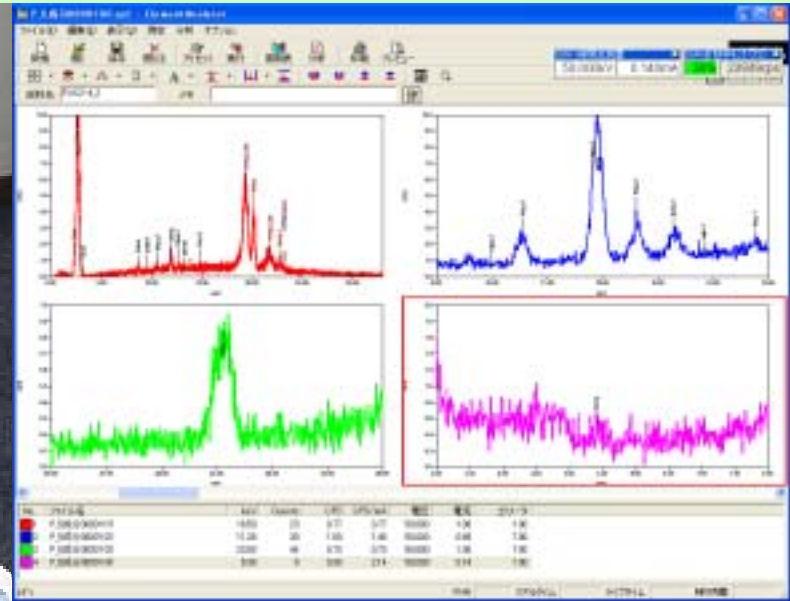


蛍光X線分析の注意事項



日本電子(株) 分析機器営業本部
 環境機器販促グループ
 安東和人

目次

A. はじめに / 良い分析をするために

A-1. 蛍光X線分析法とは

A-2. 感度向上策

A-3. 簡単操作

A-3a プラスチック

A-3b 金属

A-4. Pbふりーはんだとメッキ中のPb分析

B. ピークの重なりに注意

C. その他の注意事項

測定時間と、試料のセット

A.はじめに

スクリーニングといえども、最近では 試料の種類が増大や
分析内容の高精度化へ対応するため蛍光X線分析法の
理解が必要である。

蛍光X線分析データへの不満

- ・含有していないのに、検出された
- ・ICPと値が大きく異なる
- ・同じ試料で分析値が変動する

蛍光X線分析の基本を理解する

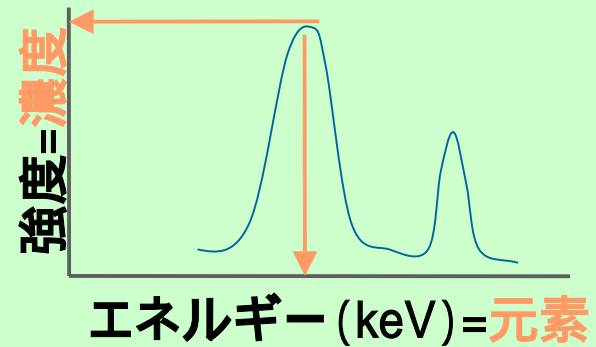
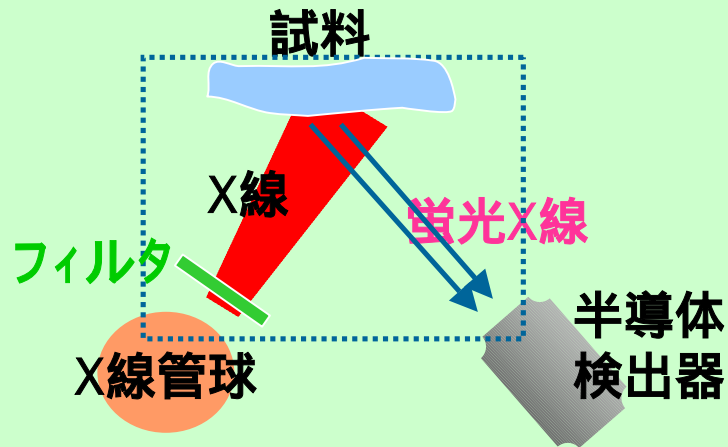
- ・装置は正常に動作？ チェック試料での確認
- ・試料は蛍光X線に適す？
均一？種類は？、厚みと面積は？平面？メッキ？
- ・すべて条件が満足されてはじめて分析ができる
- ・なお、妨害X線がある。 最終判断は人間！！

蛍光X線分析法によるスクリーニング

物質	スクリーニング	精密分析
Cd (カドミウム)	蛍光X線分析	ICP-OES AAS ICP-MS
Pb (鉛)		
Hg (水銀)		
Cr ⁶⁺ (六価クロム)	蛍光X線分析 (全Cr)	吸光光度法 イオンクロマト
PBB * 1	蛍光X線分析 (全Br)	GC-MS IAMS
PBDE * 2		

* 1 : ポリ臭化ビフェニール、* 2 : ポリ臭化ジフェニルエーテル

A-1. 蛍光X線分析法とは



エネルギー分散形蛍光X線分析法

試料に(一次)X線を照射すると、試料に含まれる元素特有の蛍光線が発生する。この蛍光X線を半導体検出器で検出し、エネルギー(横軸)から元素の種類を、X線の強さ(縦軸)から元素の濃度を算出する分析法。

蛍光X線分析法の特徴

長所

非破壊分析
重元素分析が得意
簡単操作

固体のまま分析可能

試料は均質

分析の自動化

(ランチャパネル、材料・形状補正、報告書)

小型、廉価

限界にチャレンジ

感度向上

専用フィルター、光学系の短縮

試料は大きく、厚く、測定時間を長く

精度向上

試料条件、標準試料での管理

分析値のバラツキ

統計変動

ピークの重なり

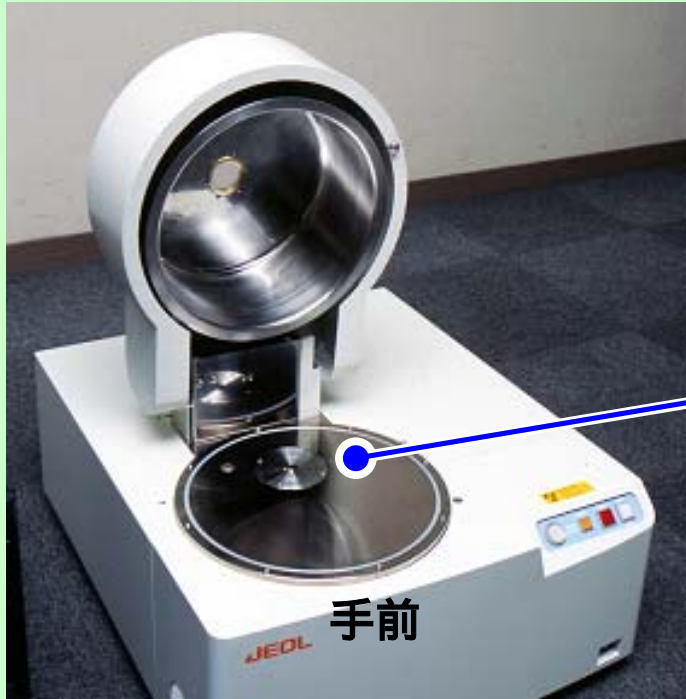
互いの元素の重なり

ゴーストピーク

エスケープピーク、SUMピーク、

回折ピーク、コンプトン散乱

試料室と試料セット



手前

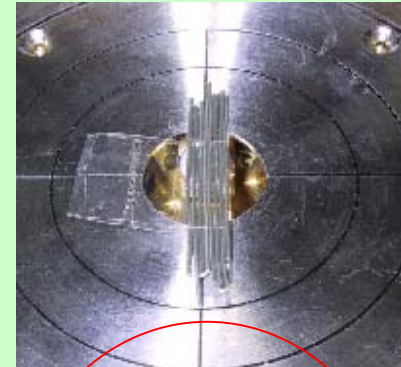
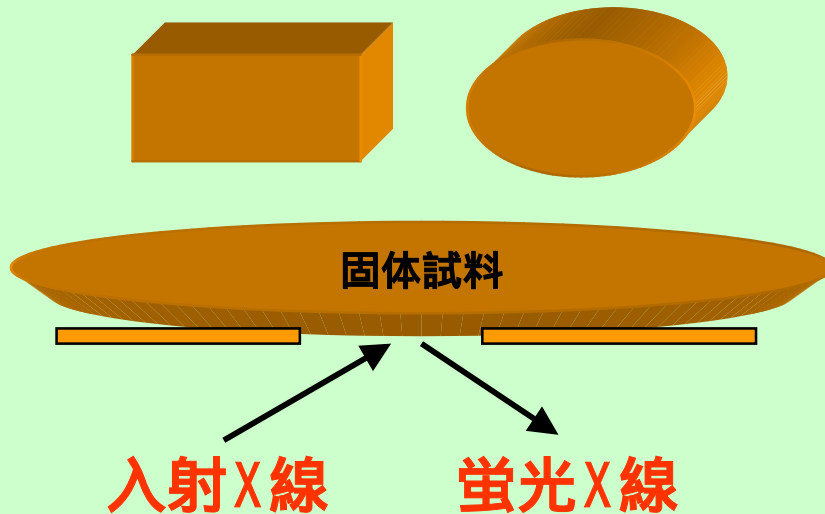


試料セット

中央の穴に試料を置く。
試料の手前斜め下から試料にX線が照射され、試料から発生した蛍光X線は奥の斜め下にある検出器に導かれる。

固体試料のサンプリング

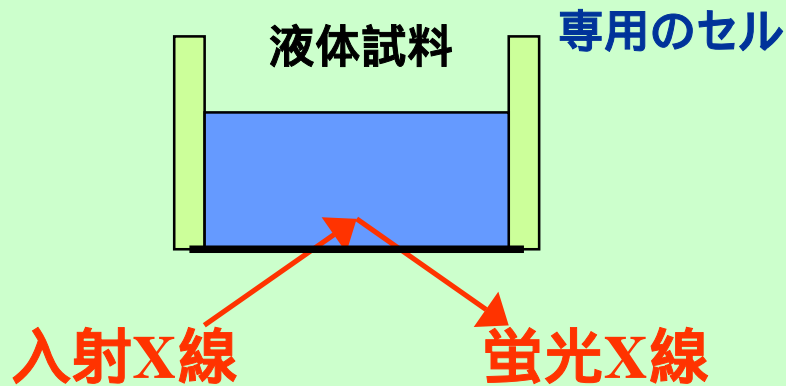
固体試料は載せるだけ



RoHSスクリーニング分析では
X線照射領域は最低 $1 \times 1.4 \text{ mm}$ の楕円
フィルターを用いての測定領域は $10 \times 15 \text{ mm}$ の楕円

