

エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた異物解析

日下部 寧*

1. はじめに

蛍光X線分析は簡便かつ迅速な元素分析手法の一つとして、様々な産業分野で幅広く利用されている。その中でも、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)は分光素子とゴニオメータを必要としない装置構成から装置を小型化でき、かつ多元素同時分析が可能であることから、未知の素性の試料を迅速に分析したいというような場面で特に優位性を発揮する。その最たる例の一つに、製品中に混入した異物の解析が挙げられる。

昨今の安全意識の高まりを受け、万が一出荷製品に異物の混入が発覚した場合には可能な限り迅速かつ正確に異物の調査と混入経路の特定を行うことが求められる。異物解析の手法はいくつかあるが、EDXはその中でも特に簡便性・迅速性に優れており、異物解析の目的に強く合致している。

本稿では、エネルギー分散型蛍光X線分析装置NEX DEを用いた分析の要点を述べ、異物試料の解析例を紹介する。

2. 試料処理

異物解析の事例では、測定物がごく少量しかない、あるいは大きな製品に測定対象物が埋まっていたりすることが多々あり、一般的な蛍光X線分析で用いる試料カップや加圧成形などの処理が適さない場合も多い。本章では、異物解析の際によく用いられる試料処

理の例を紹介する。

2.1. 小径試料カップの利用

測定物の形態が少量の粉末、あるいは小片状である場合、一般的な内径24.6 mmの試料カップ [Cat.No. CH1330] を用いると試料がカップの端に寄ってしまうなど上手く測定できないことがある。このような場合、図1に示す小径試料カップを用いることにより、小径・少量試料を適切に保持することができる。模式図を図2に示す。この小径試料カップは内径6 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm [Cat.No. CH3106, CH3110, CH3115, CH3120] の4種類があり、測定に供することができる試料の量によって使い分けることができる。

2.2. フィルム2枚によるサンドイッチ法

専用の小径試料カップが手元にない場合、図3のように前述した通常の試料カップ [Cat.No. CH1330] とフィルム2枚を利用して挟み込むように試料を保持しても良い。模式図を図4に示す。この手法は小石などある程度厚みのある試料に対してはフィルムに負担がかかるためあまり適さないが、金属剥片や少量粉末など薄い試料については上手く保持することができる。また、測定時に雰囲気真空にして測定する装置を利用する場合、容器の破裂を防ぐためフィルムの四隅にピンなどで小さな穴を空けることが推奨される。

なお、散乱線の影響を低減した専用の試料容器 [Cat.No. RS1340] を使用することもできる。



図1. 小径試料カップ.

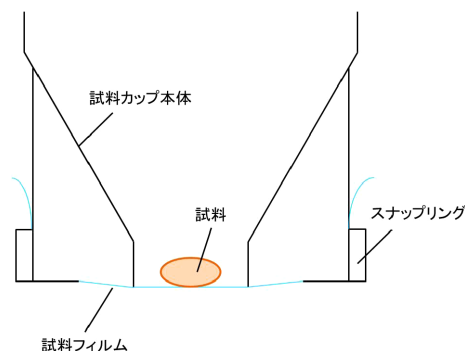


図2. 小径試料カップ模式図.

* 株式会社リガク X線機器事業部 SBU EDX



図3. サンドイッチ法.

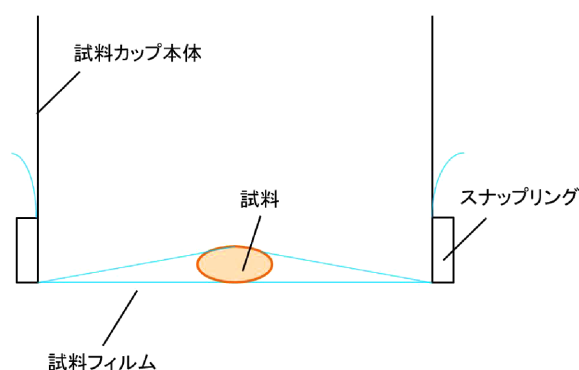


図4. サンドイッチ法模式図.

