

# 蛍光 X 線分析

## — 定性・定量データ解析とその応用 —

森山 孝男

### 1 はじめに

蛍光 X 線 (XRF, X-ray fluorescence) 分析は, 固体, 粉末, 液体といった試料形状を問わず, 含有する元素の定性分析, 定量分析ができる優れた手法として広く用いられている. 迅速に分析ができ, 測定精度が高いことから, 研究開発用途だけでなく, 鉄鋼, 非鉄金属, セメント, 耐火物等といった製品の元素管理分析に使われている<sup>1)~5)</sup>.

また, 非破壊で分析が可能であることから, X 線の透過性を利用した膜厚・組成の分析に応用されている. 半導体では各種デバイスの膜厚・組成の管理分析やその研究開発, 鉄鋼関係では, 鋼板の多種多様なめっき厚の管理や合金化溶融亜鉛めっき鋼板といった高機能性を有した鋼板の膜厚組成管理<sup>6)</sup>にも使われている.

XRF 分析装置は, 波長分散型 (WDX, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry) とエネルギー分散型 (EDX, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry) に方式が分かれる. 光学系の違いや X 線の計数方式に違いはあるが基本は変わらない.

WDX は古くから鉄鋼, セメントの高精度の定量管理に使用されており, 定量計算における検量線の補正の基礎が確立されている. 今回は, XRF 原理, XRF 装置について解説した後, 定量分析の検量線法に使用されているマトリックス補正 (吸収励起補正), 重なり補正演算の解説を中心に行い, その応用例を紹介する.

### 2 蛍光 X 線分析とは

#### 2.1 蛍光 X 線発生の原理

図 1 に蛍光 X 線発生の原理を示す. 物質に励起 X 線 (一次 X 線) を照射すると, 構成原子の内殻電子が光電子として放出され (光電効果), 原子は励起状態になる. これを緩和するため, 外殻より電子が遷移する. この時, 内殻と外殻間のエネルギー差に相当するエネルギーが X 線として放出される. この励起・緩和過程で生じ

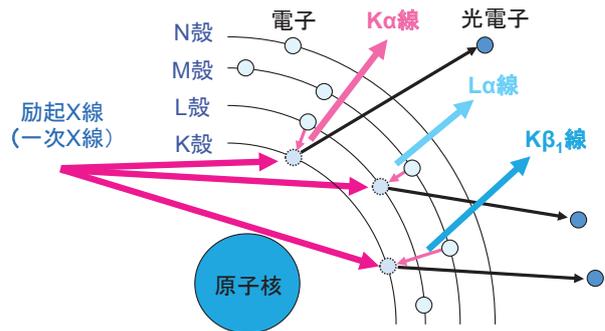


図 1 蛍光 X 線発生の模式図

た X 線を蛍光 X 線 (二次 X 線, 特性 X 線) と言う. L 殻から K 殻の電子遷移で発生する X 線を  $K\alpha$  線, M 殻から K 殻, M 殻から L 殻の遷移で発生する X 線をそれぞれ  $K\beta_1$  線,  $L\alpha$  線と表記する<sup>7)</sup>. K 殻電子エネルギーを  $E_k$ , 外殻 (L, M, N 等) の電子エネルギーを  $E_n$  としたとき, K 系列の特性 X 線の波長  $\lambda_k$  は式 (1) で求められる.

$$\lambda_k = \frac{h \cdot c}{E_n - E_k} \dots\dots\dots (1)$$

ただし,  $E_k$ : K 殻電子のエネルギー,  $E_n$ : L, M, N ……殻電子のエネルギー,  $h$ : プランク定数,  $c$ : 光速度.

また, WDX では主に波長, EDX ではエネルギーが使用されている. X 線の波動性 (波長:  $\lambda$ ) と粒子性 (エネルギー:  $E$ ) の関係は, 式 (2) で示される.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \dots\dots\dots (2)$$

$\nu$ : 振動数

#### 2.2 蛍光 X 線分析装置の光学系

図 2 に WDX と EDX の光学系の模式図を示す. X 線管からの一次 X 線により試料を励起することで, 試料に含有する元素から固有の蛍光 X 線が発生する. WDX

X-ray Fluorescence Analysis : Qualitative and Quantitative Data Analysis and Its Applications.

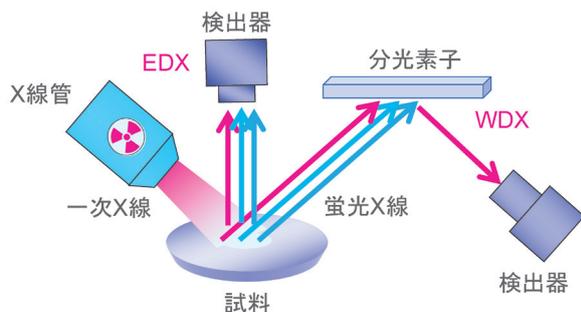


図2 WDXとEDXの光学系の模式図

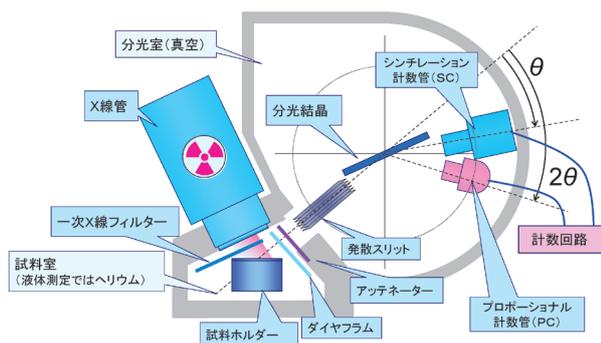


図3 走査型WDXの概略図

は分光素子により分光し、検出器で検出する。一方、EDXでは試料から発生した蛍光X線を直接検出器で検出し、電気的にスペクトルを分離する。

図3に走査型のWDX分析装置の概略図を示す。X線管と試料の間には、X線管のターゲット固有の特性X線や連続X線などのバックグラウンドを減衰させるための一次X線フィルタを備えている。試料から発生した蛍光X線はダイアフラム（絞り）、アッテネータ（減衰板）を介し、発散スリットで平行ビームとし、分光結晶（分光素子）に入射する。分光結晶を $\theta$ 、検出器を $2\theta$ の関係で回転させると、入射した蛍光X線の内、ブラッグの反射式： $2d \sin \theta = n\lambda$ （ $d$ ：分光結晶の面間隔、 $\theta$ ：入射X線と結晶面のなす角度、 $n$ ：結晶の反射次数、 $\lambda$ はX線の波長）を満たす波長の蛍光X線のみが分光され、検出器に入射し、目的の波長の蛍光X線を計数することができる。 $\theta-2\theta$ の動作を行う回転機構をゴニオメーターと呼ぶ。ゴニオメーターを走査することにより定性分析を行い、目的の角度で固定し定時計数することにより定量分析ができる。

