

ろ紙滴下法を用いた蛍光 X 線分析による微量液滴試料測定に関わる 種々測定条件の調査

材料技術室 石川 隆朗, 米山 逸平, 山本 貴之

Investigation of Measurement Conditions of Minute Droplet Sample by X-ray Fluorescent Analysis Using Filter Paper Dropping Method

Takaaki ISHIKAWA, Ipei YONEYAMA and Takayuki YAMAMOTO

定量ろ紙を用いた微量液滴試料の蛍光 X 線分析に関して、ろ紙種、液滴量等の測定条件が検出 X 線強度に与える影響を調査した。定量ろ紙 5A, 5C で X 線強度は大きく変わらなかった。液滴量と X 線強度の関係は、極微量領域では液滴量が減少しても X 線強度はそれほど減少しない、中間領域では比例増加を示す、液滴量が多くなると、X 線強度の増加が止まる、という結果になった。測定のばらつきは元素種により異なった。微小水溶液滴下量の領域では元素は円状に広がり、その広がりには元素によって異なった。

1. はじめに

蛍光 X 線分析法は試料の前処理が必要なく、簡単かつ迅速に試料中の元素情報を得ることができる。そのような特性から、千葉県産業支援技術研究所では製品のトラブル解決のための分析のファーストステップとして企業から利用されている。

分析において試料採取は非常に重要である。測定対象物をティッシュペーパーやウェスで拭き、それらとともに測定を行う場合、拭くのに用いたものに含まれている元素も検出される。一度混ざってしまうと分離はできない。特に腐食問題の解析には Cl の存在の有無が重要であり、ティッシュペーパー等に Cl が含有されていた場合、その存在の有無が議論できなくなる。

定量ろ紙は化学分析でろ別した試料とともに灰化し、試料とともに分析機器に導入する場合もあり、非常に不純物が少ない。蛍光 X 線分析ではセルローズ($(C_6H_{10}O_5)_n$)に由来する C と O 以外ほとんど検出されない。ろ紙 5A の蛍光 X 線チャートを図 1 に示す。C と O にピークが見られるが、それ以外は微小なピークが見られるのみである。

代表的な紙ワイパーの蛍光 X 線チャートを図 2 に示す。C, O のみならず、Na より原子番号の大きい元素のピークが観測できる。特に、Ca と Cl のピークが大きい。このため、紙ワイパーで拭くことにより試料を採取した場合、Ca と Cl の存在に関する議論を行うことができなくなる。

定量ろ紙の利点は不純物が少ないという特長だけではない。JIS P3801¹⁾に規定されており、特定のメーカーの製品というわけではなく、複数のメーカーから同規格に準拠した製品を購入することができる。装置メーカーのアクセサリではないことから、装置の所有者でなくても購入することができる。非常に入手性が高く、100 枚で 1000 円以下の価格であり、通販サイトで注文すれば、数日で手元に届く。

実際の測定例として塗装の剥がれたパイプ(写真 1)の調査を行った。ろ紙 5A で塗装の剥がれた部分を拭き、ろ紙ごと蛍光 X 線分析測定を行った。蛍光 X 線チャートを図 3 に示す。Cl のピークが極微量しか観測されていないため、塗装の剥がれには Cl の影響はないのではないかと議論できる。こういった検証はワイパーを用いた場合不可能となる。

別の測定例として、水道水と蒸留水の比較を行った。120mm の定量ろ紙 5A に約 1mL の水道水と蒸留水を滴下、ろ紙を乾燥し、それぞれの蛍光 X 線分析を行った。比較チャートを図 4 に示す。Ca, S, Mg において、水道水ではピークが確認できるが、蒸留水ではピークが見えなくなった。このことから、蒸留によって Ca, S, Mg が除去できたと推測できる。

このように、定量ろ紙は汎用性が高く便利であることから、当研究所の利用者に試料採取の際に使用するよう提案している。提案するにあたり、ろ紙種の選択や、試料採取量が分析に与える影響等の情報

