

エネルギー分散型蛍光 X 線分析法における各元素の 相対感度の測定及びその定量分析への応用

後藤 正志[®] , 石井 敦子^{*} , 石井 大道^{**}

(1987 年 6 月 10 受理)

エネルギー分散型 XRF 分析法における試料のマトリックスとしてセルロースパウダーを用いる測定試料の簡易調製法を考案し、原子番号 12 の Mg から 92 の U に至る 63 元素の XRF (K_{α} , L_{α} , L_{β}) の相対強度を実測し、それらの相対強度と原子番号との関係から 11 元素の相対強度を推定した。原子番号 12 の Mg から 19 の K までは $K K_{\alpha}$ 線の強度を基準とし、原子番号 19 の K から 92 の U までは $Sr K_{\alpha}$ 線の強度を基準とした値を求めた。この値を用いてクロレラ及びバクテロイダ環境標準試料中の微量成分元素の定量を行った結果、国立公害研究所の保証値とよく一致した。実際試料分析例として緑茶、紅茶、花茶の微量成分元素を定量した。

1 緒 言

エネルギー分散型 XRF 分析法は多元素を非破壊で迅速に分析できるなどの特徴を有している¹⁾²⁾。しかし、この方法を実際試料中の各元素の定量分析に利用する場合には、各元素の XRF の相対強度やマトリックスによる吸収効果や二次励起効果を調べておくことが不可欠である。

XRF 分析法における試料調製法としては、固体試料の場合には粉末にして適当な希釈剤やマトリックスを加え、加圧成型するペレット法³⁾又はガラスビード法⁴⁾などが一般に採用されている。溶液試料又は固体試料を湿式灰化などで溶液としたような液体試料の場合には沈殿分離法⁵⁾、イオン交換法(樹脂⁶⁾、交換紙⁷⁾)、キレート法⁸⁾及び溶媒抽出法⁹⁾などを利用して膜あるいはフィルター上に目的成分を分離濃縮する方法が報告されている。これらの従来の方法はマトリックス効果が除去でき、分離濃縮する場合には感度も高いという利点を有しているが、その試料の前処理操作が複雑である欠点がある。

一般に、エネルギー分散型 XRF 分析法では定量精度を上げるために照射試料の厚みとして無限厚みを使用する場合が多い。定量感度を上げるためには有限厚みを用

いるほうが有利である。本研究では液体試料及び植物試料を対象として、試料のマトリックスにセルロースパウダーを用いることによってマトリックス効果を低減させると同時に、有限厚みの照射試料を用いて定量感度を向上させ、しかも前処理操作が簡単な試料調製法の開発を試みた。照射試料の厚みとして約 0.8 mm を用い、原子番号 12 の Mg から 92 の U に至る 63 元素の XRF の相対強度を実測し、各元素の相対強度と原子番号の関係を求めて未知の 11 元素の相対強度を推定した。これらの相対強度値を植物試料中の微量成分元素定量に応用して良好な結果を得た。

2 実 験

2.1 装 置

本実験に使用したエネルギー分散型 XRF 分析装置は、理学電機工業製のウルトラトレースシステム Kevex 0600 型である。この装置の X 線源は Mo をターゲットとした密封構造型 X 線管球(出力 3 kW; 60 kV, 80 mA)及び二次ターゲットの Si, Ti, Ge, Mo, Sn, Gd を備えており、X 線管球から発生する一次 X 線のほかにこれらの二次ターゲットによって発生する二次 X 線も利用できる。

2.2 試 薬

各元素の蛍光 X 線の相対感度測定のために使用した標準溶液の一覧を Table 1 に示す。Mg 及び U の標準溶液は各金属に硝酸を加えて溶解し、加熱分解して大部分の硝酸を蒸発した後、残留物を蒸留水に溶かして調製した。Al の標準溶液の場合には金属 Al をまず塩酸に

* 名古屋大学省資源エネルギー研究センター : 464 愛知県名古屋市千種区不老町

** 名古屋大学工学部応用化学教室 : 464 愛知県名古屋市千種区不老町

Table 1 List of standard solutions used for the measurements

Atomic number	Element	Standard solution	Atomic number	Element	Standard solution
12	Mg	Mg in dil.HNO ₃	47	Ag	AgNO ₃ in 0.1 M HNO ₃ †
13	Al	Al in dil.HCl and dil.HNO ₃	48	Cd	CdCl ₂ in 1 M HCl†
14	Si	Na ₂ SiO ₃ in 0.4 M Na ₂ CO ₃ †	49	In	In in 0.5 M HNO ₃ †
15	P	KH ₂ PO ₄ in H ₂ O	50	Sn	SnCl ₂ in 6 M HCl†
16	S	K ₂ SO ₄ in H ₂ O	51	Sb	SbCl ₃ in 3 M HCl†
17	Cl	KCl in H ₂ O	52	Te	TeCl ₄ in 6 M HCl†
19	K	KNO ₃ in H ₂ O or KCl in 0.02 M HCl†	53	I	KI in H ₂ O
20	Ca	CaCl ₂ in HCl†	55	Cs	CsNO ₃ in 0.5 M HNO ₃ †
21	Sc	Sc(NO ₃) ₃ in 1 M HNO ₃ †	56	Ba	BaCl ₂ in 1 M HCl
22	Ti	Ti(SO ₄) ₂ in 0.5 M H ₂ SO ₄ †	57	La	La ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
23	V	NH ₄ VO ₃ in 0.45 M H ₂ SO ₄ †	58	Ce	CeO ₂ in dil.HNO ₃
24	Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇ in 0.02 M HCl†	59	Pr	Pr ₆ O ₁₁ in dil.HNO ₃
25	Mn	MnCl ₂ in 0.02 M HCl†	60	Nd	Nd ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
26	Fe	FeCl ₃ in 0.1 M HCl†	62	Sm	Sm ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
27	Co	CoCl ₂ in 1 M HCl†	63	Eu	Eu ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
28	Ni	NiCl ₂ in 0.1 M HCl†	64	Gd	Gd ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
29	Cu	CuCl ₂ in 0.1 M HCl†	65	Tb	Tb ₄ O ₇ in dil.HNO ₃
30	Zn	Zn(NO ₃) ₂ in 0.1 M HNO ₃ †	66	Dy	Dy ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
31	Ga	Ga(NO ₃) ₃ in 1 M HNO ₃ †	67	Ho	Ho ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
32	Ge	GeO ₂ in H ₂ O†	68	Er	Er ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
33	As	As ₂ O ₃ and NaCl in H ₂ O†	69	Tm	Tm ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
34	Se	SeO ₂ in H ₂ O†	70	Yb	Yb ₂ O ₃ in dil.HNO ₃
35	Br	KBr in H ₂ O	71	Lu	Lu(NO ₃) ₃ in 1 M HNO ₃ †
37	Rb	RbNO ₃ in 1 M HNO ₃ †	73	Ta	TaF ₅ in 1 M HF†
38	Sr	Sr(NO ₃) ₂ in 1 M HNO ₃ †	74	W	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O in H ₂ O†
39	Y	Y(NO ₃) ₃ in 1 M HNO ₃ †	78	Pt	H ₂ PtCl ₆ in 1 M HCl†
40	Zr	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O in 1 M HNO ₃ †	79	Au	HAuCl ₄ in 1 M HCl†
41	Nb	NbF ₅ in 1 M HF†	80	Hg	HgCl ₂ in 0.02 M HCl†
42	Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ in H ₂ O†	81	Tl	TlNO ₃ in 1 M HNO ₃ †
45	Rh	Rh(NO ₃) ₃ in 2 M HNO ₃ †	82	Pb	Pb(NO ₃) ₂ in 1 M HNO ₃ †
46	Pd	PdCl ₂ in HCl†	83	Bi	Bi(NO ₃) ₃ in 0.5 M HNO ₃ †
			92	U	U in dil.HNO ₃

