X線を利用した計測・分析機器について

理学電機工業株式会社 黒住 重利, 松浦 直樹

Introduction of measuring and analytical instrument using X-ray radiation

Shigetoshi Kurozumi and Naoki Matsuura
Rigaku Industrial Corporation

An X-ray fluorescent intensity of light elements is usually measured under vacuum environment. We developed the on-line Si coating weight gauge which has the most part of the X-ray path occupied He gas and is incorporated in a processing line to measure the Si coating weight on adhesive paper just processed.

The equipment and other applications of a light element measurement are described. The precision is 0.009 g/m^2 at 0.5 g/m^2 silicone coating weight in condition the X-ray load is a 5.5 kV - 2.3 mA (Be $500 \mu\text{m}$ window, tungsten target) and the measuring time is 1 second (C.V. 1.8%).

The equipment developed has the capability of obtaining high X-ray fluorescent intensities and performing long term stability. Because the most part of X-ray path is occupied by He gas.

1. はじめに

紙・パルプ業界では、放射性同位元素を用いた放射線を利用して、坪量（厚さ）、水分量、灰分量およびカルシウム量など測定されてきたが、ここでは、X線管を用いたX線を利用して、主として紙およびフィルム上に塗工、蒸着または含有している元素の蛍光X線を測定して、塗工付着量（厚さ）などを測定する計測・分析機器について紹介する。

2. 測定原理

例として、剥離紙上のシリコン付着量を測定する場合について説明する。励起源である小型X線管から放射される一次X線を剥離紙に照射すると、剥離紙上のシリコン樹脂中のSi元素からSi元素特有のエネルギーを持つSi-KX蛍光X線が発生する（図1）。

事前にシリコン付着量が既知の試料で、Si-KX蛍光X線強度とシリコン付着量との相関の検量線式を求めておいて、未知試料のSi-KX蛍光X線強度

を測定して、シリコン付着量を定量する。

塗工または蒸着している元素がAl, Cr, Fe, CoおよびNiなどでも同様に検量線を求めて定量する（図2）。

3. 装置

計測・分析機器であるオンラインSi付着量計の構成図を図3に示す。オンラインSi付着量計は非分散型光学系の蛍光X線分析装置である。本装置は、空気中のアルゴン元素の影響を除去するためにX線通路の大部分をHeガス置換している。また、Heガス雰囲気にするにより、Si-KX蛍光X線の空気による吸収を少なくしている。

測定ヘッド部（検出部）は剥離紙上の幅方向にスキャンでき、幅方向のプロファイルや流れ方向のトレンドをCTR画面に表示できる。

表1にオンラインSi付着量計および磁性膜厚計の装置仕様を示す。

図 1 蛍光 X 線の発生モデル

図 2 検量線

表 1 オンライン Si 付着量計とオンライン磁性膜厚計の仕様

	オンライン Si 付着量計	オンライン磁性膜厚計
測定仕様		
測定対象	紙上のシリコン 高分子上のシリコン	磁気記録紙 磁気テープ 磁気カード フロッピーディスク (γ -Fe ₂ O ₃ , バリウムフェライト等)
試料厚さ	0.01~0.25 mm	0~250 μ m
試料幅	MAX 1,500 mm	MAX 1,200 mm
付着量範囲 (膜厚範囲)	0.1~5 g/m ²	0~30 μ m
測定時間	0.2, 0.5, 1, 2 秒	1, 2, 4, 8 秒
試料表面温度	MAX 40℃	同左
検量線本数	30 本	10~50 本
照射面積	20 mm×40 mm (ライン幅方向×ライン方向)	10 mm×20 mm (ライン幅方向×ライン方向)
測定条件		
周囲温度	MAX 40℃	同左
周囲湿度	MAX 90%RH (結露なし)	同左
架台振動	MAX 1 m/s ² (0.1 G)	同左
設置場所	垂直パス (標準) 水平パス (オプション)	水平パス (標準) 垂直パス (オプション)

