

〔論文〕

## 蛍光X線分析法を用いた金属表面の微量分析

中村 美紗<sup>\*1</sup>・福田 洋平<sup>\*2</sup>・遠藤 恒<sup>\*2</sup>  
甫足 邦生<sup>\*2</sup>・蓮山 寛機<sup>\*1</sup>Elemental Microanalysis of Metallic Surfaces  
by X-ray Fluorescence SpectrometryMisa NAKAMURA, Yohei FUKUDA, Hisashi ENDO  
Kunio HOASHI and Hiroki HASUYAMA

## Abstract:

X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is widely used as a simple, convenient and non-destructive microanalysis method for solids, powders and solutions. XRF was employed to quantitatively examine small amounts of contaminant elements, e.g. C and Cr, on the surface of metallic materials. By minimizing the matrix effect it is found that XRF is useful in analyzing elements on a metallic surface, which consists of about 10 elements. The detection limit was of the order of  $1 \times 10^{-2}$  mass %.

## 1. はじめに

X線分析法は物理学および化学分野において古くから用いられてきた元素・構造分析法であり、現在も多方面で応用され、進展し続けている。そのひとつである蛍光X線分析法はさまざまな利点を有しており、元素分析法の代表にも挙げられている。Table 1に蛍光X線分析法(XRF)と他の元素分析法、ここではICP発光分析法(ICP-AES)、原子吸光分析法(AAS)について性能や分析条件を比較した。蛍光X線分析法の測定範囲は ${}^5\text{B}$ – ${}^{92}\text{U}$ と軽元素から重元素までと広く、試料の化学的結合状態に無関係であるため、固体、粉体、溶液試料の測定が可能である。蛍光X線分析法は前処理として試料を溶液化するICP発光分析法や原子吸光分析法に比べ、金属などの固体の場合は平面上、粉体は加圧成型、液体は専用セルやフィルターを用いるなど、試料の前処理が容易である。さらに、非破壊分析であるため分析後の回収、再利用が可能である。測定時間は1元素につき10–100秒と短く、分析精度もよいため、短時間で多元素

および未知試料成分の検出も容易である。検出限界はppmからppbオーダー(濃縮操作時)と小さく、微量分析も可能である。また、装置の小型化が進み、携帯可能な装置<sup>1)</sup>も登場している。蛍光X線分析法は金属や岩石などの固体表面の組成分析をはじめとし、粉体や液体の分析にも対応していることから、近年では土壌、焼却灰や河川水の汚染状況を測定するなど、環境保全に関する試料の分析にも利用され始めている。

金属は都市、住宅、自動車から食器、文房具に至る生活空間のあらゆる場面に用いられており、人間生活を支える主要物質である。しかし、金属には錆びるという欠点がある。錆びることで材料としての機能を失い、処分され廃棄物となる。この錆を防ぐため、めっきなど表面処理の技術が古くから施されてきた。現在では、金属めっきやポリマーコーティングなどの表面処理技術の発展により、付加価値のついた機能性材料となり、新しい商品価値をも生み出している。表面処理はその表面のミクロな状態を知ることから始まる。つまり、表面の分析こそが製品の価値を左右するほどの重要課題であるが、

<sup>\*1</sup>環境共生工学科 <sup>\*2</sup>第一精工株式会社  
平成17年3月31日受理

Table 1 Methods of elemental analysis

	XRF	ICP-AES	AAS
Elements	B-U	70 metallic elements except for N,O,halogen and rare gas	metallic elements except for C,P,S and halogen
State of samples	solid/powder/solution	solution	solution
Sample after analysis	non-destructive	destructive	destructive
Measuring time	10-100sec/element <sup>2)</sup>	1-10min/40-50elements <sup>3)</sup>	10-20sec/element <sup>2)</sup>
Multielement analysis	○	○	×
Unknown sample	○	○	△
Qualitative analysis	○	○	△
Quantitative analysis	○	○	○
Detection limit	ppm-ppb <sup>2)</sup> (by concentration)	ppm-ppb <sup>4)</sup>	10ppm-ppb <sup>2)</sup>