分光結晶（分光素子）には単結晶、人工累積膜が用いられる。ベリリウム（Be）～アメリシウム（Am）までの特性X線（蛍光X線）は1種類の分光結晶では対応できないので、必要に応じて複数の分光結晶を使い分ける。検出器には、軽元素用にガスフロー型プロポーショナルカウンター（F-PC）、重元素用にシンチレーションカウンター（SC）を使用している。

走査型WDXはゴニオメーターを駆動しつつ、各々の元素を測定するため、秒分単位で多元素の分析要求がある製鋼、非鉄金属の現場では対応ができない。そのため同時型と呼ばれる $\theta-2\theta$ 角度が固定された元素チャンネルを必要元素数搭載した専用の同時型XRF分析装置がある。

### 2.3 X線強度と計数方式

X線強度は検出器に入射したX線光量子を電気パルスとして計数したものである。したがって、単位はkcps（kilo counts per sec）といった1秒間当たりカウントされたX線光量子の数で表す。EDXでは検出器の計数限界を超えないように管電流でX線管の出力を制御するため、管電流で規格化されたcps/ $\mu$ Aといった単位が使用される。

図4はWDXとEDXのX線強度の計数方法の違いを示した。WDXは分光素子を用いて目的の測定線を分光し、計数を行うため、定性スペクトルのピーク角度がX線強度となる。EDXでは検出器に入ったX線光量子を電氣的に分離するため、X線強度は定性スペクトルを積分したものとなる。

一般に、分光して目的の元素のみを高計数で計数できるWDXは精度が高い。EDXは定性、定量分析の区別なく多元素同時分析ができることが利点である。

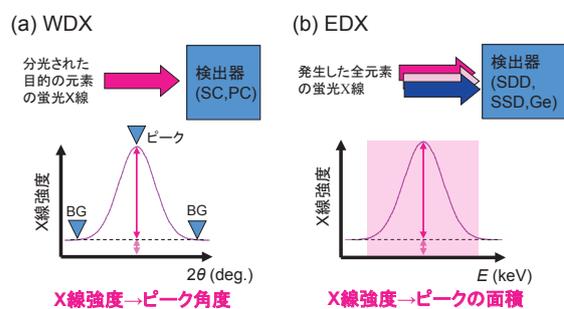


図4 WDXとEDXのX線強度の計数方式の違い

## 3 定性分析

測定で得られた蛍光X線のピークの波長またはエネルギーから試料に含まれる元素を同定するのが定性分析である。

発生するX線の各系列の波長 $\lambda$ は、原子番号 $Z$ の増加と共に短くなり、波長と原子番号の間は、近似的に式(3)で示す関係があることをモズレイが見出し<sup>8)</sup>、定性分析を可能とした。

$$1/\lambda = KR(Z - \sigma)^2 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、RはRydberg定数で、 $K\alpha$ 線系列では、 $\sigma=1$ 、

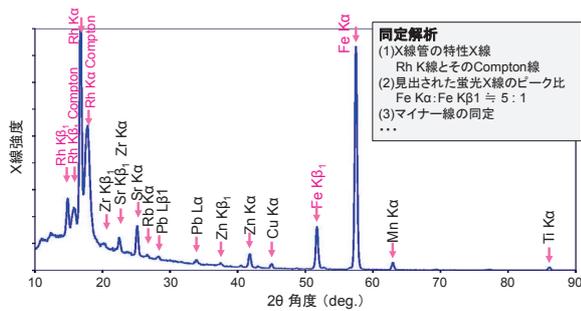


図5 WDXの定性スペクトル例（セメント試料）

$K=3/4$ ,  $L\alpha$  系列では,  $\sigma=7.4$ ,  $K=5/36$  である.

図5にセメント試料のWDXの定性分析例を示す. ゴニオメーターを走査してデータを得るため, 横軸は $2\theta$ 角度となる.  $2\theta$ 角度が大きくなるほど長波長(低エネルギー)になる. パソコンが普及されていない時代, 定性分析はWDXでは各分光素子に対して分析線を $2\theta$ 角度で表した「 $2\theta$ 表」, EDXでは「エネルギー表」といったデータベースを用い, 管球の特性X線, 見いだされた蛍光X線ピークの $K\alpha$ ,  $K\beta$ 比(ペアピーク), マイナー線等に注意しつつ, 出力されたスペクトルチャートの同定解析を行っていた. パソコンがある現在は機能が進化し, 同定解析は自動化されている. また, 定性分析結果と基本的な物理量(ファンダメンタル・パラメーター)から計算された理論強度<sup>9)10)</sup>  $I_{theory}=f$ (含有率または付着量, 物理定数, 装置定数)を用いるファンダメンタル・パラメーター(FP)法を組み合わせたスタンダードレスFP分析が発展し<sup>11)~13)</sup>, 標準試料が準備できない研究開発分野等の元素分析や薄膜試料の分析などに使われている.

使いやすくなったものの, 計算された結果が正しいか? 同定された元素が本当に試料に含まれるか? その中でも特に微量成分はブランク試料を用い, 比較しながら進める必要がある. 最終的に判断するのは分析者である.

