

リファレンスフリー蛍光 X 線分析における 標準物質の使用について

—金属多層膜の認証標準物質 NMIJ CRM 5208-a での経験を中心に—

桜井健次^{a*}, 水平 学^b, 青山朋樹^c, 松永大輔^c, 山田康治郎^d,
池田 智^d, 大森崇史^e, 西埜 誠^f, 中村秀樹^f, 沖 充浩^g,
深井隆行^h, 大柿真毅^h, 衣笠元気ⁱ, 小沼雅敬^j, 野間 敬^k, 山路 功^l

How to Use Reference Materials in Reference-Free X-Ray Fluorescence Analysis —Experience in the Certified Reference Material NMIJ CRM 5208-a—

Kenji SAKURAI^{a*}, Manabu MIZUHIRA^b, Tomoki AOYAMA^c,
Daisuke MATSUNAGA^c, Yasujiro YAMADA^d, Satoshi IKEDA^d, Takashi OMORI^e,
Makoto NISHINO^f, Hideki NAKAMURA^f, Mitsuhiro OKI^g, Takayuki FUKAI^h,
Masataka OHGAKI^h, Genki KINUGASAⁱ, Masayuki ONUMA^j,
Takashi NOMA^k and Isao YAMAJI^l

^a National Institute for Materials Science
1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

^b Bruker Japan

3-9, Moriyamachi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-0022, Japan

^c HORIBA Ltd.

2, Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku Kyoto 601-8510, Japan

^d Rigaku Corp.

3-9-12, Matsubara-cho, Akishima, Tokyo 196-8666, Japan

^e Techno X Co., Ltd.

5-18-20 Higashinakajima, HigashiYodogawa-ku, Osaka 533-0033, Japan

^f Shimadzu Corporation

1 Nishinokyo Kuwabaracho, Nakagyo-ku Kyoto 604-8511, Japan

^g Toshiba Corporation

1 Komukai-toshiba-cho, Saiwai-ku Kawasaki, Kanagawa 212-8581, Japan

a 国立研究開発法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現 1-2-1 〒 305-0047 *連絡著者: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

b ブルカージャパン株式会社 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9 〒 221-0022

c 株式会社堀場製作所 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 〒 601-8510

d 株式会社リガク 東京都昭島市松原町 3-9-12 〒 196-8666

e 株式会社テクノエックス 大阪府大阪市東淀川区東中島 5-18-20 〒 533-0033

f 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 〒 604-8511

g 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 〒 212-8582

h 株式会社日立ハイテクサイエンス 東京都中央区新富 2-15-5 RBM 築地ビル 〒 104-0041

i 日本電子株式会社 東京都昭島市武蔵野 3-1-2 〒 196-8558

j 東芝ナノアナリシス株式会社 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 〒 235-8522

k キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子 3-30-2 〒 146-8501

l スペクトリス株式会社パナリティカル事業部 東京都港区浜松町 1-7-3 第一ビル 〒 105-0013

^h Hitachi High-Tech Science Corporation
2-15-5, Shintomi, Chuo-ku, Tokyo 104-0041, Japan

ⁱ JEOL
3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-0021, Japan

^j Toshiba Nanoanalysis Corporation
8, Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama, Kanagawa 235-8522, Japan

^k Canon Inc.
30-2, Shimomaruko 3-chome, Ota-ku, Tokyo 146-8501, Japan

^l Spectris Co., Ltd PANalytical Division
1-7-3, Hamamatsucho, Minato-ku, Tokyo 105-0013, Japan

(Received 5 January 2018, Revised 12 January 2018, Accepted 21 January 2018)

In the latest practical X-ray fluorescence analysis, reference-free determination without the use of calibration curve is frequently employed. Supplying and distributing certified reference materials widely are crucial to maintain high reliability of analysis, in spite of wide variety of instruments, operators and conditions for measurements. Based on some experiences of the round robin test for developing the certified reference material NMIJ CRM 5208-a, the present paper describes some recommendations and remarks for end users.