† Standard solution for AAS from Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka

溶解し, 硝酸を加えて加熱蒸発した後水溶液とした。

原子番号 57 の La から 70 の Yb に至る希土類元素の標準溶液は各酸化物を硝酸を用いて溶解し, 加熱蒸発後水溶液として調製した。P, S, Cl, Br 及び I の標準溶液はそれぞれ市販特級試薬 KH₂PO₄, K₂SO₄, KCl, KBr 及び KI を蒸留水に溶解して調製した。その他の標準溶液としては和光純薬工業製の AAS 用標準溶液を用いた。

2.3 試料の調製法

XRF 分析法による液体試料及び植物試料分析のための, 担体としてセルロースパウダーを用いる簡易標準試料調製法は次のとおりである。セルロースパウダー (東洋濾紙, C, 300 メッシュ) の一定量 (例えば 1 g) をビーカー中に採取し, これに各元素の標準溶液 (濃度は通常 10~1000 µg/ml) の適当量 (1~10 ml) を滴下して均一に含浸させ, 80 °C の乾燥器中で乾燥させた後, めの

う乳鉢中でよく混合して各元素の標準試料とする。次に Fig. 1 に示すように, スライドマウント (ハーフサイズ) の窓 (1.68 cm×2.38 cm=4 cm²) にポリエステル樹脂のマイラーフィルム (理学電機, セルシート, No. 3377F2) を張り, この標準試料の一定量 (通常 175 mg) を窓の部分に均一な厚み (厚みのばらつき, 約 0.1 mm) になるように載せた後, その上に汙紙 (東洋濾紙, No. 4A, 2.0 cm×2.8 cm) を載せて固定して XRF 測定用試料とする。この標準試料 175 mg の中にはセルロースを主成分とし通常各元素が 1~1000 µg 含まれていることになる。マイラーフィルム側から X 線は照射する。このようなスライドマウントを用いる試料調製法ではマイラーフィルムと汙紙の間に試料が固定されるため, 粉末試料を減圧下で測定することができる。

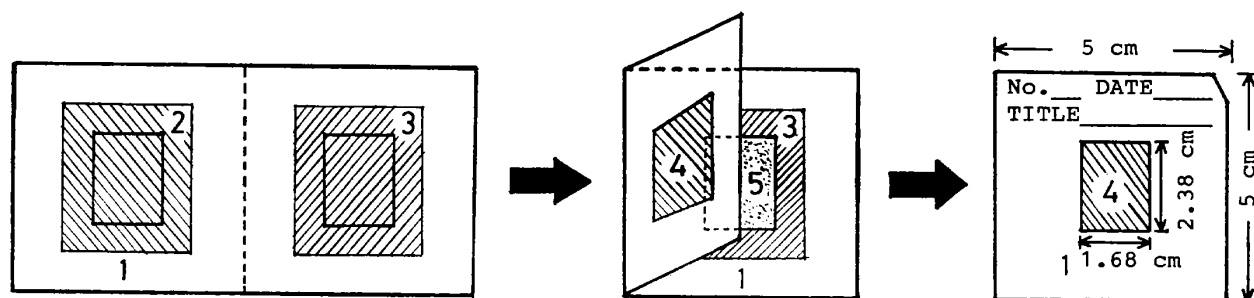


Fig. 1 Simple preparation method of the sample for XRF measurement using a slide mount (half-size)

1: slide mount, 2: filter paper, 3: mylar film, 4: window, 5: sample

3 結果及び考察

3.1 各元素の XRF 強度に及ぼす標準試料マウント量の影響

原子番号 19 の K から 38 の Sr までの代表的な元素について, Mo を二次ターゲットとして用い, スライドマウントにマウントする標準試料量を 75, 100, 125, 150, 175, 200 mg と変化させた場合の各元素の蛍光 X 線 (K_{α}) の相対強度を測定した. Sr の K_{α} 線のピーク強度に対する Sr と同一質量の各元素の K_{α} 線のピーク強度比すなわち相対強度 ($I_{K_{\alpha}(i)}/I_{K_{\alpha}(Sr)}$) を標準試料マウント量に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す. なお, この相対強度測定は各元素の標準試料中に基準となる Sr を担体 1g に対して 143 μ g になるように添加して行った. Mo の二次ターゲットを用いた場合, Sr

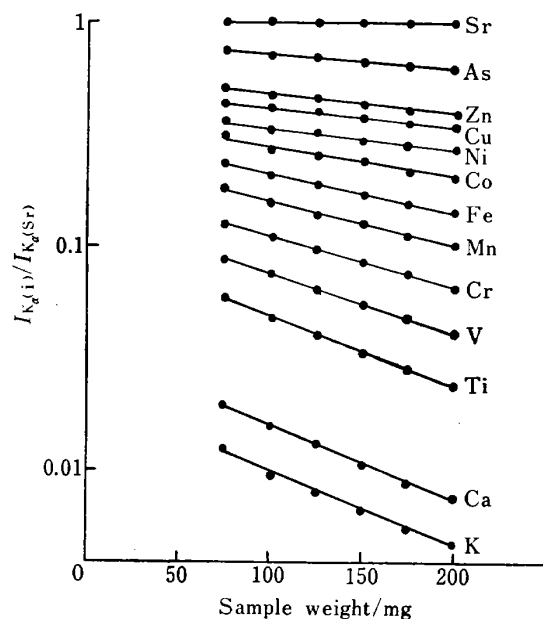


Fig. 2 Relationship between a standard sample weight mounted on a slide and relative XRF (K_{α}) intensity of each element