液体試料のサンプリング

液体を専用の試料容器満たし、
試料室にセットする。



深さ5 ~ 10 mm、液をこぼさないように注意

A-2.感度向上策

検出限界(LLD) : どれくらい低い濃度まで検出できるか
LLDは試料の種類と元素毎に異なる

標準試料を用いてLLDを計算すると

$$LLD = 3 \cdot \{ Wt(\%) / (I_{NET}) \} \cdot (I_{BG} / T)$$

装置の性能

$I_{NET} / Wt(\%)$ を上げる

X線源Power大、光学系短縮

検出器の感度

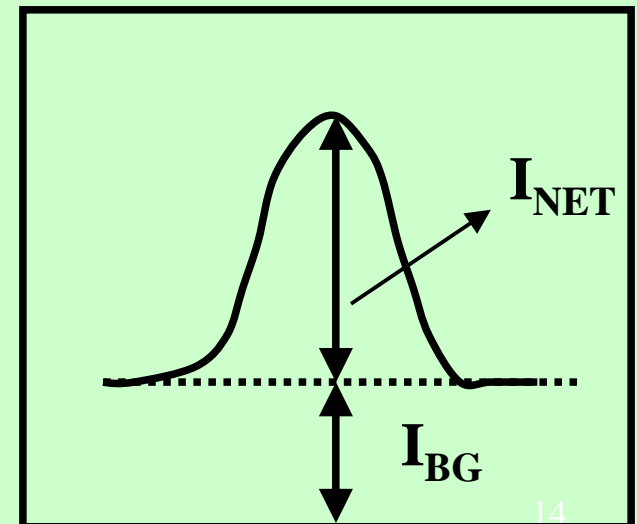
I_{BG} を小さくする

X線フィルタ

試料と使用条件

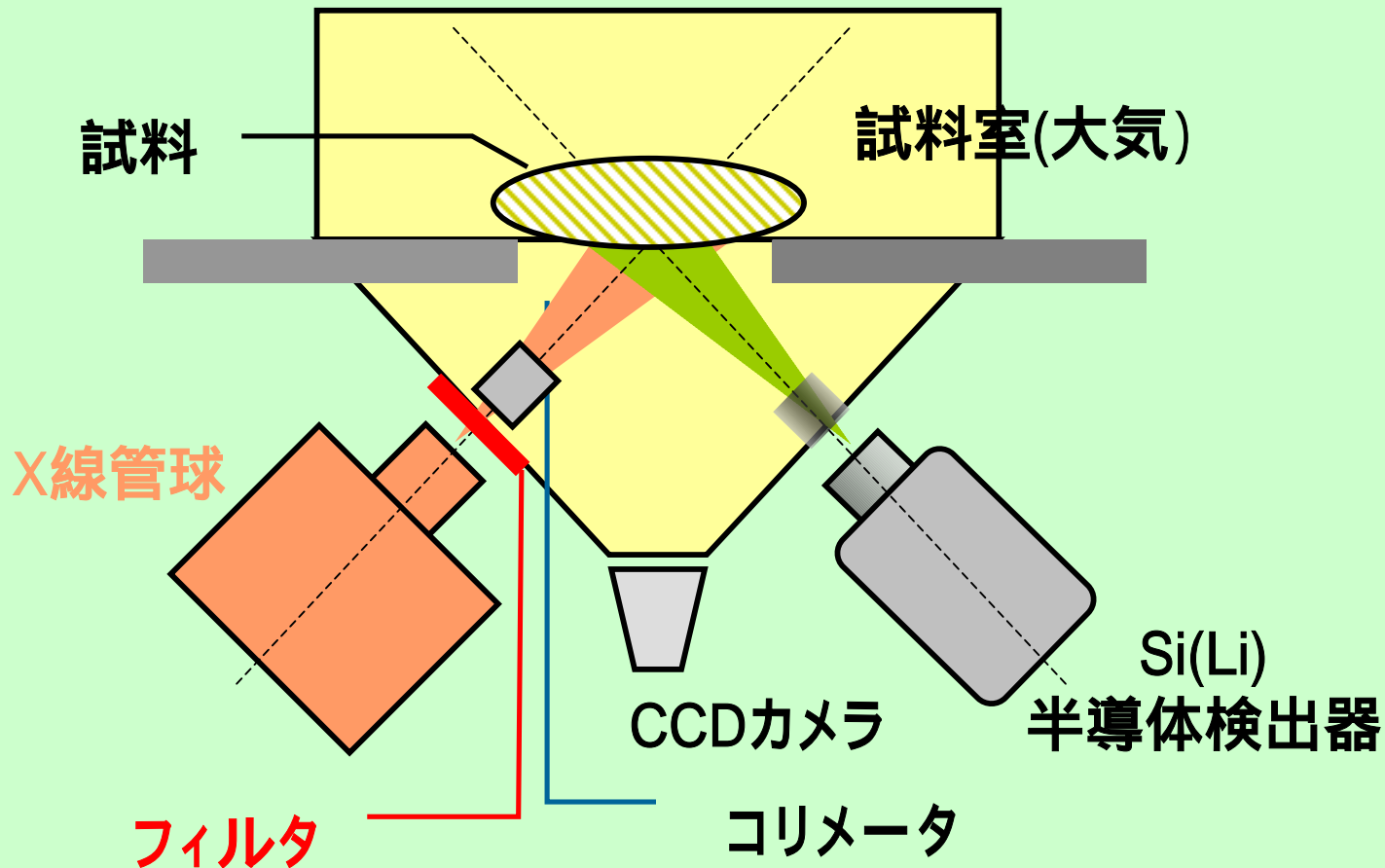
試料サイズが大きい

測定時間 T を大きくする



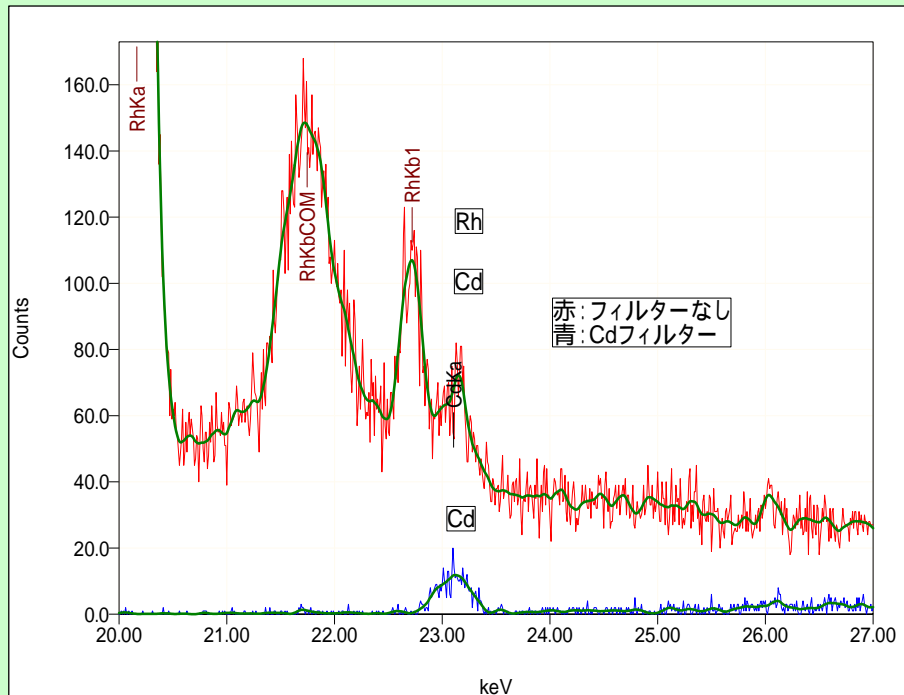
フィルターの効果

検出器では**試料からのX線**と**試料で散乱されたX線管球からのX線**と一緒に検出される。フィルターでは**X線管球からのX線**を減少させる。



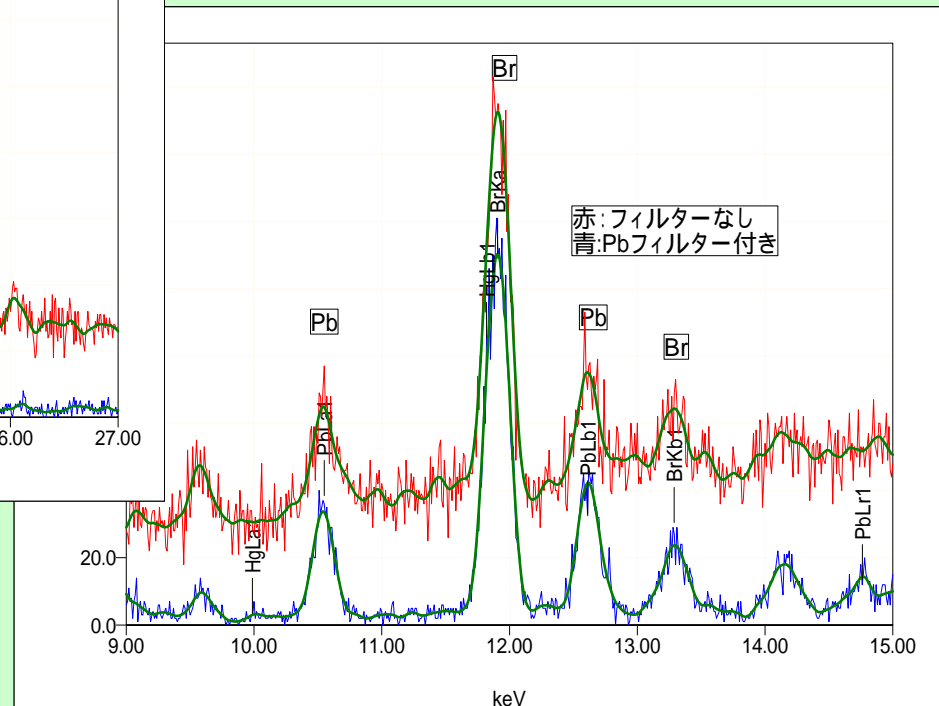
フィルターの効果

赤(上):フィルターなしに比べて、青(下):フィルターありでは
バックグラウンドが下がり微小ピークの検出が可能になる



Cd用フィルター :
RhK 2と連続X線をカットし、
CdK をP/B比良く検出する。

Pb用フィルター :
連続X線をカットし、PbL、
L をP/B比良く検出する。



A-3 . 材質による検量線の自動補正

プログラム(ショートカット)の選択

プラスチックと金属の2種類で全元素の分析可能

PlasticD2



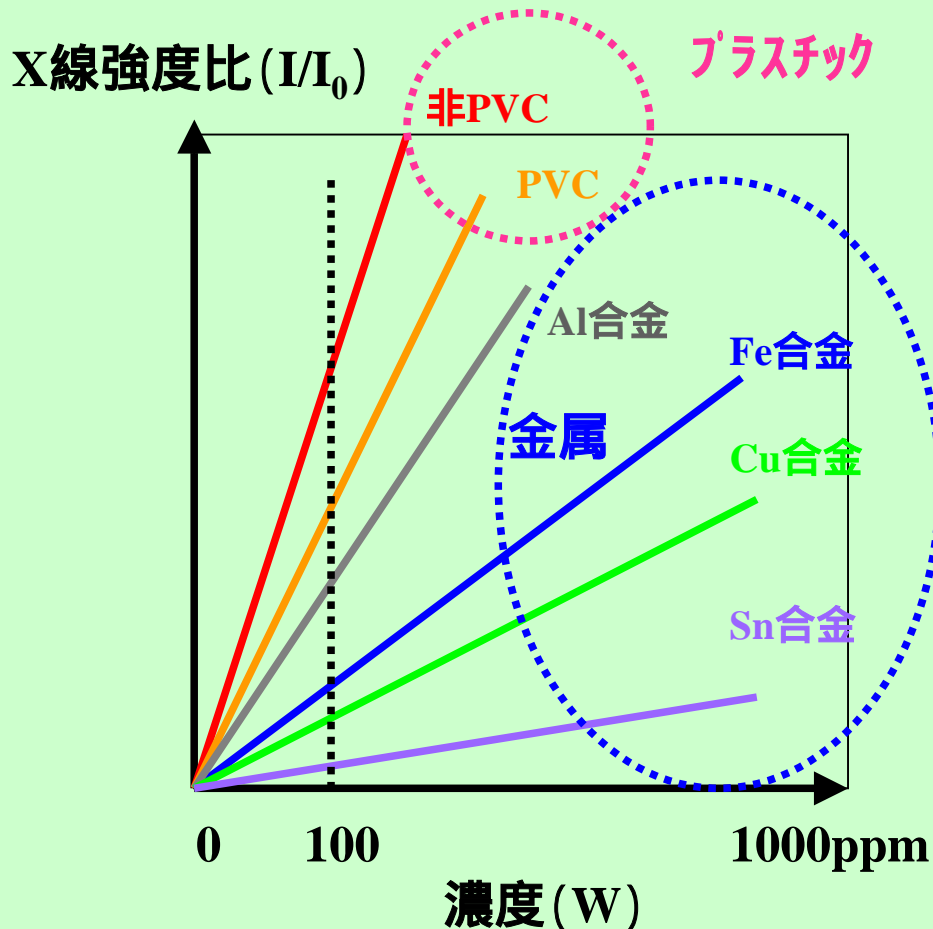
- : プラスチック、液体など軽元素が主成分の試料に用いる。
組成、面積、厚みの補正を実施

Metalcalib



- : Al合金、鉄鋼、Cu合金、ハンダ金属試料の分析に用いる。
組成と面積の補正を実施
高濃度の無機系の元素を含む液体、ガラスなどもMetalcalibが適す。

材質による検量線の自動補正



プラスチックは検量線の傾きが高く、
金属は傾きが低い(感度が低い)

Al合金 Fe、Cu合金 Sn合金の
順に感度が低下する。

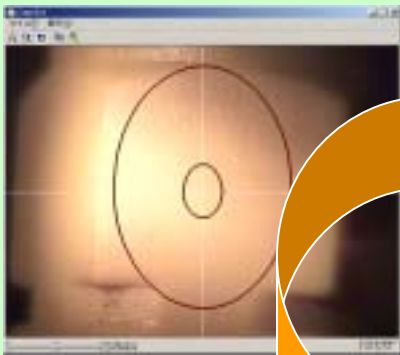
金属は材質毎に別の検量線を
準備する必要がある

モニタリングにより試料の主成分
の定量分析を実施

定量結果で基準のプラスチックと
金属の検量線を自動補正する。

A-3a. 簡単操作 (プラスチック)

[P_5成分]のアイコンをクリックするだけでプラスチック資料中のCd、Pb、Hg、Br、Crの5成分を自動分析



JEOL Chameleon Analyzer software interface showing analysis results for P_5成分 (highlighted in red).

モニタリング

Pb

Cd

Cr

約3分で
自動分析

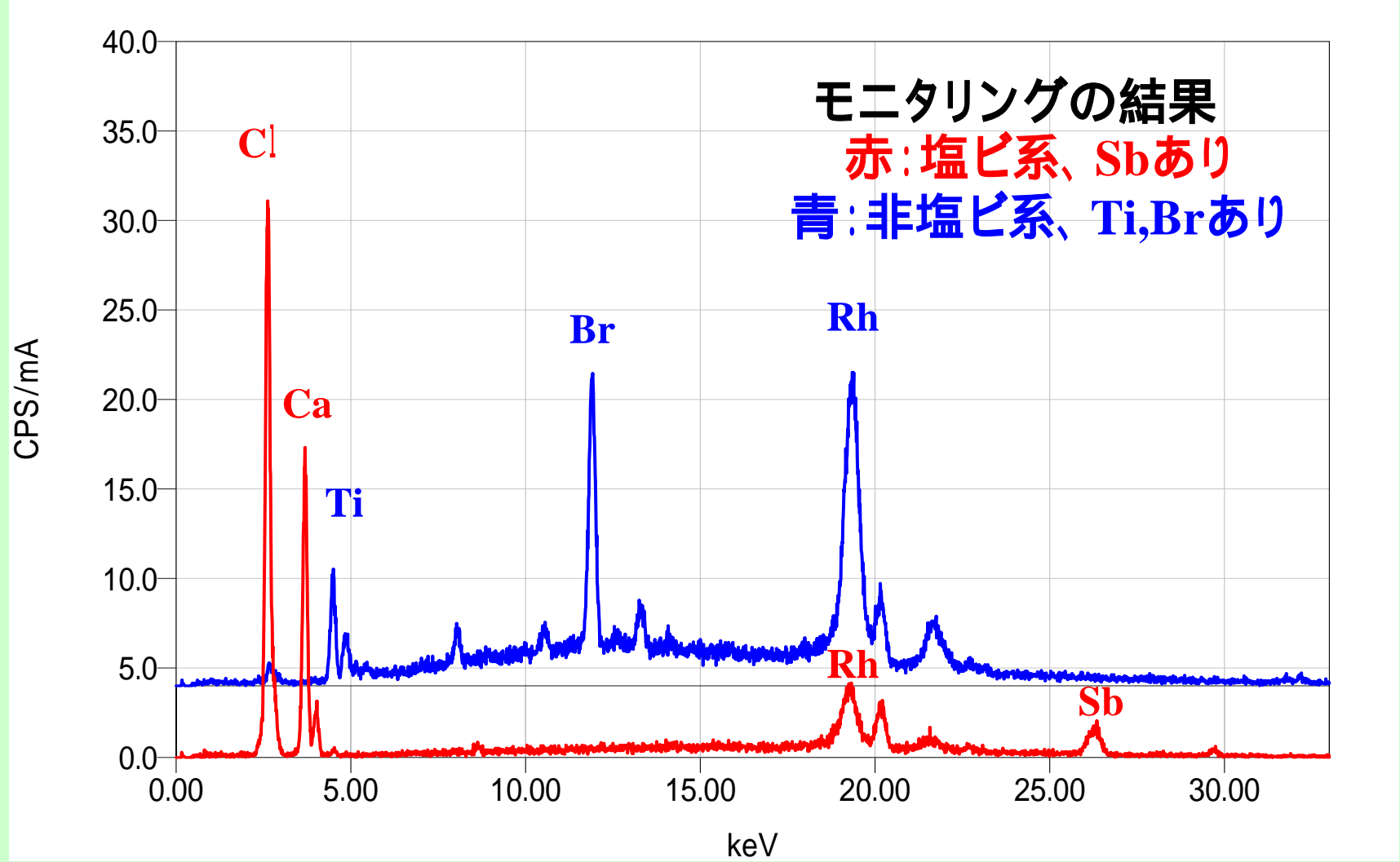
No.	2桁付名称	IntV	Counts	CPV	CPV/μA	電圧	電流	2桁付
1	5051088020	1050	54	8.80	8.80	00008	100	1.00
2	5051088020	1250	1847	13.37	13.37	00008	100	3.00
3	5051088020	2000	17	8.13	8.13	00008	100	3.00
4	5051088024	1000	180	1.30	1.30	00008	098	3.00

5成分	印刷	一覧印刷	コピー	複製	全て開覧
試料名	日時	分析対象	結果	単位	判定
× BCR680	2004/06/01 08:51:13	Cd	127.9	ppm	8.2 NG
× BCR680	2004/06/01 08:50:29	Pb	101.8	ppm	7.1 NG
BCR680	2004/06/01 08:52:58	Cr	99.8	ppm	11.4
BCR680	2004/06/01 08:50:29	Br	800.6	ppm	24.7
BCR680	2004/06/01 08:50:29	Hg	29.2	ppm	3.3
BCR680	2004/06/01 08:50:29	全分析スベ...	0.0	-	0.0

保守パネルへ
終了

素材成分モニタリング(プラスチック)

