

4. エネルギー分散型けい光X線分析法の検討(第一報)

— 性能試験及び定量分析 —

Studies on Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry,

(Part 1)

- Efficiency Test and Quantitative Analysis. -

吉田 謙一 Ken-ichi YOSHIDA

永田 正信 Masanobu NAGATA

1. はじめに

けい光X線分析法は、化学分析に比べ、簡便でかつ迅速であり、環境試料、金属材料及び生体試料などの、多くの元素を含む試料を非破壊で多元素同時分析ができるなどのすぐれた特徴を持っている。

当所では、昭和55年6月にけい光X線分析装置として、エネルギー分散型けい光X線分析装置(EDXA)を購入したのを機に、けい光X線による分析法について検討を行うことにした。はじめに、この装置の基本的な性能試験を中心に行い、分析条件等の設定について検討を行った。

次に、この装置を用いて定量分析を行う場合の、けい光X線分析の問題点の一つである検量線の作成についての検討を行った。一般にけい光X線分析における検量線の作成方法としては、沈殿捕集法¹⁾、標準添加法^{2,3)}及び内標準法^{2,3)}等が用いられているが、試料のマトリックス効果を考慮した場合、分析試料と同じ組成をもつ標準物質があれば最適とされている。そこで今回は、ハイポリウムエアサンプラー(Hi-Vol)で捕集した大気粉じん中の重金属成分の定量を行うにあたり、同一試料について原子吸光分析及けい光X線分析を行い、原子吸光分析による粉じん中の金属成分濃度とX線強度との関係について調べてみた。分析元素は、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛及び鉛の計6元素について定量分析の検討を行ったので、性能試験の結果と併せて報告する。

2. 装置

けい光X線分析装置：理学電機工業株式会社、エネルギー分散型ウルトラトレースシステム。X線管球は、フィリップス社製モリブデン対陰極管球を使用し、二次ターゲットとしてモリブデンを中心に採用した。また、X線強度の測定は、ケイ素(リチウム)の半導体検出器を用いた。

原子吸光光度計：日本ジャーレル・アッシュ株式会社、AA-1, MARK-II型

3. 検討内容

3.1 けい光X線の照射及び検出面積

エネルギー分散型けい光X線分析装置は、ダイレクトと二次ターゲットの2方式がある。今回は、後者の方式を用いて、分析試料に対するX線の照射面積及び半導体検出器に検出される面積を測定した。

3・2 繰り返し測定の精度

けい光X線分析条件を一定にしておき、X線強度（INTEG.）の繰り返し測定の精度を調べた。

3・3 けい光X線分析法の最適条件の設定

石英繊維フィルター（パルフレックス，2500QAST）上に捕集した大気粉じん試料を、けい光X線分析法の最適条件の設定を行うため、以下4項目について検討を行った。

- (1) 分析試料の大きさについて
- (2) マイラー（ポリエステル，ポリプロピレン）の使用について
- (3) けい光X線の励起手法の設定（ダイレクト方式，または二次ターゲット方式）
- (4) けい光X線の励起電圧，励起電流及び測定時間の設定

3・4 実試料からの検量線の作成

実試料（Hi-Vol 試料）を用いて、原子吸光光度法の分析結果を基準に、けい光X線分析の強度から検量線を作成した。検量線は、重金属中心で、マンガン，鉄，ニッケル，銅，亜鉛及び鉛の6元素である。これらを用いて，Hi-Vol 試料中に含まれる元素について定量を行った。