## 4 定量分析

### 4.1 検量線法

他の分析手法と同様, 各分析元素において標準試料の標準値と標準試料を測定したX線強度との相関を検量線と呼ぶ. 今回は, 試料厚さが十分であり, 発生する蛍光X線の強度が厚さの変化の影響を受けない試料(バルク試料)を対象とする.

限られた含有率範囲の分析において検量線は直線で近似することができる. 比較的広い含有率範囲で検量線が曲線となるとき, 式(4)に示すように二次式の検量式が使用される. 非常にまれであるが限定的な範囲で三次式が適用されることがある.

$$W = aI^2 + bI + c \dots\dots\dots (4)$$

但し,  $W$ : 定量値 (mass%),  $I$ : X線強度 (cps (counts/s), kcps),  $a, b, c$ : 検量線定数.

未知試料の定量値  $W$ は, 測定したX線強度と検量線定数から求められる.

### 4.2 吸収励起効果

蛍光X線は電子線励起と異なり, 励起線が試料の中央まで透過する. したがって, 発生した蛍光X線は試料内部から表面へ脱出する間に吸収, あるいは励起が起こる. 検量線は共存元素による吸収, 励起の影響がある場合, 図6に示す三つのパターンで代表できる.

曲線(a)は軽元素(原子量が小さい元素)が主成分の試料の重元素(原子量が大きい元素)を分析するときの分析元素の測定強度と含有率の関係である. 主成分が軽元素では, 短い波長(高いエネルギー)をもつ重元素の分析線に対する軽元素の吸収効果は比較的少ないため, 低含有率範囲では重元素含有率に対して強いX線強度となるが, 重元素の含有率が増大するに従って分析元素自身による吸収が大きくなり曲線の勾配が小さくなる.

曲線(b)は原子番号が互いに近く, X線の吸収が主成分元素と測定元素でほぼ同じように起こる場合の例である.

曲線(c)は(a)の逆で, 分析元素自身による吸収が主成分による吸収よりも小さい場合である. 検量線に使用する標準試料は組成と試料性状が未知試料に近いものを使用することを基本としているが, これは共存元素の吸収励起効果(マトリックス効果)の影響や試料固有の誤差要因を避けるためである.

吸収効果と励起効果を2元素試料(2種の元素で構成された試料)で説明する. 原子番号が近くても吸収, 励起が起こる. 吸収効果の例として鉄鋼試料の鉄(Fe)とニッケル(Ni)の2元素モデルを図7(a)に示す. 図7(c)は質量吸収係数とそれぞれの分析線の関係を示す. 分析線のNi  $K\alpha$  (0.166 nm, 7.47 keV)は, FeのK吸収端波長(0.174 nm, 7.11 keV)より短い波長(高

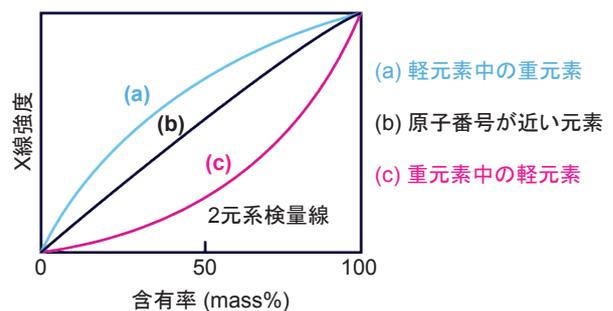


図6 共存元素による検量線の違い

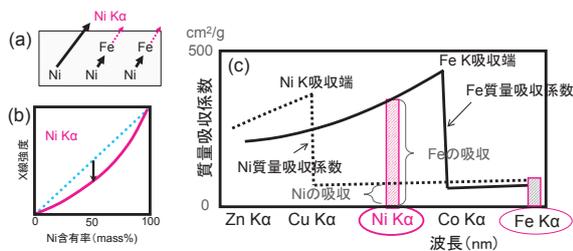


図7 吸収効果 (a) Fe-Ni系試料モデル, (b) Ni検量線, (c) 質量吸収係数と波長の関係

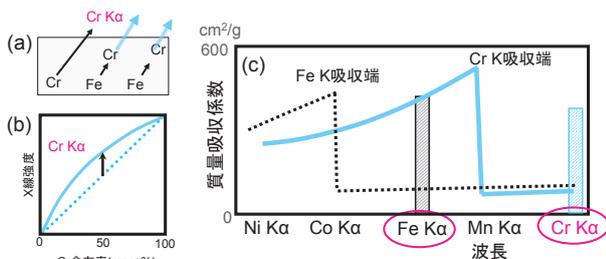


図8 励起効果 (a) Fe-Cr系試料モデル, (b) Cr検量線, (c) 質量吸収係数と波長の関係

エネルギー)となる。したがって、Niの低含有率領域ではFeの吸収の影響を大きく受け、図7(b)のようにNiは下に凸の検量線となる。一方、図8(a)のようにクロム(Cr)とFeの2元系モデルでは励起効果が起こる。図8(c)においてCrのK吸収端波長(0.207 nm, 5.99 keV)より短い波長(高エネルギー)に共存元素FeのFe K $\alpha$ (0.194 nm, 6.40 keV)があり、Fe K $\alpha$ はCrの励起源となる。したがって、低濃度領域からFeの励起をうけるため、図8(c)のように上に凸の検量線となる。吸収効果と比べ、励起効果は励起源のX線と吸収端波長が近くなければ発現しにくい。このように試料内部のマトリックス効果が発生する場合には数値演算などによって補正を行わなければ正確な分析ができない。

### 4.3 補正検量線法

検量線法で共存元素によるマトリックス効果の影響があるときは、共存元素の補正項を含む検量線を使用する。この補正検量線法については、旧来から鉄と鋼の分析に用いられているJIS G 1256の方法<sup>1)</sup>に従って説明する。

#### 4.3.1 補正の考え方

測定線のX線強度は共存する元素により、マトリックス効果を受ける。上述で述べた2元系の試料であれば、二次式の検量線で表されるが、それが多元素になるとそれに対応した補正式が必要となる。この影響の補正をマトリックス補正と呼び、補正項を含む検量線式を使

