

入門講座

物理分析入門—初めて使う人のために—12

蛍光X線分析法の原理と活用事例

XRF Basic Principles and Examples of Utilization

山田康治郎

Yasujiro Yamada

(株)リガク

X線機器事業部 SBU WDXグループ

戦略ビジネスユニットマネージャー

1 はじめに

蛍光X線分析法は機器分析の一つで、材料中の含有元素の組成を求める分析手法であり、他の機器分析と比較して分析精度が高いため、日常的な品質管理分析に幅広く用いられている。また、工程の故障解析分析や材料や製品の研究・開発に対しても有効な分析手法となっている。

本コラムにおいては、一般的な蛍光X線分析法の特徴を説明し、次に高合金鉄鋼材料の分析例を紹介する。

2 蛍光X線分析法の原理

蛍光X線分析法 (X-ray fluorescence analysis, XRF) は、分析対象試料にX線 (1次X線) を照射して含有元素の原子の内殻電子を励起し、励起された不安定な状態 (内殻上に空孔が生じた状態) から安定状態に戻る時に発生するそれぞれの元素に固有の波長 (エネルギー) を持ったX線 (蛍光X線) を観測することによって、分析対象試料の含有元素を定性又は定量分析するものである (図1)。

蛍光X線分析装置は、一般的に波長分散型 (Wavelength dispersive type) とエネルギー分散型 (Energy dispersive type) とに大別され、それぞれ「WDXRF」(または「WDX」)、「EDXRF」(または「EDX」)と略称される。試料から発生する蛍光X線には複数の含有元素のものが含まれているため、分析のためには適切な方法で分離する必要がある。その手段としてX線の波長に着目するのが波長分散型、エネルギーに着目するのがエネルギー分散型である。一般的に、波長分散型は高精度な分析に用いられ、スクリーニング分析に対してはエネルギー分散型が用いられる。

本稿では、波長分散型装置の説明を以下に述べる。試料から発生した蛍光X線を分光結晶で分光する (図2)。分光素子の面間隔を d とすると、ブラッグ条件より波長 λ のX線は、

$2d\sin\theta = n\lambda$ を満たす角度 2θ の方向に分光される (n : 正の整数)。蛍光X線は元素毎に固有の波長を持つので、分光結晶の面間隔 d が予め分かっているならば、ブラッグ条件式から特定の波長の蛍光X線に対する分光角度 2θ がわかる。よって、分光結晶と検出器とを、図2の様な関係を保ちながら走査 (ス

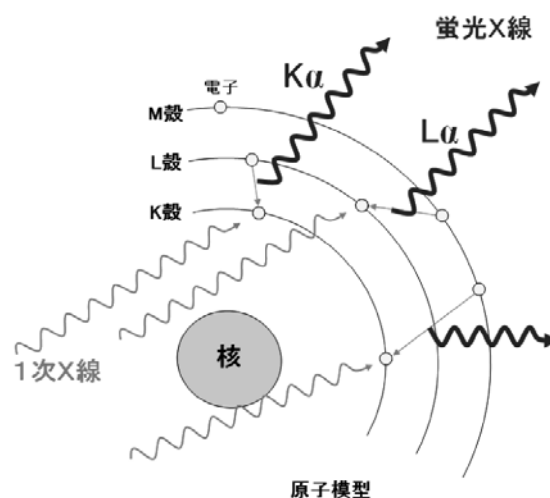


図1 蛍光X線の発生

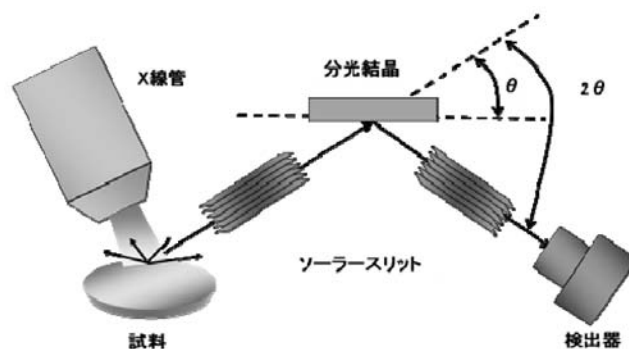


図2 波長分散型蛍光X線分析装置の原理図

キャン) すると、検出器で観測されるX線強度は、試料に含まれている元素に固有の角度 2θ でピークを持つ(図3)ので、その試料にどのような元素が含まれているかを知ることができる(定性分析)。また、分析対象とする元素固有の波長に対応した角度 2θ におけるX線強度を測定することで、その試料にその元素がどの程度含まれているかを知ることができる(定量分析)。