[Key words] Quantitative analysis, Reliability, Fundamental parameter method, Reference-material

最近の蛍光 X 線分析では、検量線作成を前提としないリファレンスフリーな定量分析法を用いる機会が増している。全国のあらゆる分析の現場で用いられている機器、その担当者、そこで日常的に用いられている諸条件の個別の差異を超え、高い信頼性を確保するためには、認証標準物質を広く普及させることが有望と考えられる。本稿では、認証標準物質 NMIJ CRM 5208-a の開発にかかるラウンドロビンの経験をもとに、分析の現場での推奨使用法や各種の注意事項を述べる。

[キーワード] 定量分析, 信頼性, ファンダメンタルパラメータ法, 標準物質

1. はじめに

蛍光 X 線分析法は、1 次 X 線を試料に照射したときに放出される元素に固有な蛍光 X 線を測定し、試料の化学組成を分析する方法である¹⁾。その定量分析には元素の濃度と蛍光 X 線強度の関係をプロットした検量線が使用される。蛍光 X 線強度は、元素の濃度だけでなくマトリックスの化学組成にも依存するから、検量線を作成するためには、マトリックスが類似しており、かつ元素の濃度が既知の試料群をあらかじめ

用意する必要がある。他方、応用分野によっては、検量線作成が必ずしも容易ではない場合もあり、そのようなとき、理論式によって計算される蛍光 X 線強度を主に用い、検量線を作成せずに定量分析を行う方法(以下、リファレンスフリー蛍光 X 線分析法と呼ぶ)が採用されていた。定量分析の操作が簡便、容易であることは、応用上、有利である。最近では、バッテリー駆動で人が手に持って持ち運び使用できるハンドヘルド・モバイル型の蛍光 X 線分析装置にもリファレンスフリーの定量分析が多く導入さ

れ、これまでにない応用範囲の広がりを見せている。その結果、分析を専門とするわけではない人々が、機器やソフトウェアの内部動作を熟知しないまま業務を行い、分析値を扱うことも珍しくなくなってきた。コンピューターのはじき出す分析値が一人歩きし、その裏付けに誰も自信がもてない不安定な状況が生まれることは社会にとってのリスク要因である。分析のエキスパートが不在の現場では特に心配である。

日本全国のあらゆる場所に散在するすべての X 線分析の機器において、そこで行われているリファレンスフリー蛍光 X 線分析法の信頼性を確認するための 1 つの方法は、全国共通に使用可能な認証標準物質^{2,3)}の開発と普及である。それぞれの応用分野に適した認証標準物質を流通させ、その場所で使用されている機器によって実際に分析を行い、所定の値が得られるかどうかを点検することにより、かなり状況を改善できるのではないかと期待される。

2016 年 6 月～9 月、本稿の著者ら民間企業 11 社は、めっき等のアプリケーションでの利用を想定した金属多層膜の共通試料を用いたラウンドロビンテスト（その試料がリファレンスフリー蛍光 X 線分析法のツールとしてどの程度安定で信頼性が確保できるかを検証することを目的とし、JIS Q17043 に記載されている試験所間比較⁴⁾に準じる方法での試験）に参加した。その試料は、のちに、国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センターによる認証（走査型電子顕微鏡による試料断面観察および化学分析（誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-OES）、ICP 質量分析法（ICP-MS）、および同位体希釈 ICP-MS）を受け、2017 年 5 月に認証標準物質 NMIJ CRM 5208-a として頒布された。このラウンドロビンテストでは、非破壊的

でリファレンスフリーな蛍光 X 線分析法によって非常に高信頼性のデータが得られることや、このような試料を日常的に所有、使用することの重要性、有用性が明らかになった⁵⁾。本稿では、その際の経験をもとに、認証標準物質を用いるうえでの推奨使用法や各種の注意事項を述べる。

2. リファレンスフリー蛍光 X 線分析法における認証標準物質の有用性

検量線作成を定量分析の前提としていないリファレンスフリー蛍光 X 線分析法において、認証標準物質はきわめて有用である。例えば、NMIJ CRM 5208-a は、金属多層膜の認証標準物質で、クロムコートされた石英基板上に表面側から金/ニッケル/銅の積層構造を有し、各層の形状膜厚と面密度（蛍光 X 線分析では質量膜厚と呼ぶことが多いので、以下質量膜厚と記す）の 2 つの値が認証されている。このような認証標準物質には、少なくとも次の 3 通りの用途がある。

- (1) 分析値の妥当性検証
- (2) 感度係数の校正
- (3) ルーチン分析の安定性の確認

第 1 の分析値の妥当性検証とは、認証標準物質とほぼ同等もしくはきわめて類似した組成や層構造の試料の分析の妥当性を点検、確認するために、その試料の測定の前後に認証標準物質も同条件で測定するものである。ただし、薄膜、多層膜の試料では、認証標準物質で認証されている厚さよりも厚い未知試料の分析に対して適用することはできないことに注意する必要がある。NMIJ CRM 5208-a の場合には、表面から第 2 層、第 3 層のニッケルと銅の形状膜厚は 996 nm および 1020 nm であるから、もっと厚い薄