の K_{α} 線は照射 X 線エネルギーに近く相対強度が最大であることから, このピーク強度を基準とすることにした. この際, XRF 測定条件としては X 線管球電圧 35 kV, 電流 20 mA, 計数時間 3000 s を用いた. Fig. 2 のように, 各元素の Sr に対する相対強度の対数値は標準試料マウント量が大きくなるにつれて直線的に小さくなり, 原子番号の小さな元素ほどその度合いが大きくなった. このことはセルロースパウダー担体による吸収効果がエネルギーの小さな K_{α} 線ほど大きいことを示している. Fig. 3 は Sr, Fe 及び Ca 元素について各元素の K_{α} 線強度の絶対値と標準試料マウント量の関係を示したものである. Sr の場合には, その K_{α} 線強度は試料マウント量に比例するが, Fe の場合は原点を通らなくなり, 又, Ca の場合には試料マウント量を変えてもその K_{α} 線強度はほとんど変化しなくなった. このように定量分析を行う際には試料マウント量を一定にす

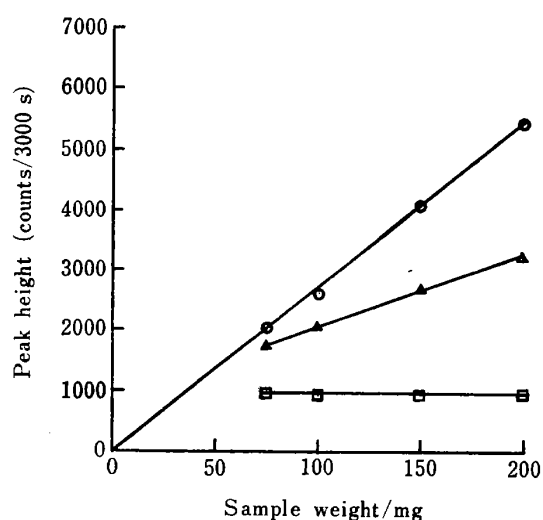


Fig. 3 Relationship between a standard sample weight mounted on a slide and absolute XRF intensity

○: Sr (143 ppm), △: Fe (571 ppm), □: Ca (3247 ppm)

ることが極めて重要であることが明らかである。

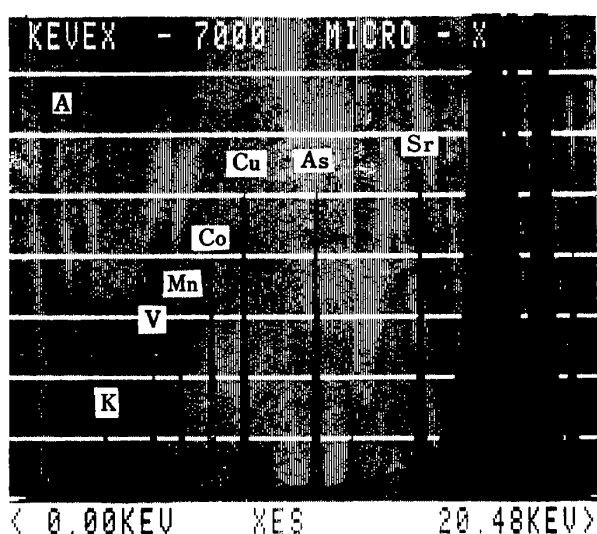
以下の実験では試料マウント量としてはスライドマウントの窓の約 4 cm^2 の面積に均一に固定しやすい 175 mg とすることにした。この際の試料の厚みは約 0.8 mm であった。

3.2 各元素の XRF スペクトル

Mo を二次ターゲットとして用い、X 線管球電圧 35

kV, 電流 20 mA , 計数時間 3000 s の測定条件で得られた原子番号 19 の K から 38 の Sr までの K_{α} 線スペクトル例を Fig. 4A, B に示す。Sn を二次ターゲットとして用い電圧 40 kV , 電流 25 mA , 計数時間 3000 s の条件で測定された原子番号 38 の Sr から 47 の Ag までの元素の K_{α} 線スペクトル例を Fig. 5A に, Gd を二次ターゲットとして用い、電圧 50 kV , 電流 30 mA , 計数時間 3000 s の条件で測定された原子番号 39 の

V=8192 H=20KEV 1:1H AQ=20KEV 1H



V=8192 H=20KEV 1:1H AQ=20KEV 1H

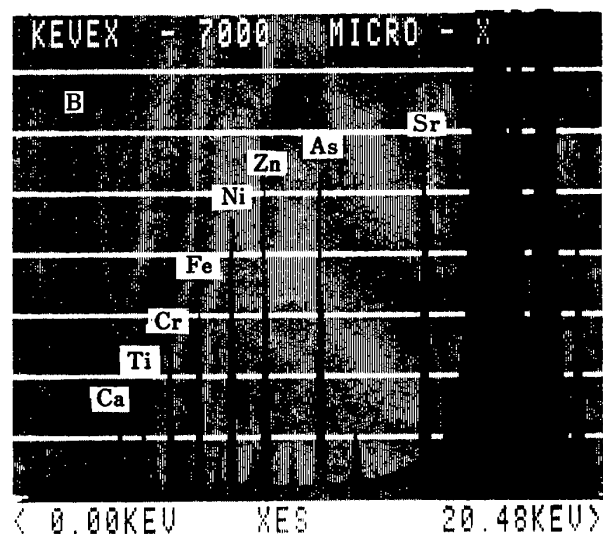
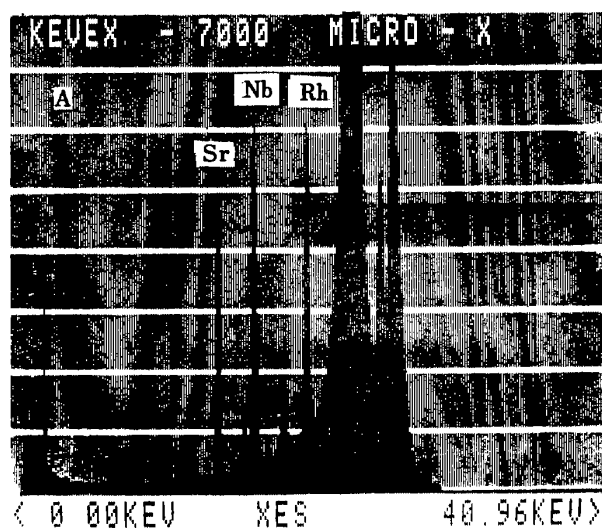


