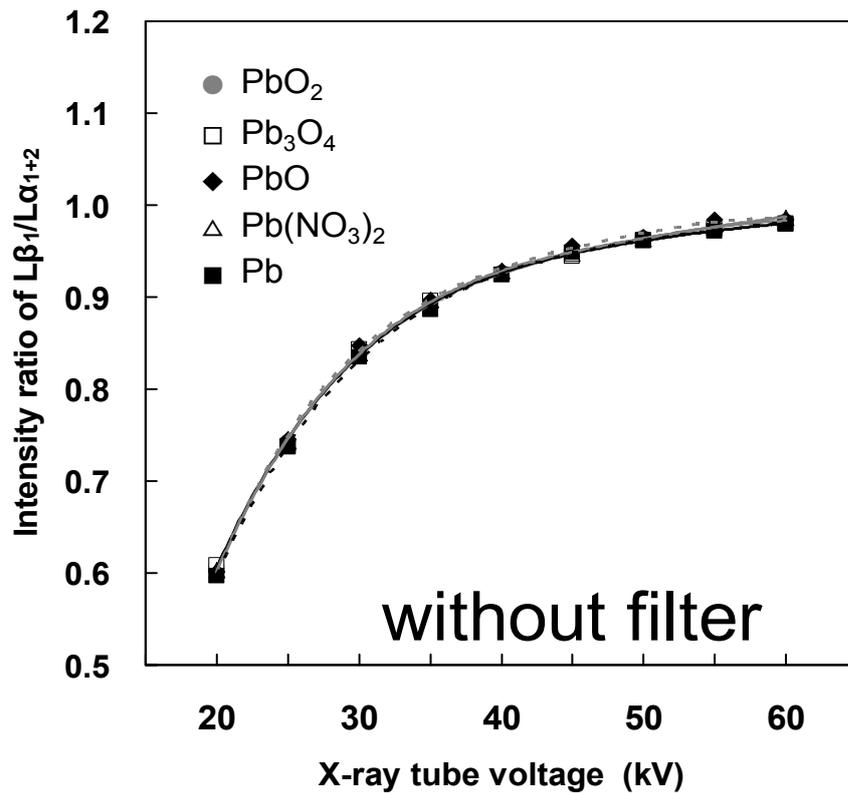


Fig. 5.9 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of Pb metal and Pb compounds without filter vs. different X-ray tube voltage.

金属鉛板以外の鉛の化合物， PbO_2 ， Pb_3O_4 ， PbO and $Pb(NO_3)_2$ についても同様の測定を行い $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を求めた。一次 X 線フィルターを用いなかった場合の比を金属鉛板で測定された比とともに，測定された X 線管電圧に対してプロットした図を示す (Fig. 5.9)。同じ化合物で測定された比は 4 次の多項式近似の曲線で結ばれている。金属鉛板と，その他の鉛化合物の間で， $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比に有意な差は認められなかった。

同様に，金属鉛板以外の鉛の化合物， PbO_2 ， Pb_3O_4 ， PbO and $Pb(NO_3)_2$ について，異なった一次 X 線フィルターを用いて測定を行い， $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を求めた。金属鉛板で測定された比とともに，測定された一次 X 線フィルターごとに，X 線管電圧に対してプロットした図を示す (Fig. 5.10)。同じ化合物で測定された比は 4 次の多項式近似の曲線で結ばれている。これらの図でも，金属鉛板と，その他の鉛化合物の間で， $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比には有意な差は認められなかった。遷移金属などでは，最外殻の電子状態が Coster-Kronig 遷移を通じて， L_3 と L_2 殻の空孔生成率をその理論値から押し曲げる現象が顕著に観察される [5.6-7] が，鉛などの比較的重い元素では，こうした現象は顕著ではなく [5.13]，結合状態の違いによる， $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化は有意な差として観察されないと考えられる。

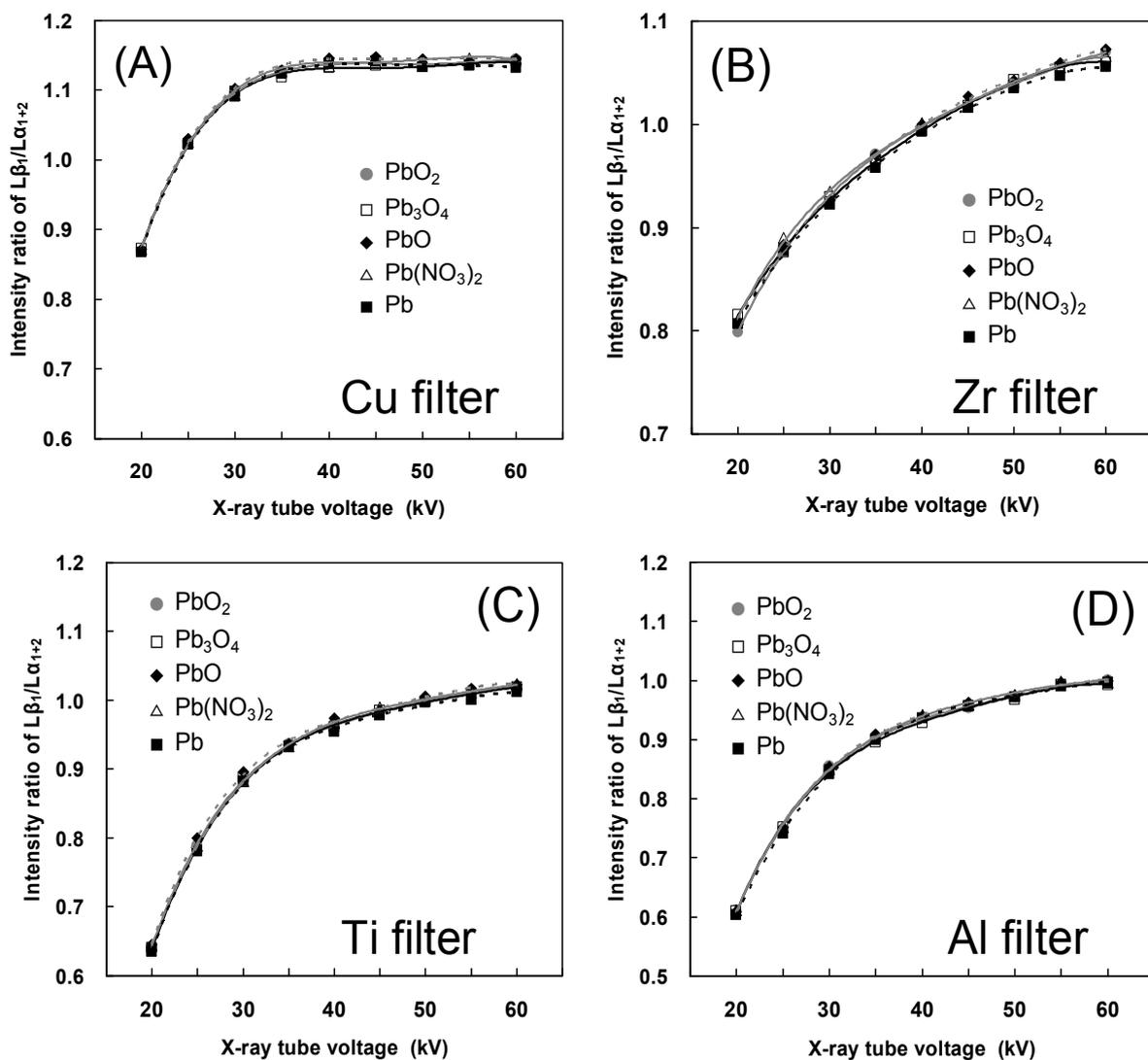


Fig. 5.10 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of Pb metal and Pb compounds with different filters vs. different X-ray tube voltage. (A) Cu filter, (B) Zr filter, (C) Ti filter, (D) Al filter.

Fig. 5.11 はスリットの分解能を変えて測定された金属鉛板の Pb L スペクトルである。装置に標準で装備されている、高分解能(Fine)、中分解能(Medium)と低分解能(Coarse)の 3 種のスリットを用いた。50 kV の X 線管電圧で測定され、一次 X 線フィルターは使用していない。X 線強度は $L\alpha_1$ の最強強度で規格化されている。ピークトップ強度で計算された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 強度比はスリットの分解能が高い (スリット幅が狭い) 場合から分解能の低い (スリット幅が広い) 場合に向けて低くなっているが、積分強度で求められる比は逆に、スリットの分解能が高い場合から分解能の低い場合に向けて低くなっている (Table 5.2)。これは、スリットの分解能が低くなると $L\beta_1$ 線とそれに隣接する他の $L\beta_3$ 線との分離が難しくなり特に $L\beta_3$ 線の強度が $L\beta_1$ 線の強度として観察されるので、積分強度で計算した場合の $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を押し上げると考えられる。

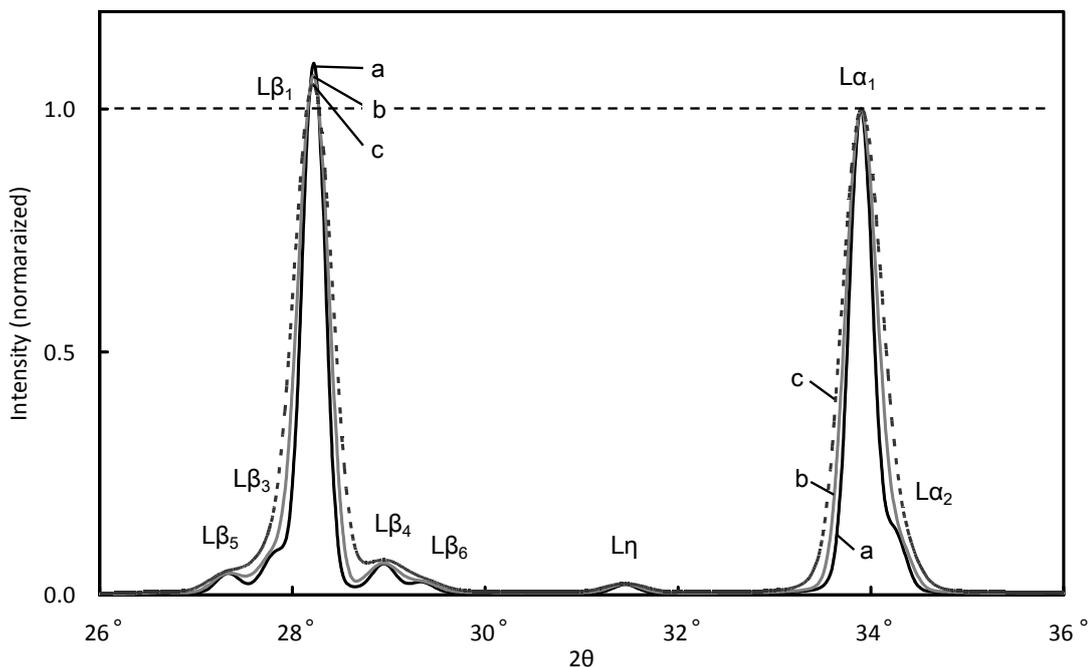


Fig. 5.11 Pb L XRF spectra of Pb metal with different slits at 50kV X-ray tube voltage. Intensity normalized with respect to the peak maximum of $L\alpha_1$. (a) fine slit, (b) medium slit, (c) coarse slit

Table 5.2 Ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of Pb metal measured with different slits at 50kV X-ray tube voltage

Slit	Fine	Medium	Coarse
$L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ (integral intensity)	0.970 ± 0.002	0.989 ± 0.002	1.032 ± 0.002
$L\beta_1/L\alpha_1$ (peak top intensity)	1.080 ± 0.002	1.065 ± 0.002	1.031 ± 0.002

Fig. 5.12 は金属鉛板の上に梱包用のガムテープを貼り付けて測定した金属鉛板の Pb L スペクトルである。貼り付けたガムテープの枚数を 0 枚から 6 枚まで変えて測定している。50 kV の X 線管電圧で測定され、一次 X 線フィルターは用いられていない。X 線強度は $L\alpha_1$ の最強強度で規格化されている。使用されたガムテープはドイツで購入されたもので、ポリ塩化ビニル(PVC)製で 1 層の厚みが 65 μm である。 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比はテープ 0 枚の場合の 0.96 から 6 枚の場合の 2.1 まで、比較的大きく変化した。この変化は、エネルギーの低い $L\alpha_{1+2}$ 線が $L\beta_1$ 線よりも梱包用のガムテープによってより多く吸収されるので、梱包用のガムテープの枚数を増やすことによって、比が増加すると考えられる。

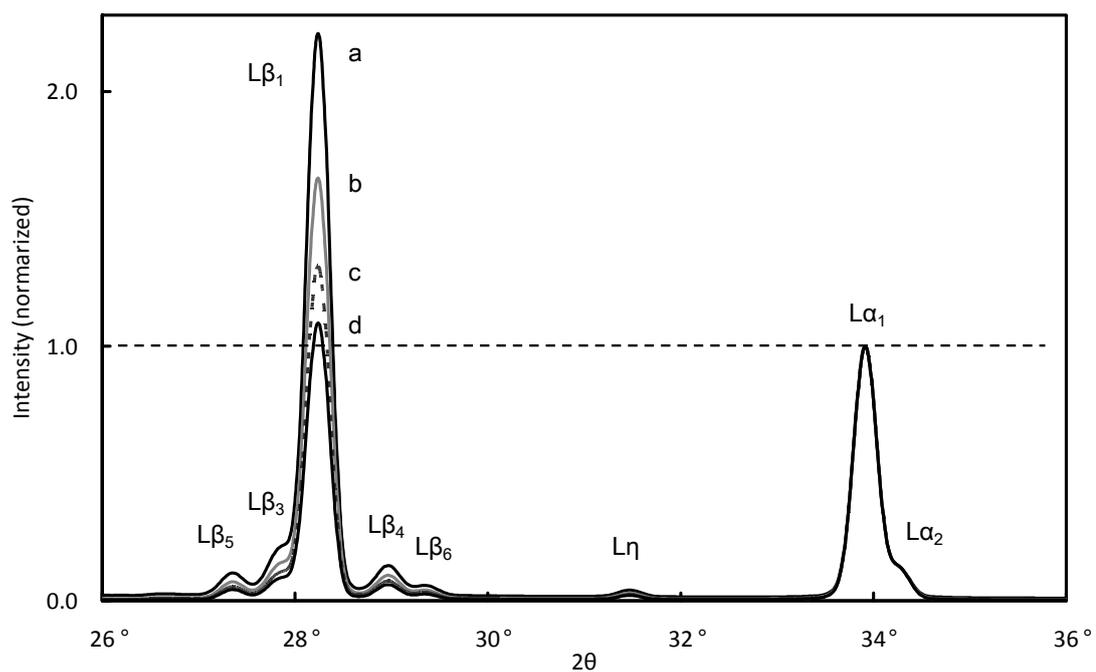


Fig. 5.12 Pb L XRF spectra of Pb metal with different layers of PVC films on Pb metal at 50kV X-ray tube voltage. Intensity normalized with respect to the peak maximum of $L\alpha_1$. (a) 6 layers, (b) 4 layers, (c) 2 layers, (d) without film

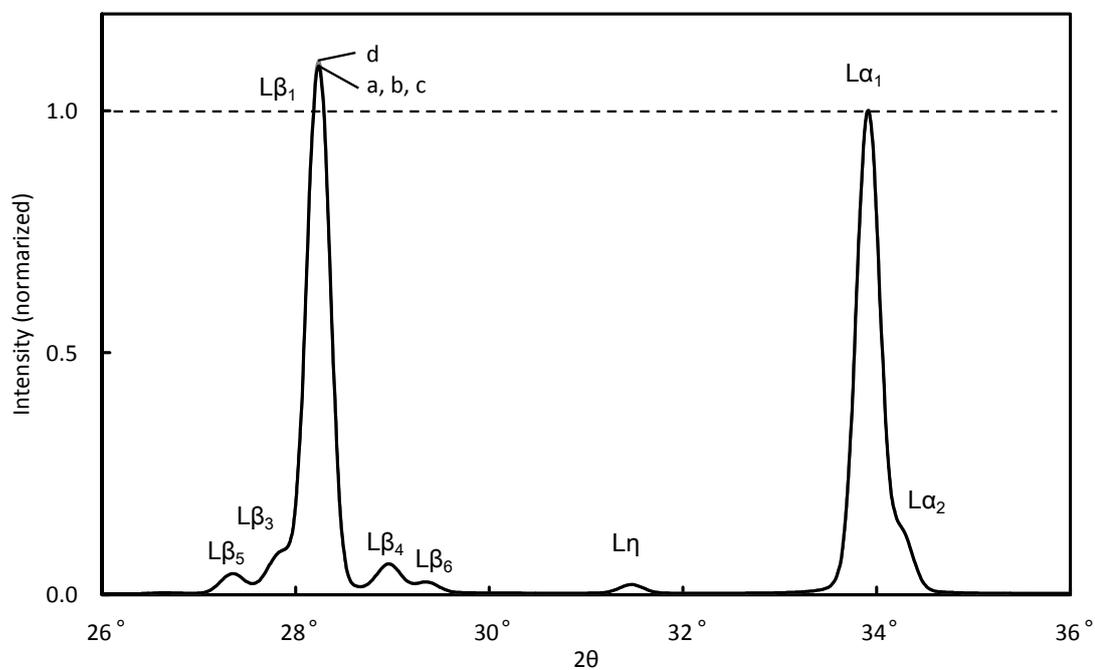


Fig. 5.13 Pb L XRF spectra of Pb metal with different sample surface roughness at 50kV X-ray tube voltage. Intensity normalized with respect to the peak maximum of $L\alpha_1$. (a) P60, (b) P120, (c) P400, (d) P1200

Fig. 5.13 は試料の表面粗さを紙やすりを用いて変化させて測定された金属鉛板の Pb L スペクトルである。50 kV の X 線管電圧で測定され、一次 X 線フィルターは使用していない。X 線強度は $L\alpha_1$ の最強強度で規格化されている。P60 番目から P1200 番目の粗さの紙やすりを用いて、その表面粗さを変化させた。P60 及び P1200 とは ISO/FEPA による命名法で、P60 の場合平均粒径 269 μm の研磨材、P1200 の場合平均粒径 15 μm の研磨材がその台紙の上に塗布された構造を有する。粗い試料表面ではエネルギーの低い $L\alpha_{1+2}$ 線が $L\beta_1$ 線よりもその凸凹によってより多く吸収されると予想し、表面粗さによる自己吸収効果が現れると考えたが、スペクトルを見る限り、有意な差は確認できなかった。しかし、 $L\beta_1$ 線の積分強度を観察すると、P60 番目から 1200 番目の間で 7.8% 増加した。

求めた $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の誤差については、2 つの手法で評価をした。

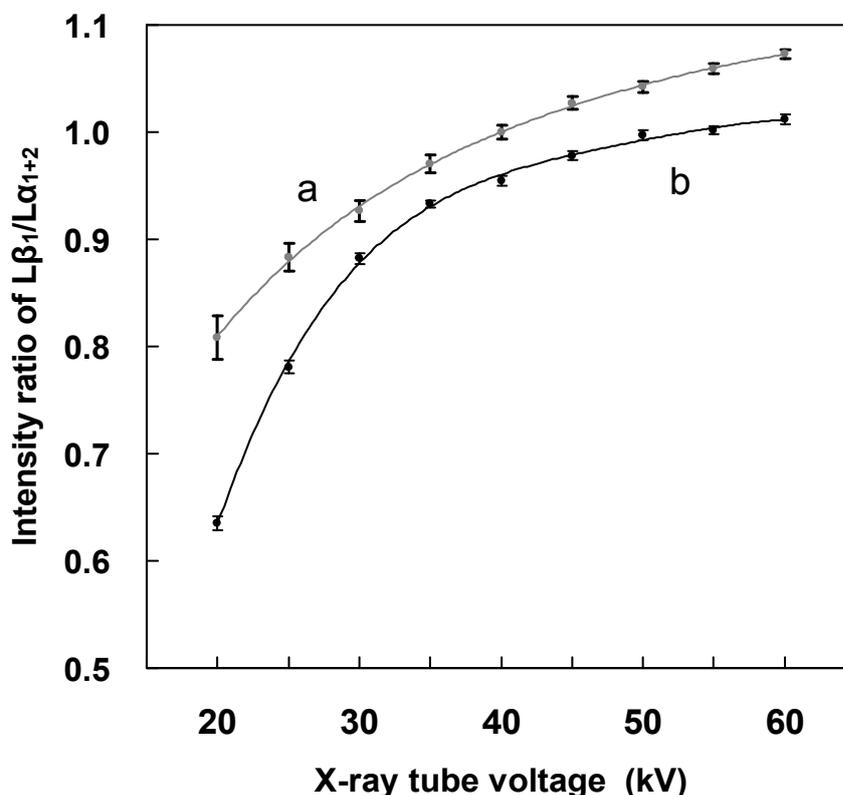


Fig. 5.14 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of (a) PbO with Zr filter (b) Pb metal without filter vs. different X-ray tube voltage. The errors are calculated from CVs of integral intensity of $L\beta_1$ and $L\alpha_{1+2}$ for PbO and RSD of iterated measurements for Pb metal.

最初に、測定された各ピークの積分 X 線強度の統計変動(coefficient of variations, CV)より計算を行い、次に同じ試料での 10 回の繰り返し測定の結果から得られた比の相対標準偏差(RSD)を求めた。

全ての測定の中で、最も強度の弱かった PbO 粉末を Zr filter を用いて測定したデータでは、積分 X 線強度の統計変動から計算された誤差の値が、繰り返し測定の結果から得られた相対標準偏差の値よりも大きかった。しかしその逆に、全ての測定の中で、最も強度の強かった金属鉛板を一次 X 線フィルターを使用せずに測定したデータでは、積分 X 線強度の統計変動から計算された誤差の値が、繰り返し測定の結果から得られた相対標準偏差の値より小さかった。繰り返し測定から得られた誤差は、ピーク分離の過程での再現性に起因すると考えられる。Fig. 5.14 に PbO 粉末を Zr filter を用いて測定した $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比にピークの積分 X 線強度の統計変動から求めた誤差をエラーバーとして表示したプロット (a) と、金属鉛板を一次 X 線フィルターを使用せずに測定した $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比に 10 回の繰り返し測定の結果から得られた比の相対標準偏差を求めた誤差をエラーバーとして表示したプロット (b) を示す。今回の $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の考察に対して、両手法で求めた誤差は十分に小さいと考えられる。

5-5 結言

以下に、得られた結果を箇条書きにする。

- (1) 50 kV の X 線管電圧は、 $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線の双方を十分に励起し安定した $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を得るに十分と考えられた。しかし、同じ 50 kV の X 線管電圧を用いても、今回用いた一次 X 線フィルターの違いによって 20% 以上も $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比が変化することがわかった。
- (2) Cu filter を使用して測定された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は、他の一次 X 線フィルターを用いた場合に比べ高い値を示した。Pb L_3 及び L_2 吸収端のエネルギーに近い吸収端を持つ一次 X 線フィルター、例えば一般に蛍光 X 線の一次 X 線フィルターによく用いられる Cu や Ni などを用いる場合にはこうした挙動が観察されるので注意が必要である。
- (3) Zr filter を使用して測定された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は、一次 X 線フィルターを使用しなかった場合や Al filter や Ti filter を用いた場合に比べ、X 線管電圧を変化させてもそれほど大きく変化しなかった。使用している X 線管球の特性 X 線を効率よく吸収する材料を使用した一次 X 線フィルターを使用する場合、こうした振る舞いが観察される。
- (4) 金属鉛板と今回測定された鉛の化合物の間では、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比には有意な差は認められなかった。鉛などの比較的重い元素では、最外殻の電子状態が Coster-Kronig 遷移を通じて、 L_3 と L_2 殻の空孔生成率をその理論値から押し曲げる現象は明確に観察されなかった。
- (5) 測定に用いたスリットの分解能を変えた測定でも、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は変化を示した。 $L\beta_3$ 線との重なりを防ぐため、出来るだけ高分解能のスリットを用いることでより正しい $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を求めることができると考えられる。
- (6) 金属鉛板の上に梱包用のガムテープをその枚数を変えて貼り付けて測定した $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度

比は他に比べて大きな変化を示した。測定試料の表面にメッキ膜や塗料、酸化膜などある場合には、その厚みや質量吸収係数などを十分に考慮する必要がある。

(7) 試料の表面粗さを紙やすりを用いて変化させて測定されて測定した $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は有意な差を示さなかった。しかし平坦な試料表面ではより高い X 線強度を得られており、より精度の高い、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を得るためには、より平坦な試料表面が好ましい。

測定条件や試料の表面状態の違いによって、無視できない Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化を観察した。また、その変化の要因も明らかにできた。緒言で述べた如く Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比が蛍光 X 線分析における重要なファンダメンタル・パラメータの一つであることを明確に示すことができた。

参考文献

- [5.1] Lee Grodzins: Handheld XRF Spectrometers The Niton Story, Pittcon 2012, 12 March 2012, Orland Florida USA.
- [5.2] J. Sherman: *Spectrochim. Acta.* **1995** 7, 283.
- [5.3] T. Shiraiwa, N. Fujino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **1966** 5, 886.
- [5.4] K. Marumo, T. Ujiie, T. Ebashi: *Adv. X-ray Chem. Anal. Japan*, **2005** 36, 17.
- [5.5] Y. Cauchois, C. S  n  maud, *Wavelengths of X-Ray Emission Lines and Absorption Edges (International Tables of Selected Constants 18)*, Pergamon Press: Oxford, **1978**,
<http://www.lcpmr.upmc.fr/themes-A2f.php>.
- [5.6] J. Kawai: *The RIGAKU Journal* **2001** 18 (1), 31-37,
<http://www.rigaku.com/downloads/journal/Vol18.1.2001/kawai.pdf>.
- [5.7] J. Kawai: *Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan*, **2001** 32, 1.
- [5.8] A. H. Compton, S. K. Allison, *X-rays in Theory and Experiment, 2nd ed.*, D. Van Nostrand, Princeton, **1953**, 650.
- [5.9] N. Sasaki, K. Okada, J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **2010** 39, 328.
- [5.10] K. Omote: Introduction to X-ray Reflectivity, (Ed.) K. Sakurai, Kodansya- Scientific, Tokyo, **2009** P61.
- [5.11] J. Kawai: *Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan*, **2004** 35, 209.
- [5.12] J. Kawai, K. Nakajima, Y. Gohshi: *Spectrochim. Acta*, **1993** 48B, 1281
- [5.13] R. Shioi, N. Sasaki, G. Kinugawa, J. Kawai: *Adv. X-Ray Anal.* **2007** 38, 205
- [5.14] R. Shioi, T. Yamamoto, J. Kawai: *Adv. X-Ray Anal.* **2009** 40, 12

- [5.15] N. Sasaki, R. Shioi, K. Okada, T. Yamamoto, J. Kawai: *69th Bunseki-Kagaku Touron-kai*, 16 May. **2008**, Nagoya Japan.
- [5.16] J. V. Gilfrich, P. G. Burkhalter, R. R. Whitlock, E. S. Warden, L. S. Birks: *Anal. Chem.*, **1971** Vol. 43, No.7, 277
- [5.17] A. T. Ellis: "Handbook of X-ray Spectrometry", 2nd Ed., (Eds.) R. E. Van Grieken, A. A. Markowicz, Dekker, New York, **2001** Chap.3.
- [5.18] H.A. Kramers: *Phil.Mag.*, **1923** 46, 836.
- [5.19] A. Iwata, J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **2012** (in press).

