

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置

キーワード：蛍光 X 線分析、エネルギー分散型、多元素同時分析、非破壊分析

はじめに

蛍光 X 線分析は、試料に X 線を照射したときに放射される蛍光 X 線を調べることで、試料に含まれる元素の情報（元素の種類や量）を得る手段です。基本的には非破壊分析であり、前処理も不要で、迅速に測定結果を得られることから、各種製品、材料の簡易元素分析や、微量有害元素のスクリーニングなどに利用されています。蛍光 X 線分析装置は、波長分散型¹⁾と、エネルギー分散型に分類されますが、ここでは、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の原理や特徴について紹介します。

測定原理

図 1 に示すように、ある試料に含まれる元素の原子が、外部から X 線を照射されエネルギーを受けることで、原子の内殻（図 1 では K 殻）軌道上にある電子がはじき飛ばされ、軌道上に電子の空所（空孔）ができます。このとき、原子が不安定な状態になり、この不安定さを解消するために、よりエネルギー準位の高い外殻（図 1 では L 殻）にある電子がこの空孔に飛び込んできます。その結果、飛び込んできた電子が持っている余分なエネルギー（L 殻と K 殻のエネルギー差）が、蛍光 X 線と呼ばれる X 線として原子の外に放射されます。この蛍光 X 線（特性 X 線）は、原子の種類により固有のエネルギーで放射されるため、その情報から元素分析を行うことができます。すなわち、エネルギー位置（単位；keV）から元素の種類についての情報を、強度（単位；cps（count per second）、1 秒あた

りに検出される光子の数）から元素の量についての情報を得ることができます。

当研究所が有しているエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（株式会社津製作所製 EDX-800HS、図 2）は、X 線管から発生させた X 線を試料に照射し、試料から放出される蛍光 X 線を半導体検出器（エネルギー分散型検出器）で検出するものです。本装置では Na（ナトリウム）から U（ウラン）までの元素を同時に分析することができます。なお、大気中で X 線を試料に照射すると、放射される蛍光 X 線が大気成分に吸収されるため、特に、蛍光 X 線強度が比較的小さい軽元素（Na から Sc（スカンジウム））の高感度分析時には、減圧下（30Pa 以下）で照射を行います。また、水分を多く含む試料（活性炭、皮革、植物など）の場合、減圧しにくくなりますので、場合によっては測定前に十分乾燥させる必要があります。

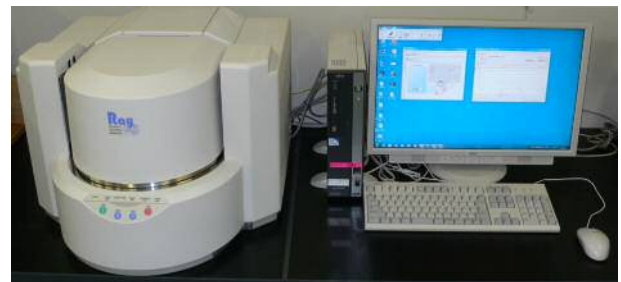


図 2 装置の外観写真

実際の測定例

繊維製品の測定例として、白色綿布について軽元素（Na から Sc）の測定を減圧下で行いました。試料への X 線の照射から、蛍光 X 線スペクトルを得るまでの測定時間は、通常、1 測定あたり 5～20 分です。得られた蛍光 X 線スペクトルについて、マニュアル操作による元素の同定処理を行い、試料中の元素を確定させます。

