

全反射蛍光X線分析法による液体試料の分析例

奥田 和明*

1. はじめに

全反射蛍光X線分析 (TXRF) 法は、固体試料表面の元素分析を高感度で行うことができる分析手法で、半導体産業における生産・プロセス歩留まり向上のため、ウェーハ上の汚染物質を検出する用途などに広く用いられている。一方、このTXRF測定技術を環境分野で用いようとする動きもあり、例えば汚染水などの液体試料の分析ニーズも高まりつつある。

TXRF測定では、すれすれに入射した励起X線が試料表面で全反射されることにより、散乱線が検出器に入ることがないためバックグラウンドを低く抑えることができ、かつ、試料表面近傍しか励起しないため、SN比の高いスペクトルが計測される。また、エネルギー分散型の検出器により、Al～Uまでの元素の定性および定量分析が可能であり、定量分析時は装置内蔵の相対感度係数を使用して行われることが一般的である。今回、このTXRFによる液体の定量分析実施例を紹介する。

2. 内標準法の概要

一般に液体試料をTXRF法で測定する場合、10 μ L程度の少量の試料を基板に点滴・乾燥させるのみでよく、煩雑な試料調製を必要としない。この場合、試料の厚みは非常に薄くなるため共存元素の影響を受けにくくなることから、X線強度の補正を行うことなく容易に定量分析値を得ることができる。定量分析は、標準物質を用いて検量線を作成することもあるが、対象試料には含まれない元素を内標準元素として一定量を添加し、先の相対感度係数を用いて既知濃度の内標準元素と共に未知元素の定量分析を行う内標準法もよく用いられる。

以下に内標準法の試料調製手順について説明する。
手順

- ①未知試料を一定量秤量する
- ②含有量を調整した内標準溶液を一定量添加する
- ③よく混合する

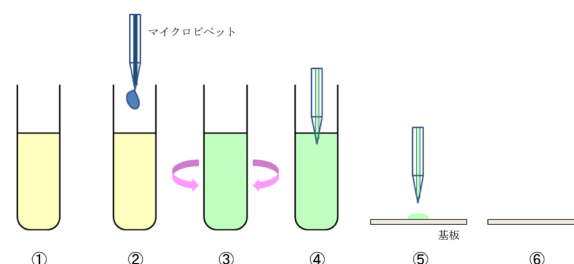


図1. 内標準法の試料調製手順。

④混合試料を一定量秤量する

⑤基板に点滴する

⑥乾燥させる

非常に高感度の分析であるため、マイクロピペットのチップ先端等が試料秤量時に汚染しないように注意することが必要である。基板は分析目的によって選択するが、乾燥痕を小さくするために表面処理を施したスライドガラスを用いることが多い。また、乾燥時の汚染を防ぎ乾燥時間を短縮するため、減圧乾燥機などを用いて処理する場合もある。

3. 内標準法による定量分析例

3.1. 環境分析への応用

環境分析のニーズが高まりつつあり、様々な分析手法が開発され応用されている。河川水や排水などの液体試料の分析時に、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES) や原子吸光法 (AA) などの分析手法が広く用いられているが、廃液処理やランニングコストの問題があることが知られている。TXRFでも同等の分析を行うことが可能であるので紹介する。

市販の液体標準物質の定量分析を内標準法にて行った結果を以下に示す。上記手順に従って調整した未知試料を基板に10 μ L点滴・乾燥させ測定に供した。内標準元素には10 ppmのGaを選択した。定性スペクトル結果を図2に示すが、再現性の良い結果が得られている。

内標準元素 (Ga) の濃度を基準として、相対感度係数を用いて得られた定量分析結果を表1に示す。標準値と比較して良好な一致が確認できる。

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU専用機・オンライン

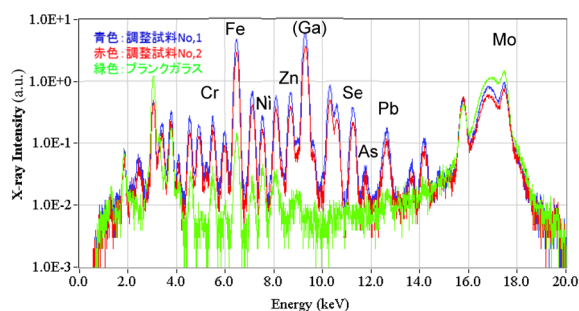


図2. 市販液体標準試料の定性スペクトル.

