

ヘリウムガスを使用しない液体試料の蛍光X線分析

円子 友理*

ヘリウムの供給減少および需要増加により、現在ヘリウムガスの入手は困難になりつつある。蛍光X線分析においてヘリウムガスは液体試料の分析で使用されることが多い。液体状態のまま測定する液体法ではヘリウムガスが必須となるが、固体として試料を処理することで真空雰囲気下での測定が可能となる。本稿では真空雰囲気下で測定するための試料処理法として、溶液試料をろ紙に滴下して乾燥させる点滴法、オイル試料を固化剤と混合し固化させる油固化法を示した。

1. はじめに

ヘリウムガスは供給減少と需要増加により入手困難な状況が続いている。蛍光X線分析で液体試料を測定する際、そのまま液体状態で測定する場合はヘリウムガスを必要とするが、試料処理で固体試料として調製することで真空雰囲気下での測定が可能となる。溶液試料はろ紙に試料を滴下して乾燥する点滴法、オイル試料は固化剤を混合し固化させる油固化法が有効である。

本稿では、波長分散型蛍光X線(WDXRF)分析装置を使用した点滴法および油固化法による分析に関する試料調製手順、適切な試料の品種、注意事項等について述べる。

2. 背景

2022年現在、供給減少の要因は、ヘリウムガスを精製するプラントが故障や定期点検で稼働しない期間があったことや、輸送のためのコンテナの混雑や輸送費の高騰により物流に混乱が生じていることが挙げられる⁽¹⁾。一方で光ファイバーや半導体産業の拡大によってヘリウムの需要は増えており、供給が追いつかずヘリウムは依然として品薄の状態が続いている。

ヘリウムガスが入手できなくなると、蛍光X線分析にも影響が生じる。波長分散型の蛍光X線分析装置では一般に真空雰囲気下に試料を導入し分析を行う。真空雰囲気下に導入できない液体試料は装置内部をヘリウムで置換して測定する。また、X線透過率の高さと安定性の点から、ヘリウムの完全互換となる代替ガスは存在しない。そのため、ヘリウムガスが入手できなければ液体試料をそのまま分析することが困難になる。

3. 液体試料を真空中で測定するための試料処理方法

図1に液体試料の分析方法について示す。ヘリウムガスを使用した測定の実例として、めっき液の濃度管理や添加物・不純物管理分析、原油・重油中の成分管理、燃料油中のイオン分析、潤滑油中の添加元素・摩耗金属粉の分析などが挙げられる。これらは主に液体法で測定しており、試料を液体状態のまま試料セルに充填して分析を行う。

真空雰囲気下で測定を行うためには試料処理で液体ではなく固体として調製をする必要がある。真空雰囲気下での測定のための調製法として、溶液試料は点滴法、オイル試料は油固化法が有効である。

4. 点滴法

点滴法は液体試料を一定量ろ紙に滴下して乾燥したろ紙試料を測定する方法である⁽²⁾。点滴法の利点として、真空雰囲気中で測定できる、液体法のように試料フィルムを介さずに蛍光X線を検出できるため軽元素(Na, Mg)を感度良く測定できる、数百 μ Lの少量試料のみで調製できる、測定中の溶液の飛散を気にせず測定ができる、などが挙げられる。