Fig. 4 XRF (K_{α}) spectra of various standard samples obtained using Mo as the 2ndary target for a X-ray source

A: mixture of K ($1000\text{ }\mu\text{g}$), V ($250\text{ }\mu\text{g}$), Mn ($125\text{ }\mu\text{g}$), Co ($90\text{ }\mu\text{g}$), Cu ($70\text{ }\mu\text{g}$), As ($40\text{ }\mu\text{g}$) and Sr ($25\text{ }\mu\text{g}$), B: mixture of Ca ($600\text{ }\mu\text{g}$), Ti ($300\text{ }\mu\text{g}$), Cr ($150\text{ }\mu\text{g}$), Fe ($100\text{ }\mu\text{g}$), Ni ($80\text{ }\mu\text{g}$), Zn ($60\text{ }\mu\text{g}$), As ($40\text{ }\mu\text{g}$) and Sr ($25\text{ }\mu\text{g}$)

V=16K H=40KEV 1:1H AQ=40KEV 1H



V=2048 H=40KEV 1:1H AQ=40KEV 1H

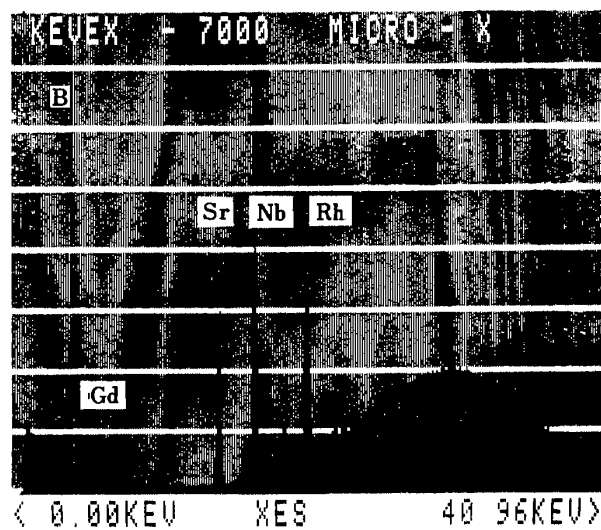


Fig. 5 XRF (K_{α}) spectra of a standard samples containing Nb ($50\text{ }\mu\text{g}$), Rh ($50\text{ }\mu\text{g}$) and Sr ($50\text{ }\mu\text{g}$) obtained using different 2ndary targets for X-ray source

A: Sn-2ndary target, B: Gd-2ndary target

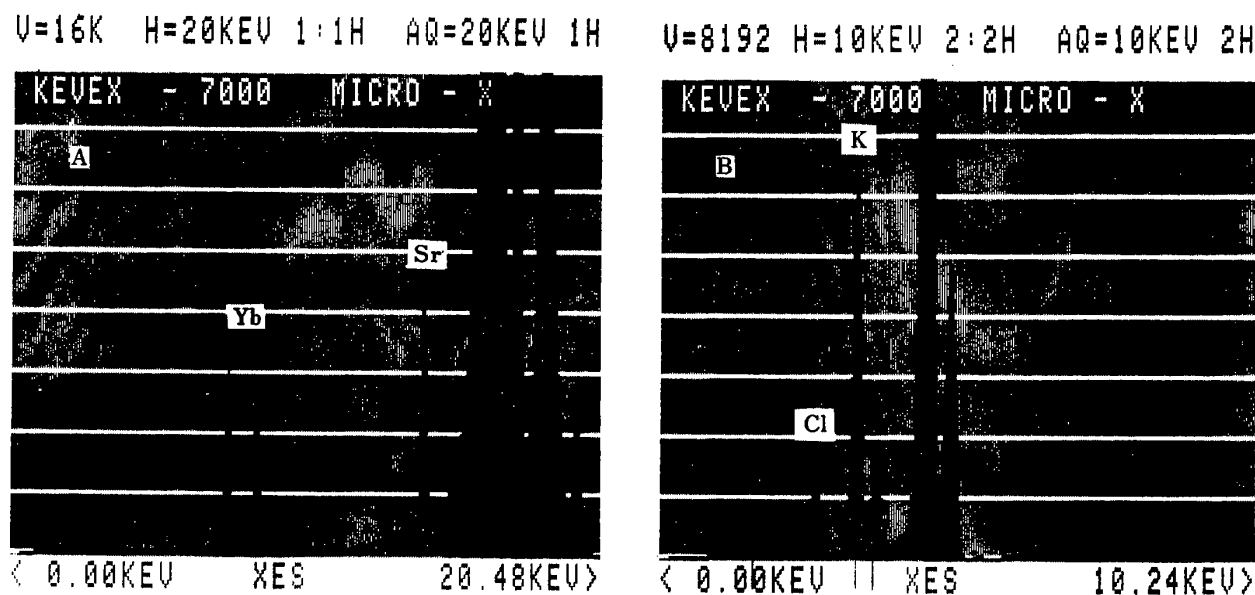


Fig. 6 XRF (L_{α} , L_{β} , K_{α}) spectra of standard samples containing heavier (A) and lighter (B) elements obtained using different 2ndary targets for a X-ray source

A: Mo-2ndary target, B: Ti-2ndary target. Sample: (A) mixture of Yb (158 μg) and Sr (25 μg), (B): mixture of Cl (227 μg) and K (250 μg)

Y から 56 の Ba までの元素の K_{α} 線スペクトル例を Fig. 5B に示す。Mo を二次ターゲットに用い、電圧 35 kV, 電流 20 mA, 計数時間 3000 s の条件で測定された原子番号 55 の Cs から 92 の U までの L_{α} 及び L_{β} 線スペクトル例を Fig. 6A に示す。二次ターゲットとして Ti を用い、電圧 25 kV, 電流 10 mA, 計数時間 3000 s の条件で測定された原子番号 12 の Mg から 19 の K までの K_{α} 線スペクトル例を Fig. 6B に示す。このように本法によれば μg ~ mg 量の元素量で良好な XRF スペクトルが得られることが明らかになった。

