

蛍光X線分析装置による粉体試料中の元素の定性について

永田 陽子、日影 達夫

分析物質技術系

はじめに：蛍光X線分析法（装置名 SEIKO SEA-2010）の特徴は、分析が迅速、試料準備が容易、非破壊分析、ファンダメンタルパラメーター(FP)法を用いれば標準試料なしに半定量が可能など様々な利点が挙げられる。蛍光X線の強度は元素濃度に比例しているため、X線強度を測定することにより定量分析が可能であるなどがある。近年、これらの特性を用いて RoHS 指令の検査法、また内容物の不明な試薬、貴重資料の分析などに応用されている。蛍光X線分析法は、固体、液体、粉体など種々の形態の試料を分析することが出来るが、正確さや操作性を考慮すると固体の試料を測定するのに適している。これは、原子番号が小さい元素は特性X線が空気に吸収されるため、装置内を真空にする必要があるためである。したがって粉体や液体状態においては何らかの前処理をしなければ原子番号が小さい元素を測定することが困難なためである。今回、産業技術総合研究所によって頒布されている、粉体である岩石標準試料中の元素濃度の測定を行うにあたり、従来法では融解剤を用いてガラスビードを作成していたが、簡易測定法の確立の為、粉体である岩石試料を前処理せず粉体状態で測定した。その測定結果を比較したところ、少量成分である重金属においては大きな差が見られなかった。また、RoHS 指令の認定標準物質重金属分析用として頒布されている ABS 樹脂ディスク（カドミウム、クロム、鉛：低濃度及び高濃度）を測定し、重金属の定量が出来る事を確認した。さらに実際試料として内容物不明の粉体試薬（サンプル A、サンプル B、サンプル C）を測定した。

1. 原理：X線は波長範囲 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{m}$ の電磁波であり、高いエネルギーを持つ電子が減衰したとき、あるいは原子内部で内殻電子が遷移した時に発生する。一次X線 ($h\nu$) を照射したとき内殻の電子が放出され励起イオンが生成する。このときに生じた空孔は高いエネルギー準位にある電子が落ちてきて埋められるが、この二つの準位のエネルギーの差が特製X線 ($h\nu'$) として放出される。特性X線である蛍光X線は生じる電子遷移に特異的であり、イオン化した元素に固有なエネルギーを有し、そのエネルギー幅は狭い。また、空孔を埋める時の余剰エネルギーはオージェ電子の放出に使われることもあり、蛍光X線の発生とオージェ電子の放出とは競合反応の関係にある。一般的に原子番号の大きな元素は蛍光X線の発生が多い。すなわち重たい元素ほど蛍光X線分析装置に応用するに適している。反対に原子番号の小さい元素ではオージェ電子の放出が多い。この得られた蛍光X線を測定して元素の同定、定量を行う方法が蛍光X線分析法とよばれる。

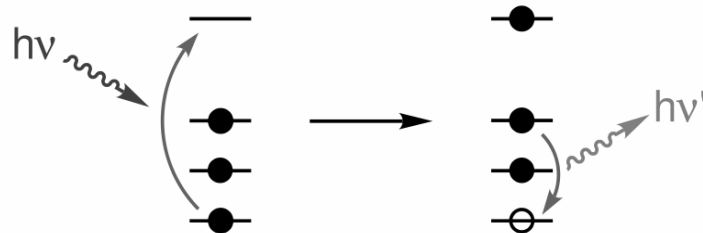


図 1. 蛍光 X 線の模式図（黒丸は電子、白丸は空孔を示す）

2. 蛍光X線分析装置を使用した応用例

・工業材料の分析評価

分析が迅速及び非破壊という特徴を利用し、各種工業材料の研究開発評価や品質管理分析に用いられ、蛍光X線分析としては広く利用されている分野である。特に近年、RoHS指令の検査法としてプラスチック中の有害重金属の分析方法としても取り入れられている。主な利用形態としては、工程管理としての測定、材料開発としての測定、製造品の検査など多様である。また、廃棄された製品を回収したのちの、スクラップ材料の材質判定にも利用されている