4.1. マイクロキャリアとウルトラキャリアの概要

ろ紙は市販の製品も使用できるが、拡散防止の溝を切った専用の点滴ろ紙(マイクロキャリア)を用い、一

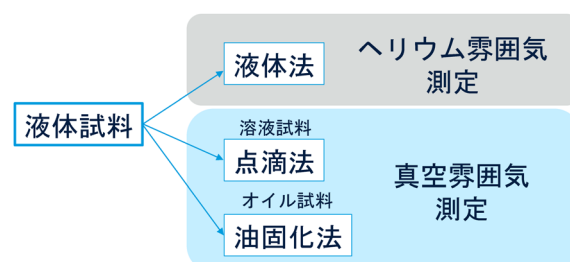


図1. 液体試料の分析手法。

*X線機器事業部SBU WDX 大阪分析センター

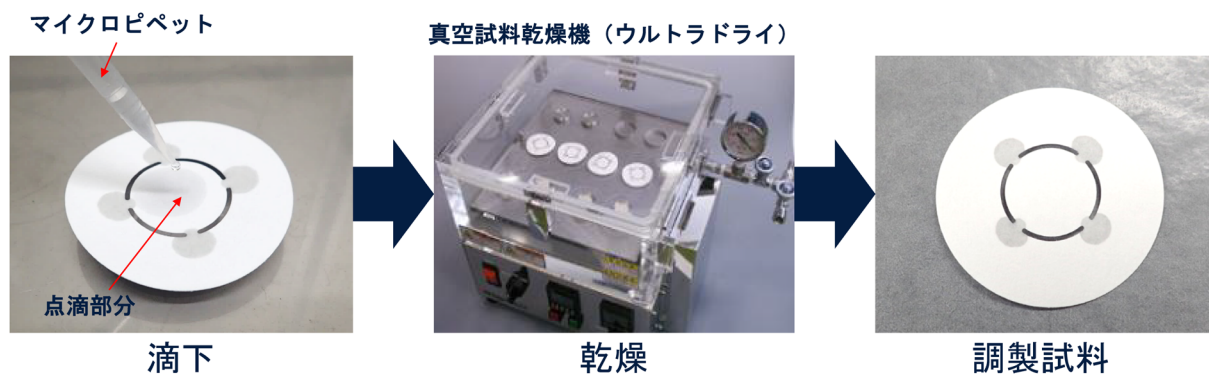


図2. 点滴法の試料調製手順.

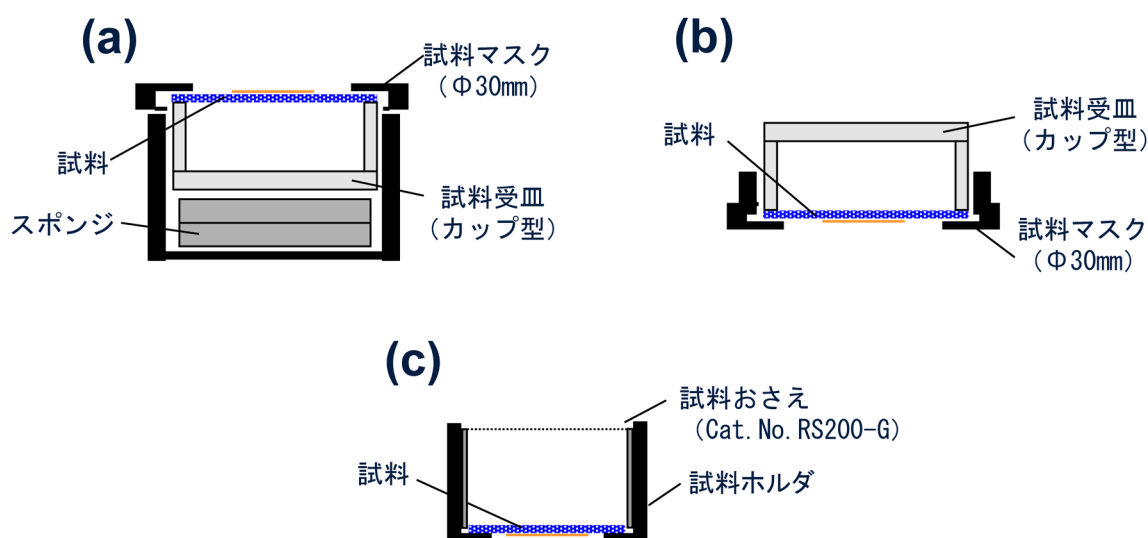


図3. ろ紙試料の設置図 (a) 上面照射型装置 (ZSX Primus II, ZSX Primus III+, ZSX Primus IV など), (b) 大型の下面照射型装置 (ZSX Primus, ZSX Primus IVi など), (c) 小型の下面照射型装置 (Supermini200 など).