膜、多層膜の試料を扱う時は、別の認証標準物質を入手する必要がある。NMIJ CRM 5208-a とほぼ同等もしくはきわめて類似した組成や層構造の試料では、分析値を形状膜厚として評価する場合においては、認証されている質量膜厚を認証されている形状膜厚で割って得られる密度値と、装置のソフトウェアで使用されている密度値に差異がないか点検することが望まれる。明らかな差異がある場合は、認証されている質量膜厚を認証されている膜厚で割って得られる密度値のほうを使用する。

第2の感度係数の校正とは、認証標準物質のデータを装置のソフトウェアに登録することにより、装置のソフトウェアによって得られる分析値と認証値の差が最小になるように感度係数を補正するものである。ただし、この校正を行う以前に、認証標準物質を測定して得られる分析値と認証値があまりにも大きく異なる場合は、分析条件、測定条件が適正でないかもしれない危険性を先に点検することが望ましい。

第3のルーチン分析の安定性の確認とは、認証標準物質を定期的に測定し、得られるスペクトルや分析値の繰り返し再現性を確認することにより、日々のルーチン分析が正しく行われていることを確認、管理するものである。その際、認証書に記載されている拡張不確かさを参考にする。

3. 認証標準物質の測定に関する留意事項

リファレンスフリー蛍光 X 線分析において、NMIJ CRM 5208-a 等の認証標準物質を測定する場合、以下の点に留意することが望まれる。

(1) 使用する機器

蛍光 X 線分析装置は、エネルギー分散型およ

び波長分散型のいずれを使用しても差し支えない。エネルギー分散型の場合は、スペクトルの重なりを避けるためにできるだけエネルギー分解能が 200 eV @ Mn K α (5.9 keV) よりも優れた装置を使用するのが望ましい。

(2) 機器の使用条件

測定条件は、使用する装置の推奨の条件を使用する。使用する X 線管によっては、特にエネルギー分散型の場合、入射 X 線スペクトルに含まれる特性 X 線との重なりを避ける必要があるときは 1 次フィルターを使用する。測定雰囲気は、大気中、真空、もしくは He 置換などである。

例えば、NMIJ CRM 5208-a の場合には、スペクトル線として Au には Au L α 線もしくは L β 線、Ni, Cu には K α 線もしくは K β 線を採用し、X 線管電圧は 30 kV 以上とする。X 線管にタンングステン管を用いて測定を行う場合、Au, Ni, Cu の分析線との重なりを避けられるよう、W の L 線 (6.5~12.5 keV) を効率的に吸収、除去するような材質、厚みの 1 次フィルターを導入する。

(3) カウント数、測定時間、統計変動

分析現場によっては、スクリーニング等を行う目的で極端に短時間の測定が日常的に行われている場合もあると思われるが、認証標準物質の測定によって分析の妥当性の確認や機器・方法の校正を行う際には、十分に統計誤差を小さくすることを優先し、例えば次のような測定条件を用いることが望ましい。

- ・測定する蛍光 X 線の積分強度(ネット)を 10,000 カウント以上とする。
- ・5~7 回繰り返し測定して平均を使用する。

(4) ビームサイズ、測定地点の数

試料の不均一さが誤差を生む大きな要因になることを考慮し、ビームサイズを適切に選び、

かつ、複数地点の分析を行うことが望ましい。NMIJ CRM 5208-a の場合には、認証値が 3 mm の分析径で得られたものであることを考慮し、相応するビームサイズを選択するとよい。他方、10~100 ミクロンの微小ビームを用い、広範囲を XY 走査してマッピングを行うと、その試料の不均一さについて定量的な情報を得ることができる。

4. 認証標準物質の保管や取扱いに関する留意事項

認証標準物質は、分析の信頼性を確保するうえできわめて重要なものであり、保管や取扱いには細心の注意を払うべきである。取扱いに際しては、表面を傷付けないように、また汚さないように注意する。NMIJ CRM 5208-a の場合、認証書に、窒素雰囲気中で 5℃ から 35℃ で保管するようという記載がある。窒素雰囲気中の保管ができない現場も多いかもしれないが、最低でも低湿度の雰囲気（デシケーター等）を利用する必要がある。薄膜等の場合は、剥離しやすく、汚損の影響も受けやすいので、素手で触らず、必ずピンセットなどを使用し、その場合も、あまりにも強い力を加えないなど、注意して取り扱うようにする。

