

# 蛍光X線分析装置によるSPM金属成分分析用標準化試料の作製

## Preparation of Samples for Standardization of Instrument for X-ray Fluorescence Analysis of SPM

安藤 仁 Hitoshi ANDO  
井上 康明 Yasuaki INOUE  
井上 俊明 Toshiaki INOUE  
佐藤 静雄 Shizuo SATOH

キーワード：蛍光X線分析，標準化試料，浮遊粒子状物質，多元素分析，励起吸収補正

key words : X-ray fluorescence analysis, samples for standardization of instrument suspended particulate matter, multi-elemental analysis, matrix correction

### 1 はじめに

標準化試料とは、「装置の所定の運転条件下において、X線強度及びその誤差が許容範囲以内にあることを確かめ装置の正常化を図るための試料」であり<sup>1)</sup>検量用試料（検量線または補正式を作成するための組成が既知である一連の試料群、「標準試料」とも言う）を利用することもできる。しかし、これらをDDTC<sup>2)</sup>キレート沈澱法<sup>2)</sup>などを用いてメンブランフィルターで作製したとき数回の測定でフィルターが破損してしまい長期間にわたる使用に耐えないことがある。たとえ、多数組調整し分析の都度順次用いた<sup>3)</sup>としても軽元素はDDTCでの沈澱条件を満足せず軽元素を含む標準化試料の作製は不可能である。

また、金属蒸着膜は各種金属の昇華温度が異なるため均一の混合金属蒸着膜は作製しにくい等、今まで、大気中粉塵分析を目的とした軽元素を含む安定した標準化試料は作製しにくかった。

「鉄及び鋼の蛍光X線分析方法」(JIS G1256-1982)には「標準化試料は標準試料の中から適切なものを選んで良いが、均質で再現性の良いものであれば、標準値を定めていない試料でもよい」とあり測定値の安定した固体試料すなわち疑似試料が用いられることがある。そこで今回、数十点の金属化合物と活性炭及びポリビニルアルコールを用いて作製が簡易で耐久性・安定性に優れた大気浮遊粒子状物質（以下SPMと略記する）金属成分分析用標準化試料を作製した。

また、この標準化試料を利用し波長分散(走査)型蛍光X線分析装置による軽元素も含むSPM金属成分の多元素分析を行ったので併せて報告する。

(注1) DDTC：ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム

### 2 標準化物質の作製

#### 2.1 作製手順

今回の測定対象元素はSPM中に存在している18元素である。これを19種類の化学物質（金属塩あるいは酸化物）を利用し、一部はアセトンあるいは純水より再結晶後使用した。（表1）

賦形剤として用いた活性炭は原料などから混入するカリウム、鉄、亜鉛を取り除くため、濃硝酸、純水で繰り返し洗浄し使用した。固化剤のポリビニルアルコールは250 μメッシュのふるいで分離したのち使用した。

その他に再結晶した硫酸アンモニウムを加える。これはSPM中に存在しているイオン化合物のバランス成分のつもりで加えていたのだが、その後、硫酸アンモニウムを加えずに作製すると瞬時的に固化が始まり形成できないことが分かった。一時的な含水物質として働くためと考えられる。

作製の都合上、測定する元素を3つのグループに分類し、SPM金属成分含有量を参考に前述物質を計量し乳鉢で粉砕後、混ぜ合わせた。活性炭、ポリビニルアルコール、硫酸アンモニウムの比は約5.5 : 4.6 : 1.0である。

これらの混合物に純水を加え練り合わせ、アルミリングで型どりをし80℃でオープン内で1時間ほど乾固させる。このままだと脆く、稠密に欠けるため試料加圧成形機で加圧成形した(20 t/cm<sup>2</sup>)<sup>4)</sup>。

表1 使用した化学物質

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO
NaCl	KNO <sub>3</sub>	CdCO <sub>3</sub>	CuCl
NaNO <sub>3</sub>	KBr	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PbO
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

## 2.2 装置の概要

今回使用した蛍光X線分析装置の諸元は表2のとおり

表2 蛍光X線分析装置諸元

装置名	RIX-3000全自動蛍光X線分析装置(理学電機製)
分析法	波長分散(走査)型分析法
X線管	エンドウィンドウ型 Rh, Cr管球
X線出力	40kV-70mA(Rh), 50kV-45mA(Cr)
X線通路	真空
分光結晶	Ge, TAP, PET, RX-40, LiF(200)
検出器	SC(シンチレーションカウンタ), F-PC(フロープロポーションカウンタ)
フィルター径	30 mm

## 2.3 標準化試料の測定結果

### 2.3.1 強度

強度は検量線上限付近になるように調整したが、平均的なSPMの測定値と比較して亜鉛はやや強度過多になった。これは、活性炭に含まれる亜鉛がすべて取り除けなかったためである。