が必要となる。

そこで、本研究では、微量液滴試料をろ紙に滴下し、蛍光 X 線分析を行った際、ろ紙種、液滴量、元素種による検出 X 線強度への影響を調査した。

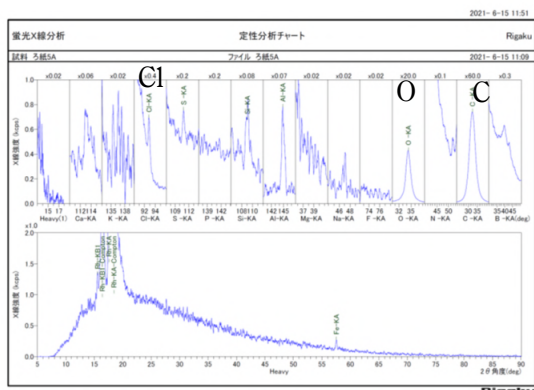


図 1 定量ろ紙の蛍光 X 線分析結果

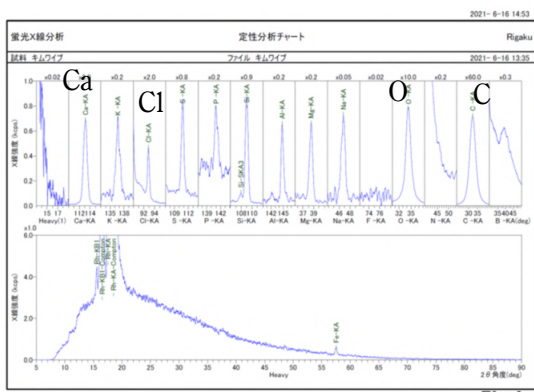


図 2 紙ワイパーの蛍光 X 線分析結果



写真 1 塗装の剥がれたパイプ

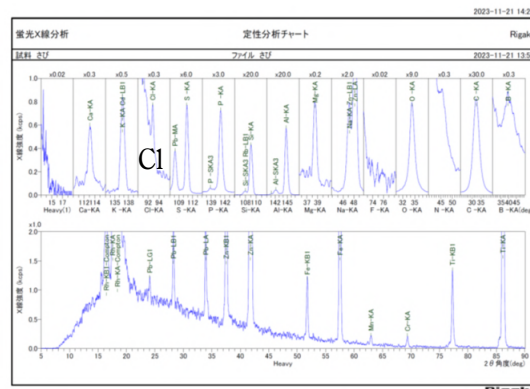


図 3 パイプ表面の付着物の蛍光 X 線分析結果

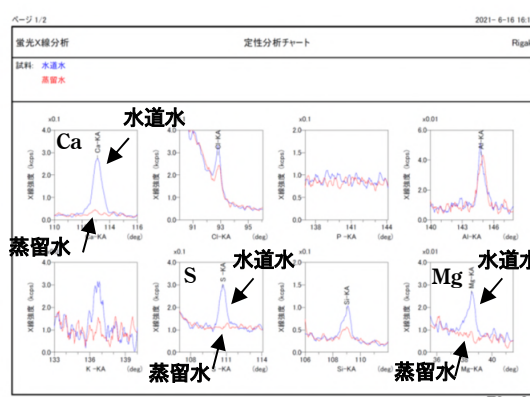


図 4 水道水と蒸留水の蛍光 X 線分析結果

2. 実験方法

2.1 基本測定条件

定量ろ紙は 47mm 径の 5A, 5C ろ紙を用いた。ガラスビーズを 3 点接着したシャーレを作成した。ガラスビーズの上ろ紙を置き、様々な量の水溶液を滴下した。水溶液滴下後、120℃の恒温乾燥炉で乾燥し、蛍光 X 線測定を行った。

水溶液に浸漬させた定量ろ紙の測定も行った。定量ろ紙を水溶液に浸漬した後、ガラスビーズの上に置き、乾燥を行い測定した。

測定には株式会社リガク製波長分散型蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus IV を用いた。測定プログラムは装置標準の定性分析プログラムの「長い」を用いた。20mm の測定径で測定を行った。

2.2 塩化ナトリウム水溶液

比較的簡単な組成の水溶液として、塩化ナトリウム水溶液の測定を行った。NaCl を約 1000ppm(Na: 約 390ppm, Cl: 約 610ppm)含有した水溶液を用いた。