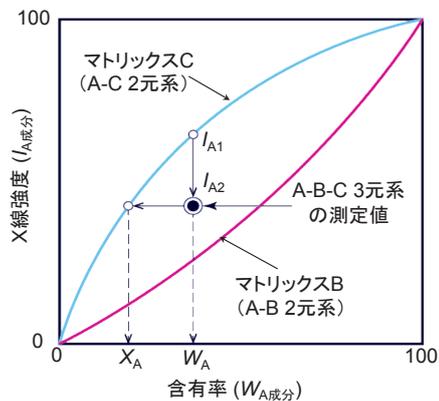


図9 3元系の試料モデル

用する。マトリックス補正には、様々な補正モデルが利用されている<sup>14)15)</sup>が、ここではJISの方法を用いる。

図9において「マトリックスB」は「A-B」2成分試料中の測定線をA成分とした検量線である。一方、「マトリックスC」は「A-C」2成分系試料中のA成分の検量線とする。

図9で「マトリックスC」の検量線に注目する。まず、「A-C」2元系試料を測定した場合、測定点は「マトリックスC」の検量線上なので、X線分析値 $X_A$ は化学分析値 $W_A$ と一致し、式(5)が成り立つ。

$$\frac{W_A}{X_A} = 1 \dots\dots\dots (5)$$

ここで、B成分が加わった「A-B-C」の3元系試料を測定した場合、C成分の一部がB成分に置き代わったこととなり、測定強度が変化する。すなわち、図9に示す測定値のように測定強度が $I_{A1}$ から $I_{A2}$ に減少する。その時、「マトリックスC」の検量線で分析した定量値を $X_A$ とすると、式(5)の関係が崩れ、式(6)になる。

$$\frac{W_A}{X_A} > 1 \dots\dots\dots (6)$$

ここで $W_A/X_A$ の1からのずれがB成分の含有率 $W_B$ に比例するとし、 $d_B$ を補正係数として置いたとき、式(7)が成立する。

$$\begin{aligned} \frac{W_A}{X_A} &= 1 + d_B W_B \dots\dots\dots (7) \\ \therefore W_A &= X_A (1 + d_B W_B) \end{aligned}$$

未知試料の分析は測定したX線強度をマトリックス「C」(2元系)の検量線を使って $X_A$ を求め、式(7)に従ってB成分の補正を加え、補正定量値 $W_A$ を算出する手順で行われる。

#### 4.3.2 マトリックス補正式

実際の試料は2元系や3元系のような理想的なもの

は少ない。式 (7) を拡張すると多元系に適用できる式 (8) が得られる。

$$W_i = X_i \left( 1 + \sum_j d_j W_j \right) \dots\dots\dots (8)$$

上式は吸収励起補正の補正式であるが、後述するスペクトルの重なるの補正を加えるとマトリックス補正式 (9) が得られる。

$$W_i = X_i \left( 1 + \sum_j d_j W_j \right) - \sum_j \ell_j W_j \dots\dots\dots (9)$$

ただし、 $W_i$ : 定量元素 ( $i$ ) の補正定量値 [mass%],  $X_i$ : 定量元素 ( $i$ ) の未補正定量値 [mass%],  $d_j$ : 共存元素 ( $j$ ) による吸収励起補正のマトリックス補正係数,  $\ell_j$ : 重なり補正係数,  $W_j$ : 共存元素 ( $j$ ) の含有率 [mass%]

この補正方法では、分析線を補正する共存元素はベース元素 (主成分の元素, 鉄鋼では Fe となる) 以外の元素である。

#### 4・3・3 推定基準値

2 元系試料の検量線を多元系試料に対応できる基準の検量線にするためには前準備が必要となる。式 (9) を変形すると式 (10) の推定基準値の式が得られる。

$$\hat{X}_i = \frac{W_i + \sum \ell_j W_j}{1 + \sum d_j W_j} \dots\dots\dots (10)$$

$\hat{X}_i$ : 定量元素の推定基準値 [mass%],  $W_i$ : 定量元素の標準値 [mass%],  $W_j$ : 共存元素の標準値 [mass%]

推定基準値は、標準試料の「みかけ」の含有率で、未知試料分析時の基準検量線による定量値である未補正定量値に対応している。推定基準値と基準検量線の求め方について説明する。まず標準試料の推定基準値  $\hat{X}_i$  を式 (10) から算出する。この計算に際しては  $d_j$  の値は既知であり、同時に重なり補正係数  $\ell_j$  も予備実験で求めているものとする。

JIS G 1256 には“ $d_j$ 表”があり、鉄ベースおよびニッケルベースについて  $d_j$  値がそれぞれ求められている。それを用いてステンレス鋼のクロム (鉄ベース) を例にとり具体的な計算手順を示す。式 (11) は次のようになる。

$$\hat{X}_{Cr} = W_{Cr} / \begin{pmatrix} 1 - 0.0227W_C + 0.0101W_{Si} + \\ 0.0032W_{Mn} + 0.0041W_{Ni} + \\ 0.0311W_{Mo} + 0.0058W_{Cu} + \\ 0.0397W_{Ti} + 0.0282W_{Nb} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (11)$$

$W_C, W_{Si} \dots\dots$ には標準試料の各元素の含有率 (mass%) を代入し、 $W_{Cr}$ には Cr の含有率 (mass%) を代入して推定基準値  $\hat{X}_{Cr}$  を計算する。ここで含有している全元素

によるマトリックス補正はかならずしも必要ではなく、影響の大きい共存元素のみで補正して推定基準値  $\hat{X}_i$  を求めても実用精度を満足できる場合が多い。次に複数の標準試料に対して算出した推定基準値  $\hat{X}_i$  と測定強度の関係から式 (12) の検量線を作成することができる。

$$\hat{X}_i = aI_i + b \text{ または } \hat{X}_i = aI_i^2 + bI_i + c \dots\dots\dots (12)$$

