

平成22年度戦略的基板技術高度化支援事業

「有害物質の特定と含有量を瞬時に検知分析できる持ち運び可能な蛍光X線
分析装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成23年 9月

委託者 関東経済産業局

委託先 株式会社イーアンドエム

目次

第1章 研究開発の概要	P.3 ~ P.9
1 - 1 研究開発の背景・研究目的及び目標	
1 - 2 研究体制	
1 - 3 成果概要	
1 - 4 当該研究開発の連絡窓口	
第2章 本論	P.10 ~ P.24
2 - 1 研究開発の高度化目標及び技術的目標値	
2 - 2 研究開発の具体的内容	
【1】 分析装置本体の開発	
【2】 分析装置に搭載されるソフトウェアの開発	
第3章 全体総括	P.25

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発を実施する背景・目的等

世界の環境破壊と汚染が進む中、動植物系に拡散し汚染や破壊に繋がる化学物質や重金属類（鉛、カドミウムなど）が有害物質として指定され、様々な法律の下で使用や保存、廃棄などが規定されている。しかし、欧州・中国へ輸出する製品への重金属類の使用規制（RoHS指令）や国内外における化学物質データの情報提示（MSDSなど）、輸入食品に対する含有金属類検査、土地開発における土壌汚染検査など、有害物質の検査・分析の重要性がますます高まってきており、特に高精度な定量分析、検査時間短縮が危急の課題となっている。

輸入食料に依存する日本では、食品に含まれる有害物質の検知分析の精度向上と検査体制の確立が危急の課題となっている。また、環境・資源制約に対応するため、平成12年の環境型社会形成推進基本法の制定を始めとして、容器包装リサイクル法、家電リサイクル法、グリーン購入法等の各種リサイクル法が制定されています。また、EUのWEEE・RoHS指令に相当する法律「資源有効利用促進法」が改正され、RoHS指令と同じ、平成18年（2006年）7月に施行されている。

国内の大手電気・精密機械メーカー88社は、平成17年秋に、有害物質を排除するための統一基準を作成して、調達する部品、部材にRoHS指令指定6物質、アスベスト等を含む24物質が混入しないよう、すべての取引先にもとめている。

特に特定有害物質については、これまでも蛍光X線分析により短時間に分析が可能となっているものの、高精度に定量分析まで実施しようとすると特定の研究機関等への持込検査が必要で、検査品の運搬に時間や費用がかかることや、また土壌汚染検査や近頃増加傾向にある輸入食品検査等では現地で分析ができず、緊急対応が出来ないことが問題となっている。そのため、現場における高精度、定量分析が可能なコンパクトで安価な蛍光X線分析装置の要望が現場から強く上がっている。

これは、単に小麦粉（単一品）に鉄粉（一種類）が混入しているのを検知するような単純な検査ニーズではなく、複数の元素から成り立つ物質（商品等）から特定有害物質を正確に判定する技術が求められているのである。そこで、本研究では、**発明特許として出願中の画期的な計算アルゴリズムを利用する事で、エンドユーザーのニーズに対応可能な検査装置を開発する。**これにより、土壌汚染調査や輸入食品の税関での検査場で複雑な物質判定が即時可能となる。よって、**社会的な貢献度の高いビジネスを世界に向けて展開する。**そこで当社は、蛍光X線分析装置に定量解析が可能なソフトウェアを搭載させ、小型軽量化を実現させることを目指した。これにより、従来は特定の研究機関等で持込対応となっていた安全検査が、税関での検疫からスーパーの食品加工場に至るまで、すべて現場で正確に実施できる。

製品のコンセプトは有害物質を製造・物流の現地・現物・現場で即座に、正確に検知できるモバイル型のX線物質分析装置であり、輸入に頼る日本の食の安全を確保すると共に、輸出品目に課せられた国際的な有害物質規制法規をクリアする検査業務の時間短縮をねらい、**産業活動の効率化に貢献したい。**

このためには、単なる小型化のみならず、正確な分析が可能でかつ廉価な製品開発をおこなわなければならない。本研究の難しさは、小型化、低価格、正確な分析という要素それぞれ単体の目標を達成するだけでは達成できないところにある。すなわち、現行の普及モデルは、廉価ではあるが、検査の正確さに欠け、また研究所等で用いられるハイエンドモデルは、検査は正確であっても、重量過多のうえ高額である。この二つの矛盾を解消するために、開発要素を総合しながら、製品の性能を極大化することが、本プロジェクトの趣旨である。

そこで本事業では、軽量コンパクトで事業所内や屋外での移動使用が可能な、環境管理分析用の蛍光X線分析装置を開発することを目的とする。コンパクトな蛍光X線分析装置では、定量分析を行うにはX線強度が低く定量分析を行うための十分な蛍光が得られないため、小型でも強力なX線を照射できる発生部と高計数率で分解能の良い検出器を新たに使用する。また、これまでの定量分析で必要であった高価な標準試料を用いず、新たに高精度に定量解析が可能なソフトウェアを開発する。

<従来技術がもたらす限界と課題>

- ・検査装置の重量が最低でも60kg～100kg程度はあるため、現場への持ち込検査が不可能。このため、検査効率が悪い。
- ・正確な測定には高額な標準試料を用意する必要があり、ユーザーに設備投資費用の負担が大きく、検査ニーズの社会的高まりに対して、設備の普及が遅れている。
- ・標準試料を用いない現在のFP法による計算方式では、膨大なデータベースを必要とし、すべての元素に対応できていないため、計測値に疑問が残る。照合作業も時間がかかり、検査員の経験や熟練操作が必要になる。

<新技术がもたらす可能性とメリット>

- ・コンパクトな要素部品によって構成されたシステムが、ユーザーの使用環境に柔軟に対応できる。
重量20kg(1/3程度)
- ・発明FP法により高額な試料を用いず、かつ正確な物質の特定が可能となるため、装置価格を安く抑えることが可能となり、検査装置が普及する。
- ・特許出願中の発明FP計算方式により、**複数の元素からなる物品から有害物質を正確に判定可能**。(10ppm)以上の物質を特定、量も検出可能。)
- ・操作に熟練を要さず、コンピューターの自動計算ですべて対応可能。

現地・現物・現場で有害物質の特定が可能となり、物品(検査対象物・製品)の安全性の判断時間が短縮される。これにより、ビジネス活動の効率化が加速化され経済が活性化する。

この問題を解決づける決定的な技術としては、当社独自の計算アルゴリズム(特許出願中)を用いたソフトウェアにある。このソフトの計算方式により、複数の物質から校正された検査対象について正確な物質の種類と定量特定が可能となり、検査の正確さとスピードを従来装置より倍向上させることができる。このソフトを有効ならしめるために、ハード部分の設計において、当社がこれまで培ってきたアナログ回路設計の技術をもちいて、回路内部の信号処理において極限まで最適化をはかり、これによって、正確な分析に必要なデータを確実にコンピューター側に出力できることを目指した。

<実用化に向けた課題>

蛍光X線分析装置を実現するためには、検出を担う装置本体と分析を担うソフトウェアをそれぞれ新たに開発する必要がある。そのための課題を以下に示す。

<分析装置本体（ハード）の開発>

課題：コンパクト化と同時に低ノイズ化を実現

小型のX線管球を使用するX線発生部と、X線管球、1次フィルタ、コリメータ、2次フィルタ、X線検出器の各ユニットをコンパクトにまとめて、得られる蛍光X線をS/N良く検出するための光学系のレイアウトおよび回路の開発設計