4. 検討結果及び考察

4・1 照射面積と半導体検出器に検出される面積の算出

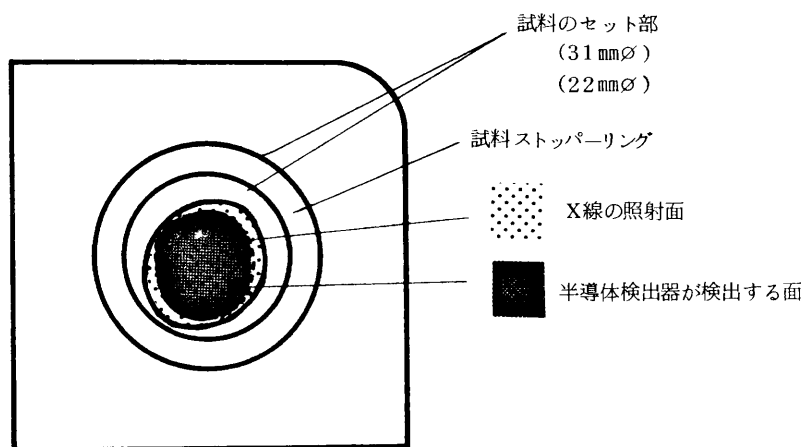


図1 試料ホルダー

けい光X線分析を行う場合は、試料 1cm^2 当りのX線強度を知ることが必要であると共に、X線の照射面の形状と照射されている面積及び実際に検出されている面積を算出し、その割合のは握を行った。図1からX線照射面は、やや楕円（ $16\text{mm}\phi \sim 18\text{mm}\phi$ ）であることがわかり、面積は約 2.27cm^2 という結果が得られた。次に、半導体検出器が検出する面は、図1に示す通り直径 $14\text{mm}\phi$ のほぼ円形を持ち面積約 1.54cm^2 を示した。この2つの面積から試料に照射されたものの約70%が、X線強度として検出されていることが確認できた。

これらの検討を行う前に、X線照射面を確認したところ、照射面が試料セット中心部から大きくずれていたためマッキングフィルターの角度調整を行い照準を合わせた。その結果、石英フィルター使用の大気粉じん試料中に含まれる重金属分析を例にとると、調整前に比べて10～50%の割合でX線強度が増加するという現象が認められた。

4・2 繰り返し測定の精度結果

エネルギー分散型けい光X線分析法の精度を検討するため、石英フィルター上に捕集した大気粉じんを用いて以下の条件により含有しているマンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛及び鉛について繰り返し測定を行い、X線強度のバラツキを調べた。

条件 励起条件：Mo-2nd. Target
 励起電圧，電流：50KV-30mA
 試料室：Air
 測定時間：300sec.

上記の条件により、各元素10回の繰り返し測定を行い変動係数を算出した。その結果を表1に示す。この条件下において繰り返し変動係数は、全て5%以内という良好な結果が得られた。しかし、表には示していないがX線強度が小さい場合、例えばバックグランド値の分析（X線強度10～100の範囲）では、バラツキが大きかった。そこで、微量分析を行う際には、いかにそれぞれの元素の強度を上げるかが問題となり、試料に合う条件設定を十分に検討する必要があると思われる。1つは測定時間を長くすること、あるいは管球出力（電圧，電流）を上げることによりX線強度は増し、微量分析も可能になるとと思われる。

表1 けい光X線分析法の精度

繰り返し測定：10回

元 素	X 線 強 度 平均値 (INTEG.)	変動係数 (%)
Mn K α	2044	3.5
Fe K α	88785	0.5
Ni K α	4758	2.2
Cu K α	3873	3.6
Zn K α	17369	0.7
Pb L β	3731	3.8

4・3 分析最適条件の設定

(1) 分析試料の大きさの検討結果

二次ターゲット方式を用いて、粉じん試料を直径17, 22, 31mm ϕ に切って、同一条件におけるX線強度の比較を行った。その結果、鉄、銅、亜鉛及び鉛全ての元素とも、試料の大きさが17

mm φ 以上であれば、大きさの違いによる強度変化はないことがわかった。これは検討結果4・1で示した半導体検出器の検出範囲が14 mm φ であるために、これ以上の試料であればX線強度に変化はないと考える。そこで、大きさ14 mm φ 以下の試料について定量分析を行う場合は、試料の面積、あるいは重量をは握しておく必要がある。

(2) マイラー使用について

マイラー（材質：ポリエステルとポリプロピレン，厚さ：6μ）を使用するのは、粉じんがろ紙から離脱しやすく、これが検出器に入ると故障原因になるので、これを防止するためと、試料を図1に示した試料ホルダーに、ストップリングを利用して固定するのに便利である。

これを使うことによる分析に与える影響は、図2でもわかるように、今回の試料中の重金属分析には、無視できる結果であった。

(3) 励起手法の設定

ダイレクト方式と二次ターゲット方式の比較で、前者は、感度はよいがバラツキが大きい。後者は、感度は劣るが分析する元素によって、ターゲットの種類を変えて、目的とする元素をより精度よく分析できる利点がある。両者とも軽元素の分析を行う時は、試料室を真空にすることにより感度を高くすることができる。

ダイレクト方式では、試料の大きさ17, 22, 31 mm φ と大きくなるにつれて、X線強度は増すという結果が得られた。これはSN比の問題と白色X線による強度のバラツキが上げられる。両方式を使い分ける場合、例えば、粉じん中に含まれる微量のカドミウムは、ダイレクト方式を用い、その他の元素は、二次ターゲット方式を使用するという目的に合った使い分けが必要である。