定量滴下することで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(ウルトラキャリア[®], ウルトラキャリア[®]ライト)がある。本稿ではマイクロキャリアを例に調製手順を説明する。ウルトラキャリア[®]も同様の手順で調製可能である。

4.2. 調製手順

マイクロキャリアの調製手順について下記に述べる(図2)。まず清浄な台を用意し、ろ紙が台に直接触れないようリングなどを置く。その上にろ紙をのせ中心の点滴部分にマイクロピペットを用いて試料を一定量滴下する。滴下量の目安はマイクロキャリア：50–100 μL , ウルトラキャリア[®]：50–500 μL とする。滴下後はろ紙を十分に乾燥させ測定を行う。自然乾燥でも良いが40～60℃の一定温度で加温すれば手早く乾燥できる。真空試料乾燥機(ウルトラドライ)を用いて低温加熱・真空乾燥を行えば、1試料およそ30分程度で乾燥することも可能である。ろ紙試料は薄く、X線を透過しやすいため、測定にあたっては試料ホルダや板状の試料受皿由来の不純線が検出されないようカップ

型の試料受皿や試料おさえを使用する。各装置へのろ紙試料の設置図を図3に示す。

4.3. 点滴法の測定例

実際の測定例として定性分析チャートを図4に示す。試料は23元素含有の溶液標準試料を各100 ppmとなるよう調製した。測定はZSX Primus IVi(管球出力条件：3 kW)で行った。比較として液体法の定性分析チャートも示す。点滴法はPB比が高く、微量成分のピークを検出しやすいという利点がある。また、測定フィルムを使用しないためNaやMgなどの軽元素も測定が可能である。

また、溶液中のMg, Al, Cu, Znについて23元素含有の標準試料を用いて検量線を作成し検出下限値を算出した(表1)。測定はZSX Primus IVi(管球出力条件：2.4 kW)で行った。測定時間条件はMg, Al, Cu：ピーク40秒, バックグラウンド10秒, Zn：ピーク40秒で行った。比較として液体法の検出下限も示す。測定フィルムを使用しないため液体法と比較してMgなどの軽元素を高感度で定量できる。