蛍光X線分析装置の基本性能は、X線の発生から、X線を検出するまでの光学系を、どのような要素部品を使用しどのように配置するかという光学系の開発設計に大きく依存する。測定サンプルに照射される1次X線の線質を決める1次フィルタの材質と厚みと組み合わせ、測定サンプルに照射される1次X線の面積を決めるコリメータの材質と形状、測定サンプルから得られる蛍光X線から目的の元素の蛍光X線だけをS/N良く取り出す2次フィルタの材質と厚みの組み合わせ、X線管球から測定サンプルに垂直照射したX線を検出器側に取り出す方向と角度、などの光学系の条件を、過去に製作されている蛍光X線分析装置のデータを参考にして、最適な条件で図面化し創り上げる。

<分析装置に搭載されるソフトウェアの開発>

課題：検知性能の精緻化

高い精度とスピーディーかつ場所を選ばないフレキシブルな検査を実行できるためのコンパクト性を追及するために、計算式の記述と実験、検証のプロセスを繰り返し実施する。得られた複数の物質に関するX線の波形情報を物質毎に正確に分離して計測し、有害物質を特定するシステムの基幹ソフトウェアを開発する。さらに、目的の有害元素の含有量を計算によって変換し導き出す、物理定数を利用した計算ソフトウェアを開発する。

(3) 研究開発の目標

1. 装置本体の開発（ハード部分）

重量：15Kg以下、サイズ：W280mm、D250mm、H270mm（突起部除く）の軽量化・小型化を実現する。

理由：屋外での使用も視野にいれている為、軽量化・小型化を満たす必要がある。

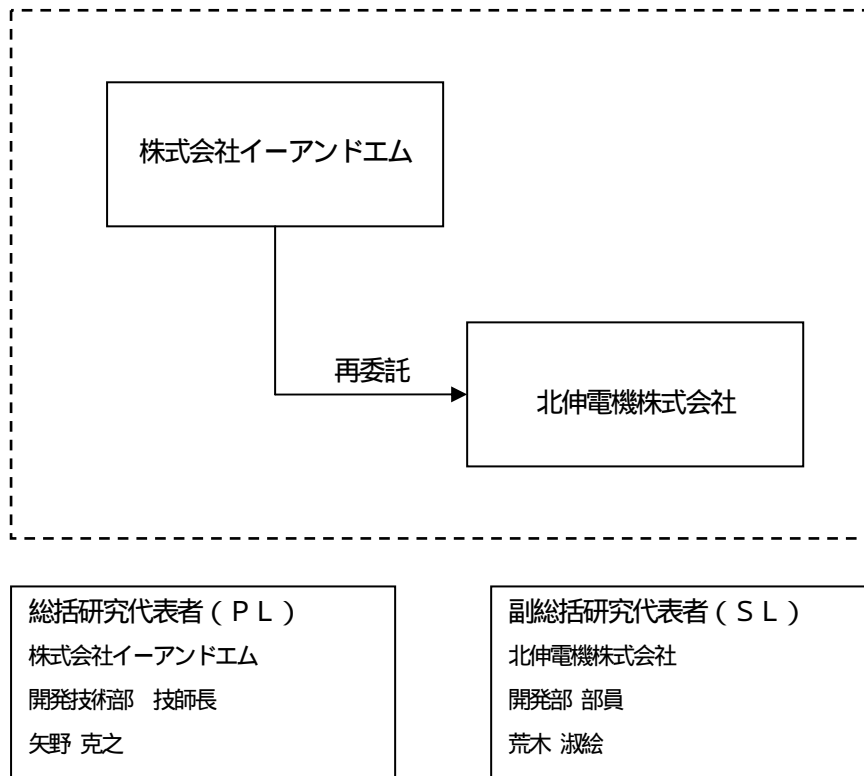
2. 搭載されるソフトウェアの開発

物理定数を利用したアルゴリズム計算式を導き、従来の装置では定量分析に必要な検量線を作成する高価な標準試料セットを不要とする。

定量限界：10ppm以下、測定元素：Cr、Br、Cd、Hg、Pb、
測定時間：トータル50秒以内を実現する。

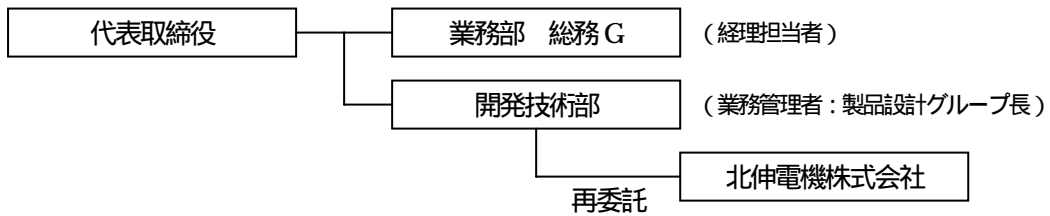
1 - 2 研究体制

【1-2-1】研究体制

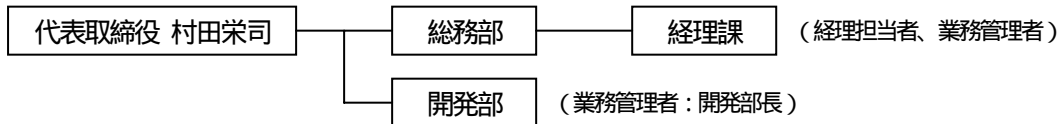


【1-2-2】管理体制

【事業管理機関】株式会社イーアンドエム



【再委託先】北伸電機株式会社



【1-2-3】管理員及び研究員

【事業管理機関】株式会社イーアンドエム

管理員

氏名	所属・役職
矢野 克之	開発技術部 製品設計グループ長
杉本 美恵子	業務部 企画グループ 経理担当

研究員

氏名	所属・役職
矢野 克之(再)	開発技術部 製品設計グループ長
柴田 靖宏	開発技術部 製品設計グループ主任
増山 敏治	開発技術部 製品設計グループ担当

【再委託先】北伸電機株式会社

氏名	所属・役職
平瀬 英和	開発部 部長
廣瀬 雅規	品質保証部 部長
荒木 淑絵	開発部 部員

【1-2-4】研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
矢野 克之	株式会社イーアンドエム 開発技術部 製品設計グループ長	委 PL
荒木 淑絵	北伸電機株式会社 開発部 部員	委 SL
平田 紀夫	平田機工株式会社	アドバイザー
河合 潤	京都大学大学院 工学研究科材料工学研究室長 教授	アドバイザー
佐藤 千春	(有)SS創造研究所 所長	アドバイザー

1 - 3 成果概要

1. 成果物 エネルギー分散型 蛍光線分析装置 評価機

呼称「XEM-A2000」

仕様

…:達成 …年内達成見通し ×…未達・仕様変更等

項目	内容	達成度評価(9/30)
測定原理	エネルギー分散型	
測定対象	固形・液体・粒状物質	
測定元素範囲	C1～U 大気中	
測定時間	50秒	
試料室サイズ	193×184×58(mm)	
本体重量	15kg	× 20kg強
X線管	タングステン(W)ターゲット	
検出方式	Super SDD(シリコンドリフト)	
冷却方式	ペルチェ(電子冷却)方式	
安全機構	二重安全機構(メカニカルロック、インターロック)	
管理試料	手置き・標準付属品	
測定面積	10mm	
周囲温度	5～35℃	
アース	第3種アース	
電源	AC100V/220V ±10% 50/60hz 200W	
ソフトウェア	全自動設定	
	MS WORD EXCEL	
	作表データベースソフト	
制御	装置制御 条件設定 分析条件設定	
測定	自動測定モード マニュアル測定	
パソコン	ノート型パソコン標準付属	
試料観察	専用カメラ標準搭載	
消耗品	マイラーフィルム プラスチック試料セル	