波長分散型装置にはゴニオメータを走査しながら一元素毎測定する走査型と個々に独立した固定分光器を複数個配置し、同時に多元素を分析する多元素同時型がある(図4)。多元素同時型は炉前分析など迅速に分析値が必要な場合に走査型と比較して有利になる。

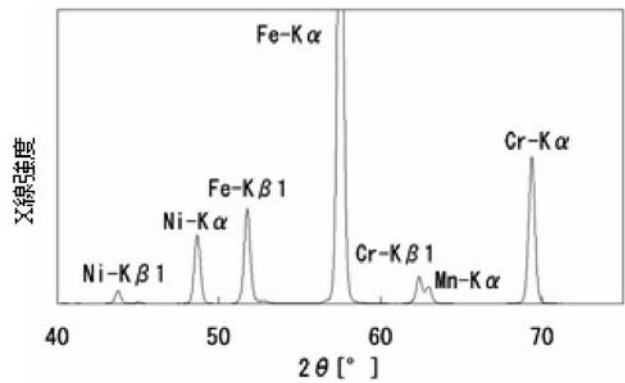


図3 定性チャートの例(分光結晶: LiF (200))

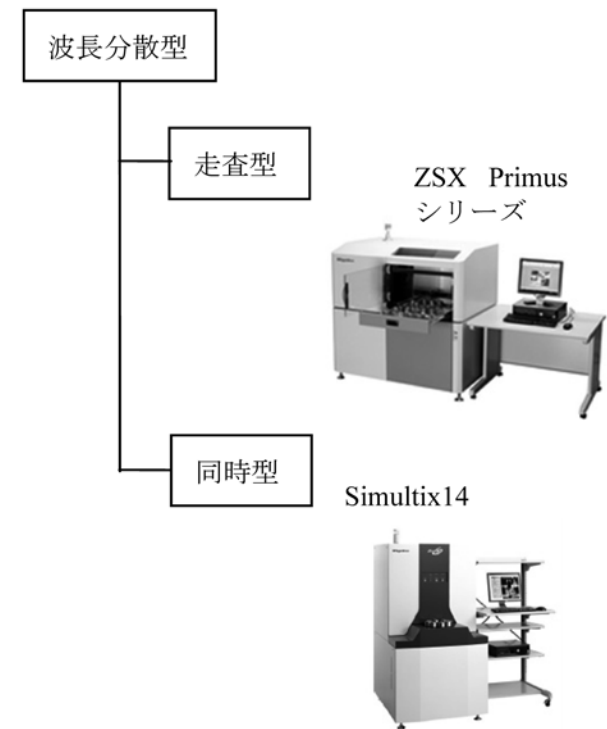


図4 一例として波長分散型装置の種類

3 蛍光X線分析法の応用分野

蛍光X線分析は表1に示すとおり、様々な分野で利用されている。

用途は、工程管理からスクリーニングまで、主成分分析からppmないしそれ以下のオーダーの分析までと幅広い。

また、従来の大型装置に加え、近年では波長分散型でも卓上型の装置や、エネルギー分散型ではハンドヘルド型の装置などもあり、ラボ、サテライトラボ、クリーンルームからフィールドまで幅広く使用されている。

4 鉄鋼業における蛍光X線分析法の関わり

日本の蛍光X線分析法は鉄鋼業の発展と密接に関わり、各工程の元素管理分析に対しては、迅速・高精度である蛍光X線分析装置が多く採用されている。

製鉄工程は、高炉を用いて鉄鉱石から銑鉄を生産する工程であるが、原料として鉄鉱石、焼結鉱、石灰石、コークスが用いられ、一定の品質にて生産性維持するため、元素濃度管理分析が行われている。また銑鉄と高炉スラグを分析することで、高炉の操業状態の管理が行われている。

製鋼工程は転炉を用いて生産された銑鉄から炭素を取り除き(脱炭)、珪素・リン・硫黄等の不純物除去し、合金を加えて成分調整を行うことから、これらの元素管理のための分析が行われる。

