

蛍光X線分析法によるハロゲン分析

松田 渉*

1. はじめに

ハロゲン元素は、周期表における第17族にあたり、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) などが該当する。ハロゲン元素を含む材料・製品は生活の中でも広く使用されており、例えばフッ素は、テフロン樹脂や歯磨き粉などに、塩素は食塩や塩化ビニル樹脂などに、臭素はプラスチックの難燃剤や感光剤などに使用されている。

一方で、これらハロゲン元素は産業や環境面に対して悪影響を及ぼす側面も持っている。以下に3つの事例を挙げる。

①生産設備の腐食

焼却炉に使用する燃料（オイルや廃棄物固形燃料など）に塩素が含まれていると、燃焼過程で焼却炉やボイラーを腐食させる恐れがある。そのため、燃焼する前に燃料中の塩素の分析をしている。

②環境規制

塩素や臭素はプラスチックの難燃剤として利用されている。これら元素を含むプラスチックを焼却処分するとダイオキシン類等の有害ガスが発生し、環境汚染に繋がる可能性がある。近年、環境問題への意識の高まりから製品や廃棄物のハロゲンフリー化が進んでおり、出荷や処分する前にプラスチック中の塩素や臭素の分析をしている。

③半導体、電子部品や基板の不良対策

これらの製造現場で使用する有機溶剤や原料となるファインセラミックスなどにハロゲン元素が含まれていると腐食や変質が起こり、機能や性能を劣化させる恐れがある。製品の歩留まりを高めるため、これら材料のハロゲン元素の分析が行われている。このように様々な業界で、受け入れ検査や製造時の品質管理でハロゲン元素の分析をしている。特に測定する試料数が多い現場では迅速かつ簡便に分析可能な手法が要求されている⁽¹⁾。

ハロゲン元素の高感度分析手法として燃焼-イオンクロマトグラフ法（燃焼-IC）^{(2), (3)} や、高周波誘導結

合プラズマ発光分析（ICP-OES）^{(4), (5)} が広く使用されている。しかし、これら手法は試料調製や装置メンテナンスが煩雑であることから分析の作業効率は良くない。一方で、蛍光X線分析法（XRF）は固体、粉末、液体をそのまま分析することが可能な手法である。そのため、分析結果を迅速に取得することが可能である。また、装置の汚染も比較的に少ないため、メンテナンスも簡易である。これらメリットから様々な産業界でXRFが利用されている⁽¹⁾。XRFには主に波長分散型（WDX）とエネルギー分散型（EDX）と2つの方式があり、それぞれの方式で得られるスペクトルや総合的な分析性能に特長がある。そのため分析したい品種、元素や分析環境に応じて最適な装置を選ぶ必要がある。今回、様々な試料中のハロゲン元素の分析例を通して、最適なXRFの分析法・装置を紹介する。

2. NEX DE (EDX) によるプラスチック中の臭素分析

近年、廃プラスチックの再生利用が広まっている。しかし廃プラスチックの中には難燃剤として臭素化合物のデカブロモジフェニルエーテル（Deca-BDE）が使用されていることがある。Deca-BDEは環境に悪影響を及ぼすため、2018年POPs条約（残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約）のCOP8にて、Deca-BDEの製造、使用等が禁止されている。ここではプラスチック中の臭素の分析をエネルギー分散型蛍



図1. NEX DE.

表1. NEX DEの装置仕様.

X線管	空冷Agターゲット 12 W
1次X線フィルター	6種類＋オープン
検出器	シリコンドリフトディテクター（SDD）

* 株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

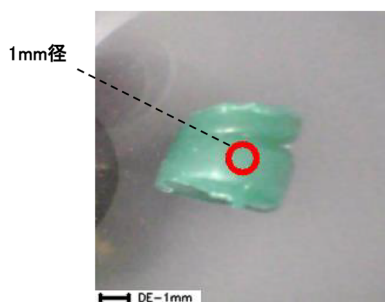


図2. プラスチックの測定時の画像 (NEX DE).