<製品外観>

パソコンと併置して測定し、測定結果を記録する卓上作業を想定し、コンパクトさを追求した。隣に併置したパソコンは、A4横型のノートパソコンになる。



1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社イーアンドエム 開発技術部 技師長

担当者名 矢野克之

TEL : 0285-51-1731

FAX : 0285-51-1739

E-mail : info@eminc.co.jp

第2章 本論

技術的に克服すべき課題は、下の2点とした。

～ 研究開発の高度化目標及び技術的目標値 ～

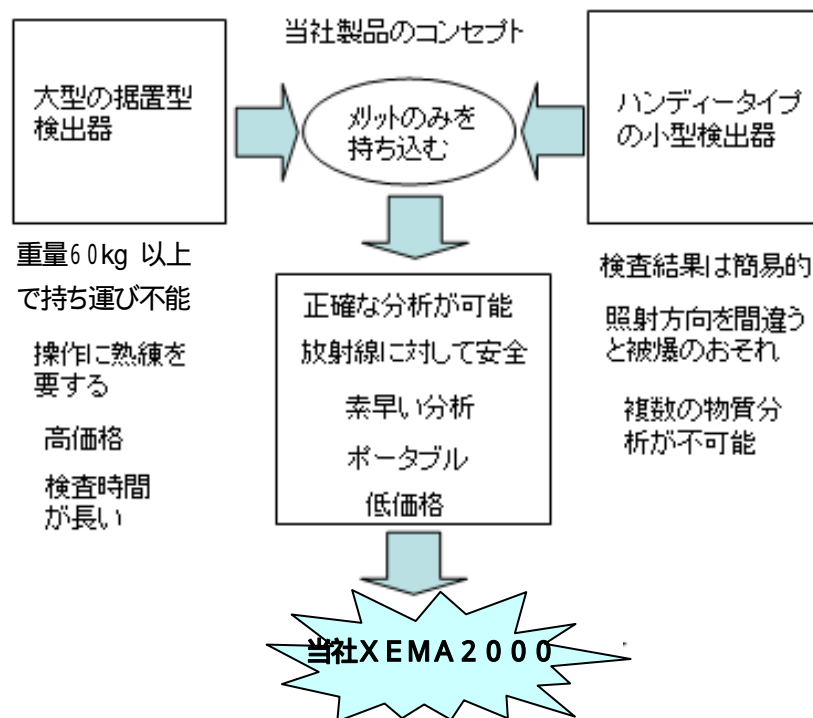
1、重量：15Kg以下、サイズ：W280mm、D250mm、H270mm(突起部除く)の軽量化・小型化を実現する。

理由：屋外での使用も視野にいれている為、軽量化・小型化を満たす必要がある。

2、検出限界：10ppm以下、測定元素：Cr、Br、Cd、Hg、Pb、

測定時間：トータル50秒以内を実現する。

上記目標が達成することによって、これまでの大型の据え置き型がもつ長所とハンディータイプのもつ長所を併せ持つ物質分析装置が実現可能となり、現場で正確かつ早い検査ニーズに対応できるというマーケットニーズに応えることができる。



上記コンセプトが当社の目指す仕様の有効性の根拠となる。これが満たされれば、ハンディーとまではいえないが、放射線を扱う上での資格を不要とし、同時に管理区域の設定も不要(担当者の定期的な健康診断も不要)となるため、装置単体だけのスペックの優位性だけでなく、運用上のメリットにおいても、他社製品を圧倒することができる。

<研究開発の具体的内容>

要素部品が集中配置される検知テーブル付近のユニット構成には、X線管球ユニット、X線検知ユニット、両部品の間部部に照射されたX線によって、物質が発生するエネルギーを検知器に転送するフィルタが存在する。これらのユニット類をいかにコンパクトに装置内に納め、その上で、正確な検知データをパソコン側に転送できるかが本件プロジェクトの最大の課題となる。また、X線管球を使った計測方法では、避けて通れない妨害X線の影響（マトリックス効果）をいかに排除し、さらに解析ソフト側での補正により検知結果の精度を向上させていくかが、開発の鍵となる。

【1】分析装置本体の開発

- ・市場で必要とされる性能・機能等を満足させる為に、どのような仕様・方式が良いか等を検討して仕様を固める。
- ・必要により、シミュレーション・計算・3次元CAD等を使用する。

【1-1】コンパクト化と同時に低ノイズ化を実現する

<ケース開発>

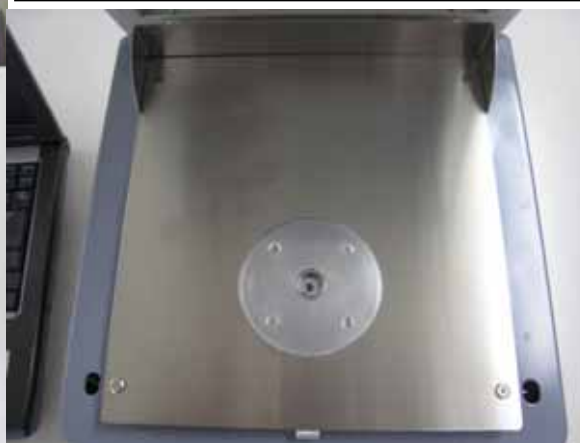
ケース開発では、制御基板・X線検出器等を実装するケースのデザインから構造検討を経て、機構設計を実施することとなっていた。ケース開発に関する内容は、以下の3項目となるが、特に難易度が高い課題は、既製品のユニットのサイズを制約条件としながら、コンパクトなサイズを実現するためのレイアウトにあった。

一般的にこの種の測定器については要素部品が集中しているエリアがあるが、この狭いスペースの中で、フィルタの位置をモーターによる制御システムによって、最適化させる必要があり、苦心を要した。小型コンパクト設計によって、フィルタの位置が、他の要素部品と接近した状態になることは、正確な測定に必要な、エネルギーの発生には好都合である。しかし、反対に部品相互にノイズをひろうため、物質の特定を精緻化するためには、マイナスの要素ともなる。

<要素部品のサイズと制約について>



ユーザーのニーズは、研究所のように、物質だけを測定するのではなく、物質を含むと思われる品物そのものを測定の対象とする。このため、全体を軽量化のためにコンパクトにする一方で、試料室は、広くとる必要がある。このため、試料室内のレイアウトについては、筐体内部のユニット構成も含めて、試行錯誤を重ねられ、中心からオフセットさせた。



この問題を解決するためには、計算ソフトによる検証の必要があるが、できるだけ開発コストと期間の短縮化を目指すため、設計段階ですでに低ノイズのレイアウトをおおまかに決める必要があった。

今回のプロジェクトでは、他社のハイエンドモデルのような、パワーを重視した大型のユニットを構成できないため、小型のパワーが低いものを選定し、光学系を短くすることでX線の強度を担保し、これによって、強度不足を補い、スピーディーな測定に結びつけることに成功した。これを可能とした、要素部品のレイアウト開発について以下、説明する。

目標値から定められた重量とサイズをクリアできる筐体と、要素部品の心臓部ともいえるX線管球ユニット（真鍮製、黄金色）とX線検出器との配置が今回のハード設計の中心課題となるが、いくつかの既製品ユニットの中から、できるだけコンパクトなものを選定した。要素部品選択にあたっては、性能を上げていけば相反してコンパクトさや重量が犠牲となるため、ターゲットとした総重量1.5kgをクリアできる重量を念頭において、できるだけ容積の小さい要素部品を選定した。

シリコンドリフト検出器は、X線検出器として高感度で、かつエネルギー分解能力が高い。これにより、X線の個々のフォトンに対する応答性と計数効率でアドバンテージを獲得した。

<筐体の設計について>

次ページの図は筐体部分についての設計図面であるが、設計にあたっては、3DCADを用いて、要素部品の干渉について検討するとともに、放射線シールド分の厚みのクリアランスや分光部ベースブロックの取り付け位置、モータードライブ部のスライド部アロワンス等を詳細に検討した。

