ハンディー型蛍光 X 線元素センサー

河 合 潤*

* 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻

Handy-Type X-Ray Fluorescence Element Analyzer

Jun Kawai*

* Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

Handy X-ray fluorescence (XRF) spectrometers are reviewed. A brief history of development, comparison with desk top or larger XRF spectrometers, and analyzed data examples are described. The usages of handy spectrometers related to recycling of metal scrap, control of hazardous elements in industrial products, toxic element analysis of soil at the trading of immovables, and developing a mine of rare metals, are discussed. The total number of portable XRF has been over 45000 all over the world at the stage of year 2010.

Key words : X-ray fluorescence analysis, XRF, handy, portable, spectrometer, EDX, EDS

1. は じ め に

2000 年ごろから片手で持って測定できる蛍光 X 線 (XRF, X-ray fluorescence) 分析装置が市場に現れ、使われ始めた。蛍光 X 線分析とは、試料に X 線を照射し、その X 線によって発生する 2 次 X 線 (蛍光 X 線) を測定して元素の定性・定量分析を行う化学分析法の一種である¹⁾⁻³⁾。特性 X 線を発生させるための他の方法 (電子線励起, イオンビーム励起) に比べて真空を必要とせず装置が簡単で、特に電子線励起に比べるとバックグラウンドが低く、検出下限がよくなり、分析精度が高いという特徴を持っている。蛍光 X 線には特性 X 線といわれる元素に特有なスペクトル成分が含まれているので、X 線のエネルギーから元素の定性分析ができる。その X 線強度から元素の定量分析ができる。テレビの連続ドラマ CSI (米国のラスベガス, マイアミ, ニューヨーク警察の鑑識の活躍を描く連続テレビドラマ) でも「XRF をチェックしよう」などといってハンディー装置で測定するシーンが時々現れる。ハンディー装置 (またはハンドヘルド装置) が市販され始めた直後の 2001 年 10 月に、ソニーが欧州へ輸出したプレイステーションからカドミウムが検出された。クリスマスシーズンの商戦を失い大きな損失を生じたといわれている⁴⁾。『欧州におけるソニー・ブランドが潰れるかと思った。』後にソニーの経営幹部が当時の心境をこう吐露した⁴⁾。このとき使われた分析装置がここで取り上げるハンディー型蛍光 X 線分析装置だったので一躍有名になった⁵⁾。

ハンディー装置が出現するまでの蛍光 X 線分析装置は、据置型の 1 kW 級の水冷 X 線管を用いた装置が長く用いられており、1990 年代から 50 W の強制空冷 X 線管を用いた卓上型装置が現れて使われ始めたところであった。

ハンディー型蛍光 X 線分析装置は、図 1 に示すように

さまざまな種類が市販されている。この写真の中には、旧型機も合わせて示してあるので、多様な機種が使われていることがわかっていただけると思う。

こうしたハンディー装置の用途として、現在ではレアメタルの入手が難しくなったために急増した鉱脈探査も加えられた。数年前には上述したソニーの例のように、RoHS [restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 有害物質規制指令], WEEE (waste electrical and electronic equipment, 廃家電指令), ELV (end of life vehicles, 廃自動車令) と呼ばれる一連の欧州の法令^{6), 7)} に対処するための日用品 (電気製品に限らず食品を運ぶケースなどもその対象), おもちゃ, 電気製品, 自動車などに含まれる有害元素 [As, Pb, Hg, 6 価 Cr, Cd, Br (臭素系難燃剤の一部) など] の分析のために導入される例が多かった。電気配線は、近年では無鉛ハンダが使われているにも関わらず鉛のチェックが必要な理由は、プリント配線は自動化されて無鉛ハンダで行っていても、不具合があったときに手で修正するので、鉛ハンダを使ったことのあるハンダゴテで修正したために鉛が混入した例があるからである。米国では特定国製のプラスチック製おもちゃの全数検査を行っているとも言われている。プラスチック包装の外側からおもちゃの有害元素を測定している。金属リサイクル業では、金属スクラップを測定し、買取価格の決定やレアメタル含有スクラップの抜き出しを行っている。出荷前や納品された鉄鋼製品の鋼種の確認などを行うという用途にも使われている。鋼種を間違えると期待された設計強度に達しないことがあるからである。外国へ電気部品を仕入れに行く際に、契約に際して有害元素をチェックする目的で持参する企業もあるといわれている。土地取引に際して工場跡地の有害元素をチェックしたり、マンションの売買において古い壁のペイントに鉛が含まれていないかをチェックするなどの用途にも使われている。マンションの売買でペイントをチェックするのは主にフランスである。偽薬品, 食品, 食器の検査にも使われる。