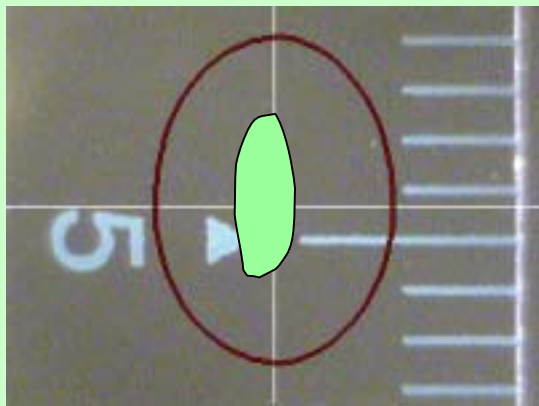
事前に主成分分析して検量線の吸収補正する



プラスチック試料の 形状(面積と厚み)の自動補正

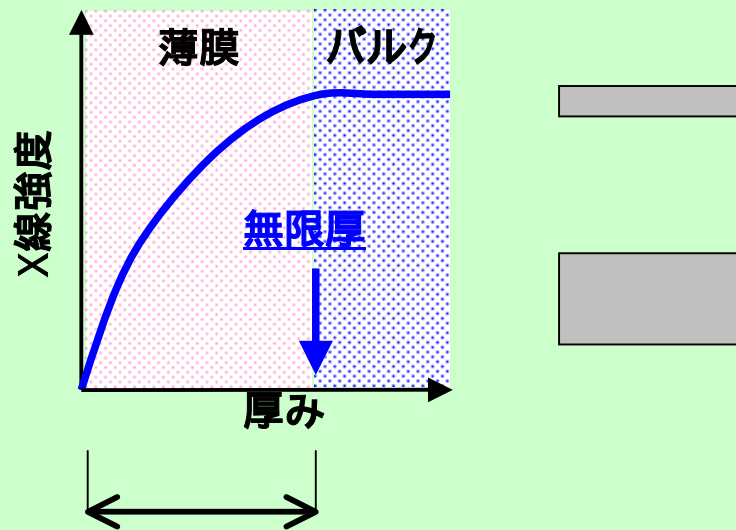
試料面積

試料面積がX線照射領域(楕円内
 $4 \times 6 \text{ mm}$)より小さいとX線強度が
低下する



試料厚み

試料厚が無限厚まで、X線強度は増加する。
プラスチック中のCdでは6 mm以上にもなる



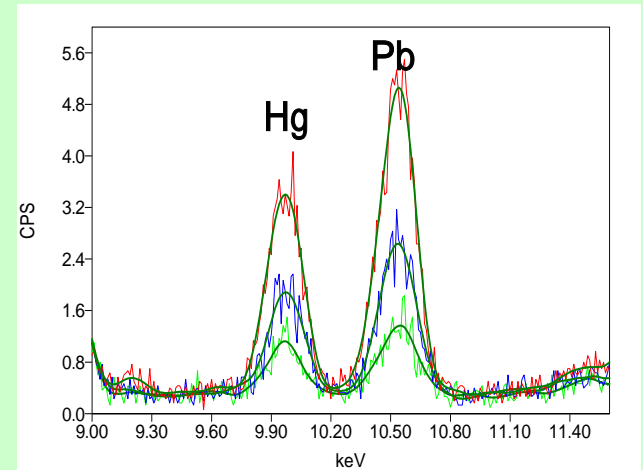
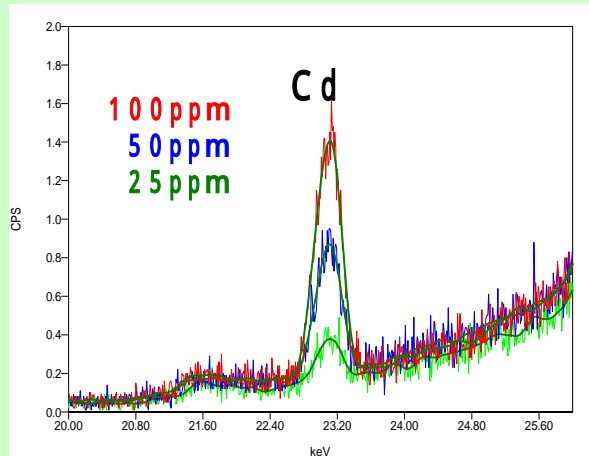
無限厚はプラスチックではmmオーダー、
金属では数十 μm

プラスチックの種類や共存元素の自動補正

Cl、Sb、Br など共存元素の吸収補正を行う

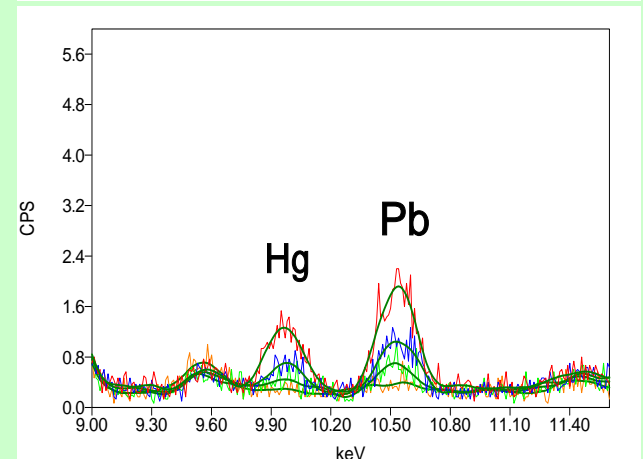
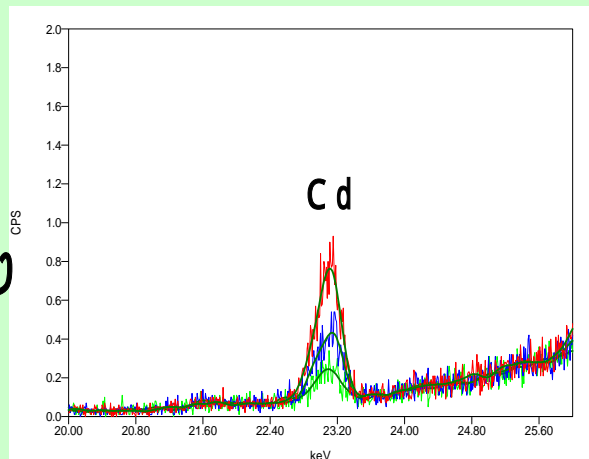
ABS系樹脂

Cl なし



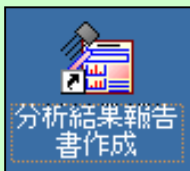
PVC系樹脂

大量のCl あり



分析結果報告書

- テンプレートにより
 - 任意フォーマット
 - スペクトルや画像を自動取得
 - コメント等の入力を反映



特定有害物質分析報告書

会社名 日本電子システムテクノロジー 期

提出部門 第2技術部 提出者 山田 太郎

報告日 2005年5月20日

分析名称	高圧六角ナット-01				
分析メーカー名	日本電子株式会社				

分析日時	分析対象	種類	規格	判定	検出濃度
2005年05月20日	ナット・ナット	60.00	000	OK	10.00
2005年05月20日	ナット	1000.00	000(10)	OK	200.00
2005年05月20日	ナット	10.00	000	OK	10.00
2005年05月20日	ナット	5.00	000	OK	10.00
2005年05月20日	ナット	10.00	000	OK	100.00

【全元素 スペクトル】

【04に基いたスペクトル】

【06に基いたスペクトル】

【07に基いたスペクトル】

【分析部位】

【分析条件】

装置名 株式会社分析装置

電圧値 20.00

分析ソフト

コラメータ 1.00

分析時間(主) 100.00000[sec] 分析時間(副) 100.00000 [sec]

【分析結果に対するコメント】

日本電子株式会社

〒106-0050 東京都港区赤坂9-1-2

Tel 042(542)2050

承認	提出

NET報告書システム

報告書ソフトに追加システム(特別注文工事)
報告書ソフトをインストールしたパソコン間で
測定データの閲覧と報告書作成が可能になる

特長

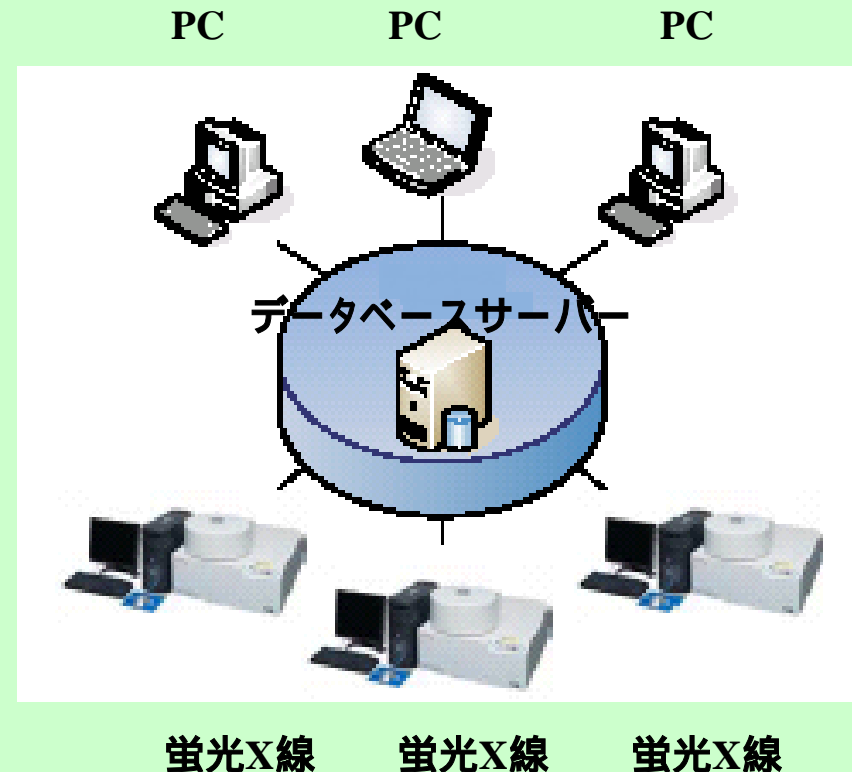
装置と離れた場所で測定データが
一覽可能、報告書が作成可能

複数の蛍光X線装置を接続可能

報告書のテンプレートを自由・簡単に
作成可能

測定データ・報告書のテンプレートを
複数のユーザーで共有可能。

分析結果報告書作成ソフトと同じ操
作 で使いやすい



A-3b. 簡単操作(金属)

5成分アイコンですべての金属試料の分析に対応
モニタリングで主成分分析と面積補正


M_Cd
最終実行: 2005/01/24 11:40:30

M_BrPbHg
最終実行: 2005/01/24 11:44:49

M_Cr
最終実行: 2005/01/24 11:42:55

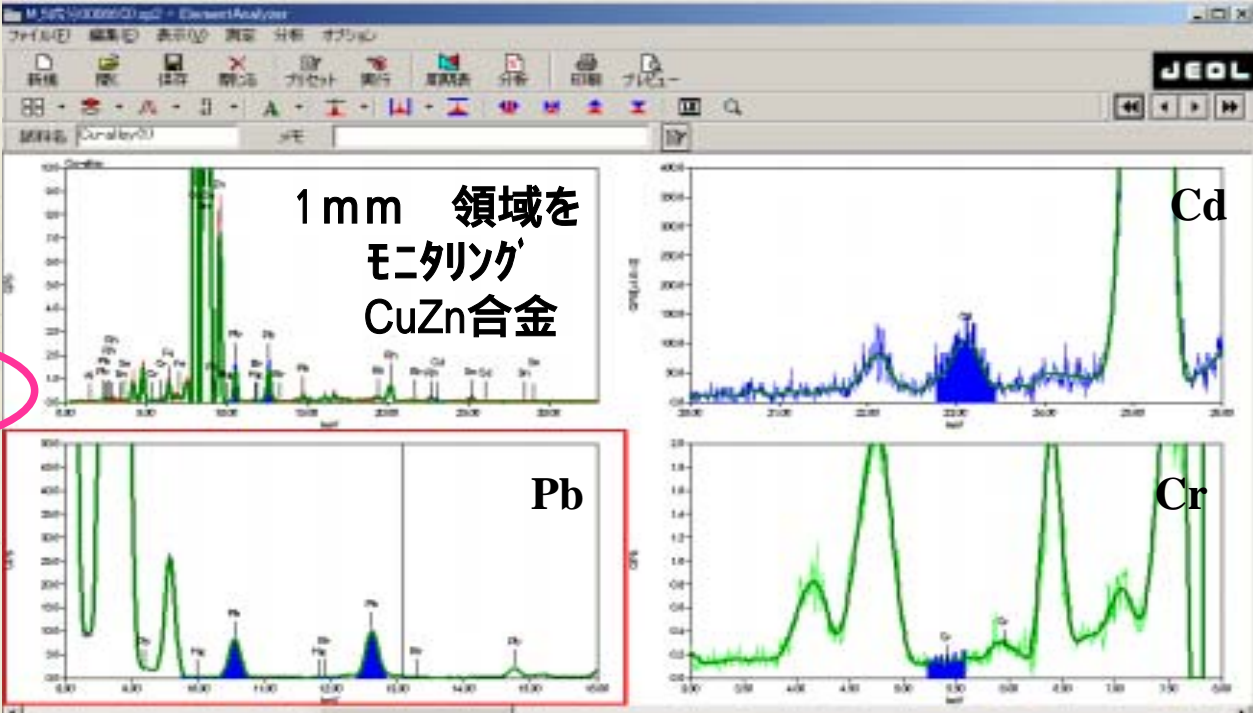
M_5成分
最終実行: 2005/02/18 09:20:27

M_CHECK
最終実行: 2005/02/17 11:15:39



保守パネルへ
終了

1mm 領域を
モニタリング
CuZn合金



試料名	日時	分析対象	結果	単位	σ	判定
Cu-alloy(1)	2005/04/23 18:50:31	Cd	133.3	ppm	9.4	
Cu-alloy(1)	2005/04/23 18:49:29	Pb	28171.0	ppm[FP]	208.5	
Cu-alloy(1)	2005/04/23 18:56:34	Cr	45.7	ppm	48.1	
Cu-alloy(1)	2005/04/23 18:52:47	Br	21.8	ppm	14.9	
Cu-alloy(1)	2005/04/23 18:52:47	Hg	58.6	ppm	123.4	
Cu-alloy(1)	2005/04/23 18:49:29	opensp...	0.0	ppm		

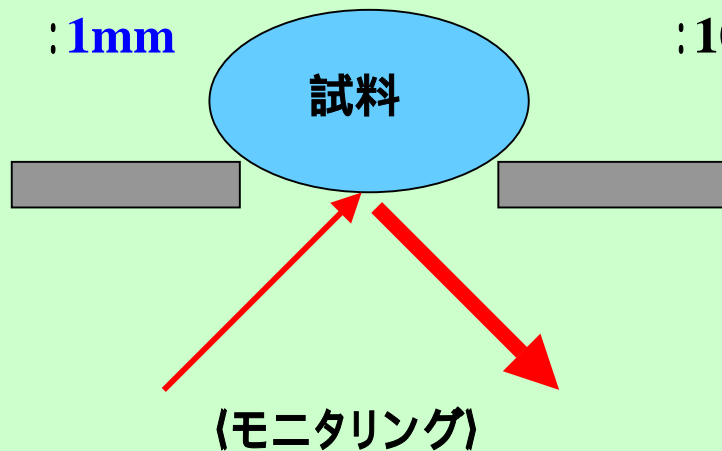
金属試料の形状補正

試料の大きさ、形状補正の必要がある

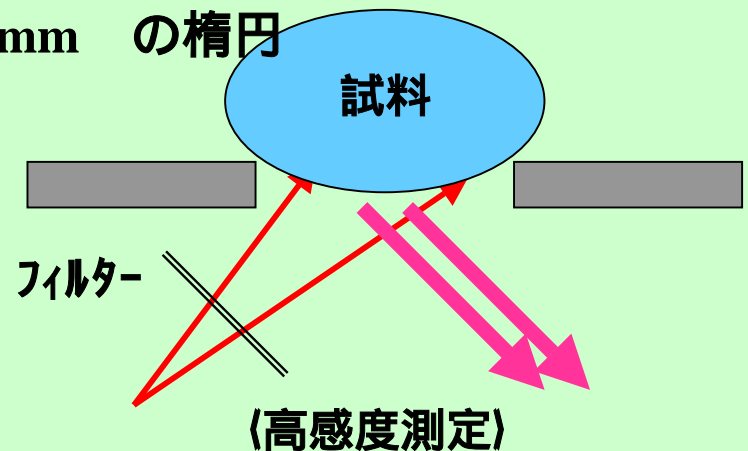
独自の大きさや形状の補正法の採用

(1mm 領域が平面と見なせれば面積と形状補正可能)