・貴重資料の分析

考古学資料などの貴重な資料では非破壊で行える分析が重要である。美術品や考古学資料の組成分析で、製作年代や地域の特色、作製法などについての知見が得られる。逆に特定の対象の製作年代や製作者が分かる場合もある。蛍光X線分析装置は非破壊性で測定をすることが可能なので、犯罪捜査の鑑識に用いられることもある。また近年、可動型の蛍光X線装置を使用し、従来国外への持ちだしを禁じられていた貴重な考古学資料や壁画などの大きなサンプルをその場で測定し、分析できることにより、考古学に大きな役割を果たすようになった

・環境調査への応用

廃棄物処理規制により、廃棄物処理後の成分分析、土壌中の有害重金属の分析、市街地土壌の汚染対策などに対応できる。また、大気を吸引してそのエアロゾルを、ろ紙上に集めたものを分析し、環境評価に用いられる。大気中のエアロゾルは工場の排ガスなどに起因する物質などが含まれている場合もあり、一様な分解溶液化が困難な場合が多いので、特に蛍光X線分析に適している。また、植物や海産物には、重金属などの元素の蓄積効果のあるものも知られており、環境評価にも用いられる

・生物学的、医学的試料の分析

植物、動物などの生物には多くの種類の元素が取り込まれる、蓄積、排出の仕組みを明らかにすることにより生物学的な機能の形成過程、反応機構、生理機能などを明らかにすることができる。このような分析では、損傷の少ない、また場合によっては乾燥などの試料調整の不要な蛍光X線が適当な場合がある。また、有害金属物質などの生体への取り込みや蓄積などの過程を明らかにすることもできる

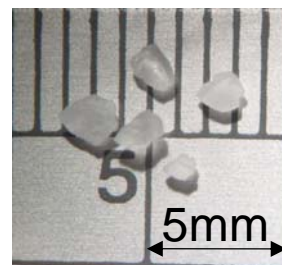
3. 実験：前処理としてガラスビードを作成した。作製法は次の通りである。融解皿に、産業技術総合研究所頒布の岩石標準試料 JLK-1 を 0.3 g を量り取り、融解剤として四ほう酸ナトリウム 5g を加えてよく攪拌する。融解剤はあらかじめよくすり潰しておく。試料と融解剤が均一になるよう良く攪拌する。融解皿をバーナーにて強熱し、融解剤が流動状態になり、融成物が均一になっている事を確認したら、室温まで放冷する。融解皿からガラスビードを取り出す。ガラスビードが均一に作成され、ヒビや気泡がない事を確認して、蛍光X線分析装置により測定を行った。前処理なしの粉体状態の試料は試料ホルダーにいれ、そのまま測定を行い、これらの結果を比較した



岩石標準試料



2時間 すり潰した後の
四ホウ酸ナトリウム



すり潰す前の
四ホウ酸ナトリウム

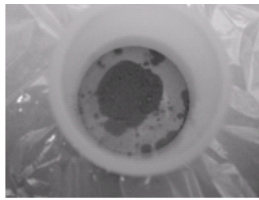
図 1 岩石標準試料および融剤四ホウ酸ナトリウムの顕微鏡写真

表 1. 岩石標準試料 JLK-1 を用いたガラスビードと粉体試料との比較

	平均値[%]		標準偏差[%]		推奨値[%]
	ガラスビード	粉体	ガラスビード	粉体	
Fe ₂ O ₃	14.357	15.224	1.209	3.266	6.929
SiO ₂	59.030	55.810	0.825	5.484	57.16
ZrO ₂	0.035	0.043	0.004	0.019	137ppm
Al ₂ O ₃	15.286	15.823	0.146	1.234	16.73
MnO	0.189	0.291	0.064	0.176	0.266
K ₂ O	2.857	3.947	0.067	1.848	2.805
CaO	1.525	1.794	0.038	0.500	0.686
TiO ₂	1.182	0.887	0.096	0.414	0.668
P ₂ O ₅	3.571	4.951	0.076	1.932	0.208
MgO	1.970	1.231	0.016	1.019	1.736