2.3. 直置き

測定物が試料カップに入らない大きな製品に埋め込まれるような形で保持されている場合は、試料交換機を取り外し、そのままの状態を試料室内に置いて測定することができる。図5に、リガク製エネルギー分散型蛍光X線分析装置NEX DEの試料室を示す。この試料室に入るサイズの試料であれば特段の試料処理なくそのまま直置きして測定が可能である。また、埋め込まれた状態のまま異物埋没部と周辺部の定性分析スペクトルを比較することにより、異物を取り出すことなくその組成を知ることでもできる。測定の位置については、次章で述べる試料観察機構を利用することにより容易に決定できる。

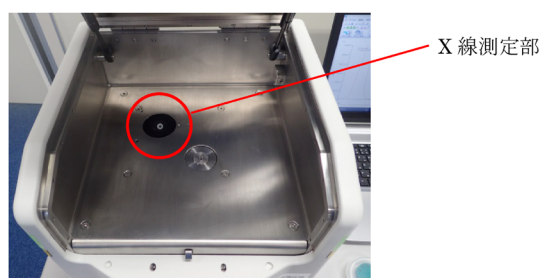


図5. NEX DEの試料室.

3. 試料観察機構の利用

昨今のEDXでは、異物解析等への応用を想定しカメラで試料の様子を観察しながら測定部位を決定することができる試料観察機構を備えているものも多い。その一例として、NEX DEのポイント分析機能を紹介する。図6に、NEX DEに搭載されているNEXソフトウェアのポイント分析画面を示す。

NEX DEではアプリケーション毎に測定径を10 mm/3 mm/1 mmの中から選択することができる。ポイント分析機能ではカメラで撮影した画像上に測定部位を赤色の丸で表示するため、小さな異物でも正確にX線を照射し、測定することが可能である。

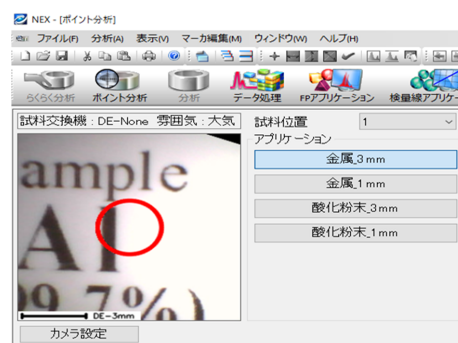


図6. ポイント分析機能.

4. FP法による半定量分析の利用

EDXでは、FP (ファンダメンタルパラメータ) 法を用いて分析値を算出する半定量分析 (SQX 分析) を利用することが一般的である。当然、異物解析においてもこのSQX分析は適用可能であるが、分析上注意すべき点がある。本章では、異物解析におけるSQX分析の注意点を述べる。

4.1. 試料モデルの選択

SQX分析はFP法を利用した分析であるため、計算にあたっては分析したい試料に合わせた試料モデルの設定が必要となる。EDXを用いた一般的な分析ではある程度試料の素性が分かっているためモデルの設定は容易だが、異物解析の現場では完全に素性が不明な試料を分析することも多く、モデルの設定がやや難しいことがある。以下に、異物試料のSQX分析を行う際の分析モデルの選択について簡単なガイドラインを示す。なお、前述のリガク製NEX DEを使用する場合、分析モデルの選択に際してプリインストールされている分析テンプレートを使用できる。それぞれの場合について、適切な分析テンプレートの種類を併記する。

