

波長分散型蛍光X線分析装置による液体分析

近藤 千尋^{*1)}

Liquid Analysis with Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Analyzer

KONDO Chihiro^{*1)}

蛍光 X 線分析法は、非破壊かつ迅速に物質の元素情報が得られる分析手法として、鉱工業をはじめ幅広い分野の研究開発や品質管理の工程で用いられている。固体や粉体のほか液体の分析も可能で、多様な試料形態に対応しているが、液体の元素分析に対しては、誘導結合プラズマ発光分光分析法などの定量性に優れる他の分析手法が用いられることが一般的で、蛍光 X 線分析法による液体分析の事例報告は十分でない。

そこで、他の手法と比較して蛍光 X 線分析法による液体分析の強みを探るため、波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて、濃度調製した液体試料を対象に蛍光 X 線分析を行い、分析感度を評価した。その結果、「液体法」と「点滴法」を使い分けることで、原子番号がフッ素以降の元素分析が可能で、液体分析の一手段として利点が認められた。

1. 緒言

蛍光 X 線分析法 (XRF) は元素分析の一手法として、材料表面を構成する元素組成を調べるために利用されている。2020 年に小惑星探査機「はやぶさ 2」が持ち帰った、小惑星「リュウグウ」で採取した試料の元素分析に XRF が使われたりことでも話題になったように、固体や粉体の分析で用いられることが多いが、液体にも対応している。

ところで、液体の分析には、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) や原子吸光分光法 (AAS) などが一般に用いられ、これまで当所でも同様の対応をとってきた。しかし、ICP-AES や AAS では、ハロゲンなど一部の元素で分析不可もしくは分析感度が悪く、分析目的の元素によっては対応できない場合もあることから、XRF による補完の可能性を検討した。

2. 蛍光 X 線分析²⁾

2.1 蛍光 X 線分析法

2.1.1 蛍光 X 線分析の原理

蛍光 X 線の発生原理を図 1 に示す。物質に一次 X 線を照射すると、物質を構成する原子の内殻電子が原子外に弾き出され、原子は励起状態になる。これを緩和するために、外殻から電子が遷移するが、この時、内殻と

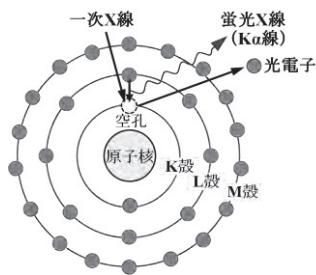


図 1 蛍光 X 線の発生原理

外殻のエネルギー差に相当する X 線 (蛍光 X 線) が放出される。L 殻から K 殻に電子が遷移する時に放出される蛍光 X 線は $K\alpha$ 線、M 殻から L 殻への電子の遷移時に放出される蛍光 X 線は $L\alpha$ 線などと定義されており、殻のエネルギー準位は元素に固有なものであるために、各々の蛍光 X 線のエネルギーも元素固有値をとる。

したがって、XRF では、蛍光 X 線のエネルギー (波長) から含有元素を特定でき (定性分析)、蛍光 X 線の強度から元素の含有量を求める (定量分析) ことができる。

2.1.2 蛍光 X 線分析法による定量分析

XRF による定量分析には、主に 2 つの方法がある。

一つは検量線法で、含有量が既知の標準試料を用いて元素含有量と蛍光 X 線強度の相関を求めておき、未知試料の蛍光 X 線強度から含有量を算出する方法である。検量線法で分析を行うには、分析物の元素組成がある程度判明している必要があるが、実際には元素組成が不明な場合など、標準試料を準備できない場合も多いため、もう一つのファンダメンタルパラメータ法 (FP 法) が汎用されている。FP 法は、構成元素の種類と量から理論的に蛍光 X 線強度が計算できることを利用して、実測した蛍光 X 線強度に一致するように元素組成を推定する方法である。特に、スタンダードレス FP 分析は、標準試料を準備する必要がなく、定性分析で検出された元素とその蛍光 X 線強度から、装置に登録されている感度ライブラリと FP 法を用いて定量値を求めることができるため、多様な試料に対して適応可能である。3 章における液体分析の検討は、この FP 法による分析値を検証した。

*1) 機械・電気・材料グループ

2.2 蛍光X線分析装置

当所の蛍光 X 線分析装置 (株)リガク ZSX PrimusIV は、試料に照射する一次 X 線を発生させる「X 線発生部」、試料から発生した蛍光 X 線を分光して検出する「分光・検出部」、検出した信号を増幅して計数する「信号処理部」などから構成される。X 線管 (ロジウムターゲット) の最大出力は 4 kW と高出力であるのに加え、蛍光 X 線の分光方式は、分光結晶を用いて波長ごとに分光する波長分散型であり、半導体検出器によりエネルギーで選別するエネルギー分散型と比較して、スペクトル分解能や S/N 比に優れ、軽元素の感度が高いのが特長である。ベリリウムからキュリウムまでの元素分析に対応するため、8 種類の分光結晶が備わっており、検出器には、軽元素分析用にプロポーショナルカウンタ、重元素分析用にシンチレーションカウンタを使用している。