ナトリウム、マグネシウムは強度不足となった。これは、このグループには鉄などの測定強度を高める励起効果の高い元素がないためと考えられる。そこで、このグループには通常のSPMの金属含有量に見合うだけの酸化鉄を加えて再調整した。

### 2.3.2 繰り返し精度

短期間中に3回の測定を行い、クロムのみ変動係数が0.50%とやや高いが他の元素は変動係数0.31%以下の値となり極めて良好な結果が得られた。

クロムに関しては他の元素と異なりX線の強度が低く、またクロムはX線管の対陰極元素なのでその変動係数が大きかったと考えられる。

また、3カ月間の長期間中に8回の測定を行った場合には、亜鉛を除き17の元素について、変動係数は3.90%以内であった。各元素のX線強度の変動係数を表3に示す。

従って、蛍光X線分析装置自身の変動および計数誤差を考えると、今回作製の標準化試料自身の変動は、無視できると考えられ、長期間に渡って軽元素を含む蛍光X線分析の標準化試料として使用できることが判った。

## 3 波長分散型蛍光X線分析装置によるSPM金属成分の多元素分析

SPMをローボリウムサンプラーを用いてメンブラン濾紙上に集め計量後、測定用ホルダーに載せ波長分散(走査)型蛍光X線分析装置を用いて多元素分析を実施した。

### 3.1 多元素分析用検量線の作成

#### 3.1.1 測定条件の見直し

粉塵サンプルは含有量的には少ないため出来るだけ効率の良い励起条件が望ましい。

今回、他の文献<sup>5)</sup>も参考にしながら軽元素の測定条件を見直し実施した所、以前より強度が改善された。今回使用した測定条件を表4に示す。

#### 3.1.2 検量線作成

検量線(含有量( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) vs 強度(kcps))作成のため、ICP発光分析用標準物質を利用して約20元素混合の溶液を作成し溶液の滴下(点滴)法<sup>6)</sup>で検量線を作成した。その他に放射化分析値および標準物質蒸着薄膜もデータとして加えた(データ数50以上)。

このうちマンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、鉛については、若干の補正を必要としたものはあるがほぼ良い検量線が得られた。

ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム等の軽元素については、存在比の多い物質を対象に励起吸収補正(マトリックス補正・非線形回帰計算)の検討を行った。

表3 標準化試料の繰り返し変動係数(精度)

	物質名	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr
短 期変 間動	レンジ(kcps)	0.0047	0.0042	0.1870	0.1800	0.0100	0.1890	0.0076	0.0025	0.0018
	標準偏差	0.0020	0.0018	0.0764	0.0787	0.0041	0.0884	0.0032	0.0011	0.0007
	変動係数(%)	0.04	0.05	0.19	0.07	0.01	0.11	0.18	0.28	0.50
長 期変 間動	レンジ(kcps)	0.5509	0.3462	0.8510	3.4100	1.8430	5.0410	0.0230	0.0188	0.0046
	標準偏差	0.2083	0.1422	0.2812	0.9644	0.7750	1.7177	0.0077	0.0057	0.0015
	変動係数(%)	3.90	3.71	0.68	0.82	2.00	2.17	0.44	1.54	0.98

  

	物質名	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Cd	Pb	Cl
短 期変 間動	レンジ(kcps)	0.0012	0.0115	0.0106	0.0060	0.0180	0.0820	0.0010	0.0320	0.0255
	標準偏差	0.0005	0.0048	0.0043	0.0024	0.0083	0.0369	0.0004	0.0149	0.0104
	変動係数(%)	0.29	0.07	0.15	0.05	0.06	0.31	0.21	0.09	0.25
長 期変 間動	レンジ(kcps)	0.0072	0.4830	0.0714	0.1332	2.3350	0.3050	0.0087	0.3580	0.3073
	標準偏差	0.0024	0.1542	0.0229	0.0457	0.9771	0.1064	0.0030	0.1109	0.1189
	変動係数(%)	1.43	2.32	0.77	0.98	7.62	0.78	1.54	0.70	2.93