第 6 章 積分入射 X 線強度を用いた L 線強度比の変化の考察

6-1 緒言

蛍光 X 線スペクトルの $L\alpha_{1+2}$ と $L\beta_1$ は Fig. 6.1 に示されるように、電子殻 $2p_{L_2L_3}$ と $3d_{M_4M_5}$ 間の空孔遷移で生成される。 $L\eta$ 線と $L\ell$ 線も $2p_{L_2L_3}$ と $3s_{M_1}$ 間の空孔遷移で生成され、共に L_3 と L_2 殻の空孔生成に関わり、その発生メカニズムは類似している。

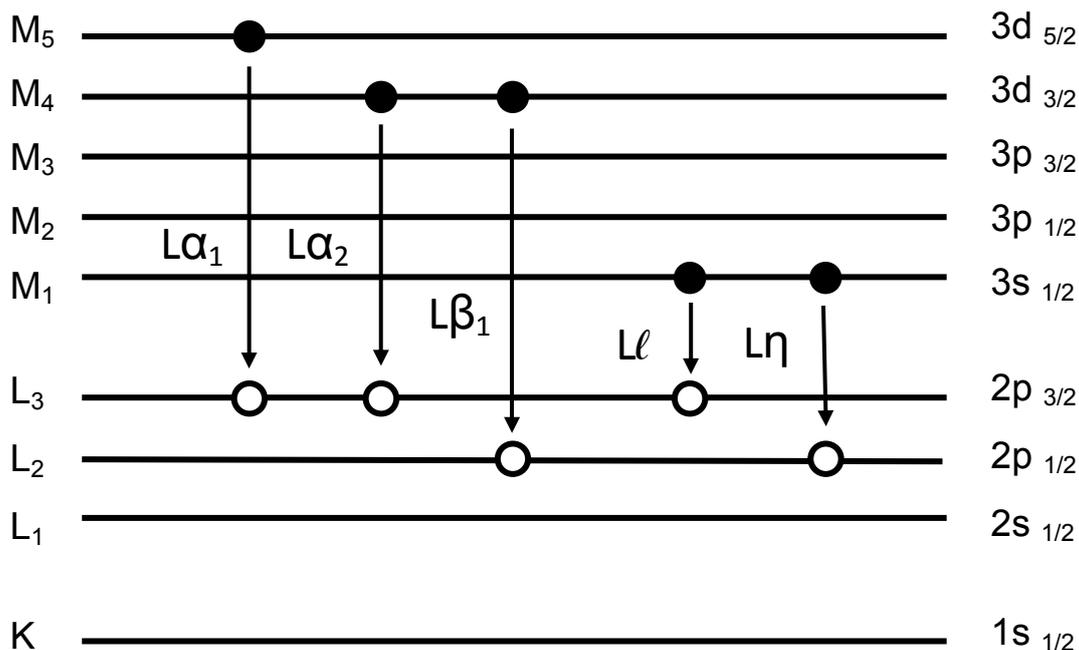


Fig. 6.1 Diagram of L X-ray transitions [6.1].

ちなみに、広く用いられている蛍光スペクトルの名前は、Siegbahn により命名されたもので[6.2]、電子が K 殻に落ちる遷移（空孔遷移で考える場合は逆方向）によって発生するスペクトルを K 線とし、電子が L 殻に落ちる遷移によって発生するスペクトルを L 線としている。以降、M, N と続く。当時既に観測されていた蛍光スペクトルを 3 つのグループに分けて、波長の長い順から、 α , β , γ と命名され、同じグループの中で強度の強い順に、1, 2, 3 と添え字を付けると Siegbahn は述べているが、必ずしも規則通りではない。今回、取り上げた $L\ell$ 線は、他の蛍光スペクトルに比べ遅れて発見され、その周波数が他の L 線に比べ低い(lower)ことから $L\ell$ 線と名づけられている。

L_3 と L_2 殻のイオン化断面積が 2:1 であると仮定するならば、Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ と Pb $L\eta/L\ell$ の強度比は 0.5 となる。Compton 等によってもその比は導かれている[6.3]。しかしながら前章で述べた

如く、蛍光 X 線 L スペクトルは様々な要因で変化し、その比も一定ではない。本章では、 $L\beta_1$ と $L\beta_2$ の重なりという問題のある $Pb L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 強度比だけではなく、重なりの問題が無く、かつ類似の発生メカニズムで発生されるスペクトルである $L\eta/L\epsilon$ の比の変化についても考察を行った。前章と同様にアクリル板の散乱スペクトルを、照射された X 線スペクトルと見立て、今回は更にその照射積分 X 線強度を鉛の L_1 , L_2 , L_3 吸収端で区切って計算し、その結果から $Pb L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ と $Pb L\eta/L\epsilon$ の強度比の変化を考察した。

6-2 実験

測定に用いた金属鉛板と鉛化合物は、和光純薬工業株式会社、関東科学株式会社から購入された。2mm 厚の鉛板は、測定に使用した波長分散型蛍光 X 線分析装置に標準で用意された試料ホルダに装填可能となるように、43mm 角に切断をした。更に表面の酸化層を除去するために 400 番目の紙やすりを用いて、その酸化層を除去した。その他の鉛化合物の粉末は、質量比 10% の成型剤 Chemplex 社製 Chemplex Spectro Blend® (81.0 % C, 2.9 % O, 13.5 % H, 2.6 % N) を添加し 10 tons/cm² の圧力で加圧成型し約 35mm 径、厚み 3mm のディスクを作成し、測定に用いた。全ての試料は 30mm 径の測定面積で測定された。測定は波長分散型蛍光 X 線分析装置（株式会社リガク製 PrimusII）を用いた。測定条件を Table 6.1 に示す。

Table 6.1 Measurement conditions of Pb $L\epsilon$ and $L\eta$ and the acrylic plate spectra

X-ray tube	Rh
Tube voltage	20- 60 kV (5 kV step)
Tube current	60 mA
Filter	no filter, or Cu, Zr, Ti
Slit	Fine
Crystal	LiF (200)
Detector	Scintillation counter
Scan angle (2 θ)	26 °- 40 ° with 0.02 ° step (acrylic plate : 5° - 90°)
Scan speed	Step scan 4.0 sec/step (acrylic plate : continuous scan 30.0°/min)
Sample spin	30 rpm
Vacuum	Rotary pump

$L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比は各ピークの積分強度を用いて求めた。 $L\alpha_1$, $L\alpha_2$ 及び $L\beta_1$, $L\beta_3$, $L\beta_4$, $L\beta_5$, $L\beta_6$ のピークの分離と積分強度の計算は株式会社リガク製粉末 X 線回折データ処理ソフト PDXL を用いた。 $L\beta_1$

と $L\beta_2$ とは分離することが困難であったので、双方の合計を $L\beta_1$ として計算を行った。以降、この論文では $L\beta_1$ は、 $L\beta_1$ と $L\beta_2$ が重なったピークのことを示す。 $L\eta/L\ell$ 比は他のスペクトルとの重なりはないので、ピーク分離を行う必要は無く、積分強度だけと同じく PDXL を用いて計算し、比を求めた。

前章と同じく、アクリル板の散乱 X 線スペクトルを照射された X 線スペクトルと見立て、 $Pb L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ と $Pb L\eta/L\ell$ の強度比を測定した同じ一次 X 線フィルターと X 線管電圧で、測定を行った。アクリル板は金属元素などの汚染が少ないことと、経時変化も少なく安定しており、蛍光 X 線分析装置のブランク試料として広く用いられている。装置を購入すると装置とともに納品されていることが多い。今回用いた試料もブランク測定用としてメーカーから用意されたアクリル板を使用した。測定条件を Table 6.1 に示す。

6-3 結果と考察

Fig.6.2 に測定された金属鉛板の $Pb L$ スペクトルを示す。X 線管電圧を 20 kV から 60 kV に変化させて、一次 X 線フィルターを用いずに測定している。強度は $L\ell$ 線の最強強度で規格化してある。測定された L 線全体のスペクトル Fig. 6.2 (A) では、 $L\eta$ 線は 50 倍に拡大して点線で表示してある。強度の弱い $L\ell$ 線の最大強度で規格化してあるので、この図からは X 線管電圧の変化に対する $L\eta$ の強度の変化が $L\beta_1$ の強度変化に比べ小さく見える。 L_3 と L_2 殻のイオン化断面積が 2:1 であると仮定して求めた比では、 $L\beta_1$ のピーク強度は $L\alpha_1$ の半分程度であるべきであるが、このスペクトルを見る限り、逆に $L\beta_1$ が大きく観察される。 $L\beta_2$ との重なりが大きな要因であるが、その他にも隣接する他の $L\beta$ 線が $L\beta_1$ の強度を押し上げていることも要因のひとつである。 $L\eta$ 線から $L\ell$ 線の部分を拡大したのが Fig. 6.2 (B) である。 $L\eta$ 線には $L\beta_1$ のようなピークの重なりの問題が無いので、 L_3 と L_2 殻のイオン化断面積が 2:1 であると仮定して求めた比に近い値を示している。強度は弱いですが、 L_t 線(L_3-M_2)と L_s (L_3-M_3)線も観察されている。この両線の命名の理由について Siegbahn はその著書に明確に述べていない。

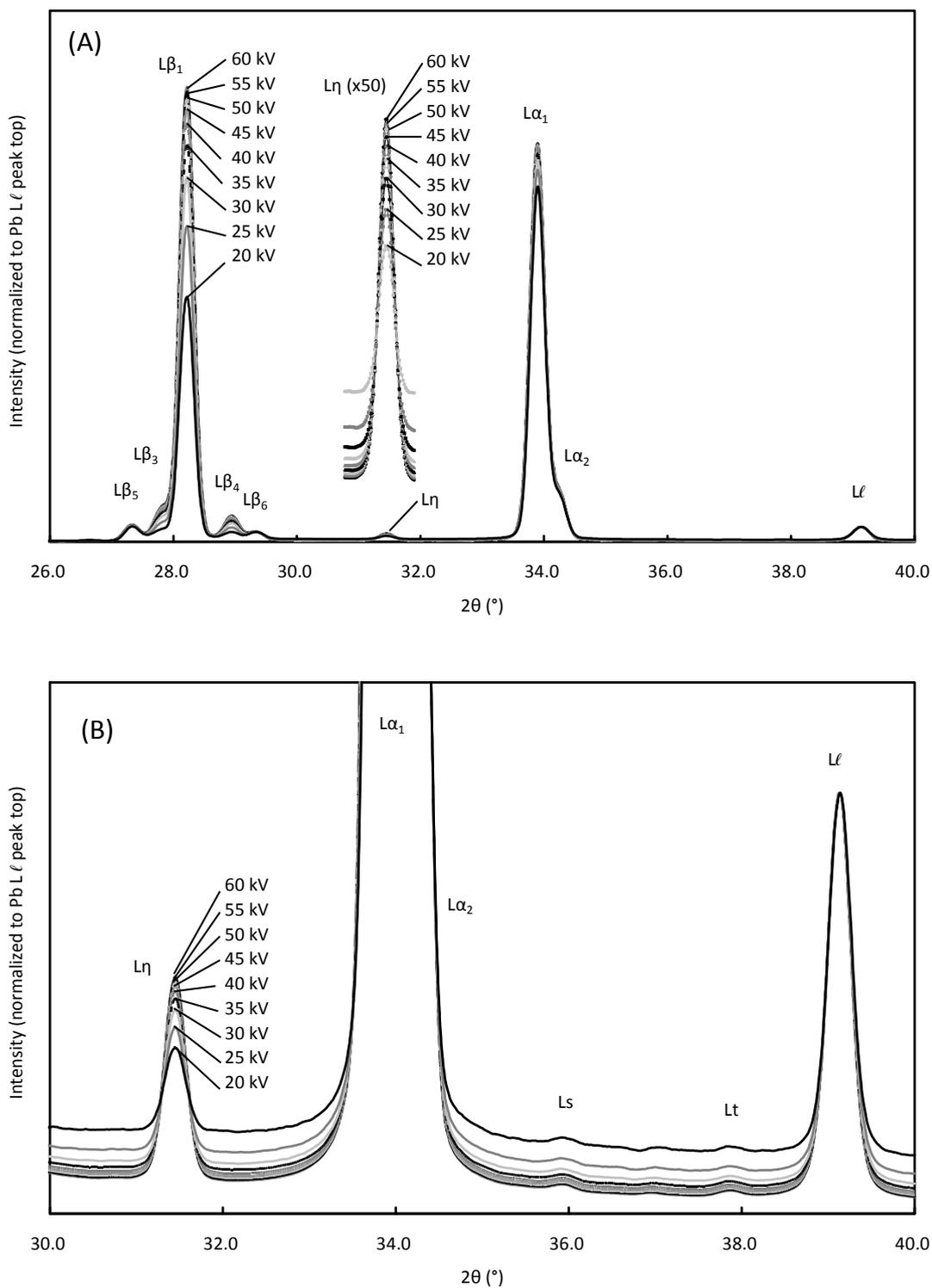


Fig. 6.2 Pb L XRF spectra of Pb metal with the change of X-ray tube voltage without a filter, (A) measured whole spectra (B) enlarged $L\eta$ and $L\epsilon$ region. Intensity normalized to Pb $L\epsilon$ peak top. $L\eta$ lines are magnified 50 times and indicated by dotted lines in (A).

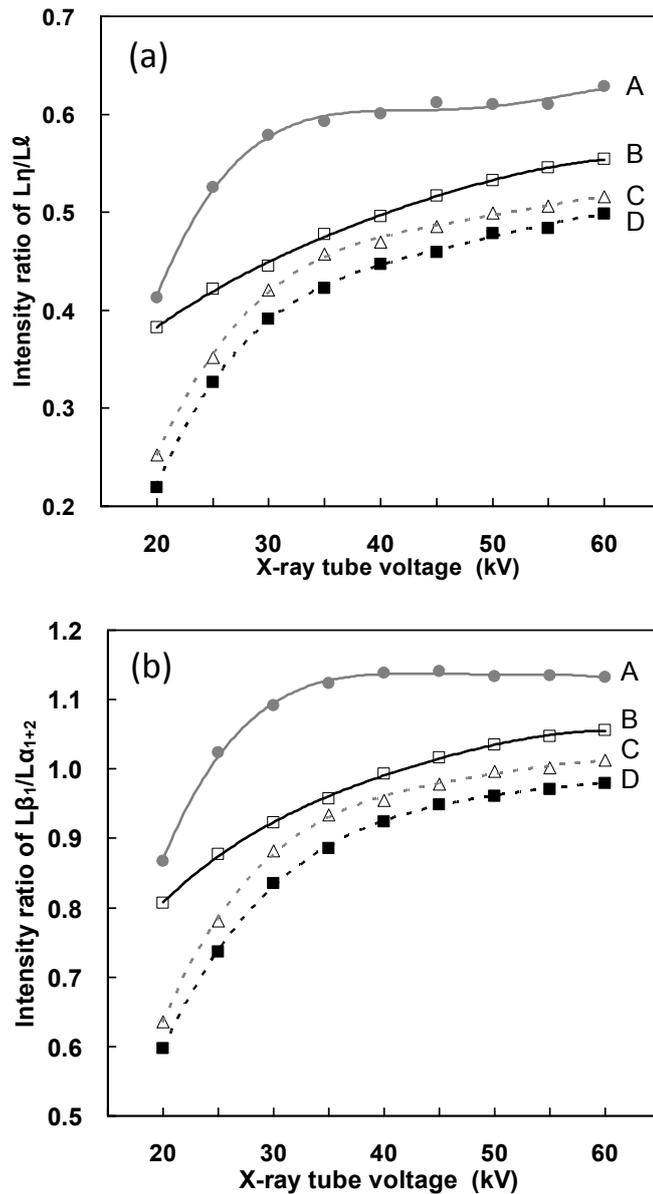


Fig. 6.3 Intensity ratios of (a) L_{η}/L_{ℓ} (b) $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of Pb metal with different filters vs. different X-ray tube voltage. (A) Cu filter, (B) Zr filter, (C) Ti filter, (D) without a filter.

Fig. 6.3 に測定された金属鉛板の $Pb L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ と $Pb L_{\eta}/L_{\ell}$ の強度比を示す。強度比は測定された X 線管電圧に対してプロットされ、同一の一次 X 線フィルターを用いて測定された比は 4 次の多項式近似の曲線で結ばれている。 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比は L_{η}/L_{ℓ} の比に対して高い値を示している、これは先ほど述べた、他の $L\beta$ 線との重なりによると考えられる。しかしながら、その比の絶対値を除けば、双方共に、同じ一次 X 線フィルターを用いて測定された比は比較的類似した近似曲線の形状や傾きを見せている。観察される特徴としては、

(1)一次 X 線フィルターを用いなかった場合と Ti filter を用いた場合の比の近似曲線の形状や傾きは

よく似ている。

(2)Cu filter を用いて測定された比は、全体の中で最も高く、更に X 線管電圧が 30kV を越えると、その比はあまり変化せず、近似曲線はほぼ平坦となる。

(3)Zr filter を用いて測定した比は、フィルターを用いなかった場合や Ti filter の場合よりもやや高い比を示し、その傾きもなだからである。

こうして、測定された X 線管電圧や一次フィルターの違いによる、それぞれの Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ と Pb $L\eta/L\ell$ の比の近似曲線の形状や傾きの違いについては、後ほど、試料に照射された X 線スペクトルと見立てたアクリル板の散乱 X 線スペクトルを鉛の L_1 , L_2 , L_3 吸収端で区切ってその積分強度を計算した結果と共にを考察する。