ここに述べたようなハンディー装置の用途は、JIS 法

* 〒606-8501 京都市左京区吉田本町 (Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501 Japan)

(a) NITON 初期型²⁾

(b) NITON

(c) Innov X

(d), (e) Innov X

(f) Oxford 初期型

(g) Oxford 第2期フィンランド製

(h) 堀場製作所¹²⁾

(i) Bruker

(j) Skyray

(k) ウクライナの装置

(l) RMD製のラジオアイソトープ
使用機種

AMETEK/SPECTRO

図1 さまざまなハンディー型蛍光X線分析装置

のような公定法には制定されておらず、その前段階のスクリーニングの目的で使われることが多い。1日あたり1000以上のサンプルを測定し、疑わしいものは、公定法にのっとりより精密な分析が行われる。公定法は時間と手間がかかり、酸に溶解したりなどの破壊分析法である。したがって分析費用も高額で、1日あたりあまり多くの試料を分析できないという欠点を、ハンディー蛍光

X線分析装置が補っている。

このような装置は2010年現在、過去10年で全世界に4万5千台が出荷されたと見積もられている⁸⁾。その全数が現在も使われているとはいえないが、例えば世界中で使われている波長分散型蛍光X線分析装置は1万台といわれているので、その使用台数は逆転した。波長分散型蛍光X線分析装置(WDXまたはWDS, wavelength dis-

persive X-ray spectrometer) は数 kW の水冷式 X 線管を用いる。ハンディー装置は数 W の空冷 X 線管を用いている。これほどまでにパワーが違っても、その分析感度はほぼ同じで、プラスチック中の有害元素の分析感度は最も感度の良い元素で数 ppm まで分析可能である。WDX とハンディー装置の一番大きな違いはその分析精度で、WDX の方が圧倒的に精度がよい。WDX では特性 X 線ピークが十分に分離して測定できるからである。ステンレス鋼の鋼種を判定できるのがハンディー装置であれば、WDX は製造工程で各元素組成が JIS 規格の許容範囲内に入っていることを保証したり、硬貨の製造プロセスをコントロールするためにも使うことができる。

西暦 2000 年以前にもハンディー型蛍光 X 線分析装置は市販されていたが、放射性同位元素を用いるタイプの装置であった⁹⁾。Lee Grodzins がリーダーとしてハンドヘルド装置開発の指揮をとり、Stanislaw Piorek (通称スタン) らが開発した¹⁰⁾。スタンはポーランド・クラクフの蛍光 X 線の研究で有名であった Barbara Holynska の研究室出身である。Lee Grodzins は NITON 創業者の Hal Grodzins の父親で、MIT 教授を長年務め、放射性同位元素型ハンディー型蛍光 X 線分析装置の開発を指揮して以来、研究開発を続けてきた。最近ではポータブル蛍光 X 線分析装置の単行本が多数の著者の執筆になって出版されるほどハンディー装置は普及してきた¹¹⁾。

ハンディー型は日本国内では二千台が使われており、これは世界で使われている台数の 3% に過ぎない。国内での稼働装置数が世界に比べて極端に低い理由は、(i) 大型 WDX に対する分析精度の信頼が厚いこと、逆に言えばハンディー装置の定量精度は悪すぎて役に立たないと思われていたこと、(ii) 国内にハンディー装置のメーカーがないこと、あるいは (iii) 国産メーカーは主に据置型や卓上型を中心に生産していること、(iv) X 線防護に関する法律がきびしいこと、などが原因と思われる。

