

サークルろ紙を用いた蛍光X線分析法による各元素の検出限界について

Detection Limit of each Elements by Fluorescent X-Ray Spectroscopy using Circle Paper

山本 務
Tsutomu YAMAMOTO

はじめに

本県では、蛍光X線分析装置を用いて浮遊粒子状物質（以下、SPM）中の重金属8物質を継続して調査しているところである。

分析に用いる金属標準については、従前はガラスビードを用いていたが、装置の更新を機に、より簡便なサークルろ紙（標準物質を一定量点滴後乾燥させたもの）による方法を採用している。

今般、サークルろ紙を用いることで標準の作成が簡便になったので、入手可能な元素の標準についてそれらの検出限界を求めたのでその結果を報告する。

分析方 法

1. 分析装置

装置：島津製作所 逐次形蛍光X線分析装置
SXF-1200型

2. 分析項目及び方法

項目：ほう素(B)～ビスマス(Bi) までの元素のうち水溶液で入手可能な次の標準

- ・原子吸光分析用標準
- ・イオンクロマトグラフ用標準等

方法：

1) 標準の調製

サークルろ紙（島津製作所 点滴ろ紙（サークル内径3cm））に一定濃度に調製した標準溶液をマイクロシリンジで0.05～0.2ml 分取・滴下後、40℃で1時間乾燥させる。

2) SXF-1200の分析条件

- ・ソフトウェア：オンライン処理の「定性分析」による。

- ・ハードウェア：各元素分析に共通な分析条件は次のとおり。

X線管球：ロジウム管球（正極性）

使用KV-mA：40 KV-70mA

X線経路：真空系

試料回転：30 rpm

X線照射径：直径3cm

3) 検出限界算出方法

- ① 高濃度に調製したサークルろ紙標準（約200 μ g/3cm ϕ ）をSXF-200で測定し、その時に得られる蛍光X線の強度（NET値）がおおよそ1,000CPS以上、かつその時のバックグラウンド値の強度（BG値）が約3,000CPS以下である元素を選び出す。
- ② 4種類の異なった濃度の標準を調製して検量線を作成し、その相関係数が約0.9以上の元素を選び出す。
- ③ 3 σ 法により検出限界（ND）を求める。

< 3 σ 法について >

蛍光X線強度が1,000～2,000CPS程度になるようにサークルろ紙標準（同一濃度）を7枚調製し、SXF-1200で測定する。得られた7つのX線強度（CPS）の標準偏差（ σ ）を求め、その3倍（3 σ ）の値を、2) で求めた検量線から濃度（ μ g/3cm ϕ ）に変換する。その値を用いて次のとおり、水中またはSPM中のNDを算出する。

- ・水中のND：工場排水等の検液から0.1ml 分取し、それをサークルろ紙上に滴下したと仮定する。

- ・SPM中のND：ローボリウムエアースンプラーで得られた試料（直径10cmの石英ろ紙を用い、試料大気を860m³（20 ℓ /m³*1月間）サンプリングしたもの）の一部を打ち抜きX線照射径を3cmと仮定する。