図 2 装置の外観

図 2 に装置の外観を、表 1 に主な仕様を示す。

表 1 蛍光 X 線分析装置 (ZSX PrimusIV) の主な仕様

分析元素範囲	${}^4\text{Be} \sim {}^{96}\text{Cm}$ (定性分析は ${}^5\text{B} \sim {}^{96}\text{Cm}$)
蛍光 X 線分光方式	波長分散型
X 線管	Rh ターゲット 4 kW
X 線照射方式	上面照射型
試料交換機	最大 24 試料
最大試料サイズ	$\phi 52 \text{ mm} \times 30 \text{ mm (H)}$
試料形態	固体, 粉体, 液体
測定時雰囲気	真空, ヘリウム, 大気
分光結晶	LiF (200) (K~Cm), GeH (P~Ca), PETH (Al, Si), RX26 (O~Mg), RX35 (O), RX45 (N), RX61 (C), RX85 (Be, B)
検出器	シンチレーションカウンタ (SC), プロポーショナルカウンタ (PC)

次に、波長分散型蛍光 X 線分析装置の内部構成を図 3 に示す。

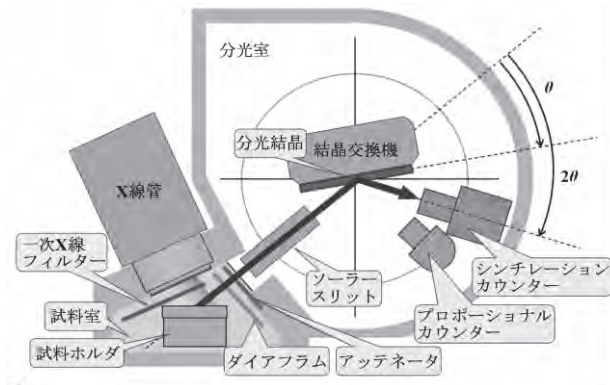


図 3 波長分散型蛍光 X 線分析装置の内部構成

X 線管から発生した一次 X 線を試料表面に照射すると、試料から発生した蛍光 X 線がダイアフラム (絞り)、アッテネータ (減衰器) を介し、ソーラースリットで平行ビーム化され、分光結晶に入射する。分光結晶と検出器を θ - 2θ の関係で回転させると、入射した蛍光 X 線のうち、ブラッグの式: $2d\sin\theta = n\lambda$ (d : 分光結晶の面間隔, θ : 入射 X 線と結晶面のなす角度, n : 結晶の反射次数, λ : 蛍光 X 線の波長) を満たす波長のみが分光されて検出器に入り、波長ごとに蛍光 X 線を計数することができる。

当所の装置は据付型であるが、最近ではハンドヘルド型の蛍光 X 線分析計も普及し、分析対象側に装置を持ち運んで「その場」分析することが可能になった³⁾。非破壊で迅速に元素分析ができる利点を活かして、貴金属や鉱石の取引現場や土壌調査、文化財、考古学などの方面にも活躍の場を拓いている。

3. 蛍光 X 線分析装置による液体分析の検討

3.1 液体分析の方法

XRF による液体試料の分析方法として、液体の状態で分析する「液体法」、濾紙などのフィルターに液体を滴下、乾燥して分析する「点滴法」、油状試料を固化剤で固めて分析する「固化法」などがある⁴⁾。今回は前二つの方法について検討を行った。

なお、以下の検討は、分析値の正確さよりも分析感度に主眼を置いて行ったため、液体試料の調製で用いた全量フラスコの校正は行っていない。また、標準液などの分注にはマイクロピペットを用いており、調製値や点滴量は系統誤差を含んでいる。

分析値の標準単位は mass% であるが、調製値との比較において $1 \text{ mass\%} = 10000 \text{ ppm (mg/kg)}$ で換算した。

3.2 液体法による検討

3.2.1 実験

ICP-AES や AAS が不得意とするハロゲンの分析感度を確認するために、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムの各試薬 (富士フィルム和光純薬 (株), 特級) を用いて液体試料を調製した。これらの物質には吸湿性があるため、各試薬を磁製るつぼに移し入れ、フッ化カリウムと塩化カリウムは 600°C の電気炉で 1 時間以上、臭化カリウムとヨウ化カリウムは 110°C の真空乾燥機で 4 時間以上加熱し、予めデシケーター中で放冷した⁵⁾。各ハロゲン濃度が $1.0 \times 10^4 \text{ ppm (mg/L)}$ になるよう試薬を秤量し、精製水に溶かした 4 種の標準液を、さらに精製水で 10 倍, 100 倍, 1000 倍に希釈し、 $1.0 \times 10^3 \text{ ppm}$, $1.0 \times 10^2 \text{ ppm}$, $1.0 \times 10 \text{ ppm (mg/L)}$ の濃度に調製した。