以上の化学分析値の含有率  $W_i$  と推定基準値  $\hat{X}_i$  との関係を図 10 にまとめた。前述のとおり、推定基準値は標準試料の“みかけ”の含有率となり、測定された X 線強度と推定基準値のグラフはマトリックス効果が補正されているので、良い相関を示す。実測したステンレス鋼の Cr の検量線を図 11 に示した。図 11 (A) では、

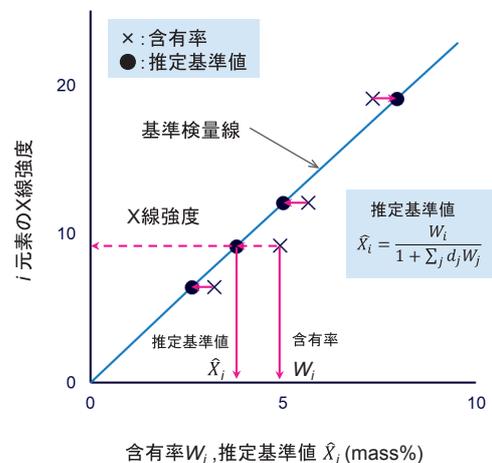


図 10 含有率と推定基準値

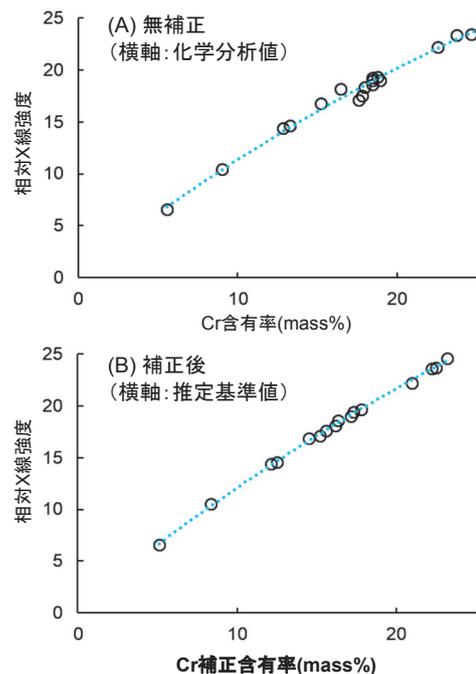


図 11 ステンレス鋼中のクロム (Cr) (A) 無補正, (B) 補正検量線

共存元素の影響により相関が良くないが、補正された図11 (B) の検量線の相関は向上している。紹介したマトリックス補正の計算手法により、検量線の正確度は向上し、より正確な定量分析が可能となっている。

#### 4.3.4 未知試料の定量方法

未知試料の定量分析は、測定したX線強度から式(12)の検量線で未補正定量値  $X_i$  を求め、式(9)に代入し、共存元素の補正を行い、補正定量値  $\hat{W}_i$  を求める。この計算は逐次繰り返して計算を行う。

第1回目の繰り返し計算では、共存元素の含有率には共存元素の未補正定量値  $\hat{X}_j$  を、2回目以降は共存元素でも計算されている補正定量値  $\hat{W}_j$  を使用する。この繰り返し計算は、全元素の定量値が収束するまで繰り返し、最終結果を  $W_i$  とする。

この計算について、前記のクロム (Cr) の例で補正定量値の算出 ( $\hat{W}_{Cr}$  の計算) 例を式(13)に示す。重なり補正はないものとする。共存元素の含有率は、第1回のとき未補正定量値  $\hat{X}_j$  と定量元素の未補正定量値 ( $X_{Cr}$ ) を代入して  $\hat{W}_{Cr}$  を計算する。

$$\hat{W}_{Cr} = X_{Cr} \begin{pmatrix} 1 - 0.0227W_c + 0.0101\hat{X}_{Si} + \\ 0.0032\hat{X}_{Mn} + 0.0041\hat{X}_{Ni} + \\ 0.0311\hat{X}_{Mo} + 0.0058\hat{X}_{Cu} + \\ 0.0397\hat{X}_{Ti} + 0.0282\hat{X}_{Nb} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (13)$$

第2回以降の繰り返し計算では、共存元素の補正定量値  $\hat{W}_j$  を使用する。こうして繰り返し計算を行い、 $\hat{W}_{Cr}$  の値が収束するまで行う。

なお、上式には、炭素 (C) の補正項 ( $-0.0227 W_c$ ) を含んでいるが、加補正元素が分析対象元素でない (C を測定しなかった) 場合、この含有率を試料ごとに手入力して補正するか、あるいは影響が少ないときは補正項から除く。

### 4.4 重なり補正

#### 4.4.1 スペクトルの重なりと補正法の概略

分析線に近接する妨害線の影響は、波長 (エネルギー) が近い場合で、重なりがWDXならば分光系の角度分解能に依存し、EDXでは検出器のエネルギー分解能に依存する。その他、WDXならば高次線の影響、EDXならば、パイルアップやエスケープピークを考慮する必要がある。

分析線の重なりは光学系に依存するため、重なり補正係数はマトリックス補正係数 " $d_j$ " のような数表はなく、装置、測定条件ごとに、実験的に求めなければならない。ただし、装置の光学系、検出器等が同じ測定条件であれば、重なり補正係数は大きな差はない。重なりの有無は、定性分析などにより確認する。

#### 4.4.2 重なり補正係数の求め方

重なり補正の代表的な方法を二つ紹介する。分析線のX線強度を妨害元素のX線強度を用いて補正する方法と、もう一つは鉄鋼のJIS G 1256で採用されている分析元素の定量値を妨害元素の含有率定量値で補正する方法である。

まず、妨害元素のX線強度で補正する方法について説明する。図12はWDXで測定した分析元素の硫黄 (S) の  $S K\alpha$  線に対してモリブデン (Mo) の  $Mo L\alpha$  線の重なりを示している。 $S K\alpha$  線のピークに  $Mo L\alpha$  線のすそが重なっているため、S分析においてMoの重なりの影響が発生する。