X線照射域
: 1mm

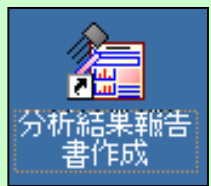


X線照射域
: 10 × 15mm の楕円



分析結果報告書

- テンプレートにより
 - 任意フォーマット
 - スペクトルや画像を自動取得
 - コメント等の入力を反映



特定有害物質分析報告書

会社名 日本電子株式会社 業

検査部門 _____ 検査者 _____

報告日 2005年03月25日

顧客名称	ナット				
顧客メーカー名称					

測定日時	測定物質	濃度	検出	判定	検出限界
2005年03月25日	カドミウム	207.10	検出	検出	96.30
2005年03月25日	鉛	211.70	検出	検出	200.90
2005年03月25日	クロム	62.90	検出	検出	31.00
2005年03月25日	亜鉛	1.00	検出	検出	0.50
2005年03月25日	水素	01.00	検出	検出	000.00

【全元素スペクトル】

【Caに寄せたスペクトル】

【Pbに寄せたスペクトル】

【Crに寄せたスペクトル】

【Znに寄せたスペクトル】

【分析画像】

【分析条件】

管電圧	フィルタ	コリメータ	検出器
50	Thin	L	30
50	G6	T	120
20	P6	T	50
20	Cr	T	50

【分析結果に対するコメント】

日本電子株式会社

T 150-8100 東京都昭島市武蔵野1-1-6

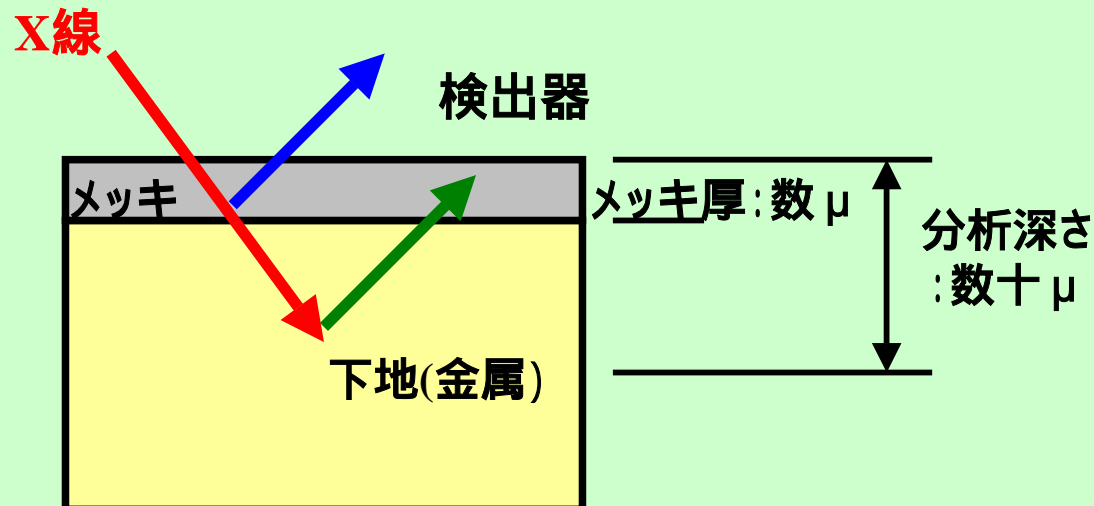
Tel 042(74)2011

別紙	添付リスト
----	-------

メッキ試料の分析

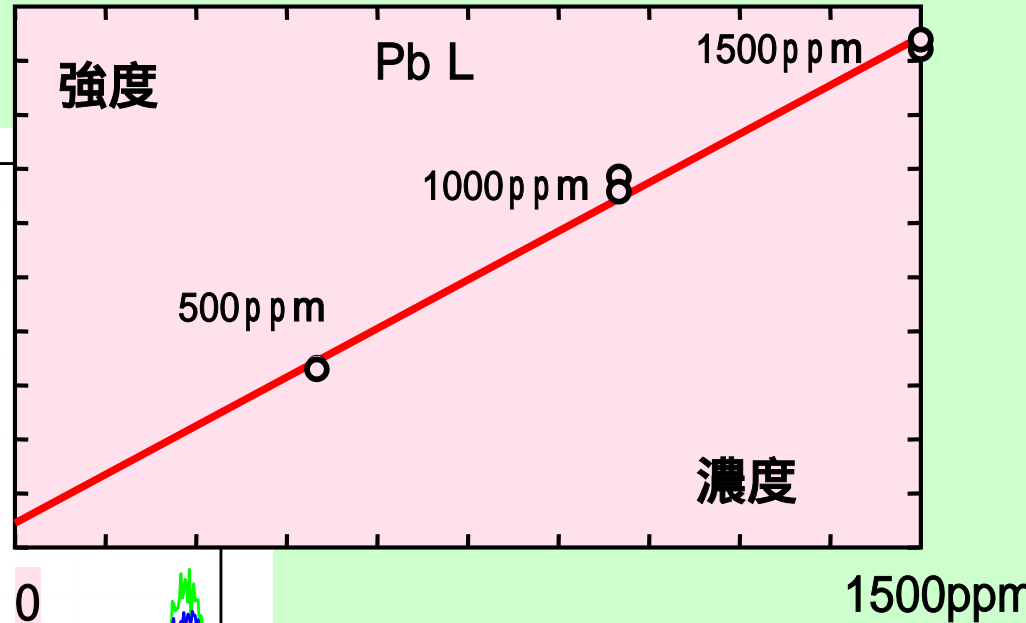
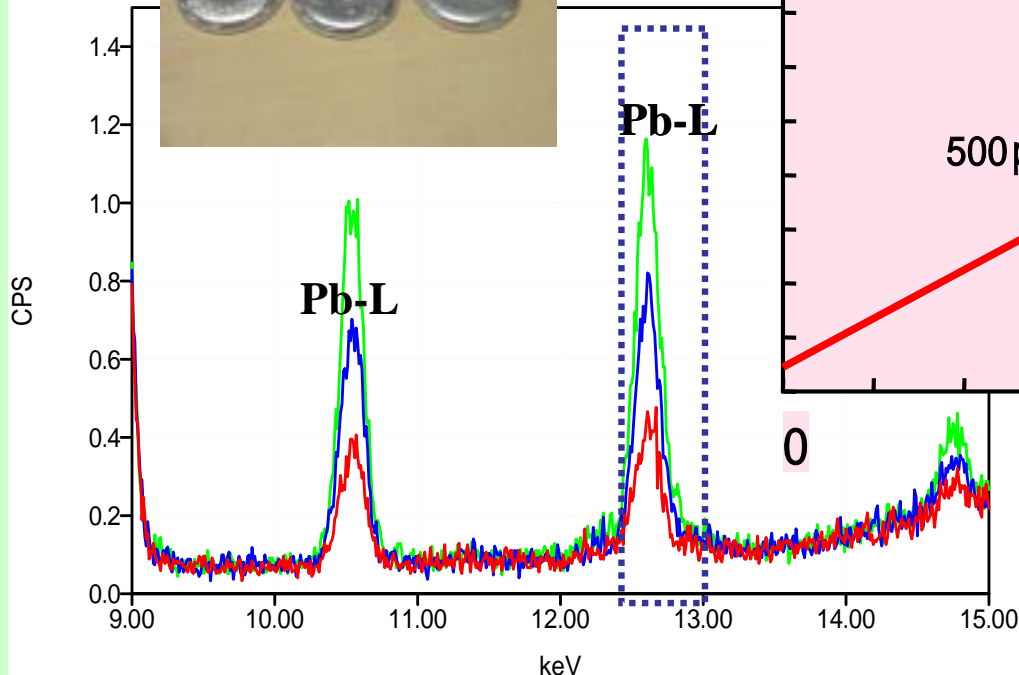
Fe、Cuなど重金属の分析深さは、表面から数十 μ まで
(Al、Mg合金、mmオーダ)

下地の分析目的 : メッキを剥して分析
メッキ層の分析目的 : 下地の影響に注意



A-4. Pbフリーはんだとメッキ中のPb分析

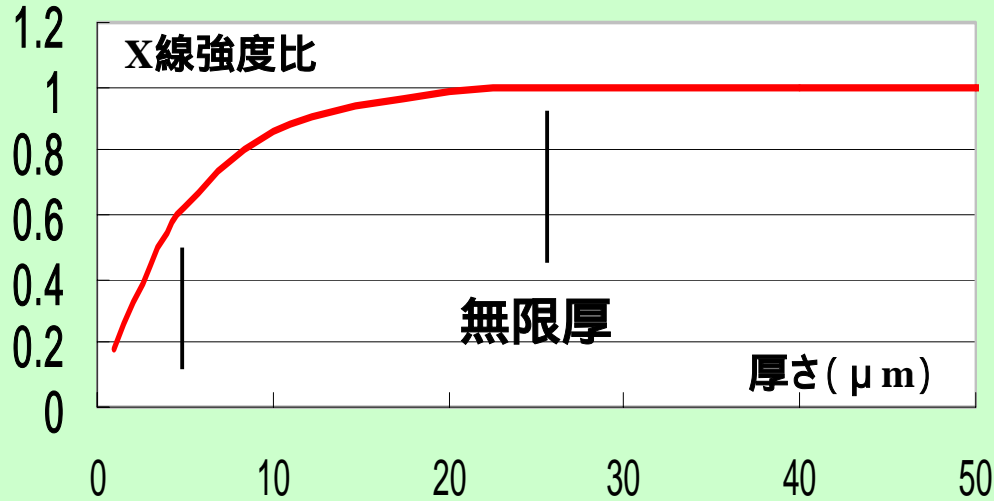
厚みが十分にあるインゴットや糸はんだの数百ppmのPb検出は可能
 表面に特定の元素が偏析する場合があります注意



エネルギー [keV]

Snメッキ中のPb分析 【Snメッキ分析ソフトウェア】

PbK X線強度をメッキ厚さと試料面積で補正

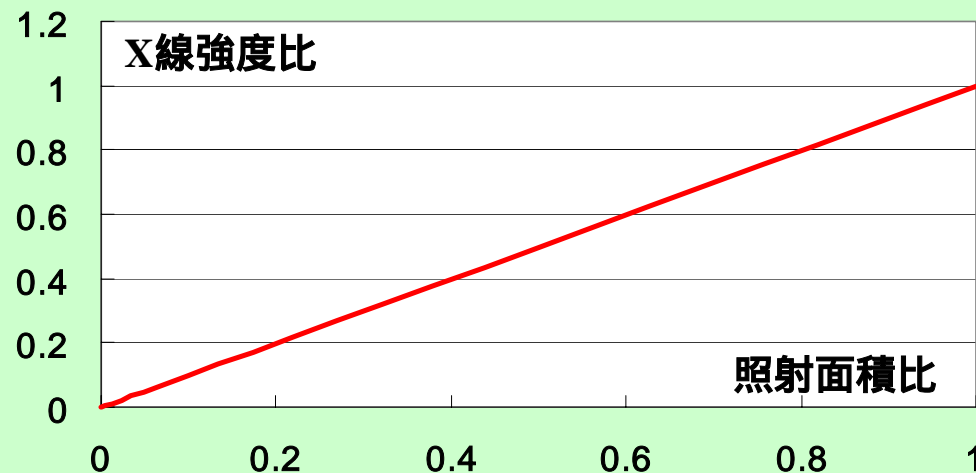


厚み:

無限厚よりメッキが薄くなるとX線強度が小さくなる。

(5 μではX線強度半分)

メッキ試料の分析可能



大きさ:

照射面積より試料面積が小さいとX線強度が小さい

微小試料の分析可能

Snメッキ薄膜中のPb分析

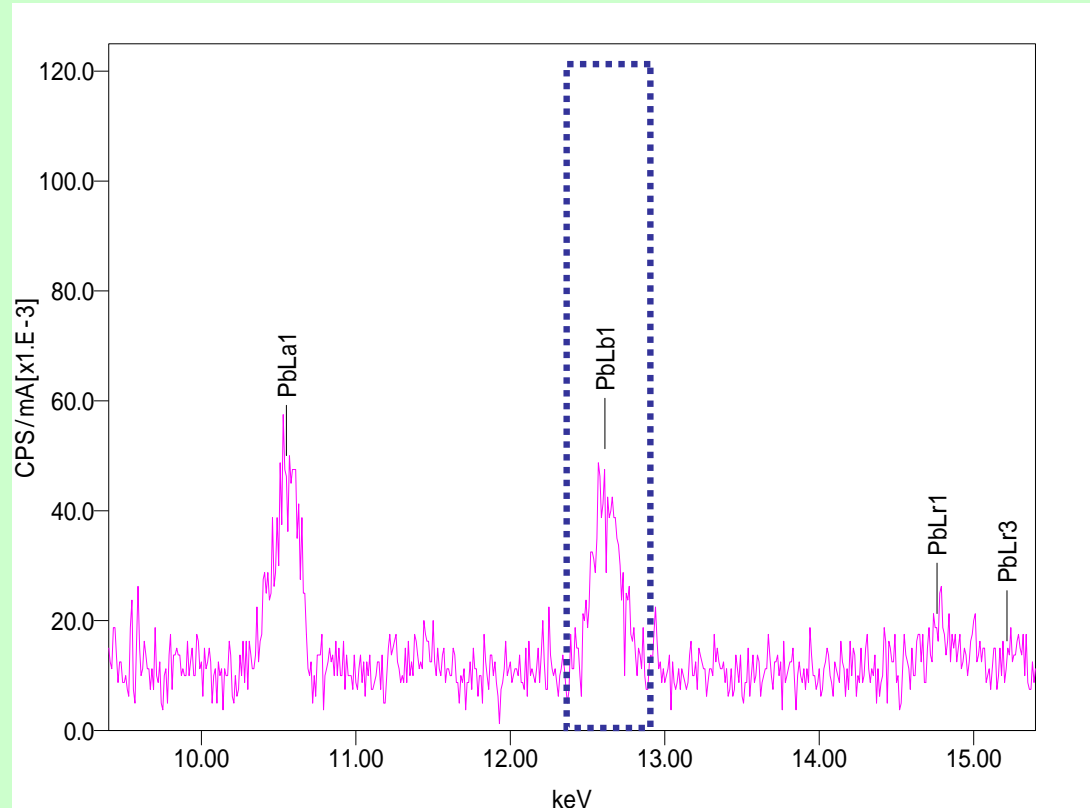
下地を溶かして「Snメッキ分析ソフトウェアの」性能を確認
ICPとSn薄膜は良い一致をする。金属バルクでは合わない。



