

ファンダメンタルパラメータ法による蛍光X線分析の信頼性評価

材料科 植松俊明 是永宗祐* 田中宏樹 田光伸也

Reliability in analytical values of X-ray fluorescence analysis by means of fundamental parameter method

Toshiaki UEMATSU, Sosuke KORENAGA, Hiroki TANAKA and Shinya TAKO

Keywords : X-ray fluorescence analysis, fundamental parameter method, reliability.

キーワード：蛍光X線分析、FP法、精確さ。

1 はじめに

蛍光X線分析法は試料にX線を照射したときに放出される元素固有の蛍光X線を測定することで軽元素から重元素まで多くの元素が分析可能であり、材料の不具合解析や製品開発における有効な分析手法である。また、試料の組成や質量吸収係数などの物理定数から求められた理論X線強度と、測定して得られた蛍光X線強度から理論的に分析結果を得るファンダメンタルパラメータ法（以下、FP法）を用いることで標準試料を使用せずに各元素の含有率の推定値を簡便かつ迅速に測定できる。ただし、分析結果の精確さは経年劣化などによる分析装置の安定性、分析条件、試料調製方法などの様々な要因に影響を受けることが知られているため、分析結果を有効に活用するためには、測定者は分析結果の信頼性を把握しておく必要がある。

そこで、本研究では波長分散型蛍光X線分析装置を用いて、蛍光X線分析法のFP法による繰り返し測定を行い、分析値（各元素の含有率の推定値）の繰り返し精度の検証を行った。

2 方法

試料は構成元素の種類と含有率が既知であるアルミニウム合金を用い、各測定の前に試料の測定面を粒径 $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド研磨剤で研磨し、エタノール中で超音波洗浄した。測定は表1に示す蛍光X線分析装置および分析条件で行い、種々の測定間隔で65回繰り返した。繰り返し精度は、各元素について分析値の平均値、標準偏差、変動係数で評価した。

また、試料の既知の含有率を参照値、測定して得られた含有率を分析値とした。

表1 使用機器および分析条件

使用機器	波長分散型蛍光X線分析装置
	3270E1（株式会社リガク） 平成3年導入
管球	Rh
管電圧	50kV
管電流	50mA
照射径	20mm

3 結果および考察

65回繰り返し測定を行ったときのマグネシウム（Mg）および鉄（Fe）の分析値の変化を図1、各元素の分析値の平均値、標準偏差、変動係数を表2に示す。Mgの分析値は測定間隔や装置の休止期間が長かった場合に大幅に変動する傾向が見られ、全期間における平均値が4.88%で参照値と比較して0.8%程度低くなり、標準偏差は0.92で大きかった。ここで、図1中で

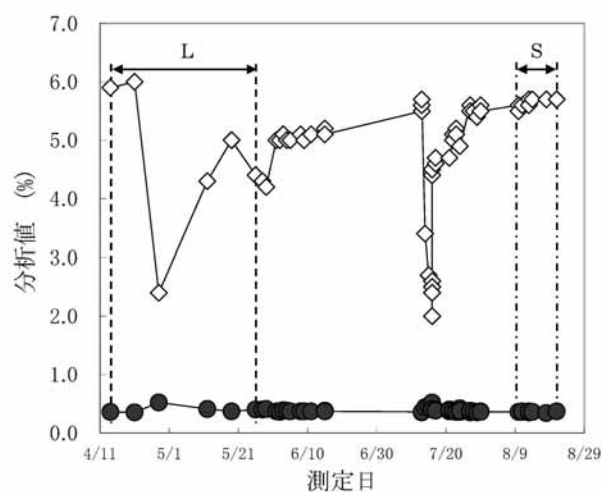


図1 繰り返し測定結果

測定期間：平成27年4月14日～8月21日

◇：Mg、●：Fe

*) 現 沼津工業技術支援センター機械電子科

表2 測定結果

元素	参照値 (%)	分析値 (全期間)			分析値 (期間L:低頻度)			分析値 (期間S:高頻度)		
		平均値 μ (%)	標準偏差 σ	変動係数 σ/μ	平均値 μ_L (%)	標準偏差 σ_L	変動係数 σ_L/μ_L	平均値 μ_S (%)	標準偏差 σ_S	変動係数 σ_S/μ_S
Mg	5.67	4.88	0.92	0.19	4.67	1.32	0.28	5.67	0.05	0.01
Si	0.05	0.10	0.01	0.14	0.10	0.01	0.11	0.11	0.02	0.13
Ti	0.05	0.06	0.011	0.18	0.06	0.007	0.11	0.06	0.013	0.22
Mn	0.24	0.24	0.03	0.11	0.25	0.03	0.14	0.23	0.01	0.02
Fe	0.43	0.39	0.04	0.11	0.40	0.06	0.16	0.36	0.01	0.03
Ni	0.02	0.03	0.008	0.29	0.03	0.007	0.24	0.02	0.005	0.22
Cu	0.08	0.08	0.008	0.11	0.08	0.008	0.11	0.07	0.003	0.04
Zn	0.03	0.03	0.009	0.30	0.04	0.007	0.20	0.02	0.006	0.26
Sn	0.02	0.02	0.015	0.61	0.04	0.023	0.60	0.02	0.001	0.05

測定間隔が1回／週である期間：L、測定間隔が1日～数日の期間：Sで各6回の分析値を抽出するとMgの平均値、標準偏差、変動係数は期間：Lで4.67%、1.32、0.28、期間：Sで5.67%、0.05、0.01となり、期間：Sでは参照値との差、ばらつきともに小さかった。Feなどの含有率の低い元素は分析値が低いため、測定間隔による分析値への影響は小さいものの、Mgと同様の傾向を示している元素が多く、分析装置の安定性が分析値に大きく影響を与えていることが示唆された。

4 まとめ

蛍光X線分析のFP法でアルミニウム合金を測定し、繰り返し精度の検証を行った結果、分析値の繰り返し精度には分析装置の安定性が大きく影響していることが示唆され、分析値の信頼性を確保するためには含有率が既知である試料を用いて定期的に測定を実施し、分析装置の状態を把握することが重要であることがわかった。