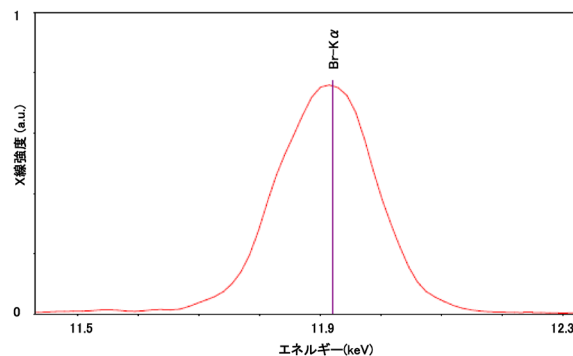


図3. プラスチックの臭素の蛍光 X 線スペクトル.



図4. NEX CG.

表2. NEX CGの装置仕様.

X線管	空冷Pdターゲット 50 W
励起システム	2次ターゲット (軽元素用, RX9, Cu, Mo, Al)
検出器	シリコンドリフトディテクター (SDD)

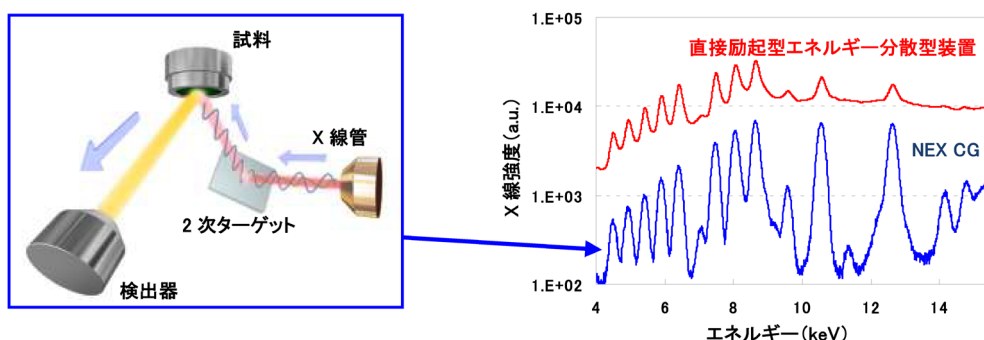


図5. NEX CGの光学系 (左), NEX CGと直接励起型エネルギー分散型装置とのスペクトル比較 (右).

光X線分析装置NEX DE (図1および表1参照) で分析した例を示す。

臭素を含むプラスチック認証標準物質 (ERM EC681k) をホットプレスでディスク状に成形した試料を測定試料とし、スタンダードレスFP法により臭素の定量分析を行った。標準値 0.77×10^3 ppmに対し、定量結果は 0.8×10^3 ppmと良い結果が得られた。

また、同品種の試料をペレット状のままでも分析した。NEX DEは装置内にカメラを搭載しており測定する試料を観察することが可能である。また、NEX DEは測定径10 mm, 3 mm, 1 mmから選択できるため、形状や大きさの異なる試料をそのまま分析することができる。今回は図2の赤丸の範囲の1 mm径で測定を実施した。図3に、臭素のスペクトルを示す。小さい測定径でも臭素 0.77×10^3 ppmのピークを明確に検出できている。定量結果は 0.8×10^3 ppmであった。測定径や試料サイズが異なっても同様の分析結果を得ることができる。このように、プラスチック中の臭素分析にお

いては、ピークの重なり等による妨害は少なく、EDXで良好な結果が得られる。

3. 液体中の塩素分析

上述の通り、塩素は製品の様々な不良を引き起こす原因となり得るため、ppmレベルでの分析要求が高まっている⁽⁶⁾。以下に、ppmレベルの分析例を2つ紹介する。

3.1. NEX CG (EDX) による有機溶剤中の ppm レベルの塩素分析

NEX CG (図4および表2参照) はX線管と試料の間に2次ターゲットを装備した偏光光学系を採用している装置である。図5に示すように、一般の直接励起型EDXと比べ、スペクトルのPB比 (ピークとバックグラウンドの強度比) に優れており、感度の良い分析ができる。特にPd L α 線の単色励起により、塩素の高感度分析を実現している⁽⁷⁾。今回有機溶剤に含まれ



図6. 液体試料測定時の様子 (NEX CG).

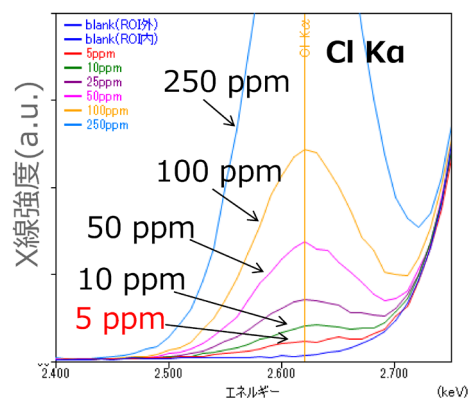


図7. 有機溶剤の蛍光X線スペクトル.



