

波長分散小型蛍光X線分析装置 Supermini200 による 液体試料・粉体試料のヘリウムガスレス分析

岡崎 なつ実*

波長分散型蛍光X線分析では通常、試料を真空雰囲気下で測定するが、液体試料など真空雰囲気に投入できない試料はヘリウム雰囲気下での測定が必要となる。2024年現在、世界的なヘリウムガス供給不足により、価格の高騰や長納期化が生じており、ヘリウムガスを用いた分析が困難になっている。従来、波長分散小型蛍光X線分析装置 Supermini200 は試料室及び分光室を真空あるいはヘリウム雰囲気中で測定していたが、試料室を大気、分光室を真空とする大気／真空雰囲気設定が選択可能となり、ヘリウムガスレスで固体・粉体・液体といったあらゆる形態の試料が測定可能となった。本稿では Supermini200 の大気／真空雰囲気測定の特徴を示すとともに実際の分析事例を紹介する。

1. はじめに

ヘリウム市場は主要プラントの稼働率の低下や新規プラントの立ち上げ遅れなどにより、2024年現在、世界的に供給不足の状況となっている。一方で、半導体や航空宇宙産業分野を中心にヘリウム需要は増えており、世界的な需給逼迫が長期化している⁽¹⁾。

波長分散型の蛍光X線分析装置は一般に、試料から検出器までの光路を真空雰囲気にして試料を測定する。しかし、液体試料をそのまま液体状態で測定する場合は、真空雰囲気下に試料を投入することができないため、装置内部をX線の透過率がよく不活性なガスであるヘリウムで置換して測定する必要がある。また、一部の微粒粉末を成型せずルースパウダー法^{*1}で分析する場合も真空引きおよび大気導入時に微粒が飛散するため、ヘリウムで置換する方法が用いられる。液体試料は蛍光X線分析において重要な分析対象の一つであり、ヘリウムの供給不安によって分析の継続が困難になる懸念が生じている。

今回、波長分散小型蛍光X線分析装置 Supermini200 において試料室を大気、分光室を真空雰囲気で測定可能とする機構を開発した。これにより、真空雰囲気下で測定できない試料をヘリウムガスレスで測定することが可能になった。本稿では Supermini200 の大気／真空雰囲気測定の特徴及び分析事例を紹介する。

*株式会社リガク プロダクト本部 アプリケーションラボ

^{*1}測定面にフィルムを張った試料セルに粉末試料を充填する調製方法

2. ヘリウムガスレス測定の実現

Supermini200 でヘリウムガスレス分析を行うため、試料室と分光室を分離する隔壁機構を新たに開発した。隔壁を使用することにより、分光室は真空のままに試料室のみ大気雰囲気にすることができるようになる(大気／真空雰囲気測定)。これによりヘリウムを使わない液体試料分析および粉体試料分析を実現した。

2.1. 隔壁機構

大気／真空雰囲気測定では、分光室(X線管側含む)と試料室との間に隔壁(隔壁支持体及び隔壁フィルム)を装着することで両室を分離する。隔壁機構を使用した大気／真空雰囲気測定時の光学系を図1に示す。図2(a)は装着された隔壁を試料室側から見たときの

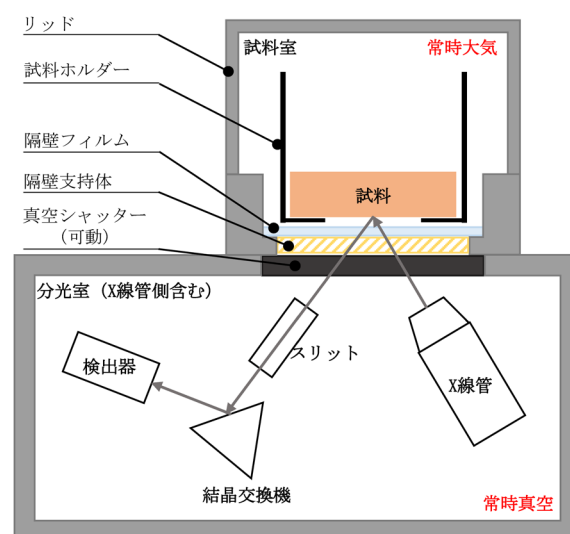


図1. 大気/真空雰囲気測定時の光学系概略図。

状態である。隔壁はユーザーが容易に着脱可能で、取り外せば従来通り真空またはヘリウム雰囲気中で測定できる。図2(b)は隔壁を取り外し真空シャッター閉の状態である。測定時真空シャッターが開くと分光室と試料室は同一雰囲気となり、従来通りの測定が可能である。

