

報 文

大気浮遊粒子状物質の蛍光 X 線分析法による多元素定量と
その正確さの評価安 藤 仁^{®*}, 井上 康明^{*}, 佐藤 静雄^{*}Multielement determination of suspended particulate matter by an X-ray
fluorescence analysis and an analytical accuracy investigationHitoshi ANDO^{®*}, Yasuaki INOUE^{*} and Sizuo SATOH^{*}

^{*}Kawasaki Municipal Research Institute for Environmental Protection, 20-2, Tajima-cho, Kawasaki-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa 210

(Received 20 December 1996, Accepted 30 October 1997)

The analytical accuracy of suspended particulate matter (SPM) on a filter was investigated by a wavelength dispersive-type X-ray fluorescence spectrometer in both an empirical correction procedure method (EC) and a fundamental parameter method (FP). SPM samples were collected on a membrane filter with a low-volume air sampler. In this work, we analyzed 15 elements of 103 samples and investigated the accuracy of these quantitative methods in comparison with the measured values by AAS and IC. In the case of EC, a very good agreement could be confirmed for 10 elements (Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, Pb). The correlation coefficient was 0.89 to 1.00. Also the matrix-effect correction was made better a correlation for 4 elements (Na, Mg, Cl, K). Though Al was better without any matrix-effect correction. In case of FP, the samples were treated as thin-layer samples, they were equal to EC in analytical accuracy, judging from the repeatability. On the other hand, samples were treated as bulk samples, the accuracy concerning which was aggravated. The average of the correlation coefficient made worse by 0.17 points. In addition, the management accuracy of the equipment, a sample for standardization of the instrument was prepared with poly-vinylalcohol and active carbone as a carrier. The coefficients of the variation of the X-ray intensities of the elements were less than 7.5% for measurements under 12 different dates during 12 months. This sample could be used for the standardization of the instrument for a long time, judging from the repeatability.

Keywords : X-ray fluorescence analysis; multi-elemental analysis; suspended particulate matter; empirical correction procedure method; fundamental parameter method.

1 緒 言

大気浮遊粒子状物質 (SPM) 中の元素分析において

^{*} 川崎市公害研究所: 210 神奈川県川崎市川崎区田島町
20-2

蛍光 X 線分析法 (XRF) は, 採取した試料の化学的な前処理を必要とせず迅速, 簡便に直接分析を行えるため, 有力な分析機器の一つとして利用されている. 定量には単純な検量線法以外にも, 共存元素による励起吸収の影響を補正するマトリックス補正法 (EC 法) やファ

Table 1 Elemental composition of synthetic calibration sample of XRF for SPM (Unit: g)

Category	Element	Na	Mg	Al	Si	Carrier			Total amount
1	Compound	NaNO ₃	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	Active carbone	Poly-vinyl alcohole	
	Amount	4.4475	0.1196	0.5687	2.7803	9.7117	35.1462	30.1919	35.1462
2	Element	K	Ca	Ti	V	Cd			
	Compound	KNO ₃	CaCO ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	CdCO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	Active carbone	Poly-vinyl alcohole
	Amount	0.0145	0.0325	0.0017	0.0002	0.0004	2.8694	8.7274	8.7377
3	Element	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	
	Compound	K ₂ Cr ₂ O ₇	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuCl	ZnO	PbO	(NH ₄) ₂ SO ₄
	Amount	0.0026	0.0023	0.0522	0.0000	0.0058	0.0000	0.0001	2.2007
									14.6829

ンダメンタルパラメーター法 (FP 法) 等が実用化されている。しかし、EC 法で精度よく定量を行うためには多くの標準試料を必要とし、FP 法は EC 法に比べ正確さが劣るなど一長一短がある¹⁾。

さて、いずれの定量法の場合においても、校正用試料を用いて X 線強度及びその測定誤差が許容範囲以内にあることを確かめ装置の校正を行うことが必須である。JIS ではこの校正用試料を標準化試料 (calibration sample) と呼び「検量用試料 (標準試料とも言う) を利用することもできる」としている²⁾。このように XRF では、校正用試料を用いて機器の X 線強度を校正することが必須であるが、そのような精度管理の報告は少ない。その理由としては最近の XRF 装置の X 線強度変動が少なくなったことも挙げられる。一方、従来のジメチルジチオカルバミン酸のキレート沈殿法より調製された校正用試料などでは、X 線の繰り返し照射により、沈殿物がフィルターからはく離し、破損しやすい問題もあった⁶⁾。校正用試料は目的元素の濃度が既知で均質性に優れていれば化学分析によって保証値の与えられた標準物質である必要はなく、目的元素を混合した固体試料が用いられることがある⁷⁾。