表1. 市販液体標準試料の定量分析結果 (ppm).

元素	標準値	+Ga 10 ppm No. 1	+Ga 10 ppm No. 2
Fe	15.3	16.5	17.4
Cr	1.0	1.25	1.29
Cu	1.0	1.08	1.11
Zn	1.0	1.07	1.07
Ni	0.5	0.60	0.63
Pb	0.5	0.28	0.30
Se	0.5	0.49	0.48
Mn	0.4	0.45	0.46
As	0.3	0.41	0.31
Ga	—	10.0	10.0

内標準法により水溶液中の微量元素の定量分析を容易に行うことが可能で、河川水や排水などの環境分析や飲料水の不純物分析などにランニングコストの安いTXRF装置の応用が期待される。

3.2. 残留触媒分析への応用

医薬品開発の現場において、実験的に作成した試料が極少量しか得られない場合があり、貴重な試料を用いた効果的な評価手法が求められている。TXRF測定では元の試料が1 mLもあれば十分にサンプリング可能で、内標準法を適用することで定量分析も実施できる。

CdやAgなどの金属不純物元素の残留はヒト・生物に重大な影響を与える可能性があることが知られている。汎用TXRF装置ではMoターゲットX線源が用いられるが、この場合CdおよびAgなどはL線が測定線として採用される。しかしこれらの元素のL線領域は、共存元素として存在する軽元素成分のスペクトルの重なりの影響があり、元素の同定が難しいことが報告されている。

通常のMo励起とは異なる30 keV程度の高エネルギー励起源を採用した場合、CdおよびAgのK線を励

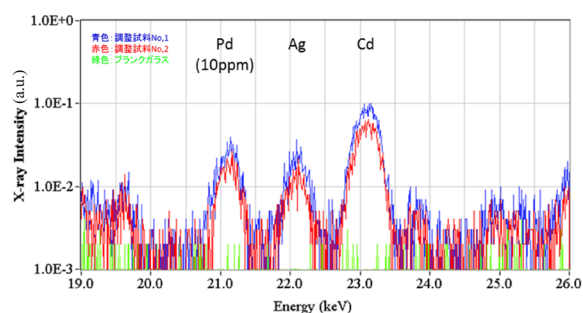


図3. Cd, Ag 混合試料の定性スペクトル.

表2. Cd, Agの定量分析結果 (ppm).

元素	標準値	No. 1	No. 2
Cd	30.0	27.7	26.8
Ag	5.0	4.6	4.5

起することができる。これらK線領域では共存元素である軽元素ピークの重なりのないピークが得られ、TXRF条件により低バックグラウンドで高SN比のスペクトルが得られる。

原子吸光分析用の標準物質をCd 30 ppm, Ag 5 ppmに調製し混合した試料に、内標準元素としてPd 10 ppmを添加した試料を作成した。混合試料を10 μ L点滴・乾燥させた試料を2個作成し、測定した結果を下図に示す。

高エネルギー領域なのでblankガラスのスペクトルはほとんど見えないが、調製試料ではSN比の良いスペクトルが確認できる。内標準元素の濃度を基準とし、相対感度係数を用いて定量した結果を表2に示す。多少のばらつきはあるが少量の試料でもppmレベルの定量分析を行うことができる。

4. まとめ

TXRF分析は固体表面の高感度元素分析手法として知られているが、適切な試料調製により液体試料分析への応用が可能である。今回、内標準法を採用し相対感度係数を用いて定量分析を行う例を紹介した。排水分析などの環境分析が最も適した分野であるが、飲料水やワインなどの飲料中の微量元素分析への応用も期待される。また、今回は紙面の関係で紹介できなかったが、検量線試料を準備することで極微量の元素分析を行うことも可能であり、TXRF手法の更なる活用を願ってまとめとする。