

Application News

No. X244B

X線分析
X-ray Analysis

EDXによるPM_{2.5}（微粒子状物質）の分析

EDXRF Analysis of PM_{2.5} (Particle Matter)

日本では従来SPM（Suspended Particulate Matter, 10 μm以下の浮遊微粒子状物質）の基準がありますが、平成21年9月にPM_{2.5}（2.5 μm以下の微粒子）の大気環境基準が設定され、健康や農地への影響などを調査するために常時監視されるよう

になりました。その成分測定器の1つであるエネルギー分散型蛍光X線分析装置での分析例をご紹介します。

S. Watanabe H. Nakamura

標準試料

Standard Samples

NIST SRM2783 Air Particulate on Filter Media

- (1) #2048 (PM_{2.5} 吸着試料)
- (2) Blank (ブランクフィルタ)

(概要) PM_{2.5} の実際の試料は、すべて2.5 μm以下ではなく、2.5 μm以下の微粒子が全粒子のうち50%以上になるように分粒器により捕集されたものです。これら微粒子状物質をポリカーボネート製メンブレンフィルタに吸着。

(吸着エリア) 9.96 [cm²]

(吸着量) 485 [μg] (48.69 [μg/cm²])

試料前処理・セッティング

Sample Preparation and Setting

前処理なしでそのまま測定に供しました。セッティング方法を Fig. 1 に示します。

(1) 軽元素を高感度で測定する方法

試料への汚染防止のための4 μm PROLENE フィルムを、試料ステージの分析エリア（13 mmφ）を除いて敷き、その上に試料面を下向きにしてそのまま置きました。その上に同じく汚染防止のため分析エリアを除いて4 μm PROLENE フィルムを被せ、真空排気時に動かないように固定治具を置き固定しました。フィルムを介さないことで¹¹Na, ¹²Mg, ¹³Al 等軽元素が高感度です。ただし吸着物が落下する可能性があります。

(2) 吸着物の落下を防ぐ方法

下敷きとして4 μm PROLENE フィルムを試料ステージの分析エリアを含めて敷き、その他は(1)と同様にセットします。フィルムを介すことで吸着物の落下を防ぐことができる一方で、¹¹Na や ¹²Mg など軽元素の感度が約2分の1程度に減衰します。

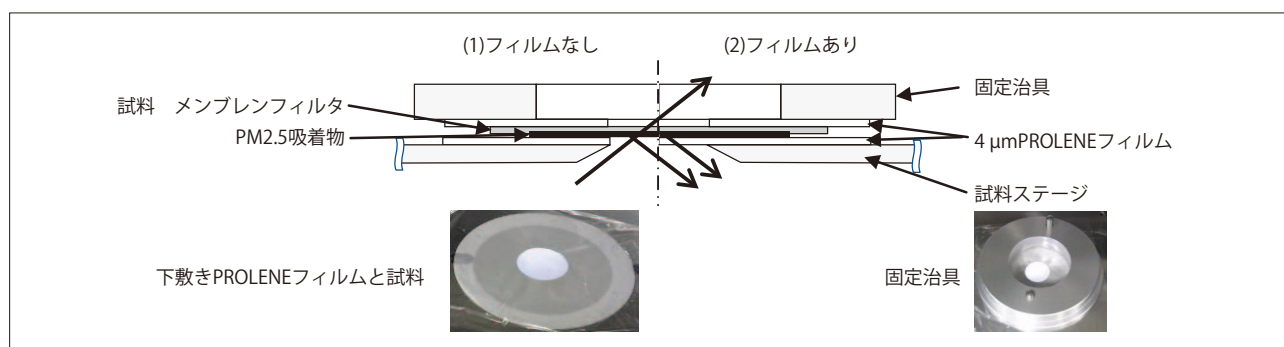


Fig. 1 試料前処理・セッティング
Sample Preparation and Setting

定性定量分析結果

Qualitative and Quantitative Analysis

前処理(1)の方法の¹¹Na～⁹²U定性分析結果を、ブランクフィルタとの比較とともに Fig. 2 に示します。微量成分の検出にはそれぞれ最適な1次X線フィルタを設定します。次に検出元素のFP法による定量分析結果を標準値との比較とともに Table 1 に示します。

理論検出下限

Theoretical Lower Limits of Detection (L.L.D.)