隔壁を構成する隔壁フィルムは樹脂製薄膜であり X 線の連続照射により劣化する。そのため定期的に交換が必要である。隔壁使用時に劣化した隔壁フィルムが突然破断する事故を防ぐため、隔壁フィルムへの X 線累積照射時間のモニター機能と交換時期の通知機能をソフトウェアに搭載した。また、隔壁支持体には X 線照射による劣化を低減するため耐 X 線性に優れた材質を使用した。



図2. 上から見た試料室内, (a) 大気/真空雰囲気測定適用時, (b) 真空またはヘリウム雰囲気測定適用時。

2.2. 各測定雰囲気における測定線の強度比

Supermini200は隔壁機能の搭載によって真空雰囲気、ヘリウム雰囲気、大気/真空雰囲気の3つの雰囲気が選択可能となった。隔壁機構は試料から検出器までの X 線の光路上に隔壁支持体及び隔壁フィルムを配置することになるため、X 線の吸収効果により検出感度の変化が想定される。そこで各測定雰囲気の感度比較を行った。

各測定雰囲気における測定線の強度比(対真空)を図3に示す。分光室及び試料室がヘリウム雰囲気の場合、Si-K α 線より高エネルギーの測定線の強度は真空とほとんど差がない。それに対して大気雰囲気の場合は、低エネルギーの測定線ほど強度は著しく減少し、Ca-K α 線以下のエネルギーの測定線は検出が困難になる。

一方、分光室は真空のままですべての試料室のみを大気雰囲気で行う大気/真空雰囲気測定では、分光室と試料室共に大気雰囲気のとときと比較して、Zn-K α 線以下のエネルギーの測定線の強度が大幅に向上する。大気雰囲気測定では検出が困難であった Ca-K α 線～Si-K α 線の強度比は対真空で60～30%程度で、ヘリウムガスレスでもケイ素(Si)以上の元素の測定が可能である。

2.3. 高感度分光結晶

Supermini200は最大3個の分光結晶を搭載でき、標準結晶構成はLiF(200)、PET、RX26である。オプションとして、低濃度のリン(P)、硫黄(S)及び塩素(Cl)の分析が可能な高感度分光結晶RX9とRX9Cがあり、PETの代わりに選択できる。これらの結晶構成はSQX分析にも対応している。

図4に同一試料をPET、RX9、RX9Cそれぞれで測定した際のCl-K α の定性分析チャートを示す。PETと比較して、感度はRX9で約3倍、RX9Cで約3.6倍に向