上記鋼から生産された中間素材を用いた鋼材製品は様々な

表1 応用分野

鉄鋼 特殊鋼 表面処理鋼板 フェロアロイ 鑄鉄・鑄鋼 鉄鉱石 メッキ液	非鉄金属 アルミ缶材料 形状記憶合金 銅合金 貴金属 Ni合金 ハンダ	環境 排水・河川水 土壌 大気粉塵 産業廃棄物 汚泥 石炭灰
鉱業 鉱石 岩石 火山灰	石油・石炭 グリース 潤滑油 切削油 灯油・重油 石炭	窯業 窒化珪素 アルミナ ガラス 耐火レンガ うわ薬 陶土・陶石
電子・磁性材 LSI メモリ 光磁気ディスク 磁気ヘッド 液晶 磁石材料	セメント関係 セメント スラグ リサイクル原料 エコセメント	化学工業 触媒 ポリマー 医薬品・化粧品 肥料 顔料・塗料 油脂・洗剤

用途があるが、メッキが施される場合はメッキ厚分析にも蛍光X線分析法が利用されている。

一方、電気炉による製造工程でステンレス鋼や高合金を製造する場合、溶湯の炉前分析によるニッケルやクロム等の成分調整や、製品分析では短時間で高精度分析を必要とし、この分野でも古くから蛍光X線分析が利用されている。

鉄鋼分野における分析例としてニッケル合金と高合金試料に対する分析例を次項に示す。測定に用いた装置は多元素同時型蛍光X線分析装置である。

5 蛍光X線分析装置を用いたニッケル合金と高合金のファンダメンタル・パラメーター法を用いた同時分析

蛍光X線分析法は、迅速かつ高精度で分析を行うことができるため、ニッケル合金や高合金鋼の分析に広く用いられている。これら合金の分析においては、元素間の吸収励起効果（マトリックス効果）が大きく、吸収励起補正（マトリックス補正）が重要であるが、ニッケルや鉄等の含有率範囲が広い場合、検量線法を用いる場合、多数の標準試料を必要とする。また、品種毎に検量線の作成が必要となる。そこで、ニッケル合金および高合金鋼について、ファンダメンタル・パラメーター法^{1,2)}（以下、FP法と表記する）を用いた分析方法を適用した。

蛍光X線強度は、各成分の組成と測定条件、および物理定数（ファンダメンタル・パラメータ）から、理論的にX線強度が計算でき、これを理論X線強度と呼ぶ。この理論X線を用いて試料中の各元素の定量値を求める手法をFP法と呼び、組成範囲の広い試料でも正確な分析値が得られる特徴を持っている。

5.1 測定条件および測定試料

装置は、Rhターゲット端窓型X線管を搭載した多元素同時型波長分散型蛍光X線分析装置を用い、50kV-70mAで測定時間20秒にて測定を行った。分析を行った全ての遷移元素

表2 標準物質種と供給元

標準物質種	Monel, Hastelloy, Waspaloy, Rene41, Nimonic, Haynes, Inconel, Stellite, MP159, 15Mn17Cr, 17-4PH, PH13-8Mo, RA330, Nitr, Maraging, Carpenter 20 Cb3, tool steels, stainless steels, binary alloys, pure metals of Ni, Co and Fe
供給元	NIST Brammer BCS MBH ARMI JSS

については、高強度入射X線に対して計数直線性の優れたガス封入型比例計数管検出器を使用した。

17の分析元素について同時測定を行った。Mn、Si、Cr、Ni、Co、Mo、Nb、Ti、Al、Fe、P、S、Cu、V、SnについてはK α 線、WとTaはL α 線を測定線とした。表2に示す標準物質と純メタルを感度校正曲線作成のための標準試料として測定した。これら標準試料の含有率範囲を表3に示す。すべての試料は240メッシュのアルミナ研磨紙で研磨した後、測定を行った。

5.2 結果および考察

5.2.1 FP感度校正曲線

FP法では、検量線の代わりに、感度校正曲線を作成する。例としてNi-K α の感度校正曲線を図5に示す。感度校正曲線は、理論強度 I_T と測定強度 I_M との関係式で、以下のような多項式で表される。

$$I_T = A \cdot I_M^2 + B \cdot I_M + C$$

計数直線性と物理定数に誤差が無視できる範囲では、感度校正曲線は原則として直線となる。表4に直線回帰と2次式

表3 標準物質の含有率範囲

(単位:mass%)			
元素	含有率範囲	元素	含有率範囲
Mn	0 - 15.09	Al	0 - 1.74
Si	0 - 4.06	Fe	0 - 100
Cr	0 - 39.48	P	0 - 0.32
Ni	0 - 100	S	0 - 0.03
Co	0 - 100	Cu	0 - 32.93
Mo	0 - 27.9	Ta	0 - 0.75
W	0 - 17.98	V	0 - 2.04
Nb	0 - 5.38	Sn	0 - 0.09
Ti	0 - 3.19		