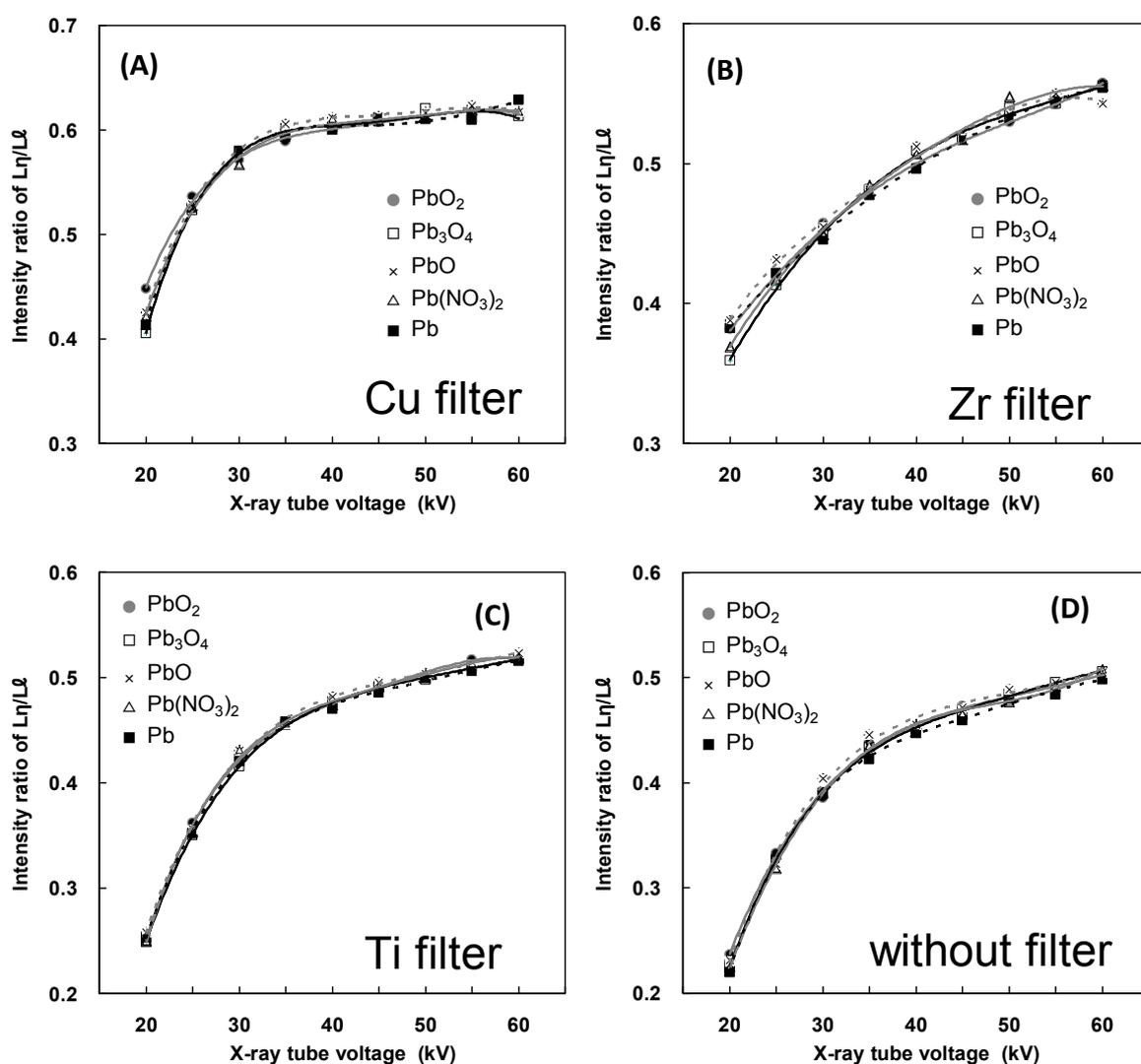
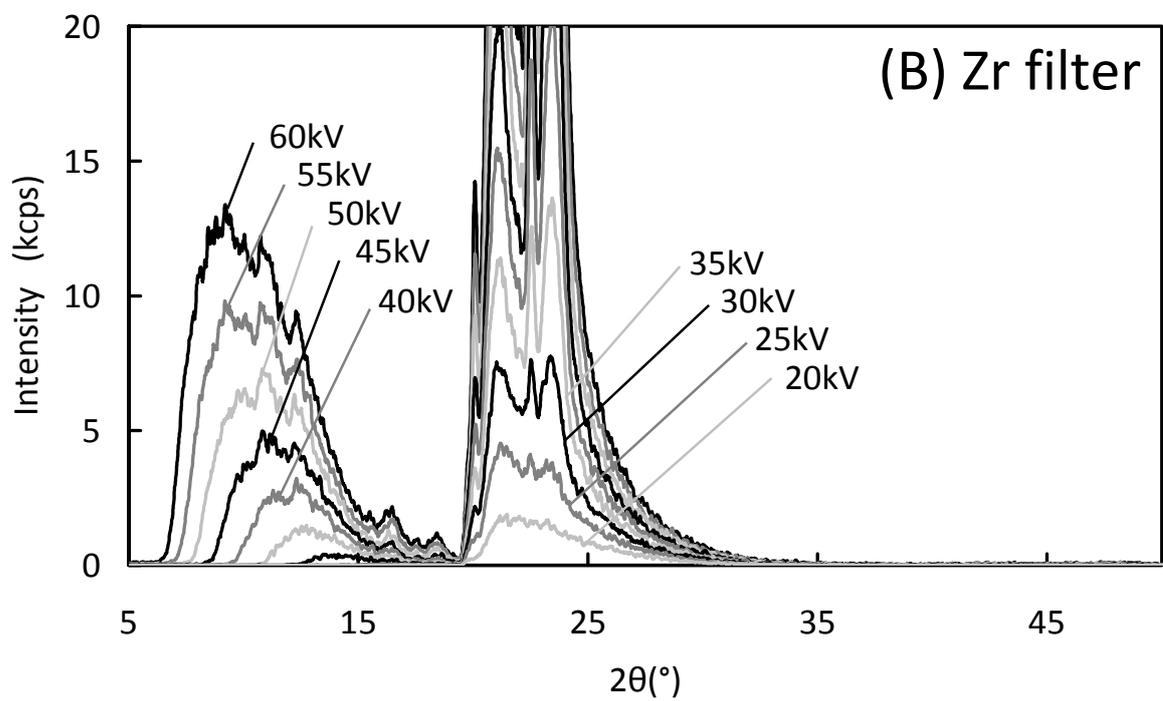
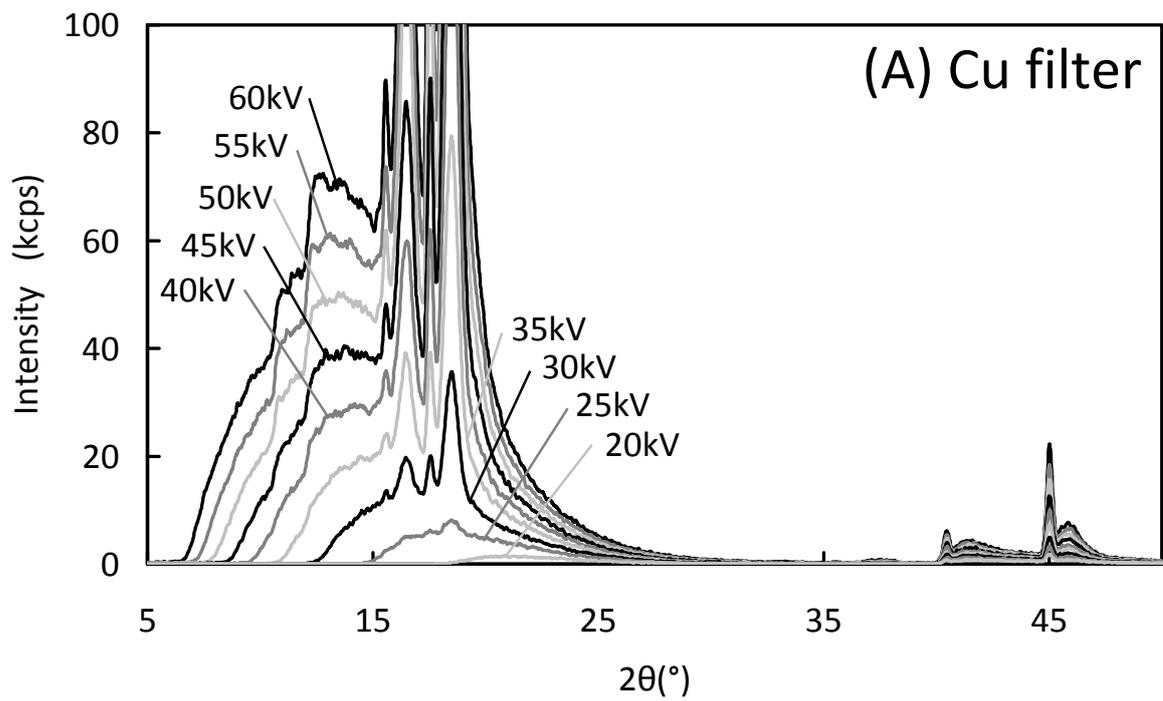


Fig. 6.4 Intensity ratios of $L\eta/L\ell$ of Pb metal and Pb compounds with different filters vs. different X-ray tube voltage. (A) Cu filter, (B) Zr filter, (C) Ti filter, (D) without a filter.

金属鉛板以外に鉛の化合物, PbO_2 , Pb_3O_4 , PbO and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ についても同様の測定を行い, $L\eta/L\ell$ 比の計算した. その比を Fig. 6.4 に示す. 一次 X 線フィルターを用いなかった場合と, Cu, Zr, Ti の異なった一次 X 線フィルターを用いた場合の $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の比を測定された X 線管電圧に対してプロットし, 同じ化合物で測定された比は 4 次の多項式近似の曲線で結ばれている. 金属鉛板とその他の鉛化合物の間では, 前章で示した $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比と同様 $L\eta/L\ell$ 比共についても特に有意な差は認められなかった. 遷移金属などでよく観察される, 最外殻の電子状態が Coster-Kronig 遷移を通じて, L_3 と L_2 殻の空孔生成率をその理論値から押し曲げる現象が顕著に観察される[6.5-6] が, 鉛などの比較的重い元素では, こうした現象は顕著ではなく, 結合状態の違いによる, $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比と $L\eta/L\ell$ 比の変化は有意な差として観察されない.

Fig. 6.5 に異なった X 線管電圧と異なった一次 X 線フィルターで測定されたアクリル板の散乱 X 線スペクトルを示す. X 線管電圧の増加と共に, 2θ の低角側 (エネルギーでは高エネルギー側) の X 線強度が増大している. X 線管球の対陰極である Rh からの特性 X 線は 20kV の X 線管電圧では観察されないが, 25kV 以上では観察され, これも X 線管電圧の増加と共にその強度が増大している. 測定された試料がアクリル板で, 主に軽い元素からなる試料の為に, Rh $K\alpha$ 線や Rh $K\beta$ 線よりも, 随分大きな Rh $K\alpha$ 線と Rh $K\beta$ 線それぞれからの Compton 散乱が観察される.



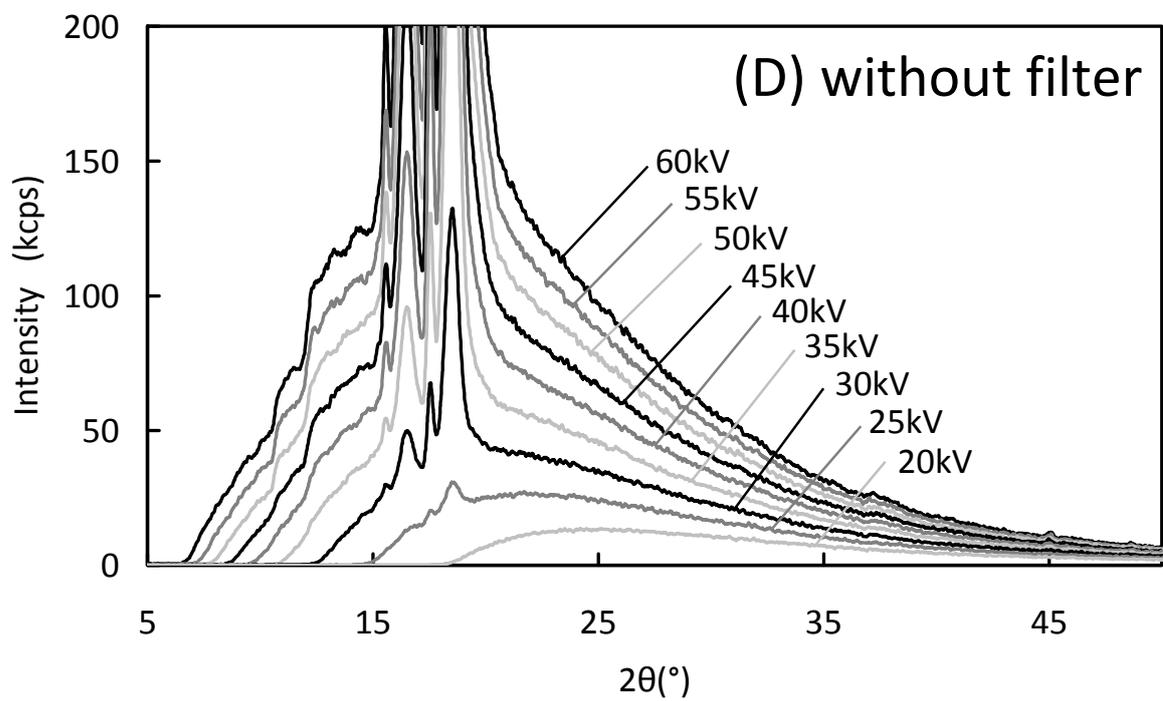
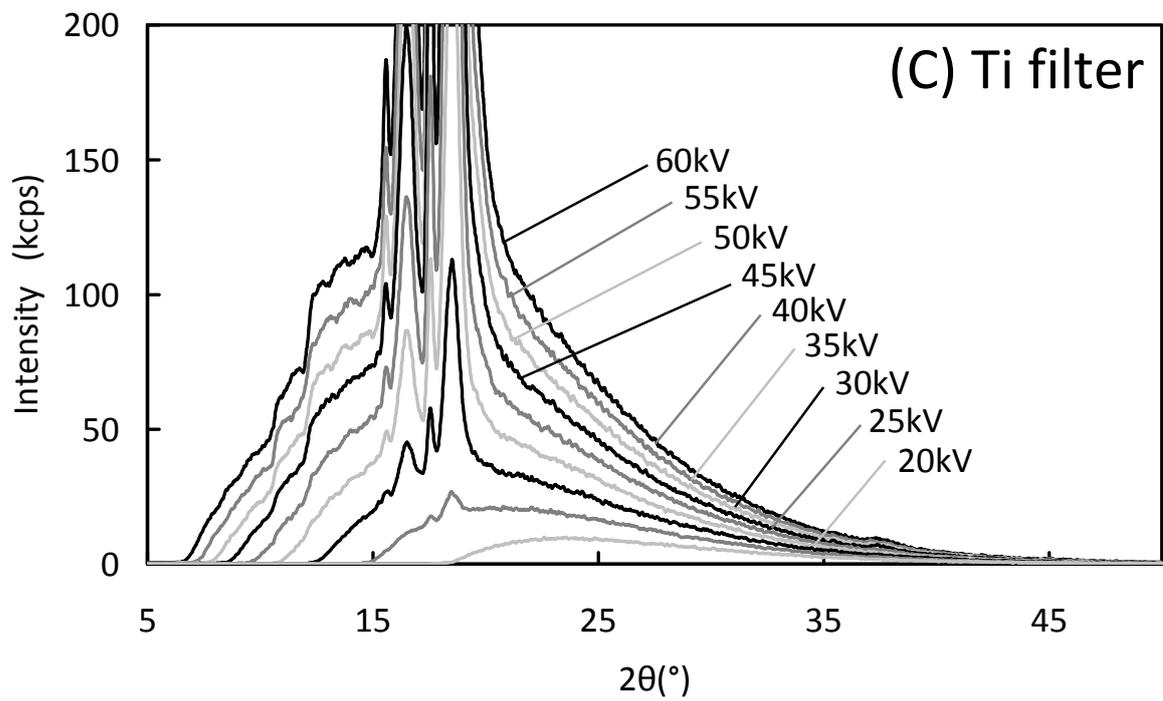


Fig. 6.5 XRF spectra of an acrylic plate measured with different X-ray tube voltage with different filters (A) Cu filter (B) Zr filter (C) Ti filter (D) without filter.

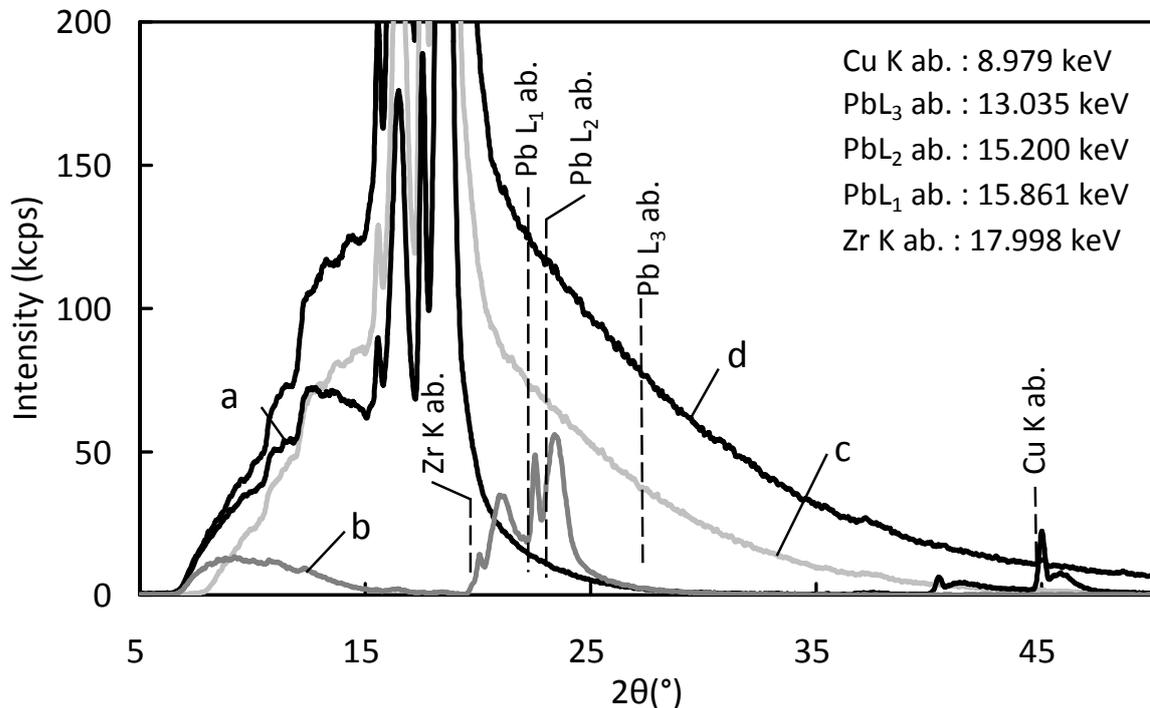
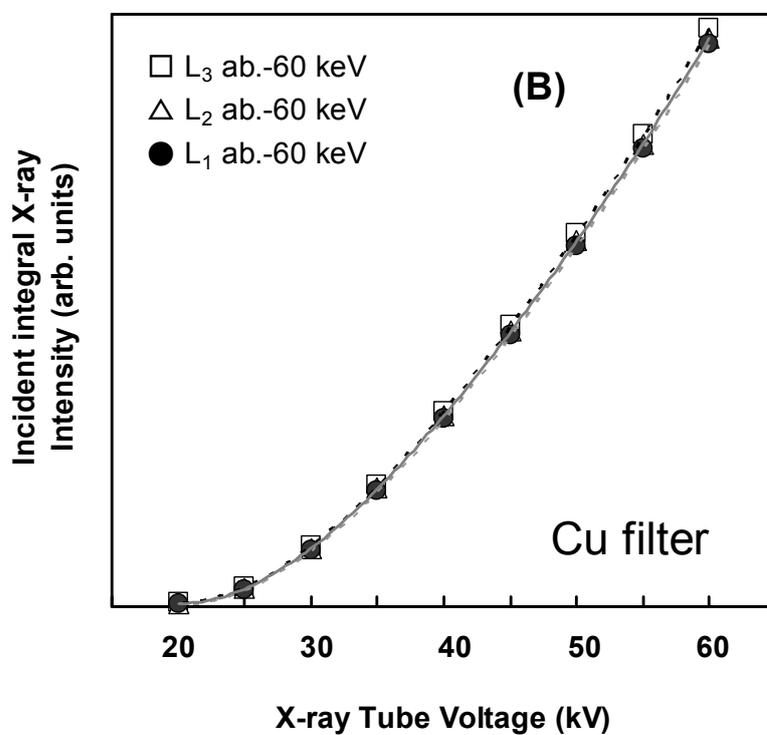
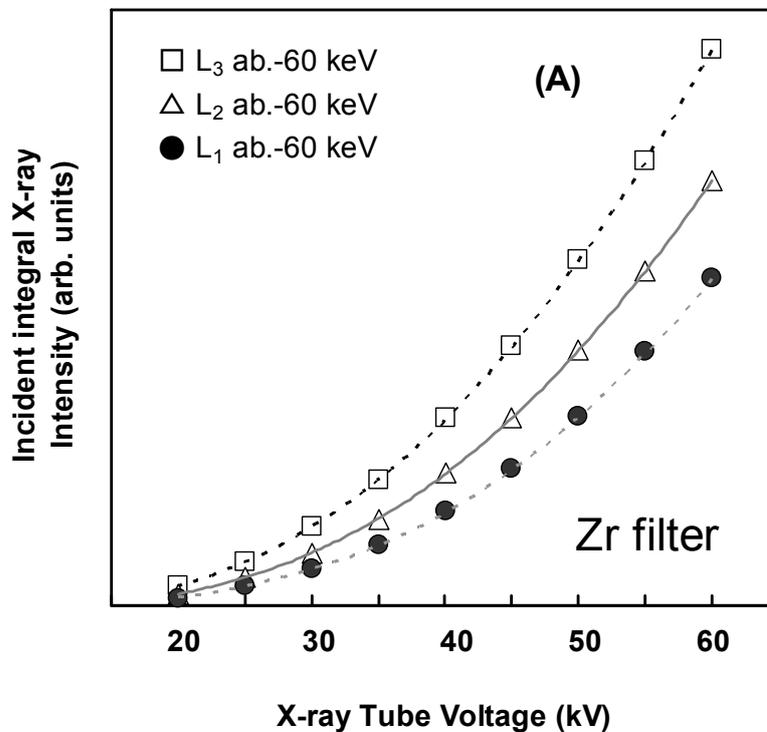


Fig. 6.6 XRF spectra of an acrylic plate measured at 50 kV X-ray tube voltage with different filter (a) Cu filter (b) Zr filter (c) Ti filter (d) without filter. Cu K, Pb L₃, Pb L₂, Pb L₁ and Zr K absorption edges indicated as Cu K ab., Pb L₃ ab., Pb L₂ ab., Pb L₁ ab. and Zr K ab.

Fig. 6.6 は、異なった一次 X 線フィルターで測定されたアクリル板の散乱 X 線スペクトルの中で 50kV の X 線管電圧で測定されたスペクトルだけを抜き出し、重ね書きをしたスペクトルである。図の中には Cu K, Pb L₃, Pb L₂, Pb L₁, Zr K の吸収端が示されている。Cu filter を用いて測定されたスペクトルでは、Cu K 吸収端から Pb L 吸収端にかけての領域がよく吸収されている。Zr filter を用いて測定されたスペクトルでは、Rh K α 線や Rh K β 線とそれらの Compton 散乱の領域がよく吸収されている。

次に、全ての測定されたアクリル板の散乱 X 線スペクトルを、 2θ により(1)Pb L₃ 吸収端から下の低角度全域、(2)Pb L₂ 吸収端から下の低角度全域、Pb L₁ 吸収端から下の低角度全域の 3 つの領域に分けて、それぞれの積分強度を計算した。すなわちそれぞれは、試料（この場合は鉛と鉛の化合物）に照射された X 線スペクトルと見立てているアクリル板の散乱 X 線スペクトルの内、(1)鉛の L₃ 殻の空孔生成に関与可能なエネルギーをもった全 X 線の積分強度であり、同様に(2) L₂ 殻の空孔生成に関与可能なエネルギーをもった全 X 線の積分強度、(3) L₁ 殻の空孔生成に関与可能なエネルギーをもった全 X 線の積分強度となる。本論文では以降、(1)の積分強度を“L₃ ab.-60keV”、

(2)w を" L_2 ab.-60keV", (3)を" L_1 ab.-60keV"と表記する. 計算された, それぞれの積分強度を測定された X 線管電圧に対してプロットした図を Fig. 6.7 に示す. プロット図は測定された一次 X 線フィルタごとに作成されている.



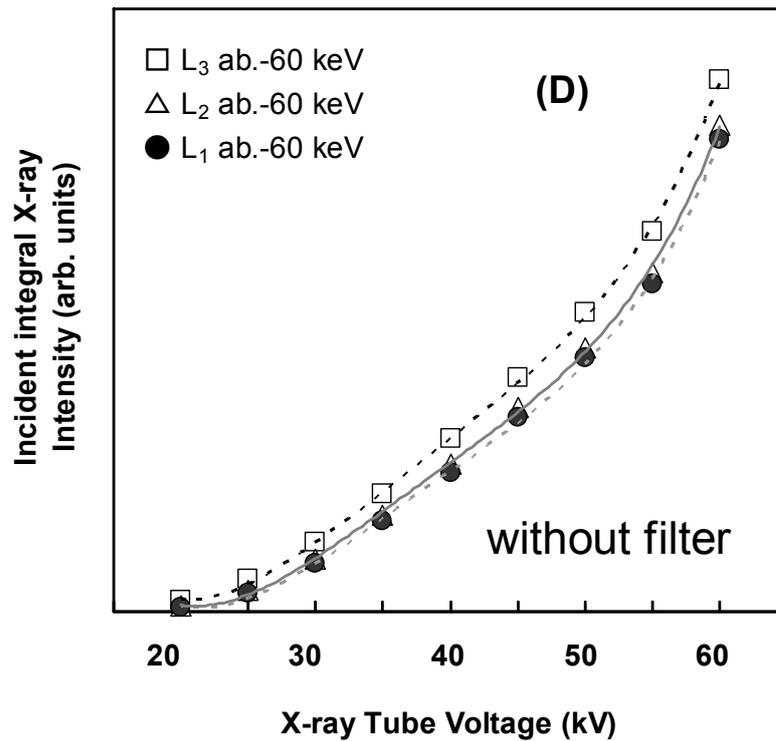
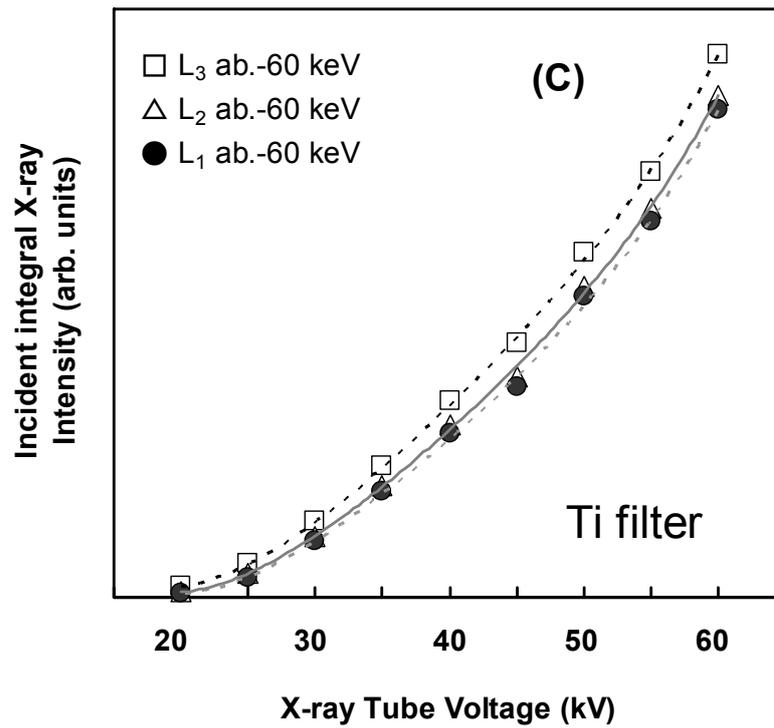


Fig. 6.7 The integral incident X-ray intensity with (A) Zr filter (B) Cu filter (C) Ti filter (D) without filter below Pb L₃ absorption edge in 2θ (□: L₃ ab. – 60 keV), below L₂ absorption edge in 2θ (△: L₂ ab. – 60 keV) and below L₁ absorption edge in 2θ (●: L₁ ab. – 60 keV).