2.3 金属含有水溶液

複雑な組成の水溶液として、金属含有水溶液の測定を行った。低合金鋼約 0.5g、亜鉛ダイキャスト材約 0.5g を 10mL 塩酸、10mL 硝酸で溶解し、水酸化ナトリウム 5g、中性りん酸標準液 30mL を加え、イオン交換水で 500mL までメスアップを行った後、さらに 10 倍に希釈した。

3. 結果及び考察

3.1 塩化ナトリウム水溶液の蛍光 X 線測定

塩化ナトリウム水溶液滴下量と X 線強度の関係を Na-K α 線に関して図 5、Cl-K α 線に関して図 6 に示す。Na、Cl 両方とも 5mL まではおおむね比例関係にあることがうかがえる。5mL を超えると X 線強度の増加が止まる。

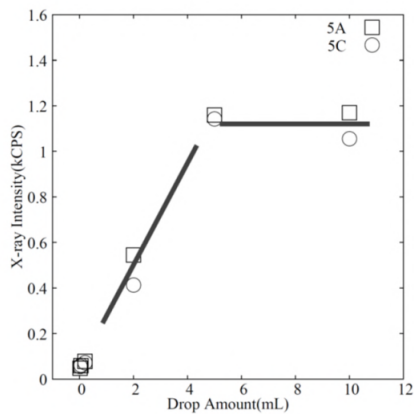


図 5 塩化ナトリウム水溶液滴下量と Na-K α 線の X 線強度の関係

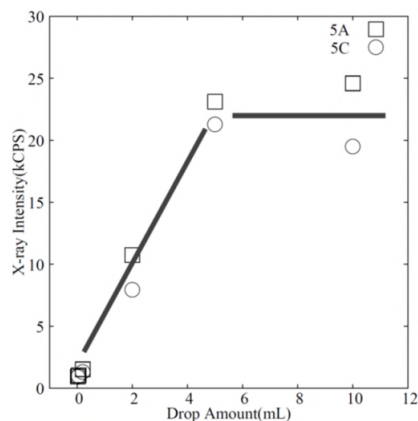


図 6 塩化ナトリウム水溶液滴下量と Cl-K α 線の X 線強度の関係

図 5, 図 6 のグラフを両対数で示したものが図 7, 図 8 となる。Na, Cl も同様の挙動を示している。それぞれのグラフは 3 つの領域に分かれる。0.2mL から 5mL の領域は比例増加している。5mL を超えた領域は前述のように増加が停止している。これは、水溶液がろ紙に保持できずシャーレにあふれ出たためと考える。0.2mL 未満の領域は液滴量が減少しても 0.2mL から 5mL の領域ほど X 線強度は減少しないことが見られる。

図中の横線は、定量ろ紙 5A, 5C を水溶液中に浸漬させたものの X 線強度を示している。概ね水溶液を 0.2mL から 0.5mL 滴下したときの X 線強度に相当している。液滴を 0.5mL 以上滴下した場合、浸漬したときと比較すると、ろ紙中により多くの測定元素が保持され、高い X 線強度が得られる。

定量ろ紙 5A と 5C を比較すると、定量ろ紙 5C の方が X 線強度が若干低めに出る傾向があるが、大きな違いは見られない。

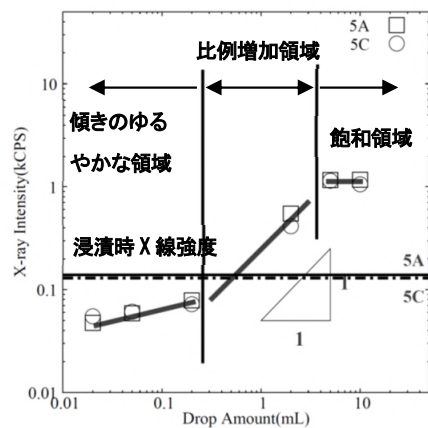


図 7 塩化ナトリウム水溶液滴下量と Na-K α 線の X 線強度の関係 (両対数)

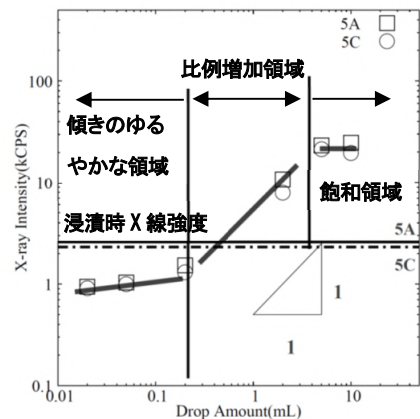


図 8 塩化ナトリウム水溶液滴下量と Cl-K α 線の X 線強度の関係 (両対数)