定性分析結果の強度 (NET, BG) と標準値から以下の式で算出される理論検出下限を Table 2 に示します。

$$L.L.D._{[ng/cm^2]} = \frac{3 \times C_{[ng/cm^2]}}{NET_{[cps/\mu A]}} \sqrt{\frac{BG_{[cps/\mu A]}}{A_{[\mu A]} \cdot T_{[sec]}}}$$

(C: 標準値, A: 管球電流値, T: 積分時間)

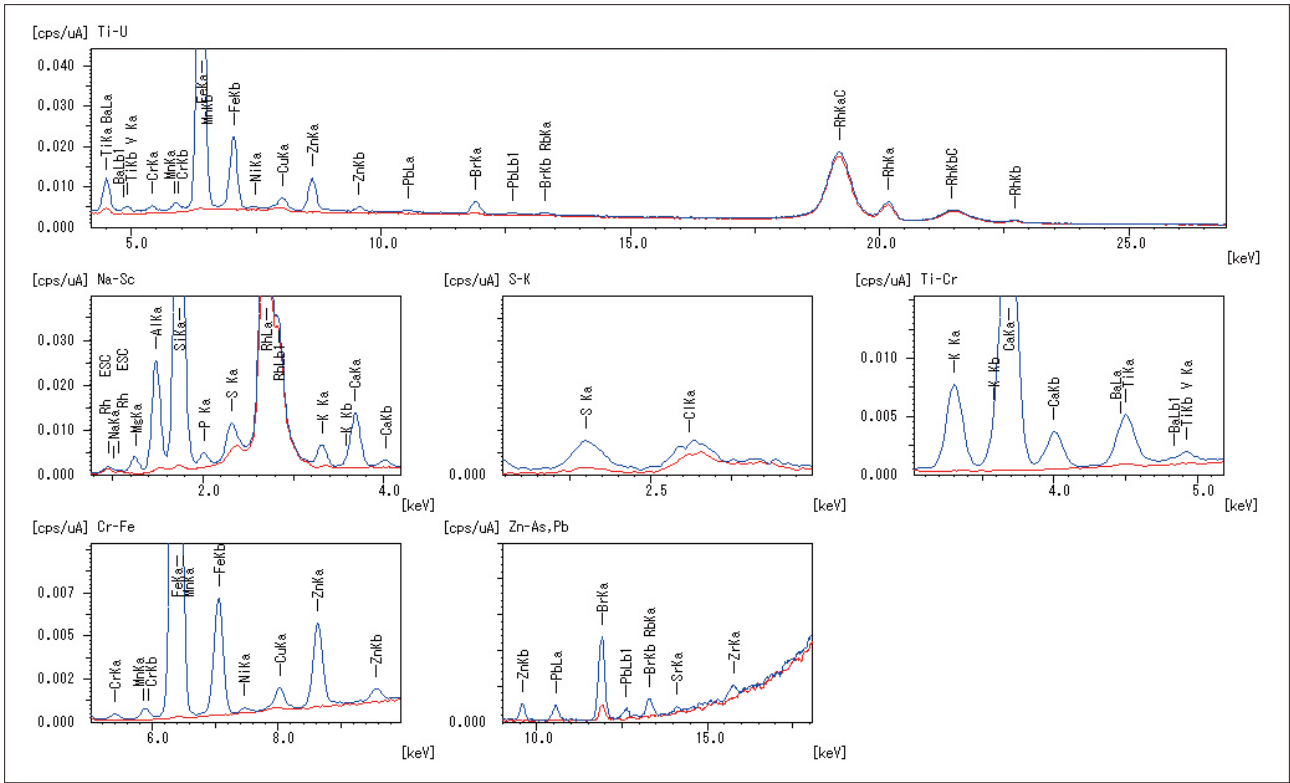


Fig. 2 PM2.5 微粒子状物質 NIST 2783 の¹¹Na ~ ⁹²U 定性分析結果 青 : # 2048 赤 : ブランクフィルタ
Qualitative result of NIST2783 Air Particulate on Filter Media Blue : #2408, Red : Blank