XRF: X-ray fluorescence spectrometry

ICP-AES: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

AAS: Atomic absorption spectrometry

○ : possible

× : impossible

△ : depend on cases

この分野においては、ほとんど経験的手法に頼っているのが現状である。

本研究は、以上の背景を勘案し、蛍光X線分析法を用いて金属表面を分析し、表面の状態やコーティングの有無、僅かな汚れの付着やその除去法の効果等について定性的および定量的に調べ、考察することを目的としている。分析する試料には鉄を含む合金等を用いた。

## 2. 実験

### 2-1. 実験装置と実験方法

蛍光X線分析装置として波長分散走査型、上面照射式のZSX100e (理学電機工業株式会社製)を用い、表面分析を行った。蛍光X線分析法の概念図をFig. 1に示す。

X線管内で高電圧により加速された電子を対陰極

(Rh)に照射すると一次X線が発生する。一次X線がサンプルに含まれる元素のK殻またはL殻の軌道電子と衝突すると空孔が生じる。この空孔に外殻の軌道電子が遷移する際、そのエネルギー差を持つ固有X線が二次X線として放出され、これを蛍光X線と呼ぶ。蛍光X線の強度が最大になる波長は元素に固有の値であるため、これを計測することによってサンプルに含まれる元素を同定することができる。

蛍光X線分析は表面分析であり、100 $\mu$ m以下の表面層の定性・定量分析が可能である<sup>2)</sup>。本研究で用いた分析試料はFeを主成分とする合金であり、表面層には基材やめっきに用いた金属と汚れモデルとして有機化合物などの成分の存在が予想された。元素分析であるため、金属材料の分析では合金の組成を元素ごとに測定し、含有量

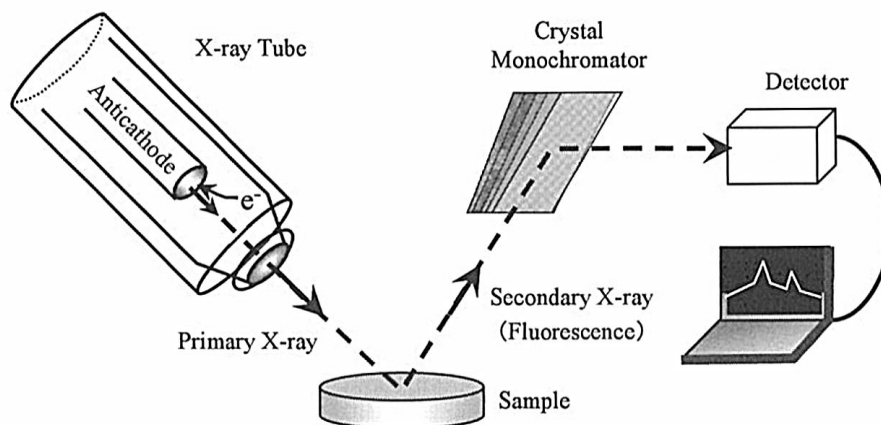


Fig. 1. Schematic diagram of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF).

Table 2 Typical operating conditions of XRF

X-ray target	Rh
Tube voltage /kV	30-50
Tube current /mA	120-72
Crystal monochromator	LiF(200)
Detector	F-PC / SC
Analyzing area	10mm $\phi$
Atmosphere in X-ray path	vacuum

を算出できるが、有機化合物ではC、Oと個々に算出されるため高分子などの種類の特定は困難である。しかし、検出限界は数ppmと高感度で微量分析が可能であることから、本研究ではめっきの被覆状況や汚れモデル成分の付着の有無について元素分析により同定し、検討した。本実験における蛍光X線分析装置の測定条件をTable 2に示した。

## 2-2. 分析試料

本実験で用いた分析試料の条件をTable 3に示した。分析用試料にはFeを主成分とする合金AおよびWCを主成分とする合金Bの2種類を用い、表面の前処理として一般的なハードクロムめっき(HCr)処理を行った。汚れモデル成分として油性インク(カーボン顔料)および炭化水素系高分子、脂肪酸などの有機化合物polymer 1, 2を用いた。汚れ除去法としてエキシマランプによる真空紫外線(VUV)の照射とメラミン樹脂による圧着クリーニングを行った。真空紫外線は短波長(1-200nm)の高エネルギー紫外線である。本研究ではエキシマランプから発生する172nm VUVを空気中および酸素雰囲気において照射し、汚れの除去を試みた。また、メラミン樹脂を金属表面に圧着し、熱収縮を利用した汚れの除去