Zr filter を用いて測定された積分強度では, "L₃ ab.-60keV", "L₂ ab.-60keV", "L₁ ab.-60keV"の間に明確な強度比の違いが見られ, "L₃ ab.-60keV", "L₂ ab.-60keV", "L₁ ab.-60keV"の順に強度比が下がっている. Cu filter を用いて測定された積分強度の場合, "L₃ ab.-60keV", "L₂ ab.-60keV", "L₁ ab.-60keV"の間に明確な違いは見られない. 一次 X 線フィルター無しで測定された積分強度と Ti filter を用いて測定された積分強度は比較的類似し, "L₂ ab.-60keV"と"L₁ ab.-60keV"がほぼ同じ強度で, "L₃ ab.-60keV"がやや高い.

Fig. 6.3 に示した, 金属鉛板の Pb L_{β₁}/L_{α₁₊₂} と Pb L_η/L_ε の強度比の変化から観察された特徴は次の3点であった. これらを Fig. 6.5-7 に示した, アクリル板の散乱 X 線スペクトルや, 鉛の吸収端ごとに区切って計算された積分強度のプロット図を用いて以下に考察する.

「(1)一次 X 線フィルターを用いなかった場合と Ti filter を用いた場合の比の近似曲線の形状や傾きはよく似ている。」

Fig. 6.5 (C) (D)に示される如く, 一次 X 線フィルターを用いなかった場合と Ti filter を用いた場合のアクリル板の散乱 X 線スペクトルは他のスペクトルに比べ, 強度や形状において類似している. これは, 比較的軽い元素を用いた一次 X 線フィルターを用いた場合, 質量吸収係数が小さいことから試料に照射される X 線をあまり吸収しない. 更に, それらの比較的軽い元素の吸収端は, 照射される X 線のスペクトルの形状もあまり変化させない. Fig.6.7 (C) (D)に示した積分強度のプロットも極めて類似している. これらのことから両者の比の近似曲線に大きな差は見られなかった.

「(2)Cu filter を用いて測定された比は, 全体の中で最も高く, 更に X 線管電圧が 30kV を越えると, その比はあまり変化せず, 近似曲線はほぼ平坦となる。」

Fig. 6.7 (B)から, Cu filter を用いた場合の積分強度"L₃ ab.-60keV", "L₂ ab.-60keV", "L₁ ab.-60keV"の間に明確な違いが見られなかった. 2θ軸でプロットされたアクリル板の散乱 X 線スペクトル Fig. 6.6 を見ると, Cu K 吸収端と Pb L 吸収端の距離が離れているように見える. しかしながら, これをエネルギー軸に置き換えてプロットすると Fig. 6.8 に示したスペクトルが得られる. 実際の Cu K 吸収端と Pb L 吸収端がエネルギー的に隣接していることが分かる. そして Cu K 吸収端が効率よく Pb L₃, Pb L₂, Pb L₁ 吸収端領域の X 線を吸収していることも理解できる. それによって, 積分強度"L₃ ab.-60keV", "L₂ ab.-60keV", "L₁ ab.-60keV"の間には明確な差が現れなかった. 他の一次 X 線フィルターを用いた積分強度のプロット Fig. 6.7 (A)(C)(D)では, "L₃ ab.-60keV"と"L₂ ab.-60keV"の間に強度の差が見られているのに対して Cu filter を用いた場合(Fig. 6.7 (B))の積分強度だけにその差が見られない. これは, Cu filter を用いた場合だけ, L₃ 殻での空孔生成率が他の一次 X 線フィルターの場合に比べて低いことを示し, L_{α₁₊₂} と L_ηの強度を L_{β₁} と L_ε に対して低くしており, よって, L_{β₁}/L_{α₁₊₂} 比と L_η/L_ε 比が共に, 他の一次 X 線フィルターを用いた場合に比べ高くなっていると考えられる.

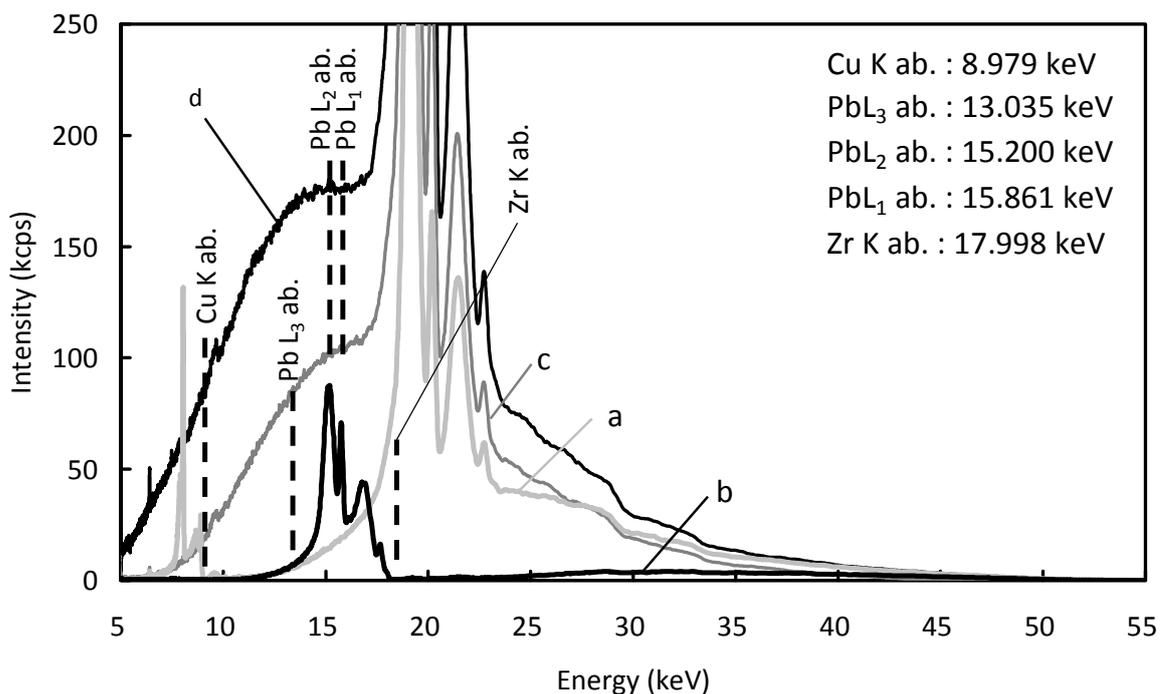


Fig. 6.8 XRF spectra of an acrylic plate measured at 50 kV X-ray tube voltage with different filter (a) Cu filter (b) Zr filter (c) Ti filter (d) without filter. Indicated with energy axis Cu K, Pb L₃, Pb L₂, Pb L₁ and Zr K absorption edges indicated as Cu K ab., Pb L₃ ab., Pb L₂ ab., Pb L₁ ab. and Zr K ab.

「(3)Zr filter を用いて測定した比は、フィルターを用いなかった場合や Ti filter の場合よりもやや高い比を示し、その傾きもなだからである。」

Fig. 6.8 に示され、又先にも述べたごとく、Zr filter の Zr K 吸収端により効率的に Rh K α 線や Rh K β 線の領域の X 線を吸収している。これは、X 線管電圧の増加に対して、顕著に増加する特性 X 線の領域を効率的に吸収していることを意味する。それにより、X 線管電圧が増加しても、特性 X 線の成分の強度はそれほど大きく増加しない。よって $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比と $L\eta/L\epsilon$ 比は、他の一次 X 線フィルターの場合に比べ大きく変化せず、比の近似曲線は比較的平坦となる。(ただし Cu filter の場合は前述の理由があるので除く。)

更に、Fig. 6.7 に示されるように Zr filter の場合だけ、他の一次 X 線フィルターを用いた場合に比べ、" L_1 ab.-60keV"が" L_2 ab.-60keV"に対して小さいことが観察される。これは L_1 殻の空孔生成率が他に比べ小さいことを示す。 L_1 殻に生成された空孔は直接蛍光 X 線の発生には寄与しないが、Coster-Kronig 遷移により、 L_1 殻の空孔が L_3 や L_2 殻に遷移することが知られており、その遷移確率も Krause 等の研究により報告されている[6.7]。その遷移確率を Table 6.2 に示す。 f_{13} は L_1 殻に出来た空孔が L_3 殻に遷移する確率を示し、 f_{12} は L_1 殻に出来た空孔が L_2 殻に遷移する確率を示している。

その確率は L_3 殻に遷移する確率が 0.58 であるのに対して、 L_2 殻に遷移する確率は 0.12 と小さい。どちらの空孔移動も X 線を放射（発生）しない無輻射空孔移動である。

Table 6.2 Coster-Kronig Yields of Pb [6.7]

f_{12}	f_{13}
0.12	0.58

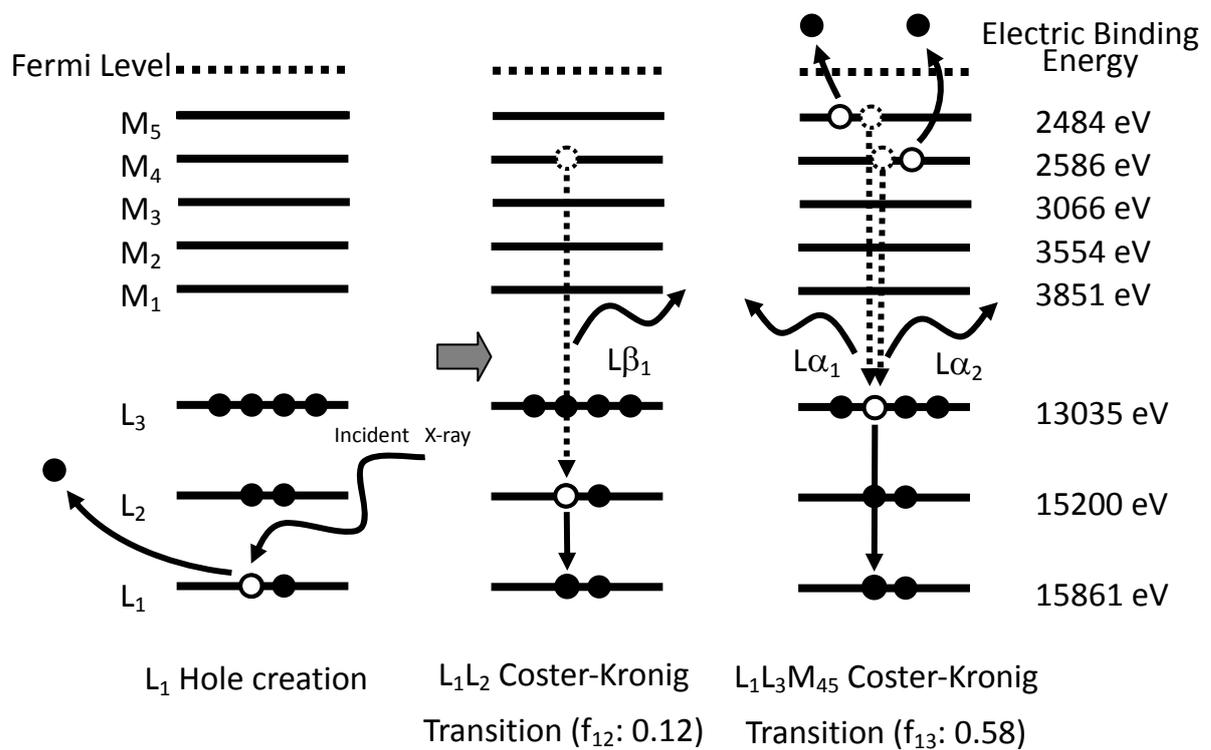


Fig. 6.9 Energy level of Pb L_1L_2 and $L_1L_3M_{45}$ Coster-Kronig transitions and $P\beta$ $L\beta$ X-ray transitions.

従って Zr filter を用いて行った測定では、他の一次 X 線フィルターを用いた場合と異なり、Zr filter による吸収によって L_1 殻の空孔生成率が下がることにより、見かけ上 L_3 殻の空孔生成率が L_2 殻のそれに対して下がることで、 $L\alpha_{1+2}$ と $L\eta$ の強度を $L\beta_1$ と $L\beta$ に対して低くしており、よって、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比と $L\eta/L\beta$ 比を、やや高くしていると考えられる(Fig. 6.9)。

6-4 結言

金属鉛板と鉛の化合物で測定された Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比と $L\eta/L\beta$ 比は、X 線管電圧や用いた一

次 X 線フィルターなどの測定条件を変えた場合に、類似した変化を示した。類似した発生メカニズムからなる $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ と $L\eta/L\epsilon$ であるが、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比の値は $L\beta_1$ が他の $L\beta$ 線と重なるために、 $L\eta/L\epsilon$ の比の値に比べ大きな値を示したが、 $L\eta/L\epsilon$ の比の値は 50kV 程度の X 線管電圧の場合では、 L_3 と L_2 殻のイオン化断面積が 2:1 であると仮定して求めた比、0.5、に近い値を示した。

測定された Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比と $L\eta/L\epsilon$ 比では、金属鉛板と鉛の化合物の間に有意な差は見られなかった。鉛などの比較的重い元素では、最外殻の電子状態が Coster-Kronig 遷移を通じて、 L_3 と L_2 殻の空孔生成率をその理論値から押し曲げる現象にあまり寄与しないと考えられた。

アクリル板の散乱 X 線スペクトル、特にその横軸をエネルギー軸に変換し一次 X 線フィルターの材料や鉛の吸収端を帰属したプロファイルは、Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比と $L\eta/L\epsilon$ 比の変化を理解するのに役立った。又、鉛の L 吸収端で区切った積分 X 線強度のプロット図は、Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比と $L\eta/L\epsilon$ 比の変化の要因をより定量的に理解するのに大いに役立った。それは、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ と $L\eta/L\epsilon$ 線の発生に起因する L_3 と L_2 殻の空孔生成を理解するだけでなく、用いる一次 X 線フィルターによっては L_1 殻で生成された空孔が Coster-Kronig 遷移を通じて $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比と $L\eta/L\epsilon$ 比の変化を起こすことも解明できた。

参考文献

- [6.1] Y. Cauchois, C. S enemaud, *Wavelengths of X-Ray Emission Lines and Absorption Edges (International Tables of Selected Constants 18)*, Pergamon Press: Oxford, **1978**,
<http://www.lcpmr.upmc.fr/themes-A2f.php>.
- [6.2] M. Siegbahn, *The Spectroscopy of X-rays*, Oxford University Press, **1925**, 109.
- [6.3] A. H. Compton, S. K. Allison, *X-rays in Theory and Experiment, 2nd ed.*, D. Van Nostrand, Princeton, **1953**, 650.
- [6.4] H. A. Kramers: On the theory of X-ray absorption and the continuous X-ray spectrum, *Phil. Mag.*, **1923** 46, 836.
- [6.5] J. Kawai: *The RIGAKU Journal* **2001** 18 (1), 31-37,
<http://www.rigaku.com/downloads/journal/Vol18.1.2001/kawai.pdf>.
- [6.6] J. Kawai: *Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan* **2001** 32, 1.
- [6.7] M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979** 8, 307.

第7章 自己励起と自己吸収によるL線強度比の変化

7-1 緒言

第5章では、測定条件や、試料の表面状態および鉛の結合状態の違いによる、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比についてその変化を観察して、変化の理由を考察した。しかし、測定された試料は、金属鉛板もしくは10 mass%の成型剤を混ぜただけのほぼ純物に近い鉛の化合物であった。更に共存元素からの様々な影響を避けて、結合状態の違いだけを観察する為に、鉛の化合物の分析では、極力重い元素を含む化合物は避けて、比較的単純な酸化物および窒化物だけを扱ってきた。しかしながら、鉛やヒ素の分析は実際の現場では様々な共存元素のもとで行われている。また、その濃度は数 ppm レベルから数%程度であることが多い。原子番号で隣接するビスマスでは、濃度の違いによる $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化の報告[7.1]があるが、低濃度の鉛の $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の変化についての研究はなされていない。そこで、本章では、鉛の濃度の違いや共存元素の違い、いわゆるマトリックスの違い、による $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比について測定を行い、その比の変化について考察を行った。

7-2 実験

第5章と第6章において、金属鉛板と鉛の化合物の間で、 $Pb L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ と $L\eta/L\epsilon$ の強度比に、有意な差が見られなかったことから、全ての化合物について実験を行う必要はないと判断し、入手された鉛の化合物の中で最も単純な酸化物である PbO 粉末をこの実験の対象として選択した。 PbO 粉末は和光純薬工業株式会社から購入された試薬である。この PbO 粉末を共存元素の異なる9種類の粉末、黒鉛(C)、ホウ酸(H_3BO_3)、フッ化リチウム(LiF)、Borax($NaB_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$)、Dolomite($CaMg(CO_3)_2$)、二酸化マンガン(MnO_2)、タングステン酸カリウム(K_2WO_4)、Scheelite($CaWO_4$)に、 PbO の含有量が、10 mass%、1 mass%、0.1 mass%となるよう混合して、更に質量比10%の成型剤 Chemplex 社製 Chemplex Spectro Blend® (81.0% C, 2.9% O, 13.5% H, 2.6% N)を添加し 10 tons/cm^2 の圧力で加圧成型し約35mm径、厚み3mmのディスクを作成して測定に用いた。混合した9種類の試料の入手方法を Table 7.1 に示す。 $Pb L$ スペクトルの測定には波長分散型蛍光X線分析装置(株式会社リガク製 PrimusII)を用いた。全ての試料は30mm径の測定面積で測定されている。測定条件を Table 7.2 に示す。

$L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ 比は各ピークの積分強度を用いて求めた。 $L\alpha_1$ 、 $L\alpha_2$ 及び $L\beta_1$ 、 $L\beta_3$ 、 $L\beta_4$ 、 $L\beta_5$ 、 $L\beta_6$ のピークの分離と積分強度の計算は株式会社リガク製粉末X線回折データ処理ソフト PDXL を用いた。 $L\beta_1$ と $L\beta_2$ とは分離することが困難であったので、双方の合計を $L\beta_1$ として計算を行った。以降、この論文では $L\beta_1$ は、 $L\beta_1$ と $L\beta_2$ が重なったピークのことを示す。

Table 7.1 Mixed compound

Mixed compound		Purchased or obtained route
Chemical Formula	Mineral or compound name	
C	Graphite carbon	purchased from a supermarket as pencil lead
H ₃ BO ₃	Boric acid	purchased from Wako ^{*1} as chemical reagent
LiF	Lithium fluoride	purchased from Wako as chemical reagent
NaB ₄ O ₅ (OH) ₄ ·8H ₂ O	Borax	obtained from a cement company as raw material
CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite	obtained from a cement company as raw material
MnO ₂	Manganese oxide	purchased from Wako as chemical reagent
BaCO ₃	Witherite	obtained from a cement company as raw material
K ₂ WO ₄	Potassium tungstate	purchased from Wako as chemical reagent
CaWO ₄	Scheelite	purchased from Wako as chemical reagent

^{*1}Wako: Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Table 7.2 Measurement conditions of Pb L α and L β

X-ray tube	Rh
Tube voltage	20- 60 kV (5 kV step)
Tube current	60 mA
Filter	no filter, or Cu, Zr, Ti, Al
Slit	Fine
Crystal	LiF (200)
Detector	Scintillation counter
Scan angle (2 θ)	26 ° - 36 ° with 0.02 ° step
Scan speed	Step scan 10.0 sec/step
Sample spin	30 rpm
Vacuum	Rotary pump

7-3 結果と考察

一次X線フィルターを使用しなかった場合と、Cu filter, Zr filter を用いて測定された場合の、異なったマトリクスをもつ粉末に PbO 粉末を 10 mass%混合した試料で測定された L β ₁/L α ₁₊₂

の強度比を Fig.7.1 に示す。比較の為に PbO 粉末に 10 mass%の成型剤を加えて測定された比を” PbO 100%”として同図に示している。比は測定された X 線管電圧に対してプロットされ、同じ化合物に混合されて測定された比は 4 次の多項式近似の曲線で結ばれている。

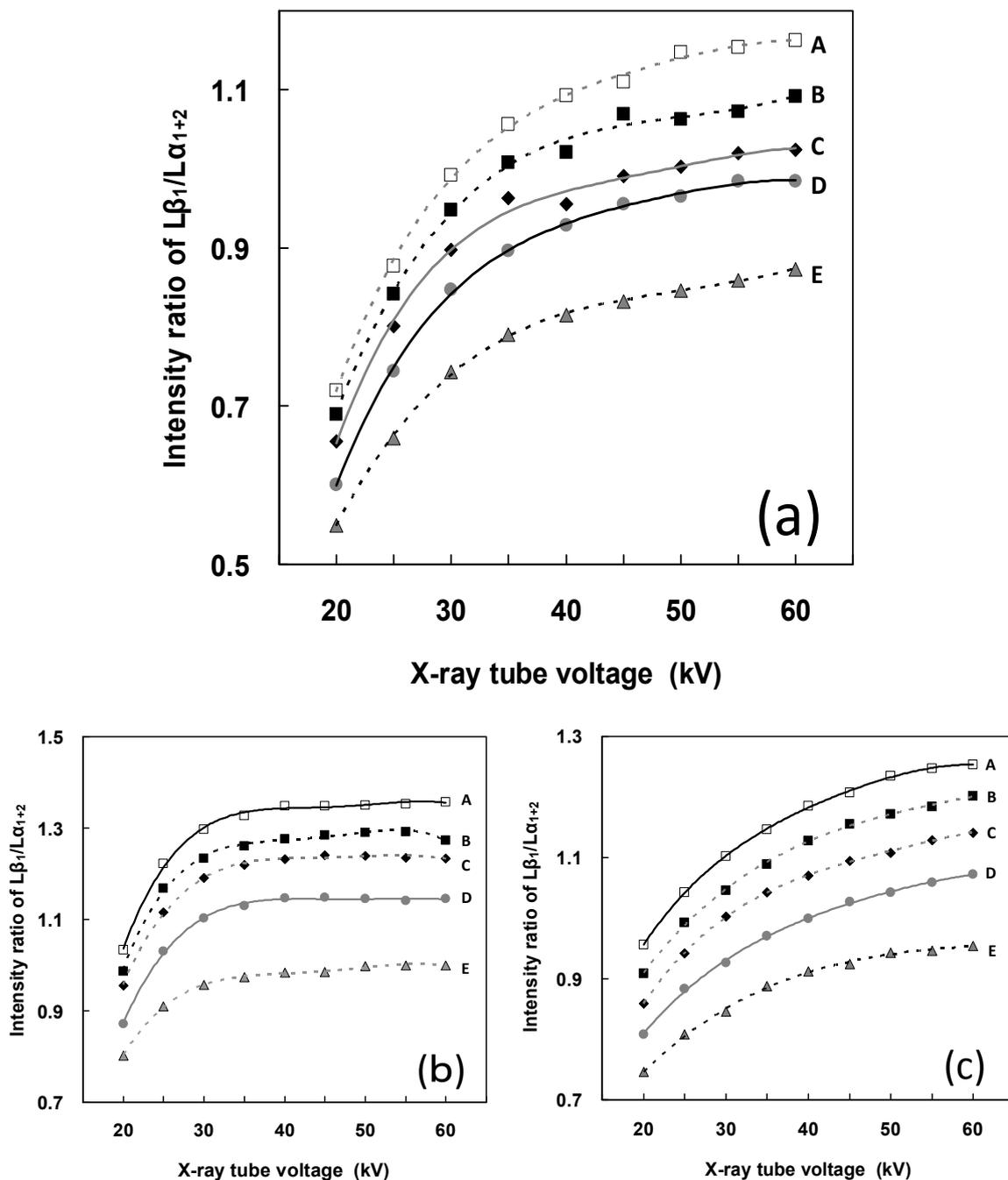


Fig.7.1 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of PbO measured (a) without a filter (b) with Cu filter (c) with Zr filter in different compounds at 10% concentration ratio vs. different X-ray tube voltage.