(1) 異物表面に光沢が認められるなど、金属片だと考えられる場合

異物が金属製だと考えられる場合、試料中に測定不可能な元素は多量には含まれていないと判断できる。このような場合は、検出元素を全て金属単体であると

するモデルを使用するのが望ましい。NEX DE のテンプレートでは、「金属」を使用するのがよい。

(2) 金属光沢がなく、酸化物からなると考えられる粉末状の試料の場合

異物が酸化物を主成分とする場合、多量に含まれる酸素 (O) を直接検出することができないため、分析モデルの選択時にバランス成分として O を追加する、または検出成分を酸化物とするモデルを選択する。NEX DE のテンプレートでは、「粉末」または「酸化物粉末」のテンプレートを使用するのがよい。ただし、試料径が測定径よりも小さいときはバランス成分を使用せず成分を酸化物として取り扱う「酸化物粉末」を使用の方が良好な結果が得られることが多い。詳細は次節で述べる。

(3) 多量の有機物が含まれると予想される場合

酸化物の場合と同様に、炭素 (C)・水素 (H) 等からなる有機物を多量に含む試料では、これらの元素の蛍光 X 線を直接検出することができない。そのため、有機物成分をバランスとして設定したモデルを使用することが望ましい。NEX DE のテンプレートでは「粉末」または「ポリマー (ペレット)」をベースとし、バランス成分を試料に合わせて変更したものを用いるとよい。また、有機物量が多い場合は試料厚さが X 線強度に影響を与え得るため、試料厚さの補正が有効な場合もある。

4.2. 試料径が選択した測定径より小さい場合

異物試料は物により大きさがまちまちであり、場合によっては最小測定径である 1 mm よりも小さいこともある。一般に蛍光 X 線分析においては試料が測定径より小さい場合 X 線強度に影響するため望ましくない。しかしながら、SQX 分析の場合、各元素の分析結果が合計 100% になるように規格化された結果が出力されるため、結果的に試料の大きさによる誤差は補正されており、それほど大きな問題になることは少ない。そのため、測定径 1 mm に満たない小径試料に対して、十分な大きさの試料と同じ手順で測定を行い、同様の SQX 分析結果を得ることができる。

ただし、試料モデルにバランス成分を含んでいる場合は例外となる。バランス成分の設定がされている場合、規格化を行う代わりに設定したバランス成分を含めて合計 100% になるように計算が行われるため、上記のように試料が測定径より小さい場合、分析値を低く見積もることにつながる。そのため、酸化物と思われる試料の SQX 分析を行う場合には、酸素をバランス成分として指定する「粉末」テンプレートではなく、バランス成分のない「酸化物粉末」テンプレートを用いることが望ましい。

5. 食品中異物分析の事例

本章では、これまでに述べた分析手法を実試料に応用した例を示す。

5.1. コメ中に混入した石片の分析

農産物は自然に近い環境中で生産されることから、石や虫など環境由来の異物が混入する事例が時折見られる。昨今の安全意識の高まりを受け、機械選別や目視による入念な検査など多くの対策が行われているが、それでも混入を 100% 防ぐことは難しい。このため、混入が起こった後での対策として異物の素性および混入経路の調査が求められる。

図 7 に示すように、市販のコメに含まれていた石片状異物をピンセットで取り出し、2.1 節で紹介した小径試料カップに入れて測定を行った (図 8)。SQX 分析にあたっては、異物表面に金属光沢が認められず、かつ石片状の見た目であることから金属ではなく酸化物であると判断し、測定テンプレート「酸化物粉末」をベースに分析径 3 mm、測定時間を 1 試料あたり 1 分に設定したものをを用いた。図 9 に、得られたスペクトルを示す。

高強度の Si-K α 線のピークが検出されており、測定した異物中に多量の Si が含まれていることが分かる。また、Rb, Sr, Y, Zr など岩石や土壌中に良く見られる元素についても微量に検出されている。

