

蛍光X線分析法における試料調製

第2回 粉末試料の粉碎方法

森川 敦史*

1. はじめに

蛍光X線分析において、試料調製は分析誤差を左右する最も大きな要因といっても過言ではない^{(1), (2)}。特に粉末試料の分析に関しては、試料調製シリーズ第1回の概要にあるように、粒度効果、鉍物効果、偏析などの不均一効果が、得られる蛍光X線強度に影響するため、分析値の誤差要因となる。より正確な分析を行う場合、微粉碎を行いできるだけ粒度効果、偏析の影響を取り除いた状態で分析を行うことが望ましい。また、粒度効果、鉍物効果の影響を取り除くことができるガラスビード法においても、試料を事前に微粉碎しておくことが均質で再現性の高いガラスビード作成の成否のポイントとなる場合もある。

本稿では、粉末試料を数10 μ m以下に微粉碎する際の粉碎作業に関するポイントを説明する。

2. 粉碎装置、粉碎容器

以下に一般的に用いられる粉碎機について述べる。

2.1. 粉碎装置

粉碎装置としてはディスクミル、ロッドミル、ボールミルといった振動型の粉碎機や自動乳鉢などが利用されている。ここでは一般的に利用されている振動型の粉碎機について説明する。代表的な粉碎機の写真を

図1に示す。図1(a)のディスクミルの場合、100g程度の試料を一度で粉碎可能である。また、小型の粉碎容器であれば、粉碎可能な試料量は10~20gと少ないが、同時に3個の容器を振動させることができる粉碎機もある。一方、図1(b)のロッドミルの場合、同時に2個の小型粉碎容器を振動させることができる。

なお、数グラム以下の微量試料の粉碎は、粉碎機を用いた作業は困難であるため、メノウ乳鉢等を用いて手動で粉碎を行う場合がある。

2.2. 粉碎容器

2.2.1. 材質

粉碎後の試料粒度は、粉碎容器の重量と材質により異なる。粉碎容器の材質には、アルミナ、タングステンカーバイド、クロムスチール、ジルコニアなどがある。例えば、タングステンカーバイドは重くて硬い材質のため、粉碎能力が高い。

いずれの容器の場合も、微量ながらも容器の材質が試料へ混入することもあるので、分析対象元素と含有率にも注意が必要である。汚染に関しては5.2節にて詳細を述べる。図2に通常よく使用される粉碎容器を示す。

2.2.2. ロッド

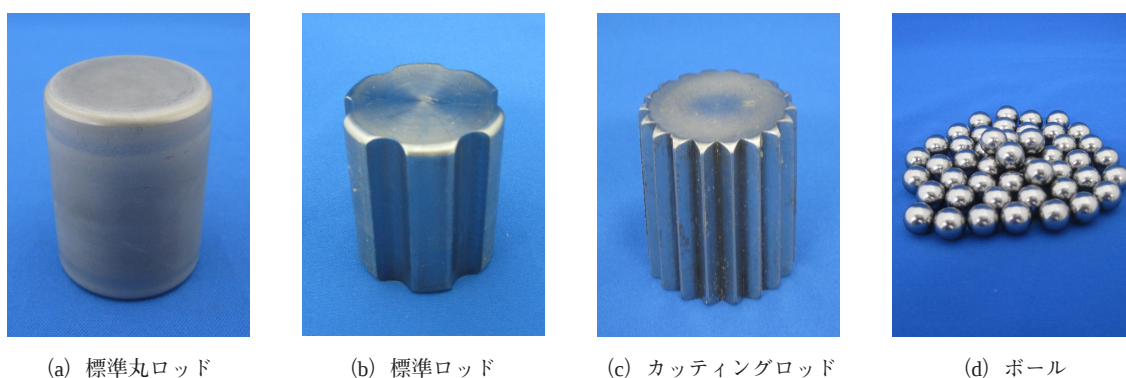
図3に示すような形状のロッドがある。(a)の標準丸ロッドの他、カッティングロッド、ボールなどがある。カッティングロッドは植物の葉のような繊維質の試料、および樹脂試料の粗粉碎に利用される。ボールは、より細かく粉碎を行いたいときに使用する。粉碎効率、洗浄作業の容易さから考えると、標準丸ロッドが最も使い勝手に優れているといえる。

