

蛍光X線分析法における試料調製

第7回 液体試料

森山 孝男*, 森川 敦史**

1. はじめに

蛍光X線分析は、液体、固体、粉末試料をそのままの状態ですべて測定できることが特長であることは既に述べた。今回は液体の測定例について解説する。液体試料は水溶液、有機溶媒、オイルといった様々な種類があり、また酸性、アルカリ性等といった多岐にわたる性質を有し、その取り扱いには注意を要する。ここでは、波長分散型蛍光X線装置（WDX）を用いて液体試料を分析する方法について述べる。

2. 蛍光X線分析における一般的な液体試料の試料処理方法

図1に液体試料の分析方法について示す⁽¹⁾。まず、液体試料をそのまま試料フィルムを張った試料容器に充填して測定する液体法がある。また、専用のろ紙に溶液を点滴し、乾燥させ、測定する点滴法（または点滴ろ紙法）がある。その他、微量金属成分分析に対して試薬などを用いて濃縮させる方法（濃縮法）や、図1にはないが、オイル試料を固化剤と混合して固体とした後、測定を行う固化法がある^{(2),(3)}。本稿では、液体法および点滴法について詳細を述べる。

3. 液体法

液体法は液体試料をそのまま試料容器に入れて測定する方法である。試料容器の模式図を図2に示す。弊社では、上面照射型と下面照射型の波長分散型の装置を有するが、液体試料はどちらの装置についてもそのまま測定することが可能である。試料容器への液体試料の充填については、測定面が下向きの下面照射型装置の方が上面照射型と比較して容易である。

また、軽元素領域まで測定する場合、試料室をヘリウム雰囲気にする必要がある。試料フィルムと、光路中のヘリウムガスによるX線の減衰があることから、測定対象元素は通常Na以上の原子番号の元素である。

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

**株式会社リガク X線機器事業部 SBU EDX

3.1. 試料容器

液体を充填するための代表的な試料容器（試料セル）について表1に示す。表1以外にも様々な大きさ、形状の試料容器があり、使用装置、測定目的に応じて使い分ける必要がある。

3.2. 試料フィルム

3.2.1. 試料フィルムの種類

分析窓、または試料保護膜とも呼ばれる。材質は大きくポリプロピレン系、ポリエステル系、ポリイミド系に分けられる。これらは機械的強度、耐薬品性、X線照射に対する耐久性、X線の透過率等の特性がそれぞれ異なっており、品種・目的に合わせた選択が必要である。例えば、酸性・アルカリ溶液に対してはポリプロピレン系フィルムを、潤滑油や燃料油等はポリエステル系のフィルムを使用する。ただし、ポリエステル系フィルムはポリプロピレン系フィルムと比べ不純物が多く、事前に使用するフィルムの不純物の確認を行っておく必要がある。表2に主なフィルムの一覧を示す。ロール形が安価でよく用いられるが、角型や円

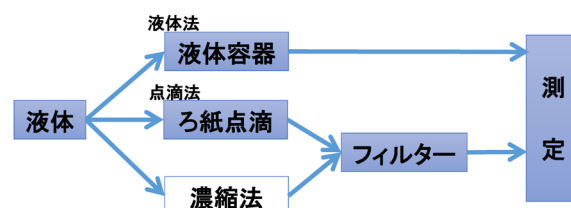


図1. 液体試料の分析手法。

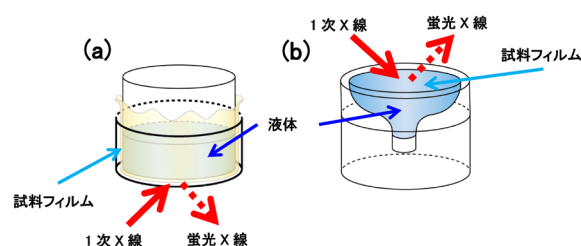


図2. 液体試料用容器の模式図。

(a) 下面照射型、(b) 上面照射型。

表 1. 代表的な液体用試料容器と使用装置.