表 1 に、図 9 の結果から計算した石片状異物の SQX 分析結果を示す。



図 7. コメ中の石片状異物。

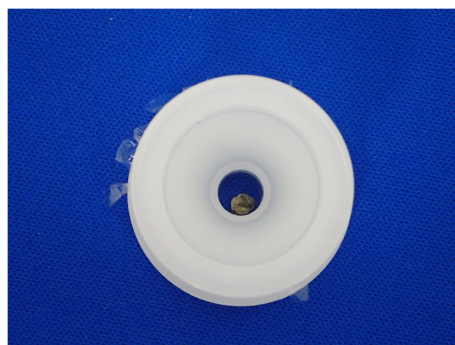


図 8. 小径試料カップ中の石片状異物。

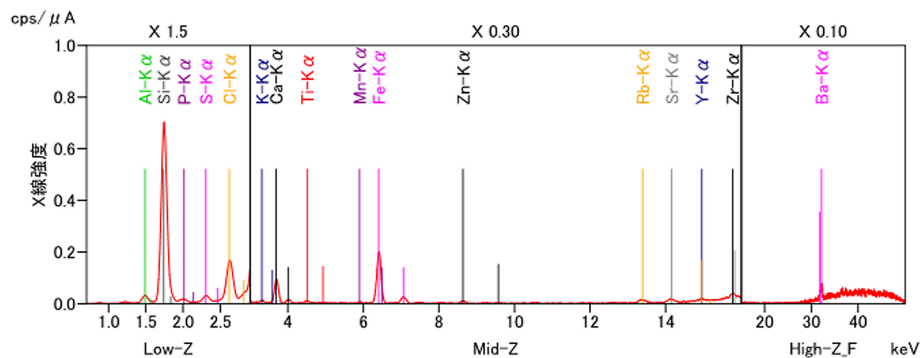


図9. 石片状異物の蛍光X線スペクトル。

表1. 石片状異物のSQX分析結果（主成分のみ抜粋）。

成分	含有率 (mass%)
SiO ₂	74.9
CaO	9.25
Al ₂ O ₃	8.80
Fe ₂ O ₃	1.35

図9で検出された元素と表1の定量分析結果，及び異物の外見を踏まえるとコメ中に混入していた異物は二酸化ケイ素を主成分とする石片であると結論付けることができる。混入経路は不明であるが，収穫時に紛れ込んだ石片が封入工程で除去されずにそのまま残っていた可能性がある。

5.2. クラッカーに付着した白色異物の分析

実際の異物混入事例では，異物がこびりつくように付着しており製品と分離することが難しい場合がある。このような場合，ポイント分析機能を用いて異物付着部と周辺部のスペクトルを比較することで付着物に含まれる元素の特定が可能である。

模擬試料として，図10のように市販のクラッカーに白色塗料を付着させた模擬異物を作製した。この模擬異物をそのままの状態ですべての分析装置の試料室に置き，ポイント分析機能を用いて塗料が付着した部分と付着していない部分の蛍光X線スペクトルを比較



図10. クラッカー上の白色異物。

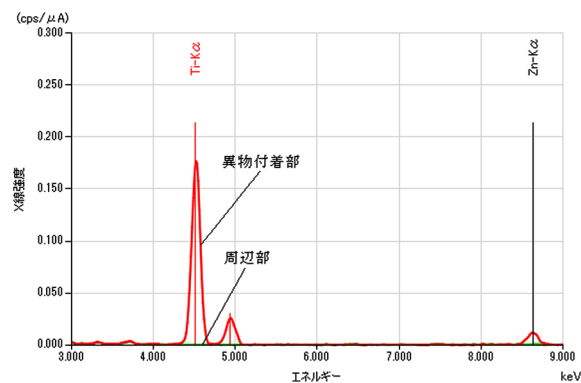


図11. クラッカー上異物付着部と周辺部の蛍光X線スペクトル。

した。得られたスペクトルのうち，特徴的な部分を図11に示す。

白色異物付着部からのみ高強度のTiおよびZn由来の蛍光X線ピークが検出されており，付着物中に多量にTiおよびZnが含まれていることを示している。一般に白色の顔料には二酸化チタンや酸化亜鉛が広く使用されていることから，このような場合，何らかの塗料が付着したと推測できる。