なお、経年的なロッドの磨耗により粉碎能力が低下する。その場合は、粉碎効果が不十分となり、試料を測定して得られるX線強度に変化が生じることがある。



図1. 試料粉碎機。

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

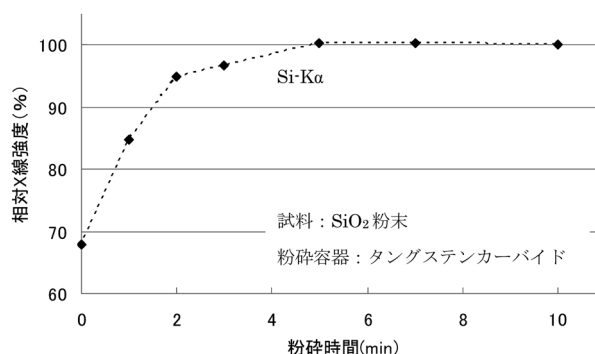


3. 粉碎方法

3.1. 粉碎時間

粉碎時間は、数10秒～5分が一般的である。分析試料が鉱石などのような硬い試料の場合は、粉碎時間を長くする必要がある。また、一連の試料を定量分析するときには、標準試料、未知試料ともに試料量と粉碎時間を一定にして同一粉碎条件とする (5.1節参照)。

粉碎後の粒度は $50\mu\text{m}$ 以下が望ましい。目安としては、指でつまんだ際にザラザラしない程度ないし指紋の溝に入る程度である⁽²⁾。できれば、実際に試料を用いて粉碎時間とX線強度の関係を求め、X線強度が飽和する粉碎時間を設定するとよい⁽¹⁾。図4に二酸化けい素 (SiO_2) 試薬をタングステンカーバイド粉碎容器で粉碎したときの粉碎時間とX線強度の関係を示す。このときの粉碎時間は、分析精度より試料処理時間が



重要な場合、Si-K α 線のX線強度の変化 (勾配) が小さくなる2分程度を、高い分析精度を必要とする場合、X線強度がほとんど変化しなくなる5分程度に設定する。

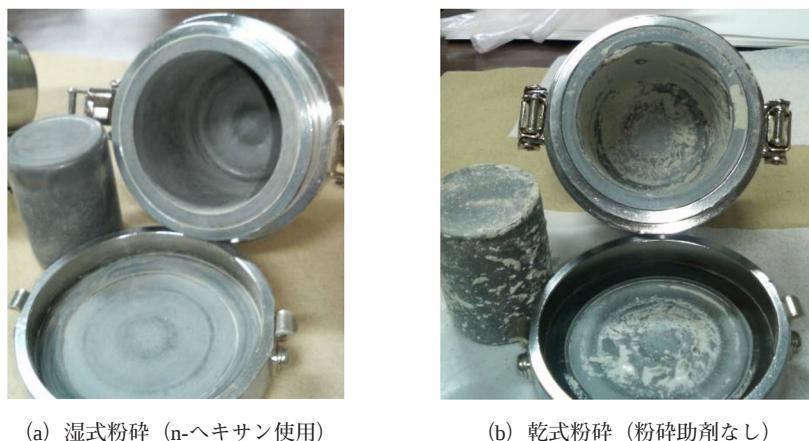


図5. 粉碎後の粉碎容器の様子.

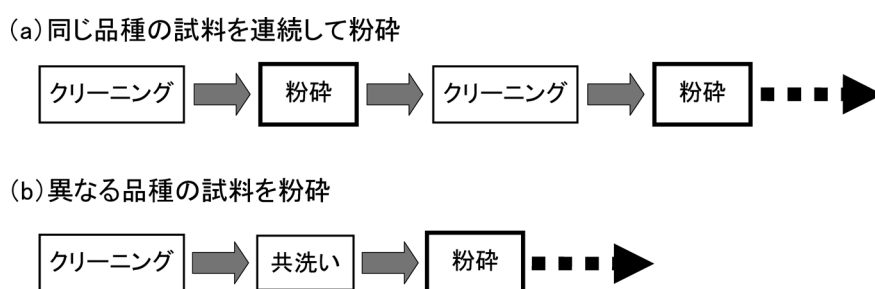


図6. 粉碎手順の例.

3.2. 粉碎助剤の効果

試料によっては、微粉碎段階においてアグロメレーション（粉碎粒子の凝集現象、凝集物をアグロメレートという）が起こり、容器の内壁やロッドに凝集物が付着して容器内の衝撃力が弱くなる⁽³⁾。これに対して、アグロメレーションを遅延して粉碎を促進させることを主目的として粉碎助剤が使用される。

粉碎助剤としては液体と固体がある。液体の粉碎助剤は、粉碎後に乾燥して揮散させることができ、試料に粉碎助剤が残らない利点がある。このように液体の粉碎助剤を用いて粉碎を行うことを湿式粉碎、液体を用いずに乾燥状態で粉碎を行うことを乾式粉碎と呼ぶ。図5は、粉碎助剤n-ヘキサンの添加の有無による粉碎後の容器壁面の様子を示している。図5からも分かるように、粉碎助剤を用いることで、試料の粉碎効果を高めつつ、試料内壁への固着（こびり付き）を軽減することができ、粉碎効率を高めることが可能となる。添加量のおおよその目安は、試料1gに対してn-ヘキサン約0.6～0.8mLであるが、実際には、粉碎後の試料回収時に、試料が程よく湿っている程度に添加量を調整することが望ましい。

n-ヘキサンを粉碎助剤として用いた場合、試料を乾燥させるため、80℃で30分乾燥してから成形等の作業に移行する。このような液体の粉碎助剤は、粉碎時の摩擦による発熱を気化熱として取り込むので、発火