も行い、それらの除去の程度を蛍光X線分析による元素分析によって評価した。

試料(1)non HCrは合金Aに対しめっき処理を行う前の試料である。めっきを施したものを(2)HCr, めっき面にVUV照射したものを(3)HCr+VUV, めっき面に汚れとしてインク塗布したものを(4)HCr+ink, めっき面にインク塗布しVUV照射したものを(5)HCr+ink+VUVとした。

試料(6)non VUVは汚れの付着した合金Aに対しVUV照射を行う前の試料である。VUVを空気中で照射したものを(7)VUV in air, 酸素中で照射したものを(8)VUV in O<sub>2</sub>と表した。

試料(9)before decontaminationは汚れの付着した合金Bに対しメラミン樹脂クリーニングを行う前の試料である。メラミン樹脂クリーニングを行ったものを(10)after decontaminationとした。

以上の試料(1)-(10)について、蛍光X線分析法による元素分析とレーザー顕微鏡による観察を行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3-1. レーザー顕微鏡による観察

まず、基材にめっきを施すことで表面の形状はどのように変化するかを調べるために、超深度形状測定顕微鏡VK-8550(株式会社キーエンス製)を用いてめっき処理前後の試料を観察し、表面の凹凸などの物理的形狀を比較した。超深度形状測定顕微鏡はレーザー光線の反射とカラーCCDにより鮮明な画像を映し出すことができ、その焦点深度は約7mmと深く、粗面観察に最適の顕微鏡である。前処理の必要がなく、大気圧で測定できるため、

Table 3 Condition of samples

Sample No.	Samples	Substrates	Coating	Stickings	Treatment
(1)	non HCr	A	-	-	-
(2)	HCr	A	HCr	-	-
(3)	HCr+VUV	A	HCr	-	VUV in O <sub>2</sub>
(4)	HCr+ink	A	HCr	Ink	-
(5)	HCr+ink+VUV	A	HCr	Ink	VUV in O <sub>2</sub>
(6)	non VUV	A	HCr	polymer 1	-
(7)	VUV in air	A	HCr	polymer 1	VUV in air
(8)	VUV in O <sub>2</sub>	A	HCr	polymer 1	VUV in O <sub>2</sub>
(9)	before decontamination	B	-	polymer 2	-
(10)	after decontamination	B	-	polymer 2	melamine resin

Substrate A: Fe alloy  
HCr: Hard Cr-plating  
Substrate B: WC alloy  
VUV: Irradiation of vacuum ultraviolet rays

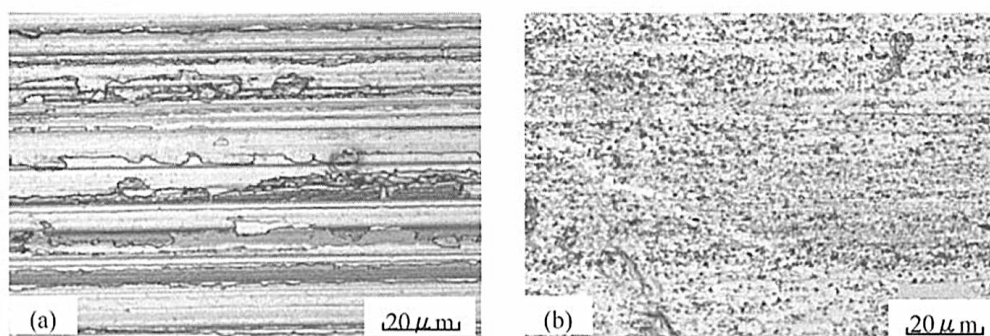


Fig. 2. Laser microscope images of the surface of typical sample A before hard Cr-plating (a) and after hard Cr-plating (b).