表 1 - 1 蛍光X線分析法による各元素の検出限界一覧

原子番号	元素	スペクトル	分光結晶	検出器	2θ	走査速度 (deg/m)	積分時間 (秒)	検量線作成に用いた標準物質質量 (μg/3cmφ)	検出限界算出に用いた標準物質質量 (μg/3cmφ)	検量線結果 (Y = aX + b)			検出限界 (ND) 結果			備考
										傾き(a)	y切片(b) (cps)	相関係数	元素量 (μg/3cmφ)	SPM (μg/m ³)	水 (ng/l)	
5	B	Kα	Si58	FPC	49.99	8.00	0.25	10 ~ 200	-	-	-	-	-	-	-	X線強度出ず
6	C	Kα	Si58	FPC	32.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
7	N	Kα	Si14	FPC	46.53	8.00	0.25	7.8 ~ 156	-	-	-	-	-	-	-	X線強度出ず
8	O	Kα	TAP	FPC	133.06	8.00	0.25	0.7 ~ 67	-	-	-	-	-	-	-	X線強度出ず
9	F	Kα	TAP	FPC	90.66	8.00	0.25	10 ~ 200	-	-	-	-	-	-	-	X線強度出ず
10	Ne	Kα	TAP	FPC	69.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
11	Na	Kα	TAP	FPC	55.10	8.00	0.25	10 ~ 100	200	2.60	1.86	0.992	10.430	0.14	105	
12	Mg	Kα	TAP	FPC	45.17	8.00	0.25	0 ~ 20	100	10.47	30.51	0.962	9.838	0.13	100	
13	Al	Kα	PET	FPC	144.58	8.00	0.25	2 ~ 20	10	64.72	109.30	0.993	0.828	0.01	9	
14	Si	Kα	PET	FPC	108.88	8.00	0.25	0 ~ 20	10	63.66	69.96	0.997	0.932	0.02	10	
15	P	Kα	Ge	FPC	141.03	8.00	0.25	0 ~ 32.6	3.26	116.50	47.51	0.999	0.744	0.01	8	
16	S	Kα	Ge	FPC	110.69	8.00	0.25	0 ~ 33.3	3.33	91.55	83.37	0.998	0.996	0.02	10	
17	Cl	Kα	Ge	FPC	92.76	8.00	0.25	2 ~ 100	20	30.42	301.30	0.991	1.531	0.02	16	
18	Ar	Kα	Ge	FPC	79.76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
19	K	Kα	Ge	FPC	69.91	8.00	0.25	0 ~ 10	20	44.98	144.40	0.991	1.041	0.02	11	
20	Ca	Kα	Ge	FPC	61.90	8.00	0.25	1 ~ 10	10	79.34	50.88	0.973	0.779	0.01	8	
21	Sc	Kα	Ge	FPC	55.31	8.00	0.25	2 ~ 20	-	-	-	-	-	-	-	Scを認識せず
22	Ti	Kα	LiF200	SC	86.14	8.00	0.25	10 ~ 100	50	21.30	43.43	0.988	2.311	0.03	24	
23	V	Kα	LiF200	SC	76.94	1.00	4.00	0.5 ~ 10	10	30.63	-1.02	0.999	0.424	0.006	5	
24	Cr	Kα	LiF200	SC	69.36	1.00	4.00	0.5 ~ 10	4	55.68	32.51	0.999	0.210	0.003	2	
25	Mn	Kα	LiF200	SC	62.97	1.00	4.00	0.5 ~ 10	10	87.11	15.02	0.998	0.339	0.005	4	
26	Fe	Kα	LiF200	SC	57.52	1.00	4.00	5 ~ 100	10	61.75	418.89	0.999	0.331	0.005	4	
27	Co	Kα	LiF200	SC	52.80	8.00	0.25	1 ~ 10	10	79.92	94.65	0.987	0.323	0.005	4	
28	Ni	Kα	LiF200	SC	48.67	1.00	4.00	0.5 ~ 10	4	86.76	187.43	0.999	0.157	0.002	2	
29	Cu	Kα	LiF200	SC	45.03	1.00	4.00	0.5 ~ 10	4	77.94	77.20	0.998	0.339	0.005	4	
30	Zn	Kα	LiF200	SC	41.80	1.00	4.00	1 ~ 30	4	89.64	-8.02	0.999	0.259	0.004	3	
31	Ga	Kα	LiF200	SC	38.92	8.00	0.25	2 ~ 20	10	54.27	287.90	0.953	4.019	0.06	41	
32	Ge	Kα	LiF200	SC	36.33	8.00	0.25	2 ~ 20	10	45.52	332.00	0.941	3.456	0.05	35	
33	As	Kβ	LiF200	SC	30.45	8.00	0.25	10 ~ 50	50	21.82	37.67	0.989	5.435	0.07	55	
34	Se	Kα	LiF200	SC	31.89	8.00	0.25	2 ~ 100	10	95.38	-3.84	0.992	0.783	0.01	8	
35	Br	Kα	LiF200	SC	29.97	8.00	0.25	0 ~ 100	10	32.07	160.80	0.997	1.304	0.02	13	
36	Kr	Kα	LiF200	SC	28.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
37	Rb	Kα	LiF200	SC	26.62	8.00	0.25	5 ~ 20	10	43.00	249.70	0.967	2.795	0.04	28	
38	Sr	Kα	LiF200	SC	25.15	8.00	0.25	1 ~ 10	10	63.55	270.40	0.976	1.329	0.02	14	
39	Y	Kα	LiF200	SC	23.80	8.00	0.25	2 ~ 20	-	-	-	-	-	-	-	Rbkβで認識
40	Zr	Kα	LiF200	SC	22.55	8.00	0.25	0 ~ 100	10	67.71	385.20	0.988	1.838	0.03	19	
41	Nb	Kα	LiF200	SC	21.40	8.00	0.25	5 ~ 50	20	63.33	-34.10	0.967	2.785	0.04	28	
42	Mo	Kα	LiF200	SC	20.33	8.00	0.25	1 ~ 20	-	-	-	-	-	-	-	Rbkαに近接
43	Tc	Kα	LiF200	SC	19.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定