【1-1-1】構造検討

- ・ケースからX線が漏れないような構造を検討
- ・基板の設置箇所・方法の検討
- ・電源・カメラ等、コンパクトな部品を選定
- ・フィルタの切り替え動作がスムーズになる構造を検討（パルスモーターの選定）
- ・検出時、検出器に他要素が入り込まないような構造を検討

制御のしくみは、分光ベースユニット上に組み込まれた、フォトセンサーとメインシャフト上の検知ブラケットとの距離を測定して、モーター駆動を制御することにした。これにより、誤差修正も含めて、正確かつスピーディーに位置決めが可能となった。

構造検討においては、筐体内部のシールドを強化して、漏れない状態をクリアした。また、試料室のロック機構をフェイルセーフ化し、スイッチの切断によって、X線が誤照射されないようにした。

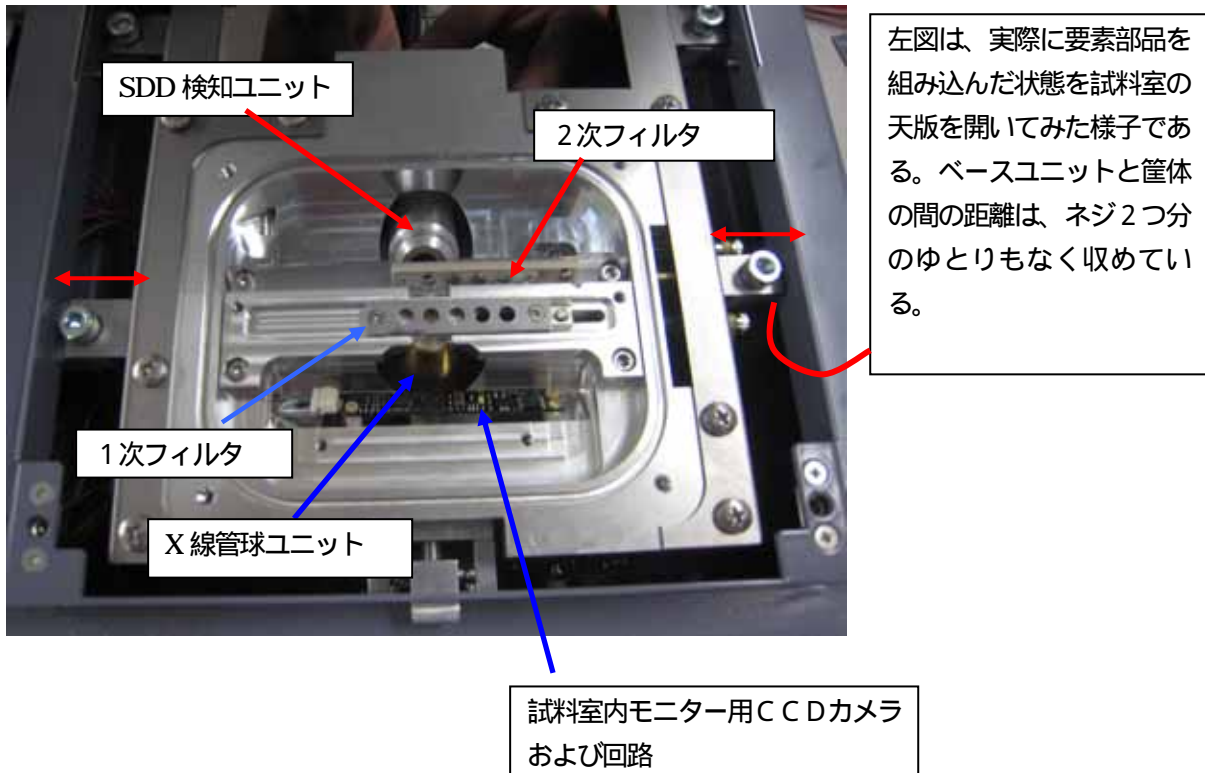
正確な検知をおこなうためには、試料室内に配置された試料に照射されたX線が、1次、2次の二種類のフィルタを通過する際に、ひとつは、乱反射されたX線が混入しないこと、もうひとつは、できるだけエネルギーを減衰させずに検知器に反射波を検知器に当てる必要がある。このため、フィルタの位置決めが制御ソフトの根幹をなす。

正確な検知を妨害するX線に対する対策条件であるが、X線を使った検知システムには、どうしても、不要なX線の混在が検知に影響してしまう。この点をクリアするために、フィルタのサイズやフィルタの駆動制御、X線管球およびSDD検知器の配置について、検討を重ねた。

【1-1-2】機構設計

- ・X線管及び検出器と測定物の距離を短くし、且つノイズがなくなるような機構設計
- ・メンテナンスを考慮したパーツ配置
- ・測定室の十分なエリアを確保
- ・3次元CADを用いて、組立時の間隙等の確認

測定室のデザインに関しては、今後ユーザーのニーズが拡大することによって、多様な物品の測定が使用環境として考えられる。したがって、単にセンターに検知部を配置するのではなく、オフセットした状態で、測定室スペース内の融通性を確保した。これも、筐体内部に格納される要素部品の配置と相互に影響する部分なので、表面のレイアウトと裏面のレイアウトの対称をとりながら、位置決めをおこなった。



【1-1-3】板金製作

- ・勘合、組立易さ等の確認

上記は試作段階であるため、正確な測定値の検出に注力するところで期間終了となった。しかし、現段階においては、要素部品の系統については、分光部ベースユニットを中核として、取り付けをおこなう構造としているため、各種回路基板、X線管球、SDD 検知器等をベースユニットに組み込んでしまえば、筐体との接合については、容易な組立が可能となっている。さらに、今後の課題としては、配線面での組立不良が起きない配慮が特に重要であることが課題としてあげられ、組立易さの面から、さらに検討を重ねる必要がある。

【1-2】全体のシステムを統合する制御回路の開発

【1-2-1】仕様調査

【1-2-2】電子回路設計

- ・必要な性能・機能を達成する為の回路全体を構想する。
- ・回路素子選定をする。

設計段階での要素部品構成をおこなうにあたって今回は、電源部およびトランス部分を外部化することで、ノイズの大幅な解消と同時に、低コスト・軽量化・コンパクト化を狙った。

【1-2-3】基板レイアウト設計

- ・高さ制限・外部入出力コネクタがある為、パターンの引き回しと全体の部品配置を構想する。
- ・小型化且つ制御部への影響が少ない部品配置を設計する。
- ・3次元CADを用いて、高さ制限等の確認をする。

基板レイアウトについては、要求仕様に基づく回路図をユニット毎に制作し、低ノイズかつコンパクトなレイアウトを実現した。

狭い筐体内部のスペースに配置するため、相互の配線接続や他の要素部品との干渉について検討を重ねた。組み立て易さを担保するために、位置決めをおこなった上で、ベース板（写真左のアルミ板）に基板類を配置、ビス止めして固定した状態で筐体内部に組込む方式とした。これにより、組み立ての際に誤配置をなくすほか、配線相互の混線、またノイズの低減をねらった。