(A) Dolomite (B) lithium fluoride (C) boric acid, (D) PbO 100%, (E) Sheelite

観察される比の近似曲線の形状と傾きは、金属鉛板や鉛の化合物の純物に近い試料で測定された比の近似曲線に類似している。 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は、共存元素の違いによって、異なった比を示している。しかし、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比の共存元素の違いによって観察される変化は、必ずしも共存元素の質量吸収係数の違いに関連していないことが分かる。例えば、フッ化リチウムや黒鉛よりも質量吸収係数の大きな Dolomite が、それらの比よりも大きな値を示しているのに対して、” PbO 100% ” や Sheelite (CaWO_4) に混合されて測定された比が、フッ化リチウムや黒鉛と混合されて測定された比に対して小さく観察される。

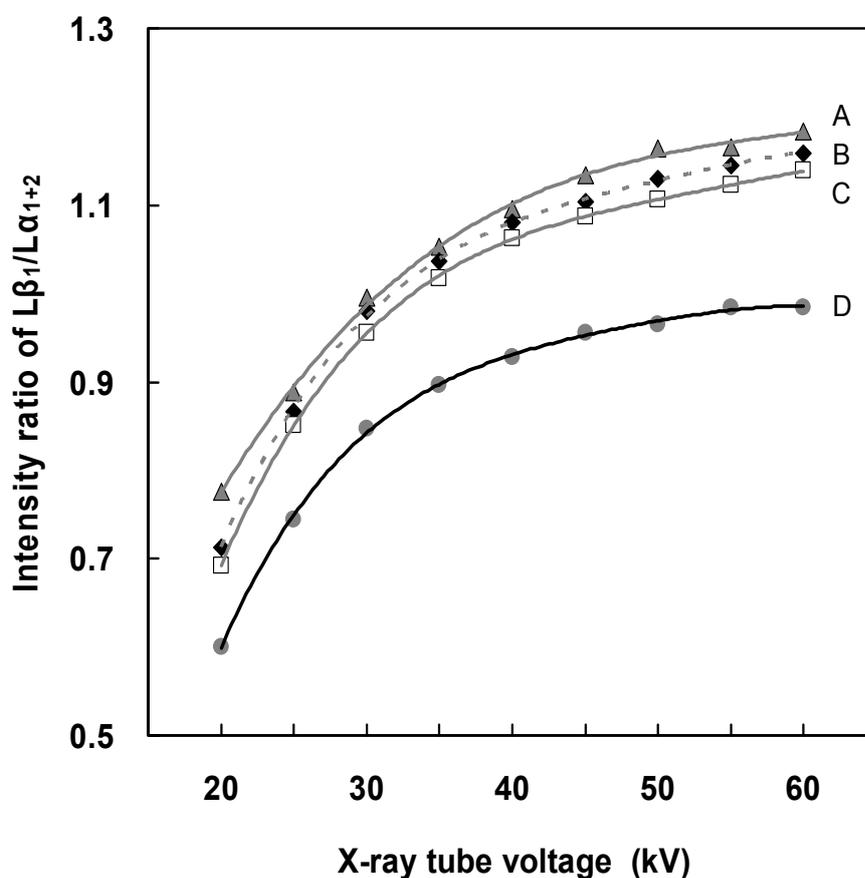


Fig. 7.2 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of PbO measured without a filter in different concentration ratio in MnO_2 vs. different X-ray tube voltage. (A) 0.1 %, (B) 1 %, (C) 10 %, (D) 100 %.

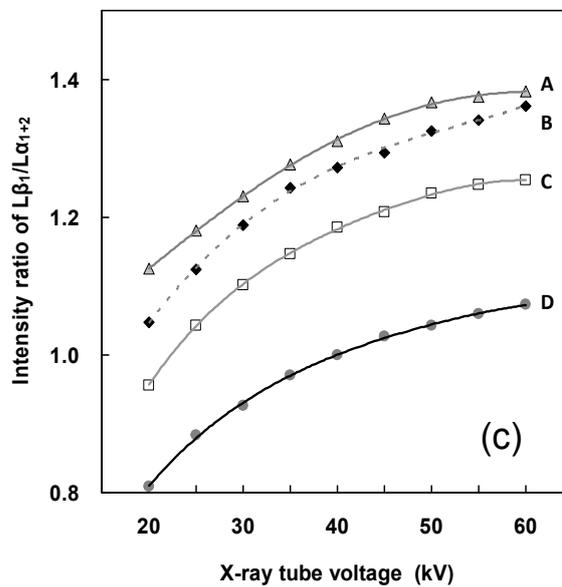
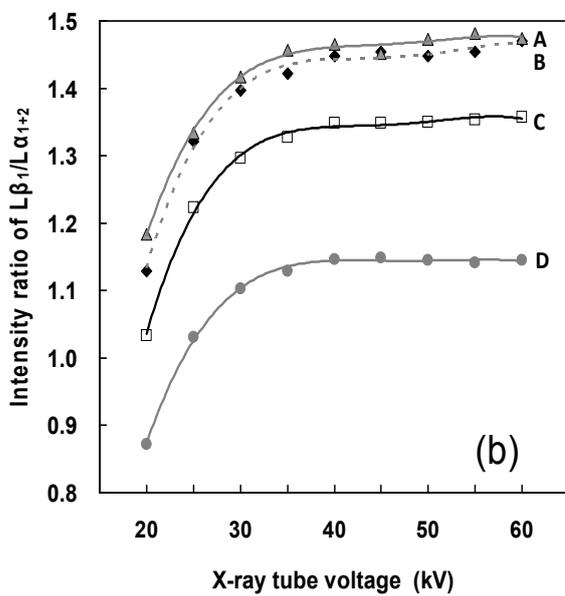
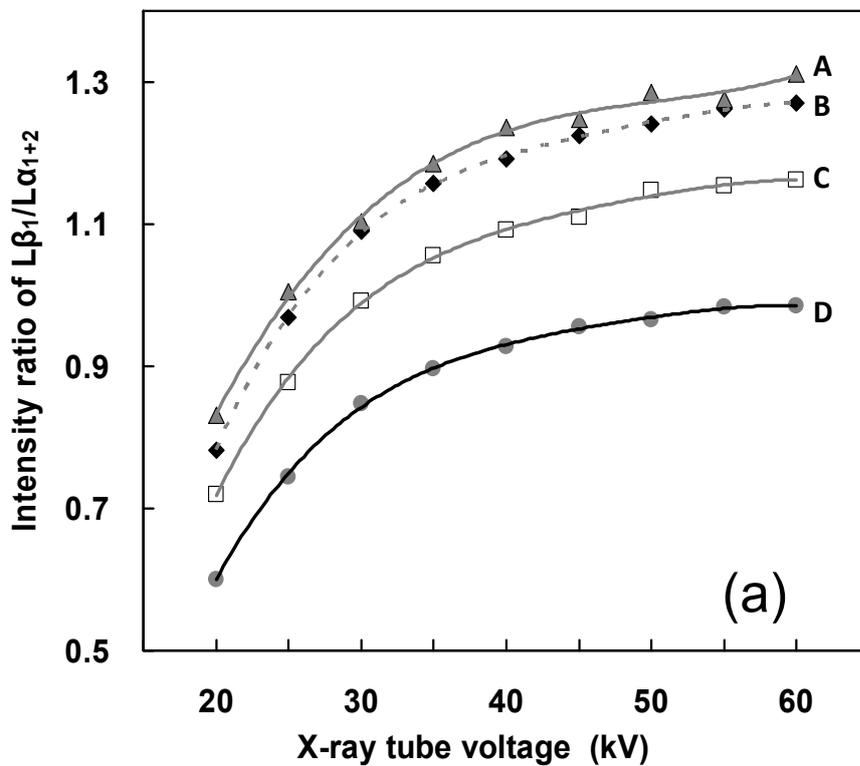


Fig. 7.3 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of PbO measured (a) without a filter (b) with Cu filter (c) with Zr filter in different concentration ratio in Dolomite vs. different X-ray tube voltage. (A) 0.1%, (B) 1%, (C) 10%, (D) 100%.

Fig. 7.2 に PbO の濃度を変えて二酸化マンガんに混ぜた試料で測定された一次 X 線フィルターを用いなかった測定での $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を示す。Fig. 7.3 に同様に PbO の濃度を変えて Dolomite に混ぜた試料で測定された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を示す。測定は、一次フィルターを使用した場合と、Cu filter, Zr filter を用いた場合、それぞれで行い、得られた $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は、用いたフィルターごとに別の図にプロットしている。どの図にも比較の為に PbO 粉末に 10 mass% の成型剤を加えて測定された比を” PbO 100% ”として示している。比は測定された X 線管電圧に対してプロットされ、同じ PbO 濃度で混合されて測定された比は 4 次之多項式近似の曲線で結ばれている。 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は PbO の濃度が少ないほど高く、濃度が増すにつれて低くなっていく。鉛自身の自己吸収効果によるものであれば、PbO の濃度が低くなるにともない、 $L\alpha_{1+2}$ 線よりもエネルギーの高い $L\beta_1$ 線の相対強度が高まり、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を高くするはずであるが、ここで観察されている現象はその逆を示す。遷移金属などでは濃度の低下とともに $L\alpha$ 線に対する $L\beta$ 線の相対強度が強くなることが報告されており、ここで観察される現象とよく似ているが、変化の理由は、遷移金属などの多くが、その $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線のエネルギーの間に吸収端を持つことであり、今回の鉛の事例には該当しない[7.2-3]。

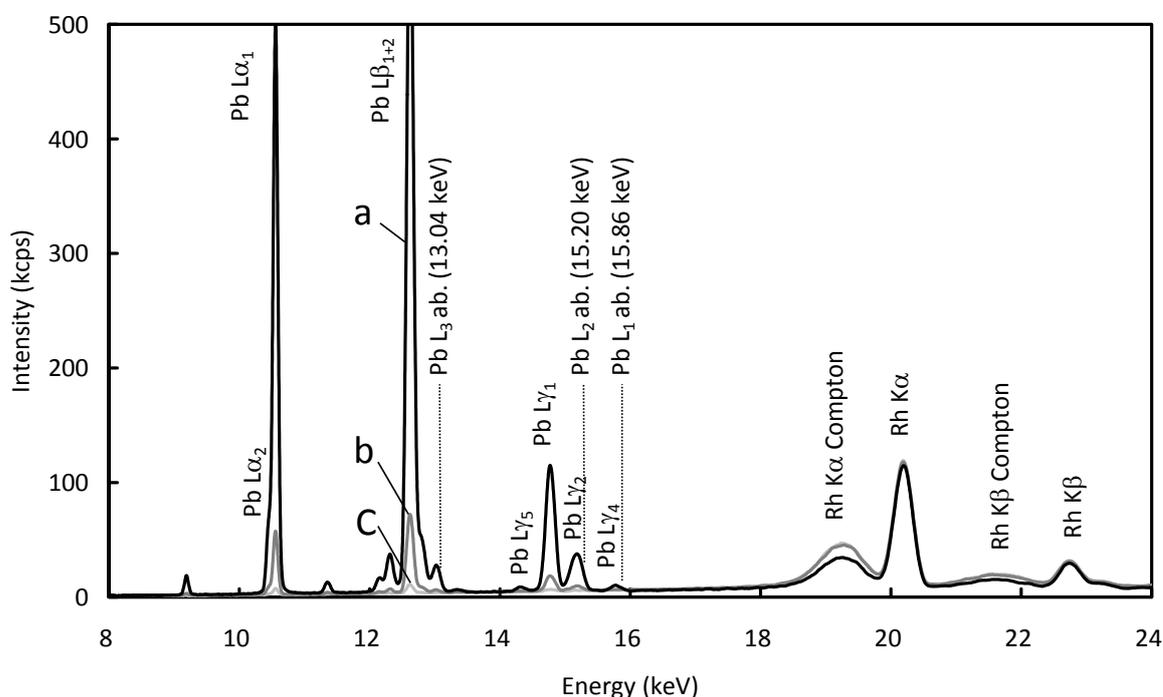


Fig. 7.4 XRF spectra of PbO in different concentration ratio in MnO_2 (a) 10 %, (b) 1 %, (c) 0.1 %. $Pb L_3$, $Pb L_2$, $Pb L_1$ absorption edges indicated as $Pb L_3$ ab., $Pb L_2$ ab., $Pb L_1$ ab.

試料に照射される X 線のスペクトルは一定とみなしてよいので、この現象は、試料自身によって引き起こされると考えてよい。Fig. 7.4 に PbO の濃度を変えて二酸化マンガんに混ぜた試料で、20 角度で 5°から 90°までの範囲で広角測定(2θ wide scan)を行ったスペクトルの高エネルギー領域を示す。図中に、鉛の L_3 , L_2 , L_1 吸収端を表示している。このスペクトルは、含有されている全元素を FP 法で定量し共存元素の確認の為に測定された。二酸化マンガんと PbO 以外の元素は確認されていない。この広角測定スペクトルを見ると PbO の濃度が下がることにより、相対的に二酸化マンガンの濃度が上がるので、二酸化マンガンは PbO に比べて軽い元素からなることから、X 線管球の対陰極材として使用している Rh からの特性線に起因する、試料からの Compton 散乱の強度が強くなっていることが観察される。それらの Compton 散乱は L_3 殻と L_2 殻の双方で空孔を生成させるのに十分なエネルギーを持つので、直接的に $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を高める要因とは考えられないが、これらの Compton 散乱は L_1 殻の空孔生成も可能なエネルギーを有しており、 L_1 殻に生成された空孔は、Coster-Kronig 遷移によって、 L_2 殻、 L_3 殻に移動する。 L_1 殻の空孔生成率が上がれば、その Coster-Kronig の遷移確率の違い(Table 7.2)によって、見かけ上 L_3 殻の空孔生成率が L_2 殻のそれに対して上がる。

Table 7.2 Coster-Kronig Yields of Pb [7.4]

f_{12}	f_{13}
0.12	0.58

見かけ上 L_3 殻の空孔生成率が L_2 殻のそれに対して上がることで、 $L\alpha_{1+2}$ 線の強度を $L\beta_1$ 線に対して高くし、よって、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を低くすると考えられる。しかし実際に観察される比の変化はそうではない。次に、PbO の濃度が低くなるにともない、Pb L 線の強度が低下しているのが観察される。特に、 $L\gamma_1$, $L\gamma_2$, $L\gamma_5$ 線は Pb L_3 と Pb L_2 吸収端の間に存在し、この成分の X 線強度は L_3 殻の空孔生成に関与しており、 L_2 殻 L_1 殻での空孔生成には関わっていない。 $L\gamma_1$, $L\gamma_2$, $L\gamma_5$ 線の強度が減少すれば、 L_3 殻の空孔生成で発生する $L\alpha_{1+2}$ 線の $L\beta_1$ 線に対する相対強度を下げ、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を高くすることに貢献すると考えられる。こうした相反する 2 つの理由のもとに $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は変化したと考えられるが、結果として $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は PbO の濃度の減少と共に増加をしており、後者の $L\gamma_1$, $L\gamma_2$, $L\gamma_5$ 線による自己励起のほうが Compton 散乱による自己励起による効果より強く作用していると考えられる。

Fig. 7.5 に PbO の濃度を変えて Scheelite (CaWO_4) に混ぜた試料で測定された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を示す。測定は、一次フィルターを使用した場合と、Cu filter, Zr filter を用いた場合、それぞれで行い、得られた $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は、それぞれ別の図にプロットしている。比較の為に PbO

粉末に 10 mass%の成型剤を加えて測定された比を” PbO 100%” として示している. 比は測定された X 線管電圧に対してプロットされ, 同じ PbO 濃度で混合されて測定された比は 4 次の多項式近似の曲線で結ばれている.

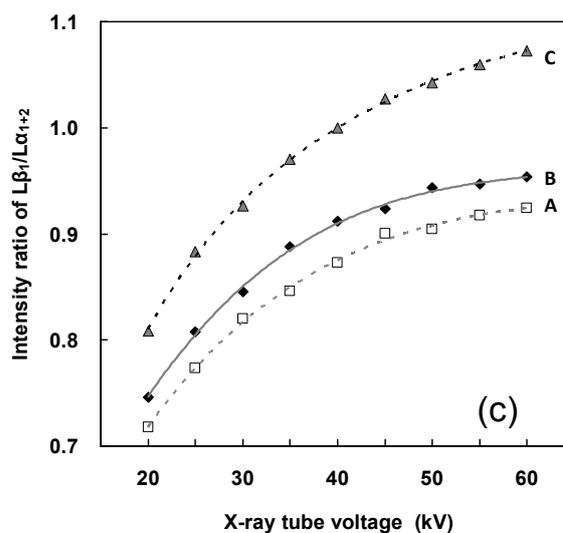
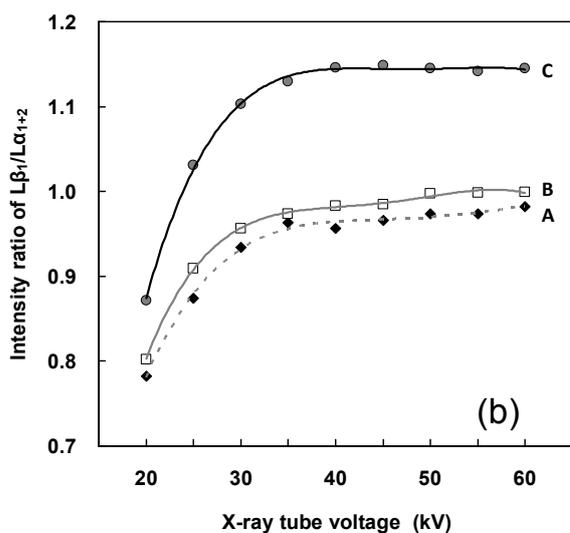
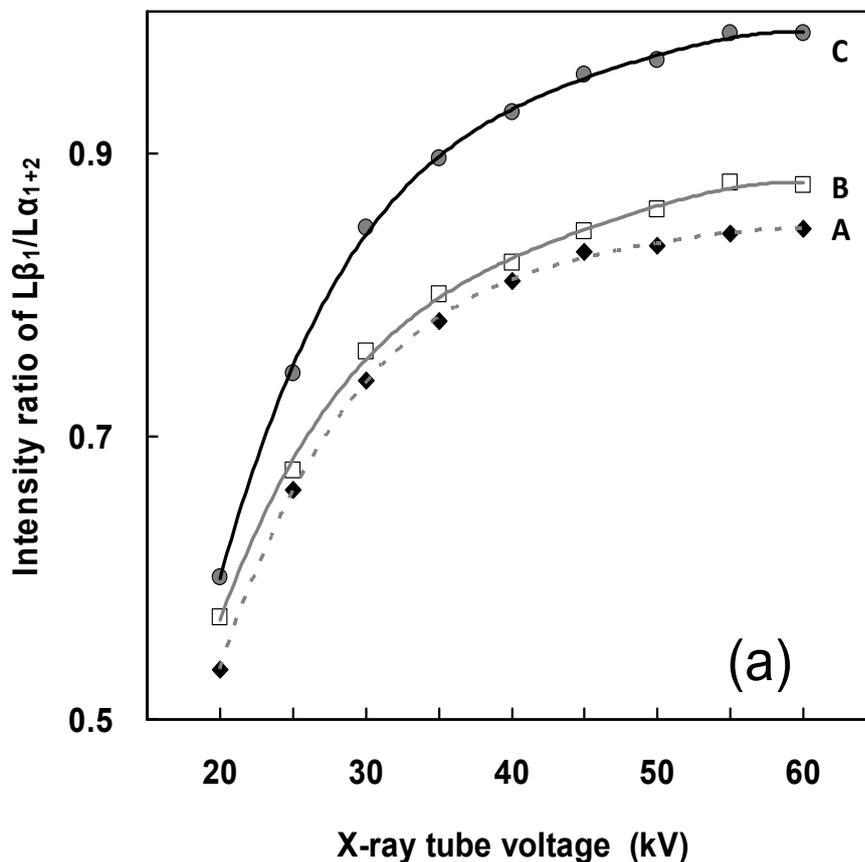


Fig. 7.5 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of PbO measured (a) without a filter (b) with Cu filter (c) with Zr filter in different concentration ratio in Scheelite vs. different X-ray tube voltage. (A) 1 %, (B) 10 %, (C) 100 %.

PbOが0.1%の濃度のデータも測定したが、測定したPb Lスペクトルの範囲に多くのW L γ 線存在し、そのピークの重なりからPb L線のピーク分離の再現性が悪く、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を結ぶ近似曲線が大きく湾曲してしまい比較の対象とならなかったため、この図にはプロットされていない。 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は先ほどのDolomiteや二酸化マンガンの場合と異なり、PbOの濃度が低いほど $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は高く、PbOの濃度が増すにつれてその比は低くなっていく。

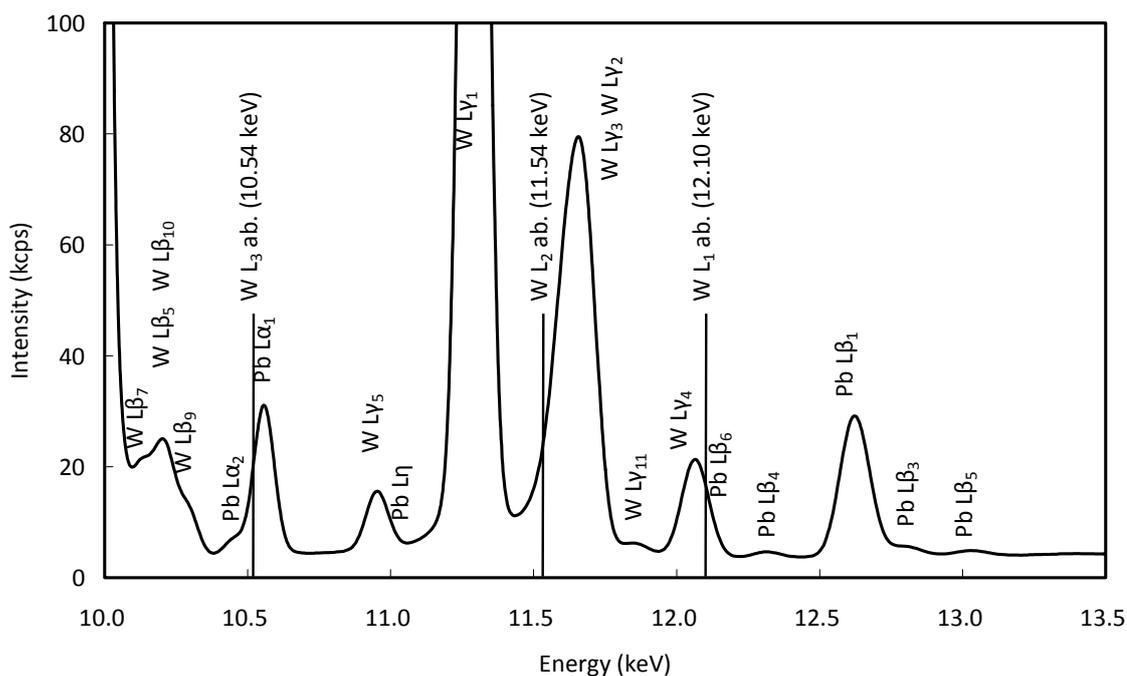


Fig. 7.6 Pb L spectra without a primary filter at 1 % concentration ratio in Scheelite measured at 50 keV X-ray tube voltage. W L₃ ab, W L₂ ab and W L₁ ab indicated W L₃ absorption edge, W L₂ absorption edge and W L₁ absorption edge.

Fig. 7.6 に 2 θ 角度で 5°から 90°までの範囲で広角測定(2 θ wide scan)を行ったスペクトルの Pb L 線の高エネルギー領域だけを示す。このスペクトルは、含有されている全元素を FP 法で定量し共存元素の確認の為に測定された。図の中には W L₃, W L₂, W L₁ の吸収端が示されている。Pb L α_{1+2} 線と Pb L β_1 線との間のエネルギーに W L₂, W L₁ の吸収端が存在していることが確認できる。この吸収端によって PbO の濃度が減少すること、言い換えれば Scheelite (CaWO₄) の濃度が増加すること、によって、Pb L β_1 線が W L₂, W L₁ の吸収端によってより効果的に吸収されることにより、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を低くしていると考えられる。同様に W を含む Potassium tungstate (K₂WO₄) に混合された試料から測定された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比からも同じ現象は確認された。

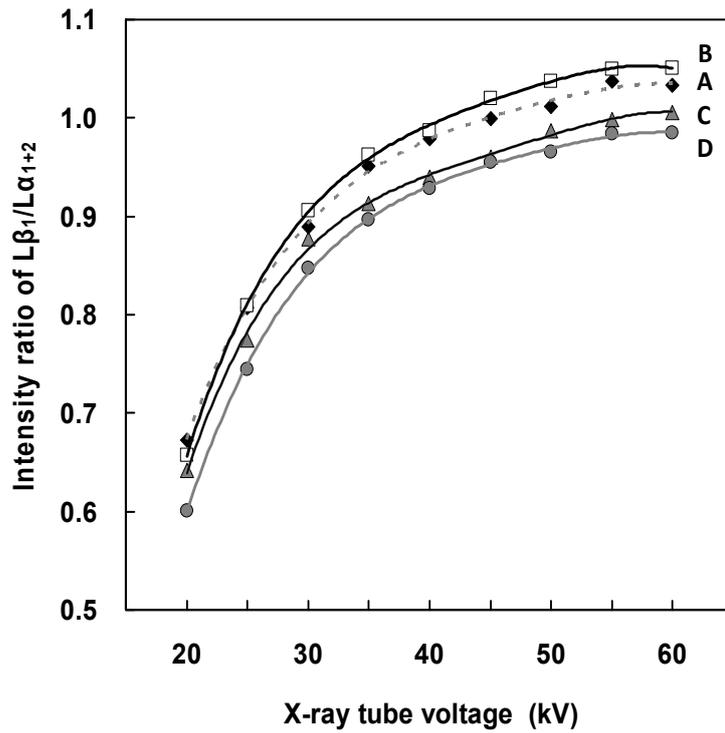


Fig. 7.7 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of PbO measured without a filter in different concentration ratio in Carbon Black vs. different X-ray tube voltage. (A) 0.1 %, (B) 1 %, (C) 10 % (D) 100 %.