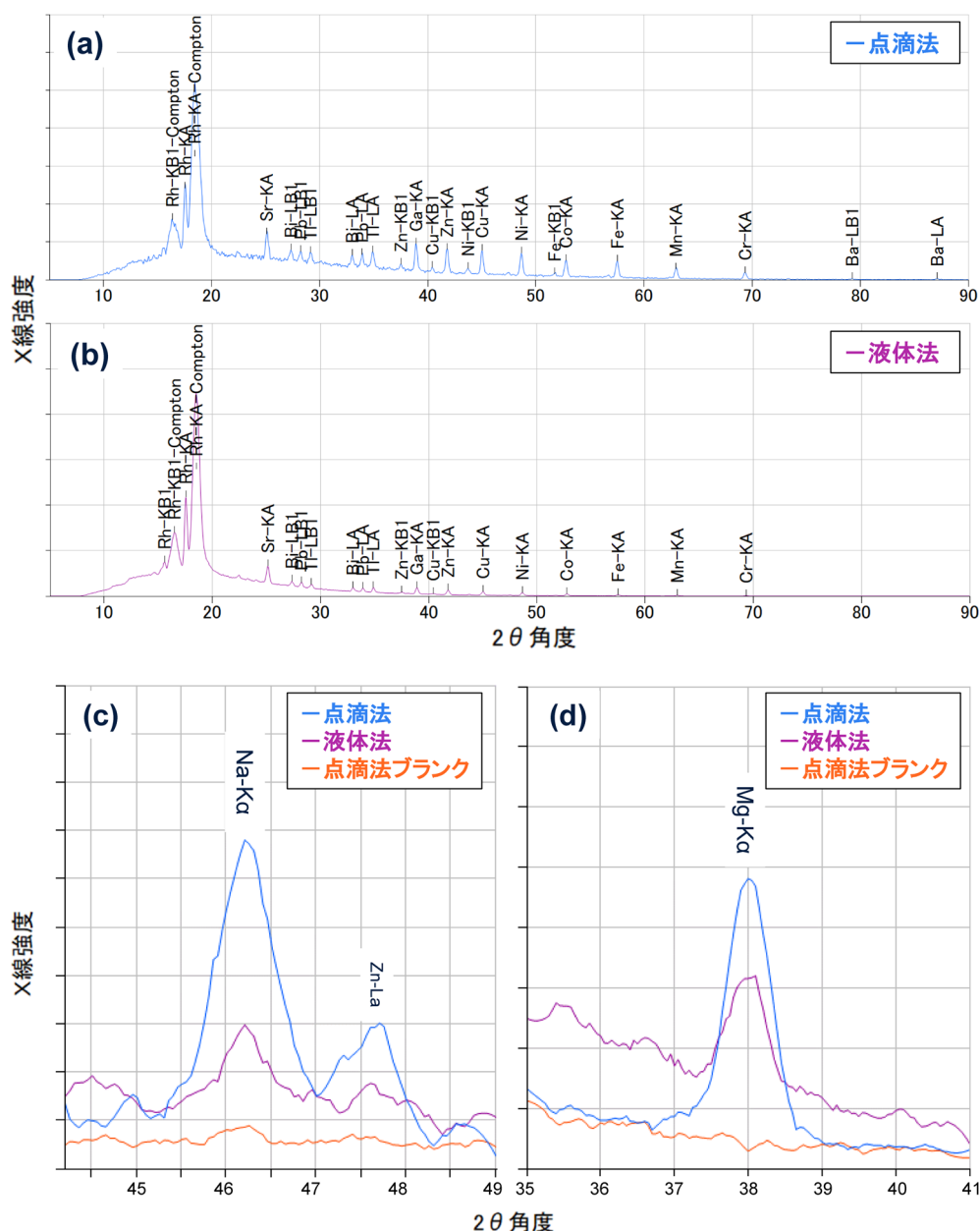


図4. 点滴法と液体法で調製した試料の定性分析チャート (a) (b) Ti ~ Cm, (c) Na-K α , (d) Mg-K α .

表1. 点滴法と液体法の検出下限値比較.

成分	点滴法 (ppm)	液体法 (ppm)
Mg	0.5	3.4
Al	0.3	0.9
Cu	0.2	0.2
Zn	0.2	0.2

4.4. 注意点

点滴法は溶媒が完全に蒸発する主に水溶液試料の分析に用いられる。乾燥後に結晶が析出する高濃度の溶液には適さない。メッキ液など高濃度で溶質が含有される試料は、20倍などに希釈してから試料調製を行

う。界面活性剤等の表面張力の小さい溶液や有機溶媒は試料処理が困難なため不適である。また、試料の成分濃度によってはろ紙の点滴部で濃淡が生じるため、成分が均質に分散するよう濃度や滴下量に注意をする必要がある。

5. 油固化法

油固化法はオイル試料と油固化剤を混合・溶解し固化させることで、オイル試料を固体化させる調製法である⁽³⁾。油固化法の利点として、真空雰囲気で測定できる、潤滑油中の金属粉などの成分が測定中に沈降することがない、試料によっては試料フィルムなしで測定できるため軽元素を高感度で分析できるなどが挙げられる。

弊社では油固化剤として不純物が少ない12-ヒドロキシステアリン酸を主に使用している(図5)。融点は90℃、沸点は180℃である。油固化法が適用できる試料は潤滑油やグリースなどである。



図5. リガク製油固化剤 (Cat.No. 3399H301)。

5.1. 調製手順

油固化法の調製手順について下記に述べる(図6参照)。まず、オイル試料と油固化剤を秤量しスクリー管などに入れる。オイル試料：固化剤=1:1 (2.5 g:2.5 g)が一般的である。スクリー管の蓋を緩めに閉め、試料および固化剤の温度特性に応じて80～160℃で完全に液化するまで約15分程度加熱する。このとき、加熱温度が混合物の引火点または自然発火点を超えないよう注意する。試料と液化した固化剤が完全に混合したら、成形を行う。型は粉末試料の加圧成形用Alリングや試料セルなどを用いる。熱伝導率の高い金属板の上にポリプロピレンやポリイミド等の耐熱性の高い試料フィルムを敷き、その上に型を置いて液化した試料を一気に流し入れる。フィルムとの接触面が測定面になるため、冷却中はフィルムが平らになるよう設置する必要がある。試料全体が冷却したら試料処理は完了となる。