図 3 に同定処理を終えた軽元素の蛍光 X 線スペクトルを示します。横軸は、蛍光 X 線のエネルギー

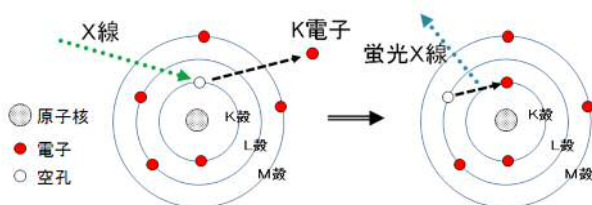


図 1 蛍光 X 線の発生原理の概念図

一位置を表します。また縦軸は、蛍光 X 線の強度で、そのエネルギー位置の蛍光 X 線がどれだけ検出されたかを示します。図 3 から、白色綿布には、P (リン)、S (硫黄)、K (カリウム)、Ca (カルシウム) が含まれていることがわかります。なお、スペクトルには Rh (ロジウム) のピークが見られますが、これは X 線管に使用している Rh に由来するものです。また、軽元素の中で、Cl (塩素) の $K\alpha$ 線のエネルギーは、約 2.6keV であり、Rh の $L\alpha$ 線のピークと重なってしまうため、Rh の $L\alpha$ 線のピークをカットできる Al (アルミニウム) の 1 次フィルターを用いて、別途、測定を行いました。その結果、得られた蛍光 X 線スペクトルを図 4 に示します。図 3 で見られた Rh (ロジウム) のピークが無くなり、Cl のピークを確認することができました。このような 1 次フィルターには、他に、Rh の $L\beta_1$ 線のピークをカットできる Zr (ジルコニウム) フィルターがあり、RoHS 指令 (電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する EU 指令) で指定されている Cd (カドミウム) の測定に利用されています。

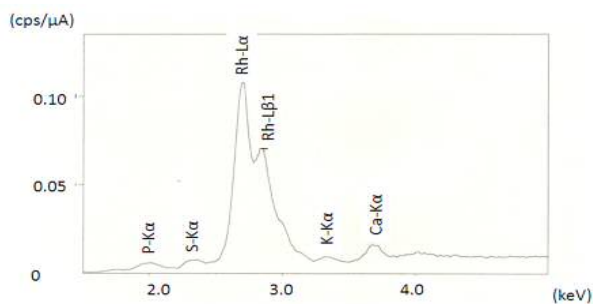


図 3 蛍光 X 線スペクトル (Na-Sc 測定)

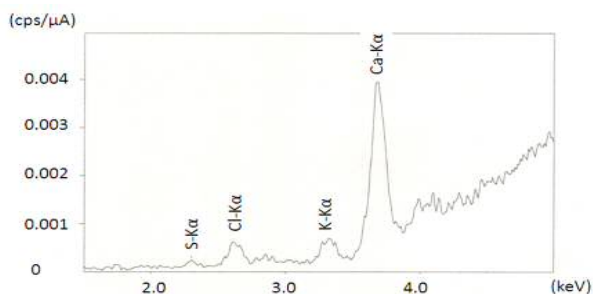


図 4 蛍光 X 線スペクトル (Cl 測定)

一般的なエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の場合、金属などでは数 $10\mu\text{m}$ の深さまで、樹脂やプラスチックなどでは数 mm 程度まで X 線が侵入するとされています。したがって、測定して得られた情報が、試料のどの程度の深さまでを分析したかについては、試料の素材により異なります。また、確認された元素が単体であるか、もしくは、化合物であるかどうかの区別や、同位体の区別、また、酸化数の特定はできません。

まとめ

本装置の特徴は、次の通りです。

[利点]

1. 迅速に、多元素同時分析を行える。
2. 基本的には非破壊分析であり、前処理も不要で、簡便にスクリーニングを行える。
3. 固体試料はもちろんのこと、粉体あるいは液体でも測定可能である。また、試料形状の自由度が大きい (凹凸など)。

[留意すべき点]

1. 測定可能な元素は、Na から U までである。
2. 軽元素の高感度分析には、減圧下で測定を行う必要がある。
3. 元素が単体であるか、もしくは、化合物であるかどうかの区別や、同位体の区別、また、酸化数の特定はできない。
4. 装置が自動的に提示する元素に対して、実際には、分析者による同定処理 (解析) が必要であり、適切な結果を導くには若干の経験が必要である。

当研究所では、依頼試験はもとより、開放機器として皆様にご利用いただける体制をとっておりますので、お気軽にご相談ください。

参考文献

- 1) 大阪府立産業技術総合研究所テクニカルシート No.10005、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (2010)