

ガラス工業における蛍光 X 線分析の応用

(株) リガク X線機器事業部 SBU WDX 大阪分析センター

高橋 学人

Application of X-ray fluorescence analysis to glass industry

Gakuto Takahashi

Rigaku Corporation Osaka Application Laboratory SBU:Wavelength Dispersive XRF X-ray Instrument Division

1. はじめに

元素分析手法である蛍光 X 線分析 (XRF: X-ray fluorescence analysis) はさまざまな分野 (表 1) で利用され、また機器および分析法ともに進化を続けている¹⁾。化学分析法と比較して分析者の熟練度による誤差が少なく、自動化することで多数の試料を容易に分析することが可能となった。高精度、非破壊、迅速、試料調製を含め分析が容易という特徴があり、固体・粉体・液体を直接分析でき、液化が不要であるため、低コストで環境に優しい分析法として認知され、品質管理や研究開発等に広く用いられている。ガラス工業の分野では主に原料分析や、ガラス製品の分析に利用されており、近年では遮熱ガラスや太陽光パネル、液晶パネル等の高機能ガラスの分析にも利用されている。本

稿では一般的な蛍光 X 線分析法の原理を説明し、ガラス関連分野における定性・定量分析例及び、最近の応用例を紹介する。なお、今回紹介するデータは (株) リガク製波長分散型蛍光

表 1 蛍光 X 線分析法の応用分野

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・海水 土壌汚染 大気粉塵 産業廃棄物 汚泥・石炭灰 WEEE/RoHS
鉱業 鉱石 岩石 火山灰	石油・石炭 灯油・重油 石炭 バイオ燃料 グリース 潤滑油 切削油	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
電子磁性材料 光磁気ディスク 磁気ヘッド 液晶・CRT 磁石 LSI メモリ	セメント セメント原料 スラグ 焼却灰	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

〒569-1146 大阪府高槻市赤大路町 14-8
 TEL 072-693-7991
 FAX 072-696-8066
 E-mail: g-takaha@rigaku.co.jp



図1 ZSX PrimusII (リガク製)

X線分析装置 ZSX PrimusII (図1) により測定した。

2. 蛍光 X 線分析の概要

蛍光 X 線分析は ${}_{4}\text{Be}\sim{}_{92}\text{U}$ の分析が可能であり、分析可能な濃度範囲はサブ ppm \sim 100 mass %までと幅広い。測定時間は定性分析であれば ${}_{9}\text{F}\sim{}_{92}\text{U}$ までの元素範囲で約5分程度、定量分析であれば1元素10 \sim 60秒程度で分析することができる。以下に蛍光 X 線分析の概要を説明する。

2.1 蛍光 X 線の発生

図2に入射 X 線と原子の相互作用について、Bohrの原子モデルを使用し模式的に示す。X線管より発生した一次 X 線を物質(試料)に照射すると、一次 X 線は物質中の原子の K, L 殻などの軌道電子を弾き飛ばし(光電効

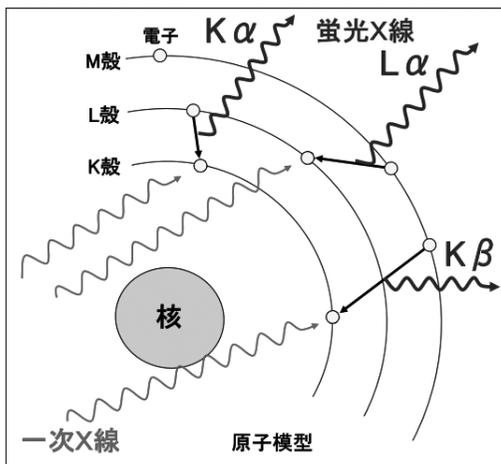


図2 蛍光 X 線の発生

果)、跳ばされた光電子は原子外に叩き出される。K殻またはL殻にできた空位に外殻から電子が落ち込み、定常状態に戻る。このとき、外殻と空位となっていた内殻のエネルギー差に相当する波長の蛍光 X 線が放射される。K殻に遷移する際に発生する蛍光 X 線が K 系列、L殻に遷移する際発生する蛍光 X 線が L 系列であり、さらに各系列で遷移元の電子殻により α , β , γ 等の複数の波長の蛍光 X 線が存在する。