走査型電子顕微鏡 (SEM) に比べて非破壊でかつ即時性も高いという利点がある。

レーザー顕微鏡によって観察した金属表面の画像を Fig. 2 に例示し, HCr めっきの有無について観察結果を比較した。

同図はレーザー反射光量画像であり, 表面起伏の立体的な形状をグレースケールで表している。(a)ではめっき前の基材表面には横方向にくっきりとした縞模様として研削の跡が浮かび上がった。一方, (b)ではめっき後の表面にも縞模様は確認できるが薄く, 凹凸が小さくなったことがわかった。また, (b)にはCr めっきのクラックも観察できた。各々の画面上の高低差および表面粗さ Ra は (a)の場合は $11\mu\text{m}$ ,  $Ra=1.0\mu\text{m}$ , (b)の場合は $7\mu\text{m}$ ,  $Ra=0.20\mu\text{m}$  であり, めっきにより表面が平滑になることが明らかになった。

### 3-2. 蛍光X線分析

蛍光X線分析は原理的に目的元素からの蛍光X線の強度測定に基づく相対値分析であるため, 定量分析を行うには標準試料が必要であるが, 他の測定法により測定元素の含有率を求め, それを標準試料とする方法がある<sup>4)</sup>。本研究では合金とコーティング層による複合的な試料を定性および半定量分析により測定しており, 得られた分析値の信頼度を確認するためにICP発光分析 (ICP-

AES) の測定結果と比較し, Table 4 に示した。

測定結果はmass %単位で表示した。蛍光X線分析とICP発光分析の測定結果はCを除いてよく一致することがわかる。蛍光X線分析においてCが多めに検出されたのは, その一因として分析装置で使用している油拡散ポンプからの油の汚染が考えられる。蛍光X線分析は真空中で測定するため, 油拡散ポンプにより測定室内を減圧して真空にする。その際, ポンプ内の作動油からのオイルミストが雰囲気中に逆拡散し, 油中に含まれるCが試料表面に付着し, Cが試料の実含有量よりも多めに検出されたと考えた。

また, 元素の違いも理由に挙げられる。Table 4 の5元素に関して, Cは原子番号6の非金属元素であるが, 他の4元素は原子番号がそれぞれ23, 24, 42, 74の重金属である。蛍光X線は原子番号が小さいほど波長が長くなりX線のエネルギーが小さくなるので, 重元素に比べ測定誤差が大きくなる傾向にある<sup>2)</sup>。次に, 蛍光X線分析に用いる分光結晶の違いについても検討する。波長分散型では元素によって分光結晶を使い分けている。Cを除く4元素はLiF(200)を使用しているが, Cは製造メーカーオリジナルの分光素子RX-60を用いているため, Cのみが根本的に特性が異なることも要因の1つと思われる。

さらに, 試料の表面粗さの影響を考えると, 分析面の粗さはX線強度に直接影響を及ぼし, 一般に重元素よりも軽元素への影響が大きい<sup>2)</sup>。Table 4 で用いた試料はめっきをしていない合金の研削面を測定したため, 表面粗さの影響がCに顕著に現れたと考えた。

以上より, CはICP発光分析に比べてやや多めに検出されたが, 誤差を加味して考えても, その他の元素と同様に定量的にも信頼できる分析値が得られることがわかった。

Table 4 An example of analytical results by XRF and ICP-AES

Elemental Component	Concentration/mass%	
	XRF	ICP-AES
C	3.7	1.3
V	3.0	3.1
Cr	4.7	4.2
Mo	5.2	5.0
W	6.7	6.4

そこで、試料(1)non HCr に対する(2), (3), (4), (5)のX線強度を測定し、表面処理による表面の変化を調べ、Fig. 3 に示した。試料(2), (3), (4), (5)の相対X線強度は(1)のX線強度で規格化した相対値で表示している。検出された10元素はグラフの奥から原子番号順に配列した。全体を比較して、ほとんどの元素は相対強度が1前後でほぼ一定であったが、CとCrは突出していた。試料(4), (5)ではCが多く検出されており、インクの成分であると考えられる。また、Crは全体的に他元素よりも多く検出されており、これはHCrめっきのCr成分が検出されたことに起因することがわかった。そこで、同図より特徴的なものを抜粋してグラフを作成し、以下に詳しく比較検討する。