調製した液体試料をポリエチレン製の専用容器に満たし、ポリプロピレンフィルム (厚さ $6 \mu\text{m}$) で試料表面を覆う

ことで、分析試料を作製した。これを液体分析用の試料ホルダ（分析径φ30 mm）に装着し（図4）、装置内の試料交換部に設置した。



図4 液体法の分析試料

液体試料は真空中で測定できないため、予め試料室内をヘリウムガスで置換した。液体法では、試料スピンをかけずに、フッ素からキュリウムまでの元素範囲をソフトウェアに登録されている標準条件（分析時間：約5分）で測定した。なお、分析値の算出に当たっては、表層のフィルム補正を行い、バランス成分を水として、フッ素と塩素はK α 線、臭素とヨウ素はL α 線を分析線に用いた。

3.2.2 結果および考察

各ハロゲン溶液中のハロゲン分析結果を表2に示す。調製値10 ppmでは、どの元素も検出可能な蛍光X線強度が得られなかった。さらに、原子番号が小さいフッ素は、全ての濃度で検出されなかった。これは、フッ素のK α 線のエネルギーがハロゲンの中でも特に弱く、表層のフィルムや試料室内のヘリウムガスに吸収されてしまうためと推測される。一方、塩素、臭素、ヨウ素は、調製値100 ppm以上の濃度で検出された。

液体法では、分析時に一次X線がフィルムに当たることによって発生する気泡の影響などでも分析値がばらつくため、定量目的で用いるには難しいが、分析値と調製値のオーダー（桁）は合っており、元素の誤検出もなかったことから、定性分析で使うには問題ないと考えられる。

表2 液体法によるハロゲン溶液の分析結果
(N.D.: 検出下限値未満)

元素	調製値/ppm (mg/L)	分析値/ppm (mg/kg)
フッ素 (F)	1.0×10^4	N.D.
	1.0×10^3	N.D.
	1.0×10^2	N.D.
	1.0×10^1	N.D.
塩素 (Cl)	1.0×10^4	0.64×10^4
	1.0×10^3	0.74×10^3
	1.0×10^2	0.54×10^2
	1.0×10^1	N.D.
臭素 (Br)	1.0×10^4	0.96×10^4
	1.0×10^3	0.88×10^3
	1.0×10^2	0.93×10^2
	1.0×10^1	N.D.
ヨウ素 (I)	1.0×10^4	1.3×10^4
	1.0×10^3	1.4×10^3
	1.0×10^2	1.5×10^2
	1.0×10^1	N.D.

3.2.3 追加実験および結果

原子番号が小さいフッ素の分析が難しいという結果を受けて、液体法で分析が難しい元素範囲について調査した。

ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素の1000 ppm (mg/L) 標準液（富士フイルム和光純薬(株)、ICP分析用）を精製水で10倍希釈し、100 ppm (mg/L) になるよう調製した4元素混合液を3.2.1と同様に測定し、各元素のK α 線を用いて分析を行った。

4元素混合液の分析結果を表3に示す。ナトリウムとマグネシウムは検出されなかったが、アルミニウムとケイ素は検出された。本結果より、液体中の元素濃度が100 ppm程度では、原子番号がマグネシウムまでの元素の分析は難しいことが分かった。

表3 液体法による4元素混合液の分析結果
(N.D.: 検出下限値未満)

元素	調製値/ppm (mg/L)	分析値/ppm (mg/kg)
ナトリウム (Na)	100	N.D.
マグネシウム (Mg)	100	N.D.
アルミニウム (Al)	100	117
ケイ素 (Si)	100	113

3.3 点滴法による検討

3.3.1 実験

液体法による検討では、軽元素の分析感度が低い傾向が見られた。液体中の軽元素の分析には、3.1で触れた点滴法が推奨されている⁴⁾。点滴法では、液体中の溶質をフィルターに担持させて分析するため、液体法では避けられない溶媒からの散乱線を抑制でき、フィルムも不要で真空中で測定できることから、液体法と比べて軽元素の検出感度が高くなる。

