

エネルギー分散型蛍光 X 線装置 ～軽元素、微小異物の分析～

キーワード：蛍光 X 線分析、軽元素、異物分析、繊維毛皮革

はじめに

製品開発や品質管理において、製品やその原材料に含まれる元素の確認が必要になる場面は多くあります。また、異物分析において、異物の構成元素について情報を得ることは、異物混入の原因究明における大きな手掛かりになります。これらの場面で、頻りに用いられる分析手法が蛍光 X 線分析です。当所では、これまでも複数の蛍光 X 線分析装置を保有し、品質管理に関わる分析を行ってきました。^{1,2)}

このたび、より多様な試料に対応するために、新たに装置を導入しました(図1)。この装置の試料室は、ヘリウムガス雰囲気にてできるため、真空下での測定が難しい試料中の軽元素の分析が可能です。また、微小異物を分析するために X 線照射径 0.3 mm での測定ができます。さらに、有害元素についての定量分析用検量線を内蔵し、主成分が樹脂(ポリエチレンと塩化ビニル)やアルミニウム合金、鉄鋼、銅合金、および鉛フリーはんだで構成される試料中に含まれるカドミウム(Cd)、鉛(Pb)、水銀(Hg)、クロム(Cr)、臭素(Br)、塩素(Cl)、およびアンチモン(Sb)の量を簡便に調べられます。



図1 装置外観

測定例 1 (軽元素の分析)

フッ素のような軽元素から発生する蛍光 X 線は、試料室中に大気が存在すると吸収されてしまうため、高感度で分析することが困難です。通常、この影響

を回避するため、試料室を真空にするか、X 線を吸収しにくいヘリウム(He)ガスで試料室を置換して測定を行います。特に、多量の水分を含むために真空にすることが困難な繊維や毛皮、革といった素材の分析では、He ガスでの置換が有効です。

今回、フッ素樹脂系撥水処理剤を念頭に置き、革にどのようなコーティングが施されているかを確認するという事例を設定し、測定を行いました。試料には、ランドセル用牛革に市販の撥水スプレーを噴霧したもの(一度塗り)を用い、試料室雰囲気を大気のまま He ガスで置換した 2 条件で測定し、それらの結果を比較しました。また、He ガス置換の条件で撥水処理と未処理のものを比較しました。

測定の結果、図2に示すとおり、大気雰囲気(赤色)で撥水処理を施した試料を測定した場合、フッ素(F)由来のピークは認められませんでした。一方で、He 置換での測定(青色)では、撥水剤由来のフッ素の K α 線ピーク(F K α)が観測され、未処理のもの(緑色)と明確な違いを見出すことができました。

なお、フッ素のピークの高エネルギー側には、塩素の K α 線が検出器を構成するケイ素を励起することによって生じるエスケープピーク(Cl K α ESC)が現れています。これは、元素の特性 X 線のピーク

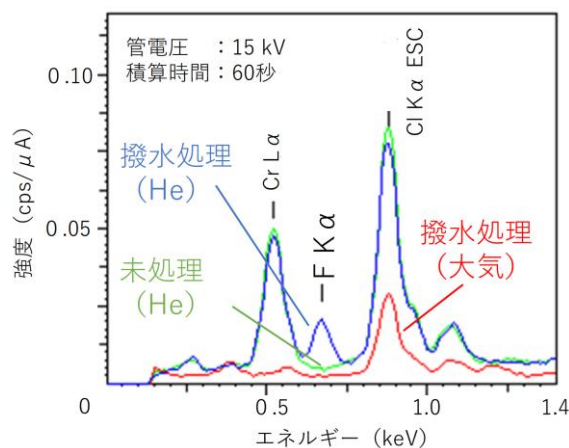


図2 革試料の測定結果

とは異なる位置に出現するゴーストピークになります。なおスペクトルを解析する際には、エスケープピークのようなゴーストピークに注意が必要です。

測定例 2 (微小異物の分析)

本装置は、0.3 mm 径のコリメータを装備するため、微小異物の分析に対応できます。ステンレス板の塗膜中に異物が見つかった事例を想定し、大きさ約 1 mm の金属片を異物とし、ステンレス板上にポリプロピレン(PP)系粘着テープで固定したモデル試料を作製しました(図3)。