3.3 各元素の XRF の相対強度

3.2 の各条件で測定した本法における各元素の XRF の相対強度と原子番号の関係を Fig. 7 に示す。原子番号 19 の K から 92 の U に至る元素については Sr K_{α} 線強度を 1 として他の元素の相対強度を求めた。一方、原子番号 12 の Mg から 19 の K までは K K_{α} 線強度を 1 として他の元素の相対強度を求めた。標準試薬の入手が困難であったり、溶液化が困難であった Ar, Kr, Tc, Ru, Xe, Pm, Hf, Re, Os, Ir, Th の 11 元素の相対強度は Fig. 7 から推定値を求め、各元素の相対強度の実測値と共にまとめて Table 2 に示す。 K_{α} 線を用いる場合には、Sr より低原子番号の元素については XRF の相対強度は原子番号が小さくなるにつれて小さくなり、例えば Mn 及び Ca の強度はそれぞれ Sr に比べて約 1/10 及び約 1/100 となった。一方、Sr より

高原子番号の元素については原子番号 47 の Ag までは強度が Sr より大きくなるが、更に原子番号が大きくなると減少し始め原子番号 56 の Ba で Sr の約 1/10 となった。又、原子番号 19 の K より低原子番号の元素については原子番号の減少と共に急激に強度が小さくなり、S で K の約 1/10, Si で約 1/100, Mg で約 1/1000 となった。 L_{α} 線を用いる場合には、原子番号が大きくなるに従って強度が大きくなり、原子番号 55 の Cs で Sr の K_{α} 線強度の約 1/100, 原子番号 68 の Er で約 1/10, 原子番号 92 の U で約 1/3 となった。

3.4 環境標準試料の分析

3.3 で求めた相対強度を利用して、国立公害研究所から市販されているクロレラ及びリョウブ環境標準試料中の微量成分元素定量を試みた。クロレラ及びリョウブはいずれも植物試料であり、主成分はセルロースであることから各試料をそのまま 175 mg 採取し、スライドマウントに 2.3 の方法でマウントして XRF 測定を行えばよいが、まず基準となる試料中の Sr の定量を行う必要がある。クロレラ及びリョウブ試料の一定量に Sr 標準溶液を 20, 40, 60 ppm になるように標準添加し、乾燥して均一にしたものを試料として XRF スペクトルを測定した。クロレラ試料の場合には Fe K_{α} 線に対する各試料中の Sr K_{α} 線のピーク高さ比 ($H_{K_{\alpha}(\text{Sr})}/H_{K_{\alpha}(\text{Fe})}$) を、リョウブ試料の場合には Zn K_{α} 線に対する各試料中のピーク高さ比 ($H_{K_{\alpha}(\text{Sr})}/H_{K_{\alpha}(\text{Zn})}$) を求

Table 2 Relative XRF intensity values

Atomic number	K_{α} /keV	Relative intensity	Atomic number	K_{α} /keV	Relative intensity
Using Ti-2ndary target			34 Se	11.22	6.85×10^{-1}
12 Mg	1.25	6.72×10^{-4}	35 Br	11.92	7.73×10^{-1}
13 Al	1.49	4.36×10^{-3}	36 Kr	12.61	(8.75×10^{-1})
14 Si	1.74	1.58×10^{-2}	37 Rb	13.39	9.63×10^{-1}
15 P	2.02	4.74×10^{-2}	38 Sr	14.16	1.00
16 S	2.31	1.22×10^{-1}	Sn-2nd. Gd-2nd.		
17 Cl	2.62	2.78×10^{-1}	38 Sr	14.16	1.000 1.000
18 Ar	2.96	(5.15×10^{-1})	39 Y	14.96	1.062 1.099
19 K	3.31	1.00	40 Zr	15.77	1.102 1.175
Using Mo-2ndary target			41 Nb	16.61	1.162 1.205
19 K	3.31	5.42×10^{-3}	42 Mo	17.48	1.143 1.220
20 Ca	3.69	9.41×10^{-3}	43 Tc	18.41	(1.108) (1.178)
21 Sc	4.09	1.82×10^{-2}	44 Ru	19.28	(1.087) (1.121)
22 Ti	4.51	3.01×10^{-2}	45 Rh	20.21	1.032 1.100
23 V	4.95	5.03×10^{-2}	46 Pd	21.18	1.010 1.044
24 Cr	5.41	7.57×10^{-2}	47 Ag	22.16	0.962 1.012
25 Mn	5.90	1.15×10^{-1}	48 Cd	23.17	0.925
26 Fe	6.40	1.60×10^{-1}	49 In	24.21	0.745
27 Co	6.93	2.15×10^{-1}	50 Sn	25.27	0.636
28 Ni	7.48	2.78×10^{-1}	51 Sb	26.36	0.498
29 Cu	8.05	3.52×10^{-1}	52 Te	27.47	0.405
30 Zn	8.64	4.04×10^{-1}	53 I	28.61	0.322
31 Ga	9.25	4.92×10^{-1}	54 Xe	29.80	(0.246)
32 Ge	9.89	5.40×10^{-1}	55 Cs	30.97	0.186
33 As	10.54	6.33×10^{-1}	56 Ba	32.19	0.115