<本体と比較した基板類の大きさ比較>

今回の開発では他社メーカーの既成製品に対して、1/2のダウンサイズ化を試み、実現した。

制作した基板類

<インターフェイス・ユニット>

<パネルユニット>

<電源ユニット>

<検出器コントローラー>

【1-2-4】信号制御ソフト設計

- ・PCソフトとのインターフェイス仕様・動作仕様検討
- ・動作仕様に基づいてのソフト設計
- ・デバッグ

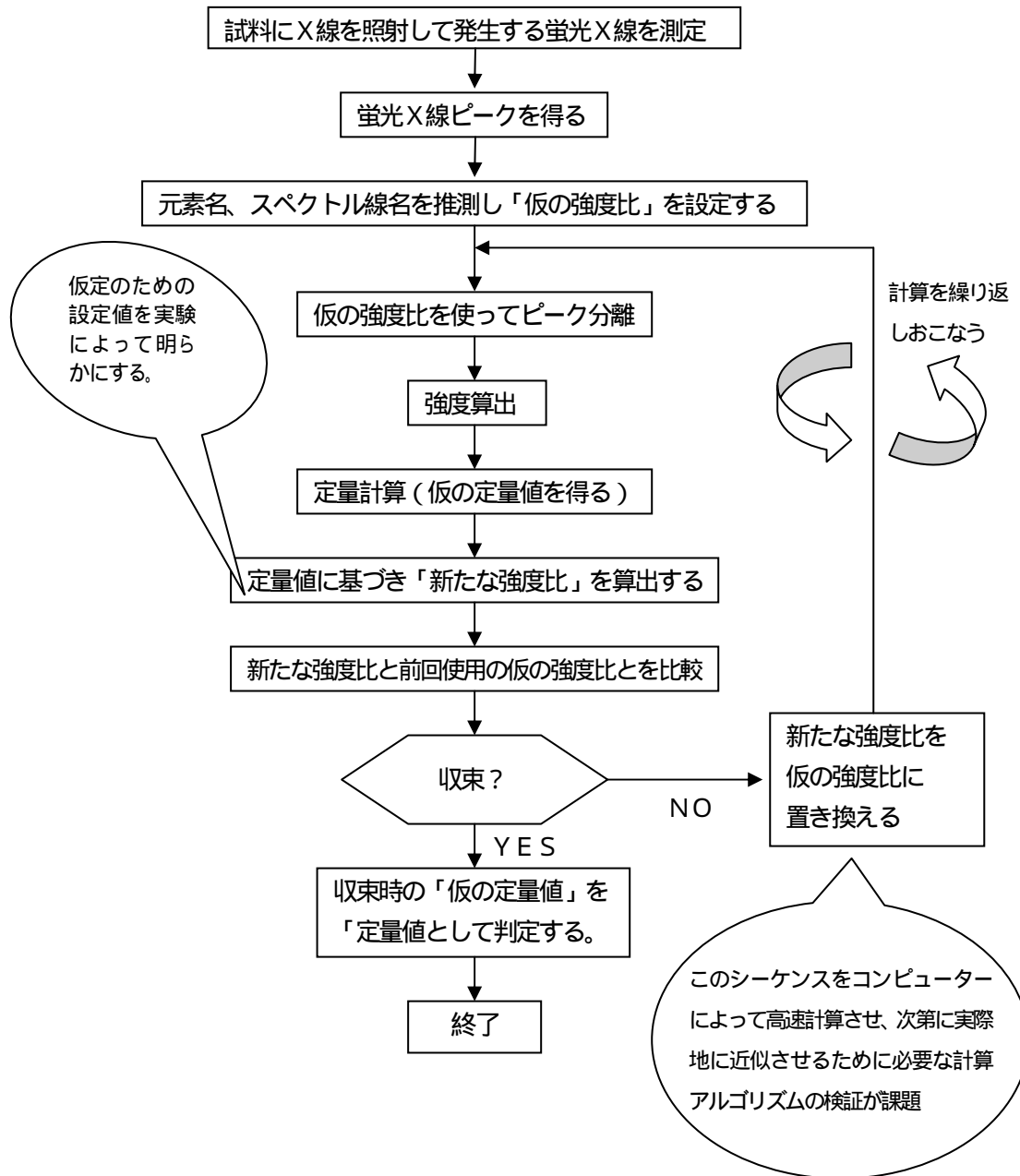
信号処理ソフトに関しては、制御のシーケンスは完成したが、現段階では、精度の高いスライドの位置決めを実現するための調整およびデバッグを実施中である。(2011年12月末に完了見通し) スライドの位置決め精度は、スライドの穴 6mm ピッチ 4mm と細かい制御が必要となる。

したがって、モーター駆動系に直結したスライドシャフト上にセンサーを配置し、精度の高い位置情報を獲得するコンセプトとした。

ソフトを組み込んだ後のテストにおいては、ほぼ期待値に近い動きとなったが、まだ一増の精度向上が期待できる。

【2】分析装置に搭載されるソフトウェアの開発

市場で必要とされる分析性能、機能を満足させるためにはどのような仕様がよいかを検討する。必要によりシミュレーション、計算、実測定データなどを使用。以下のシーケンスが特許出願中の計算コンセプトである。



【2-1-1】測定動作の簡略化

- ・測定材料ごとに必要な測定条件の自動判別・測定プログラムの検討及び検証
- ・ユーザーの特殊測定への測定動作対応の検討
- ・日常の装置管理の簡略化、キャリブレーションの簡略化の模索。

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で測定される、検査対象の測定試料は、様々な組成のものがある。蛍光 X 線分析装置では組成(元素の組合せや含有量の違い)によって測定条件や解析条件を変化させる必要がある。

例えば、プラスチックに適した測定条件を用いて、銅合金や鉄合金を測定した場合には主成分の蛍光 X 線のスペクトルが多量に検出され、検出器の性能を落としてしまう結果となる。そのため、フィルタ条件や X 線管球への印加条件を調節する必要がある。主成分のそれぞれのピークの出るエネルギー領域によって、最適な測定条件を自動的に選択する手法を検討した。

また、測定元素によっては解析条件を変更する必要があるものもある。特に、重なり補正や散乱線による補正など必要になる場合がある。そのような場合、事前のセッティングをしておくだけで、測定条件の変更に連動して解析条件も変更されるように構成を行った。

日常の装置管理のための作業の簡略化について、日常の立ち上げ時には決められたサンプルを測定し、装置が正常であるかを確認したり、装置のキャリブレーションをしたりする作業が必要になる。

ただ、そのために通常の測定手順とは異なる作業を行うことは非常に煩雑であり、従来の装置において作業をせずに使用されトラブルに発展することも発生している。そのことを改善する為に、立ち上げ時から自動的に必要な作業ごとにそれぞれの GUI を進むことでより、簡単に装置の運用ができるように設計を行った。

【2-1-2】測定データ管理プログラム

- ・ 帳票出力機能の検討(2 回測定に対する帳票対応など)
- ・ データベース管理機能の作成。

測定結果に対して、検査業務をに加えて、データの管理に対してのプログラムを作成することによって、分析後の管理についてもトータルでサポートできるように管理プログラムを検討した。

測定結果に対して、結果の標準的な報告書をワンクリックで作成するように検討を行った。その際にユーザーサイドでのカスタマイズの項目が管理できるようにした。

また測定結果をデータベースで管理し、結果を表の形で出力することを可能にすることで、ユーザー側が簡単に多量のデータを表やグラフに加工できるように検討を行った。

【2-1-3】ユーザーの解析補助プログラム

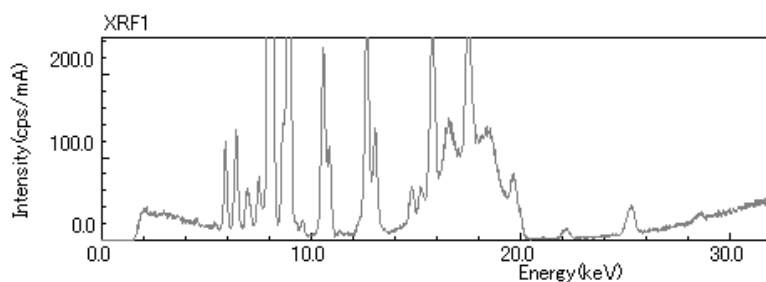
- ・ ピーク分離処理と定量計算を組み合わせた自動定性機能の検討
- ・ 手動定性補助機能の検討。