そこで著者らは 19 種類の無機化合物と活性炭及びポリビニルアルコールを用い、調製が簡易で耐久性・安定性に優れた SPM 分析に用いる校正用試料を開発し、装置の校正に使用してきた³⁾。

今回、原子番号がチタン以下の軽元素も含め、SPM 中の多元素定量を行った。

結果を原子吸光分析 (AAS) 値等と比較し、マトリックス補正の効果や EC 法と FP 法の正確さを比較検討した。又、この校正用試料による精度管理のため、連続及

び断続測定時における X 線強度の相対標準偏差 (RSD) を求め、繰り返し精度の検討を行ったので合わせて報告する。

2 実 験

2・1 装置及び測定条件

XRF 装置は理学電機製 RIX-3000 全自動蛍光 X 線分析装置を使用した。分光方式は波長分散型方式である。分析線は鉄は K β 線、鉛は La 線を、それ以外の元素は K α 線を使用した。更に強度の大きい分析線を得るため管球、分光結晶の条件を見直し、カリウムとカルシウムではクロム管球を用い、ケイ素は人工累積膜から成る RX40 分光素子を用いた。

AAS 装置は日立ゼーマン偏光型原子吸光分析装置 180-80 を用いた。

2・2 多元素薄膜標準試料と校正用試料の調製

多元素薄膜標準試料は、Spex 製 ICP 用 23 元素混合標準溶液をセルロースフィルターに滴下、乾燥し調製した。校正用試料の調製のため、定量目的元素を三つのグループに分類し、SPM 成分を参考に 19 種類の無機化合物を計量し、活性炭、ポリビニルアルコール及び再結晶した硫酸アンモニウムを加えた。これらの含量を Table 1 に示す。これらを混ぜ合わせ、純水を加え練り合わせ、アルミリングで型どりをし 80°C でオープン内で 1 時間ほど乾固させブリケットを調製した。このまままだとろく、ち密さに欠けるため試料加圧成形機を用いて 20×10³ kg/cm² で加圧成形し、校正用試料とした³⁾。

Table 2 Correlation coefficient of calibration curve for XRF

Correction	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Corrected ^{a)}	0.91	0.93	0.98	1.00	0.88	0.99	1.00	0.94	0.97	1.00	0.99	0.95	0.99	0.97	1.00	0.99
Uncorrected ^{b)}	0.87	0.77	0.97	1.00	0.82	0.99	1.00	0.96	0.96	1.00	0.98	0.94	0.99	0.97	1.00	0.99

(n=90), a) matrix-effects correction, b) no matrix-effects correction

2・3 SPM の捕集

SPM 試料は, 川崎市内の 4 地点において 10 μm カットローボリュームエアサンプラーにメンブランフィルター (富士フィルム FM-120 ポアサイズ 1.2 μm) 及び石英繊維製フィルター (Pallflex 2500QAT) を装着し, 毎分 20 l の流量で同時に 3 日間捕集した. 捕集は 1 か月間隔で 2 年間ほど続けた. メンブランフィルター捕集試料は XRF を行った後, 酸分解 (フッ化水素酸, 硝酸-過塩素酸分解) し, 金属成分を AAS により分析した. 塩化物イオンは, 石英繊維製フィルター捕集試料を純水で超音波抽出後, イオンクロマトグラフィー (IC) により定量した.

3 結果と考察

3・1 EC 法における共存元素からの影響による補正値の決定

EC 法に用いる含有量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) に対する X 線強度 (kcps) で表される検量線の作成のため, 2・2 の多元素薄膜標準試料並びに MicroMatter 製標準物質蒸着薄膜の測定を行った. 更に大気中の SPM を捕集し, X 線強度測定後, AAS を行い定量値をデータとして加えた (データ数 90).