表 1-2 蛍光X線分析法による各元素の検出限界一覧

原子番号	元素	スペクトル	分光結晶	検出器	2θ	走査速度 (deg/n)	積分時間 (秒)	検量線作成に用いた標準物質質量 (μg/3cmφ)	検出限界算出に用いた標準物質質量 (μg/3cmφ)	検量線結果 (Y = aX + b)			検出限界 (ND) 結果			備考
										傾き(a)	y切片(b) (cps)	相関係数	元素量 (μg/3cmφ)	SPM (μg/m ³)	水 (ng/l)	
44	Ru	Kα	LiF200	SC	18.42	8.00	0.25	50 ~ 200	-	-	-	-	-	-	-	Rhk α に近接
45	Rh	Kα	LiF200	SC	17.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
46	Pd	Kα	LiF200	SC	16.76	8.00	0.25	1 ~ 100	-	-	-	-	-	-	-	Rhk α に近接
47	Ag	Kα	LiF200	SC	16.01	8.00	0.25	1 ~ 100	-	-	-	-	-	-	-	Rhk α に近接
48	Cd	Kα	LiF200	SC	15.31	8.00	0.25	1 ~ 100	-	-	-	-	-	-	-	Rhk α に近接
49	In	Kα	LiF200	SC	14.66	8.00	0.25	20 ~ 200	200	1.88	471.50	0.876	87.910	1.14	880	
50	Sn	Lα	Ge	FPC	66.89	8.00	0.25	2 ~ 100	50	18.32	37.05	0.989	3.226	0.05	33	
51	Sb	Lβ	Ge	FPC	59.20	8.00	0.25	20 ~ 100	50	8.86	126.70	0.972	7.617	0.10	77	
52	Te	Lα	Ge	FPC	60.47	8.00	0.25	5 ~ 50	50	19.77	66.06	0.990	2.528	0.04	26	
53	I	Lα	Ge	FPC	57.64	8.00	0.25	1.27 ~ 63.4	12.7	60.49	20.03	0.997	0.775	0.01	8	
54	Xe	Lα	Ge	FPC	55.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
55	Cs	Lα	Ge	FPC	52.57	8.00	0.25	2 ~ 20	50	13.56	143.30	0.910	4.067	0.06	41	
56	Ba	Lα	LiF200	SC	87.17	8.00	0.25	10 ~ 100	100	7.46	11.02	0.991	7.627	0.10	77	
57	La	Lα	LiF200	SC	82.91	8.00	0.25	10 ~ 100	100	8.12	23.76	0.978	4.052	0.06	41	
58	Ce	Lα	LiF200	SC	79.01	8.00	0.25	10 ~ 100	100	9.08	46.72	0.956	5.280	0.07	53	
59	Pr	Lα	LiF200	SC	75.42	8.00	0.25	50 ~ 200	-	-	-	-	-	-	-	Lα, β で認識
60	Nd	Lα	LiF200	SC	72.13	8.00	0.25	5 ~ 100	50	13.78	32.89	0.988	4.111	0.06	42	
61	Pm	Lα	LiF200	SC	69.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
62	Sm	Lα	LiF200	SC	66.23	8.00	0.25	10 ~ 100	50	17.45	4.17	0.982	5.130	0.07	52	
63	Eu	Lα	LiF200	SC	63.57	8.00	0.25	5 ~ 20	50	10.33	103.30	0.857	8.429	0.11	85	
64	Gd	Lα	LiF200	SC	61.10	8.00	0.25	5 ~ 20	50	12.99	96.23	0.939	6.640	0.09	67	
65	Tb	Lα	LiF200	SC	58.79	8.00	0.25	5 ~ 50	50	23.14	-4.39	0.977	2.681	0.04	27	
66	Dy	Lα	LiF200	SC	56.60	8.00	0.25	5 ~ 20	-	-	-	-	-	-	-	Mnk β で認識
67	Ho	Lα	LiF200	SC	54.54	8.00	0.25	10 ~ 20	-	-	-	-	-	-	-	GdL β で認識
68	Er	Lα	LiF200	SC	52.61	8.00	0.25	2 ~ 20	-	-	-	-	-	-	-	Cok α で認識
69	Tm	Lα	LiF200	SC	50.79	8.00	0.25	5 ~ 50	50	31.52	-104.00	0.983	1.715	0.03	18	
70	Yb	Lα	LiF200	SC	49.07	8.00	0.25	5 ~ 20	50	13.74	164.90	0.909	7.810	0.11	79	
71	Lu	Lα	LiF200	SC	47.43	8.00	0.25	50 ~ 200	-	-	-	-	-	-	-	Cok β で認識
72	Hf	Lα	LiF200	SC	45.88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
73	Ta	Lα	LiF200	SC	44.42	8.00	0.25	5 ~ 50	50	33.94	-15.00	0.980	3.000	0.04	30	
74	W	Lα	LiF200	SC	43.02	8.00	0.25	10 ~ 100	20	27.80	127.40	0.993	1.330	0.02	14	
75	Re	Lα	LiF200	SC	41.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
76	Os	Lα	LiF200	SC	40.43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
77	Ir	Lα	LiF200	SC	39.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未測定
78	Pt	Lα	LiF200	SC	38.06	8.00	0.25	2 ~ 20	20	23.80	288.20	0.923	4.521	0.06	46	
79	Au	Lα	LiF200	SC	36.96	8.00	0.25	5 ~ 20	20	22.43	197.60	0.893	4.023	0.06	41	
80	Hg	Lα	LiF200	SC	35.91	8.00	0.25	1 ~ 20	-	-	-	-	-	-	-	X線管のワック
81	Tl	Lα	LiF200	SC	34.90	8.00	0.25	50 ~ 200	-	-	-	-	-	-	-	Gak β で認識
82	Pb	Lβ	LiF200	SC	28.26	1.00	4.00	0.5 ~ 10	10	21.39	12.33	0.993	0.797	0.01	8	
83	Bi	Lα	LiF200	SC	33.01	8.00	0.25	5 ~ 50	50	42.82	-31.40	0.978	3.514	0.05	36	