2.2 波長分散型蛍光 X 線分析装置

蛍光 X 線分析装置は分光方法の違いにより波長分散型(WDX:Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry)とエネルギー分散型(EDX:Energy Dispersive X-ray Spectrometry)に分けられる。本稿では波長分散型装置の原理について説明する。図3は波長分散型蛍光 X 線分析装置の内部構造である。波長分散型では一次 X 線を試料に照射し、試料から発生した蛍光 X 線を分光結晶で分光し検出器で検出し X 線強度を計数する。分光結晶(面間隔 d)に波長 λ の X 線が θ の角度で入射するとき、ブラッグ条件 $2d\sin\theta = n\lambda$ (n :整数)を満たす波長の X 線のみが回折現象により反射し検出器に入射する。蛍光 X 線は元素ごとに固有の波長を持つので、分光結晶(θ)と検出器(2θ)の位置関係を連続的に変化させて、反射する X 線強度を測定すると蛍光 X 線スペ

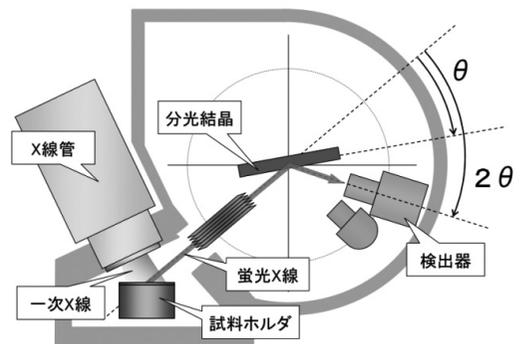


図3 波長分散型蛍光 X 線分析装置(走査型)の構造

クトルが得られ、ピーク角度 2θ からその試料にどんな元素が含まれているかがわかる（定性分析）。また、あらかじめ分析したい元素が決まっていれば、分析元素固有の波長に対応した角度 2θ の X 線強度を測定することで、試料にどのくらいその元素が含まれているのかわかる（定量分析）。

波長分散型蛍光 X 線分析装置には分析目的に応じてさまざまな機種が販売されており、固体や粉末分析に適した上面照射型や液体分析に適した下面照射型、さらに複数の成分を短時間で分析できる多元素同時型があり、近年では卓上型の装置も販売されている。

2.3 試料調製法

分析面が平滑なガラス板であればそのまま分析することができ、粉末の場合は試料を押し固めペレットにする加圧成形法（図 4）や、高分子フィルムを張ったプラスチック容器に試料を入れ測定するルースパウダー法（図 5）を用いる。試料量は酸化物粉末であれば 3~5 g 程度で十分である。蛍光 X 線分析法では同一の試料調製法において主成分から微量成分までを分析することができる。試料量が少ない場合は感度が低下するが、100 mg 程度の試料量でも分析可能である。また、粉末状態での不均質性（粒度・鉱物効果）を除去することができるガラス

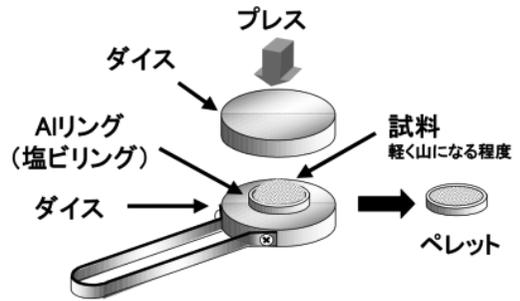


図 4 加圧成形法

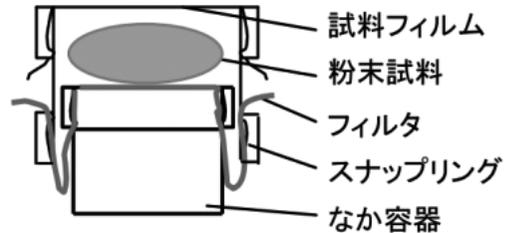


図 5 ルースパウダー法（上下面照射型用）

ビード法もある。

3. 分析例

3.1 半定量分析

蛍光 X 線分析における定量分析では、あらかじめ標準試料で検量線等を作成しておき、分析試料の X 線強度から分析値を決定するが、研究開発等では標準試料を用意できないことが多い。蛍光 X 線分析では標準試料が用意でき