検量線式を式 (1) のように二次式あるいは一次式とした. 今回は多元系の補正式を式 (2) のように設定し, 存在比の多い共存元素 (Na, Al, Si, K, Ca, Fe, Cl) を対象にマトリックス効果 (励起吸収効果) 及び隣接分析線の重なりの影響の検討を行い, 各補正係数を算出した⁴⁾.

$$W_i = a\hat{X}_i^2 + b\hat{X}_i + c \quad (1)$$

$\hat{X}_i$: 定量元素 (i) の強度値 (kcps)

W_i : 定量元素 (i) の未補正含量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

a, b, c : 検量線の各係数

$$\hat{W}_i = W_i(1 + d_j X_j) + l_j X_j \quad (2)$$

$\hat{W}_i$: 定量元素 (i) の補正含量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

X_j : 共存元素 (j) の強度値 (kcps)

d_j : 励起吸収補正係数

l_j : 重なり補正係数

10 元素について含有量に対する X 線強度を調べ, その検量線の相関係数を Table 2 に示す. マトリックス効果及び隣接分析線の重なり補正を行った場合, ナトリウム, マグネシウム及びカリウムなど多くの元素で相関性が向上した. その結果, 相関係数は調べたすべての元素で 0.88 以上であり, 検量線上付近に集中していることが分かる. このように補正により精度の向上が行えることが分かった.

3・2 SPM に対する XRF, AAS 並びに IC の適用範囲

本研究では XRF による標準等の濃度既知試料の分析, あるいは SPM の AAS, IC による結果との比較で, 正確さの評価を行う. その目的で利用した SPM 中の元素存在量の最大, 最小及び平均値, 並びに XRF の定量下限を Table 3 に示す. 表中の結果のうち, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ での表示は XRF, w% での表示は塩素については IC, そのほかの元素は AAS の結果である.

XRF の検出下限は, 蛍光 X 線のピーク強度の下バックグラウンド強度の平均値の平方根の 3 倍に相当とする含量と定義した. 又, スペクトルの形状から定義できない元素については ND としたが, 検出下限は近接原子番号の元素のそれに近いと考えられる. XRF については, 適用元素に対する評価を行った. すべての試料で定量値が定量下限より大きい元素を ++ とし 10 元素が該当した. カドミウムを除くほかの 5 元素でも, いずれの検出下限が平均値と同等か大きく, 研究の目的にかなうことが分かった. カドミウムは XRF による定量下限も最大値より大きく, 今後の評価からは除外することとした. 定量結果から, それぞれの元素の存在量の範囲は十分広く, SPM 中の代表的な存在量の範囲を十分に包含できることが分かる.

3・3 EC による SPM 中の多元素同時定量の正確さの評価

校正用試料を用い XRF 装置の校正を行った後, 空試験を含めて 103 個の SPM 捕集試料を XRF 分析し, 共存元素によるマトリックス補正を行い, その影響を 15.

Table 3 Range of elemental abundance of SPM used evaluation of XRF

Element	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
[XRF/ $\mu\text{g cm}^{-2}$]																
Maximum	15.3	7.8	31.6	106.8	10.8	37.8	1.38	0.32	0.84	1.04	36.4	0.45	1.20	6.35	0.02	2.05
Minimum	0.7	0.2	0.7	0.2	0.3	0.7	0.05	0.02	0.02	0.04	1.7	ND	0.03	0.30	ND	0.11
Average	6.0	1.8	7.4	14.6	2.9	6.7	0.43	0.12	0.15	0.36	11.9	0.14	0.33	2.43	—	0.73
Detection limit	0.6	0.4	ND	0.3	0.3	ND	ND	0.06	ND	0.01	ND	ND	ND	0.04	ND	0.08
Estimate	++	+	++	+	++	++	+	+	++	++	++	+	++	++	—	++
[AAS, w%]																
Maximum	18.4	7.85	7.46	10.92 [†]	5.34	8.18	0.256	0.120	0.203	0.270	13.42	0.173	0.361	2.57	0.050	1.16
Minimum	0.3	0.16	0.37	0.01 [†]	0.25	0.36	0.003	0.001	0.002	0.014	0.84	0.001	0.020	0.09	ND	0.02
Average	2.6	0.94	1.78	3.50 [†]	1.20	2.00	0.085	0.021	0.041	0.089	3.58	0.036	0.092	0.67	0.008	0.22

[†]Detected by IC.Table 4 Correlation and regression coefficient between analytical result of XRF (EC^a) and AAS

