

蛍光 X 線分析の試料調製を考える



市川 慎太郎

1 はじめに

蛍光 X 線分析は、原理上ベリリウム (Be) より原子番号の大きい元素を定性・定量することができ (ただし、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の場合、実際に測定できるのは、ナトリウム (Na) 以上の原子番号の元素)、数十%オーダーの主成分から ppm レベルの微量成分までの測定が可能である。測定に際して、多くの場合、試料は固体もしくは粉体なので、試料の分解・溶液化を必要とせず、固体・粉末のまま測定可能である点も、蛍光 X 線分析の大きな長所である。このような特長から、蛍光 X 線分析は、簡便な元素組成分析法として広範に普及している。非破壊直接分析も可能である一方で、その信頼性は試料の均質性に大きく左右される。そのため、破壊分析が可能な試料では、粉碎および均質化した後に分析することも多い。本稿では、一般的な固体試料の試料調製を紹介するとともに、蛍光 X 線の本質的な物理現象を鑑み、非破壊分析が必要な考古学試料やイタイタイ病の原因となったコメ中のカドミウム (Cd) を例に挙げ、蛍光 X 線分析における試料調製の重要性について紹介する。

2 蛍光 X 線分析における試料調製

2.1 粉碎および均質化

液体試料と異なり、固体試料はそのほとんどが均質でない。特に、岩石や土器のように組成が異なる鉱物粒子の集合体の場合、十分な均質化が必要である。試料の粉碎および均質化には、その硬さや量に応じて、適切な材質やサイズの乳鉢や自動粉碎機 (例えば、ボールミル) を用いる。10~15 μm 以下 (少量の粉末を指先につけて、指でこすり合わせたときに、粒子感を感じない程度) まで粉碎すると、おおむね均質な粉末を得ることができる。粗い粒子の試料を用いると、粉末ペレットでは成型の失敗、ガラスビードでは融け残りやひび割れの原因となるので注意が必要である。蛍光 X 線分析の際は、粉末試料を以下に示す測定試料 (図 1¹⁾) のいずれかに

調製する。

2.2 ルースパウダー

ルースパウダー (図 1¹⁾左側) は、片面を高分子薄膜で覆った円筒の容器に、粉末または粒状の試料を入れた後、タッピングにより最密充填するだけで調製できる。粉末状の試料だけでなく粒状の試料も測定できる点は、粉末ペレットやガラスビードにはない特徴である。また、成形性が悪く、そのままではペレットにできない粉末試料にも対応できる。さらに、測定に使用した試料を、容易に回収できる点もこの方法の大きな利点である。このように、調製が簡便である一方で、測定面の平滑化が難しい等、定量再現性に若干の難がある。

2.3 粉末ペレット

粉末ペレット (図 1¹⁾中央) は、粉末状の試料を、ポリ塩化ビニルやアルミニウム製リングに充填し、金属製の平らなダイスに挟み込んで加圧圧縮して成型する。もしくは、シリンダー型のダイスに粉末試料を充填し加圧成型することで、リングを使用せずに作製することもできる。加圧の前に、ホウ酸、セルロース、ポリビニルアルコール水溶液などをバインダーとして粉末試料に混合して成型性を向上させる場合もある。ルースパウダーと比較すると、加圧圧縮の工程を含むため、平滑な試料表面を得ることができ、定量再現性も高い。

2.4 ガラスビード

ガラスビード (図 1¹⁾右側) は、粉末試料とアルカリ融剤を任意の割合で混合した後、白金るつぼ中で熔融・急冷・ガラス化し、ディスク状に成型したものである。アルカリ融剤には、四ホウ酸リチウムやメタホウ酸リチウム、またはそれらを混合したものをを用いることが多い。加熱終了後、直ちに白金るつぼを空冷すると、熔融物がガラス化・収縮し、るつぼから剥離する。この剥離性を向上するために、熔融前にヨウ化リチウム、臭化リチウムや塩化リチウムなどのハロゲン化アルカリ試薬を剥離剤として添加する場合もある。ルースパウダーや粉末ペレットと異なり、ガラスビードは熔融過程を経てい

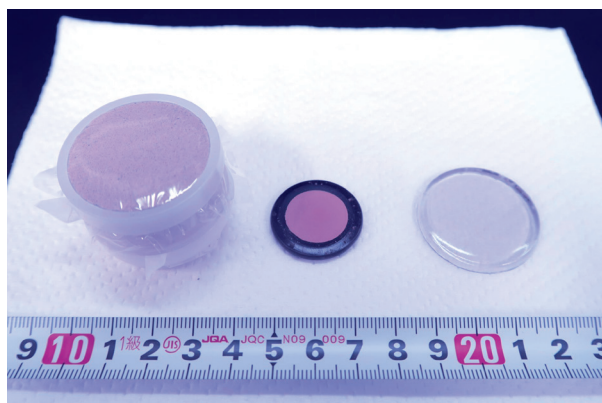


図 1 蛍光 X 線分析用試料: (左) ルースパウダー, (中央) 粉末ペレット, (右) ガラスビード

Considering Sample Preparations for X-ray Fluorescence Analysis.