図8. Supermini200.

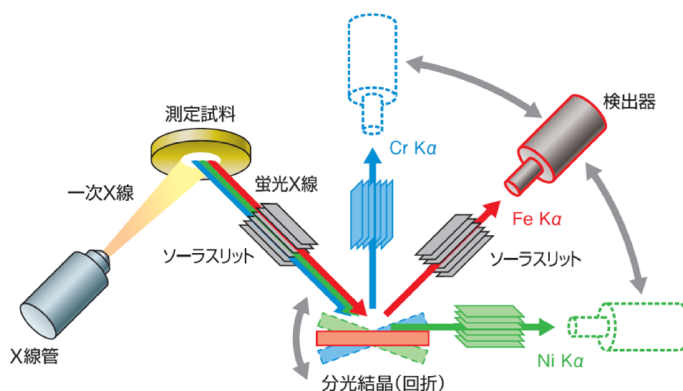


図9. Supermini200の光学系.

表3. Supermini200の装置仕様.

X線管	空冷Pdターゲット200 W
分光結晶	LiF (200), RX9, RX26
検出器	SC, F-PC

る ppm レベルの塩素を分析した例を紹介する.

液体試料は、測定用フィルムが張られた容器に試料を充填し、装置に置くだけで測定可能である (図6)⁽⁹⁾. また、XRFは測定後の装置洗浄といったメンテナンスを必要としないため、液体試料を連続して測定が可能である.

図7に塩素を含む溶液を測定した時に得られた塩素のスペクトルを示す. 250 ppmの塩素の検出は勿論のこと、偏光光学系を採用しているNEX CGは、低バックグラウンドを実現しているため、数ppmレベルの微量の塩素ピークも検出できる. 直接励起の一般的なEDXの場合は、バックグラウンド強度が高いため、数ppmレベルの検出は難しい. 偏光光学系を用いることで、低濃度の分析が可能である.

3.2. Supermini200 (WDX) によるオイル中1 ppm以下の塩素分析

Supermini200 (図8および表3参照) は卓上型のコ

ンパクトな機体であるが、波長分散型の分光方式を採用している. 波長分散型は分光結晶による回折現象を利用することで、高い波長分解能を有している (図9参照). 図10に、Supermini200およびNEX CGで重油中の塩素を分析したスペクトルを示す. 重油には高濃度の硫黄が含まれており、EDXのNEX CGでは、硫黄由来のピークの裾が塩素のピークと重なり、塩素の検出が難しい. 一方Supermini200では、分光結晶による回折現象を利用することで、NEX CGでは検出が難しかった塩素のピークも明確に検出することができる. また波長分散型方式はエネルギー分散型と比べ塩素や後述するフッ素に対して高感度に分析することが可能である. また、塩素に対してより高感度である分光結晶RX9をSupermini200に搭載することで、3.1節のEDXの装置よりも更に低い濃度の塩素を分析することができる. 次にSupermini200でオイル中の1 ppm以下の塩素を分析した例を示す⁽¹⁰⁾.

試料の測定までの流れは、3.1節と同様の操作で、試料容器にオイル試料を充填し、装置に置くだけである. 今回、塩素を高感度に測定できる分光結晶RX9を使用し、ピーク150秒、バックグラウンド150秒で測定をした.