5.3. プロセスチーズ中に混入した金属片の分析

食品中への異物混入で深刻なクレームを引き起こす例に，混入した金属片により口内に怪我を負う事例がある。



図12. チーズ中の金属片。

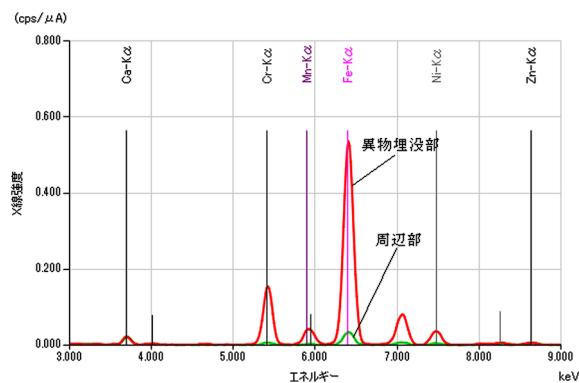


図13. チーズ中異物埋没部と周辺部の蛍光X線スペクトル。



図14. 取り出した金属片。

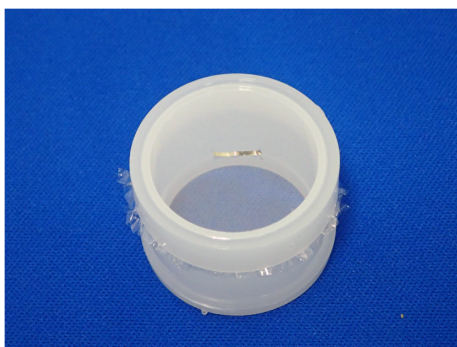


図15. 金属片の保持の様子。

このような事例の模擬試料として、市販のプロセスチーズに金属の薄片を埋め込んだ模擬異物を作製した。写真を図12に示す。この異物試料に対して、クラッカーの分析例と同様にそのままの状態ですべての異物埋没部と周辺部の蛍光X線スペクトルの比較を行った。得られ

表2. 金属片のSQX分析結果（主成分のみ抜粋）。

成分	含有率 (mass%)
Fe	71.2
Cr	16.9
Ni	6.92
Mn	2.52

No.	組成一致度	規格	カテゴリ	材料品名
1	98.82	JIS	for special purposes	SUS 304 J 1
2	98.10	JIS	for special purposes	SUS 301
3	98.10	JIS	for special purposes	SUS 301 L
4	97.94	JIS	for special purposes	SUS 301 J 1

図16. 金属異物の材質判別結果。

たスペクトルのうち、特徴的な部分を図13に示す。

異物埋没部では周辺で検出されないCr, Mn, Fe, Niなどの金属元素が検出されており、異物の材質がこれらを主成分とする金属であることが推測できる。

さらに詳細な解析を行うため、図14, 15のようにピンセットを用いてチーズ中から金属片を取り出し、標準の試料カップとフィルム2枚で挟み込む方法を用いて保持し、半定量分析を行った。明らかな金属光沢が認められるため異物試料は金属であると判断し、定量テンプレートは「金属」をベースとして作成した。得られたSQX分析結果を表2に示す。

SQX分析結果より、測定した金属片はFeを主成分とするステンレス系の材質であることが分かる。また、NEX DEには定量分析結果から各種規格に登録されている材質を検索する材質判別機能が搭載されている。このような装置の場合、図16に示すように異物の材質を知ることが可能である。

6. おわりに

EDXは特別な試料処理の必要なくそのままの状態ですべての異物試料の測定を行うことができ、迅速さが求められる異物解析の目的に強く合致している。本稿では、EDXを用いた異物解析のノウハウや注意点について述べ、模擬試料を使用した実際の解析例を紹介した。