

波長分散小型蛍光X線分析装置による点滴フィルターを用いた液体試料の分析

—試料押さえ（RS200-G）の使用例—

高橋 学人*

1. はじめに

蛍光X線分析（XRF）では粉体、液体、金属試料の成分分析が可能であり、簡単な試料調製で迅速に分析できることから、品質管理から研究開発までさまざまな分野で用いられている。波長分散小型蛍光X線分析装置 Supermini200（図1）はコンパクトな機体に波長分散型の高分解能と高感度を実現した特長的な機種であり、高出力型の波長分散型装置のような冷却水は不要であるため導入しやすく、軽元素から重元素まで（O～U）を高精度に分析することができる。

蛍光X線分析では液体試料を直接分析することも可能であるが、フィルター上に点滴し、乾燥することにより、簡単に高感度で定性および定量分析が可能である。点滴フィルター（ウルトラキャリー等）による液体中の重軽元素の分析では数ppm～サブppm程度の検出下限を有し、化学分析のような廃液処理等も不要で低ランニングコストで運用することができる。本稿では波長分散小型蛍光X線分析装置[†]で液体試料を点滴フィルターを用いて分析する際の注意点と分析例を紹介する。

2. フィルター試料分析の概要

液体試料の分析では試料をそのまま液体容器に入れて分析する直接法があり、重元素の検出下限はppmレベルであるが、試料容器にポリマーフィルムを使用し、X線通路をヘリウム（または大気）置換する必要があるため軽元素の感度が低下する。フィルターを用いる手法には①点滴法と②濃縮法があり⁽¹⁾、フィルター上の捕集成分の付着量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 等）または点滴（通過）量で濃度に換算し定量分析する。フィルター分析ではフィルターの厚みが薄いことによるバックグラウンドの低減効果と液体の濃縮効果によって、微量成分分析に対し特に検出下限を向上させる効果があり、

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

[†]株式会社リガク製波長分散小型蛍光X線分析装置

〔現行機種〕 Supermini200, 〔旧型機種〕 Primini, ZSXmini, ZSXminiII, Supermini.



図1. Supermini200.

ppbレベルの分析例も報告されている⁽²⁾。また、真空中で測定できるため、軽元素の感度を下げることなく分析が可能である。

①点滴法

溶液をピペットで採取し、ろ紙に数十 μL 程度を一定量点滴、乾燥させ測定する。蛍光X線分析専用のフィルターにはウルトラキャリー、ウルトラキャリーライト、マイクロキャリー（図2～4）が販売されており、中でもウルトラキャリーは一度に500 μL 点滴できる。また、薄いフィルムを使用しているためバックグラウンドが低減される。ウルトラキャリーライトはフィルター中の軽元素の不純物が少ないタイプである。

②濃縮法

メンブレンフィルター、アニオンやカチオンフィルターに溶液をろ過し粒子または金属イオン等を捕集し、乾燥させ測定する。ろ過処理の技術は多岐にわたり、河川水や排水の微量元素の分析やオイル中の摩耗金属等の分析例がある。キレート試薬により重元素を沈殿させるDDTC法もあり、河川水のppbレベルの分析例が報告されている⁽³⁾。

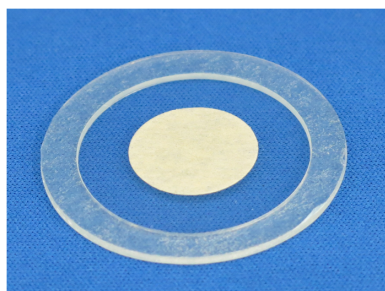


図2. ウルトラキャリアー
(Cat.No.RS1643).

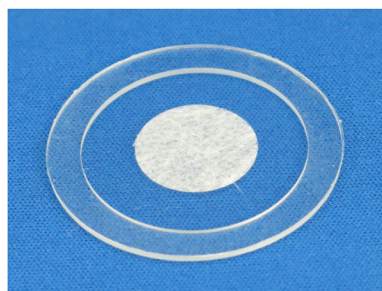


図3. ウルトラキャリアーライト
(Cat.No.RS1643L).