今回は0.5から11 mg/kg (ppm) の範囲で塩素の検量線を作成した (図9参照). 作成した検量線は正確

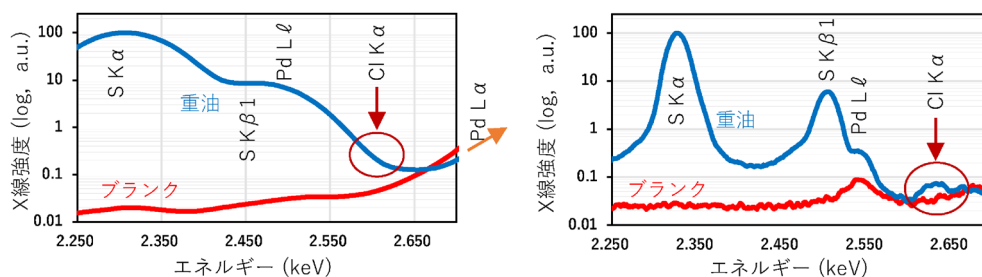


図 10. 重油中の硫黄と塩素の蛍光 X 線スペクトル。
NEX CG (左), Supermini200 (右)。

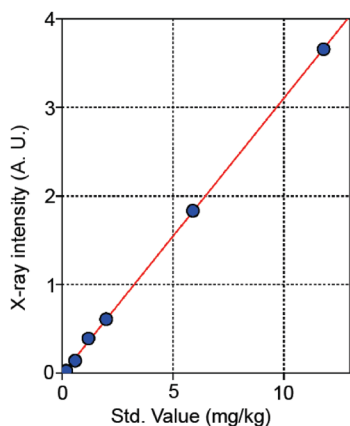


図 11. 塩素の検量線 (Supermini200).
(濃度範囲 Cl : 0–11 mg/kg)。

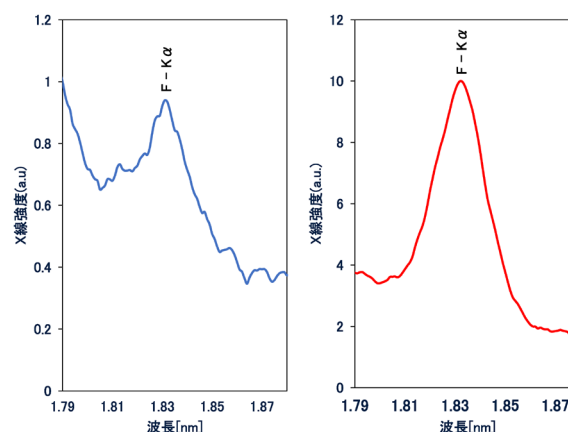


図 13. 岩石試料のフッ素の蛍光 X 線スペクトル。
Supermini200 (左), ZSX Primus IV (右)。

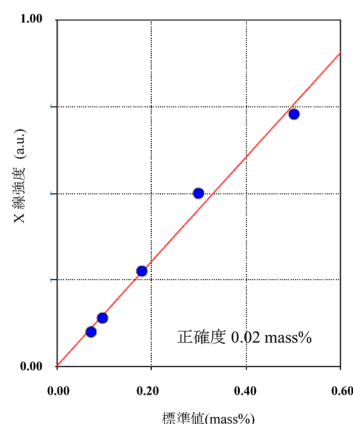


図 12. F の検量線 (Supermini200).
(濃度範囲 F : 0.073–0.5 mass%)。

度が 0.1 mg/kg と良好な結果が得られた。また、検量線から算出した検出下限は 0.1 mg/kg であった。

このように Supermini200 (RX9 仕様) を用いれば簡単かつ、1 ppm 以下の極微量の塩素も分析が可能である。

4. Supermini200 によるフッ素分析

鉄鋼の製造過程で発生したスラグは土木や道路用の原料などに再利用されるが、近年ではフッ素の含有が問題となっており⁽¹¹⁾、その測定に軽元素を高感度に分析できる波長分散型蛍光 X 線分析装置が用いられている。波長分散型小型蛍光 X 線分析装置 Supermini200 でス

ラグ粉末中のフッ素分析を実施した例を示す。

スラグ粉末に成形助剤 (バインダー) を試料重量の 10% を添加・混合して加圧成形した⁽¹²⁾。F K α 線はエネルギーが低いため、高分子フィルムを試料フィルムとして用いたルースパウダー法ではフッ素の蛍光 X 線が吸収されて分析することができないため、加圧成形し真空雰囲気中で分析する必要がある。成形後の試料を Supermini200 でフッ素の検量線を作成した。分光結晶には RX26 を使い、測定時間は約 12 分 (ピーク 400 秒、バックグラウンド 200 秒×2 点) である。図 12 にスラグ中フッ素の検量線を示す。検量線から求めた正確度は 0.02 mass% と良好な結果が得られた。また、フッ素分析における検出下限は 0.04 mass% であった。

次に卓上型の Supermini200 と床置型の ZSX Primus IV を比較したデータを示す。Supermini200 の出力 200 W に対し、ZSX Primus IV の最大出力は 4 kW である。岩石試料に含まれるフッ素の定性スペクトルを比較した。図 13 に 2 機種のスペクトルを示す。ZSX Primus IV の F K α 線の強度が 10 倍以上であることが分かる。このように出力の高い ZSX Primus IV を使用することで、より低濃度のフッ素の分析も可能となる。

5. まとめ

今回は蛍光 X 線分析法を用いて様々な試料に含まれるハロゲン元素の分析例を紹介した。どの例も簡単な



図14. 塩素分析が可能なリガクのXRF (例).