認証標準物質には有効期間があり、NMIJ CRM 5208-a の場合、出荷日から 1 年である。特に波長分散型の装置を使用する場合、X 線照射による損傷、劣化が起きる場合がある。実際、ラウンドロビンテストを実施したときも、参加 11 社を順にまわって終了する時点では、わずかながらも表面の汚損が目視で認められた。繰り返し使用による劣化はある程度やむを得ないものであり、同一条件で得られるデータを記録、管理し、複数地点の蛍光 X 線強度のばらつき

増大、あるいは蛍光 X 線強度そのものの著しい減少等、明らかな異常が認められたときは使用を中止する。

5. リファレンスフリー蛍光 X 線分析法の信頼性への懸念について

リファレンスフリー蛍光 X 線分析は、もとより万能の分析技術ではなく、いくつもの課題を抱えている。こうした課題を解決するための不断の努力に加え、信頼性に関して経験的に知られている事例、教訓を社会的に共有してことが今後重要と考えられる。ここでは、ありがちなケースについて、チェック項目を挙げておく。

(1) 認証標準物質の分析で認証値と異なる分析値が得られた場合

例えば、次の項目を点検するとよい。

- ・複数の機器がある場合、それぞれを用いて同じ認証標準物質を測定し、同じ分析値が得られるか。
- ・他の認証標準物質を測定した場合、認証値と分析値はよく一致するか。
- ・測定条件（X 線管の選択、管電圧の設定、検出器信号処理回路の増幅器ゲインの設定、測定時間等）は適切であるか。
- ・感度係数は正しく校正されているか。
- ・ビーム径を変化させ、あるいは複数地点の測定を行った結果はどうであるか。
- ・ソフトウェアの操作方法は間違っていないか。

(2) 一般の分析で想定外の異常と思える分析値が得られた場合

例えば、次の項目を点検するとよい。

- ・認証標準物質を分析して、認証値とよく一致する分析値が得られるかどうか。
- ・同一試料を過去に測定したことがあれば、そ

れと比較してスペクトルや強度はどうであるか.

- ・ 薄膜の膜厚測定の場合, その算出にあたって使用した密度の値が妥当であるか (NMIJ CRM 5208-a のように, 形状膜厚と質量膜厚の両方が認証されている試料が手もとにある場合は, 参考にするとうい).
- ・ 設定しているモデルは適切であるか (薄膜の場合で言えば, 層数を間違えていないか).
- ・ 酸化物, 水酸化物, 炭酸塩などの試料で, 測定にかからない軽元素を正しく考慮できているか.
- ・ 前項に挙げた測定条件, 感度係数, ビーム径, ソフトウエアなどの問題はないか.

6. おわりに

リファレンスフリー蛍光 X 線分析法は, 非破壊, 迅速で応用範囲も広い, きわめて有用な技術である. 利用分野は今後も拡大されてゆくと予想されるが, いかに高い信頼性を確保するかが, 今後ますます重要になると考えられる. 欧州では Fundamental Parameter Initiative のプロジェクト⁶⁾ が進行中である. リファレンスフリー分析に使用される X 線の物理定数を拡充し, またこれまでよりも正確さを向上させる狙いをもって取り組まれている. 毎年ヨーロッパ

各地で開催されている同プロジェクトの国際会議が, 2013 年に日本 (茨城県つくば市) で開催され, それを契機として, 国内でも高信頼性のリファレンスフリー蛍光 X 線分析に関連する活動が日常的に行われるようになった. 特に, 2017 年からは, 1 年に一度の研究会が定期開催されている.

金属多層膜測定のラウンドロビンテストの試料 (後に NMIJ CRM 5208-a として頒布されることになる候補物質) を提供して下さった国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センターの黒河明博士, 藤本俊幸博士に深く感謝いたします.

参考文献

- 1) JIS K 0119:2008 「蛍光 X 線分析通則」
- 2) 河島磯志: けい光 X 線分析用市販標準試料, X 線分析の進歩, **5**, 119 (1973).
- 3) JIS Q 0035:2008 「標準物質—認証のための一般的及び統計的な原則」
- 4) JIS Q 17043:2011 「適合性評価—技能試験に対する一般要求事項」
- 5) K. Sakurai, A. Kurokawa: to be submitted to X-ray Spectrometry.
- 6) FP initiative (International initiative on x-ray fundamental parameters) の情報は Web ページで提供されている. http://www.exsa.hu/news/?page_id=13