表 1 に岩石試料を粉体のまま測定したものと、ガラスビードの前処理を行ったものを測定したものを比較した。ここで特に鉄は干渉を受けやすい元素であるため、測定値と推奨値とは大きくずれた。しかしそれに比較して、粉体状態とガラスビードにおいては、差が少ない結果となっている。主成分のアルミニウム、ケイ素などは推奨値と粉体、ガラスビードの実測値とあまり差が見られなかった。以上の結果により、岩石標準試料においては、粉体にて測定を行うこととした。

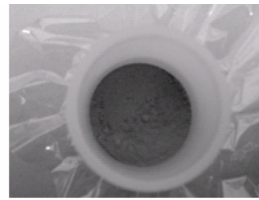
次に試料ホルダーに載せる試料量と照射径についての条件検討を行った。表 2 は試料量についての検討を行った結果である。0.70 g の時には試料ホルダーの底をようやく覆う程度の量であった。0.38、0.70 g の時の RSD (標準偏差) が全般に高かった。結果として 1 g 程度の試料量は必要であることが分かった。ちなみにガラスビード法では 0.3g 程度あれば十分である



試料量0.38 g



試料量0.70 g



試料量0.98 g



試料量1.94 g

図 2. 試料量別岩石標準試料

表 2. 試料量別の相対標準偏差 (RSD%)

試料量	0.38 g	0.7 g	0.98 g	1.94 g
MgO	3.9	5.9	3.5	2.0
Al ₂ O ₃	0.3	3.6	0.2	0.6
SiO ₂	0.1	0.7	0.1	0.4
K ₂ O	0.5	7.1	0.2	0.8
CaO	2.4	7.1	0.8	2.2
TiO ₂	3.1	9.5	1.3	3.0
MnO	2.1	5.7	2.9	6.2
Fe ₂ O ₃	1.5	8.7	1.4	2.6

表 3. 照射径 3mm と 10mm の比較

	102②	102③	推奨値[%]	102②	102③
	濃度[%]	濃度[%]		RSD[%]	RSD[%]
MgO	3.02871	2.23586	1.736	37	115
Al ₂ O ₃	20.124027	13.14720	16.73	9	19
SiO ₂	61.51186	66.21578	57.16	3	6
K ₂ O	2.72142	2.26113	2.805	28	30
CaO	0.359015	1.39296	0.686	109	28
TiO ₂	0.8360833	0.31168	0.668	16	34
V ₂ O ₅	0.0221283	0.22483	0.029	245	59
MnO	0.3922483	0.13048	0.266	13	21
Fe ₂ O ₃	10.454615	12.70983	6.929	7	17
CuO	0.0094283	0.07940	0.00898	47	55
As ₂ O ₅	0.0073133	0.09922	0.0119	27	22
Rb ₂ O	0.018725	0.03966	0.0322	69	29
ZrO ₂	0.015785	0.02963	0.0185	46	35
BaO	0.036155	0.26664	0.0514	22	52

実験条件：

102②：照射径 3 mm

102③：照射径10 mm n=3

照射径の直径 3mm と 10mm の比較を行った。照射径の違いを検討した結果は、表 3 に示した通り RSD では、直径 3mm では、Mg が 10mm より RSD が 3 倍ほど大きくなった。しかしその他の

元素においてはほぼ同じか、小さくなった。照射径が大きいほど積算するので、照射径は 10mm が望ましいと考え、今後は照射径 10mm とすることとした

4. 内容物不明試薬への応用：これらの測定条件を使用して、内容物不明試薬の定性を行った。内容物不明試薬とは、長年地下の倉庫にあったため、ラベルの判別ができなくなり内容物が不明となった試薬である。この内容物不明試薬には有害な物質が含まれている可能性もあるので、まず重金属が測定できるのかの確認を行った。産業技術総合研究所から頒布されている RoTH 指令に対応したクロム、鉛、カドミウムの入った標準試料ディスクを測定し、これらの重金属の測定を行った。表 4 に示す。結果として、重金属のスクリーニングが可能なが示された