3.2 金属含有水溶液の蛍光 X 線測定

金属含有水溶液滴下量と X 線強度の関係を Cl-K α 線に関して図 9 示す。図 8 に示される塩化ナトリウム水溶液中の Cl と同様の挙動を示している。

図 10 に水溶液滴下量と Fe-K α 線の X 線強度との関係を、図 11 に水溶液滴下量と Zn-K α 線の関係を示す。Fe-K α 線の X 線強度は Cl-K α 線の X 線強度と異なり、何らかの線には乗らなかった。Zn-K α 線はその中間である。Fe, Cl に関しても浸漬時の X 線強度は滴下量 0.2mL から 0.5mL 相当であると考えられる。

図 12 に金属含有水溶液を定量ろ紙 5A に 5mL 滴下したものと浸漬させたものの X 線チャートを示す。5mL 滴下したものは低合金鋼に含有されている Ni の K α 線が観測できる。このことから、過剰に水溶液を定量ろ紙に滴下し、保持させることにより、ろ紙を水溶液に浸漬させた場合よりも検出限界が良好になることが期待される。

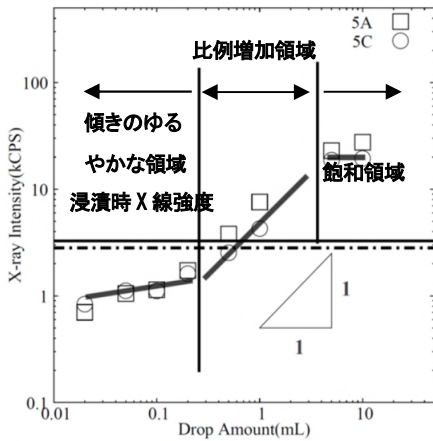


図 9 金属含有水溶液滴下量と Cl-K α 線の X 線強度の関係(両対数)

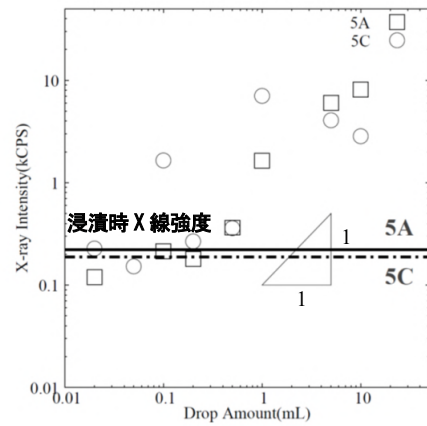


図 10 金属含有水溶液滴下量と Fe-K α 線の X 線強度の関係(両対数)

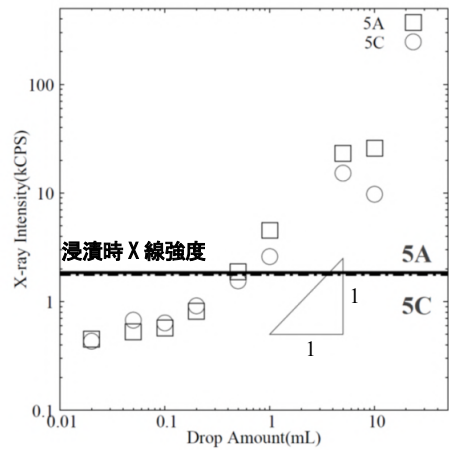


図 11 金属含有水溶液滴下量と Zn-K α 線の X 線強度の関係(両対数)