厚さ5 μmの半田



CCD画像



(ICP)	(金属バルク)	(Sn薄膜)	標準偏差
1500	670	1492	97 42

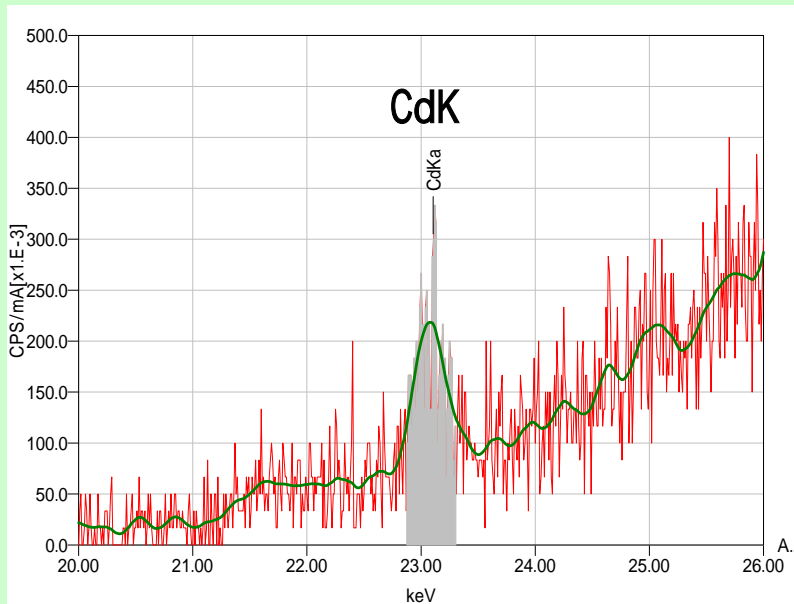
単位ppm Niメッキソフト

B.ピークの重なりによる妨害

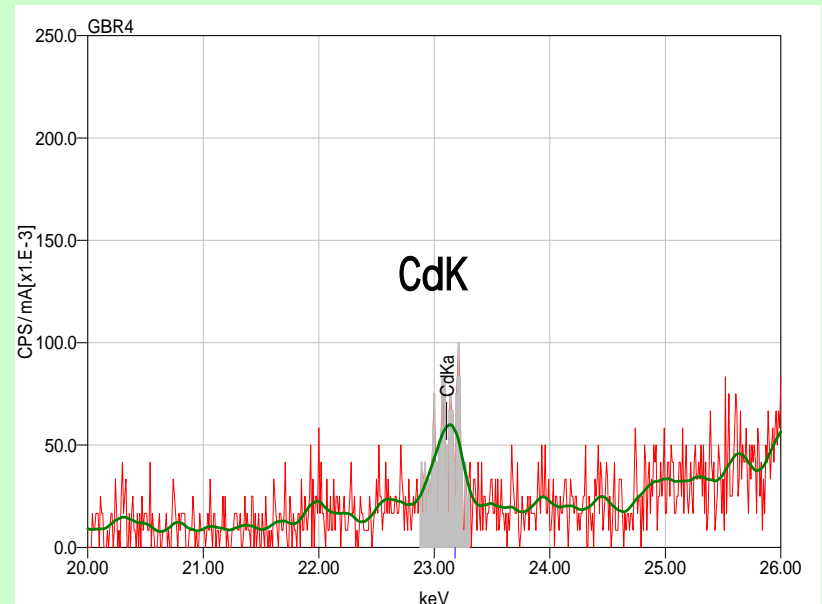
異常値が出た場合、ピークの重なりには注意が必要

元素	確認すべきピーク	重なるピーク	重なるサムピーク
Cd	K、(K)	SnK、SbK	PbL + PbL
Pb	L	AsK、BiL	CrK × 2
	L	SeK、BiL (BrK、BrK)	FeK × 2、BaL + CuK TiK + CuK
Br	K、(K)	HgL、AuL 1,5	CrK + FeK
Hg	L	ZnK、GeK、 WL 2	CrK + TiK
	L		CrK + FeK
Cr	K、K	BaL、VK、 La ~ GdL	ClK × 2

CdK 測定と比較 / ABS樹脂とCu合金



ABS Cd: 23 ppm LT60sec

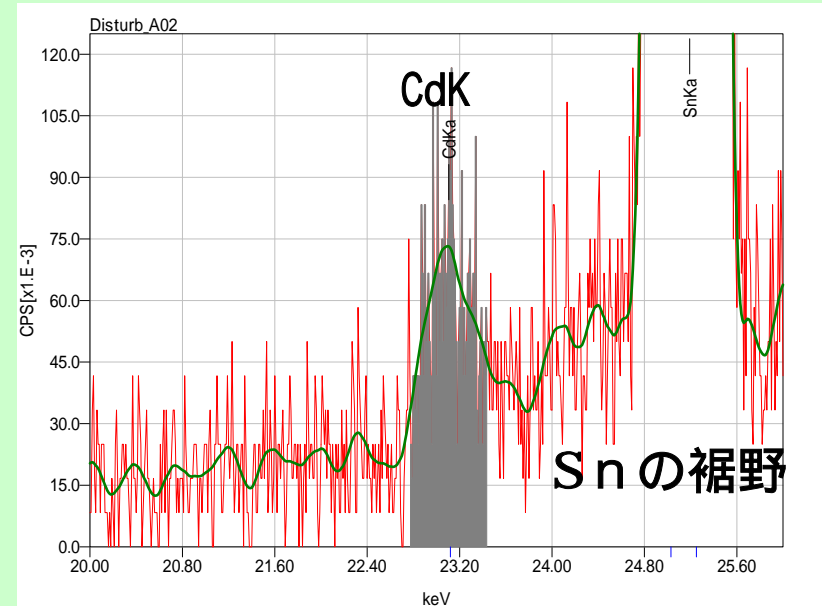
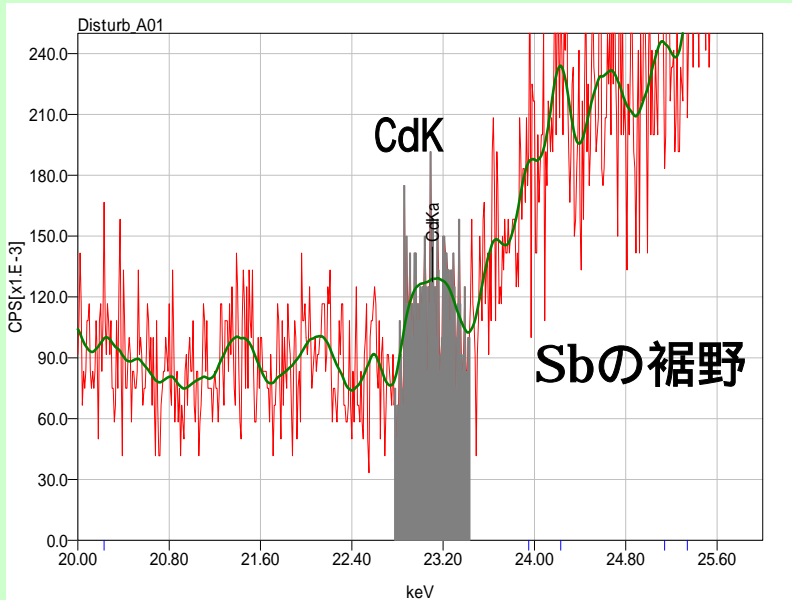


Cu合金 Cd: 41 ppm LT120sec

金属試料はプラスチックより感度が低い

CdK 測定でバックグラウンドが高くなる例

共存するSb、Snピークの裾野

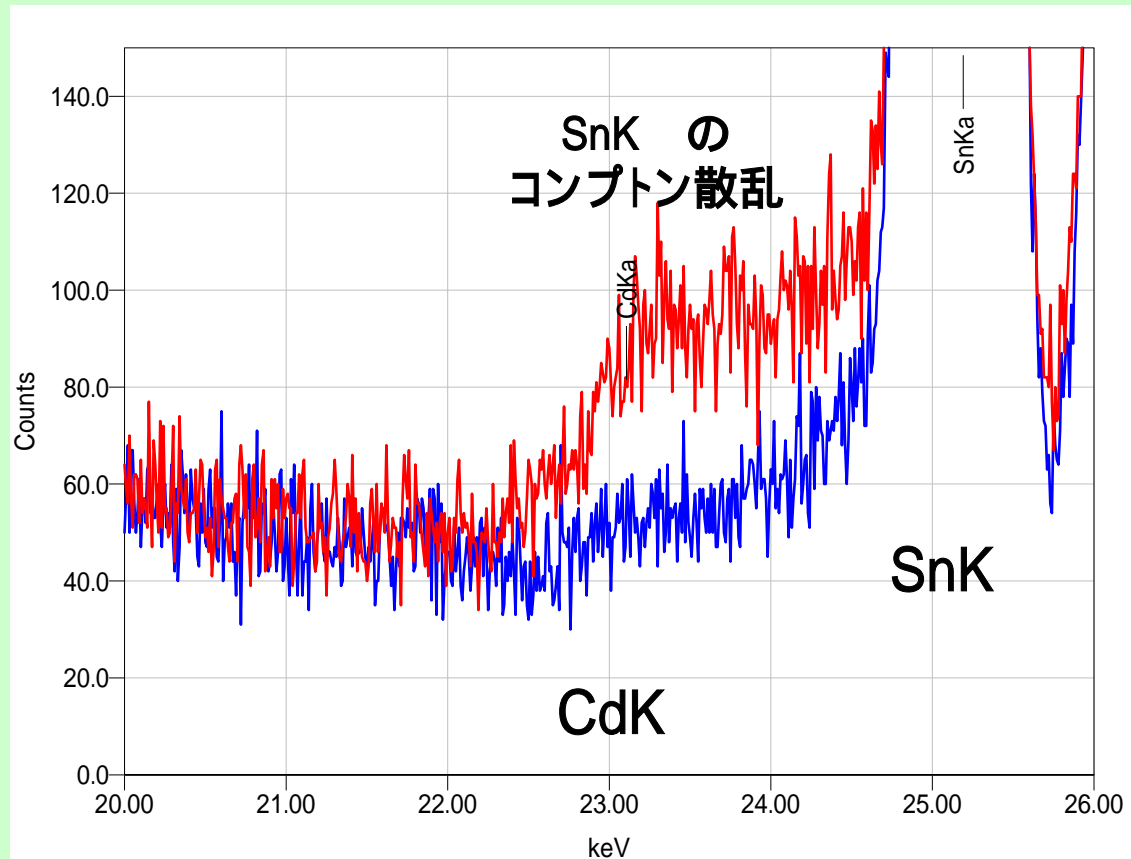


塩ビ : Sb4%、Br4% Cd50ppm
 Cd分析値 37ppm (11ppm)

塩ビ : Sn4%、Br4% Cd50ppm
 Cd分析値 (47ppm 5.4ppm)

Snのコンプトン散乱でCdを誤検出

厚いプラスチック試料: Snを1%弱含有

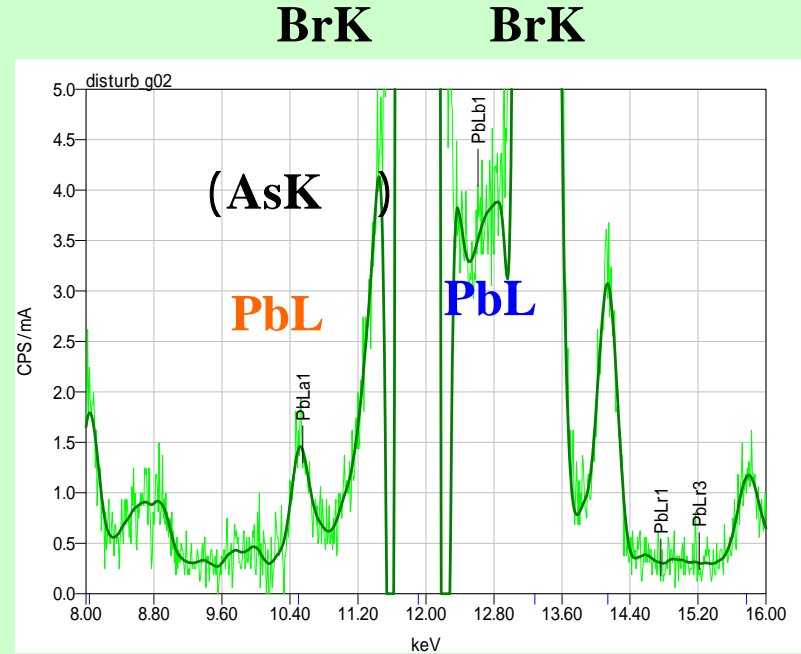
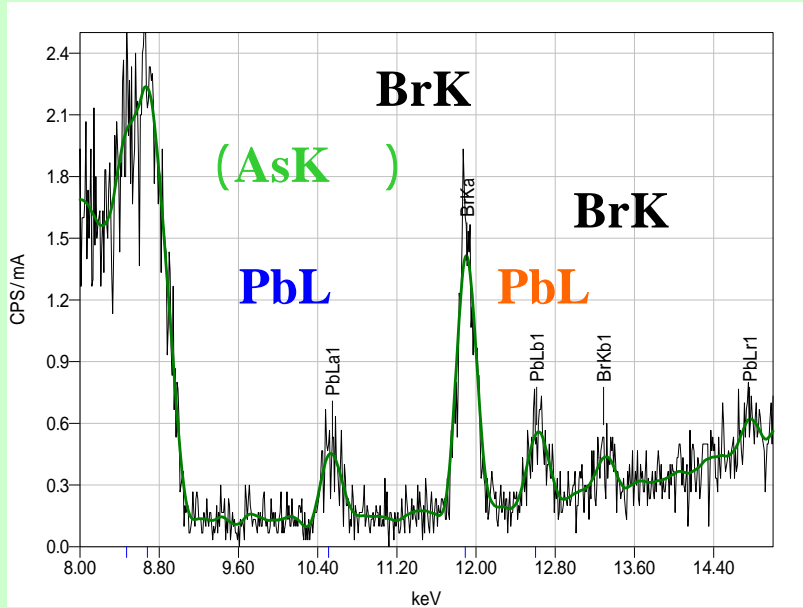