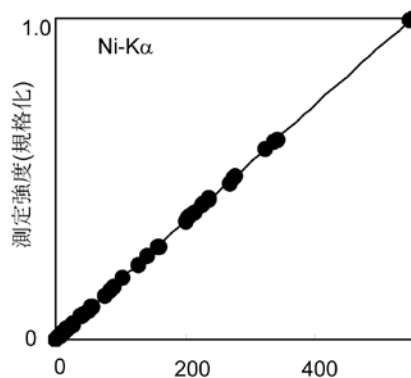


図5 Ni-K α のFP感度曲線

回帰の場合の強度誤差二乗平均の平方根を示す。その数値は、純メタルの強度で規格化して百分率で表されており、含有率の誤差とほぼ同じ数値である。直線回帰と2次式回帰との結果はほぼ同じであるが、若干2次式回帰の方が良い。

5.2.2 三次励起の影響

分析を行ったニッケル合金および高合金鋼では、遷移元素を含めて試料組成が大きく変化するが、Cr-Kα線の測定においては試料中元素からの三次励起の寄与が大きい。Simultix14の標準ソフトウェアパッケージでは、このような三次励起を考慮した理論強度計算を行うことができる。

X線管からの一次X線によって励起されたNi-Kα線、Ni-Kβ線、Co-Kα線はFeのK線を励起し（二次励起）、このFe-Kα線およびFe-Kβ線がさらにCr-Kα線を励起する（三次励起）。Cr-Kα線のX線強度に対する三次励起の寄与は最大2.4%となる。三次励起を考慮した場合と考慮しない場合との正確度の比較を表5に示す。正確度の値は、分析誤差の二乗平均の平方根から求めた。三次励起を考慮した場合の正確度は0.10mass%であり、考慮しない場合は0.14mass%であった。

5.2.3 重なり補正およびバックグラウンド除去

スペクトルの重なり補正は、微量元素分析では重要である。Ni、Coと微量のCuを含む試料を想定する。Cu-Kα線を用いてCuの分析を行う場合、Ni-Kβ線の妨害を受ける。図6にCu-Kα線近傍のスペクトルとNi、Coの質量吸収係数を図示した。

CoのK吸収端はNi-Kα線とNi-Kβ線との間に位置し、Cu-Kα線とNi-Kβ線はCoのK吸収端よりも短波長側に位置する。Cuの分析では、Ni-Kβ線の重なりについて補正を行う必要があるが、NiについてはNi分析用に強度が強いNi-Kα線の固定チャンネルを使っており、多元素同時型の装置では各元素に1つの固定チャンネルしか搭載していないため、

Ni-Kβ線の固定チャンネルは装備されていない。

FP法でCu-Kα線の強度についてNi-Kβ線の重なりを補正するため、Ni-Kβ線の理論強度による重なり補正（理論重なり補正法³⁾）を適用し、従来法のNi-Kαの測定強度による重なり補正法との比較を行った。

測定強度による重なり補正

$$I_{Mic} = I_{Mi} - \sum L_{Mj} \cdot I_{Mj}$$

I_{Mic} : 被補正線の補正後測定強度
 L_{Mj} : 重なり補正係数
 I_{Mj} : 加補正線の測定強度

理論強度による重なり補正

$$I_{Tic} = I_{Ti} - \sum L_{Tj} \cdot I_{Tj}$$

I_{Tic} : 被補正線の補正後理論強度
 L_{Tj} : 重なり補正係数
 I_{Tj} : 加補正線の理論強度

一般に、FP法での重なり補正には、上記の測定強度による重なり補正が使われる。理論重なり補正法は、測定線の理論強度は加補正線の理論強度で補正をする方法であり、加補正線の理論強度は逐次繰り返し計算毎に直近で計算された組成を使って再計算される。

図7はCu分析について二つの重なり補正法による分析線の比較を示している。青丸はNi-Kβ線による理論重なり補正を示し、黄丸はNi-Kα線の測定強度による重なり補正を示す。左下の隅の辺りに見られる黄丸は、Niの含有率が高い試料のポイントである。表6に示すように、0から0.2mass%の含有率範囲において、Ni-Kβ線による理論重なり補正法を適用したCu分析の正確度は0.005mass%であり、Ni-Kαの測定強度による重なり補正では正確度が0.010mass%となった。Ni-Kβ線による理論重なり補正法で正確度が改善されたこと