図13は、鉄鋼試料中の硫黄の検量線である。硫黄 (S)、鉄 (Fe) の2元系の検量線 (A) に比べ、試料にモリブデン (Mo) が含む場合、SのX線強度はMoの重なりによって強度が高くなる。もし、(B) に示すようにMoの含有率が同じであれば、重なりの影響は同じとなるため、バイアスを含んだ検量線となる。

図12に基づき、重なり補正係数を決定する。純物質のSとMoをそれぞれ測定すると実線で示したスペクトルが得られる。両方を含む試料では合成した点線のようなプロファイルとなる。 $\alpha$ 、 $\beta$ を  $Mo L\alpha$  線、 $S K\alpha$  線のそれぞれの相手スペクトルへの重なり率とすると次の関

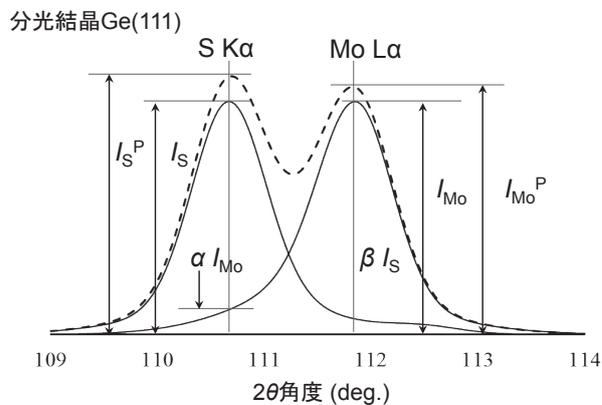


図12 S KαとMo Lαの重なり

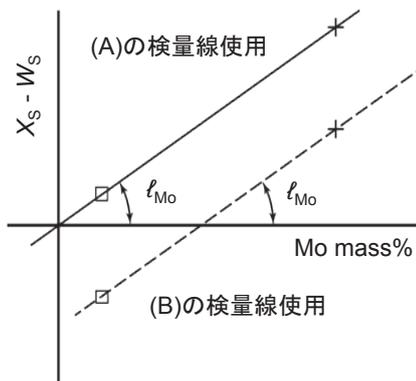


図13 硫黄 (S) の検量線

×, □印のデータはモリブデン (Mo) 含む

係が成立する。

$$I_S^p = I_S + \alpha \cdot I_{Mo} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$I_{Mo}^p = I_{Mo} + \beta \cdot I_S \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\begin{aligned} \therefore I_S &= I_S^p - \alpha \cdot I_{Mo} = I_S^p - \alpha(I_{Mo}^p - \beta I_S) \\ &= I_S^p - \alpha I_{Mo}^p + \alpha \cdot \beta I_S \end{aligned}$$

$\alpha \times \beta$  が小さいと次のようになる。

$$I_S \doteq I_S^p - \alpha I_{Mo}^p \quad \dots\dots\dots (16)$$

このように、妨害線への分析線の重なりが無視できるとき、式(16)で重なり補正が可能である。

EDXの場合、S  $K\alpha$  (2.31 keV)、Mo  $L\alpha$  (2.29 keV)でエネルギーの差は0.02 keV (20 eV)となり、検出器の分解能が130 eV程度なので互いのスペクトルはほぼ完全に重なる。この時は加補正線にMo  $L\alpha$ 線の代わりに妨害のないMo  $K\alpha$ 線(17.4 keV)を使用して、式(16)で補正する方法もある。この方法であれば、分析線と加補正線の互いの重なりはない。WDXもこの方法を適用できる。

次に、JIS G 1256の方法を示す。上記、硫黄(S)分析に対する重なり補正は妨害線Mo  $L\alpha$ 線を測定する代わりにMo  $K\alpha$ 線を測定し、検量線でMoの含有率を求め、この含有率で重なり補正をする方法を採用している。これは妨害元素の含有率と重なりの影響が比例関係であることを利用している。

重なり補正係数“ $\ell_j$ ”を求める方法として、分析元素と妨害元素の両方含む標準試料を使用する方法と、妨害元素を含まない標準試料(2元素試料など)で求める方法とがある。

妨害元素を含まない標準試料を使用する場合として、Fe-Sの2元素試料でSの検量線を作成し、Fe-S-Moの3元素試料を測定する。Fe-Sの2元素試料で作成した基準検量線で求めた3元素試料の未補正定量値を“ $X_s$ ”とすると、次の関係式が成り立つ。

$$W_s = X_s - \ell_{Mo} \cdot W_{Mo} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\therefore \ell_{Mo} = \frac{X_s - W_s}{W_{Mo}} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ただし、ここで $W_s$ は3元素試料のSの標準値(化学分析値)、 $W_{Mo}$ は同じくMoの標準値である。

図14は縦軸 $X_s - W_s$ 、横軸 $W_{Mo}$ でプロットすると傾きが $\ell_{Mo}$ となることを示したグラフである。グラフの傾きから重なり補正係数を求める。

分析元素と妨害元素の両方を含む、多数の標準試料を使用する方法では、多重回帰計算で検量線定数と重なり補正係数 $\ell_j$ を同時に計算で求める。(このとき $d_j$ は固定

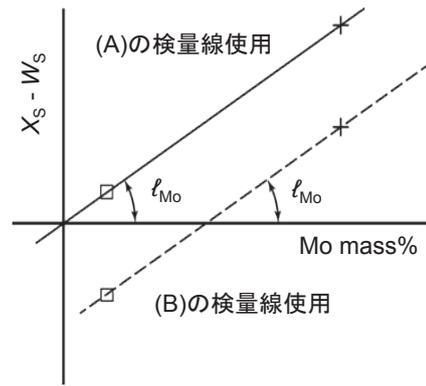


図14 重なり補正係数 $\ell_{Mo}$ の決定

値で入力)

#### 4.5 マトリックス補正係数の求め方

最後にマトリックス補正係数“ $d_j$ ”の求め方について述べる。鉄系やニッケル系ではJIS G 1256に“ $d_j$ 表”が掲載されており、この補正係数を使用して定量分析を行うことができる。しかしながら、マトリックス補正係数 $d_j$ が存在しないアプリケーションも多い。マトリックス補正係数の求め方は種々の方法があり、最近ではFP法による理論強度を用いた補正係数算出法を使用することで、大方のアプリケーションに対応できるようになっている。