るので、粉末試料の性状（粒径や成分の不均質さ）の影響を受けることは少なく、再現性の良い定量値を得ることが可能である。一方、ルースパウダーや粉末ペレットより調製が複雑であり、試料を回収できない点には注意が必要である。

3 蛍光 X 線の脱出深さと試料調製

蛍光 X 線分析では、一次 X 線が試料を構成する元素の内殻電子を励起して蛍光 X 線を発生させ、その蛍光 X 線のうち、試料に吸収されずに試料外へ脱出できたものを測定する。したがって、蛍光 X 線の脱出深さ（分析深さ）が大きいほど、その分析結果は、試料深部の情報を有している。他方、試料の厚みと比べ、X 線の脱出深さが大きい場合、試料厚みが変動すると蛍光 X 線強度もまた変動する。すなわち、脱出深さは、正確な分析を行うための試料調製の目安となる。

脱出深さは、試料を構成する元素の平均原子番号が大きいほど、また、低いエネルギーを持つ軽元素由来の蛍光 X 線ほど小さくなる。例えば、土器の主成分元素（ナトリウム (Na), マグネシウム (Mg), アルミニウム (Al), ケイ素 (Si), リン (P), カリウム (K), カルシウム (Ca), チタン (Ti), マンガン (Mn), 鉄 (Fe)) に由来する蛍光 X 線の脱出深さを、半減層（入射または発生した X 線の強度が、試料に吸収されて半分になる試料の厚み）の 4 倍²⁾として計算すると、5.0 μm (Na K α)~230 μm (Fe K α) である³⁾。つまり、非破壊的な蛍光 X 線分析では、試料表面の情報しか得られない。試料粒度の均質性に関わる影響を避けるには、(1) 測定面が 5.0 μm 以下の平滑さを持つ、(2) 土器を構成する全鉱物の粒子径が 5.0 μm 以下である、(3) 表層 5.0 μm 以下の範囲が試料全体の化学組成を代表していることが必要となるが、土器をそのまま測定して、これらの条件を満たすのは難しいだろう。したがって、試料の均質性が乏しく、測定対象の蛍光 X 線の脱出深さが小さい場合に、蛍光 X 線分析で平均化学組成を測定するには、粉碎および均質化を十分に行い、平滑な測定面を持つ粉末ペレットやガラスビードを調製すると良いだろう。図 2³⁾は、土器の蛍光 X 線分析における非破壊直接分析と試料調製後（粉末ペレット、ガラスビード）の蛍光 X 線強度の相対標準偏差を比較したものである。非破壊直接分析では、蛍光 X 線強度が大きくばらついているが、試料調製を施すとばらつきが大幅に低減されることがわかる。

一方、脱出深さが試料のサイズを上回る場合は、試料の粉碎および均質化はそれほど重要ではない。例えば、コメ中の Cd を定量する際、粉碎をしていない粒状のコメ試料でルースパウダーを調製⁴⁾して問題ない。このときの Cd K α の脱出深さ（半減層の 4 倍）は 6.5 cm であり、コメ 1 粒よりもはるかに大きい。つまり、粉碎による粒度調整や均質化を行わなくても、コメ粒を代表する Cd K α 強度を得ることができる。さらに、このルースパウダーは、粒状のコメ試料 7 g で調製しており、厚みは 1 cm 程度である。したがって、発生する Cd K α は

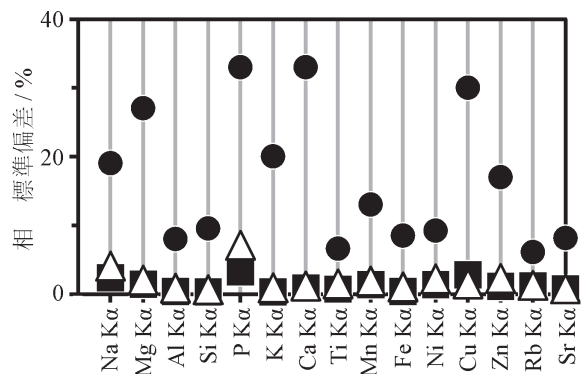


図 2 土器の蛍光 X 線分析における強度のばらつき
● 非破壊直接分析, ▲ 粉末ペレット, ■ ガラスビード. 非破壊直接分析では 10 か所を測定, 粉末ペレットおよびガラスビードは 10 つずつ作製。

このルースパウダー内のコメ試料全体を代表していると考えられる。ただし、ルースパウダーに充填するコメ試料の量を常に一定とし、試料厚みに伴う蛍光 X 線強度の変動を抑制する必要がある。

4 おわりに

蛍光 X 線分析の脱出深さ（分析深さ）は、試料を構成する元素や測定する蛍光 X 線のエネルギーに依存する。また、固体試料は、液体試料と比べ、均質性に乏しいことがほとんどである。したがって、蛍光 X 線分析で、固体試料を代表する平均化学組成を定量する場合は、試料の均質性や蛍光 X 線の脱出深さに注意を払う必要がある。本話題では、固体試料の蛍光 X 線分析における一般的な試料調製と実例を紹介した。サンプリングが可能な固体試料を蛍光 X 線分析で測定する際に参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 市川慎太郎, 中村利廣: X 線分析の進歩, **46**, 77 (2015).
- 2) 中井 泉編: “蛍光 X 線分析の実際”, 第 2 版, 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会監修, p.73 (2016), (朝倉書店).
- 3) 市川慎太郎, 松本建速, 中村利廣, 栗崎 敏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **69**, 427 (2020).
- 4) T. Inui, Y. Koike, T. Nakamura: *X-Ray Spectrom.*, **43**, 112 (2014).



市川 慎太郎 (Shintaro ICHIKAWA)

福岡大学理学部化学科 (〒814-0180 福岡県福岡市城南区七隈 8-19-1). 明治大学理工学研究科応用化学専攻修士後期課程修了. 博士 (工学). 《現在の研究テーマ》考古・歴史資料の分析方法の開発とその応用. 《主な著書》Solid Sample Preparations and Applications for X-Ray Fluorescence Analysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry, (Wiley), (2023). 《趣味》旅行. E-mail: sichikawa@fukuoka-u.ac.jp