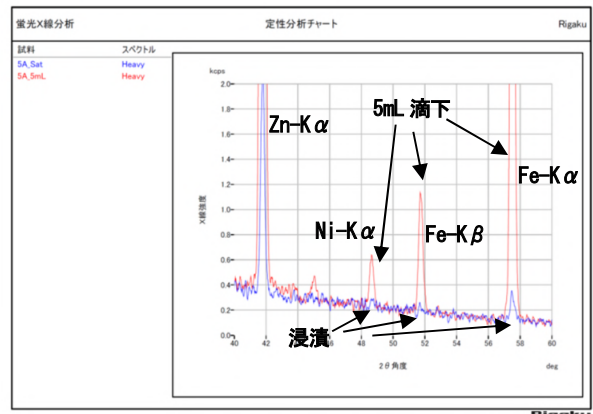


図 12 金属含有水溶液を滴下した定量ろ紙 5A の 蛍光 X 線チャート

3.3 水溶液を滴下した定量ろ紙の蛍光 X 線面分析結果

図 13 に定量ろ紙 5A に金属含有水溶液を 1mL 滴下したものの面分析結果を、図 14 に 0.02mL 滴下したものの面分析結果を示す。それぞれ 17mm×17mm の領域を測定径 3mm で面分析を行った。

1mL の滴下をしたものは X 線強度の高い部分が線状に観測できる。定量ろ紙がたわみ、低い部分に水溶液がより多く存在しているためと考えられる。

0.02mL の滴下をしたものは円形の模様が見える。これは、各測定元素が水溶液とともにろ紙上を拡散したもので、乾燥によりキャリアとなる水がなくなり、移動できなくなったためと考えられる。図 7 等では液滴量が減少しても、蛍光 X 線強度がそれほど減少していない領域があることが示されているが、これは、蛍光 X 線分析感度の高い中央付近に測定元素が留まるためだと考えられる。

Fe と Cl では広がっている大きさが異なるが、これは Fick の法則に支配される拡散速度の違いではなく、各元素ごとにろ紙との吸着能が違い、移動速度が異なることによる、クロマトグラフィーと同様の原理によるものであると考える。

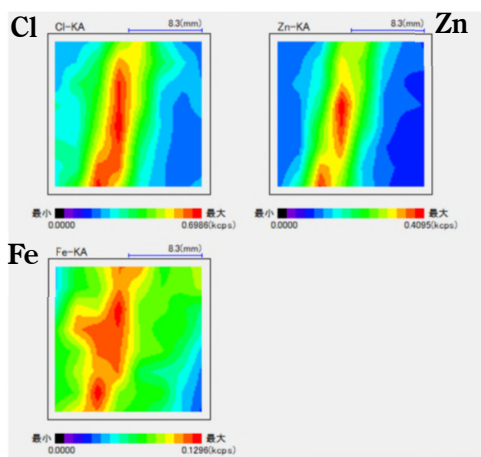


図 13 1mL 滴下時の蛍光 X 線面分析結果

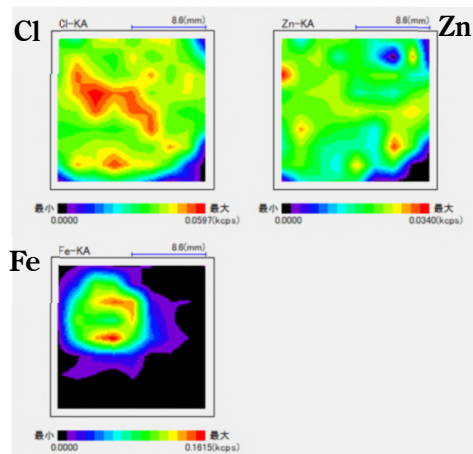


図 14 0.02mL 滴下時の蛍光 X 線面分析結果

4. まとめ

本研究では、定量ろ紙を用いた蛍光 X 線分析を提案する際、利用できる以下の知見を得た。

- (1)水溶液滴下量と X 線強度の関係は、滴下量が少ない側から、滴下量が減少しても X 線強度がそれほど減少しない領域、滴下量と X 線強度が比例関係にある領域、滴下量を増やしても X 線強度が増加しない領域に分かれる。
- (2)定量ろ紙 5A, 5C のろ紙種による大きな差異は見られなかった。
- (3)Fe は Cl と比較して測定結果にばらつきが大きい。
- (4)なんらかの手法で定量ろ紙に多くの水溶液を保持させた場合、単純にろ紙を水溶液に浸漬した場合と比較して検出感度を良くすることが期待できる。
- (5)滴下量が微量な場合、各元素は円形に広がった。広がる大きさは元素ごとに異なった。

参考文献

- 1) JIS P3801, “ろ紙 (化学分析用)”, (1995) .