Fig. 4 に試料(1)non HCr に対する(4)および(5)の相対的なX線強度の変化を示す。x軸は(4)HCr+inkの相対X線強度、y軸は(5)HCr+ink+VUVの相対X線強度である。図中○印内に元素名を表示し、グラフ範囲内に平行移動した場合を□印で描いた。また、Cの標準偏差を誤差棒で示した。同図より、試料(4), (5)に共通する基材、めっきに含まれるFe, W, Mo, VおよびCrの元素は誤差範囲でおよそ $y=x$ の直線上に位置することがわかった。したがって、Cは他元素と異なり、誤差を考慮しても直線から外れるという有意な差が生じており、Cは(4)と

(5)、つまりVUV照射前後でCの含有量および付着量が大きく変化したことを示唆している。Cは基材とインク汚れに含まれるため(4), (5)双方で検出されたが、その値は $y=x$ の直線からx軸側に偏っており、(4)の方が多く(5)の方が少ない。このことは、VUV照射によって試料表面の汚れが除去されたことでC量が減少したことを意味する。つまり、Cのy座標の直線からの減少量はVUVの照射効果を示していることがわかった。

また、本研究は合金を基材とした混合系の測定であり、共存元素によるマトリックス効果は無視できない。そこで、代表的なSi, W, Cの3元素に関して、試料(1)–(5)のFe, Cr他8元素の共存下における検出限界を求めた。Siの検出限界は $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-2}$  mass %, Wは $(8.9 \pm 0.8) \times 10^{-2}$  mass %, Cは $(4.4 \pm 0.2) \times 10^{-1}$  mass %であった。誤差の大きいCの検出限界をTable 4で示した実測値(3.7 mass %)に照らし合わせると、少なくとも1桁の差があるため、共存元素下における分析値として十分に信頼できる値といえる。

そこで、試料(1)non HCr に対する(4), (5)のCの相対的なX線強度の変化を抜粋し、Fig. 5 に示した。縦軸の(4), (5)の相対X線強度は(1)のX線強度で規格化した相対値である。VUV照射前に比べ、照射後のCのX線強度はおよそ20%減少しており、それだけインク汚れが除去したこ

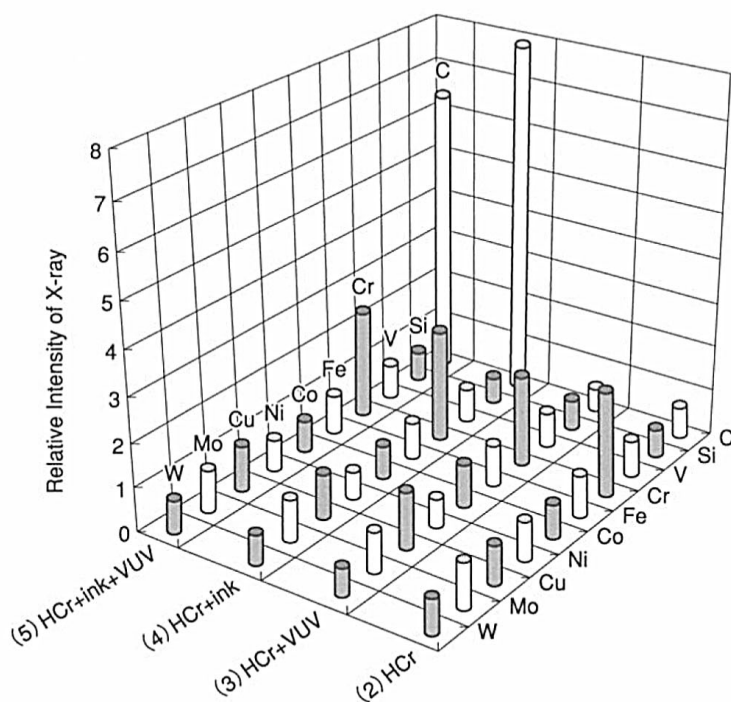


Fig. 3. Influence of surface treatment on samples(2)–(5)coated by hard Cr-plating, in which the intensity of X-ray of samples is normalized by that of the sample (1).



