

SQX 分析結果妥当性評価

山田 康治郎*

スタンダードレスFP分析は容易に分析値を算出できる一方で、得られた分析値に対する妥当性評価の基準が無く、適切な試料モデルや補正を設定できていない場合、分析結果の信頼性が低下する。問題の解決策として、分析値から算出することができる理論コンプトン散乱線強度から測定強度スケールに変換されたコンプトン散乱線強度(以降、散乱線理論強度と呼ぶ)と実測されたコンプトン散乱線強度(以下、散乱線測定強度と呼ぶ)を比較することで、分析結果の良し悪しを判断することができる。

1. はじめに

蛍光X線分析法は相対分析であり、標準物質等を用いて事前に検量線を作成・格納して、日常管理分析が行われている。しかし非日常的なクレーム対応での測定や研究開発を目的とした場合は、それら未知試料に対応した標準物質が入手できない、またたとえ入手できても1,2点程度であり検量線が準備できない等の制約が生じることになる。これらの試料に対しても正確に試料を構成する含有元素やその含有率を把握できるかが重要である。

このような要求に対し、ファンダメンタル・パラメータ法¹⁾を利用し、定性分析の同定解析結果から得られた検出元素と装置内蔵感度ライブラリを用いて未知試料の元素分析を行うことができる。これは標準試料を用いないことから、スタンダードレスFP分析²⁾、リガクではSQX (Scan Quant X)と呼んでいる。

この分析方法は、容易に分析値を算出できるので気軽に活用されているが、得られた分析値に対してその妥当性の基準となる指標がないため、試料モデルや各種補正が正しく設定された分析結果かどうかの判断が困難であった。

上記問題点の解決方法として、ここでは散乱線理論強度と散乱線測定強度を比較する方法を紹介し、それを実際に応用しその有効性を示す。

2. コンプトン散乱線

コンプトン散乱線は、X線管から試料に入射した特性X線が試料内で散乱して発生した非弾性散乱線であり、その強度は試料中の軽元素の種類・量の影響を反映して変化する。

石英ガラス(SiO₂)と金属鉄のRh-K α -Compton付近の

定性チャート比較を図1に示す。石英ガラスはSi(ケイ素)とO(酸素)の軽元素が主成分であり、重元素であるFe(鉄)が主成分である金属鉄と比較してコンプトン散乱線の強度が高い。一般に、コンプトン散乱線強度は、含有している軽元素の濃度と密接に関係し、軽元素成分が多いほど散乱線強度が高くなる。

3. コンプトンフィット(Compton Fit)係数

3.1. コンプトンフィット係数とは

SQX分析結果から得られたコンプトン散乱線理論強度とコンプトン散乱線測定強度の比をここではコンプトンフィット(Compton Fit)係数と呼ぶ。この係数が1に近いほど分析結果と測定データの一致度が高いことを示す。

$$\text{Compton Fit係数} = \frac{I_T}{I_M}$$

I_T : コンプトン散乱線理論強度

I_M : コンプトン散乱線測定強度

3.2. コンプトンフィット係数の見方

目安としてのコンプトンフィット係数の測定データに対する解釈を以下に示す。

・ $0.9 \leq X \leq 1.1$

散乱線理論強度が散乱線測定強度と一致しており、SQX分析結果が妥当であることを示している。

・ $X < 0.9$

散乱線理論強度が散乱線測定強度より小さい。この係数が小さいということは、分析結果において軽元素成分の影響が小さいこと(コンプトン散乱線理論強度が小さい)を意味し、SQX計算結果から軽元素や超軽元素の情報が抜け落ちている可能性が高い。