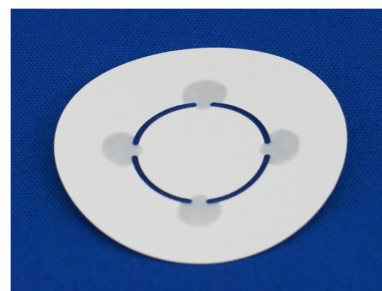


図4. マイクロキャリアー
(Cat.No.3399M003).

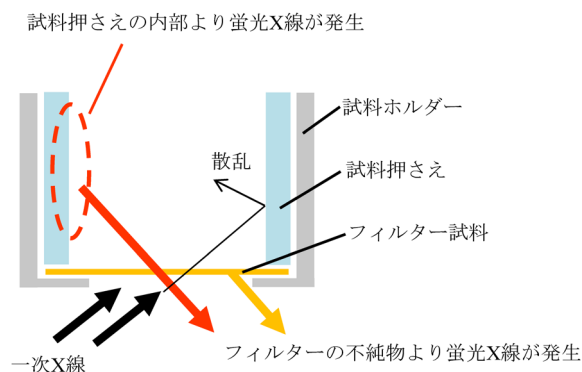


図5. 試料ホルダー周りからの散乱線.



図6. アルミ製試料押さえ.



図7. フッ素樹脂製試料押さえ
(Cat.No.RS200-G).



図8. 試料ホルダーにフッ素樹脂製試料押さえを使用し試料をセット.

3. フィルター試料の分析注意点

フィルター試料の分析は微量成分の分析が対象になることが多く、フィルターに含有される不純物や試料ホルダー内からの散乱線に注意が必要である。Supermini200など下面照射型装置では試料ホルダーには試料押さえを用いフィルター試料をセットする。試料押さえは試料を押さえつけ固定すること以外に試料周りからの不純線を防止する役目がある。試料押さえ内部で発生する散乱線は、フィルター試料を透過しバックグラウンドとして計測され分析の障害となる場合がある(図5)。試料押さえる材質にはアルミ製(標準付属品)(図6)とフッ素樹脂製(Cat.No.RS200-G)(図7, 8)があり、アルミ製試料押さえを使用した場合にはアルミ材の主な構成成分であるAlとMgの蛍光X線が発生し、フッ素樹脂製試料押さえではFの蛍光X線が

発生し分析の障害となる場合がある。また、フィルター自体にも不純物成分が含まれている可能性があるため、ブランク試験で確認することが望ましい。図9の定性スペクトルはウルトラキャリアーライトを用いアルミ製試料押さえとフッ素樹脂製試料押さえでブランク試験をした結果であり、アルミ製試料押さえではAl-K α 線とMg-K α 線が検出され、フッ素樹脂製試料押さえではF-K α 線が検出されていることがわかる。また、Siはウルトラキャリアーライトに含まれる不純物である。

4. フィルター試料の分析例

Supermini200によるウルトラキャリアーライトを用いた半定量分析例を紹介する。

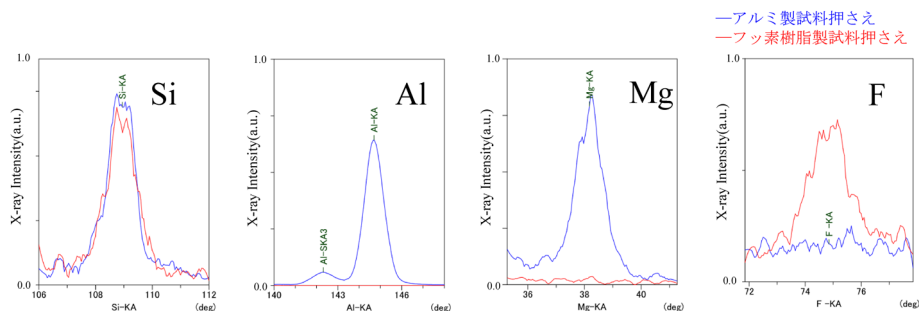


図9. ブランクでのSi, Al, Mg, Fの蛍光X線スペクトル.