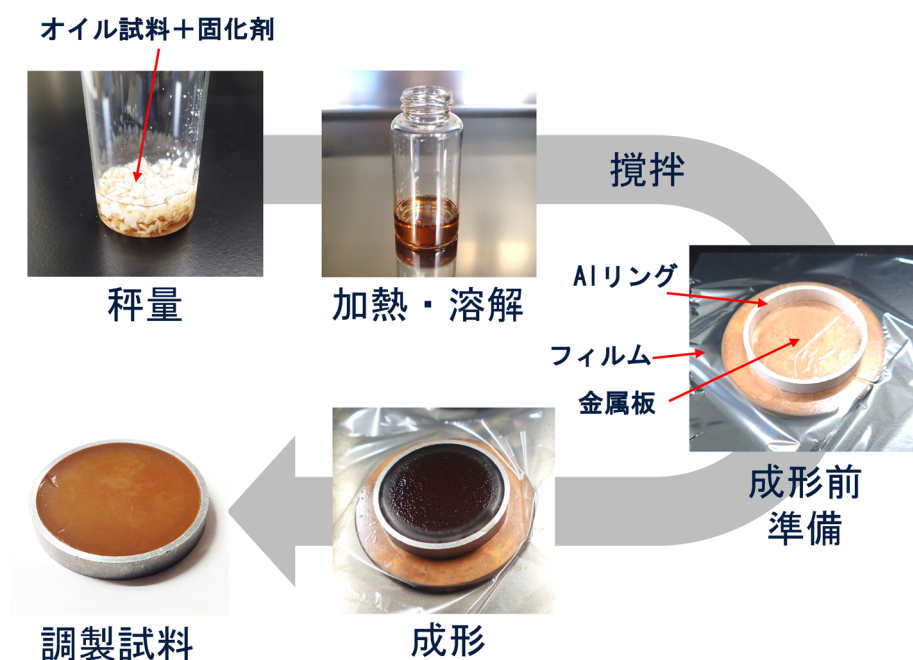


図6. 油固化法の調製手順。

表2. 油固化法と液体法のSQX分析値(単位: ppm)。

	Na	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V
油固化法	101	101	105	105	88	89	96	97
液体法	—	101	94	95	97	95	95	98

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
油固化法	102	92	106	98	92	89	72
液体法	101	101	102	100	96	93	94

5.2. 油固化法の測定例

油固化法の測定例として、オイル中の元素の SQX 分析(スタンダードレス FP 分析)の例を示す(表 2)。SQX 分析は油固化試料の分析にも対応しており、固化材と希釈率、試料重量の情報を入力することでオイル中の含有率として分析結果を算出することができる。試料は 21 元素を各 100 ppm 含有したオイル標準試料を用いた。測定は ZSX Primus IVi(管球出力条件：3 kW)で行った。比較として液体法の SQX 分析結果も示す。

油固化法は試料が固化剤で希釈されるが、測定フィルムを使用しないため液体法と比較して Na などの軽元素を高感度で測定できる。

5.3. 注意点

水分を多く含むオイルは固化剤と分離し固化しないため油固化法に適さない。燃料油など揮発性の高い試料も、加熱する過程で試料が揮発する可能性があるため適していない。試料調製後の常温保管中に成分が揮発し体積が小さくなる試料についても分析誤差が生じる可能性がある。

6. まとめ

本稿では、ヘリウムガスを使用しない液体試料の分析方法について示した。液体状態のまま測定する液体法ではヘリウムガスが必須となるが、液体試料のいくつかは点滴法や油固化法など固体として試料を処理することで真空雰囲気下での測定が可能となる。適用できる試料品種や濃度範囲を確認し、従来液体法で実施していた分析を置き換えることでヘリウムガスの節約に繋がる。各試料調製の詳細については既出の文献^{(2),(3)}を参照のうえ、事前検討を十分に行った上で分析目的に対し適切な条件を決めることが重要である。

参考文献

- (1) 太陽日酸株式会社, “ヘリウム製品の出荷制限に関するお知らせ,” 太陽日酸公式サイトニュース・お知らせ, 2022 年 3 月 18 日, <https://www.tn-sanso.co.jp/jp/news/>, (2022 年 7 月 28 日)
- (2) 森山孝男, 森川敦史: リガクジャーナル, **47**, No. 1, (2016), 30–35.
- (3) 川久航介: リガクジャーナル, **50**, No. 1, (2019), 21–24.