赤: 厚み2 mm

青: 厚みを薄く

試料を薄くしてコンプトン散乱の影響を軽減できる場合もある

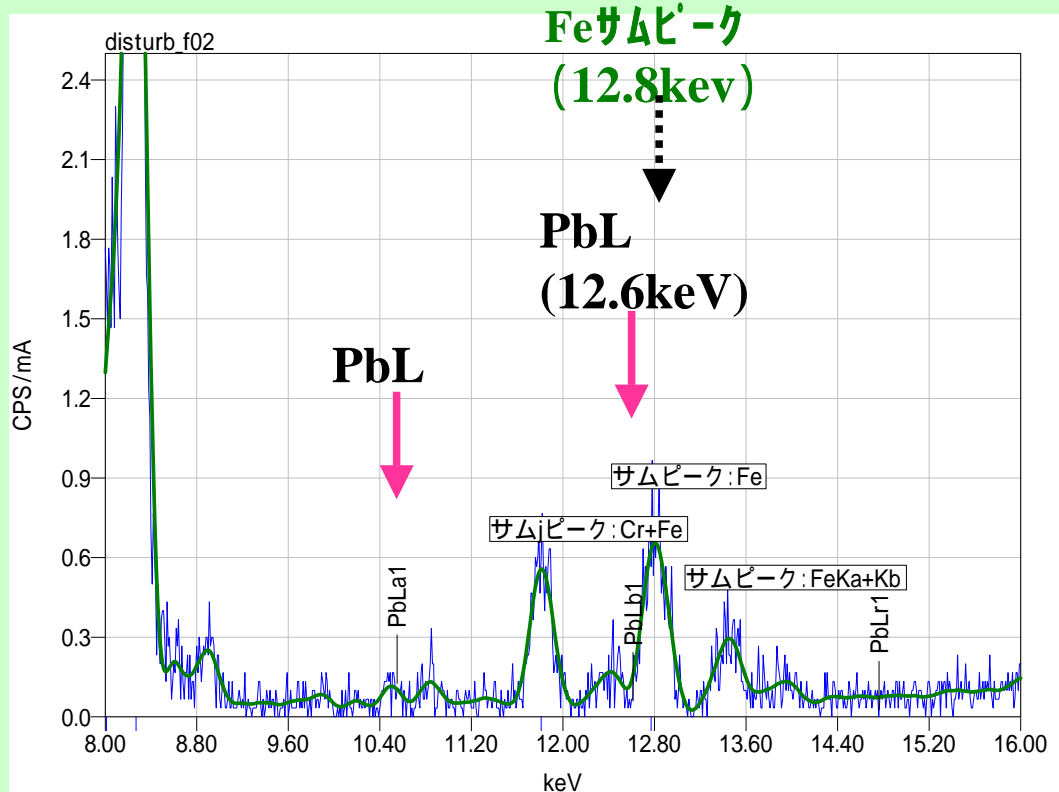
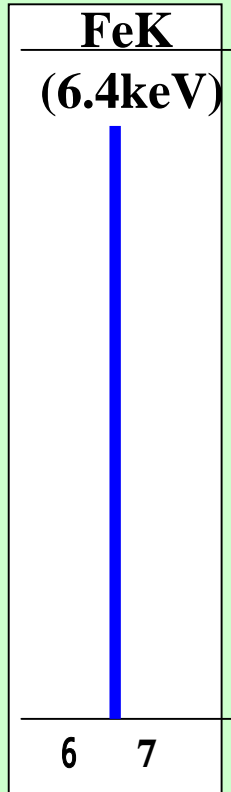
Pb測定におけるBrの妨害



試料PBT Br7%、Pb 37ppm、Asあり

- 1) 通常はAsK の妨害がないPbL で測定
- 2) Brの大きなピークがPbL (右)に重なる
自動的にPbL で測定 「プラスチックモード」

Fe系試料でのPb測定 Feのサンプイクの妨害



サンプイク :
 検出器に同時に入った2個のX線を2倍のエネルギーのX線が1個入ったと間違えるために生じる。非常に強いピークの2倍のエネルギー位置に生じる。

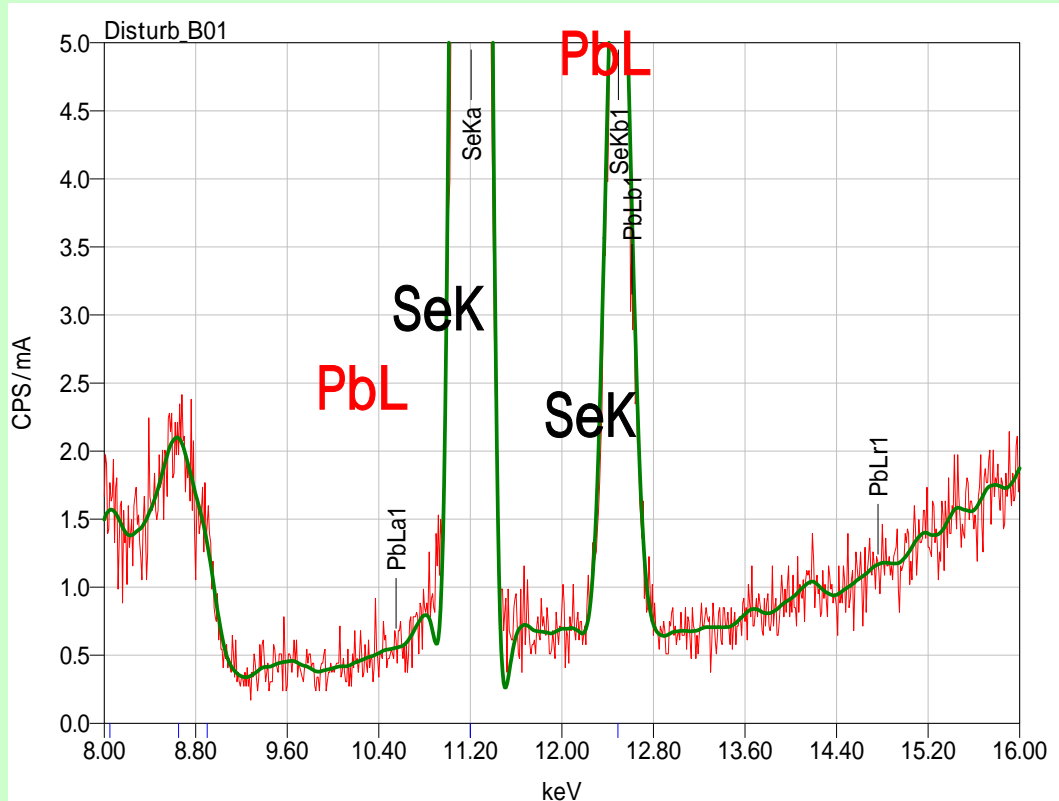
Fe系試料でのPb分析

PbL で測定

電流を下げて長時間測定して判定

(サンプイクはFeK が小さくなれば急に小さくなる)

Pbの誤検出例 / Se含有プラスチック



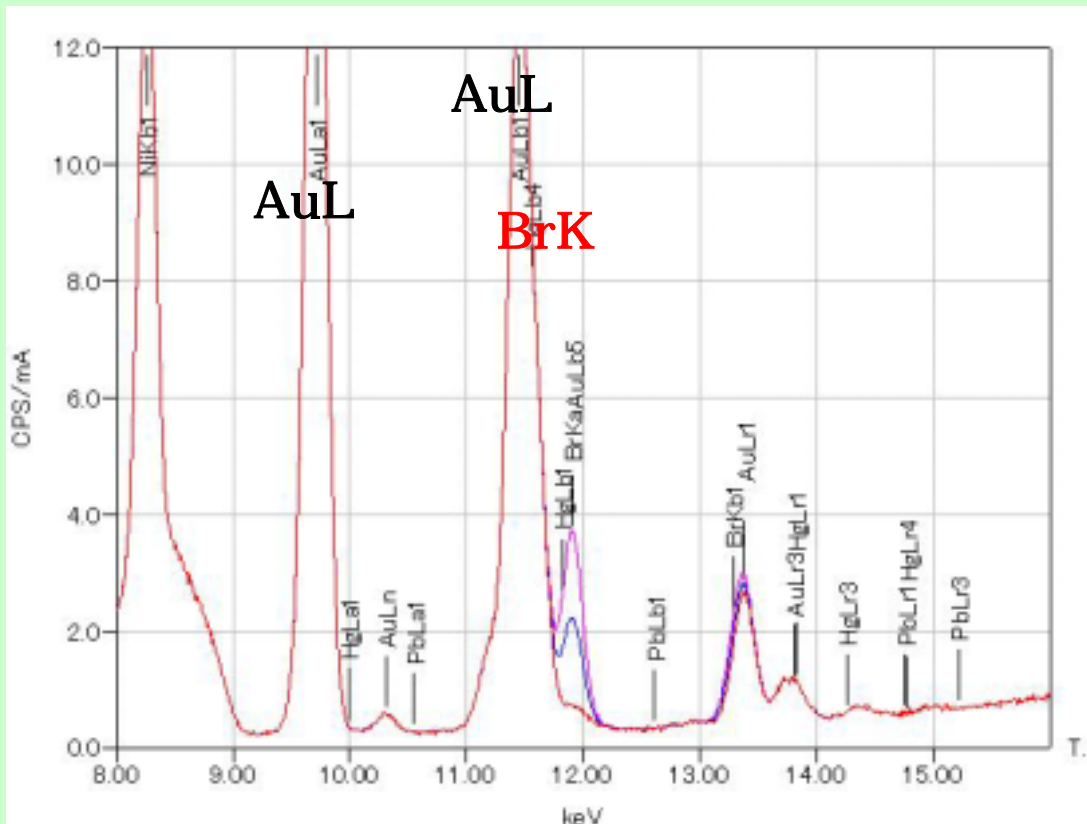
Pb分析値:914ppm 24(実はPb 0ppm)
PbLb側にSeのピークが重なっているためです。

チャートを見る習慣をつけることが大切

PbL とPbL の両方を確認する

Au中のBrは検出困難

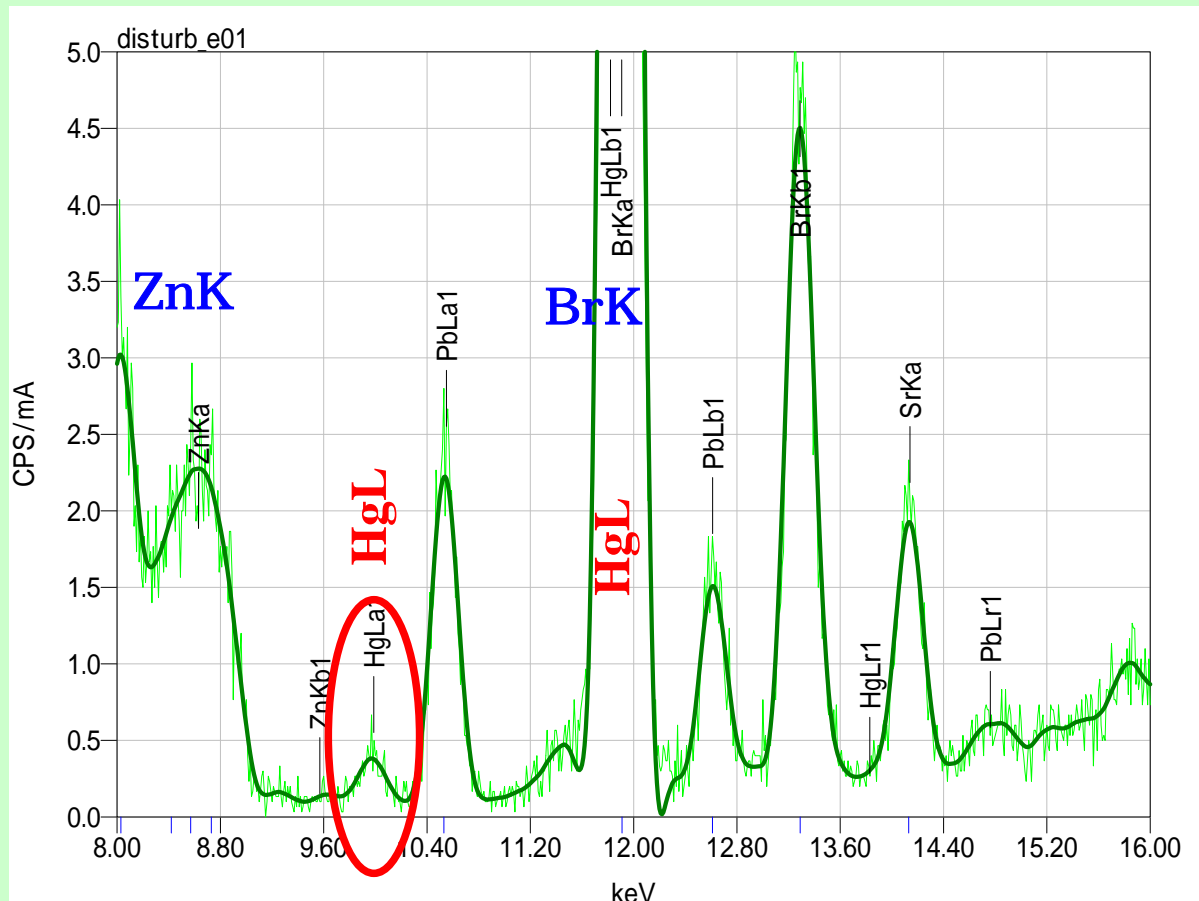
金Au中のBrは1000ppmも検出困難
Brが含まれた場合のプロファイルを試算