結果及び考察

表1に結果を示す。ほう素～ビスマスまでの79元素のうち初期の目的が達成出来たものは49元素である。その他の30元素については標準が入手出来なかったもの、感度不足（X線強度が出ない）、 2θ がロジウム1次X線に近接しているためBG値が高いなどが主原因であった。内訳を表2に示す。

表2 検出限界が求められなかった元素一覧

グループ	原子番号	元素	その理由
1	6	C	標準の入手が出来なかった。 (希ガス) (希ガス) (希ガス) (希ガス)
	10	Ne	
	18	Ar	
	36	Kr	
	43	Tc	
	54	Xe	
	61	Pm	
	72	Hf	
	75	Re	
	76	Os	
77	Ir		
2	42	Mo	2θ がRhK α に近接するためBG値が高い。
	44	Ru	
	46	Pd	
	47	Ag	
	48	Cd	
3	5	B	X線強度(CPS)が出ないか、出ても非常に少なく、検量線の傾きが小さい。
	7	N	
	8	O	
	9	F	
4	39	Y	RbK β で認識する。
	59	Pr	LaL β "
	66	Dy	MnK β "
	67	Ho	GdL β "
	68	Er	CoK α "
	71	Lu	CoK β "
	81	Tl	GaK β "
5	21	Sc	Scを認識しない。
6	80	Hg	X線強度のバラツキが大きく検量線の作成が出来ない(相関係数が低い)。
7	45	Rh	ターゲット元素である(BG値が高い)