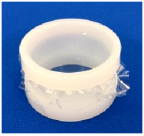
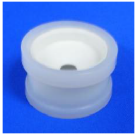
試料セル名 (型番)	CH1540	CH1340	CH1095	RS1240
名称	下面照射用 液体試料容器 (ダブルオープン型)	下面照射用 液体試料容器 (蓋つき)	下面照射用 散乱線FP法用 液体試料容器	上面照射用 液体試料容器 (シングルオープン型)
内径	31 mm	31 mm	38.1 mm	30 mm
写真				
使用装置	ZSX Primus, Supermini200 他	ZSX Primus, Supermini200 他	ZSX Primus	ZSX Primus II ZSX Primus IV
備考	・ 下面照射型装置用 ・ 両面にフィルムを張ることができ、試料を密閉することが可能	・ 下面照射型装置用 ・ 上面はガス抜きの穴が開いた蓋となっており、組み立てが容易	・ 散乱線FP法用セルで分析面は下側 ・ スリーブ型	・ 分析面は上側 ・ 容器内に残った気泡を気泡溜めに入れるので、分析面には残らない

表 2. 試料フィルムとして用いられる主な高分子フィルム一覧.

品 名	型番	厚さ (μm)
Ultra-Polyester (ウルトラポリエステル)	CH 090	1.5
Mylar (マイラー ^注)	CH 100	2.5
Mylar (マイラー ^注)	CH 150	3.6
Prolene (プロレン ^注)	CH 416	4.0
Polypropylene (ポリプロピレン)	CH 425	6.0
Polyimide (Kapton) (ポリイミド (カプトン ^注))	CH 440	7.5
Polypropylene (ポリプロピレン)	CH 475	12.0
Polypropylene (ポリプロピレン)	3399G003	6.0
Polyester (ポリエステル)	3399G001	6.0

注：Kapton (カプトン) は米国デュボン社の登録商標
Mylar (マイラー) はデュボン社の登録商標
Prolene (プロレン) は米国ケンプレックス社の登録商標

形にカットされた状態で販売されているフィルムもある。

一般的には、大型のWDX装置にはポリプロピレンフィルム (厚み $6\mu\text{m}$, 3399G003) またはポリエステルフィルム (厚み $6\mu\text{m}$, 3399G001) が、Supermini200にはプロレンフィルム (厚み $4\mu\text{m}$, CH416) またはマイラーフィルム (厚み $3.6\mu\text{m}$, CH150) がよく用いられている。

3.2.2. X線の透過率

主な試料フィルムのX線透過率を図3に示す。多くのフィルムでは、F-K α 線程度の長波長になるとほとんど透過しなくなる。また、一般的に機械的強度が強いフィルムほど、長波長における透過率が小さくなる。このことから、FP法を用いた半定量分析 (SQX分析) においては、試料フィルムによる吸収補正を行

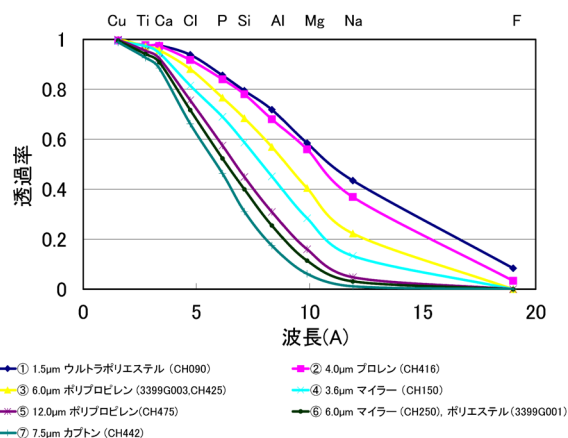


図 3. 各フィルムにおける X 線の透過率.

う必要がある。

3.2.3. 耐薬品性と耐X線性

各フィルムの一般的な耐薬品性と耐X線性を表3に示す。表3より、酸・アルカリ溶液に対してはポリプロピレン系が強く、ポリエステル系は弱いことがわかる。耐薬品性は個々の溶液により多少異なるので、測定前に実試料で必ずテストを行い、耐久性を確認する。耐薬品性の確認方法としては、例えばフィルムを張った液体容器に実試料を入れて1時間程度放置し、フィルムの膨潤や破れなどの変化がないことを調べるとよい。フィルムの膨潤や破れが生じた場合、そのフィルムの使用を中止し、別の材質のフィルムを検討する必要がある。

また、強力な1次X線が照射されることによってもフィルムは劣化する。すなわち、X線照射によってC, H, Oの結合が切断され機械的強度が弱くなる。耐X線性に関してはフィルムの素材が大きく影響する。一般

表3. 各フィルムの一般的な耐薬品性と耐X線性.