Correction		Na	Mg	Al	Cl ^b	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
① Correctec ^c	<i>r</i>	0.85	0.78	0.87	0.95	0.84	0.99	0.91	0.94	0.89	1.00	0.99	0.89	0.98	0.96	0.99
	<i>a</i>	1.22	0.98	0.79	0.95	1.00	1.00	0.95	0.73	0.99	1.00	1.07	0.86	1.01	0.99	1.05
	<i>b</i>	0.03	0.09	0.00	0.00	0.11	0.06	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00
② Uncorrected ^d	<i>r</i>	0.83	0.72	0.88	0.95	0.97	0.98	0.91	0.94	0.90	0.99	0.99	0.90	0.98	0.96	0.99
	<i>a</i>	1.94	2.78	0.93	1.32	1.28	0.97	0.95	0.76	1.01	1.08	1.05	0.85	1.00	1.17	1.07
	<i>b</i>	-0.02	0.06	0.00	0.00	0.05	0.07	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00

(XRF) = $a \times (\text{AAS}) + b$ ($n=103$), *r*: correlation coefficient; *a*: regression coefficient; *b*: y-axis intercept; a) empirical correction procedure method, b) measured by IC, c) matrix-effects correction, d) no matrix-effects correction

元素について AAS 及び IC の結果と比較した。その結果を Table 4 に示す。

補正を行わない場合 (②) は、マンガン、鉄、銅、鉛では相関係数、回帰係数とも 1 に近く、*y* 切片も 0 に近い、比較的良い相関で定量ができていた。しかし、ナトリウム、マグネシウムについては、回帰係数がそれぞれ 1.9 と 2.8 のように 1 より外れた。

補正を行った場合 (①) は、マグネシウムは相関係数は 0.78 でやや低いものの、他の元素は相関係数は 0.85 以上で有意な差は認められなかった。回帰係数もナトリウム、マグネシウムで大幅な改善が見られ、それぞれ 1.2, 0.99 となった。原子番号がチタンより大きい元素については回帰直線が原点近傍を通り、定量値が回帰直線上付近に集まる非常に良い一致を確認できた。

塩素は、IC の結果との比較を行ったが、回帰係数が 1 に近くなり、分析値の多くが回帰直線上付近に集まる良い一致であった。本結果はフィルター上の SPM 試料でもマトリックス補正の効果によって塩化物イオン値を十分に定量できることが分かった初めての例である。

アルミニウムについては、補正を行わない場合のほう

が相関係数、回帰係数が共に若干 1 に近づく結果となった。アルミニウムについては、AAS での感度が低く、今後の検討にしたい。

3・4 FP 法の SPM への適用

現在、多くの標準試料を必要としない FP 法を用いた定量分析が広く実用化されているが、FP 法は正確さで EC 法に比べ劣ると一般に言われている⁴⁾。一方、実際の SPM を用いて定量の正確さを検討した例は少ない。そこで、捕集した SPM 試料より得られた実測強度を FP 法による理論 X 線強度と対比させた。

蛍光 X 線の理論強度式の基本式は、入射 X 線による励起によって発生する一次蛍光 X 線強度と、共有元素の一次蛍光 X 線によって励起され発生する二次蛍光 X 線強度の和で近似し、波長の強度分布や吸収効果を含んだ計算式となる。この式を薄膜試料の場合は層内・層間の励起吸収を考慮した基本式を応用し、密度・厚さなどの化学組成情報をパラメーターとして加える。一方、バルク（無限厚）試料の場合は試料深さ方向に無限大まで積分する⁵⁾。

Table 5 Coefficients of variation of repeatability of samples for standardization

Sample for Standardization	Measurement	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Sample prepared by molding pressure into a briquet	Continuous ^{a)}	0.04	0.06	0.23	0.04	0.13	0.01	0.05	0.22	0.36	0.10	0.33	0.09	0.09	0.07	0.01	0.26	0.10
Sample prepared by molding pressure into a briquet	Intermittent ^{b)}	5.01	4.09	6.55	2.43	2.82	2.43	3.52	1.01	7.48	2.11	2.32	3.69	0.95	5.46	6.88	1.38	1.04
Sample prepared by vacuum deposition metals	Intermittent	5.46	3.58	7.88	4.45	2.75	2.05	3.40	4.41	1.79	1.69	1.49	1.78	2.77	2.08	—	0.23	2.12

