

# ASSIST REPORT

## 蛍光 X 線分析法

KAR014

蛍光 X 線分析法(X-ray fluorescence spectrometer 以下、XRF)は、他の分析手法と比較すると非破壊で迅速に分析が行えることから、生産現場での品質管理に広く用いられております。また、有害物質の管理規制である RoHS 規制の国際規格 IEC62321 においても、2013 年よりスクリーニング法として採用されている手法です。今回は、この XRF の特徴、原理、測定事例をご紹介します。

### 《特徴》

XRFの主な特徴を以下に示します。

- ・測定試料は化学的な前処理を必要とせず、非破壊で測定が可能
- ・試料の形態は、固体・液体の測定が可能
- ・測定対象元素は、NaからUまでの全元素
- ・主成分(%以上)から微量成分(ppm)までの広い範囲測定が可能



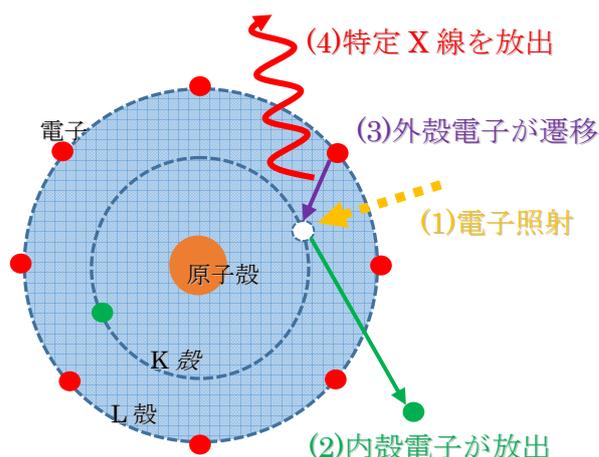
SEA1200VX (SHI ナノテクノロジー製)

### 《原理》

試料にX線(一次X線)を照射すると特定X線が放射され、これを検出して元素の定性・定量を行います。

#### ◎特定X線の発生過程

(1)物質を構成する原子にX線(一次X線)を照射すると、  
(2) 内殻電子が原子外に励起され、(3)生じた空孔に外殻電子が遷移して、(4)遷移前後のエネルギー差に相当する特定X線を放出します。この特定X線のエネルギーは原子番号に依存する為、そのエネルギーにより元素を特定します。

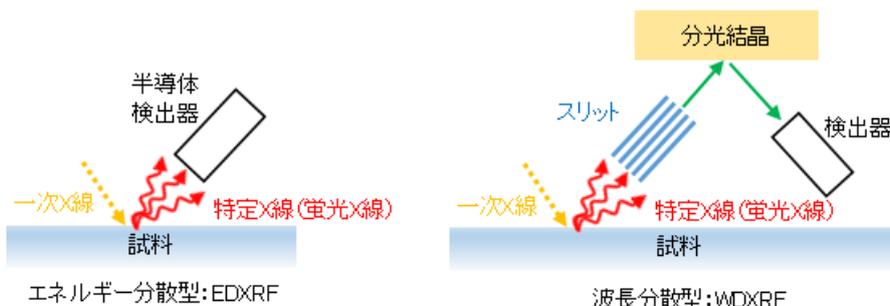


#### ◎蛍光X線分析装置

蛍光X線分析装置は、試料から発生した蛍光X線を半導体検出器で検出するエネルギー分散型(Energy dispersive XRF:EDXRF)と試料から発生した蛍光X線を分光結晶により分光する波長分散型(Wavelength dispersive XRF:WDXRF、)に大別されます。

EDXRFは小型で低価格であることからRoHS規制の測定に広く用いられております。

WDXRFは、スペクトルの分解能が高いので共存元素の影響を受け難い特徴を持っております。



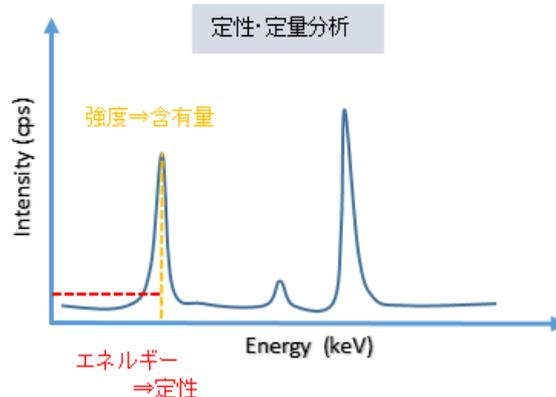
## ASSIST REPORT

### ◎定性・定量分析

XRF測定では、右図のようなスペクトルが出力されます。このスペクトルの横軸はX線のエネルギー、縦軸はX線の強度を示しております。エネルギー値(横軸)より元素の特定を行い、強度(縦軸)から含有量を算出します。