Table 1 NIST2783 の FP 法による定量分析結果
Quantitative Result of NIST2783 by FP method

	定量値	標準値**	定量値/標準値比
	Quantitative Value	Standard Value	Ratio
11 Na	94.2	186.7	0.50
12 Mg	542	865.5	0.63
13 Al	1826	2330	0.78
14 Si	5028	<i>5884</i>	0.85
16 S	215	<i>105.4</i>	2.04
19 K	583	530.1	1.10
20 Ca	1177	1325	0.89
21 Sc	—	<i>0.36</i>	
22 Ti	138	149.6	0.92
23 V	3.2	4.9	0.66
24 Cr	17.7	13.6	1.31
25 Mn	30.6	32.1	0.95
26 Fe	2576	2660	0.97
27 Co	—	0.77	
28 Ni	6.5	6.8	0.95
29 Cu	44.7	40.6	1.10
30 Zn	174	179.7	0.97
33 As	—	1.2	
37 Rb	2.4	<i>2.4</i>	1.00
51 Sb	—	7.2	
56 Ba	30.2	33.6	0.90
58 Ce	—	<i>2.3</i>	
62 Sm	—	<i>0.2</i>	
74 W	—	<i>0.5</i>	
82 Pb	26.4	31.8	0.83
90 Th	—	<i>0.3</i>	
92 U	—	<i>0.1</i>	

Table 2 理論検出下限
Theoretical Lower Limits of Detection

		[ng/cm ² /600 sec]
11 Na	60	
12 Mg	25	
13 Al	9.4	
14 Si	9.4	
16 S	5.7	
19 K	4.8	
20 Ca	3.8	
22 Ti	2.9	
23 V	3.7	
24 Cr	1.9	
25 Mn	2.5	
26 Fe	2.7	
28 Ni	1.9	
29 Cu	1.7	
30 Zn	3.1	
37 Rb	1.2	
56 Ba	6.0	
82 Pb	8.2	

— 未検出 not Detected

赤イタリック : 参考値 Red Italic:Reference Value

**吸着量[ng]を吸着エリア[cm²]で割った換算値[ng/cm²]
Calculated Value[ng/cm²] of Mass Loadings[ng] divided by Area[cm²]

■ 定量分析結果の考察

Consideration about Quantitative Result

定量値は標準値に対して、概ね2分の1～2倍の結果で、前処理なしで簡便におよその量を得るのに有効な方法です。個々には以下のように推察されます。

- (1) K, Ca および Ti 以上の重元素では、ごく微量の V を除けば 10 % ~ 30 % 程度と非常に良い相関が得られています。
- (2) S は 2 倍と大きいですが、ブランクフィルタからも検出され、その定量値が 82.5 [ng/cm²] と多いのも一因です (データ省略)。
- (3) Na, Mg, Al, Si の軽元素ではそれぞれ 50 %, 63 %, 78 %, 85 % と順に低い値になっています。一因としては、本試料は様々な物質の混合物と考えられ、蛍光 X 線が前提とする分析エリア内での試料の均質性が十分でないことによる、金属や化合物などで得られる一定の強度が得られていない可能性が考えられます。そしてこれら不均質な状態では、特に軽元素になるほど蛍光 X 線のエネルギーが弱くなるため影響が大きいと言えます。

参考として本試料の顕微鏡写真を Fig. 3 に示します。黒、白、茶などさまざまな数 μm 程度の微粒子が観察されています。

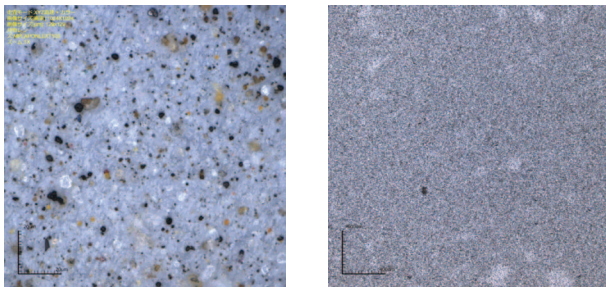


Fig. 3 NIST 2783 #2048 の光学顕微鏡画像
Optical Microscope image of NIST2783 #2048

■ FP 法定量分析条件

Quantitative Condition on the FP Method

捕集粉じん、紙またはフィルムなどは薄いため、FP 法では薄膜とし、検出成分は付着量 (単位 [mg/cm²] など) で定量します。主成分は、炭素、有機物、酸化物など各種様々な物質が混在していると考えられますが、すべてセルロース (C₆H₁₀O₅) と仮定し残分 (バランス設定) としました。薄膜で主成分が残分 (バランス) の場合、付着量全体は既知で