性のある試料に対して発火を防止する効果もある。

一方、粉碎助剤としてカーボン等の固体を用いる場合、乾式のまま試料の粉碎効果を高める作用がある。ただし、固体の助剤は粉碎後の試料内に粉末として残留するので、試料と助剤の投入重量比を一定とする必要がある。

3.3. 成形助剤の混合粉碎

粉末試料に対して加圧成形を行う場合、試料の成形性を改善するため、一定の割合でホウ酸やスペクトロブレンド（Spectro Blend[®]）といった成形助剤（バインダー）を混合することがある。試料粉碎時に成形助剤を投入し混合粉碎することで、加圧成形前に成形助剤の混合作業を省略することができる。

4. 粉碎手順

実際の試料の粉碎時には、直前に粉碎した試料が粉碎容器に固着することによる汚染（混染）に注意が必要である。

同じ品種の試料を連続して粉碎する場合は、試料粉碎後、空気を吹きつけ、あるいは吸引して容器をクリーニングしてから、次の試料を粉碎する。また、粉碎容器に試料が強く固着しているときは、さらにクリーニング効果をあげるため、水洗い・乾燥作業を行う場合もある。直前の試料と品種が異なる場合には、クリーニング後、少量の分析試料で粉碎する共洗いを

行った後、本粉碎を行う。図6に一般的な粉碎手順を示す。

5. 粉碎作業における注意点

5.1. 粉碎作業の分析値への影響

鉱物等の粉体試料における定量誤差は、粒度による影響が最も大きい。既に述べた通り、粉碎作業を行うことにより、粒度効果等の不均一の影響を軽減することができる。粒度の影響は軽元素に大きく現れる。また、一連の試料群に対して、同じ粒度であることが望ましい。粉碎条件が異なると、粉碎後の粒度分布に差が生じ、結果としてX線強度が異なるため、同じ組成の試料でも分析値が異なる。図7に異なる粒度における粘土中の Al_2O_3 の検量線を示す。図7より、粒度の細かい試料を用いた方が明らかに良好な正確度となっており、粉碎により定量誤差が小さくなることが確認できる。

5.2. 試料の汚染

試料に混入する汚染（コンタミネーション）には、粉碎容器の材質からの汚染と、前回粉碎時の残試料が次の試料を汚染（混染）するケースがある。

5.2.1. 粉碎容器からの汚染

粉碎作業を行うことにより、粉碎容器自体も微量ながらも磨耗し、試料内に混入する。例えば、けい石質の岩石など硬い試料をタングステンカーバイド容器で長時間粉碎する場合、タングステンが試料中含有率として数100～数1000ppmまで混入することがある。従って、微量元素を測定する場合は、測定元素を含む容器の使用は避ける。表1に、代表的な粉碎容器の材質と、粉碎時に混入する可能性のある元素を示す。

また、測定対象元素の分析線が、これら容器の材質由来の蛍光X線のピークに重なる場合も注意が必要である。特にタングステンWが大きく混入すると、環境管理分析で重要な水銀Hg、セレンSe、ヒ素As等の微量分析が困難となる⁽⁴⁾。例えば、粉末試料中のHgを分析する場合、粉碎時にタングステンカーバイド容器を用いると、Hg-L α 線がW-L β_2 線の重なりの影響を

受けるため、微量分析が困難となる（図8参照）。このような場合、W-L β_2 線の重なり補正も有効ではあるが、分析線をHg-L β_1 線に変更する、粉碎容器の材質をジルコニア等に変更するなどの対策をとることが望ましい。加えて、波長分散型に比べて分解能が高くないエネルギー分散型の装置であれば、タングステン由来の蛍光X線が多くの元素のピークに重なるため、特に注意を要する。

5.2.2. 残留試料からの汚染（混染）

一つ前の試料を粉碎した後、そのまま次の試料の粉碎を行うと、前の試料による汚染（混染）が生じる。詳細は“4. 粉碎手順”を参照されたい。

5.3. 試料の乾燥

粉末試料は大気中の水分などを吸着しやすい。また、粉碎後の試料は粒径が細かく、試料の表面積が増えるため、より吸着しやすい状態となっている。吸湿性のある物質は特に注意を要する。試料表面への水分などの吸着は、軽元素領域におけるX線強度の低下の他、装置の真空不良の遠因となる恐れがある。その点を考慮しても、粉碎作業後に105～115℃で2時間程度乾燥させた後、デシケータ内に保管しておくことが望ましい。