測定したスペクトルに対して、スペクトルを解析することは一般的なユーザーの方にとっては難しいことになる。ただ、検査時に検査に通らないような製品、例えば RoHS で出荷が止まるような場合が発生した場合は、定量した結果の値だけではなく、スペクトルを同時に要求されるようなことがある。そのような場合において、ユーザーがスペクトル解析を行うための、補助プログラムを作成した。ピーク分離を行い、一定以上の含有の可能性のある元素について、ユーザーの解析したい元素においてプロファイルの解析結果を表示できるように設計を行った。

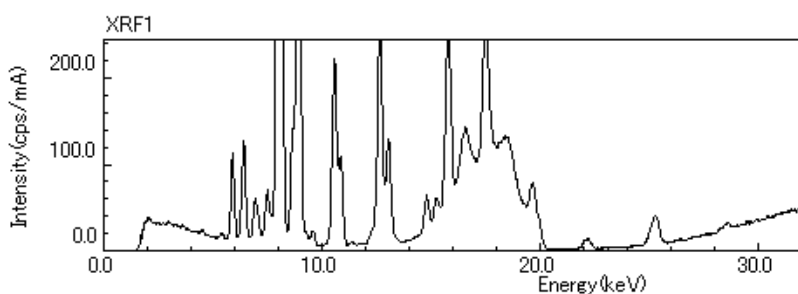
【2-2-1】波形処理ソフトの設計

- ・スムージング及びバックグラウンド処理の検討をする。
- ・処理関数(FFT, 加重平均, Sonneveld Visser 法)の検討及びシミュレーション。
- ・ピーク分離処理(強度算出を含む)の構想及び設計をする。

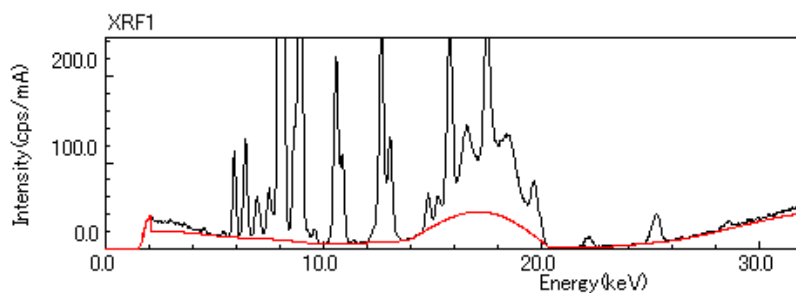
X線のスペクトルを検出したとき、装置光学系の問題及び検出器の性能が原因で定量に支障をきたすため、得られた波形に対してスムージングやバックグラウンドの処理と通称される、計算上の処理を行う必要性が生じる。今回の要素部品、光学系に合わせたスムージングやバックグラウンド処理の関数をFFT,加重平均など種類の検討を行い、最も適していると思われるものを選択した。



生データ：測定直後のデータ



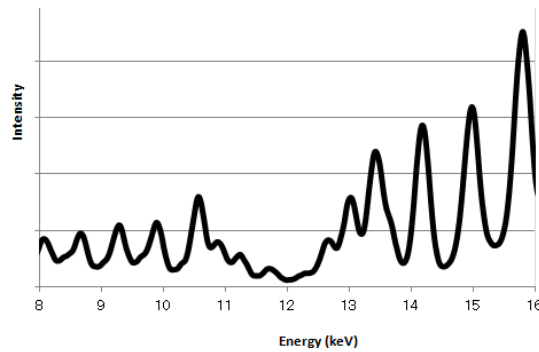
スムージング：ノイズを除去してきれいなラインにする



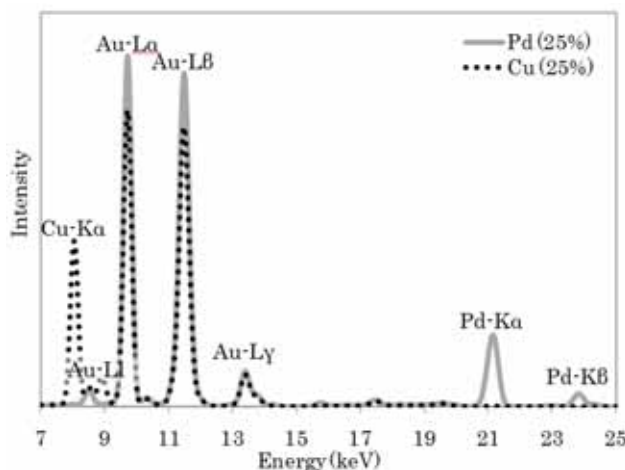
バックグラウンドの計算：ピーク以外のベースラインを計算する

また、エネルギー分散型の蛍光 X 線分析装置では、要素部品である検出器が電氣的に X 線のエネルギーを分解する。このため、分光結晶を利用して波長を分解する波長分散型の蛍光 X 線分析装置と比較してピークの分解能が劣る。したがって、近接するピーク同士が重なりあい合成ピークとなり、定量計算の妨げとなる。そのため、重なりあったピーク相互を分離し、元素ごとに得られたピーク強度を再度算出することが必要になる。

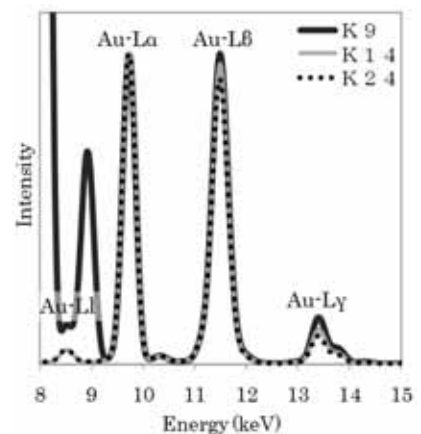
蛍光 X 線ピーク重なり例



今回のプロジェクトでは、正確な定量値を求めるために、FP法で通常用いられている「固定式ピーク分離法」を用いない決心をおこなった。なぜならば、固定式ピーク分離法では、真鍮や白金やプラチナなどの合金において、十分に対応できないことが一般的に知られている。これはサンプルから発生したスペクトルが、マトリクスによって吸収される自己吸収の影響や、サンプルから発生したスペクトルによって励起される2次励起の現象が発生する為である。このマトリクス効果によって、同じ元素であってもサンプルによって元素内でのピーク比が異なることが分かっている。通常この限界に対応するには、様々な試料を予め想定し、元素内ピーク比の値を事前にデータベース化しておく必要があるため、すべての試料に対応できる汎用性には、自ずと限界がある。