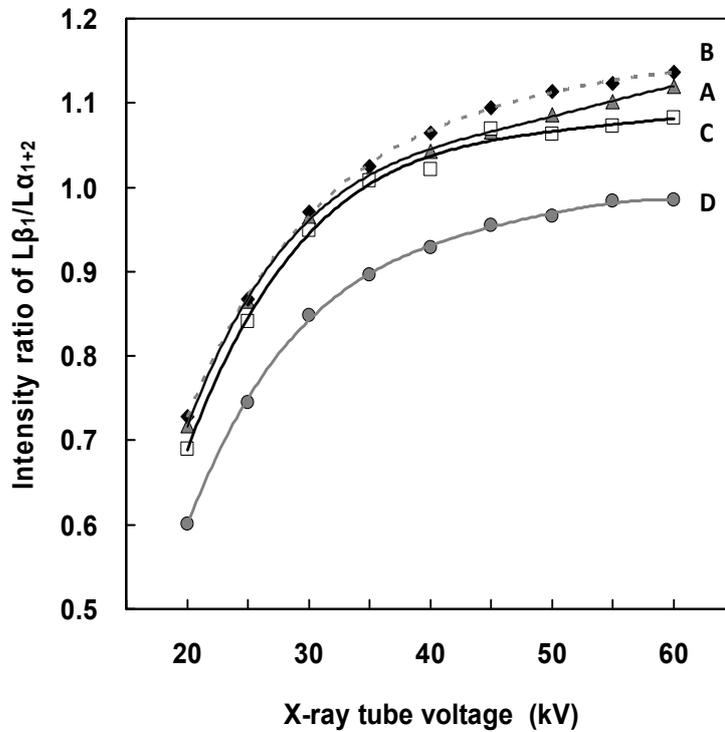


Fig. 7.8 Intensity ratios of $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ of PbO measured without a filter in different concentration ratio in Lithium fluoride (LiF) vs. different X-ray tube voltage. (A) 0.1 %, (B) 1 %, (C) 10 % (D) 100 %.

Fig. 7.7 と Fig. 7.8 に PbO の濃度を変えて黒鉛とフッ化リチウムに混ぜた試料で測定された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を示す。一次フィルタは使用されていない。比較の為に PbO 粉末に 10 mass%の成型剤を加えて測定された比を” PbO 100%” として示している。比は測定された X 線管電圧に対してプロットされ、同じ PbO 濃度で混合されて測定された比は 4 次の多項式近似の曲線で結ばれている。黒鉛はドイツのスーパーマーケットで購入されたシャープペンの芯を粉砕したものである。若干の添加剤が含まれていたが、Pb $L\alpha_{1+2}$ 線と Pb $L\beta_1$ 線との間のエネルギーに吸収端を持つ元素は含まれていないことを確認してある。また、試薬として購入されたフッ化リチウムにも Pb $L\alpha_{1+2}$ 線と Pb $L\beta_1$ 線との間のエネルギーに吸収端を持つ元素は存在しないので、Dolomite や二酸化マンガンに混ぜた試料で測定された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比と同じように濃度が低くなるにしたがって比が高くなることを予想したが、実際に観測された比の変化は PbO の濃度と関係なく、迷走をしているように観察される。PbO の濃度が 100 %から 10%へ、更に 1 %に減少した際には、その比は高くなるが、1%から 0.1%と減少するときには今度は一転してその比は低くなる。

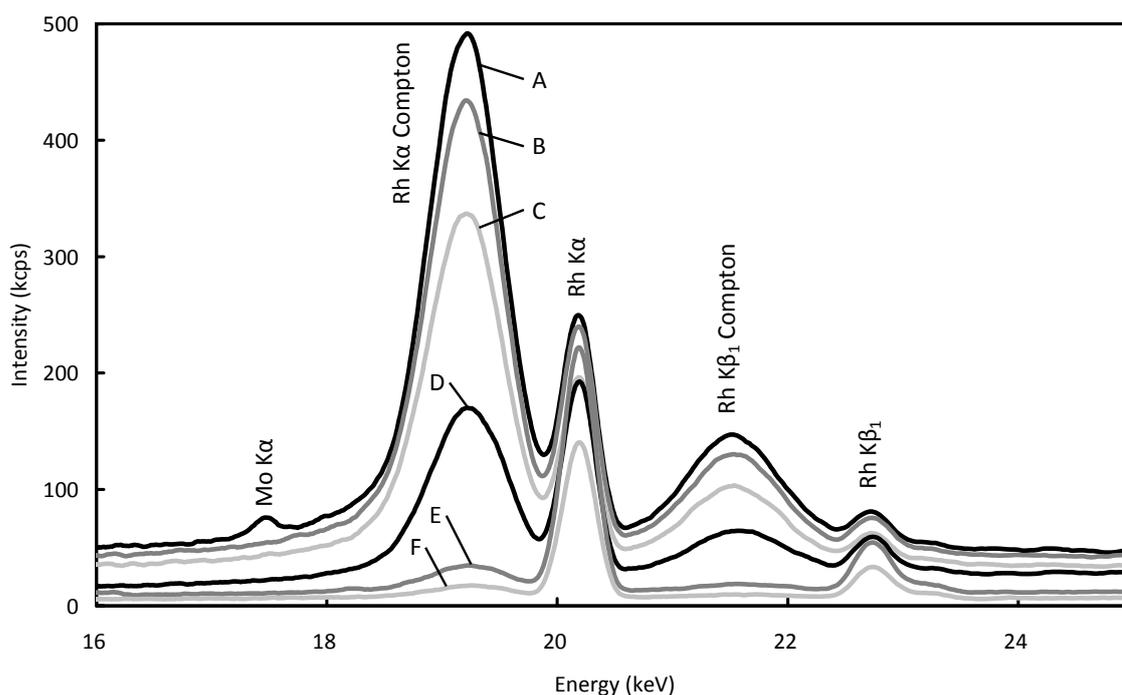


Fig. 7.9 XRF spectra of 1 % PbO contained samples measured without a filter at 60 keV X-ray tube voltage in (A) graphite carbon, (B) boric acid, (C) lithium fluoride, (D) Dolomite, (E) Witherite, (F) potassium tungstate (K_2WO_4).

Fig. 7.9 にマトリクスの違いによる Compton 散乱の強度を見るために、1%の PbO を異なる

った試料に混合した試料で測定された 2θ 角度で 5° から 90° までの範囲で広角測定 (2 θ wide scan) を行ったスペクトルの高エネルギー領域だけを示す。黒鉛やホウ酸、フッ化リチウムなどで強度の強い Compton 散乱を確認できる。先に考察したように Dolomite や二酸化マンガんに混合した試料では、 $L\gamma_1$, $L\gamma_2$, $L\gamma_5$ 線による自己励起のほうが Compton 散乱による自己励起による効果より強く作用していた。しかし、黒鉛やフッ化リチウムという軽いマトリクスで測定された $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比では PbO の濃度が 1% から 0.1% と減少するときにはその比は低くなる。これは、黒鉛やホウ酸、フッ化リチウムなどの軽い元素によるマトリクスの試料では、PbO の濃度が 1% から 0.1% に変化する領域で、逆に Compton 散乱による自己励起のほうが、 $L\gamma_1$, $L\gamma_2$, $L\gamma_5$ 線による自己励起による効果を上回り、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を減少させていると考えられる。

7-4 結言

PbO の濃度やマトリクスを変えて測定した Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比は金属鉛板や純物に近い鉛の化合物と同じような変化を測定された X 線管電圧に対して示した。しかし濃度やマトリクスの違いによって、その比の絶対値は、金属鉛板や純物に近い鉛の比とは異なって観察された。

PbO の濃度の変化に伴い、観察されたその比の変化の要因は、Pb $L\gamma_1$, $L\gamma_2$, $L\gamma_5$ 線による自己励起と、試料のマトリクスによって引き起こされる Compton 散乱による自己励起であった。概ね、Pb $L\gamma_1$, $L\gamma_2$, $L\gamma_5$ 線による自己励起が Compton 散乱による自己励起よりも強く作用していたが、黒鉛やホウ酸、フッ化リチウムなど比較的軽いマトリクスの中では低濃度、おおよそ 1% 程度以下、で Compton 散乱による自己励起のほうがより強く作用していることが分かった。Pb $L\alpha_{1+2}$ 線と Pb $L\beta_1$ 線との間のエネルギーに吸収端が存在する元素がマトリクスとしてある場合、その吸収端によって PbO の濃度が減少することによって、Pb $L\beta_1$ 線がその吸収端によってより効果的に吸収されることにより、 $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ の強度比を低くする現象が確認された。これは、いわゆる自己吸収効果である。

参考文献

- [7.1] R. Shioi, N. Sasaki, G. Kinugawa, J. Kawai: *Adv. X-Ray Anal.* **2007** 38, 205
- [7.2] J. Kawai: *The RIGAKU Journal* **2001** 18 (1), 31-37,
<http://www.rigaku.com/downloads/journal/Vol18.1.2001/kawai.pdf>.
- [7.3] J. Kawai: *Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan*, **2001** 32, 1.
- [7.4] M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979** 8, 307.

8章. 物理量の変換によるL線強度比の変化

8-1 緒言

一般にエネルギー分散型蛍光X線分析装置(ED-XRF)で測定されたスペクトルは、測定されたエネルギー分解能が一定で、等間隔のエネルギー(横軸)に対してその蛍光X線強度(縦軸)がプロットされる。一方、波長分散型蛍光X線分析装置(WD-XRF)では、通常、波長分解能が一定であるとして等角度(横軸)に対してそのX線強度(縦軸)が測定される。例えば、 $1\text{sec} / 0.02^\circ(2\theta)$ といったステップ・スキャンであったり、 $2.0^\circ(2\theta) / \text{min}$ などの連続スキャンである。そうして測定されたWD-XRFのスペクトルの横軸を、しばしば角度からエネルギーに変換して表示することがある。WD-XRFのスペクトルをED-XRFのスペクトルと比較したり、用いた分光結晶が異なるWD-XRFのスペクトル同士を比較したりする際に、横軸をエネルギーに変換することは有益である。また、スペクトルの中で特性X線や吸収端を帰属したりする際にもエネルギー軸は便利である。又、本来 2θ 軸に物理的な意味はなく、スペクトルを理解する上でもエネルギー軸が役立つことも多い。 2θ 軸をエネルギー軸に変換したスペクトルの一例をFig.8.1に示す。欧州で流通する1 Euro硬貨の蛍光X線スペクトルで、数種の元素からのスペクトルが観察されている。Cauchois等によって作られ広く公開されている特性X線や吸収端のテーブル[8.1]をはじめ多くのデータベースが、エネルギーで表記されており、それらをスペクトルの中で帰属させる場合に、エネルギー軸が如何に便利であるかを示す一例と考えられる。

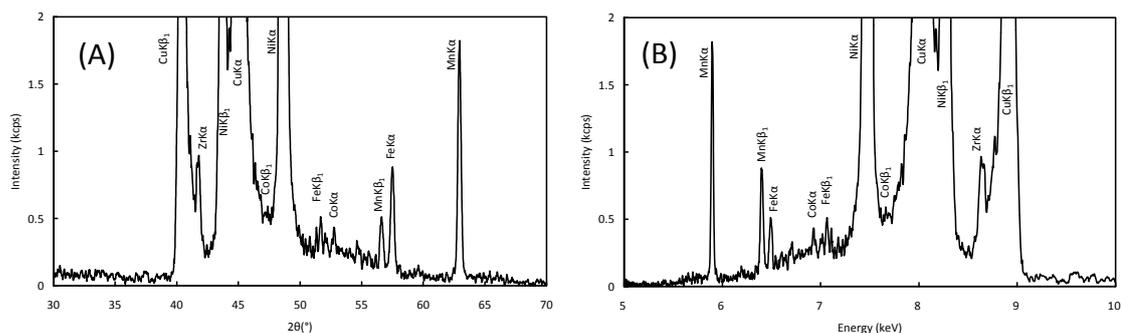


Fig.8.1 XRF spectra of an 1 Euro Coin displayed with (A) 2θ axis and (B) Energy axis.

しかしながら、変換されたスペクトルではそのエネルギー分解能は等間隔ではなく、測定された角度(2θ)の関数として変化をする。例えば、分光結晶 $\text{LiF}(200)$ ($2d=40.273\text{ nm}$)を用いて 2θ を 5° から 90° まで掃印した場合の $0.02^\circ(2\theta)$ 毎のエネルギーの変異量をプロットするとFig. 8.2が得られる。 2θ が 20° 以下の領域で加速度的にその変異量が増加していることが分かる。

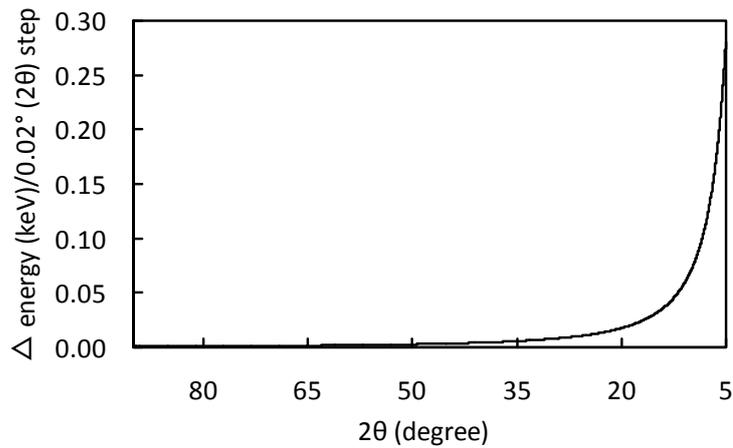


Fig. 8.2 Δ Energy (keV) / 0.02 (2θ) step

2 θ 等間隔で測定されたスペクトルのX線強度は $I(\theta)$ と $d(\theta)$ の積で求められるので、エネルギー軸に変換されたスペクトルをプロットする場合、正しい横軸 dE の値と共に正しいX線強度 $I(E)$ を用いる必要がある (Fig. 8.3).

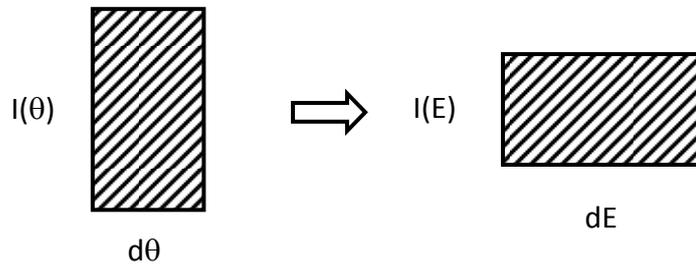


Fig. 8.3 Pattern diagram of intensity calculation and conversion of XRF data from 2θ to energy

本章で述べる強度の補正方法を用いると、本論文で研究されている鉛の $L\alpha$ と $L\beta$ のような狭い測定範囲であっても、その強度補正は大きく影響し、補正前後で鉛の $L\alpha$ と $L\beta$ のX線強度比が逆転することが分かったので、強度補正の方法と、それによって作図されたスペクトルを本章で示す。

8-2 理論

ブラッグの式(8.1)と量子力学におけるエネルギー E (Energy) と波長 λ の関係式(8.2)から、

$$2d \cdot \sin \theta = \lambda, \tag{8.1}$$

$$E = hc / \lambda \tag{8.2}$$

以下の θ と E の関係式が導かれる.

$$2d \sin \theta = hc / E \quad (8.3)$$

ここで、 d は用いた分光結晶の格子面間隔、 θ は回折角度、 h はプランク定数、 c は光の速度である。式(3)はWD-XRFのスペクトルの横軸を角度からエネルギーに変換して表示する際に広く用いられている[8.2]。しかしながら、蛍光X線強度である縦軸については、考慮がなされていない。

式(8.3)は次のように変換がされ、

$$E \sin \theta = hc / 2d \quad (8.4)$$

両辺を微分することにより、以下の式が導かれ、

$$dE \cdot \sin \theta + E \cos \theta \cdot d\theta = 0 \quad (8.5)$$

更に、式(8.5)は次のように変換される。

$$d\theta / dE = -\tan \theta / E \quad (8.6)$$

得られた式(8.6) は明らかに dE は $d\theta$ 一定の条件の下では一定の値を取らないことを示している。すなわち、横軸の変換に式(8.3)を用いた場合、変換されたスペクトルはその横軸に等間隔 dE を保持していない。この問題を防ぐために、積分強度 $\int I(\theta) d\theta$ を式(6)に代入し、以下の式(8.7)を導いた。

$$\int I(\theta) \cdot d\theta = -\int \frac{I(\theta) \tan \theta}{E} \cdot dE \quad (8.7)$$

これにより、角度からエネルギーに変換した際に、横軸の等間隔 dE を保持するためには、強度 $I(E)$ に替わって式(8.7)の右辺にある $I(\theta) \tan \theta / E$ が用いられるべきで、結論として、等間隔 dE を持つスペクトルには、以下の変換式をその横軸と縦軸に用いるべきと考えられる。

$$x-axis : E = hc / 2d \sin \theta \quad (8.8a)$$

$$y-axis: I(E) = I(\theta) \tan \theta / E \quad (8.8b)$$

8-3 実験と考察

Fig. 8.4は波長分散型蛍光X線分析装置（株式会社リガク製PrimusII）で測定されたアクリル板の散乱X線スペクトルである。（Rh管球，X線管電圧:50kV，分光結晶:LiF(200) (2d=40.273 nm)）. スペクトル(a)は式(8.8a)だけを用いて変換され，スペクトル(b)は式(8.8a)と(8.8b)の両方を用いて変換されている。

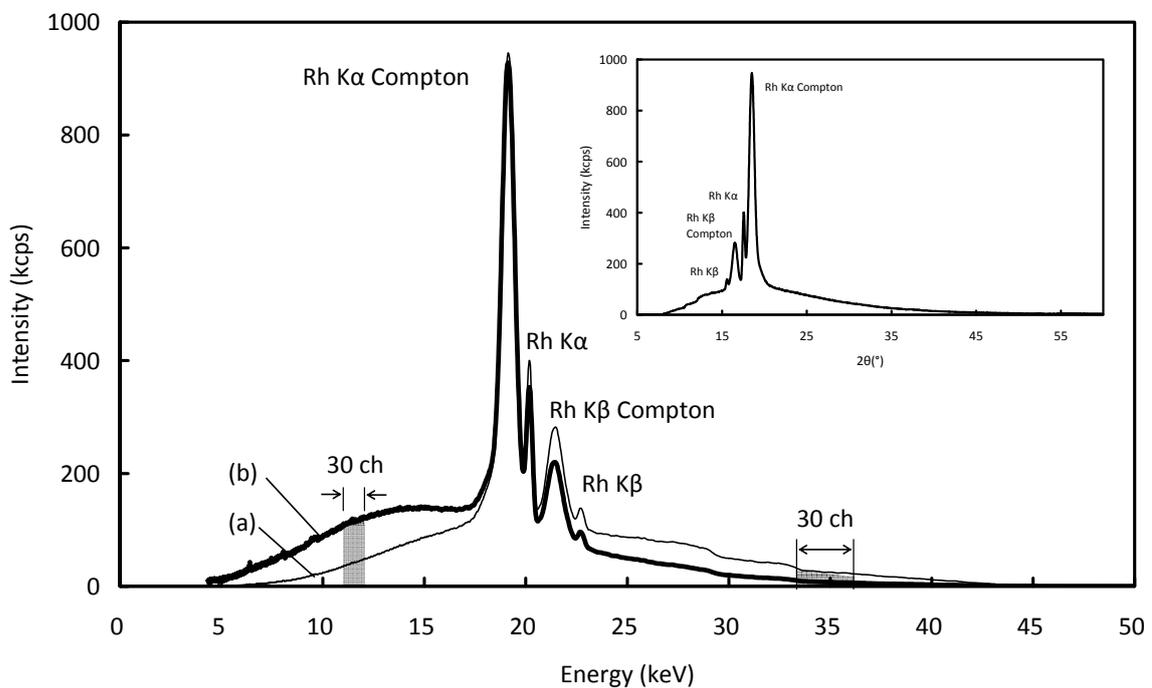


Fig. 8.4 XRF spectra of an acrylic plate measured at 50 kV X-ray tube voltage without a filter, (a) converted by Eq. (8a) (b) converted by Eqs. (8a) and (8b). 30 channels in 2θ step are shown in low and high energy regions. (inset) Same spectrum indicated in 2θ axis.

