

リン，硫黄，塩素の高感度分析を実現した汎用卓上型蛍光X線分析装置 Supermini200 (RX9)

卓上機1台で極微量リン，硫黄そして塩素の分析のみならず，酸素からウランの分析を実現

松田 渉*

1. はじめに

卓上の波長分散型蛍光X線分析装置 Supermini200 と前身である汎用卓上型装置は、2000年から市場展開しており、研究や産業用途を目的として世界中で使用されています。低濃度のリン (P)、硫黄 (S) および塩素 (Cl) を分析するニーズは各業界で高まっています。これらニーズに応えるために、Supermini200は高感度分光結晶RX9を搭載することで、炭化水素ベース試料中のP,SおよびClの分析において0.1 ppmの検出下限 (LLD) を実現しました。

2. P, S, Clの微量分析需要例

近年、微量ハロゲン分析の重要度が高まってきています。塩素による腐食の問題は昔から知られています⁽¹⁾。例えば、半導体、電子部品の製造工程で 사용되는有機溶剤や原料となるファインセラミックスなどに塩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ります⁽²⁾。製品の歩留まりを高めるため、これら材料の塩素濃度管理が行われています。このように様々な業界において、受け入れ検査や製造時の品質管理で塩素を含むハロゲン元素の分析が行われています。特に測定する試料数が多い現場では迅速かつ簡便な分析手法が要求されています⁽³⁾。

リンは自動車の三元触媒に対し有毒であることが知られており^{(4), (5)}、ガソリンなどの燃料油中のリンの含有量を低く抑える必要があります⁽⁶⁾。また、リンや窒素が湖沼や閉鎖性のある湾といった水域に多く流入すると、富栄養化が進み赤潮が発生する恐れがあります。環境省では、閉鎖性のある水域において排水のリン許容限度を16 mg/Lとして定めています⁽⁷⁾。別の例として、ギアの摩耗や故障を防ぐために、さまざまな潤滑油中のリンの含有量も厳しく管理されています。

硫黄を含む燃料を燃焼した際に発生する排出ガスに

含まれる硫黄酸化物 (SO_x) が、酸性雨の原因として広く知られています。また、大気汚染を抑えるため、日本国内でも2005年から各石油製品を取り扱うメーカーでは、硫黄の含有量を10 ppm以下としたサルファーフリーガソリン、サルファーフリー軽油といった燃料油を製品化しています⁽⁸⁾。また、米国でも燃料油中の硫黄含有量に対して厳しく規制されており、例えば米国国防総省および環境保護庁により硫黄分析法として承認された公定法ASTM D2622⁽⁹⁾では軽油、ガソリン、ジェット燃料、灯油などが該当しています。

Supermini200 (RX9) の分析例

より低濃度レベルのP,SおよびClの分析ニーズを満たすため、Supermini200はP,SおよびCl分析用の高感度分光結晶RX9が搭載可能となりました。図1にCl-K α スペクトルを示します。オイル中の0, 0.5, 1および5 mg/kgでCl-K α のピーク強度の差異が確認できます。ロジウ

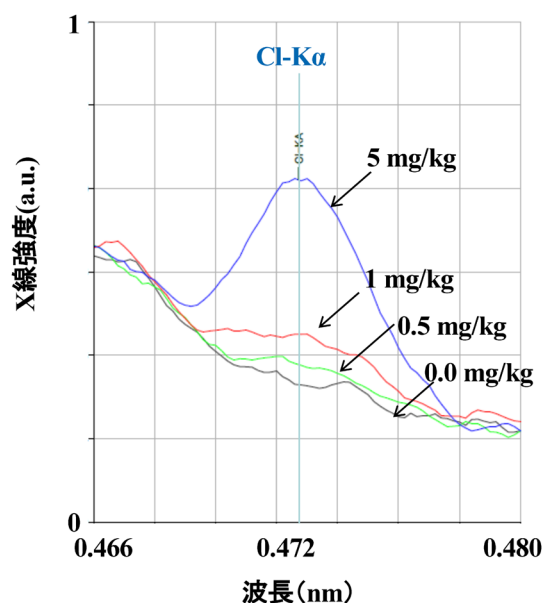


図1. オイル中のClスペクトル (0, 0.5, 1 および 5 mg/kg).