*株式会社リガク プロダクト本部 XRF WDXグループ

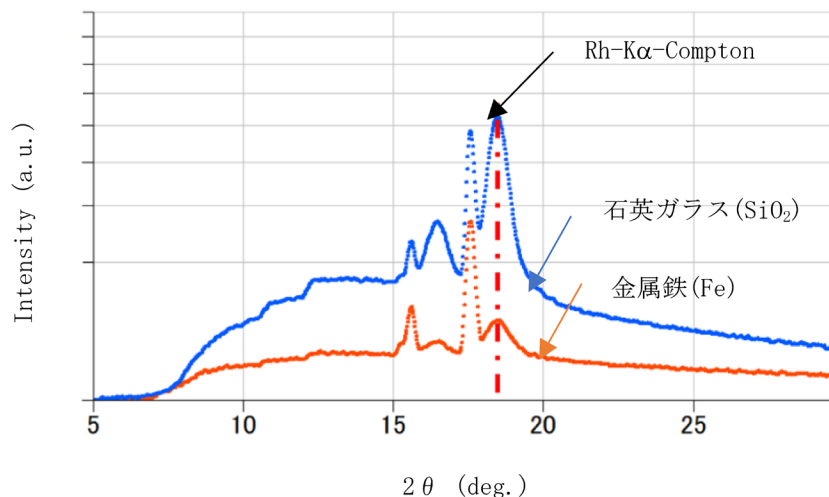


図1. 石英ガラス (SiO₂) と金属鉄の Rh-K α -Compton 付近の定性チャート比較。
(結晶-検出器: LiF (200)-SC)

・ 1.1 < X

散乱線理論強度が散乱線測定強度より大きい。この係数が大きいということは、分析結果において軽元素成分の影響が過大であること(コンプトン散乱線理論強度が大きい)を意味し、軽元素や超軽元素の情報が過剰に見積もられている可能性が高い。

4. 適用可能装置、算出可能条件等

コンプトンフィット係数算出機能は、ZSX PrimusIV, ZSX Primus IVi, ZSX Primus III NEXT の3機種で使用可能である。ただし、装置仕様として SQX 散乱線 FP 法(オプション)が適用されている事が必要である。

SQX 計算において、計算条件が下記の条件を満たす場合に、コンプトンフィット係数を算出できる。

- ・ 試料タイプ: 粉末, ポリマー, 液体
(液体は下面照射 ZSX Primus IVi のみ対応可能)
- ・ 残分設定: “推定する” 以外であること
- ・ 試料サイズ: 重量, 高さ, 底面サイズ(直径または面積のいずれか)が必要
- ・ 測定径: 測定径 ϕ 30 mm あるいは 20 mm

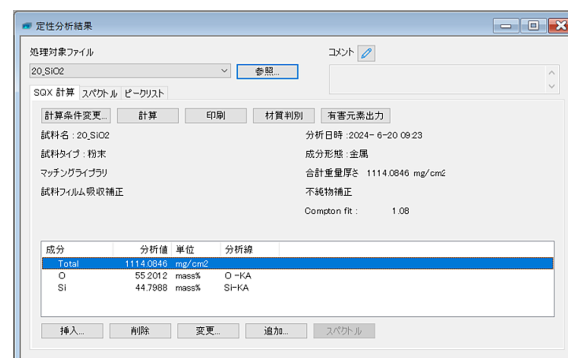
なお、コンプトンフィット係数算出時の注意点を以下に示す。

- ①測定径 ϕ 30 mm, あるいは 20 mm の分析面を平滑に満たすことができる試料であること
- ②試料からのみの散乱線情報が必要なため、試料以外からの散乱線は発生させないよう試料セッティングを行うこと。特に有限厚試料に対し試料保持台やダブルペレット法を用いると測定試料以外からの散乱線が発生するため誤差を生じるため注意が必要
- ③FP法であるため分析試料は均質な試料であることが重要。

5. 実施例

5.1. コンプトンフィット係数の表示画面

定性分析結果の SQX 計算タブ画面の “Compton fit” に係数が表示される。



5.2. コンプトンフィット係数の比較実施例

5.2.1. 石英ガラスへの適用例

石英ガラス (SiO₂) は Si(ケイ素) と O(酸素) の2元素で構成される単純な構成元素であるため、定量計算時での試料モデルを変え、コンプトンフィット係数がどのように変化するか直感的に理解しやすい。この試料の標準値は、Si(ケイ素) が 46.75 mass%, O(酸素) が 53.25 mass% である。SQX 計算で下記3条件での計算を実施し、コンプトンフィット係数の比較をした。SQX 分析結果とコンプトンフィット係数の比較を表1に示す。なお、散乱線強度を計算させるため、測定した試料厚さ情報を入力する必要がある。ノギスで実際の試料厚みを計り、厚み 3 mm を入力値として用いている。

〈試料モデル設定例〉

- ・ 設定1 成分形態: Si(分析線 Si-K α), O(分析線 O-K α) が含有モデル

表1. SQX 分析値とコンプトンフィット係数.