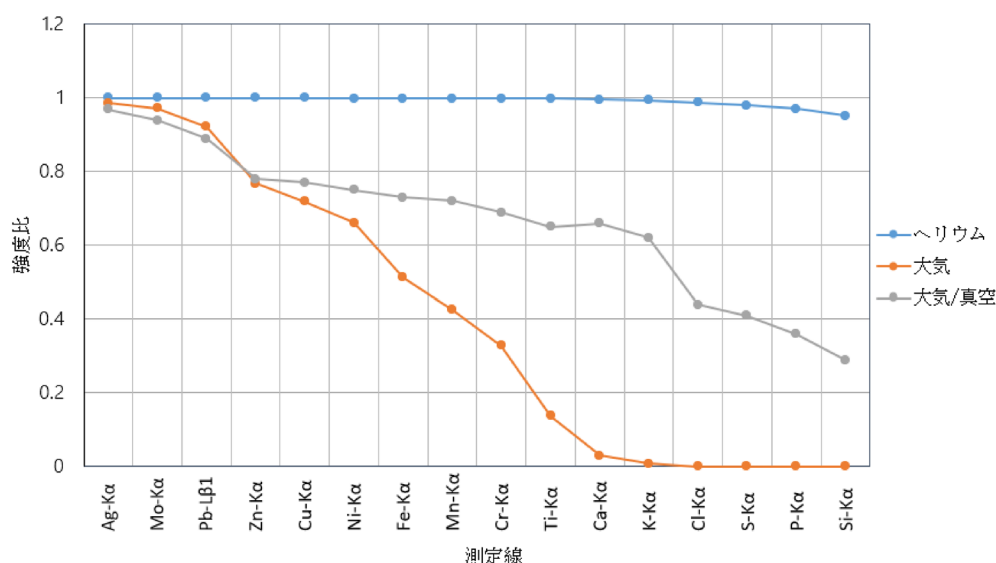


図3. 各測定雰囲気における測定線の強度比。

上する。これにより隔壁機構によって低下する一部軽元素の感度を補うことができる。

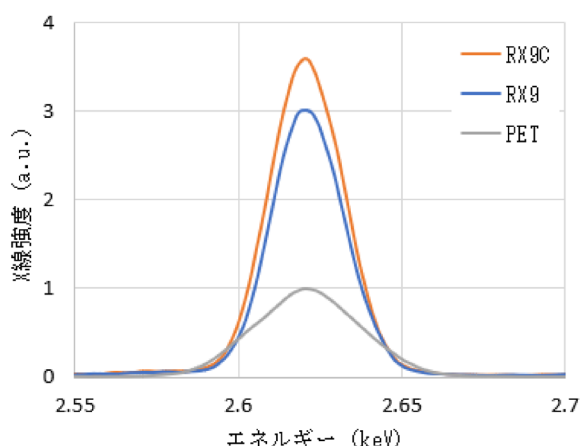


図4. Cl-K α の定性分析チャート。

3. アプリケーション例

大気／真空雰囲気測定の実例として、燃料油中の硫黄及び微量塩素分析(液体法)と石油コークス中の有害元素分析(微粒粉末のルースパウダー法)を紹介する。これらの試料は真空雰囲気に投入できないため、従来ヘリウム雰囲気中で測定していたものである。

3.1. 燃料油中の硫黄及び微量塩素分析

石油製品やオイルに含まれる硫黄や塩素は、触媒の性能低下を引き起こし、燃焼時には硫酸化物やダイオキシンなどの有害物質を発生させる。そのため、これらの元素は含有量の管理が必要である。ここでは燃料油中の硫黄及び塩素分析を大気／真空雰囲気中で実施した例を紹介する。試料調製は、測定面に試料フィルムを張った試料セルに試料を注入し(図5)蓋をした。調製後の検量線用試料をSupermini200で測定し、硫黄と塩素の検量線を作成した(図6)。

それぞれの検量線正確度は硫黄で58 ppm(濃度範囲～10000 ppm)、塩素で0.98 ppm(濃度範囲～50 ppm)と良好な結果が得られた。

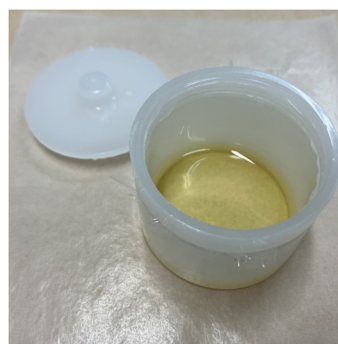
硫黄と塩素が共存する試料では、分析線Cl-K α 線

(2.622 keV)の近傍にS-K β 1線(2.464 keV)が存在する。WDXはスペクトル分解能に優れているため、2つのスペクトルを分離することができる。一方、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)は両スペクトルを分離できないため、微量の塩素の分析が困難である。従って、燃料油中の微量塩素をより正確に分析するにはWDXが推奨される。

Supermini200の大気／真空雰囲気測定は、波長分散型蛍光X線分析法による石油製品中の硫黄の標準試験法ASTM D2622に準拠している。標準試験法ASTM D2622の詳細については既出の文献⁽²⁾に記載されている。

3.2. 石油コークス中の有害元素分析

石油の精製過程の最終残渣である石油コークスは脱硫後、燃料として利用されているが、環境保護のため有害元素含有量の管理が必要である。石油コークスは粒子が細かく加圧成形が困難なため、通常ルースパウダー法で測定する。ルースパウダー法で調製した微粒粉末試料を真空雰囲気中で測定すると、真空引きまたは測定後の大気導入により試料が飛散する恐れがある。ここでは石油コークス中の有害元素分析を大気／真空雰囲気中で実施した例を紹介する。試料調製は、測定面に試料フィルムを張った試料セルに石油コークス粉末



試料量：4 g
試料容器：3399N095
試料フィルム：マイラー 3.6 μ m

図5. 調製後の燃料油試料。

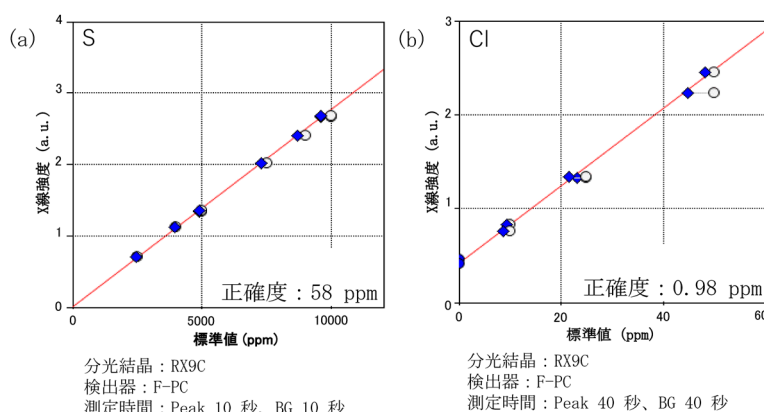


図6. 燃料油中の各成分の検量線。(a)硫黄、(b)塩素。

を入れ(図7)蓋をした。調製後の検量線用試料6点を Supermini200で測定し、硫黄、カルシウム、バナジウム、鉄、ニッケルの5元素について検量線を作成した(図8)。