計算の概念を理解する上で、実験的算出法の代表的な $d_j$ 算出法である個別三元法を紹介する。実験的算出法において、回帰計算法が多数のマトリックス補正係数計算用標準試料を使用し、同時に多数の補正係数を求めるのに対して、個別三元法では2元素標準試料とそれに1元素を追加した1個または少ない個数の3元素標準試料(鉄鋼の場合Fe-i-j)を使用して、元素ごとに個別に補正係数を求める。実際に鉄鋼において $d_j$ を算出するときに使われた。

図15に基づき補正係数の求め方を説明する。分析元素を“ $i$ ”として“Fe-i”試料を使用して2元素検量線

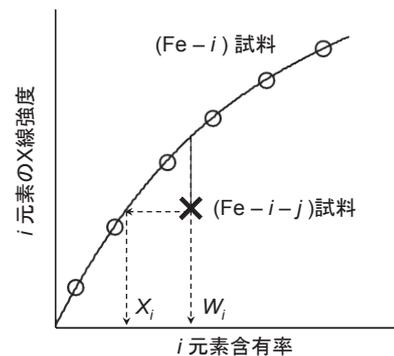


図15 個別三元法

を作成する。次に、3 元系試料“Fe-*i-j*”の *i* 元素の測定強度を使用する。この場合、*i* 元素、*j* 元素とも高含有率の方がよい。“Fe-*i-j*”試料の *i* 元素の含有率を  $W_i$ 、2 元系検量線による検量線定量値を  $X_i$ 、*j* 元素の含有率  $W_j$  とすると“ $d_j$ ”は次の式 (19) で求めることができる。

$$d_j = \frac{(W_i + \sum \ell_j W_j) - X_i}{X_i W_j} \dots\dots\dots (19)$$

FP 法では理論強度を実測強度として計算することで  $d_j$  を算出することができる。

以上、XRF の定量分析における代表的な数値演算補正法について述べた。高マトリックスをもつ測定試料に対し、数値補正による正確な定量分析を迅速に提供することで、蛍光 X 線は鉄鋼、非鉄、耐火物といった現場における元素管理分析で活躍し、品質の高い製品を供給することに役立っている。

## 5 応用 例

### 5.1 製品管理における定量データの応用

XRF による元素分析は迅速、高精度といった特長を生かし、製造工程中の品質管理として従来から応用されている。製造現場の各サイトにおいて XRF 分析を行い、逐次測定される大量のデータに対し  $\bar{X}-R$  管理図等で管理し、品質異常を発見、また、データのトレンドを分析することで品質予測を行うことができる。こうした工程管理による不良品の流出防止、万が一、不良品が発生した場合は元素解析を始めとしたあらゆる分析手法で発生原因調査等を行い、事故の再発を防止する。

### 5.2 迅速な高精度定量分析の応用

高精度の品質管理の例で鉄鋼の高合金の例を示す。高合金はニッケル (Ni) やクロム (Cr) の比率を高めた合金で、ステンレス鋼に比べ、耐熱性、耐食性、磁気特性が優れている。自動車、船舶等の部品や腐食の影響があるパイプライン等に幅広く使用されている。ニッケル (Ni)、クロム (Cr) といった有価金属を炉にて合金化する上で、精度よく配合する元素の含有率の管理をしなければならない。主に炉前で分析に使用されている同時型 WDX における分析精度は、1 回の分析時間を 60 秒として、10 回繰り返し測定における標準偏差はクロム (Cr) 17 mass% で標準偏差 0.0015 mass% となり、変動係数 C.V % は 0.01 % である。また、ニッケル (Ni) 2 mass% で、標準偏差および変動係数 C.V % はそれぞれ 0.0003 mass%、0.02 % となる。わずか 60 秒の測定で高精度の定量分析を可能とし、その元素情報を炉にフィードバックすることで高精度の元素品質管理ができる。これが現場分析における XRF の大きな強みの一つである。製品で規格されている含有率範囲内において調

合を高精度に制御することができるため、材料コストを抑え、かつ高品質の製品を提供することができる。

### 5.3 セメントにおける管理分析

セメント製造設備の大型化、省力化、省エネルギー化、燃料の多様化が進んでいる。近年のセメント業界は産業廃棄物処理の役目を担っており、まさにサステナブル業界の一つであるといえる。セメントの品質を維持向上するため調査原料、受け入れ原料、中間製品および製品の化学成分の迅速・正確な把握が益々重要視されている。

図 16 にセメント製造工程の模式図を示す。原料工程、焼成工程、仕上工程において、XRF による迅速な分析がなされており、それぞれの箇所で得られた膨大なデータは一極集中され、分析された結果は、フィードバックにより、それぞれの工程を制御している。

XRF 分析は主に調査原料のオンライン制御に使用され、図 16 では、①原料調査、②中間製品 (クリンカ)、③製品 (セメント) の成分管理にも用いられており、主に WDX の装置が使われている。近年は、産業廃棄物の