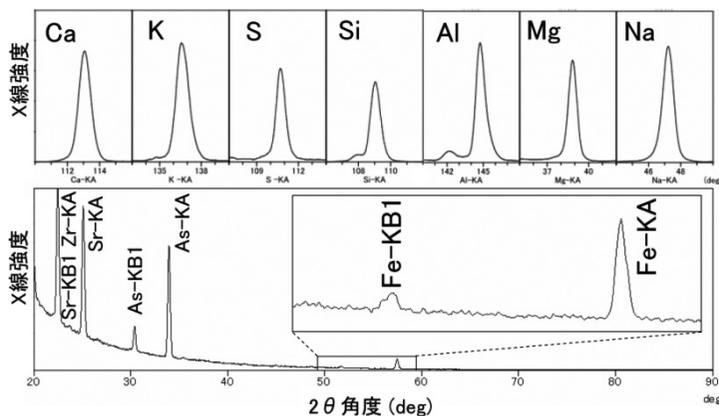


図 6 ソーダライムガラス (NIST 620) の定性チャート

表2 ソーダライムガラス (NIST 620) の半定量分析結果

成分	単位:mass%	
	分析値	標準値
Na ₂ O	14.5	14.39
MgO	3.89	3.69
Al ₂ O ₃	1.9	1.8
SiO ₂	71.3	72.08
SO ₃	0.23	0.28
K ₂ O	0.38	0.41
CaO	7.62	7.11
TiO ₂	0.014	0.018
Fe ₂ O ₃	0.046	0.043
As ₂ O ₃	0.076	0.056
SrO	0.036	—
ZrO ₂	0.025	—

ない場合でもファンダメンタルパラメータ法(以下FP法)により定性分析結果と予めソフトウェアに格納された感度ライブラリから、直接概略の含有率を求めることができる(半定量分析)³⁾。

測定時にはソフトウェアの設定で試料が酸化物か金属か、あるいは試料調製の情報を入力

し、分析条件を指定すれば定性分析及び半定量分析が自動的に行なわれ、分析結果を得ることができる。データ処理についてはバックグラウンドの処理やピークの重なり、共存元素による吸収励起等の補正を自動的に行っている。図6は板状のソーダライムガラス(NIST 620)の定性チャートである。チャートより主成分のSi, Al, Ca, Mg, K, Na及び微量のAs, Fe等のピークを明確に確認することができる。半定量分析結果(表2)は主成分から微量成分まで標準値とよく一致している。半定量分析はリサイクルガラス等の品種判別から、RoHS指令の対象物質であるCd, Cr, Pb等のppmオーダーの微量元素の分析等にも広く利用されている。

3.2 検量線法による定量分析

検量線法は機器分析で一般的に用いられる定量分析手法である。標準試料を用いるため正確、かつ高精度な分析が可能で、管理分析などに用いられる²⁾。検量線法は、標準試料を測定して分析元素の含有率とX線強度の相関を検量線として予め求めておく方法である。