とが明らかとなった。

次に、汚れ成分 polymer 1, 2 の除去法として VUV 照射とメラミン樹脂クリーニングを行った。VUV 照射について、照射中の雰囲気の違いが VUV 照射効果に与える影響を調べ、その結果を Fig. 6 に示した。汚れ成分の polymer 1 に含まれる C, O, Si の X 線強度の変化を(7)空气中、(8)酸素雰囲気中の 2 つの場合について比較した。縦軸の試料(7), (8)の相対 X 線強度はそれぞれの X 線強度

と(6)non VUV の X 線強度との差をさらに(6)の X 線強度で規格化した相対値である。したがって、試料(6)non VUV の場合は基準値ゼロと示されることを意味する。さらに、試料にはすべて polymer 1 が部分的に付着しているものを用いた。

試料(7)の C, O, Si の相対強度は(8)ではすべて減少しており、空气中よりも酸素雰囲気中での汚れ除去効果が著しいことがわかる。酸素存在下で VUV を照射するとオゾ

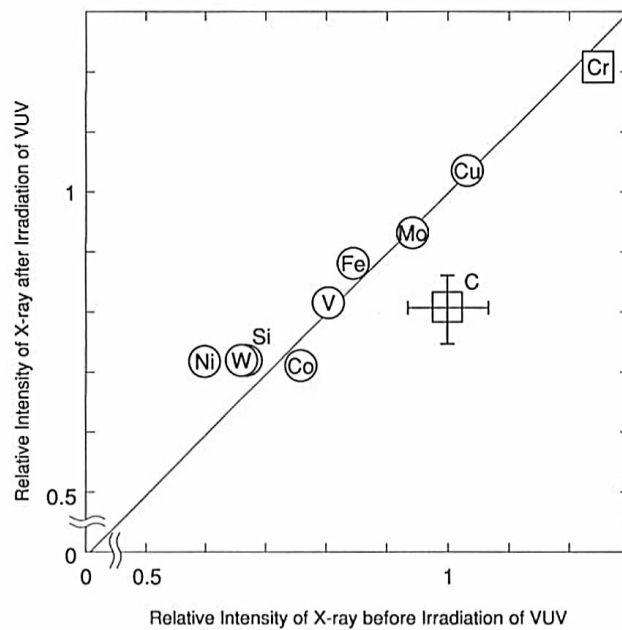


Fig. 4. VUV irradiation effects on the surface of samples(4) and(5), which were coated by hard Cr-plating and were contaminated with ink painting. The intensity of X-ray of samples is normalized by that of the sample (1).

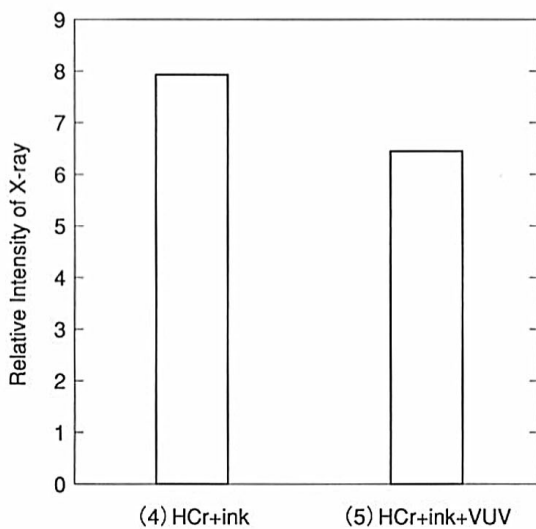


Fig. 5. Effect of VUV irradiation on carbon in samples(4) and(5). The conditions of both samples are the same as those in Fig. 4.

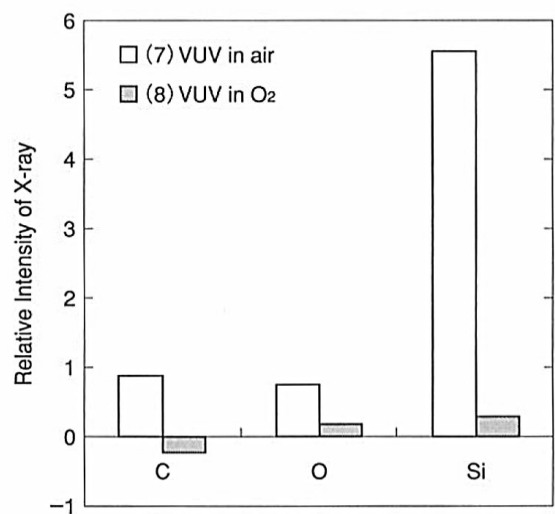


Fig. 6. Influence of atmosphere for VUV irradiation on the elimination of contaminated elements.