試料の金属片部分に X 線が確実に照射されるように、CCD カメラで観察しながら試料の位置を調整し(図4)、X 線照射径 0.3 mm と 3.0 mm の条件で試料を測定しました。

照射径 3.0 mm の測定では、金属片周辺の下地のステンレス由来のクロム(Cr)、鉄(Fe)、およびニッケル(Ni)のピークが大きくなり、金属片の判別は困難でした(図5)。一方、照射径 0.3 mm での測定では、金属片のみに X 線を照射でき、金属片由来の鉄(Fe)と亜鉛(Zn)を確認できました。また、図5から明らかなように、照射径 0.3 mm と 3 mm では照射径に比例してピーク強度が大きく異なります。

一般的に、異物を蛍光 X 線装置で測定する場合、対象となる異物を取り出すという前処理が必要になります。対象となる異物が小さくなると、この前

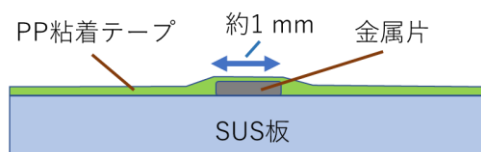


図3 微小異物モデル試料の模式図 (断面)

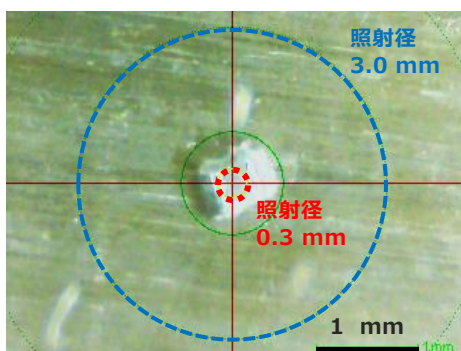


図4 CCDカメラによる測定位置の調整

処理操作は困難になります。今回、お示ししました通り、X 線の照射径を小さくすることで、前処理なしに異物の測定が可能になりますが、照射径の大きさに伴い、ピーク強度は弱くなります。測定試料に応じて、適切な前処理や照射径の選択が必要となることは言うまでもありません。

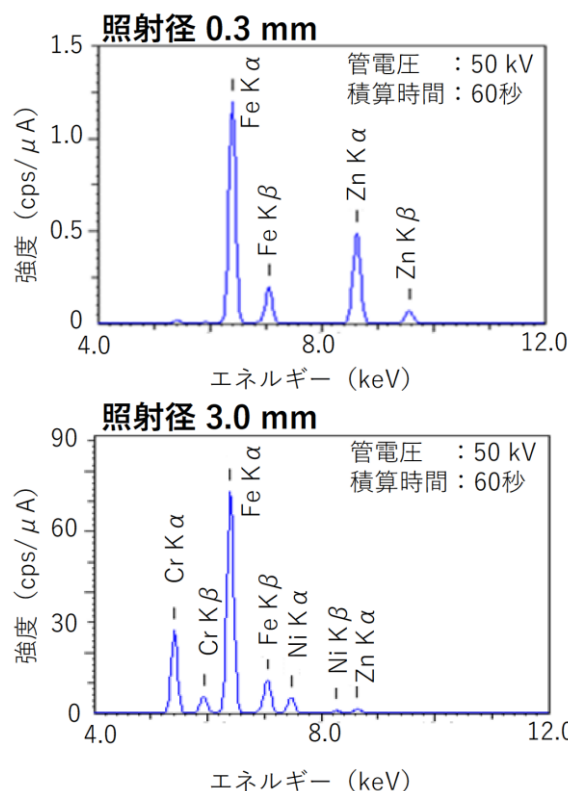


図5 微小異物モデル試料の測定結果

おわりに

蛍光 X 線分析は、試料を構成する元素について試料を壊さずに迅速に測定できることから、材料分析や異物分析等に極めて有用です。測定条件を変更することで、軽元素や微小な異物の分析に対しても、より高感度で測定できます。前述のとおり、試料形態や性状によって最適な条件を選択することが重要ですので、分析を希望される場合には、遠慮なくご相談ください。本装置は、依頼試験、装置使用でご利用いただけますので、皆様からのお問い合わせをお待ちしております。

参考文献

- 1) 浅沢英夫: テクニカルシート No.07013, (2007).
- 2) 山内尚彦: テクニカルシート No.17-17, (2017).