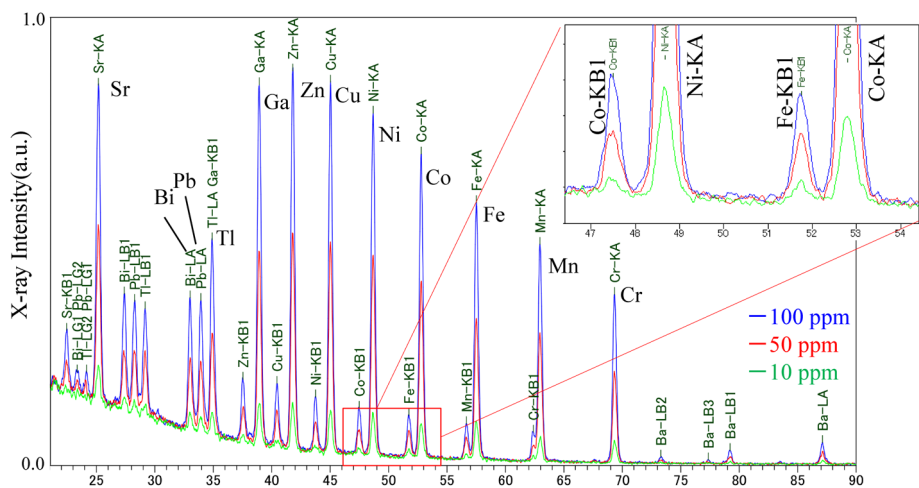


図10. Ti～Uまでの重元素範囲の定性スペクトル.

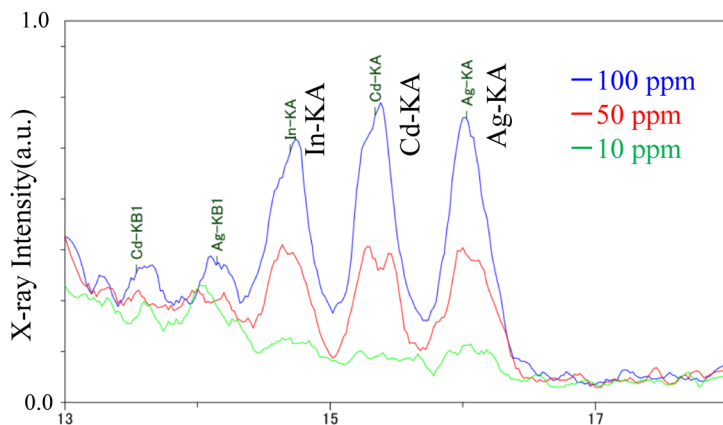


図11. Ag, Cd, Inの定性スペクトル.

4.1. 液体中の微量金属の分析

点滴フィルターを用いた液体の分析ではF～Uまでの元素が分析可能である。例として、市販の標準液であるMERCK社のICPマルチエレメントスタンダードIV（各成分1000 mg/L）を用い、純水で各成分の濃度を100 ppmと50 ppm、および10 ppmになるように希釈した。分析元素は重元素から軽元素までが対象であるため、軽元素の不純物の少ないウルトラキャリアイトを使用し、液体500 μ Lを点滴しウルトラドライ（Cat.No.RS-P1100）を用いて真空乾燥した。検出した

成分の定性スペクトルを図10～12に示す。波長分散型蛍光X線分析装置では全元素範囲にわたりスペクトル分解能が高いことが特長であり、重元素においてはCr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Gaで各種K α 線とK β 線を明確に分離することができ、軽元素では例えばNaではZnのL線がやや近接するもののNa-K α 線ピークを明確に確認することができる。各試料の半定量分析結果を表1に示す。全元素範囲において良好な分析値が得られた。

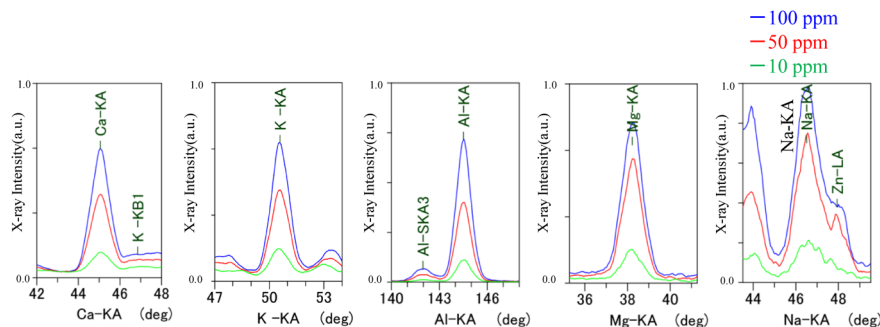


図12. Na, Mg, Al, K, Caの定性スペクトル.