(4) 励起電圧、電流及び測定時間の設定

励起手法を、二次ターゲット方式で行う場合、分析する元素によりターゲットを選択する。更に設定すべき励起条件として、X線管の励起電圧、電流がある。励起電圧は、二次ターゲットの種類に応じてほぼ決定される。各種ターゲットの励起電圧を表2に示す。

表2 各種ターゲットの励起電圧

二次ターゲット	励起電圧 (KV)	分析元素
Si	20 以上	軽元素分析用
Ti	30 以上	
Ge	30～40 以上	重元素分析用
Mo	30～40 以上	
Sn	50～60 以上	
Gd	60 以上	

次に、励起電流（X線強度に比例）は、測定をスタートさせた状態で、システム・デッドタイムをモニターしながら選択する。最も効率のよい測定は、フルスケール100%で50~60%のデッドタイムになるように励起電流を設定するといわれているが、実際に測定を行ってみると、25%前後でも十分感度のよい測定ができた。

そこで、今回石英フィルターによるHi-Volの粉じん試料は、分析する元素を重金属に限ったことから、二次ターゲットは元素全般の定性分析に有効とされているモリブデンを選び、電圧は40~50KV、電流は20~30mA、測定時間は300~1000秒の条件で検討を行った。励起電圧、電流を上げることにより、一概に感度が上がるものでもなく、逆にX線管球の寿命等のトラブルの原因ともなる。条件を50KV-50mAにして行ってみると、全体的にベースが上がり、白色X線による強度のバラツキがでたり、スペクトルの重なりが起り定量不可能な状態になった。その結果、電圧は50KV、電流は30mA、測定時間500秒の条件の時、感度のよい測定ができた。