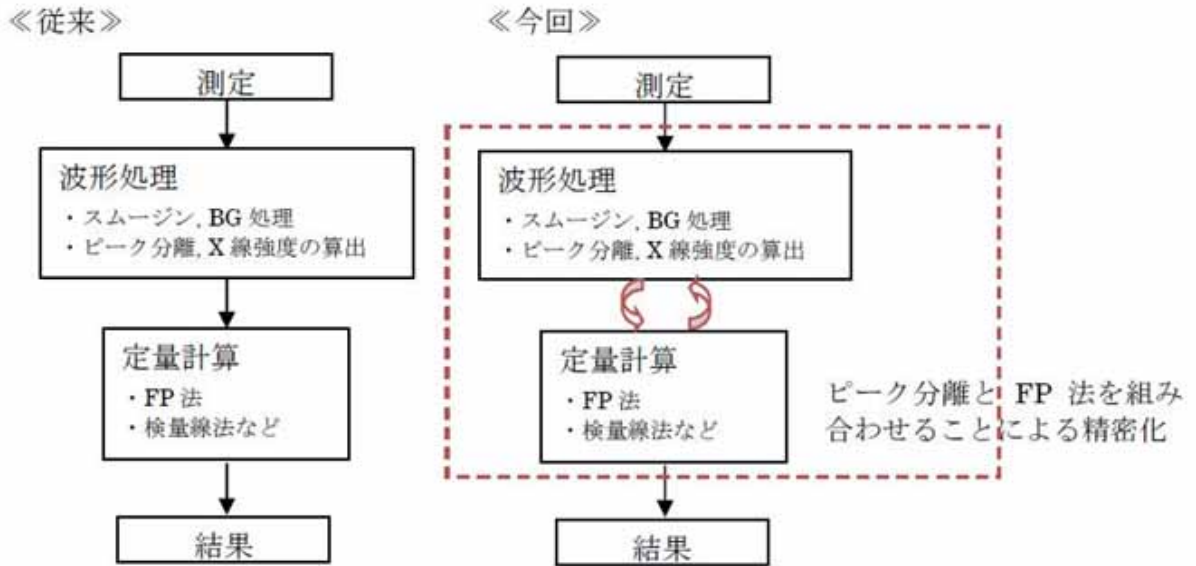


合金の割金による発生スペクトルの違い (Au-L 線)



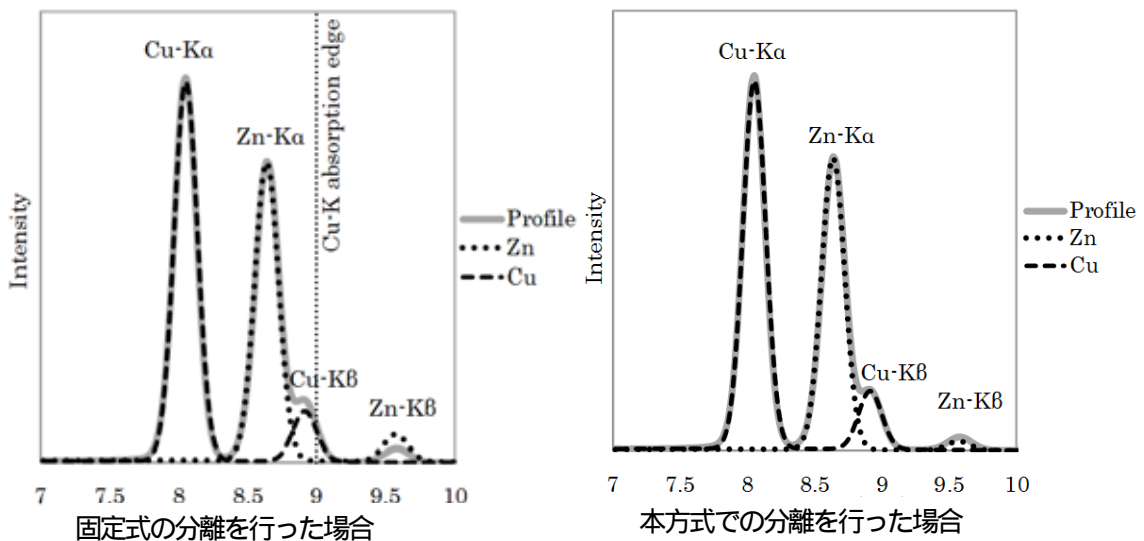
【参考】Au 元素内ピーク比 比較

よって固定式のピーク分離を行うと、サンプルのマトリックス効果により、元素内ピーク比が変動し、分離が不正確になる問題が発生することがあった。これに対し、本開発においてはピーク分離とFP法とを組み合わせ回帰計算を行うことにより、元素内ピーク比をサンプル毎に精密化してこの問題を改善した。



参考 測定～結果算出までのフロー概略(一部省略)

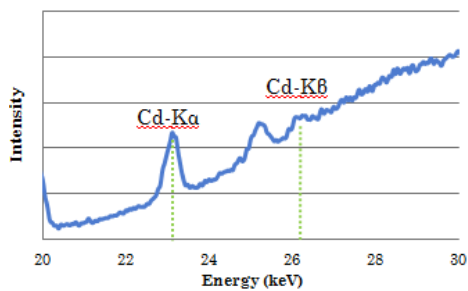
下記に示すのは、真鍮におけるピーク分離の改善例である。真鍮(銅-亜鉛合金)において含有元素であるCu,Znのピークは非常に近接したところに発生しピークの重なりが生じる。そのため、ピーク分離が必要になるが、CuのK吸収端がZn-KとZn-Kの間にあるために元素内ピーク比に影響を与え、Znの元素内ピーク比が変化し固定式の分離においては分離の際に誤差が生じていた。本方式を用い、元素内ピーク比を精密化することによりこれらの問題が解決し、より正確なX線強度が得られるようになった。



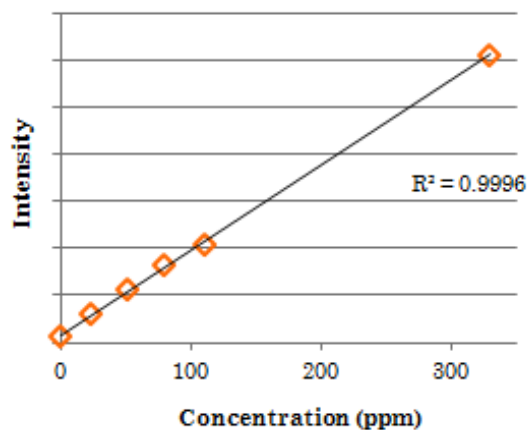
【2-2-2】 検量線法による定量プログラムの設計

- ・測定対象試料から、検量線法による定量に必要な機能を構想する。
- ・単純検量線法のプログラム設計
- ・補正項目：散乱線による補正，内標準法・ピーク比を用いた重なり補正の構想及び設計をする。

蛍光 X 線分析において、微量の定量に最も精度がよいとされる定量方法が検量線法である。この検量線法の定量プログラムの設計を行った。一般的に定量する元素ごとの含有量と X 線強度との相関を予め求めておき、未知試料の X 線強度とその相関を比較して定量計算を行う方法である。いわば標準サンプルと未知試料との X 線強度を比較して定量を行う。



(例)プラスチック中の微量 Cd ピークプロファイ



(例)プラスチック中の Cd 検量線

この標準サンプルとの比較の際に、非破壊で測定する X 線特有の問題が発生する。本来、測定物はバルク試料(均一かつ厚みが十分に保障されたもの)である必要がある。例えばブロック状のもので標準の X 線強度を測定し、ペレット状のもので比較を行った場合、ペレットの量、充填率により、同じ X 線を照射してもサンプルに当たる X 線の範囲や量は変化し、同様の X 線強度が得られなくなる。このような場合は、サンプルを前処理することで、改善される。

しかし、蛍光 X 線のよく利用される分野においては、サンプルを破壊したくないためにサンプルの前処理をできるだけ行いたくないという要望が強くある。これらの要望を少しでも改善するために、内容準法や、散乱線による補正のプログラムを検討し及び設計を行った。

【2-2-3】ファンダメンタルパラメータ法(FP法)による定量プログラムの設計

- ・測定対象資料から、FP法による定量に必要な機能を構想する。
- ・基本物理乗数テーブルを選定する。
- ・一次(照射)X線の関数近似と検討する。
- ・一次励起・二次励起のプログラムを作成する。
- ・測定対象外元素(バランス成分)へのマトリックス効果への対応検討をする。
- ・検量線法との組み合わせと補正の検討をする。