薬品の種類	フィルムの種類 (厚み)				
	マイラー (厚み 6 μm)	ポリプロピレン (厚み 6 μm)	カプトン (厚み 7.5 μm)	プロレン (厚み 4 μm)	ウルトラポリエステル (厚み 1.5 μm)
弱酸	○	◎	△	○	○
強酸	×	△	△	◎	×
脂肪族アルコール類	◎	◎	○	◎	◎
アルデヒド類	—	◎	◎	◎	—
強アルカリ	×	◎	×	◎	×
エステル類	×	○	○	○	×
エーテル類	△	×	—	×	△
脂肪族炭化水素	○	○	○	○	○
芳香族炭化水素	△	△	△	△	△
ハロゲン化炭化水素	△	×	△	×	△
ケトン類	◎	○	○	○	◎
酸化剤	△	△	×	△	△
耐X線性	○	○	◎	×	× (△)

◎: Excellent～優／○: Good～良／△: Fair～可／×: Not Recommended～不可／—: Unknown～不明

表4. 各フィルムにおける不純物例.

フィルム (厚み)	型番	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn
ポリプロピレン (6 μm)	3399G003	—	×	△	×	—	—	×	—
ポリプロピレン (12 μm)	CH475	—	×	△	×	△	—	△	—
ポリエステル (6 μm)	3399G001	△	—	◎	◎	—	—	○	—
ポリエステル (5 μm)	3399G002	—	◎	◎	○	×	△	×	○
マイラー (6 μm)	CH250	×	×	△	◎	×	—	◎	—
カプトン (7.5 μm)	CH250	—	—	△	◎	◎	—	—	—
プロレン (4 μm)	CH416	×	—	△	×	×	—	×	—

—: 全く含まれていない／×: ごく微量に含まれている／△: 微量に含まれている
／○: 含まれている／◎: 多量に含まれている

的にはポリイミド系が最も耐X線性が強く、次いでマイラー (ポリエステル) 系, ポリプロピレン系となる. 加えて, フィルムが薄くなるほど耐X線性は弱くなる. 表3の最下段の表に耐X線性をまとめた. プロレンフィルムはX線の透過率が高く, 不純物が少ないため, 扱いやすいフィルムであるが, 耐X線性を鑑みると, 大型のWDX装置において液体分析には使わない方がよい.

3.2.4. フィルムに含まれる不純物

一般的に, 耐X線性が優れているフィルムほど, 特性を向上させるためにSi, P, Ca, Al等の添加剤が混入されている. これらの元素を測定対象とする場合, 注意を要する. 表4に各フィルムに含まれている不純物の例を示す. これらの成分は試料以外由来のX線 (不純線) として検出される. 半定量分析においては, これらの元素の不純物補正を行うことで, フィルム由来の強度を補正することが可能である. フィルムへの添加剤の混入量はロットによって異なるため, ロット毎

にブランク試料を用いて不純線を確認しておく必要がある.

3.3. 液体法における注意点

3.3.1. フィルムの破損

液体法で分析を行う際に最も注意する点が, 装置内における液体試料の飛散である. 試料フィルムが破れて溶液が飛散すると, 装置に大きなダメージを与え, 故障の原因となる. 表5にフィルム破損の要因と対策について示す. 表5以外にも, 溶液に対しての基礎的な知識も非常に重要な情報となるため, 全く未知の試料に対しては細心の注意が求められる.

化学反応によるフィルムの破損例として, 水ガラスの定量分析がある. 水ガラスはアルカリ性溶液なのでポリプロピレンフィルムの試料フィルムを用いるが, X線照射による硬化が発生し, 短時間の測定でも試料フィルムが破損するケースがある. 対処策としては, 表5にあるように, X線管の電流を下げ, X線照射時間を極力短くすることが必要である. また, 試料を複

表 5. フィルム破損の要因と対策.

フィルム破損の要因	対策
分析試料に対する試料フィルムの耐薬品性 試料フィルムの耐 X 線性 X 線照射での溶液活性化による試料フィルムへのダメージ	分析試料に対する試料フィルムの耐薬品性の調査 (3.2.3 参照) X 線管の出力 (kV-mA) の低減, 測定時間の短縮, 1 次 X 線フィルターの使用, 厚手の試料フィルムの使用