それぞれの検量線正確度は硫黄で490 ppm(濃度範囲～50000 ppm)、カルシウムで16 ppm(濃度範囲～1000 ppm)、バナジウムで9.3 ppm(濃度範囲～600 ppm)、鉄で190 ppm(濃度範囲～7000 ppm)、ニッケルで34 ppm(濃度範囲～250 ppm)と良好な結果が得られた。



試料量：4 g
試料容器：3399N095
試料フィルム：プロレン 4 μ m

図7. 調製後の石油コークス試料。

4. まとめ

波長分散小型蛍光 X 線分析装置 Supermini200 に対して大気／真空雰囲気測定機構を開発した。大気／真空雰囲気測定の定量対象元素範囲はケイ素以上に限られるが、ヘリウムガスレスで固体・粉体・液体といったあらゆる形態の試料が測定できる。従来通りの真空及びヘリウム雰囲気による測定も可能であることから、試料状態や分析対象元素に応じて測定雰囲気を選択することでヘリウムガスの消費量を減らし、より低ランニングコストでの運用が期待できる。

参考文献

- (1) エア・ウォーター株式会社：“アメリカでヘリウム供給事業を展開する American Gas Products 社の事業取得について”，エア・ウォーター株式会社公式サイトニュースリリース，2023年10月3日，<https://www.awi.co.jp/ja/business/news/news-99150708131009293839.html>.
- (2) 株式会社リガク：アプリケーションノート XRF1081, Analysis of Low Concentration Sulfur in Petroleum-based Fuels by Benchtop WDXRF According to ASTM D2622-16.

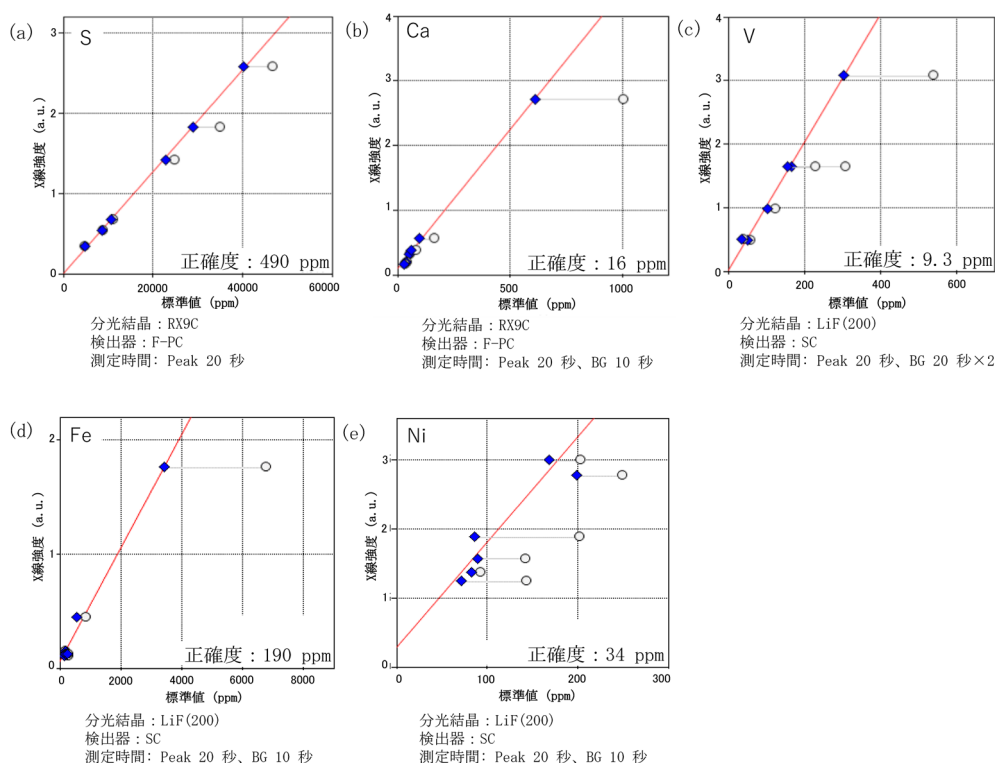


図8. 石油コークス中の各成分の検量線
(a) 硫黄，(b) カルシウム，(c) バナジウム，(d) 鉄，(e) ニッケル。