Table 5 Examples of bond energy in polymers<sup>5)</sup>

Bond	Bond Energy kJ/mol
C=O	725
C=C	615
Si-O	432
C-O	350
C-C	344
Si-Si	187

ンが発生する。このオゾンの強力な酸化作用により、汚れ成分が酸化分解され、除去効果が促進されることが明らかになった。3元素の中ではSiの減少率が最も大きく、およそ95%減少した。また、汚れ除去効果の大きかった(8)の各値は3元素ともにゼロすなわち(6)non VUVに近づいており、このことから試料(6)は汚れの少ない範囲を分析したものと推定される。(8)のCの値はマイナスになったが、CはTable 4で示したように誤差が大きいため、誤差の範囲内で限りなくゼロに近づいたといえる。

試料(7)から(8)への照射雰囲気の変化によるX線強度の減少率を(6)による規格化前の実測値と比較すると、空気から酸素雰囲気に変わることでSiは80%減、Cは59%減、Oは33%減となり、その関係は①式で表される。

$$\Delta I(\text{Si}) > \Delta I(\text{C}) > \Delta I(\text{O}) \quad \cdots \textcircled{1}$$

ここで、Table 5にpolymer 1に存在すると考えられる代表的な結合の各結合エネルギーを示す<sup>5)</sup>。波長172 nmのVUVが持つエネルギー ( $E_{\text{VUV}}$ ) は698 kJ/molであり、このエネルギーの付与により有機化合物の原子間の結合を切断することで汚れを除去すると考えた。Table 5に示した各結合エネルギーは $E_{\text{VUV}}=698\text{kJ/mol}$ をほぼ下回っているが、結合によって $E_{\text{VUV}}$ に対する容量(占める割合)に差があることに着目し、以下に考察する。

OとC、OとSiの結合は電気陰性度の差が大きいためCとC、CとSi、SiとSiの結合に比べ結合エネルギーが大きい傾向にある。また、CとSiを比較するとCの結合エネルギーの方が大きい。すなわち、3元素に関する結合エネルギーの関係は②式となる。

$$E_b(\text{Si}) < E_b(\text{C}) < E_b(\text{O}) \quad \cdots \textcircled{2}$$

①、②式より、結合エネルギーの小さいSiはX線強度の減少率が最も大きく、VUVの照射条件に影響されやすいことがわかる。一方、OはX線強度の減少率が最も小さいことからVUVの照射条件に左右されにくく、 $E_{\text{VUV}}$ を効率的に吸収していると推測した。したがって、

$E_{\text{VUV}}$ に対する容量比、すなわち $E_{\text{VUV}}$ 吸収効率を $\Delta E_b = E_{\text{VUV}}/E_b$ とすると、それは次式のように表される。

$$\Delta E_b(\text{Si}) > \Delta E_b(\text{C}) > \Delta E_b(\text{O}) \quad \cdots \textcircled{3}$$

①、③式を比較すると、X線強度の減少率 $\Delta I$ と $E_{\text{VUV}}$ 吸収効率 $\Delta E_b$ はともに $\text{Si} > \text{C} > \text{O}$ の順となる。ゆえに、結合エネルギーの違いにより、有機化合物に対するVUV照射効果の傾向を大体予測できることがわかった。

最後に、メラミン樹脂クリーニングによる汚れ除去効果を調べた。

汚れの付着した合金Bに対しメラミン樹脂クリーニングを行う前の試料(9)before decontaminationとメラミン樹脂クリーニングを行った(10)after decontaminationの比較をFig. 7に示す。汚れモデル成分のpolymer 2に含まれる6元素について試料(9)クリーニング前と(10)クリーニング後のX線強度を測定し、メラミン樹脂クリーニングによる汚れ除去効果を調べた。縦軸のX線強度は実測値である。Cを除く5元素に関して10倍値で表示した。