今回のプロジェクトでは、定量方法の中で、FP法による定量プログラムの設計を行った。一般的に微量の定量分析においては検量線法を用いることが正確であるといわれる。しかし、蛍光X線分析では%オーダーなどの多量の分析を行う際には検量線がマトリックス効果によって曲がってしまい、うまく定量できないという問題が発生する。そのため、多量の分析においては物理計算を利用したFP法を用いられることが多くある。FP法においては、サンプル内の情報を入れることによって、マトリックスによるX線の吸収、二次励起と言った現象も考慮した計算を行うことができる。そのため、より広範囲のサンプルに対しての定量が可能になると考えられる。

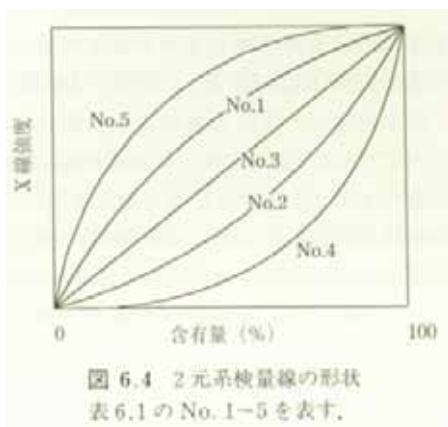


表 6.1 2元系検量線の形状

No.	定量元素と基元素の関係 (原子番号が小さい)	検量線の形状	例
1	定量元素が基元素より軽い (原子番号が小さい)	基元素の吸収により 凸の曲線になる	定量元素: Cr 基元素: Fe
2	定量元素が基元素より重い (原子番号が大きい)	基元素の吸収により 凹の曲線になる	定量元素: Ni 基元素: Fe
3	定量元素と基元素が隣り合せ (原子番号が1番違い)	吸収効率が少なく ほぼ直線になる	定量元素: Co 基元素: Fe
4	定量元素が基元素よりはるかに軽い (原子番号がはるかに小さい)	基元素の吸収が大きいため 大きな凹の曲線になる	定量元素: C 基元素: Fe
5	定量元素が基元素よりはるかに重い (原子番号がはるかに大きい)	基元素の吸収が小さいため 大きな凸の曲線になる	定量元素: Pb 基元素: Si

【参考】2元系検量線における検量線の曲がりについて

出展：蛍光X線分析の実際，中井泉編，朝倉(2005) pp.81 .

基本的な物理定数について、一般に公開されたものが、いくつかの種類がインターネットや図書館等に存在している。しかし、公開されている物理乗数表にはそれぞれに差異がある。また、蛍光X線そのもののデータではなかったり、元素によっては定数表の中に、記載がなかったりすることもある。そのため、公開されているものの中でもそのまま用いると、定量計算が不可能で結果の得られない元素が発生したり、大きな誤差が発生することがあった。このため、公開されているデータについて、資料ごとの差異の比較、近似式を用いての確からしさの検証作業、記載のない元素のデータ補完作業など、実際の計算式を構築した上での判断作業が発生した。

誤差分をどう扱うかについて、まず公開された情報の背景にある研究特性を推定し、数値の精度を判断の上、テーブルの作成をおこなった。これは、検査された測定値の検証に使われるばかりでなく、計測そのものの精度にもかかわる。

いずれにしても、オリジナル計算プログラム中で、公開された定数を手掛かりに、新たに設置した定数を用いる場合と、計算によってそれを導き出すかの判断をおこない、計算式に組み込んだ。

今回の、開発においては定量計算をより正確にするためにFP法の定量プログラムを、ピーク分離のプログラムと連動させることを行った。そのため、通常ではFP法で行う異なる元素ごとの理論強度の計算を行うが、本開発では元素内のピーク比の計算も同時に行うようにし、その結果を波関処理のプログラムへ反映させ回帰計算をさせることを行った。これにより、FP法を利用してピーク分離における誤差が軽減され、より正確な定量を可能とした。

【2-2-4】評価

- ・波関処理関数の変化と実データとの相関の検証。
- ・実機測定データの処理及び認証値と定量値の比較。
- ・マトリックス効果の検討及び改善手法の模索。
- ・装置定数と理論強度シミュレーションとの相関と実データの比較による検証。
- ・異形サンプルへの適用を検証、改善手法の模索。

蛍光 X 線分析では必ず X 線の統計変動の影響があり、測定値がばらつく。金属測定の場合は特に影響が大きい。短時間の測定によって、正確な結果を得るために、測定対象外元素の干渉をいかに排除するかが大きな課題となる。サムピーク・エスケープピーク・システムピーク・隣接元素などが測定の妨害になる。そのため、X 線管への印加条件を変化させたり、フィルタ条件を変えるなど、検知の最適化を試みた。

第3章 全体総括

<事業展開に向けた今後の取り組み課題>

当社が目指した技術的性能により、今後発生するマーケットニーズに対応可能な製品を世に送ることができたが、実際の顧客の求める使用環境毎のニーズに対応するためには、さらに以下のような取り組み課題が想定される。

1. グローバル化に伴い使用環境が、日本のような温暖かつクリーンばかりとはいえ、熱帯や零下など、温湿度条件が多様なものとなることが予想される。そうなった場合の検査データの信頼性をいかに確保するかが大きな課題となってくる。正確な測定のためには、熱ノイズに対する対策が不可欠で、現状では、5°～30°の環境下においてスペック保証としている。検討の方向としては、冷却装置など外部装置の付加による対応策のほか、ソフト的な対策の検討も視野に入れる。
2. ユーザー側の使用ニーズでは、例えば宝飾品等の場合、金の純度等の商品そのものを鑑定する際に用いられる。金属原料においても、合金の生成比率の鑑定等、有害物質だけのニーズに留まらない。このような要求に応えられる為のカスタマイズの体制や、製品としての拡張性を図る必要がある。
3. 測定器である為、定期的なメンテナンスや校正など、販売後に提供されるべきサービスについて、組織的な対応が求められることは必至で、これに対して小規模事業者である当社が、どのような体制で望むべきか、アウトソーサーの活用も含めて十分な体制をつくる必要がある。
4. 生産体制の確立については現在月産2～3台で、ソフトのカスタマイズ等のサービスは、開発担当者のみ対応可能という状況のため、拡販においては、ソフト開発者の育成や、生産ラインの増設等、生産技術面でのエンジニアリングが急務となっている。配線が複数あり、狭い筐体内に、ユニットを組み込んでいくことが必要なので、配線のしやすさや組立やすさ(ネジの形やピッチの統一など)の追求は今後の製品品質を安定させる上で、追求していかなければならない。
5. 炭素など有機物の測定が現段階では不可能であるため、金属以外のプラスチック等を検知できる為の計算ソフトの開発も、ユーザーの使用ニーズを展望すると近い将来に必要とされる。
6. ノート型パソコンによって信号を検知ユニットから送られた信号を計算し、物質の特定をおこなうが、現段階では、スタンドアロン型のパソコンに対応できるとこまでが性能保証の限度である。しかし、導入後ユーザー側から予想されるニーズとして、イントラネット等のLAN環境にあるパソコンに信号を送り込んで処理をおこなうという、リモート式の検査作業を実施することが大いに予想される。その場合、OSソフトの競合によりバグが発生し、正確な測定を保証できなくなるおそれがある。この問題に対応するための、技術開発やマネジメント体制を確立する必要がある。
7. 主要部品の精度向上の為、現在は既製品の組み合わせによって賄われているX線管球等の検知ユニット部分において、ハード面からの性能向上を目指し、供給メーカー側との間で、カスタマイズの余地がないか検討をおこなう必要がある。これは、現在採用されている部品が安定供給されることを保証することとも関係があり、メーカー側の事情でディスコン(製造中止)になった場合には、大幅な設計変更を余義なくされ、性能保証が難しくなるリスクを負う。また、当社だけのために機種を維持することになれば大幅なコストアップとなり採算が合わなくなる。原価管理上の問題をからめて、調達環境を整えていかなければならない。