

『XRFとICP-MS：どちらが優れている？ 選び方のポイント解説』

No.	質問	回答(XRF リガクコメント)	回答(ICP-MS PerkinElmerコメント)
1	XRFのルースパウダー法のセルは、使用後エタノールで拭いて使いまわしているのですが、使い捨ての方がよいでしょうか？	下記リスクがございますので、使い捨てを推奨いたします。 ・清掃不十分による、測定試料の汚染による誤検出。 ・プラスチック容器部品劣化による、組付け不良及び試料飛散。	-
2	XRFは軽元素に弱いですが、軽元素の検出下限はどの程度を考えておけばよろしいでしょうか。	イメージとしては、高出力の波長分散型XRFを使用した時に、有機物に含まれるNaで10ppm以下くらいです。より原子番号が若くなるほど感度が落ちてきます。試料組成で大きく変わるので、本回答は目安としてお考えください。	-
3	XRFで分析可能な元素としてBe~とのことですが、SEM-EDSと比べて、軽元素に対する感度が異なるのかと、異なる場合その理由を教えてください。	SEMの場合、電子を利用することから、真空度がXRFと比べるとより小さい環境となっています。また、検出器に使用する窓を工夫するなどができるため、Liといった元素も分析できる事例があるようです。	-
4	波長分散型XRFだでも、検出下限地は0.1~1ppmくらいでしょうか？	高出力WDXにおいても、XRF原理的に感度的に優位なポリマー中の重金属元素で検出下限0.1~1ppmとなります。	-
5	XRFでの検量線法において、標準試料の組成は測定試料の組成とどの程度合わせることが望ましいのでしょうか。	アルミ合金を分析したい場合はアルミ合金を、オイルを分析したい場合はオイル、といったように、まず大まかな品種は最低でも揃える必要があります。同品種でも、細かな組成によりX線強度の振る舞いは変化するため、別途検証することを推奨いたします。	-
6	複合金属酸化物の合成実験をしており、生成物の化学組成分析の一つとしてICPを使用しています。ICP-MSとICP-AESを比較してMSの方が高感度であると理解していますが、実際には前処理や希釈溶液の調製が必要であり、生成物の化学組成分析レベルではMSよりもAESの方が扱いやすいのでしょうか？ MSとAESの使い分けについて教えてください。また、コストおよび手間と検出感度の関係について、教えてください。	-	組成分析であれば、基本的にはどちらでも測定は可能だと思いますが、濃度が高いと思いますので、ICP-OESの方が容易だと思います。主成分と微量成分を同時に測定したい場合には微量成分の濃度によっては、ICP-MSでないと測定できない可能性があります。結局は何倍に希釈した時に、どれくらいの濃度になるかによると思います。また、ICP-MSの注意点としてはメモリー効果です。1つ目のサンプルの主成分と2つ目のサンプルの微量成分が同じ元素の場合にはメモリー効果に注意が必要です。ICP-MSでは、真空内部まで汚染する可能性があります。（装置によって汚染の度合いが異なります。）
7	含有物質が不明で。元素定性からの含有量把握として、どちらも定性⇒半定量可能でしょうか？ 特にXRFについて波長分散型は含有元素の半定量可能でしょうか？	波長分散型、エネルギー分散型ともに定性、半定量分析機能を有する装置は多いです。すべての装置に付属する機能ではございませんので、各装置のソフトウェアの仕様をご確認いただくことを推奨いたします。	ICP-MSではすべての元素の標準液が無くて、元素間の感度比でおおよその濃度を求める半定量ソフトが内蔵されていることが多いと思います。ただし、質量数によって感度が変わるので、出来るだけ広範囲（低マスから高マスまで）の標準液があることが望ましく、当然、元素数が多いほど精度も高くなります。
事前	妨害元素が多い時に原子吸光とICP-OES の選定の優先度	-	原子吸光の場合には補正の精度（ゼーマン補正など）、ICP-OESの場合には分解能や画像処理解析が可能か？（半導体検出器）などによって異なると思います。また、元素数が多い場合には原子吸光では測定時間がかかるとは思います。全体的な感度は原子吸光の方が良いと思います。元素数や検出感度など何を優先するかだと思います。
事前	測定元素について、XRF向きの元素、MS向きの元素があれば教えてください。	検出下限という点は除いてコメントをします。原理上、原子番号4のBeから96番のCmまで分析可能です。ただし、原子番号が若くなるほど、感度が低下していきます。例えば原子番号3のLiはXRFでは困難です。	ICP-MSではPやSのようにイオン化しにくくおかつ、窒素や酸素によるスペクトル干渉がある元素があまり得意ではありません。ただし、スペクトル干渉については最近ではコリジョンリアクションセルによって除去されるようになってきているので、サブ p p b での測定が可能になってきています。また、酸分解に用いた酸の種類によってスペクトル干渉が発生することがあります。例えば塩酸を用いて酸分解した場合、CrやV、Asなどにスペクトル干渉が発生します。このスペクトル干渉が除去できるような装置でない場合には測定が困難なことがあります。
事前	測定元素について、XRF向きの元素、MS向きの元素があれば教えてください。	同上	同上
事前	両装置の校正方法と考え方を知りたいです。	XRFは、ドリフト補正やPHA調整を行います。波長分散型XRFではPHAは毎日実施しています。	セットアップ溶液を用いて調整を行います。感度が高いに越したことはありませんが、酸化物生成比や2価イオン生成比、バックグラウンドが上昇しないように、自動で感度調整を行います。