表1. 標準液から調製した水溶液の半定量分析結果 (ppm).

元素	100 ppm用	50 ppm用	10 ppm用
Na	92.5	56.1	13.8
Mg	93.8	56.2	12.5
Al	110	47.5	11.2
K	105	63.3	10.9
Ca	88.0	50.8	11.7
Cr	103	51.9	13.0
Mn	108	61.9	11.5
Fe	97.4	51.8	14.3
Co	102	58.0	11.3
Ni	103	58.3	12.4
Cu	109	60.2	12.4
Zn	102	56.7	12.1
Ga	101	53.8	11.7
Sr	107	58.9	13.1
Ag	108	48.2	9.85
Cd	101	42.5	N.D.
In	82.5	42.6	N.D.
Ba	69.5	37.6	12.3
Tl	97.6	55.8	9.99
Pb	83.0	48.6	10.1
Bi	87.7	48.8	10.8

*N.D. 検出下限以下

4.2. 排水中の高濃度フッ素の分析

工場排水において有害元素であるフッ素は ppm レベルの濃度基準が定められており、分析方法については工場排水試験方法 (JIS K 0102 34) でイオンクロマトグラフ法等の各種分析法が定められているが、フッ素含有排水の処理過程においては、複雑な試料調製が不要な迅速で簡易的に高濃度フッ素の分析を行う必要がある。

フッ素の分析例として、関東化学社の原子吸光分析用のフッ素標準原液 (F: 1000 ppm) を純水で 500 ppm と 100 ppm になるように希釈し、ウルトラキャリアイトに 500 μ L 点滴・乾燥後に F を半定量分析した。F 分析につきアルミ製の試料押さえを使用した。F-K α 線の定性チャートを図 13 に示す。500 ppm と 100 ppm

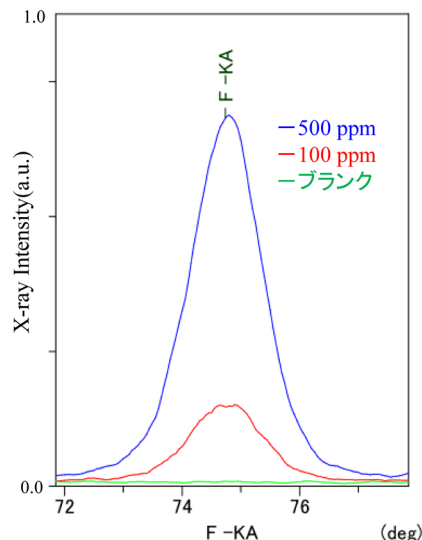


図13. Fの定性スペクトル.

表2. フッ素標準液から調製した水溶液の半定量分析結果 (ppm).

元素	500 ppm用	100 ppm用
F	592	142

の F のピークを明確に確認することができた。表 2 に示す半定量分析値は、簡易分析として十分な結果が得られている。液体中のフッ素分析ではその性質上、単純な点滴法ではフッ素の回収率が低下したり、測定中に分析値が変化したりする等の問題が起こる場合もあり、前処理方法については今後改善の余地がある。

5. まとめ

波長分散小型蛍光 X 線分析装置 Supermini200 を用いた液体試料の点滴フィルターによる分析について紹介した。フィルター自体が薄いため散乱線の影響を受けやすく、分析目的に応じ適切なアクセサリを選択する必要がある。新製品のフッ素樹脂製試料押さえは全元素範囲にわたり散乱線を低減することができ、従来のアルミ製試料押さえでは分析できなかった Al や Mg の分析が可能になった。

Supermini200 での液体分析での検出下限は ppm ~ サ

ブ ppm 程度であり, ppb レベルの微量分析が要求される工場排水の分析へ適用するには感度不足であるが, 簡単な試料調製で分析することができる蛍光 X 線分析の特長と, 高分解能で軽元素においても高感度に分析できる波長分散型の特長を活かし, 今後もさまざまな分野へ応用範囲が広がることが期待される。

参 考 文 献

- (1) 河野久征：蛍光 X 線分析 基礎と応用, 株式会社リガク, (2011), 208–216.
- (2) 森山孝男：リガクジャーナル, **38** (2007), No. 2, 20–21.
- (3) 森山暢孝, 木股久美子, 安藤 暉：X 線分析の進歩5, (1973), 93.