Atomic number	L_{α} /keV ^{a)}	Rel. inten. using Mo-2nd. target	L_{β} /keV ^{a)}	Rel. inten. using Mo-2nd. target	Atomic number	L_{α} /keV ^{a)}	Rel. inten. using Mo-2nd. target	L_{β} /keV ^{a)}	Rel. inten. using Mo-2nd. target
51 Sb	3.61	3.75×10^{-3}	3.84	3.60×10^{-3}	69 Tm	7.18	1.21×10^{-1}	8.10	9.72×10^{-2}
52 Te	3.77	4.98×10^{-3}	4.03	4.69×10^{-3}	70 Yb	7.41	1.24×10^{-1}	8.40	1.03×10^{-1}
53 I	3.94	6.41×10^{-3}	4.23	6.20×10^{-3}	71 Lu	7.65	1.38×10^{-1}	8.70	1.15×10^{-1}
54 Xe	4.11	(8.13×10^{-3})	4.42	(7.97×10^{-3})	72 Hf	7.90	(1.55×10^{-1})	9.02	(1.28×10^{-1})
55 Cs	4.29	9.98×10^{-3}	4.63	9.75×10^{-3}	73 Ta	8.15	1.75×10^{-1}	9.34	1.40×10^{-1}
56 Ba	4.47	1.40×10^{-2}	4.83	1.38×10^{-2}	74 W	8.40	1.88×10^{-1}	9.67	1.45×10^{-1}
57 La	4.65	1.72×10^{-2}	5.04	1.70×10^{-2}	75 Re	8.65	(2.08×10^{-1})	10.00	(1.55×10^{-1})
58 Ce	4.84	2.24×10^{-2}	5.26	2.05×10^{-2}	76 Os	8.91	(2.20×10^{-1})	10.36	(1.62×10^{-1})
59 Pr	5.03	2.66×10^{-2}	5.49	2.56×10^{-2}	77 Ir	9.17	(2.40×10^{-1})	10.70	(1.71×10^{-1})
60 Nd	5.23	3.19×10^{-2}	5.72	2.87×10^{-2}	78 Pt	9.44	2.60×10^{-1}	11.07	1.86×10^{-1}
61 Pm	5.43	(3.27×10^{-2})	5.96	(3.36×10^{-2})	79 Au	9.71	2.73×10^{-1}	11.44	1.98×10^{-1}
62 Sm	5.64	4.41×10^{-2}	6.21	4.05×10^{-2}	80 Hg	9.94	2.79×10^{-1}	11.82	2.01×10^{-1}
63 Eu	5.85	5.38×10^{-2}	6.50	4.68×10^{-2}	81 Tl	10.27	2.95×10^{-1}	12.21	2.20×10^{-1}
64 Gd	6.06	6.37×10^{-2}	6.71	5.68×10^{-2}	82 Pb	10.55	3.10×10^{-1}	12.61	2.36×10^{-1}
65 Tb	6.28	7.49×10^{-2}	6.98	6.68×10^{-2}	83 Bi	10.84	3.23×10^{-1}	13.02	2.50×10^{-1}
66 Dy	6.50	8.59×10^{-2}	7.25	7.43×10^{-2}	90 Th	12.97	(3.72×10^{-1})		
67 Ho	6.72	9.19×10^{-2}	7.53	8.08×10^{-2}	92 U	13.61	3.94×10^{-1}		
68 Er	6.95	1.03×10^{-1}	7.81	8.98×10^{-2}	92 U	13.61	$3.81 \times 10^{-1b)}$	17.22	$2.77 \times 10^{-1b)}$

a) relative intensity value against K_{α} X-ray intensity of Sr; b) relative intensity value using Sn-2ndary target. Figures in parentheses indicate the relative intensity values obtained from Fig. 7.

め, それぞれ Fig. 8A, B にプロットした. この標準添加法によって求めた Sr の分析値 ($[Sr]$) をもとにして他の元素の相対強度比を測定し, 次式によって各元素を定量した.

$$[i] = [Sr] \left(\frac{H_{K\alpha(i)}}{H_{K\alpha(Sr)}} \right) \left(\frac{I_{K\alpha(Sr)}}{I_{K\alpha(i)}} \right)$$

ここで $[i]$ は各元素の定量値, $H_{K\alpha(i)}$ は各元素のピーク高さ, $H_{K\alpha(Sr)}$ は Sr のピーク高さ及び $I_{K\alpha(i)}$ / $I_{K\alpha(Sr)}$ は Sr に対する各元素の相対強度である. Fig.