『XRFとICP-MS：どちらが優れている？ 選び方のポイント解説』

No.	質問	回答(XRF リガクコメント)	回答(ICP-MS PerkinElmerコメント)
事前	XRF測定で鉄濃度をFeOと標記するかFe ₂ O ₃ と標記するかをどう判断するか。	実際には、二価と三価の酸化物が混在し、XRFではこれらの判別が難しいため、標準値ではトータルFe ₂ O ₃ という表現を使用しています。またXRFの分析値の表記では主にFe ₂ O ₃ を使用します。	
事前	XRF、ICP-MSに加え、ICP-OESはどのような立ち位置になるでしょうか。	-	マトリックスを含むサンプルの場合、基本的にはICP-MSよりICP-OESの方が耐性があると思います。つまり、濃度の高い状況で測定することが可能です。一方、全体的に検出感度はICP-OESよりもICP-MSの方が高いので希釈倍率と検出下限値との関係だと思いますが、一般的にはICP-MSの方が低い濃度が測定できると思います。目的の濃度が達成できるのであればICP-OESでも良いと思います。
事前	同じ試料をXRFとICP-MSで分析した結果に大きな違いがあった場合、どのように解釈すればよいでしょうか？ どちらか片方の分析にしたほうがよいでしょうか？	-	ICP-MSで固体試料を測定する場合には溶液化する前処理とICP-MSでの測定の2つの工程があります。前処理時は揮散損出や汚染がありますが、完全密閉方式のマイクロウェーブであれば揮散損出をある程度、抑えることが可能であり、外部からの汚染も少なくなります。ICP-MSでは非スペクトル干渉とスペクトル干渉があり、非スペクトル干渉については添加回収試験で確認が可能です。スペクトル干渉についてはコリジョンリアクションセル法が有効ですが、装置によってはその効果は大きく変わります。これらの要因がすべてクリアになれば、正しいと証明できると思います。
事前	それぞれの装置でマトリックス効果の原因となる成分とその影響はどのようなものと考えられるか御教授御願しいたい。	XRF：試料によりけりですが、重元素主成分だと、軽元素の蛍光X線は試料自身による吸収で、検出しにくくなります。また、成分比によってX線強度が変化するため、マトリックス補正による検量線やFP法で対応しています。	ICP-MSではマトリックスによって物理干渉（サンプルの粘性など）やイオン化干渉（イオン化しやすい元素のマトリックスによって起こるイオン化効率の変化）、マトリックス干渉（空間電荷効果－真空内でのイオン同士の衝突）などがあり、添加回収試験で確認できます。特に質量数の大きい元素がマトリックスになる場合や測定対象元素の質量数が低い場合には空間電荷効果が強くなり、感度が低下しやすくなります。また、マトリックスによって発生するスペクトル干渉があり、コリジョンリアクションセルによって除去できます。（装置によって除去効果は異なります。）
事前	蛍光X線装置を用いた組成決定について、各種元素の含有割合の誤差がどのように決定されるかを教えてください。	ここでは試料のマトリックスや、試料状態のことを除いて、議論します。X線強度のばらつきのみで議論した場合、高強度であれば定量値の誤差は小さくなります。例えば主成分（～mass%）に対しては、一般的に相対標準偏差が0.1%～1%と精度良く分析可能です。一方で、微量成分となると相対標準偏差が10%を超えてくるケースがあります。また、元素によって得られるX線強度が変化し、原子番号が若い元素ほどX線強度を得にくくなるため、定量誤差が生じやすくなります。	-
事前	排水処理水の分析でICPを利用しておりますが、XRFでの測定事例があれば教えてください。	例えば、弊社NANO HUNTER IIにて分析した事例がございます。他にもアプリケーションについてご興味があれば、お気軽にお問い合わせください。 B-XRF3023 https://rigaku.com/ja/resources/application-notes/b-xrf3023-toxic-trace-elements-in-wastewater	-
事前	原薬10mgに含まれる金属をどれくらいオーダーで検出可能か。10 ppb 0.1, 1.0, 10 ppm?	例えば、酸化物の粉末試料10mg中のFeを分析した場合、LLDが100ppm前後です。試料量や対象元素によって感度が変わるのでひとつの目安としてください。	サンプルが少量の場合、希釈倍率が高くなってしまふことが問題になります。ヒートブロック（ホットプレート）で蒸発乾固後に希硝酸で回収などが出来るのであれば、回収液量を少なく出来るので、希釈倍率が低くなります。ICP-MSでは最少20μL/minのネブライザーを用いれば、1mLもあれば十分10元素の測定が可能です。一方マイクロウェーブの場合には分解容器の中に更に小さな容器を入れて分解することも可能です。検出下限値は元素によって異なりますが、1000倍希釈であれば、溶液濃度で1ng/Lが固体中で1μg/kgの検出下限値になります。