製造装置メーカーの転身が頻繁なことも日本のユーザーや代理店が追従できない理由かもしれない。米国のハンディー装置の老舗の 2 社、NITON と Innov-X Systems はそれぞれ Thermo Scientific とオリンパスの子会社となった。中国の Skyray Instrument (天瑞機器) がアジアで唯一のハンディー装置メーカーである。Oxford Instruments, Bruker AXS (SII ナノテクノロジー), Ametek/Spectro などともハンディー装置を出している。米国の RMD は ^{57}Co を用いた装置を市販している (図 1(l))。ウクライナにもハンディー装置メーカーがある (図 1(k))。

2. 濃度 ppm について

上述したように、ハンディー装置の検出下限は数 ppm である。もう少し正確に言うなら、土壌分析用では Cd と Pb は 10 ppm まで、Hg は 15 ppm まで分析できる⁸⁾。1 リットルの水 (牛乳パック) に 1 円玉 (1g) と同じ重さの物質が溶けているのが 1000 ppm である。蛍光 X 線分析では薄いマイラフィルムを底に張ったカップに水溶液や粉末を入れて測定する (図 2)。この液体測定用カップ (直径 2.5 cm, 深さ 1.5 cm) に 1000 ppm の重金属標準液を入れると、カップの中の水には 0.007 g の重金属が溶けていることになる。プラスチック中の Cd や Pb は 10

図2 マイラ膜を張った液体用セル。土壌などの粉末試料の測定にも便利

ppm まで定量できるので、0.00007 g まで元素の種類ごとに秤量できることになる。実際には X 線が照射される体積はカップよりもかなり小さいので、絶対グラム数はもっと低い秤量をしていることになる。誤差は 10% 以内である。これがハンディー型蛍光 X 線分析である。ハンディー装置で 10 ppm までの分析が対象となるのはプラスチック製品中の有害元素である。ハンディー装置では元素ごとの秤量感度がきわめてよいことが理解していただけと思う。

分析感度を表す場合、% や ppm のような相対的な質量で表す場合と、0.00007 g というように絶対量で表す場合とがある。たとえば濃縮操作を行う分析法の場合には、1 ppb (1 ppm の 1000 分の 1) の低濃度でも 1000 トンの海水を持ってきて濃縮すれば 1 g を分析していることになるため、相対濃度で表すと、分析の感度を正しく表現できない場合もあるからである。ハンディー型蛍光 X 線分析装置の場合には、密着させた部位の平均濃度が表示されていると考えてよいが、X 線の進入深さは数 μm (金属の場合) から数 mm (有機物の場合) まで変化するので、深さについても注意する必要がある。

3. 蛍光 X 線分析例

蛍光 X 線分析ではそのマトリックス (周りがどんな物質か) によって感度は大きく変わる。合金中の微量成分の分析は感度が悪い。アルミ中の遷移金属の分析のほうが鉄中のアルミの分析より感度が良い。プラスチック中の鉛や水銀などの重金属元素の分析は得意な部類に属する。実際にどの程度の分析ができるかを以下に実例で示す。

表 1 は SUS316 を堀場製作所のハンディー装置で分析した結果である¹²⁾。この装置は Oxford Instruments が OEM 生産した装置である。京都大学総合博物館で 2010 年 8 月に開催された夏休み子ども自由研究企画の際に測定した結果である。堀場製作所から X 線作業主任者の資格のある研究者が京大総合博物館に出向き、さまざまな試料を測定したうちの一例を示したものである。10 秒間の測定で SUS316 であることを判定できるだけの十分な精度で元素分析ができていたことがわかる。表 2 は 2005 年 10 月に京都大学福井謙一記念研究センターで開催された X 線分析討論会において企業展示を行っていた NITON の装置で SUS347 を分析した結果である²⁾。表 1 も表 2 も合金用のプログラムで装置のメモリーに内蔵されているライブラリーと組成を比較し、それぞれ