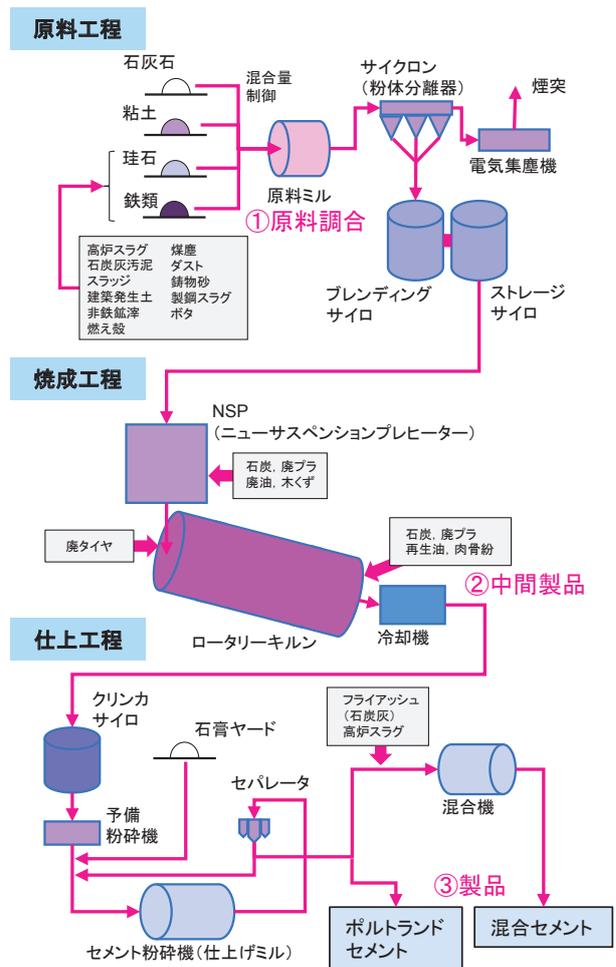


図 16 乾式セメント製造工程の例  
測定管理箇所①原料調査、②中間製品 (クリンカ)、③セメント製品。

受け入れ分析, また工程内での塩素濃化が問題となっており高温焼却, 脱塩工程の管理も重要になっている. こうした焼却物の受け入れ検査には, 塩素が分析可能なEDXや小型のWDXが使用されている.

## 6 終わりに

XRFの基本原理, 定性分析, 定量分析及びその応用例について紹介した. 今回は割愛したが, XRFは分析装置, データ解析も重要であるが, 試料前処理が重要である. すべてにおいて試料のサンプリング方法が要であり, 試料処理では, 鉄鋼系のインゴット試料であれば分析面の研磨方法, 粉末のセメント試料, 耐火物試料等であれば, 粉碎, 加圧成形, さらに粉末の粒度効果, 粒度効果をなくすためのガラスビード法など, 多くの方法がある. また, 検量線法の補正法でも数値補正だけでなく, 一般の分析機器で行われている内標準法, 散乱線レシオ法や標準添加法がある. 最近ではスタンダードレスFP法によるスクリーニング分析が多く, 標準試料が準備できない研究開発などに応用されている. 試料調整を含め, これらを解説した文献を参考にいただきたい<sup>16)~18)</sup>.

今回はXRF分析の原点にもどり実際の現場で応用されている定量分析の計算方法を中心に解説した. 日々, 活用されている分析装置のデータ解析手法の基本を理解し, 応用につなげてもらいたい.

## 文 献

- 1) JIS G 1256, 鉄及び鋼—蛍光X線分析方法.
- 2) JIS H 1292, 銅合金の蛍光X線分析方法.
- 3) JIS H 1287, ニッケル及びニッケル合金—蛍光X線分析方

法.

- 4) JIS R 5204, セメントの蛍光X線分析方法.
- 5) JIS R 2216, 耐火物製品の蛍光X線分析方法.
- 6) 片岡由行, 古澤衛一, 河野久征: リガクジャーナル 38, 30 (2007).
- 7) MANNE SIEGBAHN: *Nature.*, **96** (2416): 676 (17 Feb 1916).
- 8) Moseley, Henry G. J.: *Philosophical Magazine.*, **6** 27: 703 (1914).
- 9) J. Shreman: *Spectrochem. Acta.*, **1**, 283 (1955).
- 10) T. Shiraiwa, N. Fujino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, 886 (1966).
- 11) J. W. Criss and L. S. Birks: *Anal. Chem.*, **40**, 1080 (1968).
- 12) 片岡由行: X線分析の進歩, **50**, 33 (2019).
- 13) 桜井健次 (編集, 著): “リファレンスフリー蛍光X線分析入門”, (2019), (講談社), (講談社サイエンティフィック).
- 14) G. R. Lachance, R. J. Traill: *Can. J. Spectrosc.*, **11**, 43 (1966).
- 15) W. K. de Jongh: *X-ray Spectrom.*, **2**, 151 (1973).
- 16) 辻 幸一 (編集, 著), 村松康司 (編集, 著): “X線分光法 (分光法シリーズ)”, (2018), (講談社サイエンティフィック).
- 17) 中井 泉 (編集): “蛍光X線分析の実際”, 第2版, (2016), (朝倉書店).
- 18) 森山孝男 (編集): “蛍光X線分析ハンドブック”, (2022), (株式会社リガク).



森山 孝男 (MORIYAMA Takao)

株式会社リガク (〒569-1146 大阪府高槻市赤大路町 14-8). 京都工芸繊維大学博士後期課程終了. 博士 (学術). 《現在の研究テーマ》蛍光X線によるアプリケーション開発など. 「蛍光X線分析用点滴乾燥試料保持具 (特許第 3793829 号)」で「中小企業庁長官賞」を受賞. 《主な著書》“蛍光X線分析ハンドブック”, 株式会社リガク, (2022), ISBN 978-4-910603-09-4. 《趣味》ドライブ, 釣り (船, 波止), 模型  
E-mail: t-moriya@rigaku.co.jp

## 『ぶんせき』再録集 vol. 1 出版のお知らせ

ぶんせき誌の過去記事の有効利用の一環として、『ぶんせき』再録集 vol. 1 が出版されました. 2011 年から 2020 年まで, 10 年間分の〈ミニファイル〉の記事が詰まっています.

下記 10 章からなり, それぞれ 12 から 14 の話題が集められています.

1. 実験器具に用いられる素材の特徴, 2. 分析がかかわる資格, 3. 顕微鏡と画像データ処理, 4. 最新の web 文献検索データベース, 5. ポータブル型分析装置, 6. 分析化学と材料物性, 7. 分析化学者のための多変量解析入門, 8. 土壌分析, 9. サンプリング, 10. 前処理に必要な器具や装置の正しい使用法.

本書はアマゾンオンデマンド出版サービスを利用して出版した書籍です, 書店には並びません. アマゾンサイトからのネット注文のみとなりますので, ご注意ください. 詳しくは「ぶんせき」誌ホームページをご確認ください.