表4 直線回帰と2次式回帰の強度誤差二乗平均の平方根

元素	Cr	Fe	Co	Ni
含有率範囲 (mass%)	0 - 40	0 - 100	0 - 100	0 - 100
直線回帰(%)	0.13	0.34	0.08	0.14
2次式回帰(%)	0.12	0.22	0.06	0.13

表5 三次励起効果によるCr 正確度比較

手法	正確度(mass%)
三次励起計算	0.10
三次励起計算なし	0.14

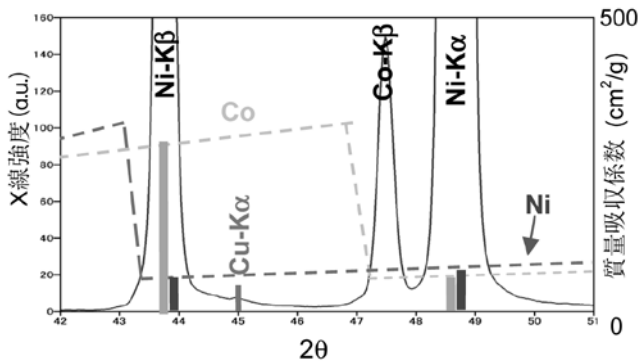


図6 Cu-Kαに対する重なり領域のプロファイルと質量吸収係数（分析線：Cu-Kα/妨害線Ni-Kβ）

が分かる。同様に、Cr、Mn、Fe、Co、Niの分析でもK β 線の理論重なり補正法により正確度が改善した。

微量元素を分析する際には、バックグラウンド強度の変化を無視することはできない。今回使用した多元素同時型装置は、独自のバックグラウンド測定機能付きチャンネルを搭載している。図8にバックグラウンド測定機能付き固定チャンネルの模式図を示す。湾曲結晶と特別な可動式のスリットの組合せで、ピーク強度測定とバックグラウンド強度測定とで切り替えることができる。

図9に、バックグラウンド測定機能付き固定チャンネルを使用した場合と使用しなかった場合のSn-K α の感度校正曲線を示す。図9 (a) はバックグラウンドを除去しない通常の固定チャンネルで得られるグロス強度を使用したプロット、図9 (b) はバックグラウンド測定機能付きの固定チャンネルで測

定し、バックグラウンド除去を行いネット強度を使用したプロットである。バックグラウンド除去により正確度が向上したことが分かる。なお、ネット強度計算には次の式を使用した。

$$I_{\text{Net}} = I_{\text{Gross}} - k \times I_{\text{BG}}$$

I_{Net} : ネット強度
 I_{Gross} : グロス強度
 k : 除去係数
 I_{BG} : バックグラウンド強度

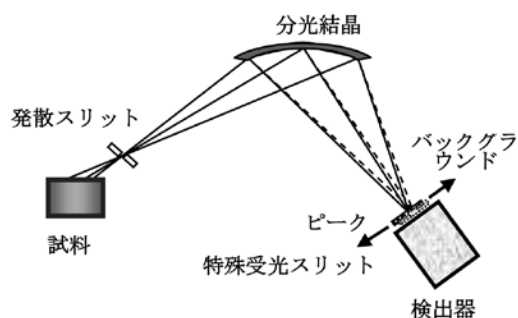


図8 バックグラウンド測定機能付き固定チャンネル

表6 正確度一覧

(単位:mass%)

元素	含有率範囲	正確度
Mn	0 - 15.9	0.031
Si	0 - 4.06	0.051
Cr	0 - 39.48	0.10
Ni	0 - 100	0.14
Co	0 - 100	0.07
Mo	0 - 27.9	0.07
W	0 - 17.98	0.065
Nb	0 - 5.38	0.009
Ti	0 - 3.19	0.013
Al	0 - 1.74	0.032
Fe	0 - 1.00	0.18
P	0 - 0.32	0.002
Si	0 - 0.03	0.002
Cu	0 - 32.93	0.020
Ta	0 - 0.75	0.008
V	0 - 2.04	0.012
Sn	0 - 0.09	0.002