a) 3 times during 9 minutes, b) 12 different dates during 12 months

理論 X 線強度の計算は, FP 法では元素が分析対象か否かにかかわらず全元素を設定して分析するのが原則である. しかし, 大気中 SPM にはあらゆる元素が存在し, このすべてを設定するのは非常に困難である. そこで今回は含有率 (wt%) が既知の元素はできるだけ校正用試料のデータとして組み込むことにして, 16 元素の含量を含有率に換算し, 同時に測定していた炭素成分の含有率もデータとして加えた. 理論 X 線強度を XRF 装置内蔵のプログラムを用いて算出するに当たり, 測定対象物質を単純な薄層試料 (単層試料) として取り扱い, 校正用試料を 20 種 (①) 及び 5 種を用いた場合 (②), 又測定対象物質をバルク試料 (無限厚試料) として取り扱い, 校正用試料を 20 種で算出する (③) 三つの方法で正確さを検討した. 但し, 単純な薄層試料として取り扱った場合, メンブランフィルターは基板 (ベース) とし, 試料の厚さを付着重量として設定した.

3・5 校正用試料の安定性

校正用試料のデータを用いる EC 法では, 用いる校正用試料の X 線照射に対する十分な安定性が必要である. そこで今回, 作製した校正用試料を利用して精度管理を実施するに当たり, 連続・断続の繰り返し測定を行い校正用試料自身の安定性を検討した. 校正用試料の連続・断続繰り返し測定時の, X 線強度 RSD 及び MicroMatter 製標準物質蒸着薄膜の断続測定時の RSD を Table 5 に示す.

連続繰り返し精度を調べるため, 3 分間隔で連続 3 回という短時間間隔で測定を行った. いずれの元素についても X 線強度の RSD は 0.01% から 0.364% となり極めて良好な結果が得られた. その後も同条件で測定を行ったが相対標準偏差は 0.4% 以下であった. 又, 断続繰り返し精度を調べるため, 約 1 年間に 12 回 (約 1 月間隔) という断続的な測定を行った. ほとんどの元素で X 線強度の RSD は数 % であった. 標準物質蒸着薄膜

の場合でも同様な測定を行ったが, 0.2% から 7.9% であった.

断続的な測定における変動は調べたすべての元素で見られることから, XRF 分析装置自身の器差と推定され, 今回作製の校正用試料自身の変動ではないと推定される. 又, 破損・変形・変質を認めず長期間にわたって安定に使用できた. 以上から, 本試料は XRF の校正用試料として良好に使用できた数少ない例となった.

3・6 FP 法による SPM 中の多元素同時定量の正確さの評価

EC 法と同様に空試験を含めて 89 個の SPM 捕集試料について, 理論 X 線強度と対比させて定量を行い, 15 元素について AAS 及び IC の結果と比較した. その結果を Table 6 に示す.

測定対象物質を薄層試料として取り扱い, 校正用試料を 20 種用いた場合 (①) は, 標準試料を 5 種用いた場合 (②) と比較して相関係数や回帰係数の点で優れた結果が得られた. ナトリウム, マグネシウム以外は相関係数は 0.8 以上でよく一致した結果が認められ, EC 法と比較してもそんな色のない正確さで定量ができた. バナジウム, クロム, ニッケルについては最低含有率が 0.03 wt% 未満であり, 定量下限の限界に近い含有率の試料も含まれており, そのため相関係数が 0.9 以下になったと考えられる. しかしこれらの元素の場合でも, 校正用試料を増やすと, 相関係数, 回帰係数とも改善が見られた. 通常, 多層膜試料や鉱石含量の分析において用いられる FP 法では, 5 種程度の標準試料から理論 X 線強度を求め定量を行うこともあるが, フィルター上の SPM の定量においては, 5 種では不十分な結果だったと言える.

又, 測定対象物質をバルク試料として取り扱った場合 (③) は, 標準試料を 20 種も使用したにもかかわらず相関係数は平均で約 0.17 低くなり, 特に EC 法でよく

Table 6 Correlation and regression coefficient between analytical result of XRF and AAS

No.	Type	Number of reference samples		Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
① Thin-layer type		20	<i>r</i>	0.44	0.75	0.86	0.96	0.97	0.98	0.92	0.88	0.88	0.99	0.98	0.88	0.97	0.95	0.98
			<i>a</i>	1.06	1.08	1.09	0.93	1.01	1.02	0.91	0.70	1.03	1.00	1.12	2.27	1.01	1.00	1.07
			<i>b</i>	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	-0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
② Thin-layer type		5	<i>r</i>	0.50	0.78	0.86	0.66	0.98	0.93	0.92	0.88	0.83	1.00	0.98	0.88	0.98	0.95	0.98
			<i>a</i>	1.39	1.10	1.12	0.49	0.90	1.38	0.94	0.73	0.76	0.97	1.15	2.74	0.97	1.00	1.08
			<i>b</i>	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	-0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
③ Bulk type		20	<i>r</i>	0.44	0.73	0.65	0.91	0.76	0.80	0.74	0.63	0.74	0.85	0.73	0.58	0.74	0.61	0.66
			<i>a</i>	0.70	0.67	0.87	0.72	0.88	0.57	0.73	0.40	0.67	0.43	0.83	0.83	0.62	0.58	0.71
			<i>b</i>	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00