5.4. 発火の危険のある試料

フェロアロイや希土類元素が主成分の粉末の場合、粉碎作業により微粉末となると、表面積が増加するので発火性が強くなり、常温でも空気中の酸素と反応して自然発火する可能性がある。その場合、液体窒素を粉碎助剤として使用すると良い⁽⁵⁾。液体窒素自身が液

表1. 粉碎容器の材質と試料に混入する可能性のある元素。

粉碎容器の材質	試料に混入する不純物
アルミナ	Al
タングステンカーバイド	W, Co, C
特殊鋼	Cr, Fe
クロムスチール	Cr, Fe
ジルコニア	Zr, Hf

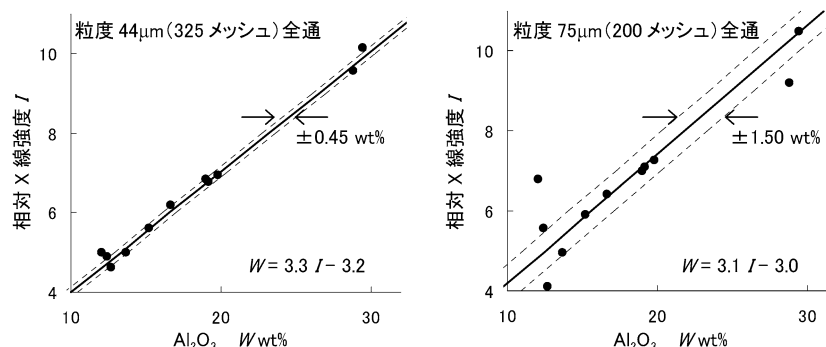


図7. 粒度の影響（粘土中の Al_2O_3 検量線）。

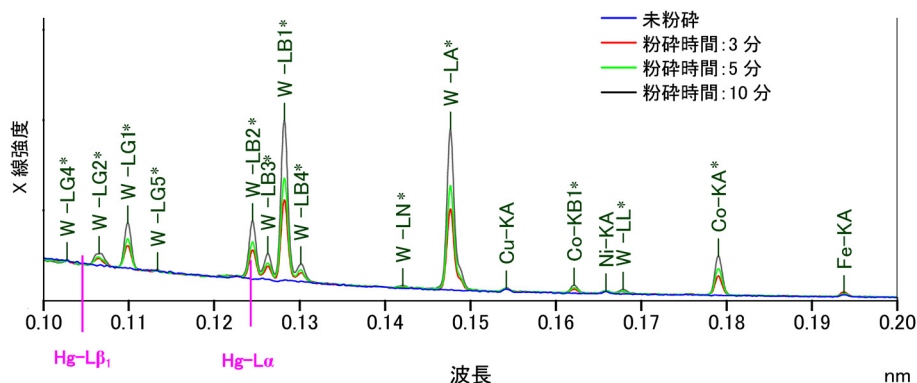


図8. 容器由来の汚染の影響.
 測定装置：波長分散型蛍光X線分析装置 ZSX Primus II
 試料：SiO₂ 粉末，粉砕容器：タングステンカーバイド
 *印のピークが容器由来のピークである



図9. 特殊容器タイプ (ガス置換方式).

体なので粉砕助剤としての効果も期待できるうえ、温度は低く無酸素状態なので発火の危険が無い。また、図9のようなガス置換方式の容器を使用すれば、気化した液体窒素により容器内圧力が増しても、弁から少しずつリークさせながら開放することができる。なお、液体窒素使用時にはミルも極低温状態となっているため、必ず皮手袋を着用する。

5.5. 粉砕困難な試料

雲母のような板状試料が試料に含まれる場合、雲母

だけが微粉砕されずに粗粒状態に残る傾向がある (mica effect)。このような試料を成形して測定しても、蛍光X線強度は大きくばらついてしまう。この場合、ガラスビード法による試料処理が有効である⁽¹⁾。

6. まとめ

本稿では、粉末試料についてより正確な分析値を得るために適切な粉砕手順に関して示した。実際の運用においては、要求精度・試料処理の手間などを踏まえ、事前検討を十分に行い、分析目的に対し必要十分な粉砕処理条件を決めることが求められる。

参考文献

- (1) 蛍光X線分析の手引 (第5版), 株式会社リガク, (2008), 95-104.
- (2) 本間 寿：試料調製法, 蛍光X線分析の実際, 中井泉編集, 朝倉書店, (2005), 63-77.
- (3) 河野久征：蛍光X線分析 基礎と応用, 株式会社リガク, (2011), 192-198.
- (4) 蛍光X線分析実習テキスト, 株式会社リガク, (1997), 22.
- (5) 株式会社リガク：試料の処理方法, 日本国特許公報 第3967852号 (2007).