なお、標準のうち原子吸光分析用標準以外の標準を用いた元素は次の5元素である。

N及びO : イオンクロマトグラフ用のNO₃イオン標準
 P : " PO₄ "
 S : " SO₄ "
 I : 0.1N-よう素標準溶液

1. 検出限界が求められなかった元素について

表2から、グループ1の11元素のうち、4元素は希ガス、他の6元素は和光純薬の試薬表に載っていなかったため入手しなかった。グループ2の5元素についてはX線強度のBG値が3,000~4,000CPSと高かったため、安全をみてND値を算出しなかった。

次に、グループ3の4元素のうちB、N及びOは表1に示す濃度では全くX線強度が得られず、またFについてもかろうじて20CPSが得られた程度であった。これらの軽元素分析については今回のサークルろ紙法では十分なX線強度を得ることができない。

グループ4の7元素については、ほとんどが相当量のX線強度が得られ、また検量線も良好な結果となったが表2に示すとおり測定中の元素とは異なった元素として認識している。 2θ が近接したX線強度が得られた場合、本装置は自然界により多く存在する元素を優先して認識することとなっていることが一因と考えられる。

グループ5のScについては検量線及びNDの算出は十分可能であったが、元素名の認識がされていない。その原因が例えばソフトウェアに起因しているかどうかなどについては今後の検討課題である。

グループ6のHgについてはあらかじめ予想されていたがX線強度のバラツキが大きく測定値が安定しなかった。恐らく、標準調製時における加熱乾燥による飛散が原因であると考えられる。グループ7のRhは今回使用しているX線管球のターゲットであること等からNDを算出しなかった。

2. 検出限界が求められた元素について

検出限界が求められた49元素について、その結果を表1の元素量(サークルろ紙上に滴下した元素量)に注目して簡単にまとめると表3のとおりである。

表3から、どの程度のNDであれば実用可能であるか否かについては、それらの検量線の傾き、相関係数及びその用途なども含め検討する必要がある。しかし、現在県下の12地点でローボリウムエアースンプラーを用いて大気中の重金属8元素(V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn及びPb)を調査しているが、これらについては大気中の濃度と比べて十分実用可能な結果であると考えられる。また、この8元素のNDについては瀬戸ら¹⁾の結果ともよく一致している。

表3 検出限界別の区分

元素量 ($\mu\text{g}/3\text{cm}\phi$)	元 素 名
0<ND<1	Ni, Cr, Zn, Co, Fe, Mn, Cu, V, P, I Ca, Se, Pb, Al, Si, S
1 \leq ND<2	K, Br, Sr, W, Cl, Tm, Zr
2 \leq ND<4	Ti, Te, Tb, Nb, Rb, Ta, Sn, Ge, Bi
4 \leq ND<10	Ga, Au, La, Cs, Nd, Pt, Sm, Ce, As Gd, Sb, Ba, Yb, Eu, Mg
10 \leq ND	Na, In

注) 各元素量はND結果の良い順で記載。

また、工場排水等への応用については全般的にNDが高く、不向きであると考えられるが、苦情等で早急な対応が求められる時には濃縮等の処理を行うことによって利用可能となろう。

次に、サークルろ紙の強度についてであるが、X線を数回照射することによって、ろ紙表面が焦げ、もろくなってしまう。このため安全をみて3回程度の使用で順次新しいろ紙と交換している。なお、ろ紙のブランク値については10枚程度チェックしたが安定しており特に問題はなかった。

ま と め

蛍光X線分析装置の更新を機に、標準の作成が簡便なサークルろ紙を用いて入手可能な元素についてその検出限界(ND)を求めた。結果については次のとおりである。

1. 調査対象の79元素中、標準が入手出来なかったものは11元素であった。また、X線強度のBG値が高かったり、目的の元素を認識しないものが19元素であり、初期の目的が得られたのは49元素であった。
2. NDが得られた49元素のうち、十分実用可能なものはNi, Cr等の16元素であった。
3. その他の33元素についても、その用途等を考慮すれば使用可能と考えられる。
4. サークルろ紙はX線照射によりもろくなるので3回程度の使用毎に交換するのが好ましい。

文 献

- 1) 瀬戸義久, 久保正弘: 香川県公害研究センター所報, 10, 55(1985)