(XRF) = $a \times (\text{AAS}) + b$ ($n=89$), r : correlation coefficient; a : regression coefficient; b : y-axis intercept

一致したチタン以上の重元素はその低下が大きかった。又、相関係数が 0.8 以上でもその回帰係数は 1 より大きく離れており、両分析値で約 30% 以上の相違があった。

本結果は、大気中 SPM 試料を薄膜試料として取り扱い、20 個程度の標準物質を用いて理論 X 線強度を求めれば、FP 法を利用しても十分な正確さを持って多元素定量ができることを検証した数少ない例となった。

4 ま と め

波長分散型 XRF 装置による SPM 中の多元素定量値の正確さを EC 法及び FP 法で検討した。EC 法ではチタン以上の元素については非常に正確に定量でき、ナトリウム、マグネシウムについてはマトリックス補正を行わない場合は相関性が悪かった。FP 法は測定対象物質を薄層試料として取り扱い、標準試料を 20 種用いた場合はナトリウム、マグネシウム以外は相関係数は 0.8 以上で、EC 法に比べて同様の分析正確さが得られるが、ある程度の個数の標準物質を用意したほうがより良い正確さで定量分析できることが分かった。又、バルク試料として取り扱った場合は、相関係数は平均で約 0.17 低くなり、特に重元素はその低下が大きかった。以上より、大気中 SPM 試料を薄膜試料として取り扱い、20 種程度の標準物質を用いて理論 X 線強度を求めれば、

FP 法を利用しても十分な正確さを持って多元素定量ができることが検証できた。

装置の X 線強度校正のための校正用試料についての検討も行った。今回作製の校正用試料自身の変動は無視でき、長期間にわたって軽元素を含む XRF の強度校正用試料として使用できることが分かった。

最後に、今回は 100 個以上の数多くの試料を分析することにより、XRF の正確さを検討したが粒径効果などは無視しており、正確さ向上のために更なる補正法の検討が必要であると考え。又、今後、揮散してしまうため比較できなかったケイ素などについても定量の正確さの検討を行うつもりである。

文 献

- 1) 大野勝美: X 線分析の進歩, **8**, 91 (1976).
- 2) JIS K 0119, 蛍光 X 線分析方法通則 (1987).
- 3) 安藤 仁, 井上康明, 井上俊明, 佐藤静雄: 川崎市公害研究所年報, **22**, 23 (1996).
- 4) 安部忠廣, 成田正尚, 佐伯正夫: X 線分析の進歩, **17**, 143 (1976).
- 5) D. Laguitton, M. Mantler: *Adv. X-Ray Anal.*, **20**, 515 (1977).
- 6) 氷見康二, 村松富美雄: 大気汚染研究, **10**, 135, (1975).
- 7) JIS G 1256, 鉄及び鋼の蛍光 X 線分析方法 (1982).

要 旨

波長分散型の蛍光 X 線分析法 (XRF) による大気浮遊粒子状物質の多元素定量における正確さを, マトリックス補正 (EC) 法及びファンダメンタルパラメーター (FP) 法で検討した例は少ない. 今回, 多数の試料中の 16 元素の同時定量を行い, 結果を原子吸光法, イオンクロマトグラフ法と比較し, マトリックス補正の効果や EC 法と FP 法の定量分析の正確さなどに関して多くの知見を得た. EC 法ではチタン以上の元素については非常に正確に定量でき, ナトリウム, マグネシウムについてはマトリックス補正を行わない場合は相関性が悪かった. 又, 測定物質を薄膜試料として取り扱えば FP 法でも EC 法と比べても同じ正確さで定量できるが, バルク試料として取り扱った場合, 正確さが悪化した. 加えて, 活性炭及びポリビニルアルコールなどから作製した校正用試料を用いて装置の精度管理を行い, 装置の校正試料として使用できることも分かった.