元素/成分	O	Si	SiO ₂	コンプトン フィット 係数
標準値 (単位)	53.25 (mass%)	46.75 (mass%)	100 (mass%)	
設定1	54.01	45.99	—	1.06
設定2	—	—	100	1.03
設定3	—	100	—	0.25

- ・設定2 成分形態: SiO₂ (分析線 Si-K α) のみが含有モデル
- ・設定3 成分形態: Si (分析線 Si-K α) のみ含有モデル

設定1において, Si (ケイ素) の含有率は Si-K α , O (酸素) の含有率は O-K α を分析線として用いた試料モデルである. 得られたコンプトンフィット係数が 1.06 であることから, 散乱線理論強度と散乱線測定強度とよく一致していることを意味している.

設定2は組成 SiO₂ (二酸化ケイ素) としての含有率を求める試料モデルである. コンプトンフィット係数が 1.03 であることから, SiO₂ が 100 mass% として計算される散乱線理論強度と散乱線測定強度がよく一致していることを意味している.

一方, 設定3は間違った試料モデル設定事例として, 試料 SiO₂ を Si (ケイ素) のみ含有している場合を示した. コンプトンフィット係数が 0.25 と非常に小さい値であることから, 本来試料に存在する O (酸素) が分析対象元素として考慮されておらず, 散乱線理論強度が散乱線測定強度と比較し, O (酸素) が存在しないため小さすぎることを意味している. 分析結果も Si 100 mass% は不適切な分析値であることが明確に判断できる.

5.2.2. 厚みの影響を受ける試料への適用事例

厚みの影響を受ける試料例としてポリマー中のカドミウム分析の適用例を紹介する. ポリマー中の重元素分析においてその分析線のエネルギーが高いため, 分析深さが深く試料厚みの影響を受ける. よって試料サイズ設定を正しく設定し厚さ影響補正を行う必要がある.

カドミウム含有ポリエチレン試料 (VDA004/IRMM 製) のディスク状試料 (直径 40 mm, 重量 2.2 g, 厚さ 2 mm) を用いた. 下記の試料モデル設定例でのカドミウム分析値とコンプトンフィット係数の比較を表2に示す. なお, バランス成分 (非測定成分) は CH₂ とし, 散乱線強度を計算させるための測定した試料厚さ 2 mm を固定値として用いた.

〈試料モデル設定例〉

設定1: 試料サイズ設定を正しく設定した場合 (直径 40 mm, 重量 2.2 g)

表2. SQX 分析値とコンプトンフィット係数.

元素/成分	Cd	CH ₂	コンプトン フィット 係数
標準値 (単位)	407 (ppm)	残分	
設定1	403	残分	0.96
設定2	854	残分	0.46

表3. SQX 分析値とコンプトンフィット係数.

元素/成分	Li	O	P	Compton Fit
標準値 (単位)	17.98 (mass%)	55.27 (mass%)	26.75 (mass%)	
設定1	—	66.0	34.0	0.73
設定2	17.98 (固定値)	55.0	27.0	0.87

設定2: 試料サイズ設定の試料重量を 1 g と間違っ
て設定した場合 (直径 40 mm, 重量 1 g)

設定1は正しく試料サイズ情報が設定されているため, コンプトンフィット係数が 1 に近いことがわかる. よって得られた Cd (カドミウム) の分析値が標準値と近いことの判断ができる.

一方設定2はコンプトンフィット係数が 0.46 と 1 より非常に小さく, このことは分析結果から計算される散乱線理論強度が散乱線測定強度より小さい, つまり単位面積当たりの付着量 (g/cm²) が少ないことを示唆している. よって, ポリマー中のカドミウムの含有率において, 標準値 407 ppm に対して, 854 ppm とほぼ 2 倍程度高く分析値として見積もられるが, コンプトンフィット係数が大きくずれていることからこの分析値は正しくないこと判断ができる.