表 2 オンライン Si 付着量計性能特性表
(紙上のシリコン付着量測定)〔単位：g/m²〕

No.	項 目	試 料		備 考
		0.1	0.5	
①	総 合 精 度	0.008	0.010	定 義 $\left[\textcircled{2}^2 + \left(\frac{\textcircled{3}}{3} \right)^2 + \left(\frac{\textcircled{4}}{3} \right)^2 + \left(\frac{\textcircled{5}}{3} \right)^2 \right]^{1/2}$
②	統 計 変 動 (測定値の再現性)	0.007	0.009	測定時間 1 秒, 連続 10 回繰り返し測定値の標準偏差 (1 σ) です。
③	安 定 性	±0.008	±0.01	周囲温度一定の条件下で, 8 時間連続測定における測定値の経時変化で平均値のドリフト量の 1/2 とします。
④	パ ス ラ イ ン 距 離 特 性	±0.007	±0.009	測定空間の± 1 mm 変化に伴う誤差量
⑤	測 定 ヘ ッ ド 部 温 度 特 性	±0.008	±0.01	温度変化± 5℃に対する誤差量 (温度補正後の数値です。)

表 3 オンライン磁性膜厚計性能特性表
(PET 上の γ -Fe₂O₃ 塗工膜厚測定)

〔単位：μm〕

No.	項 目	試 料		備 考
		5	10	
①	総 合 精 度	0.021	0.033	定 義 $\left[\textcircled{2}^2 + \left(\frac{\textcircled{3}}{3} \right)^2 + \left(\frac{\textcircled{4}}{3} \right)^2 + \left(\frac{\textcircled{5}}{3} \right)^2 \right]^{1/2}$
②	統 計 変 動 (測定値の再現性)	0.02	0.03	測定時間 2 秒, 連続 10 回繰り返し測定値の標準偏差 (1 σ) です。
③	安 定 性	±0.01	±0.02	周囲温度一定の条件下で, 8 時間連続測定における測定値の経時変化で平均値のドリフト量の 1/2 とします。
④	パ ス ラ イ ン 距 離 特 性	±0.01	±0.02	測定空間の± 1 mm 変化に伴う誤差量
⑤	測 定 ヘ ッ ド 部 温 度 特 性	±0.015	±0.03	温度変化± 5℃に対する誤差量 (温度補正後の数値です。)

4. 測定データ

剥離紙上のシリコン付着量および PET フィルム上の磁性膜厚の測定した結果を表 2 および表 3 に示す。

5. 紙・パルプ業界での利用例

5.1 剥離紙上のシリコン付着量測定 (Si-KX)

図 4 参照。

5.2 PET フィルム上の Al 蒸着膜厚測定 (Al-KX)

図 5 参照。

5.3 PET フィルム上の Si 蒸着膜厚測定 (Si-KX)

図 6 参照。

5.4 PET フィルム上 (磁性テープ, 磁気カード, フロッピーディスク) の磁性膜測定 (Cr-KX, Fe-KX, Co-KX, Ni-KX)

図 7 参照。

5.5 紙上の磁性膜厚測定 (Fe-KX)

5.6 紙上のクレイ量測定 (Ca-KX, Ti-KX)

6. おわりに

軽元素である Al および Si 元素の Al-KX および Si-KX 蛍光 X 線を大気雰囲気中で測定するための工夫として下記のことを行っている。

図3 オンラインSi付着量計

図4 クラフト紙上のシリコン付着量検量線
 X線負荷: 5.5 kV-2.3 mA
 検出器: ガス封入型比例計数管
 $\sigma=0.009 \text{ g/m}^2$ at 0.5 g/m^2 F. T. 1 s
 (C.V. 1.8%)

図5 PET (12 μm) 上のアルミ蒸着膜厚検量線
 X線負荷: 5.5 kV-2.3 mA
 検出器: ガス封入型比例計数管
 $\sigma=3.0 \text{ nm}$ at 100 nm F. T. 4 s
 (C.V. 3%)

図 6 PET (12 μm) 上の SiO_x 蒸着膜厚検量線
 X 線負荷: 5.5 kV—2.3 mA
 検出器: ガス封入型比例計数管
 $\sigma=0.54$ nm at 20 nm F.T. 10 s
 (C.V. 2.7%)

図 7 PET (25 μm) 上の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性材膜厚検量線
 X 線負荷: 15 kV—0.2 mA
 検出器: ガス封入型比例計数管
 $\sigma=0.03$ μm at 10 μm F.T. 2 s
 (C.V. 0.3%)

6.1 軽元素の蛍光 X 線強度を増加させる工夫

- (1) 小型 X 線管を用い試料との距離を小さくした。
- (2) X 線通路の空気パスを小さくし、大部分を He パスとした。
- (3) 低電圧、大電流の X 線管を採用した。

6.2 軽元素の蛍光 X 線の測定値を安定化させる工夫

- (1) X 線通路の大部分を He パスとした。
- (2) X 線通路の空気密度変化による誤差をなくするため、温度および気圧センサで補正した。