



ORIST

Technical Sheet

No.17-17

波長分散型蛍光 X 線分析の特徴とその応用

キーワード：波長分散型蛍光 X 線分析、妨害ピーク、コンプトン散乱

はじめに

蛍光 X 線分析は、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)を測定することにより、B から U までの元素を分析する方法です。試料の前処理なしに、また試料を破壊することなく、迅速かつ高感度に測定が行えます^{1,2)}。

蛍光 X 線分析装置は、蛍光 X 線の波長(エネルギー)を分析する手法によって、エネルギー分散型(EDX)と波長分散型(WDX)の2種類に分けられます。EDXが半導体検出器を利用して多元素を同時に測定するのに対して、WDXは分光結晶により、各元素ごとに分光して測定できるため、波長分解能に優れ、微量元素の検出に適しています。

当所に設置されているリガク製波長分散型蛍光 X 線分析装置 Primus II は、上記 WDX の特徴を生かして、未知試料の簡易分析(スクリーニング)、腐食・変色に伴う表面の解析、異物・混入物の由来の推定など多くの依頼試験に利用されています。

蛍光 X 線の測定において、常に問題となるのは測定する元素に重なる妨害ピークの存在です。測定したい X 線ピークと同じ位置に妨害ピークが重なる場合、検出元素を誤って判断することになります。妨害ピークは発生原因によって、サムピーク、エスケープピーク、他の含有元素による妨害、およびコンプトン散乱などに分けられます。サムピークとエスケープピークは、X 線と検出器の相互作用による擬似ピークで、EDX 測定では直接的にピークとして現れます。一方、WDX 測定では特に問題とはなりません。

本稿では、WDX 測定の特徴を利用した妨害ピークの対策およびコンプトン散乱線を利用した主成分の推定についてご紹介いたします。

他の含有元素による妨害ピークの対策

表面処理が施されていない亜鉛合金では、容易に腐食が生じます。また、腐食促進因子として Cl や Na の存在がよく問題になります。しかし、蛍光 X 線での測定にあたり Na Ka のピークは母材に含まれる Zn La および Lβ1 ピークによる妨害を受けます。

そこで、Na および Zn 標準試料を作製し、EDX および WDX を用いて測定し、それぞれから得られる Na と Zn のピークを調べました。

EDX 測定では標準試料としてリガク製のマイクロキャリアろ紙に、Zn 標準液(1mg/mL) 50μL に対して Na 標準液(1mg/mL) を 30μL 滴下し、乾燥したものを用いました。図 1 に EDX 測定した結果を示します。

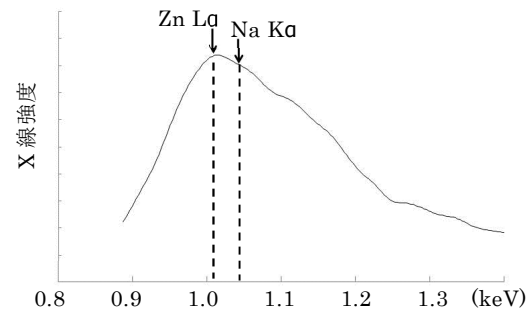


図 1. EDX 測定による Na と Zn のピーク

EDX 測定では、Na Ka は 1.041keV、Zn La は 1.012keV の位置にピークが現れますが、本結果から、両ピークを分離することはできていない事がわかります。

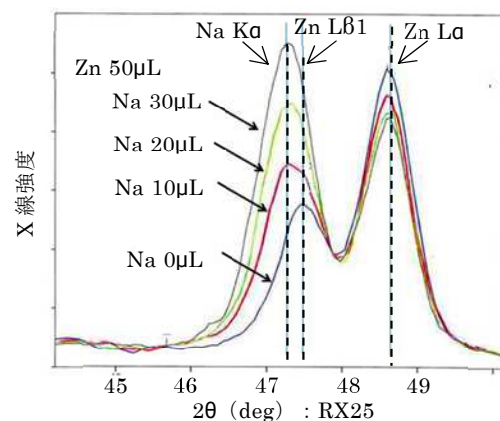


図 2. WDX 測定による Na と Zn のピーク

WDX 測定では標準試料としてマイクロキャリアろ紙に、Zn 標準液(1mg/mL) 50μL に対して Na 標準液(1mg/mL) を段階的に 0μL、10μL、20μL、30μL 滴

下したものをを用い、乾燥後、測定しました。

図2にNaとZnのピークをWDX測定した結果を示します(分光結晶:RX25)。EDX分析の横軸は蛍光X線のエネルギー(keV)を示し、右に行くほどエネルギーは大きくなります。一方、WDX測定の横軸 2θ は分光結晶の角度であり、右に行くほどエネルギーは小さくなるため、EDXとWDXではNa K α とZn L α のピーク位置関係が逆になっています。