検量線の例として、ガラスの原料でもある石

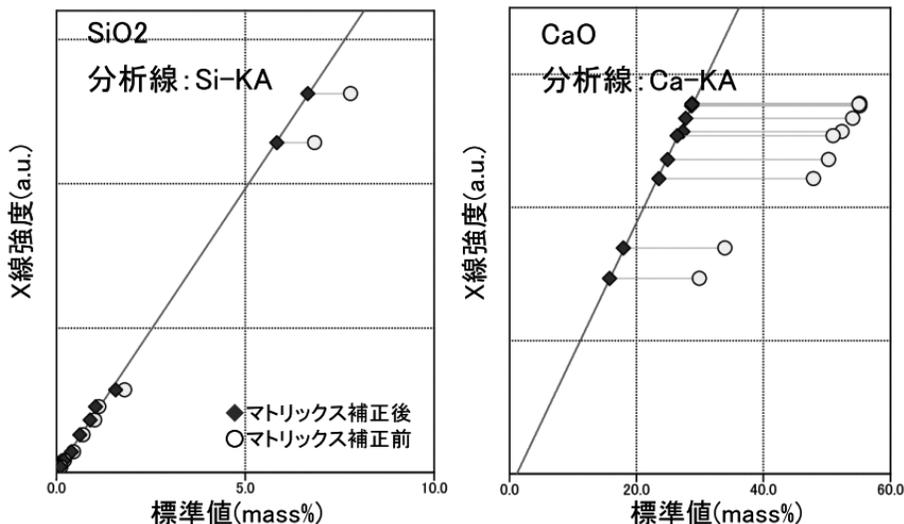


図7 石灰石中のSiO₂とCaOの検量線(試料調製法)加圧成形法

表3 ホウ珪酸ガラス中の B_2O_3 の定量分析
(測定時間) ピーク: 100 秒

繰り返し	単位:mass%	
	真空制御	
n	あり	なし
1	14.53	14.56
2	14.46	14.47
3	14.48	14.50
4	14.53	14.43
5	14.55	14.46
6	14.52	14.58
7	14.45	14.40
8	14.59	14.45
9	14.46	14.56
10	14.52	14.52
平均	14.51	14.49
標準偏差	0.045	0.061
C.V.(%)	0.31	0.42

灰石の検量線 (CaO , SiO_2) を図7に示す。共存元素の影響により分析値に誤差が生じる場合は、マトリックス補正やスペクトルの重なり補正を行うとより正確な分析が可能となる。

例として耐熱性、化学的耐久性に優れたホウ珪酸ガラス中の B_2O_3 の分析を紹介する¹⁾。ホウ珪酸ガラスは化学的安定性が高く化学分析では前処理に時間がかかるため蛍光 X 線分析が多く用いられている。蛍光 X 線分析では超軽元素 (${}_4Be \sim {}_8O$) が分析可能であるが、これらの元素の蛍光 X 線のエネルギーは低く、装置内の真空度の微妙な変化が X 線強度の安定性に影響する。ZSX PrimusII では真空制御機構 (APC: Auto Pressure Control) により、真空度を一定に保つことができ、さらに近年では分光結晶の性能向上や、X 線管のより薄い Be 窓の採用による高感度化などにより、かつては困難であった B_2O_3 を高精度に分析することが可能となった (表3)。

4. FP 法による定量分析

FP (ファンダメンタル・パラメータ) 法を用いた定量分析の応用例を紹介する³⁾。FP 法による定量計算では、分析試料の組成と物理定数 (ファンダメンタル・パラメータ) および装置定数を用いて理論的に計算した強度と測定した X 線強度が等しくなるように、試料の組成や膜厚を変化させ繰返し計算し、この結果を分析値とする。FP 法では最低でも 1 点の標準試料があれば装置定数 (装置感度) が決定できるため、複数の標準試料が用意できず検量線法が適用できない場合でも定量分析が可能となる。ディスク状のソーダライムガラスと、ガラス基板上の ITO 膜の分析例を以下に示す。

4.1 標準試料が 1 点の場合のソーダライムガラスの定量分析

ソーダライムガラス標準試料 1 点 (NIST 621) を用いて、同一品種の試料 (NIST 620) を FP 法で定量分析した例を示す。標準試料 1 点のみで装置感度を求めるため、全ての分析元素についてバックグラウンド強度を測定して、ネット強度を X 線強度として使用した。測定時間は、全元素についてピーク 40 秒、バックグラウンドはピークの前後 2 点 20 秒とした。分析成分は SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CaO , BaO , MgO , K_2O , Na_2O , As_2O_3 , SO_3 である。表4に分析試料の定量分析結果と繰返し分析結果を示す。分析値は標準値とよく一致しており、また良好な繰返し精度が得られて