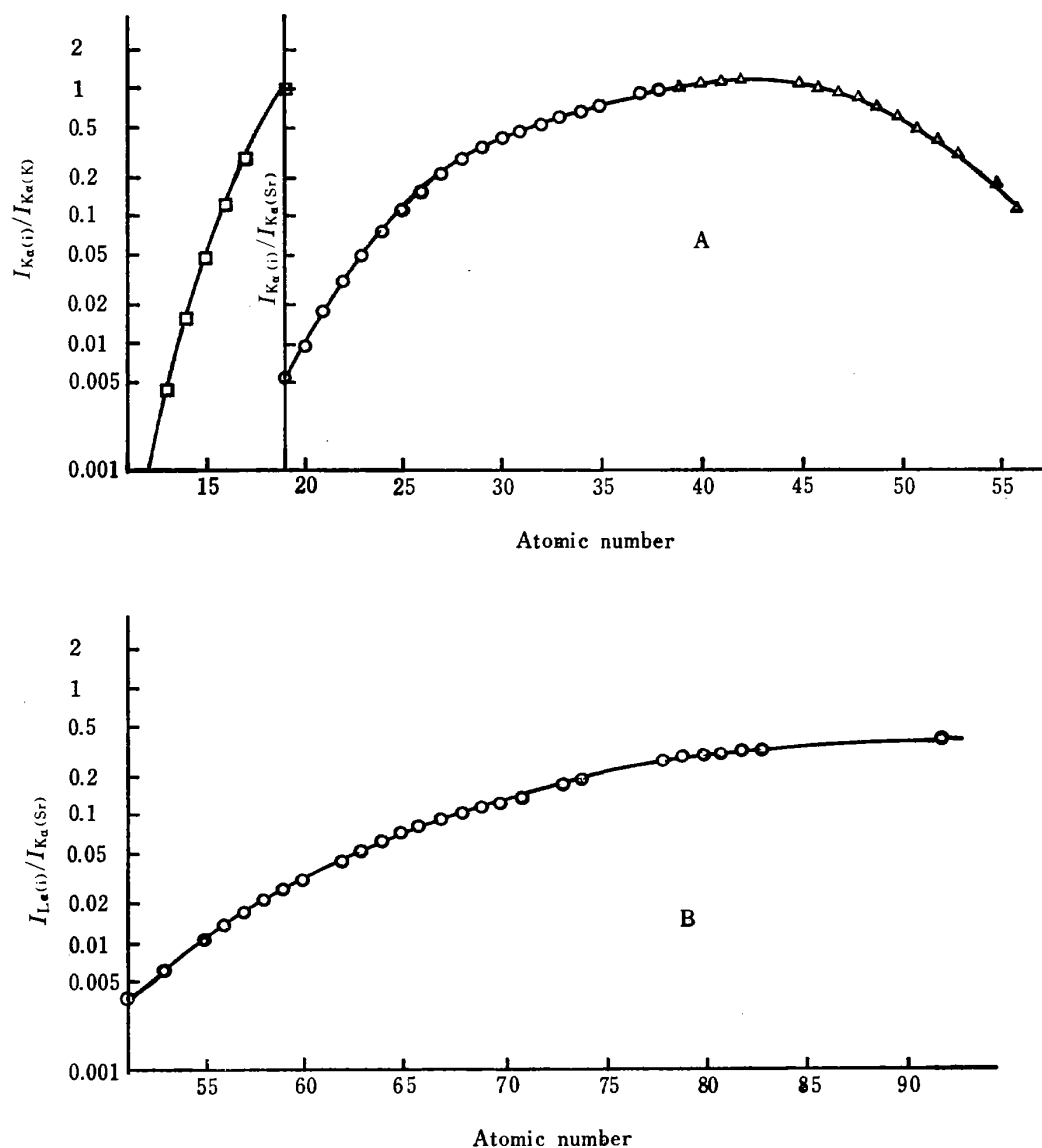


Fig. 7 Relationship between relative XRF intensity and atomic number

A: K α X-ray, B: L α X-ray. 2ndary targets used: $\square$ Ti, $\circ$ Mo, $\triangle$ Gd

Table 3 Comparison of analytical results by the proposed method with the certified values for the environmental standard samples

	Chlorella		Pepperbush	
	Value by this method [†]	Certified value	Value by this method [†]	Certified value
K	1.31 $\pm$ 0.12%	1.24 $\pm$ 0.06%	1.59 $\pm$ 0.07%	1.51 $\pm$ 0.06%
Ca	0.53 $\pm$ 0.05%	0.49 $\pm$ 0.03%	1.40 $\pm$ 0.08%	1.38 $\pm$ 0.07%
Mn	66 $\pm$ 4 ppm	69 $\pm$ 5 ppm	0.194 $\pm$ 0.012%	0.203 $\pm$ 0.017%
Fe	0.184 $\pm$ 0.003%	0.185 $\pm$ 0.010%	207 $\pm$ 8 ppm	205 $\pm$ 17 ppm
Zn	20.9 $\pm$ 1.2 ppm	20.5 $\pm$ 1.0 ppm	331 $\pm$ 4 ppm	340 $\pm$ 20 ppm
Rb	—	—	73.4 $\pm$ 1.3 ppm	75 $\pm$ 4 ppm
Sr	40.1 $\pm$ 0.8 ppm	40 $\pm$ 3 ppm	36.4 $\pm$ 1.5 ppm	36 $\pm$ 4 ppm

[†] $n=10$

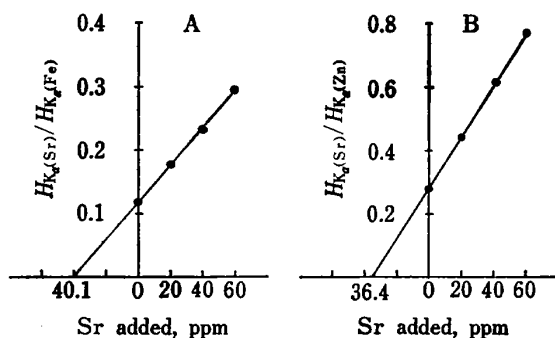


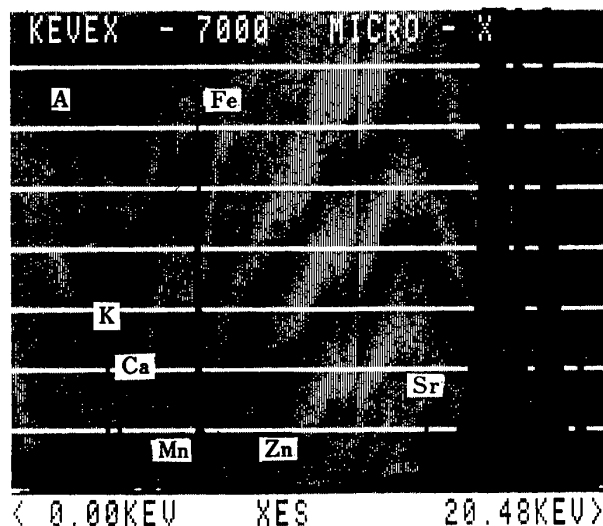
Fig. 8 Determination of Sr in environmental standard samples by the standard addition method

A : Chlorella, B : Pepperbush

Table 4 Analytical results of green tea, black tea and flower tea leaves by the proposed method

Element	Green tea	Black tea	Flower tea
K	1.75%	1.45%	1.55%
Ca	0.394%	0.293%	0.292%
Mn	759 ppm	367 ppm	518 ppm
Fe	213 ppm	155 ppm	197 ppm
Cu	22.3 ppm	18.8 ppm	16.1 ppm
Zn	35.5 ppm	21.3 ppm	29.4 ppm
Rb	11.8 ppm	59.3 ppm	63.6 ppm
Sr	4.85 ppm	15.6 ppm	11.4 ppm

U=8192 H=20KEV 1:1H AQ=20KEV 1H



U=8192 H=20KEV 2:2H AQ=20KEV 2H

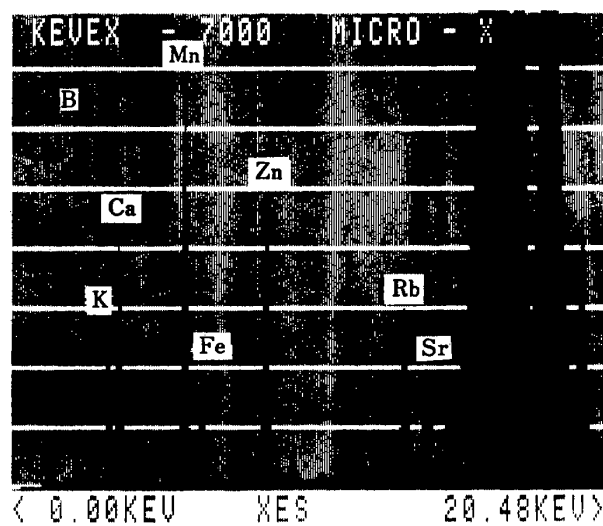
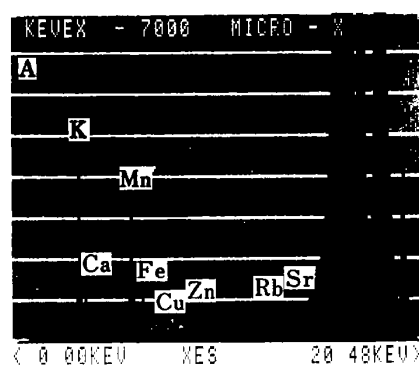