挿入図は横軸に 2θ を用いた変換前のスペクトルである。30チャンネル分の 2θ データの幅が高エネルギー側と低エネルギー側の双方に示されており， dE の値が高エネルギー側で広いことが見て取れる。更に，強度の変換を行っていないスペクトル(a)と変換を行ったスペクトル(b)を比較すると，低エネルギー側でその強度が強く，高エネルギー側で強度が弱くなっていることが観察される。積分強度は $I(E)$ と dE の積として計算され， 2θ がエネルギーに変換されてもその積分強度は保存されるべきで， dE の値が大きくなれば $I(E)$ の値は小さくなり，このスペクトルの縦軸変換前後の強度変

化は妥当と考えられる。一般に我々は横軸にエネルギーを用いたスペクトルを見るとき、スペクトル全体にわたって dE の値が一定（いわゆるエネルギー分解能が一定）であると考える。Fig. 8.4 (b)のスペクトルがこれに対応すると考える。

Fig. 8.5に鉛のL線を示す。試料は和光純薬工業株式会社から試薬として購入されたPbO粉末1 mass%をLiFの粉末に混ぜ、加圧成型した混合粉末である。X線検出器の計数飽和を避けるために低濃度に調整してある。測定はアクリル板と同じく波長分散型蛍光X線分析装置を用いた（Rh管球，X線管電圧:50kV，分光結晶:LiF(200) ($2d=40.273$ nm))。Fig. 8.5 (A) はオリジナルの横軸に 2θ を用いてプロットしたスペクトルである。エネルギー軸でプロットした図と比較するために 2θ 軸の向きを反転してある。Fig. 8.5 (B) はエネルギー軸を用いてプロットされたスペクトルで、スペクトル(a)は式(8a)だけを用いて変換を行い、スペクトル(b)は式(8.8a)と(8.8b)の双方を用いた。スペクトル(a)と(b)はPb $L\alpha_1$ の最大強度で規格化されている。強度の補正の前では $L\beta_{1+2}$ の強度が $L\alpha_1$ よりも強く観察されているが、補正の後では逆にその強度は弱くなっている。電子殻 L_3 と L_2 のX線吸収による光イオン化断面積が2:1と仮定するならば、 $L\alpha_1$ と $L\beta_{1+2}$ の強度比は2:1となる。補正後の値はこの仮定から導かれる比に近づき、より妥当な値を示す。

Fig. 8.6 (A)に同じく試薬として購入された PbO 粉末とジフェニルアルシン酸 ($C_{12}H_{11}AsO_2$) 粉末に、セメント会社から入手した Dolomite($CaMg(CO_3)_2$)を、その重量比が 4:1:95 となるように混合して、加圧成型した混合粉末の Pb L, As K スペクトルを示す。測定は同じく波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた（Rh 管球，X 線管電圧:50kV，分光結晶:LiF(200) ($2d=40.273$ nm))。同様にスペクトル(a)は式(8a)だけを用いて変換を行い、スペクトル(b)は式(8.8a)と(8.8b)の双方を用いている。Fig. 8.6 (B)に示されているスペクトルは同じ試料をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(株式会社リガク製 EDXL 300)を用いて測定したスペクトルである（Pd 管球，X 線管電圧:50kV，SDD 検出器，Mo 二次ターゲット使用）。光学系や分解能の違いがあり、単純な比較は難しいが、WD-XRF で測定された、強度についても変換がされプロットされたスペクトルは、ED-XRF で測定されたデータと比較的良好な合致を示した。

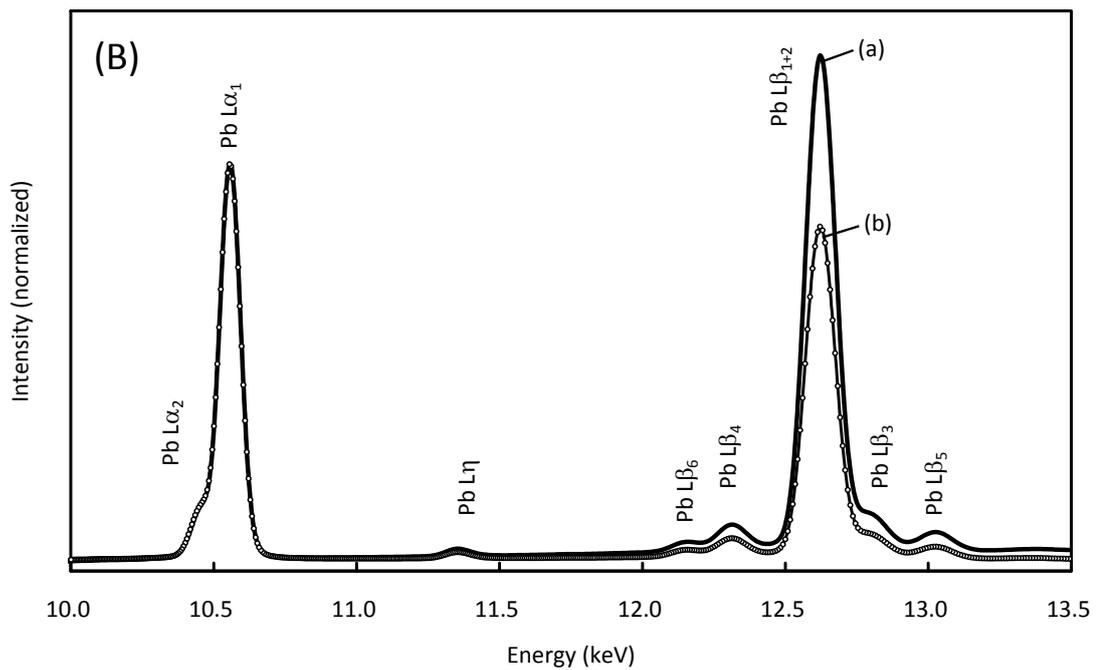
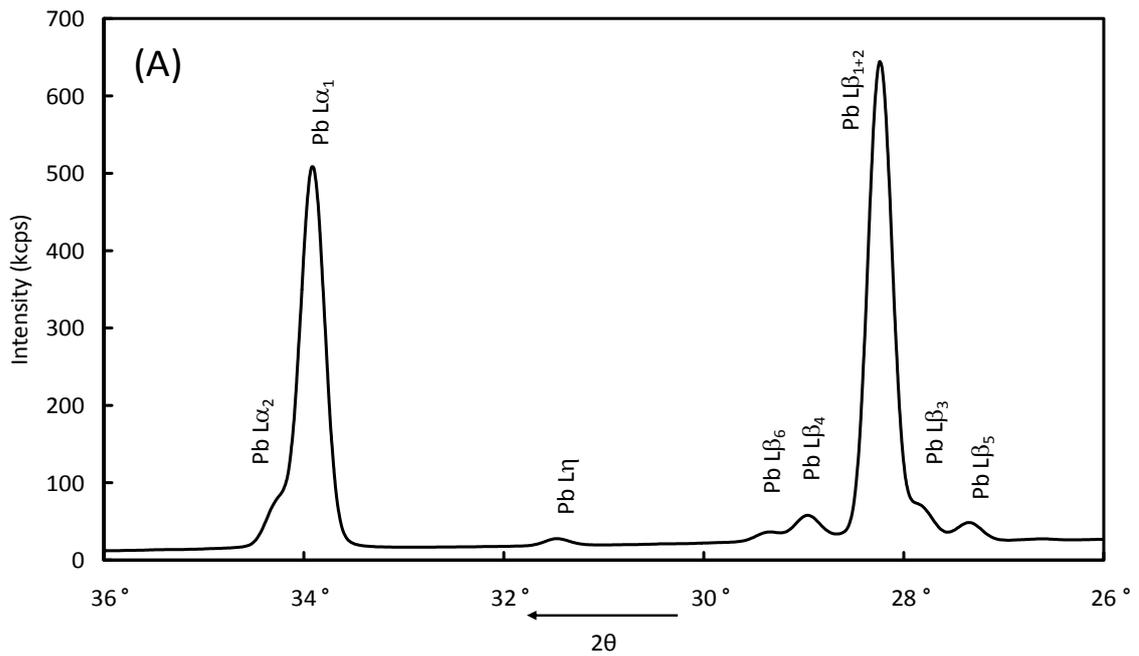


Fig. 8.5 Pb L spectra of 1 mass% PbO in LiF measured at 50 kV X-ray tube voltage (A) indicated in 2θ axis in opposite direction to compare with the energy spectra. (B) indicated in energy axis (a) converted by Eq. (8.8a) (b) converted by Eqs. (8.8a) and (8.8b), intensity normalized with respect to the peak maximum of Pb $L\alpha_1$.

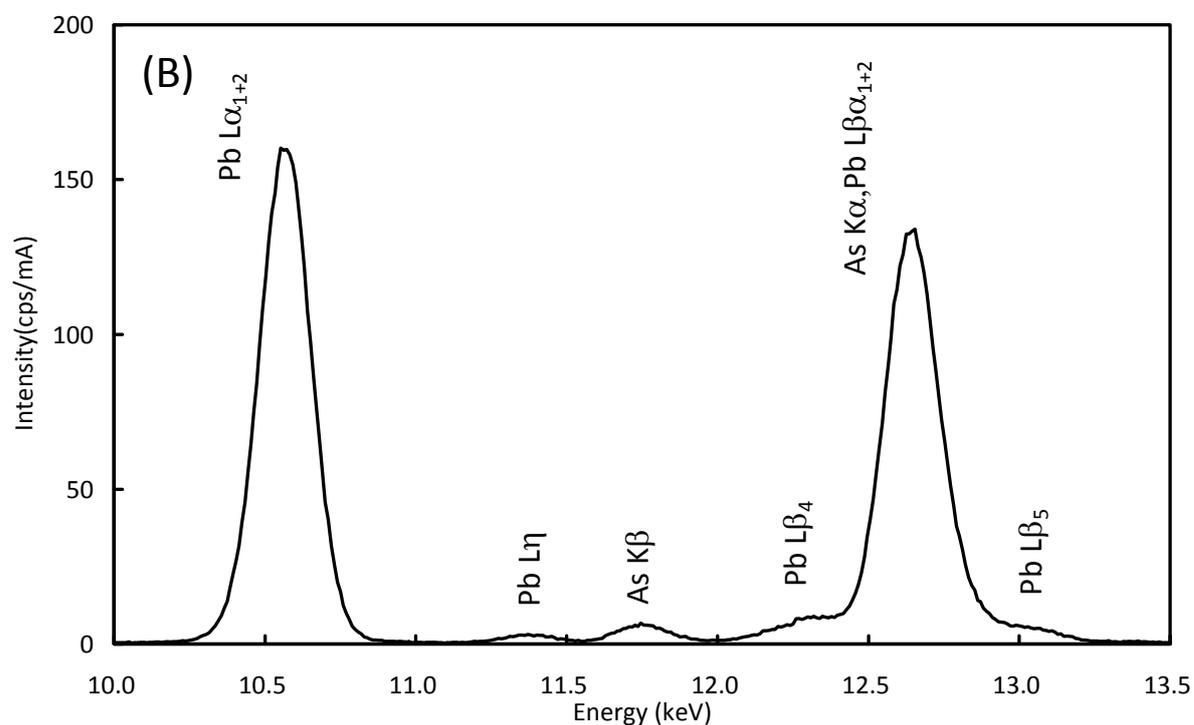
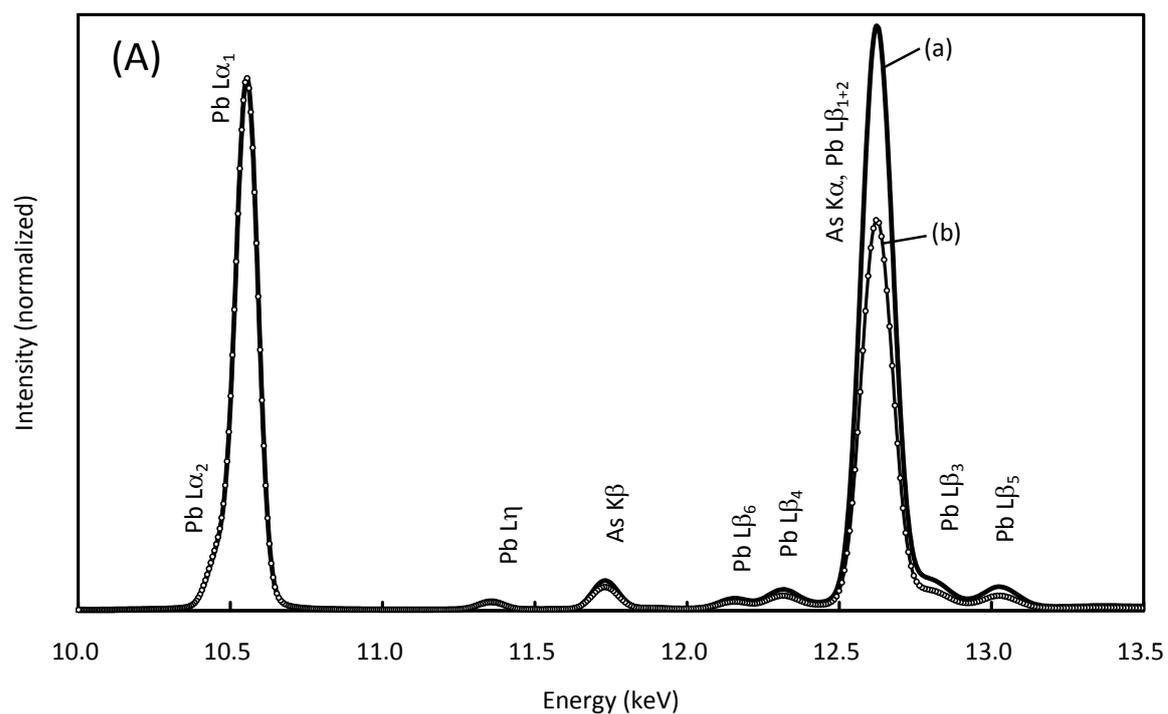


Fig. 8.6 Pb L and As K spectra of a mixture powder of PbO and diphenylarsinic acid ($C_{12}H_{11}AsO_2$) in Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), (mixing ratio 4:1:95 = PbO: $C_{12}H_{11}AsO_2$: $CaMg(CO_3)_2$), measured by (A) WD-XRF spectrometer (a) converted by Eq. (8.8a) (b) converted by Eqs. (8.8a) and (8.8b), (B) ED-XRF spectrometer.

8-4 結言

ここに、 2θ 等間隔で測定されたWD-XRFスペクトルをその横軸をエネルギー軸に変換し、更にエネルギー等間隔として強度軸をプロットする為の強度の変換方法を提案した。一般に光学分光の分野では、一定の分解能を得るためにグレーティング分光器のスリット幅が自動で可変されるので、横軸(この場合 θ から λ)だけの変換だけでなく縦軸(強度)の変換も行われてきた[8.3]。河合等は同じような手法をエネルギーから波長(λ)への変換の際に用いている[8.4]。しかしながら過去のWD-XRFの分野では多くの場合、この強度の変換は用いられてこなかった。我々の文献調査の結果からは、こうした変換方法についての報告は見られなかったが、実際には幾つかの研究室でこうした変換は行われていたようで、例えば東京大学の合志陽一研究室では、高分解能二結晶蛍光X線分析装置で得られたスペクトルは、式(8.8a)と(8.8b)に似た式を用いて変換が行われている。

ここで提案された変換法は、エネルギー軸に変換されたスペクトルが、エネルギー分解能が一定という条件での正しいプロットを得ることに成功した。様々な要因で変化を受けやすい蛍光X線スペクトルの $L\alpha$ と $L\beta$ の強度比は、蛍光X線分析における重要なファundamental・パラメータの一つである。特に、鉛の $L\alpha$ 線は他の有害な元素の一つであるヒ素の $K\alpha$ 線と重なり、両元素が存在する場合、その強度を正しく分けるために、鉛の $L\alpha/L\beta$ 強度比の値を用いる。この比を正しく知ることが正しい分析値を得るために重要となる。鉛の L 線という狭い範囲のスペクトルであっても、その横軸を 2θ からエネルギーに変換するだけで、強度の変換を用いた場合と用いない場合とで、 $L\alpha/L\beta$ 比が逆転することは注意すべきである。

参考文献

- [8.1] Y. Cauchois, C. S enemaud, *Wavelengths of X-Ray Emission Lines and Absorption Edges (International Tables of Selected Constants 18)*, Pergamon Press: Oxford, **1978**,
<http://www.lcpmr.upmc.fr/themes-A2f.php>.
- [8.2] J. A. Helsen, A. Kuczumow: "*Handbook of X-ray Spectrometry*", 2nd Ed., (Eds.) R. E. Van Grieken, A. A. Markowicz, Dekker, New York (**2001**) Chap.2.
- [8.3] M. Born, E. Wolf: "*Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*", 7th Expanded Ed., Cambridge University Press, England, (**1999**) Chap.8.
- [8.4] J. Kawai, H. Ishii: *Spectrochim. Acta Part B* **2005**, 60, 1586.

第9章 鉛とヒ素の共存によって起こる自己励起や自己吸収の影響

9-1 緒言

蛍光 X 線の L スペクトルが様々な理由で変化する[9.1-7]ことから、鉛の L 線も変化するこ
とを前章までに述べた。又、Pb L 線と As K 線との重なりの問題から、Pb $L\beta/L\alpha$ の強度比が重要な
ファンダメンタル・パラメータであり、鉛とヒ素が共存する場合に両元素を正しく定量するた
めに重要であることを示してきた。その中で、共存元素からの Compton 散乱による自己励起や、共
存する元素の吸収端が、Pb $L\beta/L\alpha$ の強度比に影響を与えることを示した。 $L\beta/L\alpha$ の強度が鉛自身の
 $L\gamma$ による自己励起で、鉛の濃度が変わった際に変化することも示した。そうした要因で、Pb $L\beta/L\alpha$
の強度比が変化するのであれば、Pb L 線とほぼ同じエネルギーに存在する As K 線も、共存元素や、
特に鉛の濃度の変化によって、何らかの変化を起こす可能性が考えられるので、本章でこれにつ
いて考察する。

9-2 実験

実験に用いられた試料は、和光純薬工業株式会社から試薬として購入された PbO 粉末、
ジフェニルアルシン酸 ($C_{12}H_{11}AsO_2$) 粉末及びホウ酸 (H_3BO_3) である。更に、セメント会社からセメ
ント原料として入手した Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) を十分に粉砕して用いた。PbO 粉末とジフェニルア
ルシン酸 ($C_{12}H_{11}AsO_2$) 粉末が異なった混合比となるよう調整し、それをホウ酸 (H_3BO_3) もしくは
Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) と混ぜ合わせた。混合比を Table 9.1 に示す。更に成型剤として Chemplex 社
製 Chemplex Spectro Blend® (81.0 % C, 2.9 % O, 13.5 % H, 2.6 % N) を、混合調整された試料に対して追
加で 10 mass% を加えて、10 ton/cm² の圧力で加圧成型し約 24mm 径、厚み 2mm のディスクを作成
し測定に用いた。全ての試料は 20mm 径の測定面積で測定された。測定条件を Table 9.2 に示す。
測定には波長分散型蛍光 X 線分析装置 (株式会社リガク製 PrimusII) を用いた。
更に、共存元素の確認と共に、As K 線に強度の変化に関わる自己励起や自己吸収の影響を調べる
ために、全ての試料について 2 θ 角度で 5° から 90° までの範囲の広角測定 (2 θ wide scan) を行った。
広角測定の測定条件も同様に Table 9.2 に示す。

Table 9.1 Measured samples (mass%)

Sample name	Mixed powders				
	PbO	C ₁₂ H ₁₁ AsO ₂	H ₃ BO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	Binder
	lead (II) oxide	diphenylarsinic acid	boric acid	Dolomite	Chemplex Spectro Blend®
Pb1As1_DO	1	1	0	98	10* ¹
Pb1As2_DO	2	1	0	97	10* ¹
Pb1As4_DO	4	1	0	95	10* ¹
Pb0As1_BA	0	1	99	0	10* ¹
Pb1As1_BA	1	1	98	0	10* ¹
Pb2As1_BA	2	1	97	0	10* ¹
Pb4As1_BA	4	1	95	0	10* ¹
Pb8As1_BA	8	1	91	0	10* ¹
Pb16As1_BA	16	1	83	0	10* ¹

*1 Binder is added additionally 10 mass%.

Table 9.2 Measurement conditions of As K and Pb L spectra and 2θ wide scan

	As K and Pb L	2θ wide scan
X-ray tube	Rh	Rh
Tube voltage	20-60 kV (5 kV step)	50 kV
Tube current	60 mA	60 mA
Filter	no filter	no filter
Slit	Fine	Fine
Crystal	LiF(200)	LiF(200)
Detector	scintillation counter	scintillation counter
Scan angle (2θ)	25 °- 40 ° with 0.02 ° step	5 °- 90 ° with 0.02 ° step
Scan speed	step scan 10 sec/step	continuous scan 30 °/min
Sample spin	30 rpm	30 rpm
Vacuum	rotary pump	rotary pump

9-3 結果と考察

異なった混合比に調整された PbO 粉末, ジフェニルアルシン酸 ($C_{12}H_{11}AsO_2$) 粉末を Dolomite($CaMg(CO_3)_2$)に混合した試料の As K 及び Pb L スペクトルを Fig.9.1 に示す.

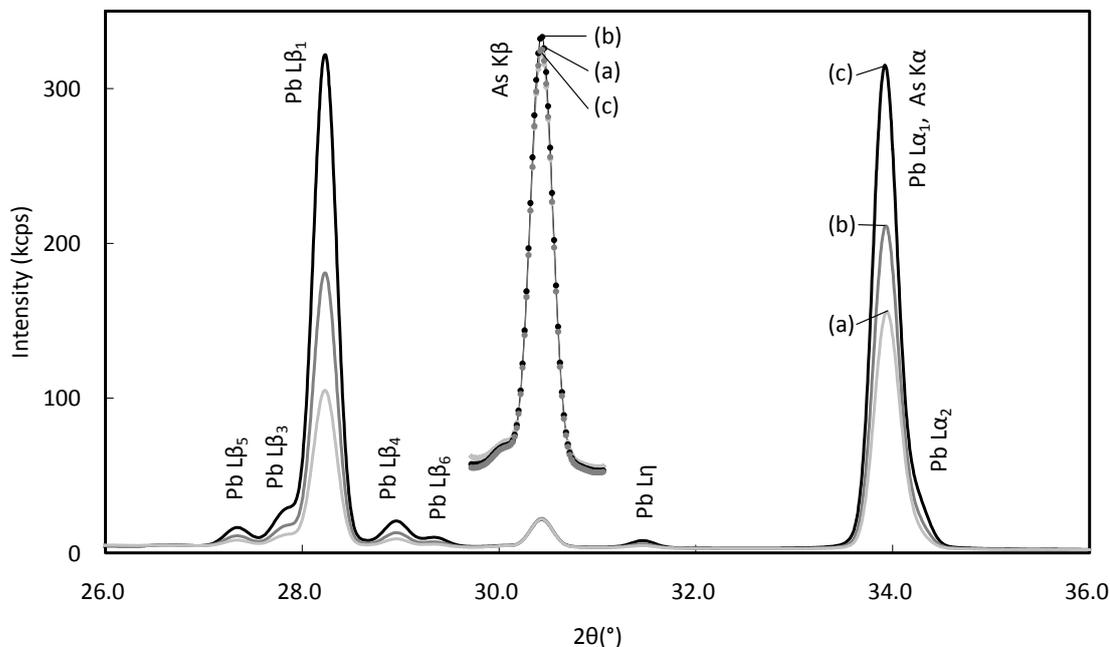


Fig.9.1 As K and Pb L spectra of lead (II) oxide and diphenylarsinic acid in Dolomite in different concentration ratios measured at 50 kV X-ray tube voltage without a filter. (a) Pb1As1_DO (b) Pb2As1_DO (c) Pb4As1_DO. As Kβ spectra are magnified 15 times and indicated by dotted lines.

X線管電圧は50 kVで一次X線フィルターは使用されていない。As Kβ線は15倍に拡大され点線で示されている。As Kα線はPb Lα線と重なってしまうので、As Kβ線の強度比から、鉛の濃度の変化がAs K線にどのように影響をしているかを観察しようとしたが、As Kβ線の強度変化はごく僅かで、更にその変化も鉛の量の変化に対応してはいなかった。

異なった混合比に調整された PbO 粉末, ジフェニルアルシン酸 ($C_{12}H_{11}AsO_2$) 粉末をホウ酸(H_3BO_3)に混合した試料の As K 及び Pb L スペクトルを Fig.9.2 に示す。同じく X線管電圧は50 kVで一次X線フィルターは使用されていない。As Kβ線は10倍に拡大され点線で示されている。鉛の量の増加に伴いAs Kβ線の強度が減少しているのが、明確に確認できた。鉛の高い濃度の試料では、X線強度が1200 kcpsを越えているが、計数直線性の補正によって1800 kcps 辺りまでは計数直線性が確認されている。

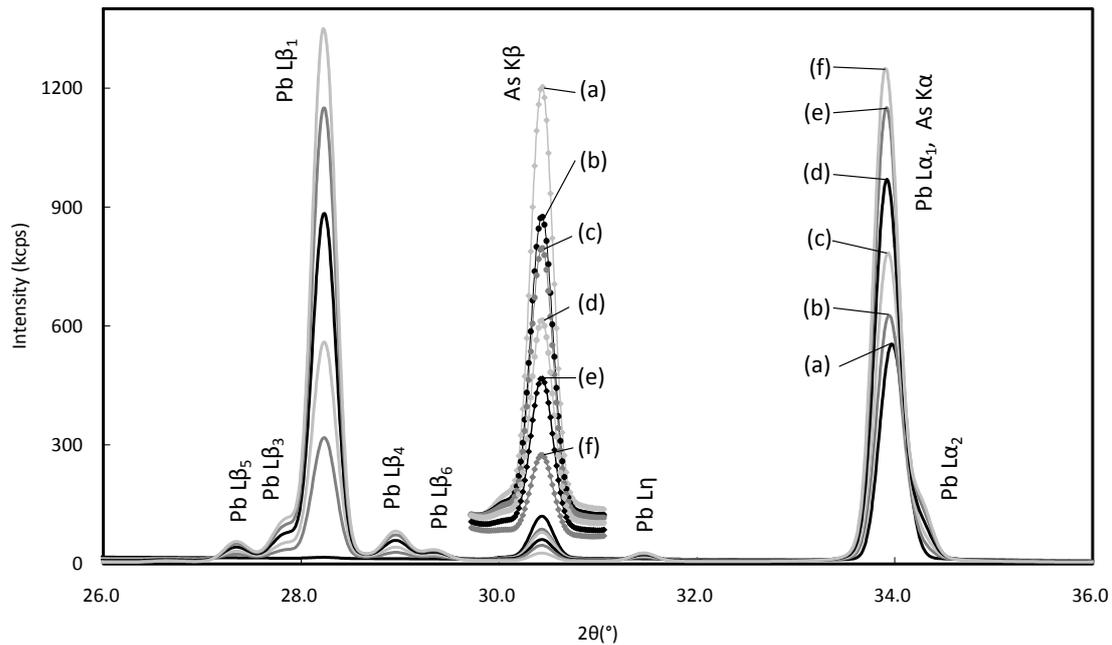


Fig. 9.2 As K and Pb L spectra of lead (II) oxide and diphenylarsinic acid in boric acid in different concentration ratios measured at 50 kV X-ray tube voltage without a filter. (a) Pb0As1_BA (b) Pb1As1_BA (c) Pb2As1_BA (d) Pb4As1_BA (e) Pb8As1_BA (f) Pb16As1_BA. As Kβ spectra are magnified 10 times and indicated by dotted lines.