5.2.3. 非測定元素/成分を含む適用事例

5.2.3.1. 粉末試料の測定事例

Li (リチウム) を含む粉末試薬としてリン酸リチウム (Li₃PO₄) の測定事例を示す. 測定元素範囲として B ~ Cm で全定性分析を行った. この元素範囲での主要検出元素は O (酸素) と P (リン) となる. 下記の試料モデル設定例での分析値とコンプトンフィット係数の比較を表3に示す.

〈試料モデル設定例〉

設定1: O (酸素) と P (リン) の 2 元素含有モデル

設定2: Li (リチウム) を入力固定値元素とし, Li (リチウム), O (酸素), P (リン) の 3 元素含有モデル

設定1では主成分として O, P しか検出されないためこの 2 元素のみ含有している試料モデルでのコンプトンフィット係数は 0.73 になっており, 2 元素の定量値から計算される散乱線理論強度が散乱線測定強度より小さいことを示している. つまり, 測定元素範囲を考慮すると試料には Be 以下の元素が存在していること

を意味し、この2元素の分析値の信頼性が低いと示唆される。

設定2では、この試料リン酸リチウム (Li_3PO_4) であるため、非測定元素となるLi(リチウム)を追加し、その含有率を固定値(標準値を使用)として設定し再計算を実施した。その結果、計算される散乱線強度が高くなり、コンプトンフィット係数は0.73から0.87へ改善され、評価基準である目安の0.9に近いことから、この求められた分析値の信頼性が高いことが示唆され、O(酸素)、P(リン)の含有率も標準値と近いことがわかる。

5.2.3.2. 液体試料の測定事例

液体試料を液体法(直接法)で測定する場合、試料フィルムを張った試料セルに液体をそのまま充填し、ヘリウム(または窒素ガス)等のガス雰囲気下で測定を行う必要がある。よって酸素以下の元素は測定対象外となり、非測定成分としての溶媒情報を必ず正しく設定する必要がある。

Zn(亜鉛)1000 ppm原子吸光液を6 μm ポリプロピレンフィルムを張った試料セルへ5 g充填し、ヘリウム雰囲気下でSQX分析を実施した。この元素範囲での主要検出元素はZn(亜鉛)となる。下記の各試料モデル設定例でのSQX分析値とコンプトンフィット係数の比較を表4に示す。

〈試料モデル設定例〉

設定1：溶媒を H_2O (水)に設定した場合

設定2：溶媒を CH_2 (パラフィン系オイル)に設定した場合

設定1は、試料モデルとして水(H_2O)を溶媒として設定した場合であり、コンプトンフィット係数は0.93が得られ、分析値から計算される散乱線理論強度と散乱線測定強度がよく一致していることを示している。よってZn(亜鉛)の分析値が正しいことが示唆され、

表4. SQX分析値とコンプトンフィット係数.

元素/成分	Zn	H_2O	CH_2	コンプトン フィット係数
標準値 (単位)	1000 (ppm)	残分	残分	
設定1	1065	残分	—	0.93
設定2	443	—	残分	1.20

分析値は標準値とよく一致している。

一方設定2は、溶媒種の設定を CH_2 (パラフィン系オイル)とした場合を示した。この場合、コンプトンフィット係数が1.2であることから、分析結果から計算される散乱線理論強度が散乱線測定強度より高いことを意味する。つまり測定試料の共存元素成分が実試料の結果より軽い元素が多く含まれていることを意味し、その影響として分析線Zn-K α の吸収が少なくなり、Zn(亜鉛)含有率が実際より低く見積もられ、結果として標準値1000 ppmに対して443 ppmと誤差が大きくなってしまふことがわかる。

6. まとめ

スタンダードレスFP分析であるSQX分析において、SQX分析値結果から計算される散乱線理論強度と散乱線測定強度の比であるコンプトンフィット係数を導入することでSQX分析値・試料モデル設定・各種補正方法の妥当性を容易に判断することが可能となった。

参考文献

- (1) 河野久征・日本分析化学会・X線分析研究懇談会(編)：X線分析の進歩19, (1988), アグネ技術センター, pp. 307, 328.
- (2) 株式会社リガク：蛍光X線分析ハンドブック, 「スタンダードレスFP分析」(2023), pp. 125–131.