

## 波長分散型蛍光 X線分析装置

キーワード：蛍光 X線分析、波長分散型、元素分析、スクリーニング

### はじめに

近年、製品の輸入に伴う材料の成分やリサイクルを目的とした安全性の確認など、製造者に対して、取り扱っている部材の規格や安全性に関する調査を求められる事例が増えています。当研究所では、これらのニーズに対応するために平成 21 年度に波長分散型蛍光 X線分析装置を更新しました。

### 装置の概要

蛍光 X線分析装置は、試料の前処理なしに、迅速かつ高感度で軽元素から重元素までの元素の測定が行える装置で、材料成分の簡易分析（スクリーニング）や微量有害元素の定性分析などに幅広く活用できます。X線管で発生した励起 X線を分析試料に照射し、試料から発生する蛍光 X線の波長（エネルギー）と強度を調べることにより、Be（ベリリウム）から U（ウラン）までの元素分析が行えます。波長分散型（WDX）検出器は、エネルギー分散型（EDX）に比べると、波長分解能に優れており、材料の微量元素の検出に適し、また、軽元素の検出にも優れています。

図 1 に装置概観写真を、表 1 に装置の主な仕様を示します。主な元素の定性分析は、通

常、20 分間程度の測定時間が必要です。なお、分析では、試料は基本的に非破壊ですが、真空中で測定し、80℃程度の熱をうけるため、脱ガスや熱分解しやすい試料は測定することはできません。

表 1 装置の主な仕様

型番	ZSX PrimusII (株式会社リガク製)
分析対象元素	${}_{4}\text{Be} \sim {}_{92}\text{U}$
X線管	Rh、4 kW
試料ホルダ	上面照射タイプ
試料サイズ	最大 $\Phi 50\text{mm} \times$ 厚さ 30mm
分析径	30、20、10、1、0.5 (mm $\phi$ )

### 分析適用例 1 装飾品の表面処理

表面処理（めっき）された装飾品の測定スペクトルを図 2 に示します。横軸（ $2\theta$ ）の位置から存在する元素の同定がなされ、縦軸の X線強度から存在量を求めます。図 2 のスペクトルからは、素材に由来する Cu（銅）、Zn（亜鉛）、Sn（錫）、Pb（鉛）以外に Ni（ニッケル）、Au（金）などのピークが認められました。これらの元素は装飾品の表面のめっきに由来するものです。なお、スペクトルには Rh（ロジウム）のピークが検出されていますが、これは分析するための Rh-X線管に由来するものです。

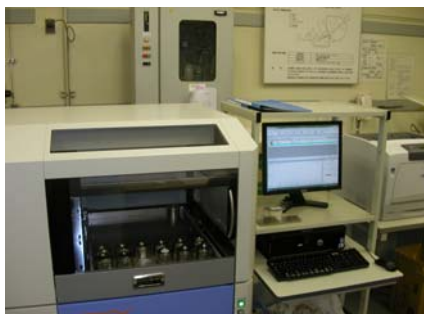


図 1 装置概観写真

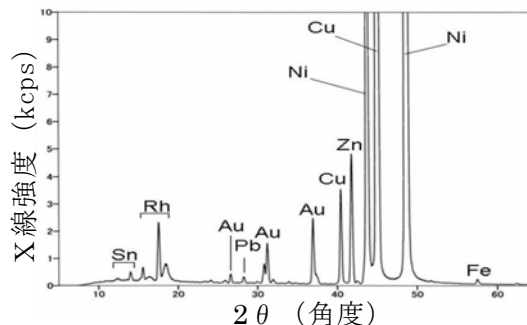


図 2 装飾品の測定例

### 分析適用例 2 はんだ中の Cd (カドミウム)

蛍光 X 線分析は、RoHS 指令 (EU による電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令) で禁止されている特定有害物質の有無を調べる簡易分析 (スクリーニング) にもよく使われています。

例えば、RoHS 指令で求められている Cd の規制値は 100ppm です。規制値以下の微量の Cd を含んだ試料に対しては、一次フィルターを使用し、測定の積算時間を増やすなど条件を選ぶことにより、高感度の検出が可能となります。

図 3(a) は、Cd 300ppm を含有する Sn-Pb 系はんだの通常の測定条件での測定結果です。この場合、Cd-K $\alpha$  線のスペクトルは、X 線管に由来する Rh-K $\beta$ 1 線に近接しているため、そのままではピークの有無も判定が困難です。

このようなケースでは、X 線管からの Rh の散乱線を除去する Zr (ジルコニウム) の一次フィルターを活用します。図 3(b) は、一次フィルターを使用して測定した結果です。フィルターを活用することにより、Rh の散乱線が除去され Cd-K $\alpha$  線が明確になり、より高感度の分析に対応できます。なお、この例では、近傍の Ag (銀) のピークもより明確に検出することができました。

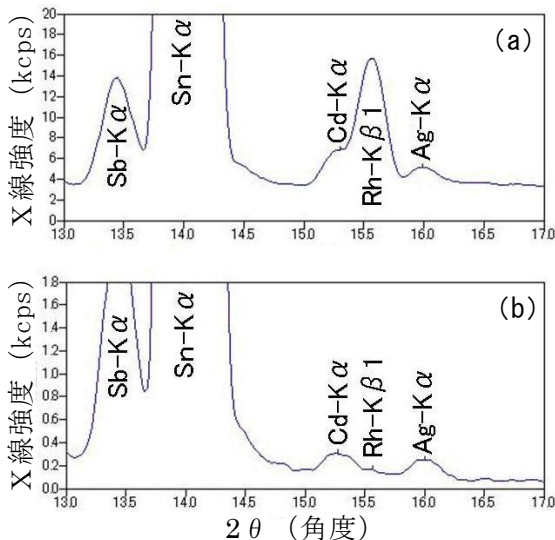


図 3 はんだ中の Cd の検出

- (a) 一次フィルターなしでの測定
- (b) 一次フィルター使用時の測定

### 分析適用例 3 CCDカメラによる分析位置の観察

本装置は、CCD カメラ専用の試料ホルダを使用することで、試料の分析位置を確認しながら、最小で 0.5mm 径の微小部分分析を行う機能もあります。

図 4 に、プリント基板の端子の測定部位の CCD 観察像を示します。観察像で指定した 2 点の位置を分析したところ、付着物がある測定位置 1 では Sn、Pb、Cu、Zn が、フラットな測定位置 2 では Cu、Zn のみが検出されました。このことより、Cu、Zn からなる黄銅の端子の微小部上に Sn、Pb を成分とするはんだが付着していることが確認できました。

CCD カメラによる表面観察と微小部分分析の機能を組み合わせることで、試料上の変色部分や付着した異物などの比較的小さな領域の測定にも対応できます。

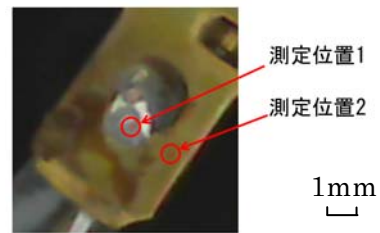


図 4 端子の測定部位の CCD 観察像

### おわりに

本装置は、原理的には非破壊であり、軽元素検出にも対応し、高感度で短時間での元素分析を行うことができ、材料分析、異物や腐食部の分析、特定有害元素の含有確認などに適用できます。

また、依頼試験として、蛍光 X 線分析 (波長分散) 全定性および元素指定 (定性) の項目で、お受けしています。

皆様のご利用をお待ちしています。