表1 SUS316 ステンレス鋼標準試料の分析結果¹²⁾

元素	10秒間の分析値 $\pm\sigma$ (%)	認証値 (%)
Mo	2.17 $\pm$ 0.03	2.10
Nb	0.44 $\pm$ 0.03	0.40
Mn	1.46 $\pm$ 0.07	1.61
Ni	10.38 $\pm$ 0.15	10.29
Cr	17.15 $\pm$ 0.14	16.75
Fe	67.37 $\pm$ 0.17	68.85

表2 SUS347 ステンレス鋼標準試料の分析結果²⁾

元素	10秒間の分析値 $\pm\sigma$ (%)	認証値 (%)
Mo	0.10 $\pm$ 0.01	0.096
Nb	0.58 $\pm$ 0.02	0.54
Mn	1.69 $\pm$ 0.16	1.77
Ni	9.17 $\pm$ 0.25	9.41
Cr	18.20 $\pm$ 0.22	17.47
Fe	69.86 $\pm$ 0.37	69.61

SUS316 であるとか SUS347 であるという鋼種の判別も正しく行われていた。分析された濃度の単位が%であることに注意しておく。鉄の中の微量な 0.1% の Mo が 10 秒間の測定で正しく分析されていることに注目すべきである。通常、定量分析を行うためには、さまざまな濃度の試料を用意しておいて、検量線を作成しておく必要があると思いがちであるが、ハンディー蛍光 X 線分析装置では、そのような検量線を作成する必要はなく、装置のスイッチを入れて 1 分後には表のような分析結果が得られるという手軽さである。蛍光 X 線分析では、試料の表面を決まったメッシュの精度に表面仕上げする必要があると信じられているが、あるがままのサンプルを分析するだけで合金種の判断が可能である。表面に塗装があったりさびがあっても、合金種の判定にはそれほど問題にならない。

表3と表4はプラスチック標準試料 BCR680 と BCR681 を 2005 年 10 月に京都大学福井謙一記念研究センターで開催された X 線分析討論会の際に測定した例である^{2), 13), 14)}。20 ppm 以上の有害元素は問題なく分析できているのが表3からわかる。表4の ND は検出できなかった元素があることを示しているが、5 年間の進歩は著しく、現在ではこれらの ND 元素も分析可能になっている。X 線管、フィルターの材質、検出器などの改良によって半年に 1 回程度のモデルチェンジを繰り返して装置が新しくなっているためである。ハンディー装置自体の大きさは、小型化しているが、この主な理由は 2 次電池の小型化が大きな理由である。メーカーによっては、フィラメント式 X 線管から、半導体レーザーによる光電効果を利用した電子源を用いた X 線管に変わったことによる消費電力効果も大きい。

図3は 2010 年 7 月に東京理科大学で開催された蛍光 X 線分析の講習会の際に撮影した NITON で分析している写真である¹⁵⁾。図1の初期の NITON と比較すると、操作している手に装置が隠れるほど小型化したことがわかる。

表3 プラスチック標準試料 BCR680 の Niton による分析例^{13), 14)}

元素	30秒間の分析値 $\pm\sigma$ (ppm)	認証値 (ppm)
Cd	123 $\pm$ 9	140.8
Pb	102 $\pm$ 9	107.6
Br	834 $\pm$ 5	808
Hg	23 $\pm$ 5	25.3
Cr	197 $\pm$ 46	115.8

表4 プラスチック標準試料 BCR681 の分析結果²⁾

元素	10秒間の分析値 (ppm)	認証値 (ppm)
Hg	11	4.5
Br	80	98
Pb	27	13.8
Cr	ND	17.7
Cd	ND	21.7

錠前を測定している様子であるが、その分析結果は図4に示したように 150 ppm の Cd と大量の鉛が含まれていることを示すものである。表示では鉛は 31.4 kppm=3% であるが、オーダー程度の精度と見るべきであろう。液晶表示はこのように濃度だけが表示されるのではなく、スペクトルも表示でき、またコンピュータへスペクトルデータを送信できるので、メニューにない試料種（たとえば製鋼スラグなど）についての定量分析プログラムを独自に開発して組み合わせることも可能である。