* 株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

ム (Rh) ターゲットの X 線管を搭載した高出力 XRF 装置では, Cl-K α の波長 (エネルギー) は Rh-L 線と近いことスペクトルの重なりにより極微量 Cl の分析は困難です. 一方で, パラジウム (Pd) ターゲットの X 線管と高感度分光結晶 RX9 を搭載した Supermini200 (RX9) は, 特に Cl の分析に対して優れており, 0.1 ppm の検出下限を実現しました. P と S の検出下限も 0.1 ppm です.

表 1 に Supermini200 (RX9) でオイルの NIST 認証標準物質を用いて作成した P, S および Cl の検量線の濃度範囲, 正確度, および検出下限 (LLD) を示します. また, 測定条件を表 2, 検量線を図 2 に示します.

装置の短時間および長時間の安定性を確認するため, それぞれ同じ濃度レベルの P, S および Cl を含む 3 つの混合物を 0.5, 1 および 5 mg/kg で調製しました. 短時間の試験では, 毎回新しく調製した試料を使用し

て, 20 回の連続測定を実施しました. 長時間安定性試験では, 5 日間の試験後, 2 日間の非測定日を設け再び 5 日間試験する合計 12 日間にわたった試験を行いました. 計 10 日間の試験日ではそれぞれで朝と夕方

表 3. 短期および長期の安定性試験結果.

a) 0.5 mg/kg, b) 1.0 mg/kg, c) 5.0 mg/kg

単位: mg/kg

a) 0.5 mg/kg	短期間			長期間		
	P	S	Cl	P	S	Cl
平均値	0.5	0.6	0.4	0.5	0.5	0.4
標準偏差	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10
最大値	0.6	0.8	0.6	0.6	0.7	0.6
最小値	0.3	0.5	0.3	0.3	0.4	0.3
レンジ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

単位: mg/kg

b) 1.0 mg/kg	短期間			長期間		
	P	S	Cl	P	S	Cl
平均値	1.1	1.1	0.9	1.1	1.0	1.0
標準偏差	0.12	0.10	0.11	0.14	0.10	0.09
最大値	1.2	1.3	1.1	1.4	1.2	1.2
最小値	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8
レンジ	0.4	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4

単位: mg/kg

c) 5.0 mg/kg	短期間			長期間		
	P	S	Cl	P	S	Cl
平均値	5.0	5.1	5.1	4.9	5.0	5.1
標準偏差	0.20	0.17	0.13	0.21	0.19	0.12
最大値	5.4	5.4	5.4	5.4	5.3	5.3
最小値	4.6	4.8	4.8	4.5	4.6	4.9
レンジ	0.8	0.6	0.6	0.9	0.7	0.4

表 1. 検量線の結果.

単位: mg/kg

元素	P	S	Cl
検量線範囲	0-75	0-12	0-11
正確度	0.1	0.1	0.1
検出下限 (300 秒)	0.1	0.1	0.1

表 2. 測定条件.

元素	P	S	Cl
分析線	P-K α	S-K α	Cl-K α
X 線管	Pd 端窓, 50 kV-4.0 mA		
分光結晶	RX9		
検出器	F-PC		
測定雰囲気	ヘリウム		
測定時間	ピーク 150 s/バックグラウンド 150 s		
試料フィルム	Prolene® 4.0 μ m		
試料量	約 4 g		

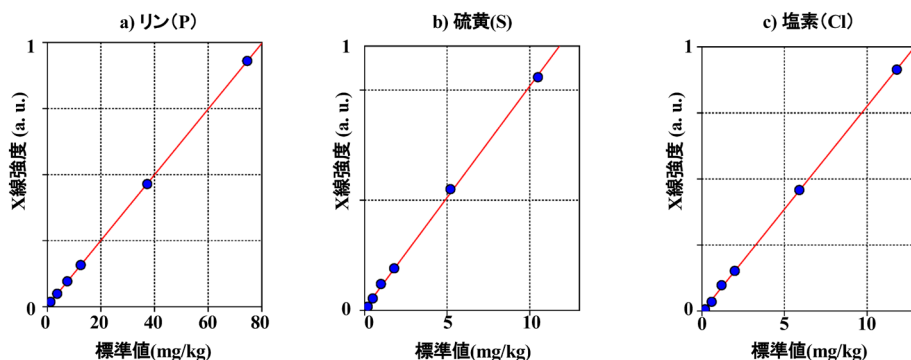


図 2. 各元素の検量線.