この条件で、マイラー、石英フィルターのブランク及びHi-Vol粉じん試料について、それぞれ定性分析を行った。図2~4に各試料のスペクトルを示す。

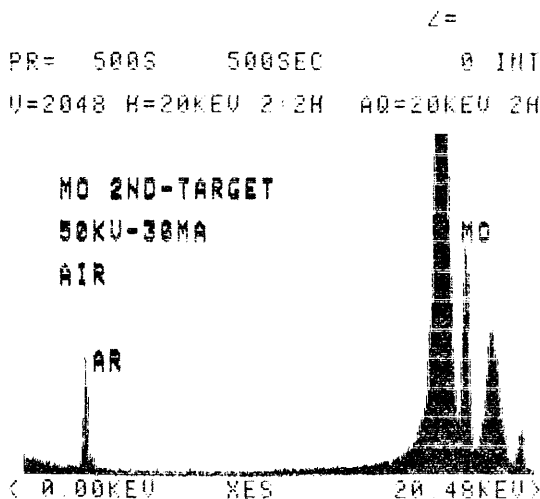


図2 マイラー（ポリプロピレン）のけい光X線スペクトル

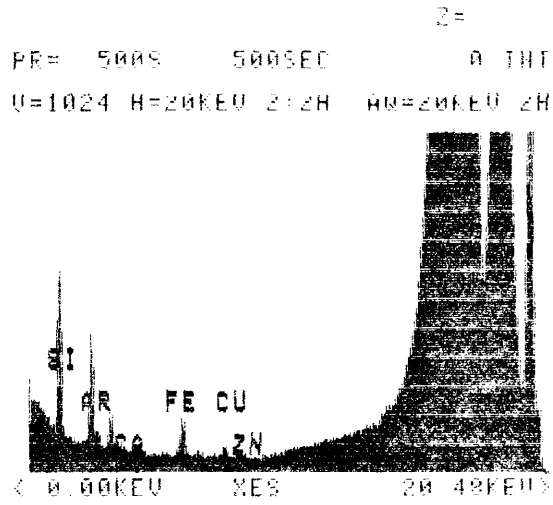


図3 石英繊維フィルターのブランクのけい光X線スペクトル

DATA GROUP SELECT 1H COMPARE 2H

Z=

PR= 500S 500SEC 0 INT
 U=2048 H=20KEV 1:ZH AQ=20KEV 1H

PR= 500S 500SEC 0 INT
 U=2048 H=20KEV 2:ZH AQ=20KEV 2H

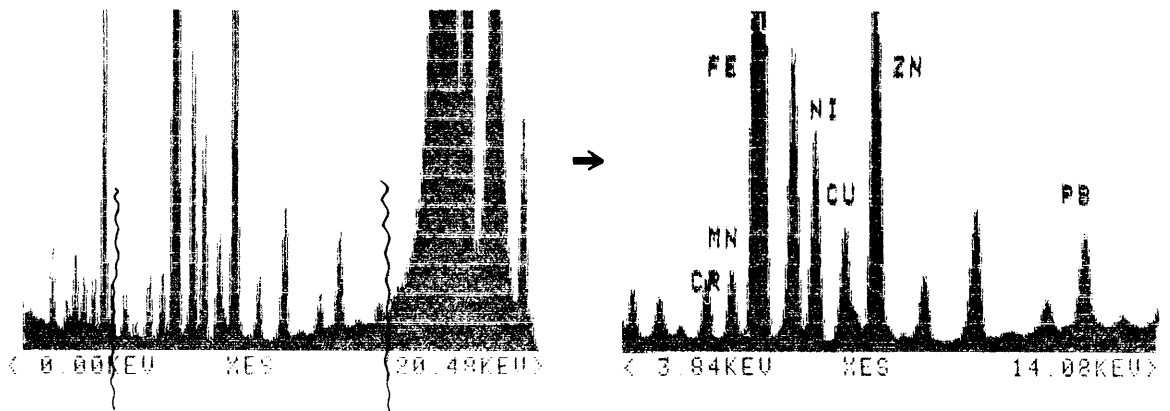


図4 Hi-Vol 粉じん試料のけい光X線スペクトル

4・4 実試料からの検量線の作成

Hi-Volにより捕集した低濃度から高濃度までの試料について、けい光X線分析を行った。原子吸光度法の値と比較するために、検量線は同じ試料の一部を用い、原子吸光度法による定量値とX線強度とから作成した。マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛及び鉛について、それぞれ作成した検量線を図5～10に示す。