表 4.標準サンプルの測定結果

重金属低濃度	Cr	鉛	Cd	S
濃度 (重量%)	5.81	18.46	1.18	73.13
RSD	5.79	8.59	0.29	10.69
重金属高濃度	Cr	鉛	Cd	S
濃度 (重量%)	16.13	71.81	0.83	3.91
RSD	2.53	9.64	1.75	8.74

測定条件：元素指定カドミウム、クロム、鉛 電圧 50 kV 積算時間 60 s

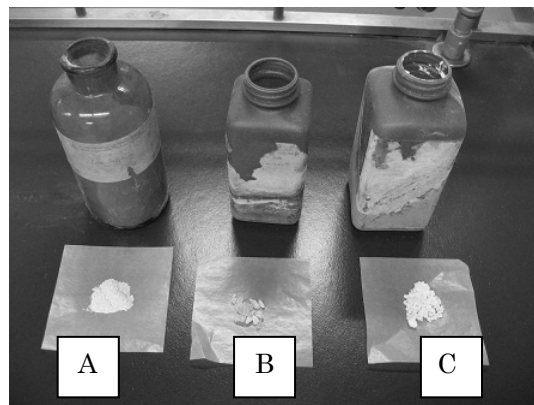


図 3. 内容物不明試薬の中身

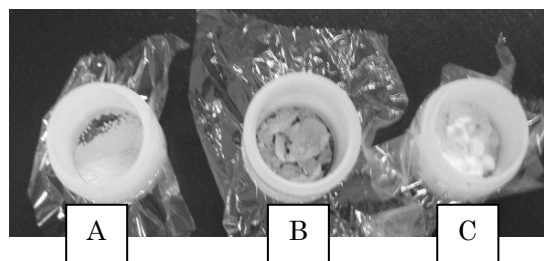


図 4. 内容物不明試薬の中身

表 5. 内容物不明試薬の定性結果

A/元素	Na	Si	P	S	Fe	Zn
濃度 (%)	0.00	4.08	4.02	8.92	0.07	84.87
RSD	0.00	0.99	0.01	3.53	0.03	8.73
B/元素	P	S	Fe			
濃度 (%)	7.32	28.02	63.49			
RSD	0.32	0.84	4.55			
C/元素	Ca	Fe	Sr			
濃度 (%)	97.46	0.33	0.18			
RSD	1.443	0.030	0.014			

測定条件 電圧 5、15、50kV 積算時間 60s

5. 結果：実際の試料である内容物不明試薬の測定結果は、サンプル A は亜鉛が主成分の化合物であると推定される。サンプル B は鉄と硫黄の化合物であると推定される。色がうす紫だったので鉄明礬と推測したが、リンが検出されたので、確定は出来なかった。サンプル C はカルシウム塩と考えられる。ここで炭素は蛍光 X 線において検出されにくい元素なので、炭素は検出されなかったが、その形状および研究室での使用履歴より、炭酸カルシウムではないかと推測される。

以上のことより、蛍光 X 線分析装置は、長所として、非破壊、前処理なし、多元素同時分析、短時間での測定からスクリーニングに最適である。しかし、短所として精度が悪いことが挙げられる。

その他の分光光度計を用いた溶液測定が標的元素のみしか定量分析できない点を考えると、スクリーニングにおいては極めて優秀である。

参考文献：

1. X 線分析法、大野勝美、川瀬 晃、中村利廣、共立出版
2. 図解一分析化学の実験マニュアル、岩附 正明、日刊工業新聞社
3. 現場で役立つ化学分析の基礎、平井 昭司、日本分析化学会
4. 蛍光 X 線分析の実際、中井 泉、日本分析化学会 X 線分析研究懇談会