表4 使用した測定条件

元素 (元素 番号)	測定波 長 (Å)	励起条件			光学系条件			PHA条件		2θと測定時間						
		タ ン ゲ スト	管 電 圧 (kV)	管 電 流 (mA)	検 出 器	ス リ ット	分 光 結 晶	L.L.	U.L.	2θ ピーク 角度 (deg)	ピーク 測定 時間 (秒)	バックグラウンド 測定角度範囲 (deg)		測定角度範囲 (deg)		
												低角度側	高角度側			
Na 11	Kα	Rh	40	70	OUT	PC	COARSE	TAP	100	330	55.20	40	52.0	53.2	57.8	59.0
Mg 12	Kα	Rh	40	70	OUT	PC	COARSE	TAP	120	300	45.20	80	41.0	42.0	47.0	48.0
Al 13	Kα	Rh	40	70	OUT	PC	COARSE	PET	120	300	144.62	40	140.0	140.9	147.2	148.0
Si 14	Kα	Rh	40	70	OUT	PC	COARSE	RX40	100	300	10.43	20	8.9	9.4	11.25	11.45
K 19	Kα	Cr	50	45	OUT	PC	COARSE	LIF3	100	300	136.37	20	133.0	133.8	139.0	140.0
Ca 20	Kα	Cr	50	45	OUT	PC	COARSE	LIF3	100	300	113.12	20	110.0	111.0	115.0	116.0
Ti 22	Kα	Cr	50	45	OUT	SC	COARSE	LIF1	100	350	86.16	60	84.5	85.0	88.5	89.0
V 23	Kα	Cr	50	45	OUT	SC	COARSE	LIF1	120	350	76.93	80	75.0	76.2	77.8	79.0
Cr 24	Kα	Rh	40	70	Ti	SC	COARSE	LIF1	100	300	69.36	80	67.0	68.0	71.0	72.0
Mn 25	Kα	Rh	40	70	Ti	SC	COARSE	LIF1	100	315	62.98	80	61.0	61.5	63.6	64.5
Fe 26	Kβ	Rh	40	70	OUT	SC	COARSE	LIF1	100	300	51.765	40	50.0	51.0	53.0	54.0
Ni 28	Kα	Rh	40	70	OUT	SC	COARSE	LIF1	100	315	48.675	80	46.5	47.5	49.5	50.5
Cu 29	Kα	Rh	40	70	OUT	SC	COARSE	LIF1	100	315	45.020	80	43.0	44.0	46.5	47.0
Zn 30	Kα	Rh	40	70	OUT	SC	COARSE	LIF1	100	300	41.805	40	40.0	41.0	42.5	43.5
Br 35	Kα	Rh	40	70	OUT	SC	COARSE	LIF1	100	300	29.97	40	28.8	29.5	31.0	32.0
Cd 48	Lα	Cr	50	45	OUT	PC	COARSE	GE	120	300	74.65	80	72.6	73.6	76.0	78.0
Pb 82	Lβ	Rh	40	70	OUT	SC	COARSE	LIF1	100	300	28.25	80	26.8	27.5	28.8	29.5

表5 検量線の係数、励起吸収補正係数および重なり係数

測定対象元素	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	
検量線係数	a	-0.0718	0.0223	0.1025	0.0003	0.0903	0.0142	-0.0151	60.7820	
	b	2.6584	1.2919	0.6913	0.0604	0.0903	0.3986	2.3013	2.8683	
	c	0.9482	0.1127	-0.1422	-0.0971	0.1824	-0.2600	-0.0025	-0.0189	-0.1052
補正係数 (dj)	Na		-0.1301	-0.0433	-0.0018	-0.0362	0.0246	-0.0143	-0.0042	-0.0585
	Mg									
	Al	-0.0273	-0.0495		0.0002	-0.0018	-0.0041	0.0006	0.0092	-0.0007
	Si	0.0029	0.0064	-0.0014		0.0014	-0.0008	-0.0001	0.0017	-0.0001
	K	0.0103	0.0079	0.0021	-0.0001		0.0014	-0.0004	-0.0036	0.0027
	Ca	0.0024	-0.0010	0.0021	0.0000	0.0006		0.0001	0.0007	0.0021
	Fe	-0.0263	0.1887	0.0055	0.0025	-0.0514	0.0016	-0.0011	-0.0538	-0.0865
	Zn				-0.0008					
	Cl	-0.0034	-0.0005	0.0002	0.0000	-0.0048	0.0015	-0.0002	-0.0011	-0.0044
重なり補正	K					-0.0034				

測定対象元素	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Br	Cl	
検量線係数	a	0.0243	-0.0063	0.0008	0.0044	19.7250	-0.0075		0.0021	
	b	5.2812	8.6001	1.2601	0.9303	0.9048	0.1550	3.4299	0.5881	0.3205
	c	0.0062	0.5679	-0.0774	-0.0488	-0.0048	-0.0038	-0.0036	-0.0020	0.5708
補正係数 (dj)	Na	-0.0146	-0.0077	-0.0062	-0.0105	0.0630	-0.0005	-0.0078		0.0009
	Mg									-0.1508
	Al	-0.0005	0.0095	0.0041	-0.0009	-0.0040	-0.0005	-0.0016		-0.0101
	Si	0.0001	-0.0017	-0.0012	0.0000	0.0013	0.0005	0.0002		0.0026
	K	0.0009	0.0003	-0.0002	0.0004	-0.0017	-0.0001	0.0003		0.0029
	Ca	0.0001	0.0003	0.0008	0.0000	-0.0016	-0.0005	-0.0007		-0.0010
	Fe	0.0059		-0.0126	0.0022	0.0414	0.0037	0.0150		0.0214
	Zn									0.2626
	Cl	0.0001	-0.0001	-0.0029	-0.0003	0.0006	0.0000	0.0009		
重なり補正 (lj)	Fe		-0.0016							
	Pb							-0.0053		