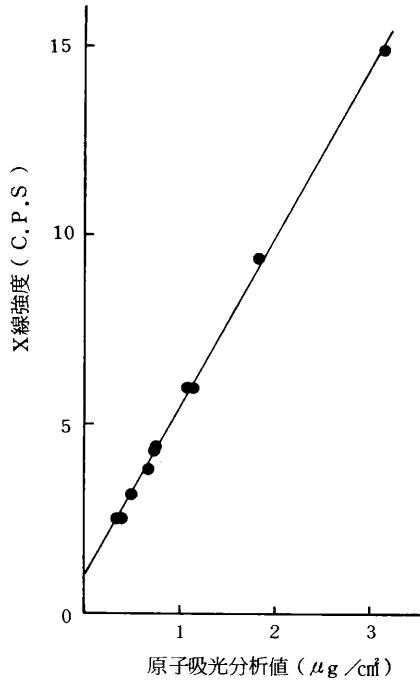


図5 マンガンの検量線

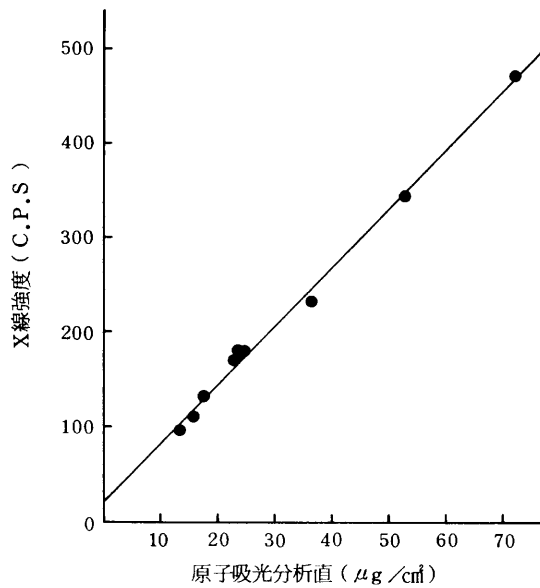


図6 鉄の検量線

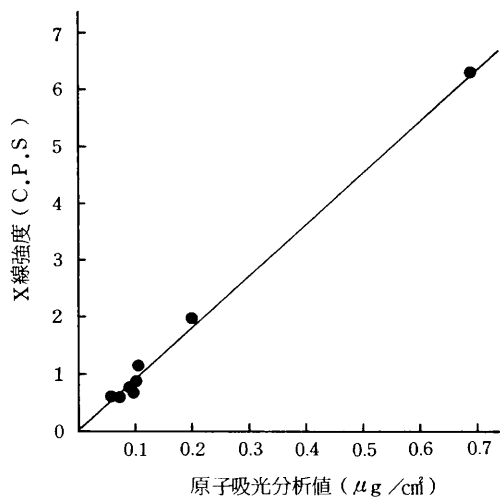


図7 ニッケルの検量線

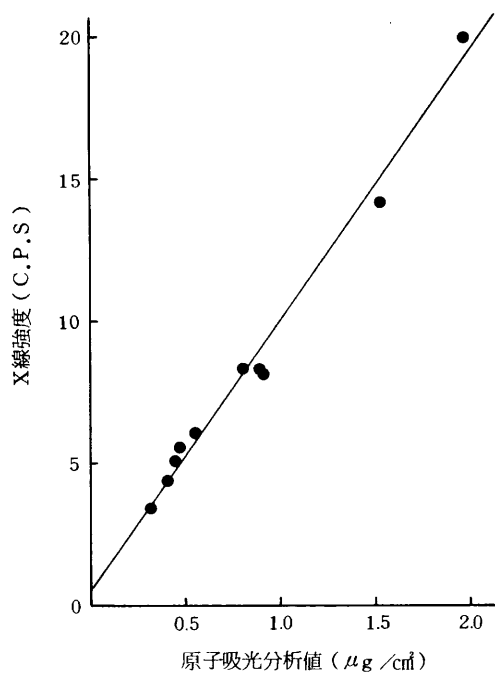


図8 銅の検量線

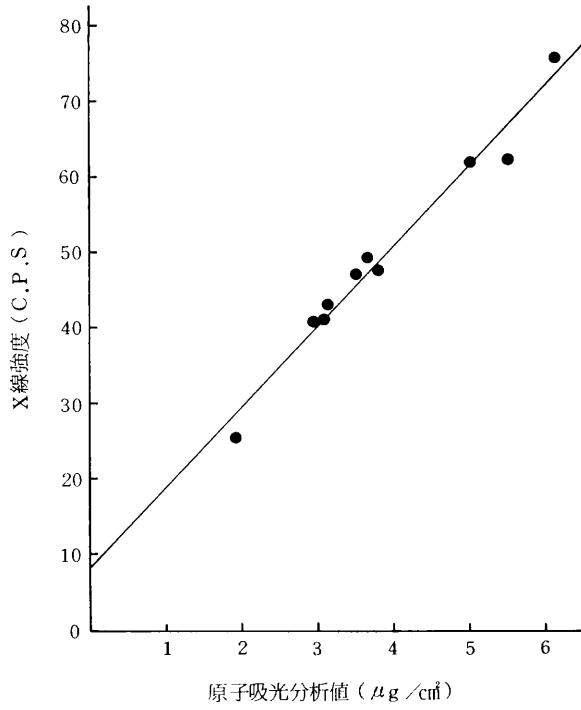


図9 亜鉛の検量線

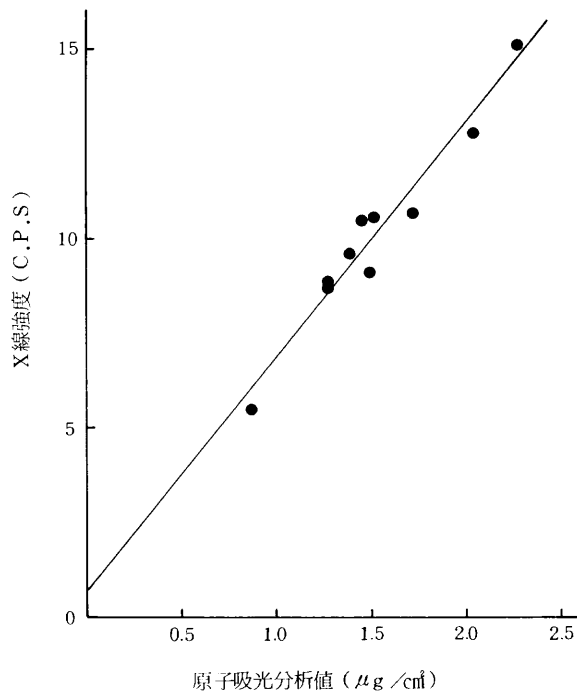


図10 鉛の検量線

このように検量線の直線性は良好で、石英繊維フィルター上の6元素成分は、けい光X線分析法で分析できることが示されている。

次に、これらの検量線から、今回行った条件での検出下限界を求めた。けい光X線分析法の検出下限界については、一般にバックグラウンドのカウント数の平方根の3倍のカウント数に相当する分析目的成分の量をとることが考えられている。⁴⁾ これを用いて計算したところ表3の結果が得られた。