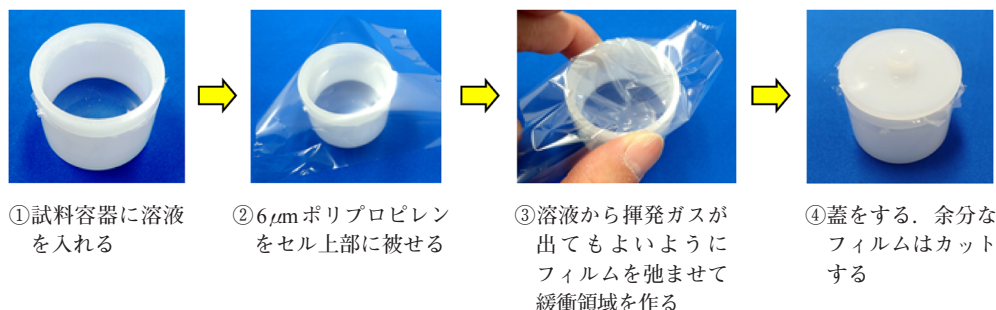


図 4. 揮発性ガスを有する試料の作成例.

数点作成し, 1 元素を 1 試料で測定することも有効である. また, 有機溶媒についても, フィルムとの相性に十分気をつける.

3.3.2. 測定条件設定上の注意点

試料の合計測定時間が長いほど事故の危険性が高くなる. 測定時間の短縮については, 定性分析におけるスキャン速度の高速化, 定角分析の利用, さらに測定元素を減らすことも有効である. 例えば, 厚み 6 μ m のマイラーフィルムを用いた場合, Na の透過率がほぼ 0 になるため, 測定しても有用なデータとはいえない. このような場合, 定性分析対象から Na を削除する. 安全をみてポリプロピレン (厚み 6 μ m) が 10 分以内, マイラー (厚み 6 μ m) が 15 分以内の時間であれば破れずに測定可能な場合が多い. カプトン (厚み 7.5 μ m) は 20 分以上の時間でも破れずに測定可能である. また, 測定条件として 1 次 X 線フィルターを使用するといった対策も有効である. 特に下面照射型の装置では, 必ず 1 次 X 線フィルターを使用する.

3.3.3. その他の注意点

酸性溶液の試料が装置内に飛散すると, 装置に大きなダメージを与える. それを防ぐため, 既に述べたが, 短時間での測定 (10 分以内), X 線管の出力 (kV-mA) の低減, 1 次 X 線フィルターの使用等により, 試料・フィルムへの X 線・熱によるダメージを軽減することが重要である. 強酸には, 厚手のポリプロピレン系が有用である.

強酸試料や F, S, Cl といった元素を多く含む試料は, 測定中に試料から揮発ガスが発生する場合があります. それ装置に対して汚染や他の試料へのコンタミネーションの原因ともなりうるため, 注意を払って測定を行う. 揮発ガス対策の例として, 図 4 のような手順で試料を密閉させることで対策を行うことができる. ま

た, 軽油, ガソリンなどの揮発しやすい試料については, 熱によりセル内の揮発が多くなり, 分析面のフィルムが膨張することがあるので, 通常の半分程度の測定時間とすることが望ましい. このように密閉した場合でも, フィルムを通過して装置内に拡散する成分もわずかに存在するため, できるだけ測定時間を短くし, 測定後は速やかに試料ホルダーから回収することが望ましい.

また, 分散媒のように長時間静置すると沈降する成分がある場合, 分析誤差が大きくなるため, できるだけ沈降成分を取り除いてから測定を行うことが望ましい. オイル試料においては, X 線照射により溶解していた成分が沈降することがあるので, 測定時間を短くするなどの対策が必要である.

試料容器は基本的に使い捨てが望ましい. 洗浄し再利用する際は, 先に使用した試料に含まれる成分がコンタミネーションとして混入する可能性があることを留意して取り扱う.

4. 点滴法

点滴法は液体をろ紙等に滴下後, 乾燥し測定する方法である. 液体法のように試料フィルムを介することなく真空雰囲気下での測定が可能となるため, 液体中の B, F, Na, Mg 等の軽元素を感度よく測定できる. ろ紙は市販の製品を使用してもよいが, 液の拡散防止用の溝を切った蛍光 X 線分析専用の点滴ろ紙 (マイクロキャリー) を用い, 一定量滴下することで精度の良い定量分析が可能である. また, 水溶液系試料に対してより高感度に測定できる点滴スポットを有する高感度点滴ろ紙 (ウルトラキャリー, ウルトラキャリーライト) がある.