点滴用フィルターには、リガク社製のマイクロキャリア (MC) とウルトラキャリアライト (UCL) を用いた。MCの点滴部は濾紙であるのに対し、UCLは極薄フィルターで低濃度分析に適した仕様になっている。液体試料には、3.2.1で用いたフッ化カリウムで別途調製したフッ素 1.0×10^3 ppm (mg/L) 標準液と、3.2.3で用いたナトリウムとマグネシウムの1000 ppm (mg/L) 標準液を精製水で10倍希釈し、フッ素、ナトリウム、マグネシウムが100 ppm (mg/L) の軽元素混合液を調製した。これをMCに100 μ L、UCLに500 μ L点滴し、50°Cの真空乾燥機で3時間以上乾燥させたものをアルミニウム製の中空カップを入れた試料ホルダ (MC: 分析径φ20 mm, UCL: 分析径φ30 mm) に装着し（図5）、装置内の試料交換部に設置した。

点滴法では、真空雰囲気中で試料スピンをかけ（30 rpm）、フッ素からキュリウムまでの



図5 点滴法の分析試料
左:MC, 右:UCL

元素範囲をソフトウェアに登録されている標準条件（分析時間：約12分）で測定した。なお、点滴法によるスタンダードレス FP 分析では、フィルターの情報（材質、重量、有効径）と液体試料の点滴量を入力することで、分析結果をもとに液体濃度も算出される。同じ条件で MC, UCL のみのブランク測定も行い、各元素の $K\alpha$ 線を分析線に用いて、調製値と分析値（液体濃度）を比較した。

3.3.2 結果および考察

軽元素混合液の分析結果を表 4 に示す。MC ではフッ素は検出されず、ナトリウム以降の元素から検出されたが、MC の 5 倍の液量を点滴した UCL では、フッ素も含めて添加した全ての元素が検出された。なお、MC, UCL ともに、軽元素混合液に含まれる元素（フッ素、ナトリウム、マグネシウム、カリウム）の分析値が調製値よりも低く出る傾向が見られ、この理由については現在精査中である。

今回用いた点滴用フィルターに含まれる主な微量元素は、MC では塩素、UCL ではマグネシウムと推測される。UCL では、中空カップ由来のアルミニウムの散乱線が多量に検出され、分析値の変動幅も大きいため、分析径を狭めるなど検討の余地はある。微量検出された元素のうち、塩素は試料中の不純物の可能性があり、鉄は装置由来の不純線によるものと考えられる。

表 4 点滴法による軽元素混合液の分析結果
(N. D. : 検出下限値未満)

元素	調製値/ ppm (mg/L)	分析値/ppm (mg/kg)			
		MC	MC (ブランク)	UCL	UCL (ブランク)
フッ素 (F)	100	N.D.	N.D.	13	N.D.
ナトリウム (Na)	100	64	N.D.	24	N.D.
マグネシウム (Mg)	100	62	N.D.	29	4
アルミニウム (Al)	—	3	N.D.	141	129
ケイ素 (Si)	—	N.D.	N.D.	1	1
塩素 (Cl)	—	19	13	9	1
カリウム (K)	206	118	N.D.	111	N.D.
鉄 (Fe)	—	10	7	1	N.D.

4. 結言

波長分散型の蛍光 X 線分析装置を用いて、「液体法」と「点滴法」の 2 つの方法で液体分析の検討を行った。液体法で分析する場合、液体中の元素濃度が 100 ppm 程度では、原子番号がマグネシウムまでの元素の検出は難しく、アルミニウム以降の元素から検出可能であった。また、液体法で分析できなかったフッ素からマグネシウムまでの範囲は、点滴法により分析できることを確認した。

ICP-AES や AAS と比較すると、XRF は高濃度領域の元素分析に向いていると言える。特に液体法の利点としては、前処理不要で分析でき、分析中に酸などの環境放出がなく、分析後に試料回収可能な点が挙げられる。懸念点としては、

分析に高価なヘリウムガスを要することや、分析時の気泡発生に伴う分析精度の低下などがある。点滴法では、フィルターに試料を担持する前処理が必要で、試料回収ができないが、ヘリウムガスは不要で、高感度分析が可能である。

本検討において、XRF により液体中のハロゲンを分析できることを確認したため、分析目的に応じて、ICP-AES や AAS と XRF を使い分けることで、液体分析の利便性が向上すると考えている。

なお、本研究で使用した蛍光 X 線分析装置は、公益財団法人 JKA の「機械振興補助事業」により導入、設置したものである。



参考文献

- 1) Tetsuya Yokoyama *et al.*, Samples returned from the asteroid Ryugu are similar to Ivuna-type carbonaceous meteorites, *Science* 379, 6634, 2023
- 2) 上村奨平, 九州大学中央分析センター センターニュース 142, Vol.40, No.1, pp.1-8, 2021
- 3) 中井泉, 蛍光 X 線分析の実際 第 2 版, pp.180-188, 朝倉書店, 2016
- 4) 中井泉, 蛍光 X 線分析の実際 第 2 版, pp.85-86, 朝倉書店, 2016
- 5) 日本産業規格, イオンクロマトグラフィー通則, JIS K 0127, p.15, 2013