『XRFとICP-MS：どちらが優れている？ 選び方のポイント解説』

No.	質問	回答(XRF リガクコメント)	回答(ICP-MS PerkinElmerコメント)
事前	TXRFがICP-MSの前段階で使用できる金属分析装置であると期待しております。TXRFではArの影響でNaがみられないと認識しており、それを改善するには窒素雰囲気下測定で改善されるのでしょうか。また、どうすればTXRFで軽元素を見ることができるのでしょうか	大気中のArを除去する手段として、窒素ガスやヘリウムガスの使用や真空雰囲気にすることを勧めます。また軽元素の分析において、雰囲気を変更することで感度向上が期待できます。	-
事前	XRFでXPSのように化学状態を議論しにくい要因、定量誤差の要因(多重励起が要因?)、チャージアップのケア方法	XRFで化学状態を議論しにくい理由としては、ケミカルシフトに伴う、ピークの変化が小さいことです。弊社ではこれまでに、2結晶分光により、分解能を向上させたピークを検出し化学状態を評価した事例がございます。	-
事前	XRFの検出限界はどの程度でしょうか。検出下限付近だと分析精度は低下しますか。	ppmオーダーといった検出下限に近い微量成分となると相対標準偏差が10%を超えるケースがあります。 また、元素によって得られるX線強度が変化し、原子番号が若い元素ほどX線強度を得にくくなるため、定量誤差が生じやすくなります。	-
事前	特にありません。当日は宜しくお願い致します。		
事前	ウルトラキャリアを用いた液体試料の測定方法について(乾燥方法、測定条件など)	ウルトラキャリアの乾燥法として、50~60℃程度で加熱することでリングの変形を抑えることができます。また、早く乾燥させたい場合は低温真空乾燥機をご利用ください。ここでは定性分析の測定条件について説明します。ZSX シリーズをお使いであれば、EZスキャンで試料タイプを「フィルタ」にして測定すると良いです。 また、注目元素がある場合は、定性アプリケーションから作成していただき、「定角測定」を追加することで、より精度良く分析可能です。もし、具体的な説明が必要な場合は、ラボにお気軽にお問い合わせください。	-
事前	業務都合上、ご講演に参加できない時間があります。動画配信は可能でしょうか。	オンデマンド配信を公開します。	-
事前	XRFとICP-MSのどちらにも半定量分析がありますが、それぞれの程度の正確さで定量できるのでしょうか。また、どの程度の濃度まで半定量分析で定量できるのでしょうか。	XRFについては、FP法によるスタンダードレス分析がございます。測定の相対標準偏差は1%台は期待できますが、値の正確さで言うと、10%程度誤差が生じる場合がございます。 半定量分析できる領域として、ピークを検出できることです。これは、検量線法と同じ考えとなります。	ICP-MSではすべての元素の標準液が無くても、元素間の感度比でおおよその濃度を求める半定量ソフトが内蔵されていることが多いと思います。ただし、質量数によって感度が変わるので、出来るだけ広範囲(低マスから高マスまで)の標準液があることが望ましく、当然、元素数が多いほど精度も高くなります。 検出下限値については定量分析ほど最適な条件では測定しないことがあるため、多少低下する可能性があります。
事前	XRFとICP-MSにおける補間関係元素が知りたい。	XRFではLiの分析が困難です。一方でリンや硫黄、塩素、重金属などに対しては比較的容易に分析可能です。	ICP-MSでは大気圧にプラズマがあるため、酸素や窒素などの測定が困難です。