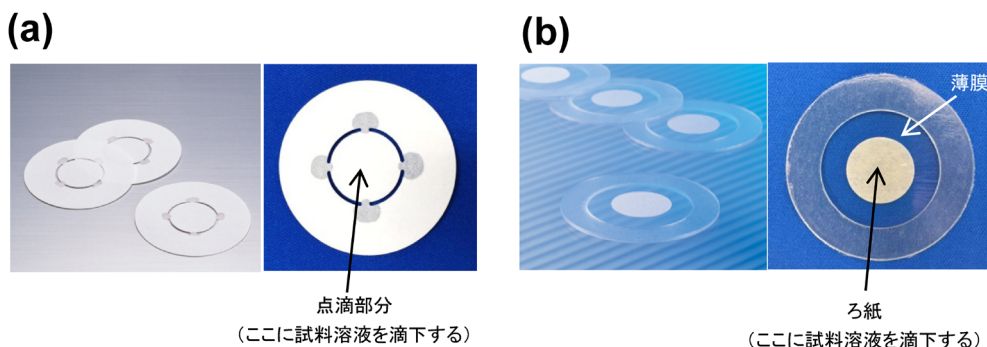


図5. (a) マイクロキャリアーと (b) ウルトラキャリアー.

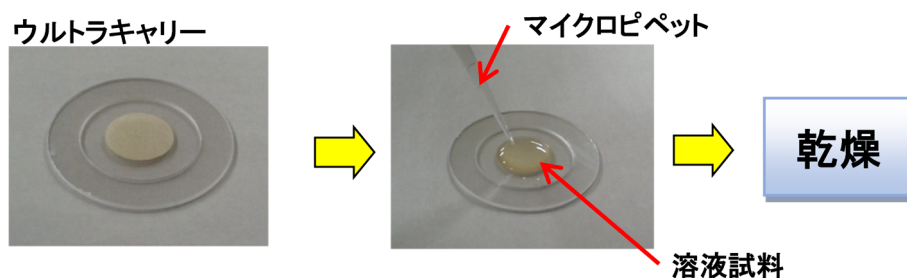


図6. ろ紙の試料処理方法 (例: ウルトラキャリアー).

4.1. マイクロキャリアーとウルトラキャリアーの概要

マイクロキャリアーおよびウルトラキャリアーを用いることにより溶液中の極微量元素を感度良く分析できる(図5参照). どちらも溶液試料をそのまま滴下, 乾燥させるだけで分析が可能である. また, ウルトラキャリアーでは試料溶液をあらかじめ濃縮することで, 数10ppbレベルの分析に応用可能である. 点滴法は主に水溶液試料の分析に用いられ, 界面活性剤等の表面張力の小さい溶液や, 有機溶媒では点滴部の外に液が拡散し再現性の良い分析ができなくなることがある.

4.2. ウルトラキャリアー, ウルトラキャリアーライト

ウルトラキャリアーは, 極めて薄いフィルム上に, 元素捕集用の特殊なろ紙を貼ったアクセサリである⁽⁴⁾. 通常の点滴ろ紙と比べ, 検出下限を悪化させるバックグラウンドを低減するためにろ紙厚を薄くしている. さらに, 一度に500 μL まで一度に滴下・保持できる特長を有する. また, ウルトラキャリアーよりもさらに軽元素成分の不純物(特にCa, K, S, P, Si, Mg)が少ないウルトラキャリアーライトもある. 軽元素成分の分析を目的とする場合は, ウルトラキャリアーライトを使用する方が望ましい.

4.3. 点滴法における試料処理方法

マイクロキャリアー, ウルトラキャリアーの試料処理方法について述べる. まず, ろ紙を適切なプレートの上に設置する. マイクロキャリアーでは, 溶液がろ紙に浸透するので点滴部分のろ紙をプレートに直に設置しない. 次に, 試料溶液をマイクロピペットで一定量採取し, ろ紙上に滴下する. 滴下量はマイクロキャリアー:

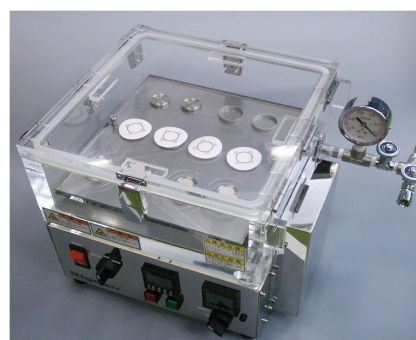


図7. 真空試料乾燥器 (ウルトラドライ).