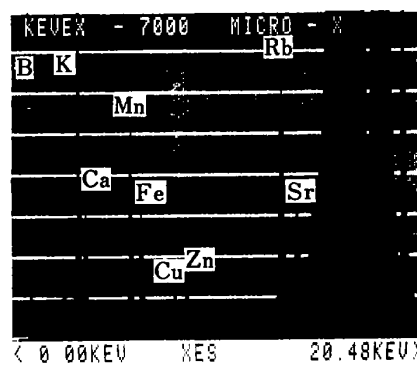
Fig. 9 XRF spectra of environmental standard samples obtained using Mo-2ndary target by the proposed method

A : Chlorella, B : Pepperbush

U=8192 H=20KEV 1:1H AQ=20KEV 1H



U=4096 H=20KEV 1:1H AQ=20KEV 1H



U=4096 H=20KEV 2:2H AQ=20KEV 2H

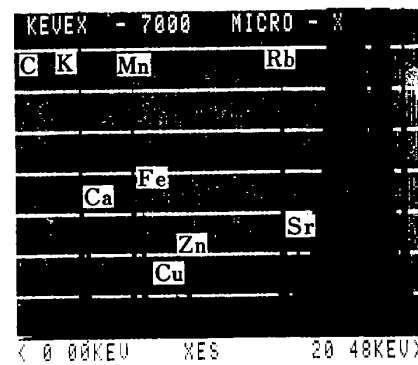


Fig. 10 XRF spectra of actual plant samples obtained using Mo-2ndary target by the proposed method

A : green tea, B : black tea, C : flower tea leaves

9A, B にそれぞれクロレラ及びリョウブ環境標準試料の Mo を二次ターゲットに用いたときの XRF スペクトルを示す。本法によるクロレラ及びリョウブ環境標準試料の分析結果を保証値と比較してそれぞれ Table 3 に示す。このように Mn, Fe, Zn, Sr については、本法による分析値はいずれの場合にも保証値と非常によく一致した。K と Ca については本法のほうがやや高めの値を示した。このことは環境標準試料のマトリックスのほうセルロースパウダーより軟X線に対する自己吸収効果が若干小さいためであると考えられる。

3.5 実際試料分析への応用

実際試料分析への応用例として、本法による市販の緑茶、紅茶、花茶（中国茶）の元素分析を試みた。各試料を乾燥器中で乾燥させた後、めのう乳鉢中で粉末としたもの 175 mg をスライドマウントの窓にマウントして測定した XRF スペクトルを Fig. 10 に示す。まず、3.4 と同様な標準添加法で各試料中の Sr 量を求めた後、本法の相対強度を用いて得られた分析結果を Table 4 に示す。このようにお茶の種類によって構成元素濃度が異なることを本法によって簡単に知ることができることが明らかとなった。

以上述べてきたセルロースパウダーを担体として用い、スライドマウント（ハーフサイズ）に一定質量をマウントする XRF 測定用試料調製法は従来のペレット法やガラス化法と比べて操作が簡単であり、従来の方法と同様に定量分析に利用できることが明らかである。この試料調製法は植物試料分析にそのまま使用できるばかりでなく、液体試料分析にも有効である。植物以外の固体試料の場合には湿式灰化などで溶液化して本法を適用すればよい。本法における各元素の定量下限の絶対量は元素の種類に依存するが原子番号 25 の Mn から 56 の Ba まで、及び原子番号 68 の Er から 92 の U までの元素の場合約 1~10 µg である。環境水のように各元素含有量が少ない場合には加熱などによって水分を蒸発させて濃縮した後、本法を適用すれば容易に測定できる。

文 献

- 1) 合志陽一：分析化学, **19**, 1582 (1970).

- 2) 浅田栄一, 貴家恕夫, 大野勝美：“X線分析”, (1979), (共立出版).
- 3) A. Mudroch, O. Mudroch: *X-ray Spectrometry*, **6**, 215 (1977).
- 4) 泉 美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝 哲夫：機器分析のてびき 3 (増補改訂版), p. 60 (1985), (化学同人).
- 5) 田之上 司, 奈良英幸, 山口征治：“X線分析の進歩 11”, p. 69 (1979), (科学技術社).
- 6) M. Agarwal, R. B. Bennett, I. G. Stump, J. M. D'Auria: *Anal. Chem.*, **47**, 924 (1975).
- 7) W. J. Campbell, E. F. Spano, T. E. Green: *Anal. Chem.*, **38**, 987 (1966).
- 8) 山田 武, 山田 悦, 西山浩一, 加藤純治, 佐藤昌憲：“X線分析の進歩 16”, p. 51 (1984), (科学技術社).
- 9) 岩崎 廉：分析化学, **26**, 724 (1977).

☆

Measurement of relative XRF intensity of each element in energy dispersion XRF analysis and its application to quantitative analysis of elements.
Masashi Goro, Atsuko Ishii* and Daido Ishii** (*Research Center for Resource and Energy Conservation, Nagoya University; **Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku Nagoya-shi, Aichi 464)

A simple method for preparation of samples for XRF analysis was developed using cellulose powder as matrix. The relative XRF ($K\alpha$, $L\alpha$, $L\beta$) intensities of 63 elements from Mg to U were measured, and then those of the other 11 elements were estimated from the results. The $K\alpha$ X-ray intensity of K and Sr were used as the unit standard intensities for the elements of atomic number less than 19 and for the elements of atomic number larger than 19, respectively. The environmental standard samples (Chlorella, Pepperbush) were analyzed using the relative intensity values. The analytical results by the proposed method well coincided with the certified values offered from Environmental Agency, National Institute for Environmental Studies, Ibaraki, Japan. Green tea, black tea and flower tea leaves were analyzed as examples of natural samples by the method. The minimum detectable amounts, which depend on elements, were about 1~10 µg for the elements from Mn to Ba and those from Er to U. The proposed method is applicable not only to plant samples, but also to liquid samples.

(Received June 10, 1987)

Keyword phrases

simple preparation method in XRF analysis; measurement of relative XRF intensity of each element; quantitative analysis of plant samples; elemental analysis; energy dispersion XRF analysis.