EDXでは分離の難しいNa K α のピークとZn L α のピークも、WDX測定でははっきりとピーク分離ができ、定性分析の解析が容易なことがわかります。なお、Na K α のピーク位置には他にもZn L β 1のピークが重なります。そのため、Naが含まれていないZn試料でもZn L β 1のピークは検出されますが、Naの含有量とともに低角度側にシフトするため、Naの有無が判断できます。

WDX測定においてもっとも問題となるのは、試料の主成分元素のピークが測定したい元素ピークに重なることによる妨害です。表1に他元素の妨害の例をいくつか示します。

表1. 他元素の妨害の例(分光結晶:角度)

分析ピーク	妨害ピーク
Mn K α (LiF:62.950°)	Cr K β 1(LiF:62.340°)
As K α (LiF:33.980°)	Pb L α (LiF:33.915°)
S K α (Ge:110.820°)	Mo L α (Ge:111.860°)

Mn K α のピークはかろうじてCr K β 1と分離していますが、微量のMnを測定するのではないかぎり、検出することができます。しかし、As K α はPb L α と重なるため、Pbを多く含む試料の分析ではAs K β 1を測定するなどの工夫が必要です。

S K α はMo L α の妨害を受けますので、Moを多く含有する試料では要注意です。また、X線管がMoターゲットである場合には、励起X線にMo L α が含まれるため、一次フィルターを使用して励起X線のMo L α を低減させる必要があります。

コンプトン散乱を利用した主成分の推定

コンプトン散乱は、X線管から発生する励起X線に付随して現れます。散乱線はもちろん測定の妨害ピークとなりえますが、とくにC、Oに対して感度が高いため、散乱線を分析に応用しようという試みも多くなされています³⁾。

Rhターゲットによる励起X線を試料に照射しますと、X線は弾性散乱(トムソン散乱)されて、Rh K α はLiF分光結晶の17.5°の位置に、また、Rh K β は15.6°に現れます。また、一部のX線は非弾性散乱(コンプトン散乱)され、エネルギーを一部失って、

弾性散乱線よりも少し波長の長い(エネルギーの小さい)位置に現れます。散乱線はRh K α のピークよりブロードであり、その強度は試料の構成元素の原子番号が高いほど弱く、近似的に質量吸収係数に反比例します。

図3に、ステンレス鋼(SUS304)、アルミニウム合金(6063)、ガラス(SiO₂)、黒鉛、ポリプロピレンの各種材料のコンプトン散乱を測定した結果を示します。高分子や黒鉛のようなC、Oなどの元素が主成分の物質においては、コンプトン散乱強度がRhの蛍光X線の強度よりも強くなっています。一方、ステンレス鋼などの金属試料ではコンプトン散乱強度は相対的に弱くなっています。Rhのピークとそのコンプトン散乱を比較することにより、試料の主成分におけるC、Oの推定が可能となります。

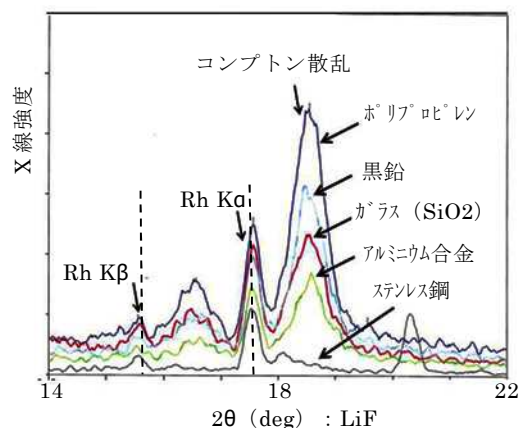


図3. 各種材料のコンプトン散乱強度

おわりに

本装置は、BからUまでの元素の分析が迅速かつ高感度に行えます。また、波長分散型の特徴を利用して、各ピークの波長を分離することにより、詳細な分析が可能となります。

蛍光X線分析の長所は、試料の前処理なしに非破壊で測定できる点です。クレーム品など大きさや量に制限のある試料であっても、測定者の要望に応じた詳細なデータを得ることができます。依頼試験、共同受託研究などで対応いたしますので、お気軽にご相談ください。

参考文献

- 1) 山内尚彦:テクニカルシート No.10005, (2010).
- 2) 河野久征:蛍光X線分析 基礎と応用, (2011), リガク.
- 3) 宇井倬二,片岡正宏,加藤正直,浅田栄一:分析化学,vol. 37 (1988) No. 10.

発行日 2018年1月22日

作成者 金属表面処理研究部 金属分析・表面改質研究室 山内 尚彦

Phone:0725-51-2716