50~100 μL , ウルトラキャリアー: 50~500 μL とする. 40~60°Cの一定温度でホコリ等が付着しないよう手早く溶液を乾燥させる. 60°C以上の高温で乾燥させると, マイクロキャリアーの場合, 液だめに用いているワックスが溶け出し, かつろ紙が反る恐れがある. また, ウルトラキャリアーの場合はろ紙がフィルムから剥がれる恐れがある. 図6にウルトラキャリアーの試料処理法を示す. マイクロキャリアーも同様である.

結晶が析出するほど濃い試料の場合は, 乾燥後, ろ紙上に試料の結晶が析出することがある. そのまま分析をすると測定誤差が大きくなるため, 試料溶液を希釈し, もう一度滴下から作成し直すことが望ましい.

これらのろ紙の乾燥方法は, 自然乾燥でもよいが数時間以上を要する. 図7に示す専用のろ紙乾燥用の真空試料乾燥機(ウルトラドライ)を用いることにより迅速に乾燥することが可能である. ウルトラドライは, 一般の真空乾燥器と異なり, 減圧によって溶液が

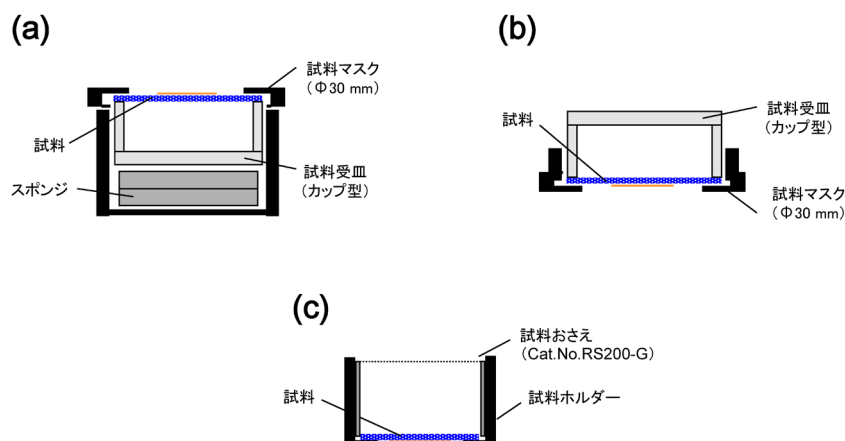


図 8. ろ紙試料の試料設置方法 (a) 上面照射型装置 (ZSX Primus II, ZSX Primus III+, ZSX Primus IV など), (b) 大型の下面照射型装置 (ZSX Primus), (c) 小型の下面照射型装置 (Supermini200 など).

凍るのを防ぐための熱源が近くにあり、効率的に溶液を乾燥することができる。

4.4. 点滴法における注意点

点滴法では、試料が乾燥した状態であるため、試料処理後は液体法よりも簡便に取り扱うことができる。ただし、長時間 X 線を照射すると破損する可能性があるため、測定時間には十分注意が必要である。

また、ろ紙は非常に薄く、X 線を透過しやすいため、試料ホルダーや試料受皿由来の不純線が検出される。ろ紙試料の試料設置方法を図 8 に示す。大型の WDX 装置の場合、受皿由来の不純線を極力抑えるため、試料カップを用いて測定を行う。Supermini200 の場合、点滴ろ紙分析用の試料おさえ (Cat.No. RS200-G) を使用することで試料ホルダーからの散乱線を低減することができる。

試料フィルムと同様、フィルター自身に存在する元素の蛍光 X 線が不純線として検出される。未知試料の SQX 計算時には、不純物補正の機能を用いてフィルター由来の不純線の X 線強度を削除して計算する必要がある。この場合、あらかじめブランクフィルターの

定性分析を行い、X 線強度を登録しておき不純物補正を行う。

5. まとめ

本稿では、液体試料の試料処理方法において、液体法および点滴法について示した。どちらも簡便に測定することができる反面、特に液体法については、液漏れや液の飛散を防ぐように注意して、試料処理作業を行う必要がある。フィルムと試料の相性や、ガス発生の可能性など、事前検討を十分に行い、分析目的に対し適切な条件を決めることが重要である。

引用文献

- (1) 蛍光 X 線分析実習テキスト, リガク, (1997), 59-67.
- (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, リガク, (2011), 208-216.
- (4) 森山孝男: 蛍光 X 線による水溶液中の微量元素の分析, リガクジャーナル, **35** (2004), No. 1, 45-48.