Fig. 9.3 は X 線管電圧 50 kV と 20 kV において測定された、異なった混合比に調整された PbO 粉末、ジフェニルアルシン酸 ($C_{12}H_{11}AsO_2$) 粉末をホウ酸(H_3BO_3)に混合した試料の As Kβ スペクトルである。X 線管電圧 50 kV と 20 kV で測定され一次 X 線フィルターは使用されていない。X 線強度軸は鉛が含まれていない試料 (Pb0As1_BA) で測定された 50 kV と 20 kV の As Kβ が同じ強度となるように規格化されている。X 線強度は 50 kV と 20 kV の双方のスペクトル共に、鉛の濃度が増加するにつれて、その強度が減少しているが、その減少のしかたは 50kV の場合のほうが大きい。

次に、試料 Pb1As1_BA の広角測定(2θ wide scan)のスペクトルを Fig. 9.4 に示す。X 線管電圧 50kV で測定されたスペクトル(a)と 20kV で測定されたスペクトル(b)である。スペクトルの中に As K 吸収端(11.9 keV)が帰属されている。As K 吸収端よりも 2θ における低角度の蛍光 X 線スペクトルは試料の中で As K 線を自己励起することが可能なエネルギーを持つ。50 kV で測定された蛍光 X 線スペクトルでは、強度の強い Pb Lβ や Lγ、更に X 線管球からの Rh K 線に加え、主にホウ酸からと考えられる Rh の Compton 散乱が観察される。鉛の含有量が増えれば、Pb Lβ や Lγ 線の強度は増加するが、逆に Rh の Compton 散乱強度は減少する。

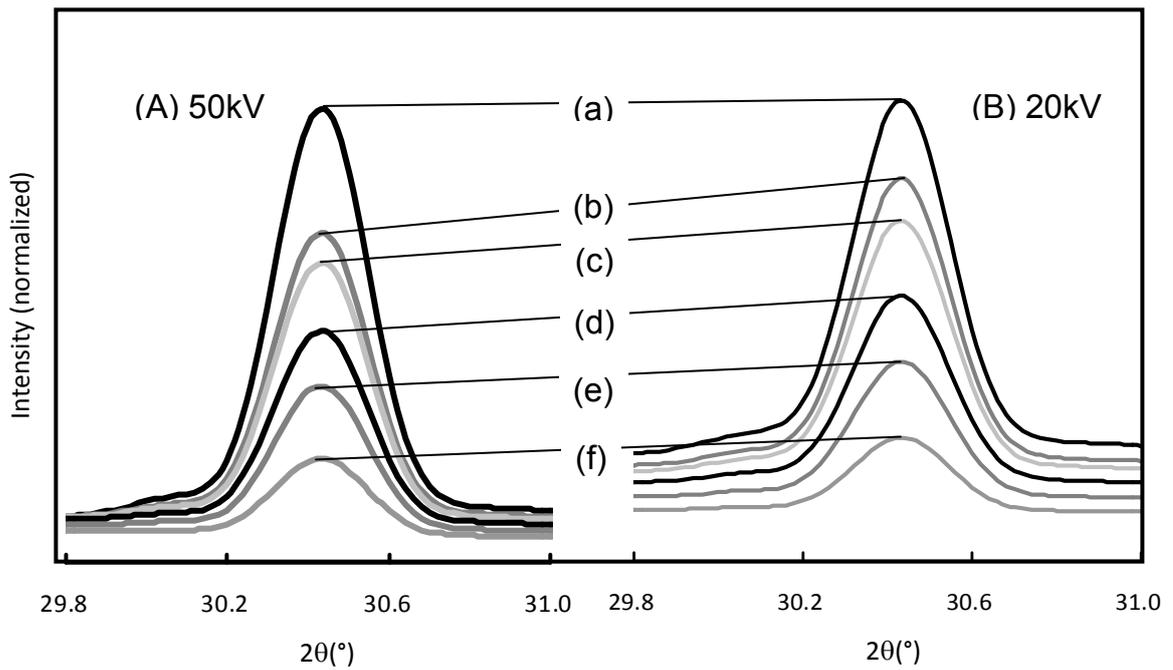


Fig. 9.3 As K β spectra of lead (II) oxide and diphenylarsinic acid in boric acid in different concentration ratios measured at (A) 50 kV (B) 20 kV X-ray tube voltage without a filter. (a) Pb0As1_BA (b) Pb1As1_BA (c) Pb2As1_BA (d) Pb4As1_BA (e) Pb8As1_BA (f) Pb16As1_BA.

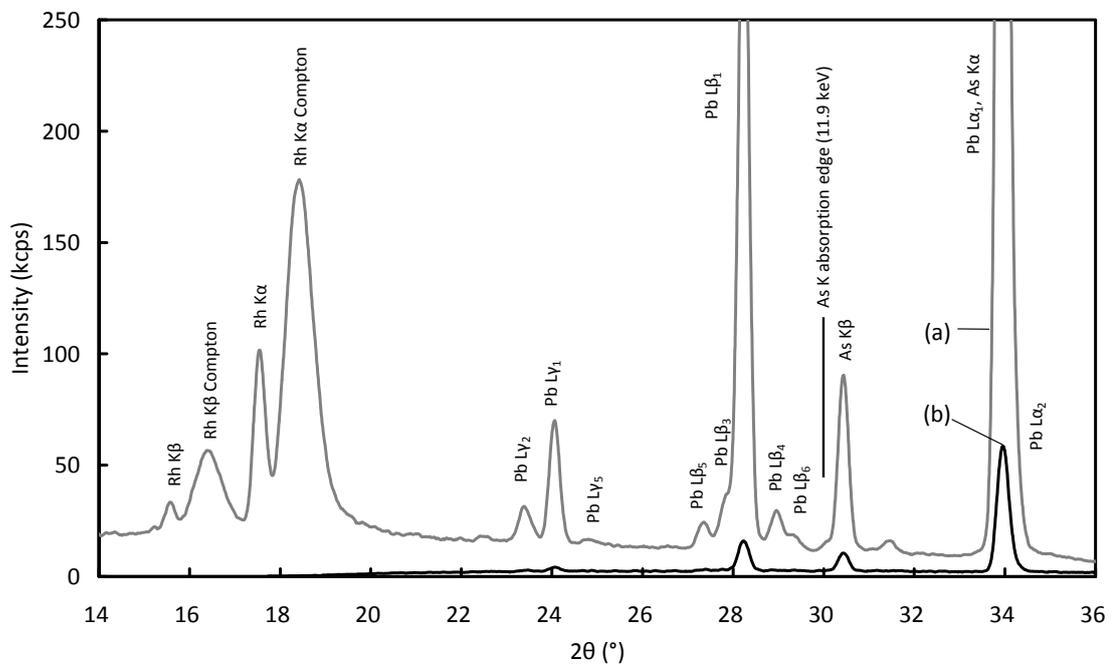


Fig. 9.4 High energy region of 2θ wide scan spectra of Pb1As1_BA at (a) 50 kV (b) 20 kV X-ray tube voltage. As K absorption edge is indicated.

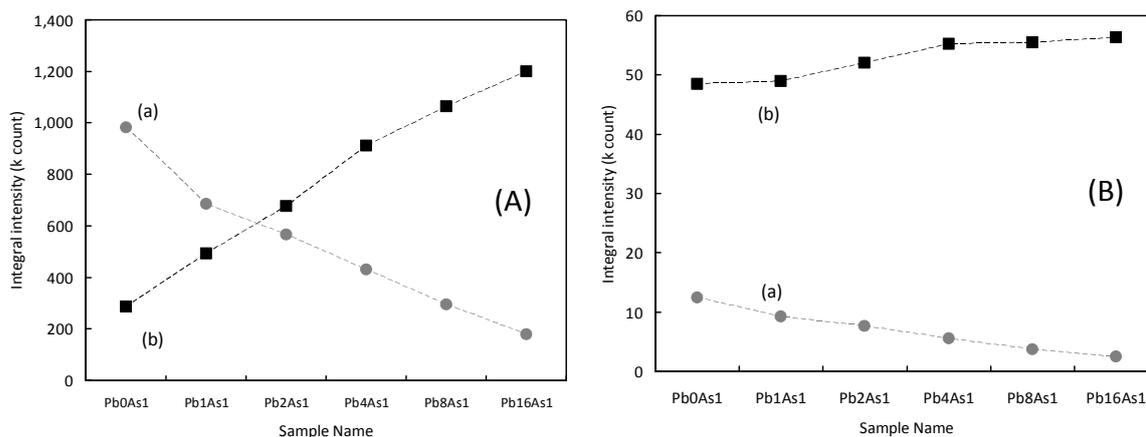


Fig. 9.5 Integral intensity of (a) Rh K α , Rh K β and Rh Compton region ($2\theta=14-22^\circ$) (b) Pb L β and Pb L γ region ($2\theta=22-30^\circ$) of 2θ wide scan spectra of boric acid based samples at (A) 50 kV and (B) 20 kV X-ray tube voltage.

Fig. 9.5 は 50 kV と 20 kV の X 線管電圧で測定された、PbO 粉末、ジフェニルアルシン酸 ($C_{12}H_{11}AsO_2$) 粉末をホウ酸 (H_3BO_3) に混合した試料の、広角測定 (2θ wide scan) のスペクトルの中から、Rh K 線とその Compton 散乱領域 ($2\theta=14-22^\circ$) と、Pb L β や L γ 線の領域 ($2\theta=22-30^\circ$) の積分 X 線強度を異なった PbO の濃度の試料ごとにプロットした図である。20 kV で測定されたスペクトルの場合、Rh K 線とその Compton 散乱領域と、Pb L β や L γ 線の領域は大きな変化を示していない。更に、Rh K 線は励起されていないので、Rh K 線とその Compton 散乱による自己励起は考えられず、Pb L β や L γ 線による自己励起のみが可能であるが、鉛の濃度が増えるに従って、As K β スペクトルの強度が減少していることから、Fig. 9.3 において観察された As K β スペクトルの強度の減少は、鉛による自己吸収の影響と考えられる。50 kV で測定されたスペクトルの As K β スペクトル強度が 20 kV で測定された場合に比べて、その減少の度合いが大きい理由は、PbO の濃度が増えるに従って、Pb L β や L γ 線の領域 ($2\theta=22-30^\circ$) による As K β 線の自己励起の増加よりも、Rh K 線とその Compton 散乱領域 ($2\theta=14-22^\circ$) による As K β 線への自己励起の減少が、大きく作用していると考えられる。

9-4 結言

セメント原料などに用いられる Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) 程度の質量吸収係数を持ったマトリクスの中では、PbO の含有量を 1-4% 程度で変化させても、共存させた 1% 程度のジフェニルアルシン酸からのヒ素の K 線の強度は有意な変化を示さなかった。しかし、ホウ酸 (H_3BO_3) のような質量吸収係数の小さなマトリクスの中では、PbO の含有量を変化させた場合、共存させた 1% のジフェニルアルシン酸からのヒ素の K 線の強度は明確な変化を示した。これは鉛による自己吸収効果と考え

られる。

自己吸収効果に対しては小さな影響ではあるが、Pb $L\beta$ や $L\gamma$, 更に共存する全ての元素からのX線管球に用いている対陰極材の特性X線からくるCompton散乱による自己励起もヒ素のK線の強度を変化させていることが分かった。特に共存元素が軽元素からなる場合はこの効果が大きい。

第5章以降、鉛の $L\beta/L\alpha$ 比が重要なファンダメンタル・パラメータであり、鉛とヒ素が共存する場合に両元素を正しく定量するために重要であることを示してきた。更にこの章では鉛の濃度が変わった際に共存するヒ素のK線の強度も変化することがわかり、その変化のメカニズムも明らかに出来た。ヒ素の $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線はK殻の空孔生成から生成され、その強度比はほぼ $K\alpha:K\beta=10:1$ となる。今回観察されたAs $K\beta$ スペクトルの強度変化は、As $K\alpha$ スペクトルの強度変化を見積もるのに利用が可能と考える。

参考文献

- [9.1] J. Kawai: *The RIGAKU Journal* **2001** 18 (1), 31-37,
<http://www.rigaku.com/downloads/journal/Vol18.1.2001/kawai.pdf>.
- [9.2] J. Kawai: *Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan*, **2001** 32, 1.
- [9.3] J.Kawai, K.Nakajima, Y.Gohshi.; *Spectrochim. Acta*, **1993** 48B, 1281
- [9.4] N. Sasaki, K. Okada, J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **2010** 39, 328.
- [9.5] R. Shioi, N. Sasaki, G. Kinugawa, J. Kawai: *Adv. X-Ray Anal.* **2007** 38, 205
- [9.6] R. Shioi, T. Yamamoto, J. Kawai: *Adv. X-Ray Anal.* **2009** 40, 12
- [9.7] N. Sasaki, R.Shioi, K. Okada, T. Yamamoto, J. Kawai: *69th Bunseki-Kagaku Touron-kai*, 16 May. **2008**, Nagoya Japan.

第10章 総括

本論文は蛍光X線分析の元素定量分析法に関する論文である。主たる内容は、従来、元素によって一定と考えられていた $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線という定量分析に重要な特性X線の強度比が、大きく変化することを示しその原因について考察したものであり、更に、蛍光X線分析の元素定量結果を用いたX線回折の定量分析法の改良や、蛍光X線分光光学において見過ごされていた座標軸変換の際の重要な項についての考察についても述べた。

第2章では、標準試料を用いない蛍光X線定量分析法（ファンダメンタル・パラメータ(FP)法）で現在使用する質量吸収係数・遷移確率・蛍光収率などのファンダメンタル・パラメータ(基礎物理定数)の中に精度の悪い部分があり、国際的なプロジェクトとして新しく測定し直す改訂作業が始まった背景がある中、現状の一部精度の悪いと言われるファンダメンタル・パラメータを用いたFP法を用いて、製造国・製造会社・製造工場の異なるアスピリンの比較分析をX線回折法を併用して行い、同一工場のアスピリンであっても、両手法の分析結果から製造ロットの違いを識別できる可能性を示した。X線回折法では試料の結晶性の配向の影響を簡便に低減させる手法を実現している。

第3章では、前章で実現された試料の結晶性の配向を低減させる手法と、FP法の分析結果から求めた質量吸収係数を利用し、回折X線の定量分析法の一つである「回折-吸収法」による定量分析を試み、分析する試料量を全試料で一定に統一する工夫を加え、従来よりも高い精度での定量分析を行えることを示している。

第4章では、第2章と同様に、現状の一部精度の悪いと言われるファンダメンタル・パラメータを用いたFP法を用いても、ユーロ硬貨では国ごとに元素の濃度の分布に違いがあることが検出できることを示し、従来行われてこなかった同種合金の異同判別の可能性を示している。

第5章では、測定の際のX線管電圧や用いる一次X線フィルターなどの測定条件を広範に変化させ、鉛の $L\alpha$ と $L\beta$ 線の強度比の変化を観察し、その変化の要因が入射X線のスペクトルの変化に起因することを明らかにしている。

第6章では、先の章で観察された変化の理由が、入射X線スペクトルを鉛の吸収端で区切って求められた積分強度から、より容易に理解できることを示し、更にその変化の要因にオージェ遷移が関わっていることを示した。

第7章では、鉛の濃度と共存元素を広範に変化させ、鉛の $L\alpha$ と $L\beta$ 線の強度比の変化を観察し、その変化の要因が共存元素による自己吸収、鉛の $L\gamma$ 線による自己励起、共存元素からのコンプトン散乱線による自己励起であることを示した。更にコンプトン散乱線の自己励起にはオージェ遷移が関与していることも明らかにしている。第5章から第7章で広範囲にわたり測定された鉛の $L\beta/L\alpha$ の強度比の変化のデータはデータベースとしても活用できる、その変化のメカニズムの正

しい理解が、質量吸収係数、遷移確率、蛍光収率などのファンダメンタル・パラメータと共に、今後蛍光X線分析法のFP法の定量分析法の分析結果の精度向上に役立つと考える。

第8章では、本研究の過程において、近年のエネルギー分散型装置の急速な普及により、スペクトルの比較などの為に頻繁に行われるようになった、波長分散型装置で測定されたデータの 2θ からエネルギーへの座標変換の際に、角度分解能の効果が従来は無視されていたことを明らかにし、新しい項による強度補正が必要であることを示している。

第9章では、鉛の分析上重要なヒ素との共存の問題から、鉛の濃度や共存元素を変化させAs K線の強度の変化を観察し、自己吸収や自己励起の影響でAs K線の強度が変化することを明らかにした。

発表リスト

査読付論文及び報告

1. 岩田 明彦, 河合 潤: ユーロ硬貨を含むバイカラー硬貨の波長分散型蛍光X線分析による製造国判別, X線分析の進歩 42, pp.125-139 (2011)

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

2. 岩田 明彦^{1,2}, 河合 潤¹: 平行ビームX線回折法と波長分散型蛍光X線分析法によるアセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱薬の比較分析, 分析化学 Vol. 60, No. 9, pp. 749-760 (2011)

¹ 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

² Rigaku Europe SE, Grosse-Berliner Damm 151, 12487, Berlin, Germany

3. 岩田 明彦^{1,2}, 河合 潤¹: 波長分散型蛍光X線分析による元素情報を利用した平行ビームX線回折法を用いた回折-吸収定量法の鎮痛剤への応用, X線分析の進歩 43, pp. 127-138 (2012)

¹ 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

² Rigaku Europe SE, Grosse-Berliner Damm 151, 12487, Berlin, Germany

4. 岩田 明彦: 第14回 TXRF (The 14th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence and Related Methods) 報告 [2011年6月6-9日, ドイツ・ドルトムント], X線分析の進歩 43, pp. 481-485 (2012)

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

5. A. Iwata^{1,2}, K. Yuge¹, J. Kawai¹: Intensity Correction of WD-XRF Spectra from 2 θ to Energ, *X-ray Spectrom.* (in press) (2012)

¹ Department of the Materials Science and Engineering Kyoto University, Sakyo-Ku, Kyoto 606-8501

² Rigaku Corporation, 255 Bent Street, Cambridge, MA 02141, USA

6. A. Iwata^{1,2}, J. Kawai¹: Change of Pb L α and L β XRF spectra, *X-ray Spectrom.* (submitted) (2012)

¹ Department of the Materials Science and Engineering Kyoto University, Sakyo-Ku, Kyoto 606-8501

² Rigaku Corporation, 255 Bent Street, Cambridge, MA 02141, USA

学会発表

1. A. Iwata, K. Kansai, Y. Kataoka, J. Kawai

Title: X-ray fluorescence analysis of rocks using a bench-top WD-XRF

European Conference on X-ray Spectrometry (EXRS 2010)

Figueira da Foz, Coimbra, Portugal, 20-25 June 2010

2. K. Kansai, A. Iwata, Y. Kataoka

Title: Rigaku provides an extensive range of product line in WD-XRF for your solutions

European Conference on X-ray Spectrometry (EXRS 2010)

Figueira da Foz, Coimbra, Portugal, 20-25 June 2010

3. A. Iwata, T. Ozawa

Title: Development of a micro-area X-ray stress measurement system

8th European Conference on Residual Stress (ECRS8)

Riva del Garda (TN) Italy, 26-28 June 2010

4. G. Schuck, A. Iwata, H. Konaka, A. Sasaki

Title; CSDA Crystallite Size Distribution Analysis software

12th European Powder Diffraction Conference (EPDIC-12)

Darmstadt, Germany, 27-30 August 2010

5. G. Schuck, A. Iwata, A. Sasaki, A. Himeda, H. Konaka, N. Muroyama

Title: Crystal structure analysis using integrated X-ray powder diffraction software suite PDXL

26th European Crystallographic Meeting (ECM-26)

Darmstadt, Germany, 29 August - 2 September 2010

6. A. Iwata, C. Wilson, A. Yamano, M. Maeyama

Title: Development of a high brilliance rotating anode dual-wavelength X-ray generator and multi-layer mirror for dual-wavelength

26th European Crystallographic Meeting (ECM-26)

Darmstadt, Germany, 29 August - 2 September 2010

7. A. Iwata, M. Maeyama

Title: Development of a high brilliance rotating anode dual-wavelength X-ray generator and multi-layer mirror for dual-wavelength

The 16th Norwegians X-ray Conference

Kristiansand, Norway, 13-15 September 2010

8. A. Iwata

Title: Recent progress in Rigaku XRD products

The International joined seminar of Brno University of Technology and Rigaku on XRD technique

Brno Czech Republic, 22 Feb 2011

9. G. Schuck, A. Iwata, A. Sasaki

Title: Structure determination using direct methods and charge-flipping algorithm on high-quality powder diffraction data obtained with an in-house diffractometer

10th Annual Pharmaceutical Powder X-ray Diffraction Symposium (PPXRD-10)

Lyon, France, 16-19 May 2011

10. A. Iwata, A. Ohbuchi, A. Kishi, Y. Namatame, K. Terada

Title: Observation of phase transition using a simultaneous XRD and DSC measurement technique coupled with high speed 1D and 2D detectors

10th Annual Pharmaceutical Powder X-ray Diffraction Symposium (PPXRD-10)

Lyon, France, 16-19 May 2011

11. A. Iwata, Y. Shimizu, T. Yamada

Title: Automatic optical alignment functions in TXRF instrument

The 14th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence and Related Methods (TXRF14)

Dortmund, Germany, 06-09 June 2011

12. A. Iwata, A. Nezu, K. Nagao, T. Kubo

Title: Particle size analysis in the submicron domain using the ultra small X-ray scatterings (USAX) method

XVII International Conference on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopic Studies of Minerals

St. Petersburg, Russia, 20-24 June 2011

13. L. Russo, K. Hasegawa, A. Iwata, M. Maeiama, A. Yamano

Title: DW Varimax Rapid II: one source, two wavelengths, power and flexibility

XXII Congress and General Assembly, International Union of Crystallography (IUCr2011)

Madrid, Spain, 22-30 August 2011

14. G. Schuck, A. Iwata, A. Sasaki, A. Himeda, H. Konaka, N. Muroyama

Title: PDXL structure analysis wizard

XXII Congress and General Assembly, International Union of Crystallography (IUCr2011)

Madrid, Spain, 22-30 August 2011

15. G. Schuck, A. Iwata, T. Konya

Title: X-ray diffractometer with ellipsoidal multilayer mirror for convergent optics

XXII Congress and General Assembly, International Union of Crystallography (IUCr2011)

Madrid, Spain, 22-30 August 2011

16. G. Schuck, A. Iwata, Y. Ueji

Title: Powder diffraction optics for high-resolution X-ray diffractometer

Joint Meeting Crystals, Minerals and Materials

German Crystallographic Society (DGK)

German Mineralogical Society (DMG)

Austrian Mineralogical Society (ÖMG)

Salzburg Austria, 20-24 September 2011

17. A. Iwata, J. Kawai

Title: Intensity ratios of Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ XRF spectra as a fundamental parameter

European Conference on X-ray Spectrometry (EXRS 2012)

Vienna, Austria, 18-22 June 2012

18. A. Iwata, K. Yuge, J. Kawai

Title: Intensity correction of WD-XRF spectra from 2θ to energy

European Conference on X-ray Spectrometry (EXRS 2012)

Vienna, Austria, 18 -22 June 2012

19. 河合 潤, 岩田 明彦, 弓削 是貴

Title: 蛍光 X 線分析におけるスペクトル強度比の EDX と WDX の相違

日本鉄鋼協会 第 146 回秋期講演大会

松山 愛媛 日本, 2012 年 9 月 17 日- 19 日

20. J. Kawai, A. Iwata, N. Sasaki, R. Shioi, T. Yamamoto

Title: $L\alpha:L\beta$ intensity ratio measured by WDX and EDX spectrometers

The 3rd International Conference on X-ray Analysis

Ulaanbaatar, Mongolia, 20-24 August 2012

21. 岩田 明彦, 河合 潤

Title: 蛍光X線定量分析のファンダメンタル・パラメータとしての鉛 $L\beta/L\alpha$ 比の変化要因

第48回 X線分析討論会

名古屋 愛知 日本, 2012 年 10 月 31 日-11 月 2 日

22. A. Iwata, J.Kawai

Title: X-ray Absorption-Diffraction quantitative analysis using WD-XRF elemental analysis result for organic samples

Latin American Seminar of Analysis by X-ray Techniques (SARX 2012)

Santa Marta, Colombia, 18-23 November 2012

23. A. Iwata, J.Kawai

Title: Intensity ratio of Pb $L\beta_1/L\alpha_{1+2}$ XRF spectra as a fundamental parameter -Change by Incident X-ray Spectra, Self-absorption and Self-excitation-

Latin American Seminar of Analysis by X-ray Techniques (SARX 2012)

Santa Marta, Colombia, 18-23 November 2012