表4 ソーダライムガラス (NIST 620) の定量分析結果

成分	単位:mass%			
	分析値	標準値	標準偏差	C.V.(%)
Na ₂ O	14.51	14.39	0.009	0.06
MgO	3.69	3.69	0.004	0.12
Al ₂ O ₃	1.77	1.8	0.0016	0.09
SiO ₂	72.12	72.08	0.014	0.02
SO ₃	0.27	0.28	0.0009	0.32
K ₂ O	0.39	0.41	0.0005	0.12
CaO	7.06	7.11	0.004	0.05
TiO ₂	0.018	0.018	0.0003	1.5
Fe ₂ O ₃	0.042	0.043	0.0002	0.38
As ₂ O ₃	0.057	0.056	0.00012	0.21
ZrO ₂	0.021	-	0.00005	0.22

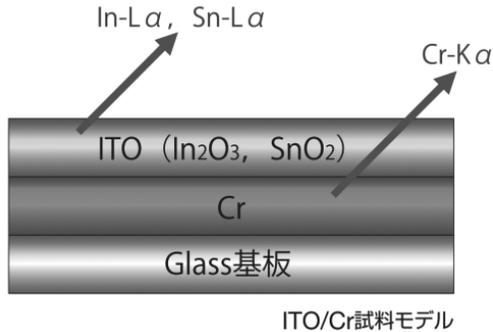


図8 ITO/Crの試料モデル

いる。

4.2 透明電極膜 (ITO) の膜厚・組成同時分析

FP法はITO膜(図8)のような薄膜試料の膜厚及び組成の同時分析にも応用されている⁴⁾。薄膜におけるFP法では層間のX線の吸収・励起も考慮し定量計算するため、この試料のように下層にCr層が存在する場合でも、その膜厚も同時に測定することができる。分析に最適な測定線は膜厚範囲や層構造によって異なるが、ソフトウェアに搭載されているシミュレーションプログラムで最適線を選ぶことができる。この結果、In-L α とSn-L α 線、及びCr-K α 線を分析線とした。表5に定量分析結果を示す。今回の分析例ではITOの標準試料を用いたが、同一層構造の薄膜標準試料が準備できない場合が多い。MICROMATTER社からは単一元素の薄膜用の標準試料が市販されてお

表5 ITO/Crの定量分析結果(膜厚・組成分析)

	ITO層 (nm)	In ₂ O ₃ (mass%)	SnO ₂ (mass%)	Cr層 (nm)
標準値	80	95	5	200
分析値	81.7	95.0	5.0	204.0

り、薄膜分析には何かと便利である。非破壊で分析できる蛍光X線分析のメリットも併せ、FP法によるガラス基板上的薄膜の分析は太陽電池のCIGSや透明電極膜AZO等にも利用されており、その他の分野では半導体関連やメッキの分析にも利用されている。

5. おわりに

蛍光X線分析法のガラス関連分野への応用例を紹介した。標準試料を用いない半定量分析や、検量線法による高精度な定量分析に加え、FP法による薄膜の膜厚及び組成分析まで応用可能なことから、今後も品質管理から研究開発までさまざまな分野での応用が期待できる。

参考文献

- 1) 河野久征：蛍光X線分析-基礎と応用-, (株)リガク, p. i-ii, p. 264 (2011)
- 2) 中井泉(編集)：蛍光X線分析の実際, 朝倉書店, p. 78 (2005)
- 3) 蛍光X線分析の手引き, (株)リガク, p. 77-86 (1982)
- 4) “20章透明電極膜の組成分析” 透明電極膜の新展開, シーエムシー出版, p. 194-199 (1999)