メラミン樹脂クリーニングはメラミン樹脂を金属表面に圧着し、熱収縮を利用して汚れの除去を行う方法である。つまり、メラミン樹脂は表面に直接触れるため、メラミン樹脂による金属への二次汚染が考えられる。しかし、メラミン樹脂は強い熱収縮性を有するため、付着しにくい。また、メラミン樹脂は成分中にNを含んでいるが、本実験でのX線強度の測定においてNは全く検出されなかった。以上の理由より、メラミン樹脂による合金

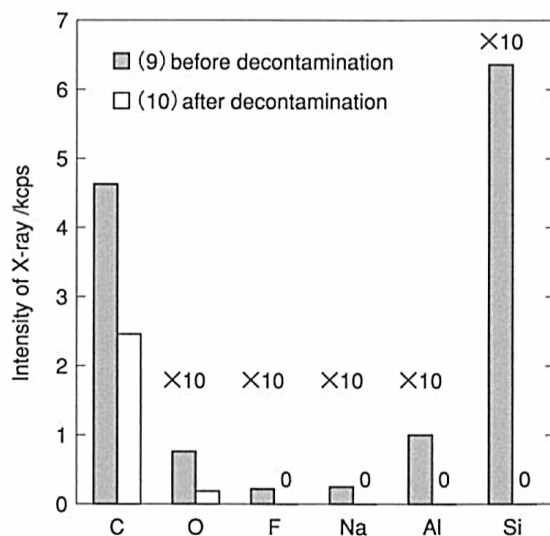


Fig. 7. Decontamination effects of melamine resin on the surface of samples contaminated with polymers.

Bへの汚染はないものと考えた。

試料(9)クリーニング前では6元素が検出されたが、(10)クリーニング後のX線強度を調べると検出されたのはC、Oのみで、F、Na、AlおよびSiは全く検出されなかった。つまり、F、Na、Al、Siはクリーニング処理によって除去されたといえる。C、Oはクリーニング前に比べ、Cは47%、Oは72%それぞれ減少しており、クリーニング処理によってかなり減少したといえる。したがって、メラミン樹脂によるクリーニングにおいても有機化合物汚れの除去に効果があることがわかった。

#### 4. まとめ

蛍光X線分析法による金属表面の微量分析およびレーザー顕微鏡による表面状態の観察を行い、表面処理の効果や汚れの除去効果などについて調べ、以下の結果を得た。

- 1) 表面の元素分析により、VUV照射およびメラミン樹脂による汚れ除去効果について定量的に評価できることがわかった。
- 2) 蛍光X線分析法の利点を活かし、定性分析と定量分析をともに行うことにより、目的元素のみならず、共存する元素も含めた系の含有量の変化を定量的に明らかにした。特に、本実験の10元素共存下における検出限界の最小値は $1 \times 10^{-2}$ mass %程度であり、マトリックス効果の影響を最小限にとどめることができたとい

える。

以上より、蛍光X線分析法は短時間・高精度で表面の定性・定量分析が可能であり、さらに元素含有量の微量変化も確認できることがわかった。また、この分析法は固体・粉体・溶液のいずれの試料形態でも測定でき、非破壊分析であることから試料の再利用が可能であり、余分な廃棄物の排出も押さえられるため、「環境汚染を防止するための実験において環境汚染物質を排出する」というような矛盾を解消できる最適の分析法であると確信した。

今後、本研究の成果を踏まえ、蛍光X線分析法を信頼性の求められる環境試料の測定・分析などに活用していく予定である。

#### 参考文献

- 1) 河合潤ほか：分析化学，2004，53，183.
- 2) 河野久征：「蛍光X線分析の手引」，第4版，1993，理学電機工業株式会社.
- 3) 高田芳矩ほか：「環境測定と分析機器」，2003，(株)日本環境測定分析協会.
- 4) 塩川二郎ほか監修：「機器分析のてびき(3)」，第2版，2001，化学同人.
- 5) 化学ハンドブック編纂委員会編：「化学ハンドブック」，第1版，1978，オーム社.