a) リン, b) 硫黄, c) 塩素

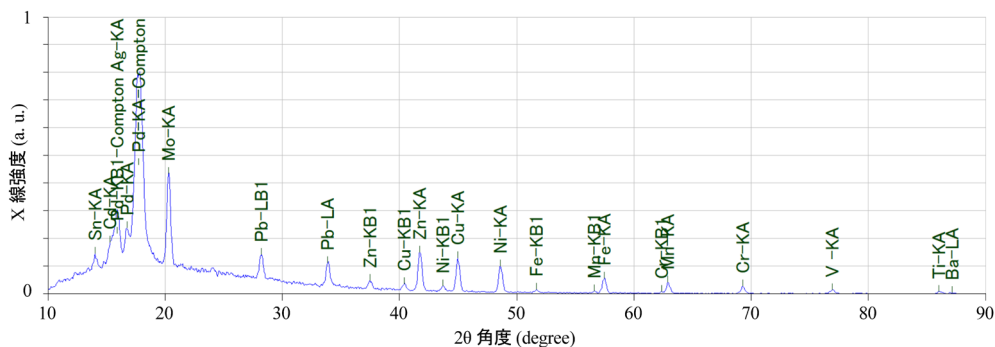


図3. オイル標準試料の重元素領域 (Ti~) スペクトル。

表4. スタンダードレスFP法によるオイル標準試料 (500 ppm) の分析結果。

単位: ppm

Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
475	536	538	537	537	514	465	552	561	549
Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Ba	Pb	CH ₂
559	535	525	463	527	477	531	465	471	残分

に新しい試料を調製して分析し、試験期間中に合計20回測定を行いました。

これら試験結果のまとめを表3に示します。図1のClのスペクトルで示したように0.5 mg/kgと1 mg/kgを識別する事ができます。他の元素においても、短時間および長時間試験とも、0.5および1 mg/kgの試料の定量値の範囲が重なっておらず識別可能です。

ここまでP, SおよびClの分析性能を紹介してきましたが、Supermini200 (RX9) は工程管理、品質管理などのルーチン分析以外に、汎用装置としても有用です。例えば、大規模施設の中央研究所の分析担当者は他の部門からさまざまなトラブルシューティングなどのための分析依頼を受け取る場合があります。生産ラインに混入した金属片の材料組成から発生源の特定、ボイラー底から削り取られた堆積スラッジ中の特定元素の存在確認、プラント内で採取された潤滑油の摩耗金属の分析、オイル交換の必要性、欠陥のある製品の元素特性を評価することなどがあります。これら試料に対しSupermini200 (RX9) を用いることで、迅速かつ簡便に分析でき、スタンダードレスFP法を用いることで標準試料が無い場合でも定量分析が可能です。

例として、図3に市販されている多元素オイル標準試料の重元素スペクトル (Ti以上の原子番号の元素) を示します。Fe, V, Ni (原油, 重油), Cu, Ni (摩耗金属), Pb (ガソリン), Ba, Mo (潤滑油) などの一般的な分析対象成分のピークが確認できました。Supermini200 (RX9) は₈Oから₉₂Uまでと広範囲に分析可能です。多元素を含むオイルのスタンダードレスFP法による分析結果を表4に示します。スタンダードレスFP法

による定量結果は標準値とよく一致しています。さらに今回の分析は、試料調製から分析完了するまでに要する時間は15分程度と迅速にデータを取得できます。

まとめ

高感度の分光結晶RX9を搭載したSupermini200は、炭化水素ベース試料中のP, SおよびCl分析において検出下限 (LLD) 0.1 ppmを実現しました。これら特定の元素分析用途以外にも、₈Oから₉₂Uまでと広範囲の元素分析に対応していますので、汎用元素分析装置として未知試料分析にも用いることが可能です。また、コンパクトであることからSupermini200 (RX9) は様々な場所に設置可能であり、石油精製、化学工業、試験所等の多くの業界で用いられています。

参考文献

- (1) H. Uhlig: *Corrosion*, **6** (1950), 29-33.
- (2) 小塚祥二, 山田裕司: 東芝レビュー, **55** (2000), 58-61.
- (3) 谷口咲子, 加藤 拓: 分析化学, **68** (2019), 435-441.
- (4) V. Kroeger: *Acta Universitatis Ouluensis, C Technica*, (2007) 283.
- (5) 棚橋晃毅, 佐藤涼佑, 小川 誠, 岩知道均一: 自動車技術会論文集, **49** (2018), 1217-1222.
- (6) ASTM International (2018), Designation D3231.
- (7) 環境省ホームページ: <https://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html>
- (8) 石油連盟ホームページ: https://www.paj.gr.jp/eco/sulphur_free/
- (9) ASTM International (2016), Designation D2622.