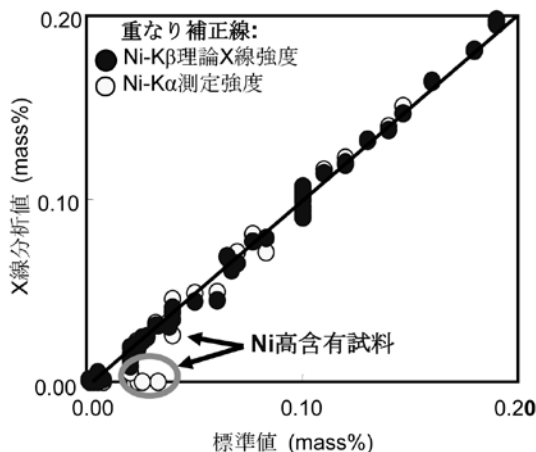
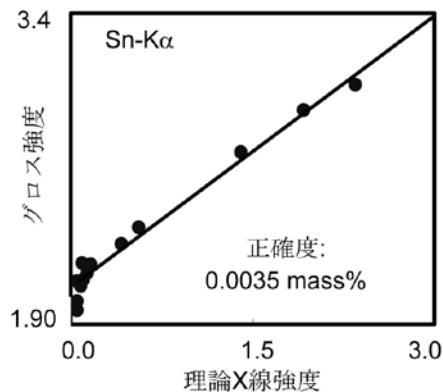
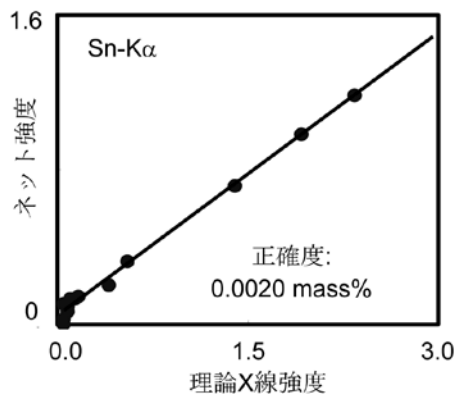


図7 重なり補正によるX線分析値と標準値の相関



(a) バックグラウンド補正なし。



(b) バックグラウンド補正あり

図9 バックグラウンド測定機能付き固定チャンネル

5.2.4 結果のまとめ

表6に標準試料を用いて測定した17元素全ての正確度をまとめた。Crは含有率範囲0から39.48mass%で正確度は0.10mass%である。Niは含有率範囲0から100mass%で正確度は0.14mass%である。同様に、Coの正確度は0.07mass%、Feの正確度は0.18mass%である。なお、Feに関しては、鉄基合金の結果を含んでおり、これらの試料ではFeの含有率は残分として計算で求められているため、Feの正確度は参考値である。Mn、Mo、W、Cuの最大含有率も約33mass%までとかなり高いが、良い正確度が得られている。PとSの分析については、スペクトルが妨害するMo、W、Co、Cuの含有率がかなり高く、PやSの分析線強度に比べて妨害線の強度がかなり高い試料もあるが、理論重なり補正によって良い正確度が得られている。

ニッケル合金および高合金鋼の微量から主成分領域の広い含有率範囲である元素について、FP法を用いることで一組の感度校正曲線を作成し正確な分析を行うことができた。三次励起の効果を計算に組み入れることで、この影響の大きい元素について正確度が向上している。感度校正曲線については、2次式回帰にて微量から100mass%までの含有率範囲を1つの検量線で分析できる。さらに理論強度を用いた重なり補正は、多元素同時型装置で補正線のチャンネルが装備され

ていないときに有効であり、微量元素の分析では、バックグラウンド測定機構付き固定チャンネルを用いて、バックグラウンドの影響を除去することができる。

6 まとめ

蛍光X線分析法は、多数の試料の元素組成を非破壊で迅速・高精度に分析できることから、新材料の研究開発や、各種材料の製造工程における品質管理において活用されている。また、化学分析のような熟練した技術や専門的な知識が不要であり、近年化学分析において管理が厳格化されている廃液処理が不要で、地球環境に優しい分析法といえることから、蛍光X線分析法の有用性がますます高まっている。

参考文献

- 1) J.Sherman : Spectrochimica Acta, (1955) 7, 283.
- 2) T.Shiraiwa and N.Fujino : Japanese Journal of Applied Physics, (1966) 5, 886.
- 3) Y.Yamada, Y.Kataoka, N.Kawahara, H.Kohno and J.Martin : Advances in X-ray Analysis, (2002) 45, 427.

(2014年1月29日受付)