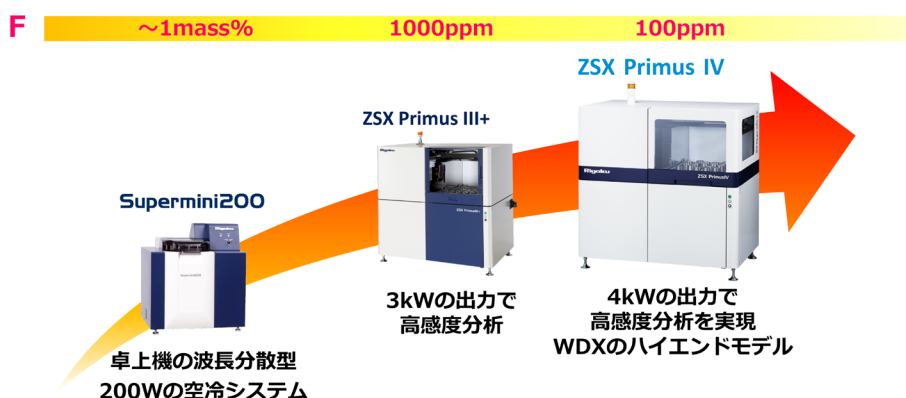


図15. フッ素分析が可能なリガクのXRF (例).

試料調製で、かつ迅速に良好な分析結果を得ることが可能である。

リガクでは分析目的に応じて装置をラインナップしている。

・塩素分析

分析対象の品種、管理濃度に応じて装置が選択できる。例えば、廃プラスチックなどに含まれる 1000 ppm レベルの塩素を分析したい場合は、NEX QC や NEX DE を選択できる。これら装置は、EDX の中でもサイズが小さく設置環境に困らない。次にセラミックスや顔料中の 10 ppm レベルを分析したい場合は偏光光学系を搭載した NEX CG を選択できる。そして、それよりも低濃度を分析したい場合は Supermini200 (RX9仕様) の選択となる。今回は紹介していないが、床置型の WDX である ZSX Primus IV では、高濃度から低濃度まで分析可能である。

・フッ素分析

フッ素分析は特殊な EDX を除いて WDX での分析となる。

200 W の X 線管を搭載した Supermini200, 3 kW の X 線管を搭載した ZSX Primus III+, 4 kW の X 線管を搭載した ZSX Primus IV, IVi がある。図14に WDX のラインナップを示す。図15は分析対象となる濃度の目安を

示している。品種によって分析できる濃度は異なるが出力が大きい装置の方が低濃度まで分析できる。

参考文献

- (1) 谷口咲子, 加藤 拓: 分析化学, **68** (2019), 435–441.
- (2) 長嶋 潜, 出羽 好: 分析化学, **66** (2017), 81–87.
- (3) H. Nagashima and K. Nakamura: *J. Chromatogr.*, **324** (1985), 498–502.
- (4) J. S. F. Pereira, P. A. Mello, D. P. Moraes, F. A. Duarte, V. L. Dressler, G. Knapp and E. M. M. Flores: *Spectrochimica Acta Part B*, **64** (2009), 554–558.
- (5) K. Krenzel-Rothensee, U. Richter and P. Heitland: *Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (1999), 669–702.
- (6) 宮川 淳: 材料と環境, **40** (1991), 344–352.
- (7) 森川敦史: リガクジャーナル, **45** (2014), No. 1, 9–13.
- (8) 森山孝男: リガクジャーナル, **44** (2013), No. 1, 24–26.
- (9) 森山孝男, 森川敦史: リガクジャーナル, **47** (2016), No. 1, 30–35.
- (10) XRF 1072: Application Note, 株式会社リガク, (2017).
- (11) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **88** (2002), 340–346.
- (12) 高橋学人: リガクジャーナル, **45** (2014), No. 1, 19–23.