図3 NITON 測定中の写真¹⁵⁾

図4 測定した錠とその分析結果 (NITON の画面)

4. 装置の特長

各社の装置は、それぞれに特徴があり、400 万円から 800 万円程度まで価格に広がりがある。スイッチを入れてすぐに使える装置や、毎回スイッチを入れるたびに数分をかけてセンサー部の蓋の裏側の部材を標準物質としてキャリブレーションを行う装置など、設計方針がそれぞれの会社ごとに異なっている。CCD で試料の画像を同時に記録したり、GPS で測定場所を記録したりする装置もある。赤外線による通信で測定データをリアルタイムでパソコン画面に表示する装置、液晶画面にタッチしてスペクトルと組成表の表示を切り替えるもの、などさまざまな機能がついている場合もある。プラスチック中の有害元素、土壌、合金、鉱山など用途に応じてフィルターや X 線管が異なる装置がある。また定量プログラムを入れ替えれば、土壌用にも合金用にも変更できる装置もある。多少の雨にぬれても問題ない装置もあるし、サービス体制がしっかりしているメーカーもある。毎日 1000 サンプルも測定する稼働率なら、故障したときにすぐ代替機が来る体制も必要であろう。

5. おわりに

図 5 は 2003 年の日本分析化学会年会で、われわれの乾電池式蛍光 X 線分析装置^{16), 17)}の学会発表が、記者発表用トピックスのひとつに取り上げられたとき、今後、蛍光 X 線分析がどうなるかを描いた漫画である。当時は据置型の大型装置が卓上型の蛍光 X 線装置に変わりつつあるところで、本稿で紹介したような片手で持てるハンディー装置はまだ日本では見ることが出来ない時代であった。乾電池式の数百 mW という弱い X 線源を用いても、0.1% から 0.1 ppm まで分析できることをこのときには発表した。片手で持つことが可能なハンディー装置が日本の市場に現れたのはその後の 2003 年からである（2002 年 4 月東京ビッグサイトの溶接技術展で NITON のハンドヘルド装置が展示されたのが最初で、納品は年末から年明け）。図 5 の漫画は携帯電話の機能を用いれば、計数回路を大幅に簡単化できるという夢を描いたものであったが、最近、ノートブックコンピュータのマイク端子と X 線検出器の機能を用いれば、図 6 のように弱い X 線と簡単な装置で蛍光 X 線分析を可能にすることができることを実証することができた¹⁸⁾。

最近われわれは、全反射蛍光 X 線分析装置もポータブ

図 5 2003 年の夢¹⁶⁾

図 6 コンピュータのマイク端子を用いた簡単な蛍光 X 線分析装置

ル化に成功したが¹⁹⁾、X 線管からの X 線は弱ければ弱いほど感度が良くなるという従来の常識とは逆の現象があることを見いだした。これは感度の良い裸眼では太陽のように強すぎる光の下では目がくらんで字が読めなくなるのと同じ現象であり、通常、X 線の 1 光子が計数できるほど感度の良い X 線検出器を用いているので、むしろ適度な暗さの X 線源を用いたほうが感度の良いことを示すものである。このような全反射装置の場合、1 W の X 線管でも 10 pg 以下の絶対感度を達成することができたが、濃度にすれば ppb をはるかに下回る濃度である。現在、赤外、NMR など他の分光法の分光分析装置のポータブル化も急速に進んでおり、さまざまな機器分析装置が簡単操作・安価・単機能化されることと思われる。

図 7 は 2010 年米国オーランドで開催された Pittcon の展示写真である。Pittcon は毎年 3 月に米国各地で開催される機器分析装置の展示会および関連学会講演会である。図のように蛍光 X 線装置が手軽に使える武器にならないことを望みたい。実際には空打ちしても、センサーが働いて X 線は出ないようにしており、また誤ってわずかの時間 X 線が指に照射されても、航空機の国際線の X 線の被曝量と比較しう程度であるといわれている。