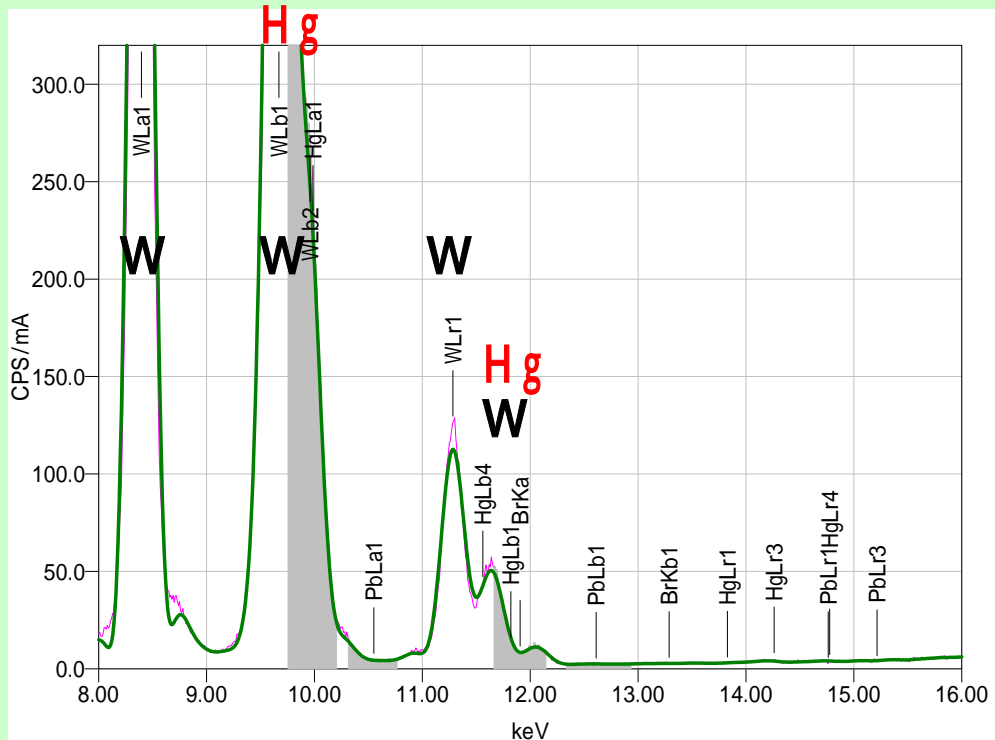
上からBr
3300ppm
1650ppm
0ppm

Hg分析にはBr、Znの重なりに注意

Hgが多い場合はまず疑ってかかる必要がある
HgもHgL とHgL の両方を確認(HgL で分析)する



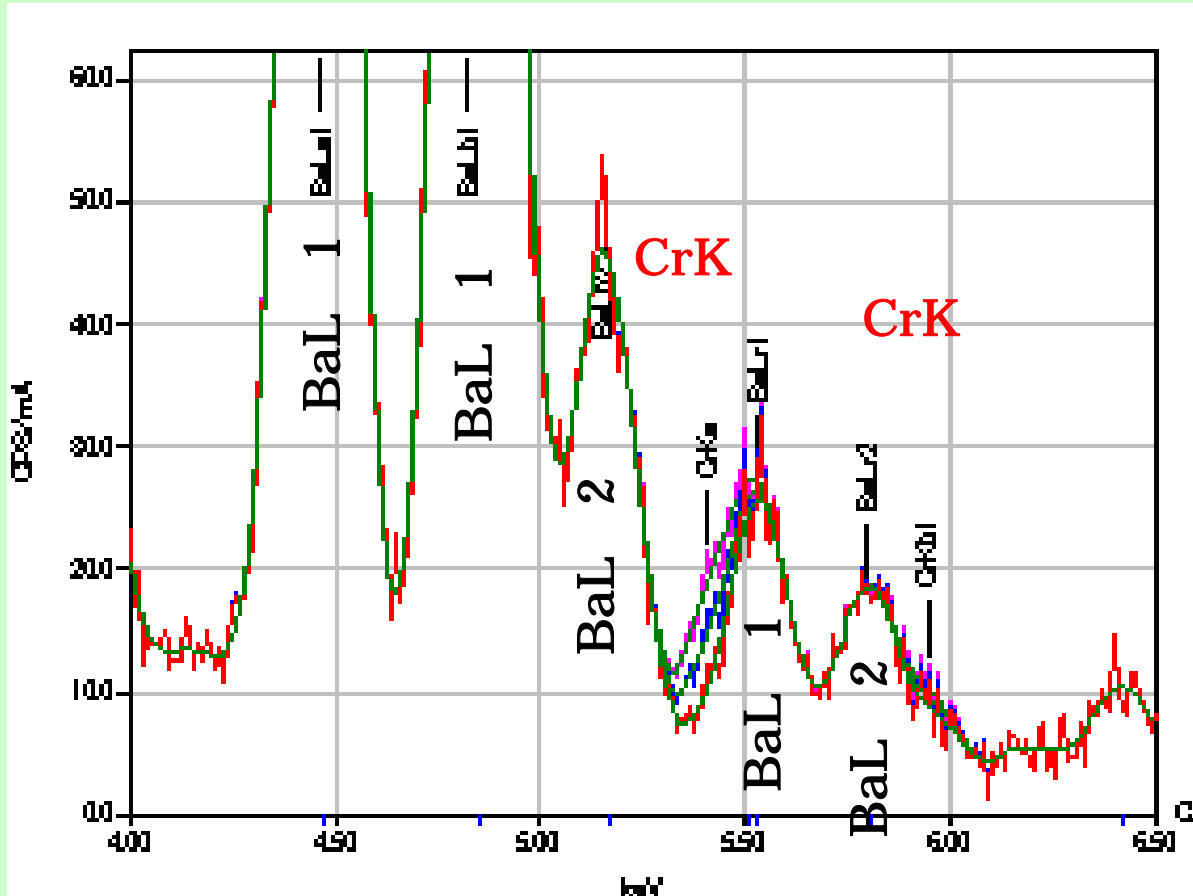
Hg測定におけるWの妨害



Pbの代替品として使用されたWがHgピークを妨害
Hg微量は困難 精密分析へ
チャートを見る習慣をつけることが大切

高濃度Ba中のCrは検出困難

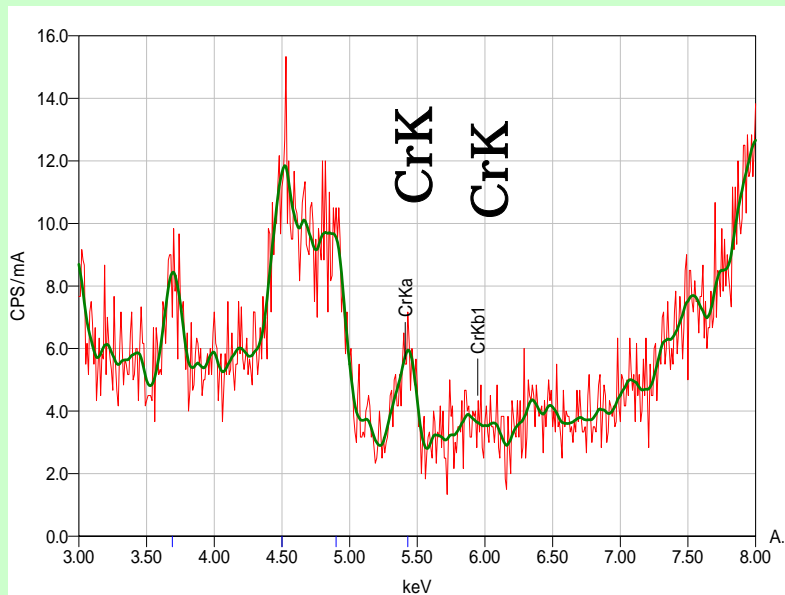
Cr含有しないレジストインクをベースにCrK を重ねたチャート



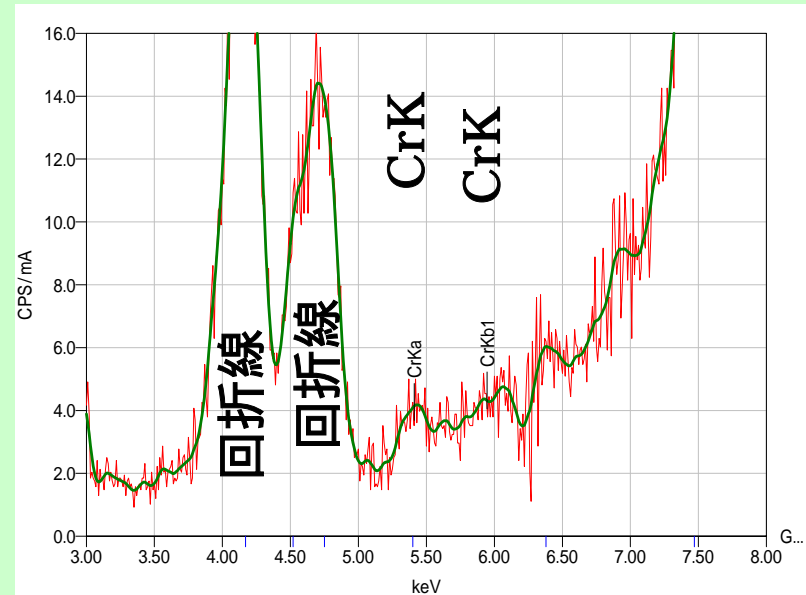
上からCr
1000ppm
500ppm
0ppm

Cr測定のご感度はやや低い

測定時間を長く、CrK とCrK の確認
CrK は小さく、MnK の重なりもあり確認できないかも



非塩ビ、プラスチック Cr:31ppm



Cu合金 Cr:157ppm

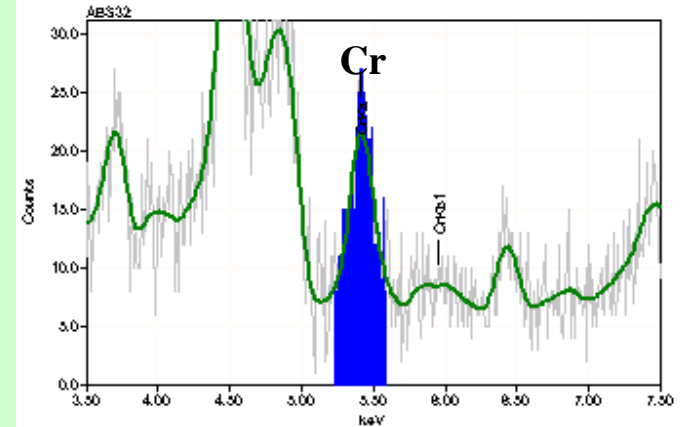
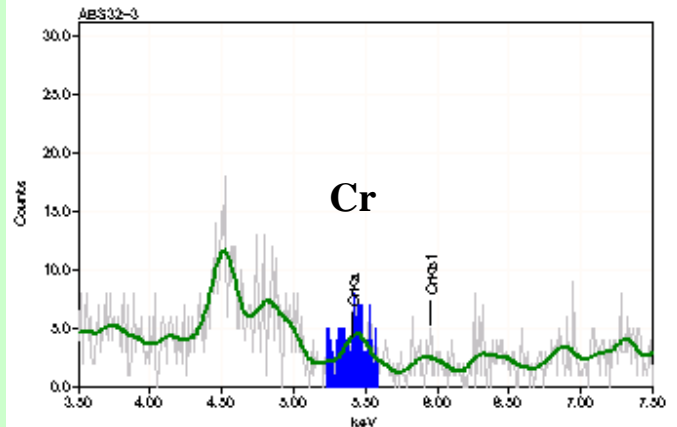
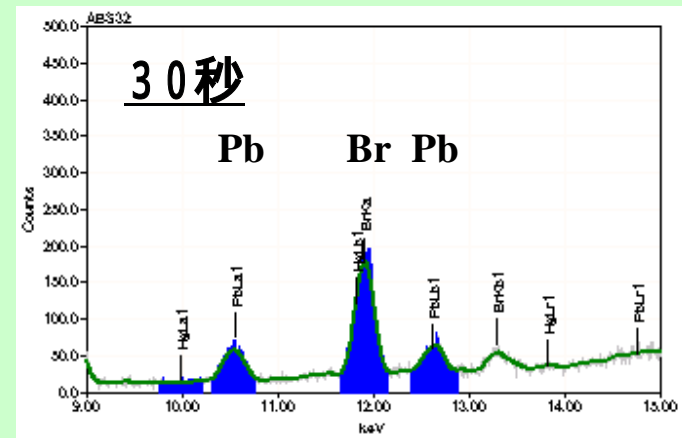
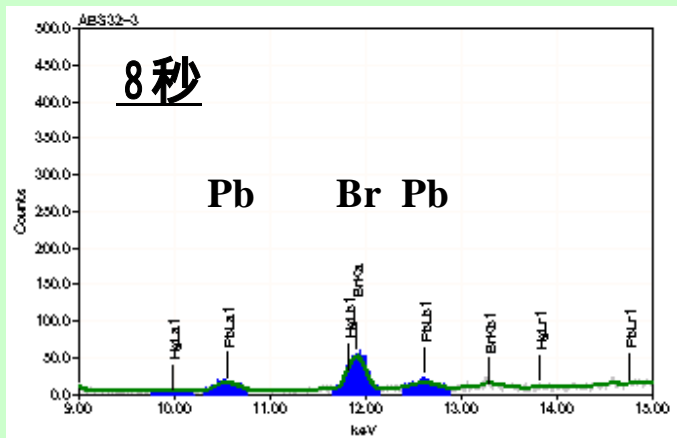
注意：測定時間と標準偏差

感度・精度向上策 X線計数量を増やす

感度の高い装置、パワーを大きく

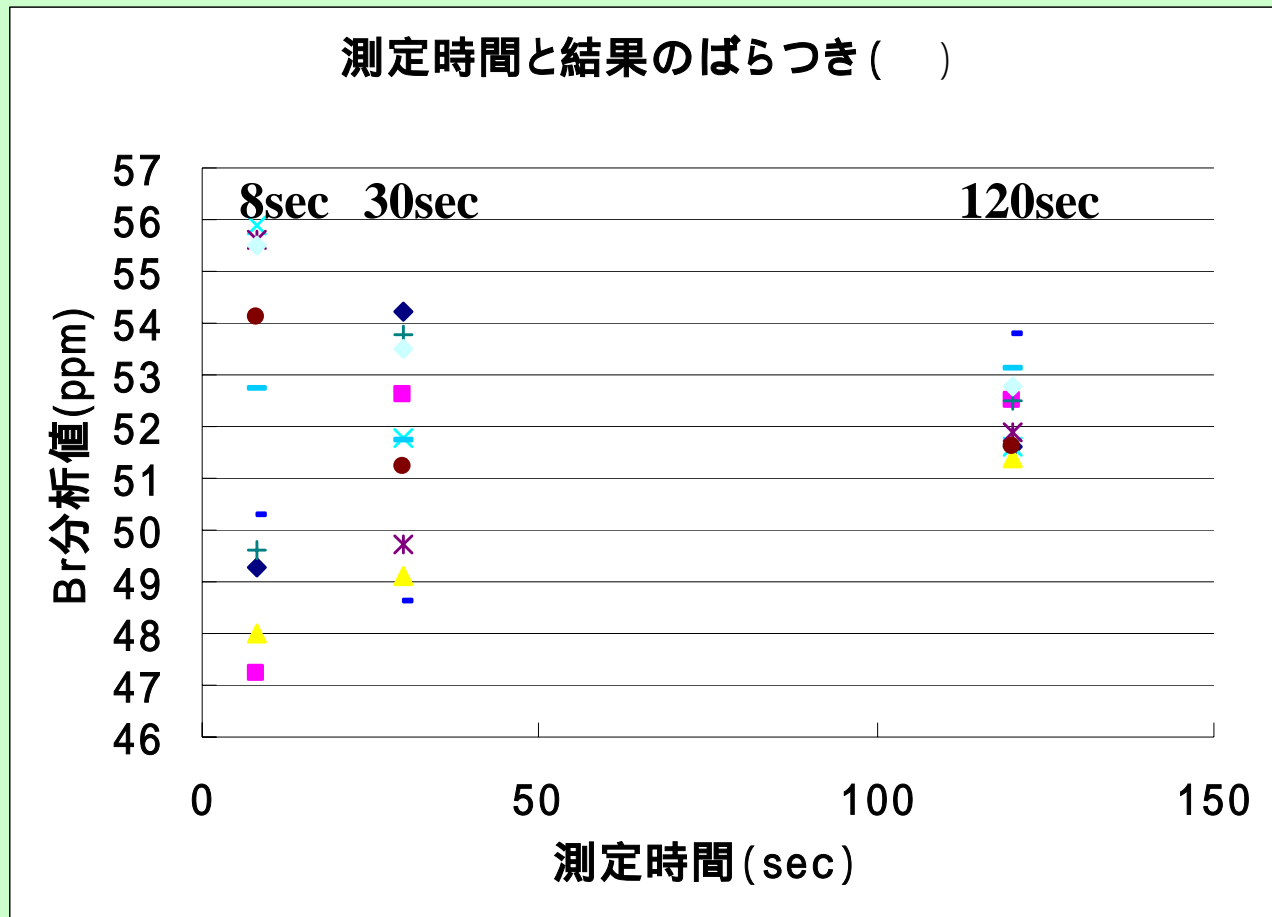
試料サイズを大きく & 厚く

測定時間を長く



測定時間と標準偏差

同一試料の10回繰り返し測定



測定時間と標準偏差

同一試料を測定時間 8秒 30秒 120秒で比較
時間が長くなると標準偏差が小さくなる

分析対象	結果	単位	σ
Cd	63.1	ppm	6.8
Pb	56.4	ppm	6.1
Cr	36.3	ppm	9.3
Br	56.6	ppm	3.2
Hg	4.8	ppm	3.7

$$63.1 \pm 3 = 63.1 \pm 20.4$$

分析対象	結果	単位	σ
Cd	53.0	ppm	3.5
Pb	42.8	ppm	3.2
Cr	51.9	ppm	5.3
Br	52.1	ppm	1.5
Hg	0.9	ppm	1.9

$$53.0 \pm 3 = 53.0 \pm 10.5$$

分析対象	結果	単位	σ
Cd	52.4	ppm	1.8
Pb	46.5	ppm	1.6
Cr	44.0	ppm	2.9
Br	52.8	ppm	0.8
Hg	1.1	ppm	1.0

$$52.4 \pm 3 = 52.4 \pm 5.4$$

注意:ダンボールやバブルラップは加圧して



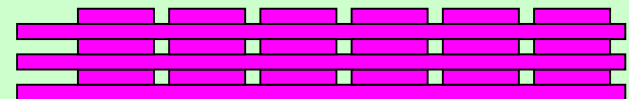
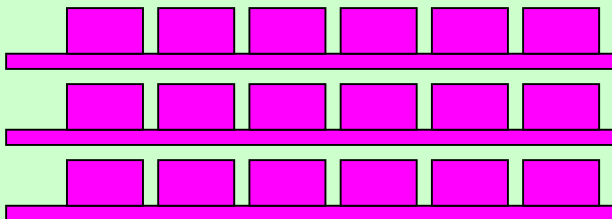
- ・ プラスチックの理想的な厚みは2 ~ 3 mm
- ・ 0.2mm 以上ならば厚み補正ソフトが機能
- ・ 薄い場合は重ねる、プレスする



