

非破壊分析は、試料の成分・品質特性をありのままの状態で行う技術であり、特に希少試料に対しては非常に有効な分析手法です。機器分析の多くが破壊分析で前処理を必要としますが、非破壊分析には複雑な前処理が不要なものもあり、分析の簡便化・迅速化が図られています。産学官で積極的に使用されており、その需要は今後さらに拡大するものと考えられます。そこで、2024年のミニファイルでは、固体試料を中心に、非破壊分析で活躍している代表的な分析技術を取り上げていきます。

〔「ぶんせき」編集委員会〕

## 蛍光 X 線分析

### 1 はじめに

蛍光 X 線分析は、金属をはじめセメント、ガラス、地質学試料などの組成分析に幅広く利用されている。濃度が ppm (mg/kg) レベルから 100 % までの多元素について、簡便に非破壊でそのまま分析できるという特長があり、美術品の鑑定や犯罪捜査、塗料や陶磁器の釉薬中の鉛、石油中の硫黄<sup>1)</sup>、粉じん中の有害元素などの定性、定量分析に威力を発揮している。またシリコンウェーハ上の不純物分析<sup>2)</sup>や食品・製薬の工程管理分析としても用いられている。最近では分析装置の高性能化により、ppm レベルの微量元素についても定量が可能となり、汚染土壌、汚泥、焼却灰、プラスチックなどに含まれるカドミウムや鉛などの有害重金属の迅速な分析法としても注目を集めている。また厚みの非破壊分析が可能であり、メッキなどの多層膜における構成層の厚みと組成の同時分析ができる。最近のトピックとしては、2020年12月に「はやぶさ2」が持ち帰った小惑星リュウグウ試料にも蛍光 X 線分析が適用され、平均組成の定量に重要な役割を担った<sup>3)</sup>。

### 2 蛍光 X 線分析の原理と装置構成<sup>4)~7)</sup>

X 線は波長が 0.01~10 nm 程度の電磁波の一種で、物質に X 線を照射すると、さまざまな相互作用が起こる。照射された X 線の一部は散乱や回折を生じ、一部は吸収されて蛍光 X 線やオージェ電子が生じる。オージェ電子の放出と蛍光 X 線の発生は競合する過程であり、原子番号が小さい場合にはオージェ電子の放出が多い。<sup>30</sup>Zn の K 殻の場合、蛍光 X 線とオージェ電子の放出の割合はおよそ 1 : 1 である。原子番号が約 10 以下の元素では、蛍光 X 線分析はあまり感度のよい方法とはいえない。K 殻に生じた空孔に L 殻の電子が遷移して生じた蛍光 X 線を K $\alpha$  線、M 殻の電子が遷移して生じた蛍光 X 線を K $\beta$  線とよぶ (シーグバーン表記)。

蛍光 X 線の波長 (エネルギー) は元素に特有なので、発生した蛍光 X 線の波長 (エネルギー) を調べることで、物質を構成する元素の情報を調べる (定性分析) ができる。また発生する蛍光 X 線の強度は、物質中の原子の数に依存するため、元素の含有量を調べる (定量分析) もできる。

蛍光 X 線分析装置は、X 線発生部、分光・検出・計数部、制御部から構成される。装置の構成要素によって、測定仕様 (検出可能な元素や濃度範囲) が大きく異なるため、新規に装置を導入する際には、どんな分析をしたいのか必要な条件を明確にしてから、機種選定をする必要がある。

X 線発生部は、高圧電源回路や X 線管球などからなる。X 線管球の陽極 (anode) の材質として、ロジウム (Rh) やパラジウム (Pd) が汎用されている。分析の対象元素に応じて、銀 (Ag) や Pd/コバルト (Co) 合金、チタン (Ti)、ガドリニウム (Gd)、スカンジウム (Sc)/タングステン (W) デュアルターゲットなどの管球を搭載した機種もある。管球からの X 線のエネルギーが K 殻や L 殻など内殻電子の結合エネルギーを上回るとき、これらの電子が叩き出されて蛍光 X 線が生じるため、原理的に目的元素の励起エネルギーよりも高いエネルギーの X 線を照射しないと、目的元素の蛍光 X 線を得ることはできない。対象が重元素で K 線の励起が難しい場合には、L 線を分析対象とする。管球からの X 線はコリメーターを介して成形されるので、このコリメーターを選択することで、X 線照射領域を 1~5 mm $\phi$  程度に調整できる。

個々の元素からの蛍光 X 線をそれぞれ測定するためには、試料から発生した X 線をスペクトル分離する必要があり、波長分散分光器 (WDS, wave dispersive spectrometer) とエネルギー分散分光器 (EDS, energy dispersive spectrometer) という 2 種がある。

WDS は分光結晶を用いて、空間的に X 線を分光する。装置は大型となるが分解能が高く、各元素からのピークの重なりはほとんどなく、スペクトルの評価は非常に簡単である。短所は、分光に回折を用いており、光学系において試料から検出器までの距離が遠いため、全体としての検出効率がよくないことである。これをカバーするため、X 線管球は高出力・高フラックスとなり、試料によっては X 線照射ダメージを受けることもある。分光された蛍光 X 線の検出には、ガスフロー型比例計数管やシンチレーション計数管が用いられる。