■ ナトリウムの検出

Detection of Sodium

有機物や土壌などの炭素、シリカ、アルミナなど軽元素を主成分とする物質では、管球ターゲット材の Rh 散乱線が多く発生し、それらのエスケープピーク¹⁾ が検出されます。これら Rh のエスケープピークはちょうど Na の近傍に位置するため、Na の検出が困難な場合があります。以下にそれらエネルギー値を示します。

RhLα ESC	0.96 [keV]
NaKα	1.04 [keV]
RhLβ1 ESC	1.09 [keV]

本試料も炭素、ケイ素およびそれら化合物が主成分と考えられるため、スペクトルからは Na が明確なピークとして検出されていませんが、Fig. 4 に示しますように、ブランクフィルタおよびその差分スペクトル (ブランク補正機能) と比較することで Na として検出されていることが判ります。

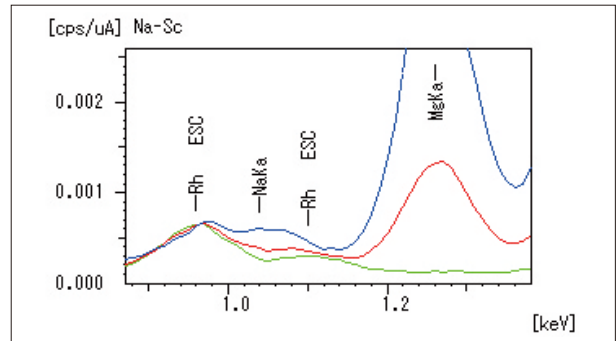


Fig. 4 NaKα および RhL 線エスケープ
青: #2048 から Blank を引いた差分スペクトル, 赤: #2048, 緑: Blank Spectrum of NaKα and RhL-ESCAPE
Blue: Subtraction #2048 from Blank, Red: #2048, Green: Blank (normalized at 0.96[keV])

ある必要があるため、標準値を用いました。未知試料ではこれが未知量であるため、秤量および付着エリアの面積から付着量を算出して既知とします。また下地のメンブレンフィルタは、定量計算上影響が小さいため省略しました。以上の設定例および結果を Fig. 5 に示します。

層情報	分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
1	Layer1					
1	層	Layer1				
1	成分	Si	48.690 ug/cm2	[-----] 固定	SiKα	1.2718
1	成分	Fe	5027.556 ng/cm2	[17.020] 定量-FP	FeKα	0.4915
			2576.279 ng/cm2	[13.375] 定量-FP		
			⋮			
1	成分	C6H10O5	35.935 ug/cm2	[-----] バランス		

Fig. 5 FP 法定量分析条件の例
Example of Quantitative Condition on the FP Method

■下敷きフィルムによる吸収

Absorption by Film under Sample

前処理 (1), (2) の違いを, それが明確に表れる試薬など典型的な試料と比較したものを Fig. 6 に示します。Na, Mg において大きな差が見られますが, K 以上では同等です。