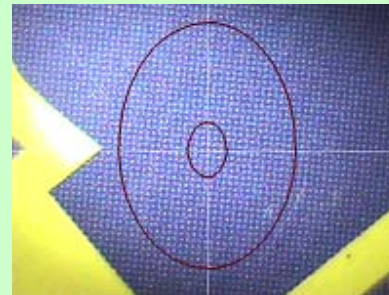
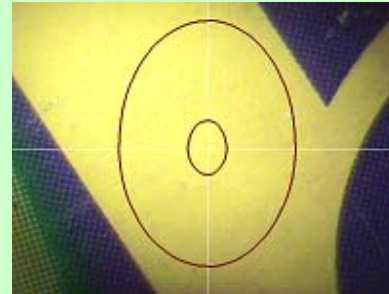
ダンボール



バブルラップ



**注意：印刷されたインクや顔料は定性分析まで
試料層が薄く、深さ方向に不均一試料**



CCD camera画像

インクのみが入手できれば定量の可能性はある

インクを液体試料容器にいれて分析

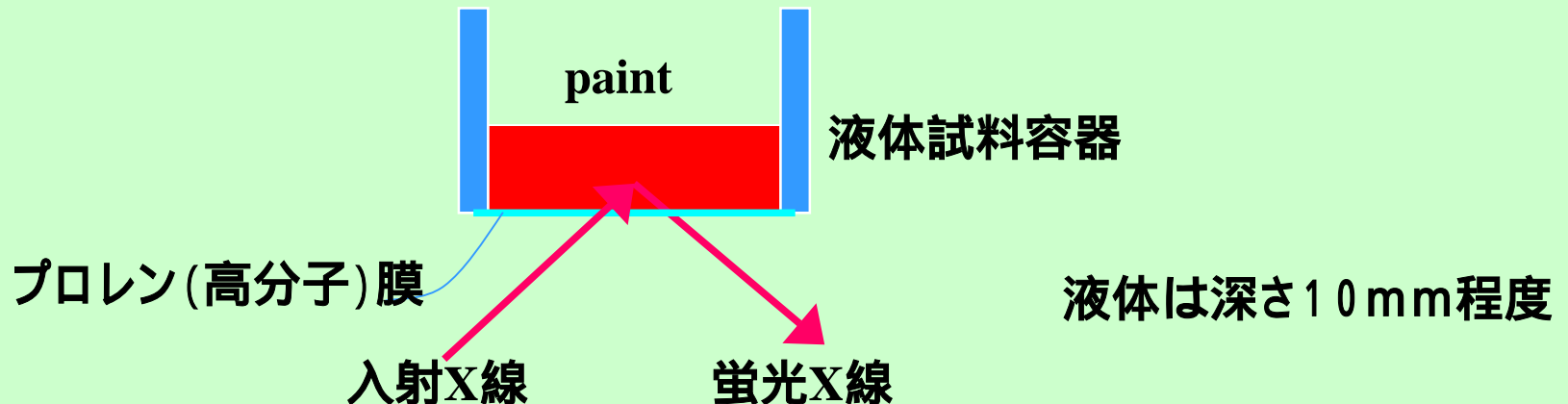
液状試料の分析は可能 / 液体試料容器に満たす



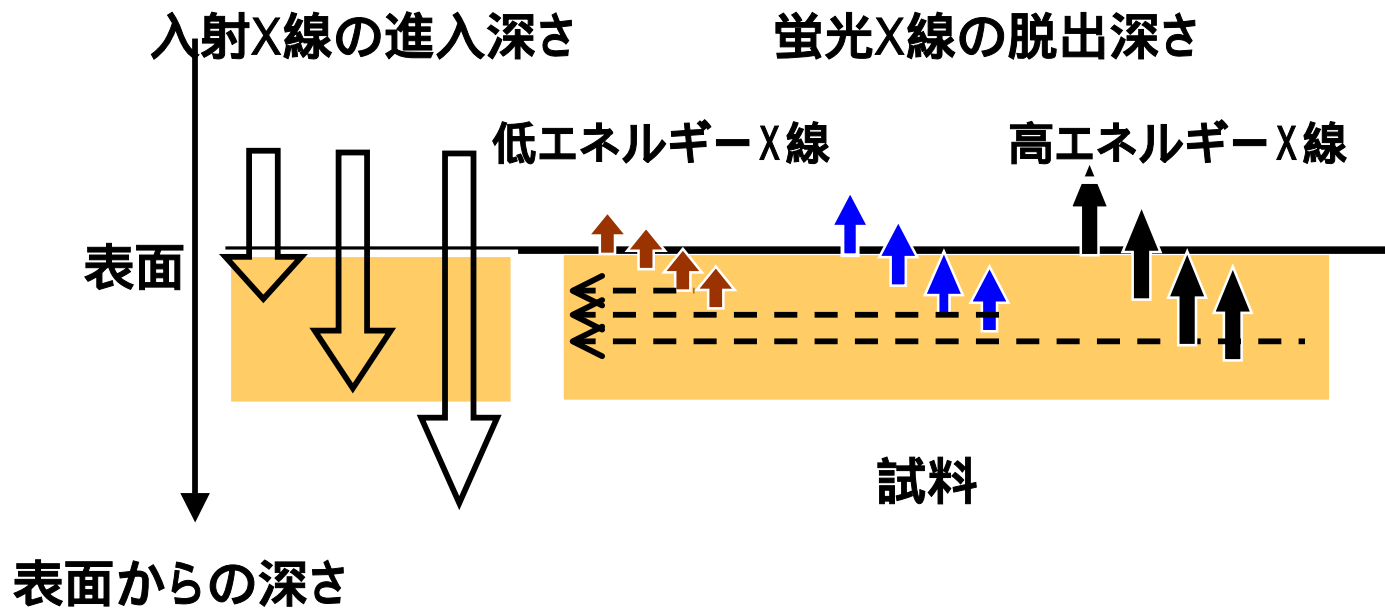
試料室



CCD camera画像



蛍光X線の脱出深さ

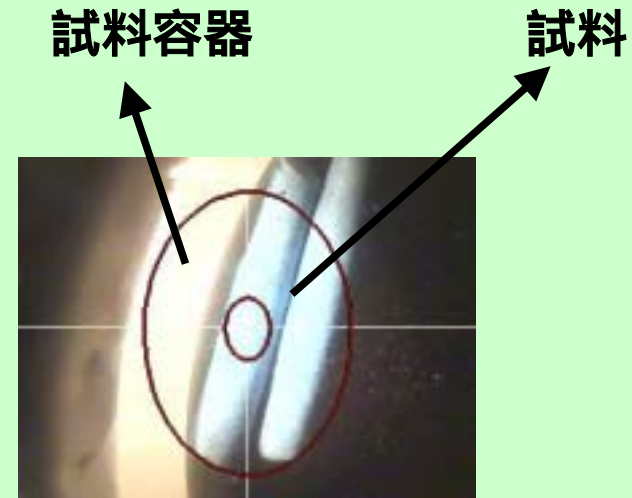
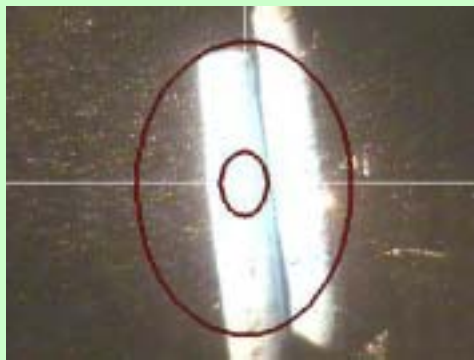


蛍光X線の脱出深さ

- ・プラスチックでは5 mm以上
- ・金属では表面数十 μm

注意：試料容器の中央にセットする

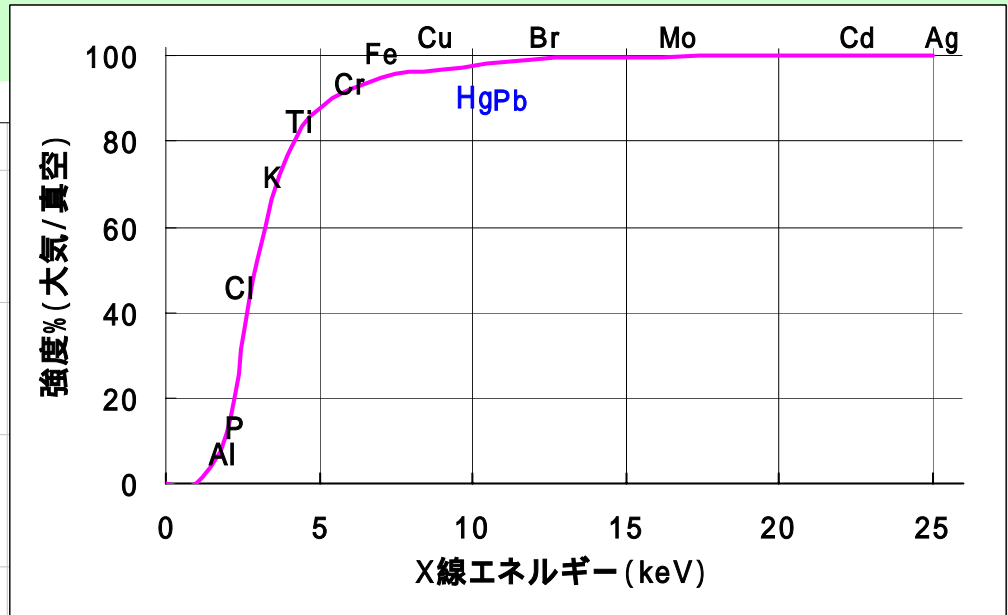
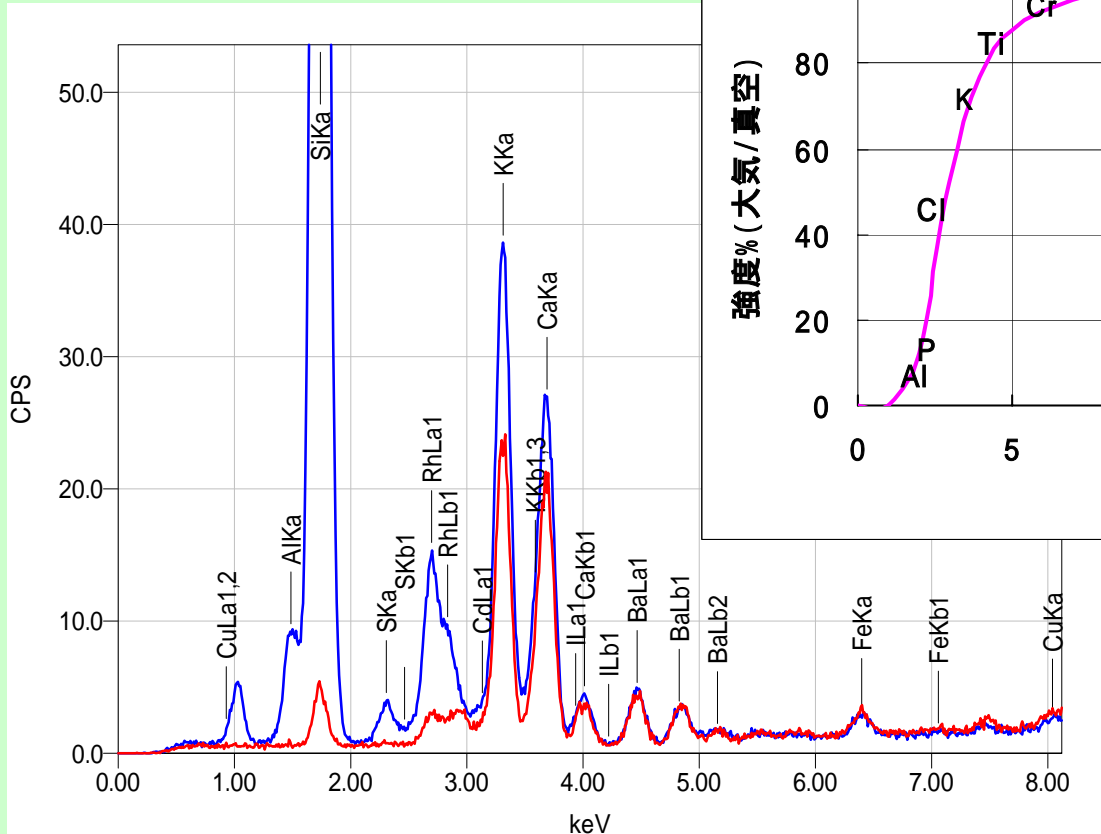
試料を試料ホルダの端に置くと、試料ホルダがX線照射域に入り間違った分析値を出すことがある。
小さい試料や不安定な形状の試料で特に注意。
金属試料では分析値への影響が大きい。



試料固定具もなるべく測定領域へ入れないように気をつけるべき

大気と真空の感度比較 (EDXRF)

RoHSやELV対応のスクリーニングは重元素分析なので大気中で分析できる。しかしながら、Na、Mg、Al、Siなど軽元素を分析する場合は真空中で測定しなければならない。



大気と真空のX線強度比

まとめ

A. はじめに / 良い分析をするために

蛍光X線分析法とは

感度向上策

簡単操作

プラスチックと金属のショートカット選択

Pbふりーはんだ中のPb分析

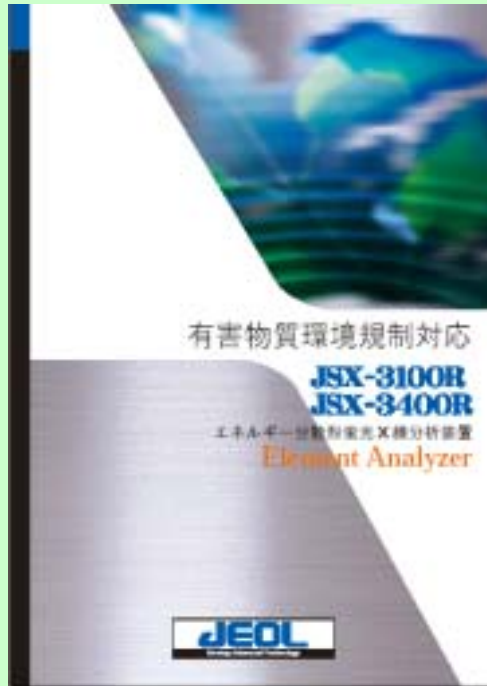
B. ピークの重なりに注意

C. その他の事項注

測定時間と、試料のセット

種々の試料や高度な分析に対応するには蛍光X線分析法を理解し、うまく適用する必要がある。

新製品紹介



電子冷却タイプ JSX-3000 JSX-3100R



環境向け蛍光X線装置の集大成

最新のハード・ソフト
“報告書作成ソフト”を標準

戦略価格でお求め安く

開発以来のバージョンの整理
バージョンアップ

液体窒素タイプ JSX-3202EV JSX-3400R