今回は多元系の補正式を次の式1のように設定した。<sup>7)</sup>

$$\hat{X}_i = I_i(1 + \sum d_j X_j) - \sum l_j X_j \quad \dots \text{式1}$$

$\hat{X}_i$  : 定量元素(i)の補正強度値(kcps)  
 $I_i$  : 定量元素(i)の未補正強度値(kcps)  
 $d_j$  : 総合吸収補正係数  
 $l_j$  : 重なり補正係数  
 $X_j$  : 共存元素(j)の強度値(kcps)

次にこの補正強度値から含有量を求める

検量線式を式2の様に2次式あるいは1次式とした

$$\hat{W}_i = a\hat{X}_i^2 + b\hat{X}_i + c$$

$$\hat{W}_i = b\hat{X}_i + c \quad \dots \text{式2}$$

$\hat{W}_i$  : 定量元素(i)の含有量( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

a, b, c : 検量線の各係数

得られた検量線の係数および吸収補正係数を表5に示す。

### 3.2 検量線の検定

この検量線の検定を行うため14個の試料を定量分析し原子吸光法とクロスチェックした。

また、その際作製した標準化物質を使用して検量線の精度管理が行えるか確認した。

#### 3.2.1 原子吸光法と蛍光X線分析法の測定値比較

14個の試料について蛍光X線分析を行い、次に試料を塩酸と過塩素酸を用いる方法に従って抽出処理し、原子吸光分析を行った。

マンガン、鉄、銅、鉛などの重元素については励起吸収補正を行わなくとも比較的良い精度で定量ができている。

ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム等の軽元素については、励起吸収補正を行わない場合、非常に精度に問題があった。(表6・①と②の比較)

#### 3.2.2 標準化物質を利用した検量線の検定

作製した標準化物質を利用し、現在使用中の検量線の検定を行うため14個の試料分析値を原子吸光法と比較した。その結果、マグネシウムで検量線が精度良く補正されていた。(表6・①と③の比較)

### 4 まとめ

蛍光X線分析装置自身の変動および計数誤差を考えると、今回作製の標準化試料の変動は全く無視でき、軽元素を含む蛍光X線分析の標準化試料として使用できた。また、作製・調製の簡易性、保存性、安全性の点より実用性があることがわかった。

また、この標準化試料を利用した波長分散(走査)型蛍光X線分析装置によるSPM金属成分の多元素分析をおこない原子吸光分析法と比較して重元素については満足した値を得た。軽元素についても励起吸収補正を行うことによりほぼ満足した値を得られることがわかった。

### 文 献

- 1) 日本工業規格「蛍光X線分析方法通則」, JIS K0119<sup>-1987</sup>
- 2) 大野勝美, 貴家恕夫: 「けい光X線分析」の標準化への検討, 公害と対策, 13, 20~27(1977)
- 3) 環境庁大気保全局, 大気汚染物質測定法指針, 74~83(1987)
- 4) 河島磯志: X線分析の進歩, 9, 77~88(1977)
- 5) 河野久征, 新井智也: X線分析の進歩, 18, 15~27(1987)
- 6) 尾松真之, 虫本修二, 村田充弘: X線分析の進歩, 20, 175~182(1989)
- 7) 大野勝美: X線分析の進歩, 8, 91~99(1976)

表6 分析方法の比較および標準化物質の利用

	標準化物質 利用	励起吸収 補正	分析元素 分析比	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr
				①	した	した	AAS/XRF	1.07	0.99	0.86	—	1.09
②	した	しない	AAS/XRF	0.67	0.86	0.79	—	1.17	0.98	1.08	0.99	1.26
③	しない	した	AAS/XRF	0.92	0.79	0.87	—	1.03	0.93	1.05	0.94	1.24

  

	標準化物質 利用	励起吸収 補正	分析元素 分析比	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Br	Cl
				①	した	した	AAS/XRF	1.00	1.00	0.86	1.00	1.06
②	した	しない	AAS/XRF	0.97	1.00	0.89	1.01	1.02	0.99	1.12	—	—
③	しない	した	AAS/XRF	1.00	1.00	0.87	0.99	1.04	0.93	1.10	—	—