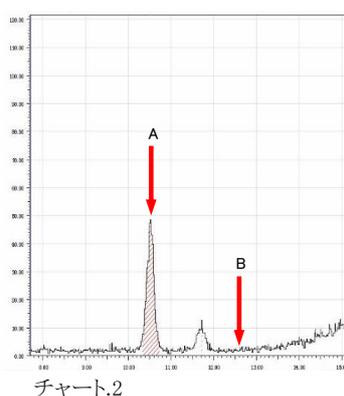
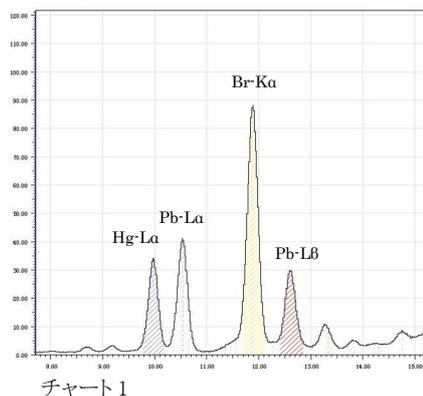
### ◎定量値

XRFの定量値はX線強度に基づき算出されますが、その算出手法には検量線法とファンダメンタルパラメータ法(FP法)があります。検量線法とは、対象元素を含む標準試料から検量線を作成し、これとの比較により含有量を算出する方法です。測定対象物と化学的組成の類似した標準試料を準備する必要性はありますが、高精度の測定が可能です。FP法は、測定した元素の含量を100%として含有量を算出する方法です。検量線法とは異なり標準試料を必要としないので簡便に測定ができますが、軽元素(C:炭素、H:水素、O:酸素など)を主成分とする有機物を測定した場合は、これらの軽元素は測定対象外である為、測定誤差が大きくなる可能性があります。その為、一般的にFP法は有機物には適用せず、合金や半田などの金属に適用します。



### 《事例》

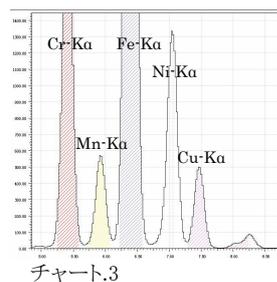
チャート.1はプラスチック材標準試料のスペクトル、表.1はRoHS対象元素におけるIEC62321の推奨スペクトルです。チャート.1では、各元素について重なりのない明瞭なスペクトルが観測されております。チャート.2は砒素を含有する試料のスペクトルですが、砒素のK $\alpha$ :10.530keVは鉛の第2推奨線L $\alpha$ とエネルギー値がほぼ重なる(A)為、誤った定量値を算出する場合があります。この事例は、Pb-L $\beta$ のエネルギー値(B)にスペクトルが観測されていない為、Pb-L $\alpha$ は干渉を受けていると判断できます。このようにXRFで出力された結果のみに頼るのではなく、干渉元素の有無や測定条件などを考慮する必要があります。



元素	第1推奨線 (keV)	第2推奨線 (keV)
Cd	K $\alpha$ 23.106	-
Pb	L $\beta$ 12.612	L $\alpha$ 10.550
Cr	K $\alpha$ 5.411	-
Hg	L $\alpha$ 9.987	-
Br	K $\alpha$ 11.907	K $\beta$ 13.239

表.1 IEC62321推奨線

チャート.3はFP法による定性・定量分析の結果を示します。主成分として鉄、クロム、ニッケルが検出されており、この成分比率からSUS301であると判断されます。



単位: wt%	SUS301	実測値
Fe	※	72.5
Cr	16~18	17.0
Ni	6~8	6.4
Mn	<2	2.2

※他成分の残分