図 7 2010 年 3 月に米国フロリダ州 Orlando で開催された Pittcon の Innov-X の展示

謝 辞

本稿の多くの部分が遠山恵夫氏や S. Piorek 氏の学会での講演を根拠にしてまとめたものであるが、特定の 1 社には偏らないように記述した。博物館の企画や展示会場で気軽に分析に応じてくれた各社に感謝する。原稿を読んでコメントをいただいた分析産業人ネット遠山恵夫氏、エックスブリッジテクノロジー寺田慎一氏、堀場製作所 坂東篤氏、および腐食防食協会編集委員会・査読者に感謝する。必ずしもコメントどおりの原稿ではないことをおことわりする。執筆の機会を与えていただいた NTT 環境エネルギー研究所齋藤博之氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 小熊幸一, 河合 潤, 田中龍彦, 保母敏行編, 「機器分析の事典」p.41, 朝倉書店 (2005).
- 2) 河合 潤, 10.1 X 線分光分析「第 5 版 実験化学講座 20-1, 分析化学」, 日本化学会編, p.457-469, 丸善 (2007).
- 3) 中井 泉編, 「蛍光 X 線分析の実際」, p.19-29, 朝倉書店 (2005).
- 4) NIKKEI ELECTRONICS, Cover Story, 始めにすぎない RoHS 指令押し寄せる環境規制の波, p.118 (2006 年 12 月 4 日号).
- 5) 日経エコロジー, 特集 企業を襲う「科学物質」, (2003

- 年 4 月号).
- 6) 松野賢吉, ハンドヘルド元素分析計, 「図解よくわかる WEEE&RoHS 指令, 欧州環境規制でモノづくりが変わる」第 3 章, 日本電子(株)応用研究センター 編著, p.105, 日刊工業新聞 (2004).
- 7) 中村啓子, X 線分析の進歩, **36**, 1 (2005).
- 8) 遠山恵夫, 検査分析士会 研修講座 (2010 年 4 月).
- 9) R. Cesareo, A. Brunetti, A. Castellano, M. A. Rosales Medina, Portable Equipment for X-ray Fluorescence Analysis, in "X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances", Eds. K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken, p.307, Wiley (2004).
- 10) 遠山恵夫, S. Piorek, X 線分析の進歩, **40**, 1 (2009).
- 11) P. J. Potts, M. West (Eds.), Portable X-ray Fluorescence Spectrometry, Capabilities for In Situ Analysis, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2008).
- 12) 河合 潤, クリエイティブ京都 M&T, No.061, p.19 (2010).
- 13) 河合 潤, 検査技術, p.1 (2006).
- 14) 河合 潤, 海洋化学研究, **20** [1] 18 (2007).
- 15) 河合 潤, 化学のブレークスルー【機器分析編】, 別冊化学, p.23 (2011).
- 16) 日本分析化学会編, 展望とトピックス, 日本分析化学会第 52 年会 (2003).
- 17) 井田博之, 河合 潤, X 線分析の進歩, **36**, 155 (2005).
- 18) Y. Nakaye and J. Kawai, Recording X-ray spectra with an audio digitizer, *X-Ray Spectrom.*, **39** [5] 318 (2010).
- 19) 国村伸祐, 河合 潤, X 線分析の進歩, **41**, 29 (2010).

(2011 年 4 月 1 日受理)

要 旨

ハンディー型蛍光 X 線分析装置について概略を解説した。簡単な開発の歴史, 卓上型蛍光 X 線装置やより大型の装置との比較, ハンディー型での分析実例などについて述べた。金属スクラップのリサイクル, 工業製品の有害元素の制御, 不動産取引における土壌中の有害元素分析, レアメタルの鉱山開発などにおける用途について解説した。ポータブル蛍光 X 線装置は 2010 年の段階で世界中に 45000 台が販売された。

キーワード 蛍光 X 線分析, XRF, ハンディー型, 携帯型, 分光計, EDX, EDS