事前	生体試料の元素分析にはどちらが適していますか？また、それぞれの検出限界について教えてください。	今回のWebinarでご紹介したように微量成分の分析においては、ICP-MSに軍配があります。検出下限はXRFで0.1ppm~ppmオーダーとなります。	同左
事前	波長分散型では固体の平板しかとれず、液体は解析不可能ですね、エネルギー分散型では液体も解析できますが、分解能が落ちるためICPより精度が劣るのでしょうか。選ぶ基準が知りたいです。	波長分散型XRFでも液体の分析は可能です。是非下記リンクのオンデマンドWebinarをご視聴ください。 https://rigaku.com/ja/resources/webinars/211022-xrf-liquid-sample なお、精度については、微量成分となるとWDX、EDX問わず、ICPの方が得意となります。	-
事前	XRFの半定量値とICPでSi分析値が大きく異なることがあるのですが、よくある事象でしょうか。	XRFで起きうる誤差は、試料の不均一、粒度効果や、鉱物効果によって生じることがあります。より正確な分析を求める場合は、ガラスビード法を用いた試料調製を推奨します。	Siの場合、フッ化水素酸を入れて開放系で加熱すると揮散します。ICP-MSの方が低い値であればその可能性が高いと思います。完全密閉方式のマイクロウェーブで分解する必要があります。
事前	XRFで極端に検出しにくい元素はございますか。また、全く同じ試料を分析した際に、信頼すべきはICP法によるものの方でしょうか。	XRFで極端に検出しにくいのは、比較的原子番号が若い元素(Be、Bなど)となります。原子番号3のLiはXRFでは分析困難となります。	-

『XRFとICP-MS：どちらが優れている？ 選び方のポイント解説』

No.	質問	回答(XRF リガクコメント)	回答(ICP-MS PerkinElmerコメント)
事前	当日は他の用務のため視聴できません。後日動画の閲覧ができますでしょうか？	オンデマンド配信を公開します。	
事前	試料・目的等で使い分けるとは思いますが、その辺の具体例が聞けることを期待します。次の業務のため15分前には退席予定ですが、予めご了承ください。可能なら、説明資料を後日いただけると幸いです。	説明資料について、別途ご連絡いたします。	-
事前	蛍光X線分析で、重金属が含まれていないことの確認は自信をもってできるものでしょうか。	XRFで目的の元素が含まれていないことを確認する場合、装置が示す検出下限を一つの指標としてください。より低い濃度の微量成分の有無を議論する場合は、測定時間を長くすることで検出下限を向上させることができますので、是非覚えておいてください。それでも議論が難しい場合は、ICP-OESやICP-MSといった別手法でご検討ください。	-
事前	試料調整の容易さや、測定データ・結果の安定性などが焦点となるのでしょうか？	試料調製の簡便さで言えば、XRFが有利です。結果のばらつきについては、ppmオーダーといった微量成分になるほど定量誤差が生じるため、ICP-MSの方が有利です。	固体試料の場合には基本的には溶液化する必要があります。ヒートブロック（ホットプレート）の場合、揮散損出や汚染に注意が必要です。マイクロウェーブでは完全密閉方式でない場合、揮散損出する可能性があるため注意が必要です。 一方、ICP-MSでの測定は希釈倍率によって検出下限値は高くなりますが、元々の感度が高いため、固体中で $\mu\text{g}/\text{kg}$ 前後の検出下限値が得られると思います。