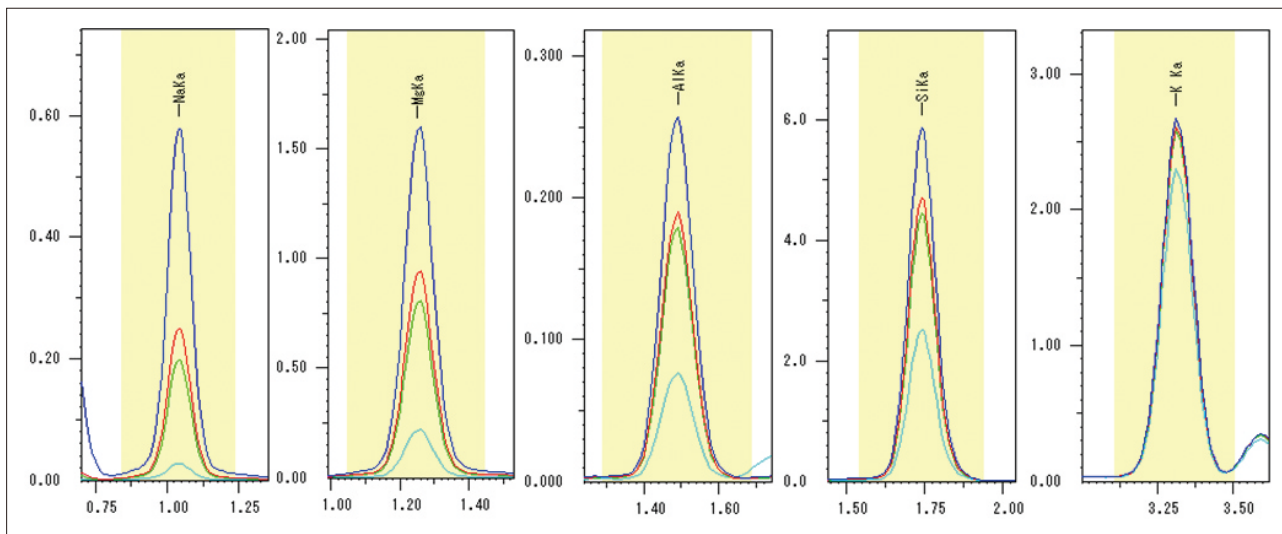


Fig. 6 フィルムによる吸収の影響
強度：a.フィルムなし> b.PROLENE 4 μm > c. ポリプロピレン 5 μm > d.マイラー *(Mylar) 6 μm
Effect of Absorption by Film
Intensity : a.without > b.PROLENE 4 μm > c.Polypropylene 5 μm > d.Mylar* 6 μm

■分析条件

Analytical Conditions

Instrument	: EDX-720
X-ray Tube	: Rh target
Filter	: Without (Na - P) #1 (S - V, Cs - Pr) #2 (Cr - Zn, Nd - Os) #3 (Ge - Mo, Ir - U, #5 (Rh - I)
Tube Voltage	: 15 [kV] (Na - Cl) 50 [kV] (K - U)
Tube Current	: 1000 [μA] (Auto)
Atmosphere	: Vacuum
Measurement Diameter	: 10 [mm φ]
Measurement Time	: 600 [sec] × 5 ch
Dead Time	: Max 40 [%]

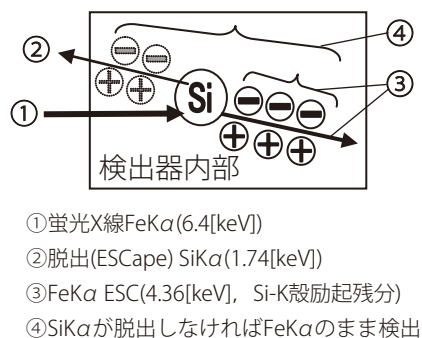


Fig. 7 エスケープピーク検出の原理
Principal of Detection of Escape Peak

1) エスケープピーク Escape Peak

エスケープピークの発生原理図を Fig. 7 に示します。EDX の検出器はケイ素を主成分とする半導体検出器で, X 線のエネルギーに比例する電離電荷量からエネルギーを計測します。この時いくらかの X 線はケイ素原子 K 殻を励起して検出器内部で SiKa を発生させます。この SiKa が, 検出器内部で再び電離のために消費されればその X 線のエネルギーとして計測されますが, 検出器外部へ脱出 (Escape) した場合はもとの X 線よりも SiKa のエネルギー分だけ小さいエネルギーとして計測されます。これがもとの X 線のエスケープピークと呼ばれます。エスケープピークの比率は小さいですが, 主成分の蛍光 X 線や Rh 散乱線など強度が強いものではピークとして検出されます。

*マイラー (Mylar) はデュポン テイジン フィルムズ ユー. エス. リミテッド パートナーシップの登録商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
応用技術部

B改訂版発行：2013年7月
A改訂版発行：2012年6月
初版発行：2012年3月

島津コーンセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており, 予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solution Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制Webの閲覧だけでなく, いろいろな情報サービスが受けられます。