表3 各元素の検出下限界値

元 素	検出下限界値 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ - filter)
Mn K α	0.007
Fe K α	0.026
Ni K α	0.004
Cu K α	0.018
Zn K α	0.007
Pb L β	0.008

更に、検量線を用いて試料8検体について定量分析を行った。この結果と比較するために同一試料を原子吸光光度法によって分析を行い、その比較結果を表4に示した。

今回の試料分析に用いた石英繊維フィルターは、ブランク値も低く、ガラス繊維フィルターと比較して含まれている元素数も少ないため、定量分析(重金属)に適している。

表4の結果からわかるように、両分析法の結果は、6元素全てを通して比較的良好に一致した値を示した。

5. まとめ

エネルギー分散型けい光X線分析装置を用いて、粉じん中に含まれている重金属の定性、定量分析を行うため検量線を作成するなど、基本的検討を行った結果次の知見が得られた。

- (1) 本装置のX線照射面は、やや楕円(16mm ϕ ~18mm ϕ)で、面積は約2.27cm²、半導体検出器が検出する面積は約1.54cm²であり、試料(直径18mm ϕ 以上のもの)に照射されたものの、約70%がX線強度として検出されていた。
- (2) 分析精度を求めため10回の繰り返し測定を行い、変動係数を算出したところ5%以内のよい結果を示した。しかし、X線強度が小さい場合は、バラツキが大きく、強度を増すための試料に合った分析条件設定が必要である。
- (3) 粉じん中の重金属を分析する場合には、二次ターゲット方式・モリブデン使用、励起電圧50KV、励起電流30mA、測定時間500秒の条件が最適と思われた。
- (4) Hi-Volの実試料を用いて、マンガ、鉄、ニッケル、銅、亜鉛及び鉛の6元素の検量線を作

表4 原子吸光分析値とけい光X線分析値の比較

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

分析元素	Mn			Fe			Ni			Cu			Zn			Pb		
	A	X	X/A (%)	A	X	X/A (%)	A	X	X/A (%)	A	X	X/A (%)	A	X	X/A (%)	A	X	X/A (%)
試料 №1	0.10	0.03	30	2.79	2.62	94	0.01	0.01	100	0.09	0.08	89	0.50	0.44	88	0.30	0.31	103
2	0.23	0.18	78	5.94	6.19	104	0.03	0.03	100	0.14	0.13	93	0.89	0.91	102	0.39	0.46	118
3	0.19	0.13	68	3.39	3.14	93	0.02	0.02	100	0.09	0.07	78	0.73	0.62	85	0.31	0.30	97
4	0.16	0.12	75	3.45	3.37	98	0.07	0.08	114	0.13	0.06	46	0.77	0.84	109	0.26	0.27	104
5	0.26	0.29	112	8.03	8.49	106	0.04	0.04	100	0.47	(049)	104	0.99	1.15	116	0.44	0.47	107
6	0.12	0.15	125	5.12	5.27	103	0.03	0.03	100	0.15	0.15	100	0.63	0.70	111	0.34	0.40	118
7	0.06	0.09	150	3.37	3.92	116	0.01	0.01	100	0.09	0.11	122	0.48	0.60	125	0.26	0.36	138
8	0.10	0.10	100	5.78	5.61	97	0.01	0.01	100	0.11	0.10	91	0.26	0.18	69	0.16	0.15	94
分析方法Aを 基準にした割 合の平均値			92			101			102			90			101			110

() : 検量線オーバーのため参考値

A : 原子吸光光度法

X : けい光X線分析法

成し定量分析を行った。その結果、原子吸光分析値とけい光X線分析値は、比較的良好一致した値が得られ、けい光X線分析法による粉じん中の重金属分析が可能であることを確認した。

参考文献

- 1) 大野勝美他：公害と対策，13(2)，144（1977）
- 2) 高松武次郎：ふんせき，27，193（1978）
- 3) 岩田泰夫他：ふんせき，29，640（1980）
- 4) Ishidore Adler, X-Ray Emission Spectrography in Geology, Elsevier Publishing Company（1966）