EDS では、X 線検出器自身がエネルギー分解能を有

する半導体検出器とマルチチャンネルアナライザー (MCA) を併用するので、試料からの蛍光 X 線は分光結晶を介さずに検出器で直接検出される。したがって装置の小型化が可能である。ただしエネルギー分解能が WDS より劣るので、スペクトルの重なりには注意が必要である。最近普及しているシリコンドリフト検出器 (SDD) では、Mn K $\alpha$  (5.9 keV) の半値幅から算出するエネルギー分解能は 128~135 eV であり、液体窒素による冷却を必要とする、リチウムをドーブしたシリコン半導体検出器の 130~140 eV よりも向上している。シリコンの X 線吸収係数は 20 keV 以上で減少するため、高エネルギーの X 線を検出する場合には、ゲルマニウム半導体検出器を用いる必要がある。いずれの検出器も受光面積が広いほど、蛍光 X 線の検出には有利である。また、半導体検出器により得られたスペクトルから試料の定性分析をする際には、エスケープピークやサムピークなど、試料起因ではない特殊なピークに注意が必要である。

高感度な蛍光 X 線分析を実現するため、あるいは分析目的に特化するため、工夫を凝らした装置が開発されている。たとえば、分析する際の試料室雰囲気を真空やヘリウムガスにすると、大気成分による X 線強度の減衰を抑えることができる。特に低エネルギー領域では効果が大きい。また、シグナル強度とバックグラウンド強度の比 (SB 比) を向上させるためには、X 線管球からの光路に金属薄膜 (一次フィルター) を入れるフィルター法や、偏光光学系 (X 線管球、二次ターゲット、試料、半導体検出器を直交軸上に配置するカルテシアン配置) の採用が有効である。

X 線管球からの一次 X 線をキャピラリー (光導波路) で集光した 10~100  $\mu\text{m}$  程度の X 線を用いると、試料の微小部分分析が可能となる。試料を二次元に走査し、元素の二次元分布を得ることのできる X 線顕微鏡 (走査型蛍光 X 線分析装置) が実用化されている。

### 3 定量法

蛍光 X 線の強度は含有量の関数になっており、強度を測定すれば含有量を知ることができる。測定元素の蛍光 X 線強度を含有量に変換する方法として、検量線法とファンダメンタル・パラメーター (fundamental parameter, FP) 法がある。

高濃度試料や合金などの場合には、目的元素から発生した蛍光 X 線が、共存する元素によって吸収される効果や、共存元素から発生した蛍光 X 線が、さらに試料内の別の目的元素を励起して、本来よりも高い濃度の分析値を与える現象 (それぞれ吸収効果と励起効果、両方を合わせてマトリックス効果とよぶ) が無視できなくなる。マトリックス効果の他に、粉体試料では鉱物組成や粒度による不均一効果 (鉱物効果) もあるため、検量線

作成のためには、分析試料と主成分組成や粒度などがほぼ同一の標準物質を用いる必要がある。そのような標準物質として、認証標準物質、あるいは別の方法により分析値が得られている試料が使われる。

一方、FP 法では、蛍光 X 線の発生原理に基づく理論式によって、測定条件とファンダメンタル・パラメーター (物理定数) を用いて定量する。FP 定量法を用いると、標準試料なし (リファレンスフリー) で定量分析ができるため、マトリックスが類似の標準試料の入手が難しい試料についての定量法として重要である。EDS で使用されている FP 法の計算の一例では、理論計算によるスペクトルと、実測した蛍光 X 線スペクトルを比較し、生じたずれを補正するように理論計算を何度も繰り返し、最終的に実測スペクトルと理論スペクトルが一致するようになったときの元素濃度が求める定量値となる。FP 法はあくまで理論的に X 線強度を計算し、分析値を求める手段であるので、試料が均一であること、試料が十分に厚いこと、全元素を定量 (トータル 100 %) することを条件としている。これを満足する条件で分析操作を行わないと正しい分析値は得られないので、十分注意が必要である。また FP 法では標準物質なしに定量できるが、濃度既知の標準物質を測定して組成を入力することで、より正確な理論強度の計算を行うことができる。一方、多層膜を含む薄膜の場合には、薄膜 FP 法により、各層の厚みと各層の組成の計算が可能である。

### 4 おわりに

近年、X 線検出器・電子デバイスの要素開発およびバックグラウンド軽減化技術等によって、従来よりも低濃度・微量の元素分析が実現している。食品やメイクアップ化粧品<sup>8)</sup>などへの適用も報告されており、今後も多様な分野への応用が期待される。

### 文 献

- 1) JIS K 2541-7, 石油及び石油製品—硫黄分試験法 (2003).
- 2) JIS K 0148, 表面化学分析—全反射蛍光 X 線分析法 (TXRF) によるシリコンウェーハ表面汚染元素の定量方法 (2005).
- 3) T. Yokoyama, 他 148 名, *Science*, **379**, 786 (2023).
- 4) 中井 泉 編: “蛍光 X 線分析の実際”, 第 2 版, (2016), (朝倉書店).
- 5) 桜井健次 編著: “リファレンスフリー蛍光 X 線分析入門”, (2019), (講談社サイエンティフィク).
- 6) 辻 幸一 編著: “X 線分光法”, (2018), (講談社サイエンティフィク).
- 7) 大谷 肇 編著: “機器分析”, (2015), (講談社サイエンティフィク).
- 8) 村上志帆, 津越敬寿, 三島有二, 保倉明子: X 線分析の進歩, **54**, 217 (2023).

[東京電機大学工学部 保倉 明子]