

エネルギー分散型蛍光X線分析装置NEX CGを用いたPM2.5の成分分析

森川 敦史*

1. はじめに

1.1. PM2.5の成分分析

大気中を浮遊するエアロゾル粒子は、各種大気汚染問題、人体への健康影響、さらには地球規模での気候変動への影響も懸念されており、その発生から沈降に至るまでの挙動を把握し、対策を講じることが急務である。特に昨今、中国で非常に高いPM2.5濃度が観測されたことがたびたび取り上げられるなど、世界的にも関心を集めている。

PM2.5とは大気中に浮遊している2.5 μm 以下の小さな粒子のことで、従来から環境基準を定めて対策を進めてきた浮遊粒子状物質（SPM: Suspended Particle Matters, 10 μm 以下の粒子）よりも小さな粒子であり、非常に小さいため、肺の奥深くまで入りやすく、呼吸系への影響に加え循環器系への影響が心配されている⁽¹⁾。

PM2.5を含めた大気エアロゾル中の成分分析は、汚染物質の発生源推定や環境影響評価を行うための情報として非常に重要である。PM2.5の無機元素成分分析に関しては、わが国では酸分解／誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）法による分析が用いられてきたが、試料処理等が非常に煩雑で、分析値の誤差についても分析者の技術に因るところが大きくなってしまった。また、試料処理時に酸分解による溶液化を行うため、試料を失ってしまうという問題もある。一方で、非破壊で誰でも簡便に分析が可能な無機元素分析手法として、平成19年に環境省により定められた暫定マニュアルにおいて、蛍光X線分析法が推奨された。さらに、平成25年6月に“PM2.5の成分分析マニュアル”が一部改訂され、蛍光X線分析法を用いたPM2.5の成分分析について、その手順がより具体的に提示されることとなった⁽²⁾。

1.2. 蛍光X線分析法を用いたPM2.5の成分分析

フィルターに捕集されたPM2.5などの大気エアロゾ

ル中の無機成分は、蛍光X線分析法を用いることで簡便かつ非破壊に分析することができる。蛍光X線分析法は、大量のフィルター試料を迅速に分析する必要がある場合に有効な分析手法である。また、ICP／酸分解では、土壌由来成分として主要な割合を占めるSiの分析が困難であったが、蛍光X線分析法ではSiの分析が可能である。

蛍光X線分析装置には、大別するとエネルギー分散型の蛍光X線分析装置（EDXRF）と、波長分散型の蛍光X線分析装置（WDXRF）があり、どちらもフィルター試料の分析には有効である^{(3),(4)}。しかしながら、波長分散型の装置では、分析精度が良いものの、装置が大掛かりとなるため、波長分散型の装置よりもエネルギー分散型の装置の方がよく利用されている⁽⁵⁾。特に、2次ターゲットを用いた偏光光学系のエネルギー分散型蛍光X線分析装置NEX CG**は、測定スペクトルのバックグラウンドが低く、検出下限の優れた分析を行うことができる。

本稿では、NEX CGを用いたPM2.5捕集フィルター試料の分析について、PM2.5成分分析マニュアルの規定と照合しながら、偏光光学系のEDXRFの特長と薄膜FP法による定量計算手順および実試料の分析結果について紹介する。

2. 実験概要

2.1. 分析装置の概要

NEX CGの概観を図1、装置仕様を表1に示す。空冷のX線管と電子冷却の半導体検出器を搭載しているため、X線管冷却用の水や液体窒素といった特別なユーティリティを必要としない。

図2の左図にNEX CGの光学系を示す。既述のように、X線管と試料の間に2次ターゲットを設置した偏光光学系を採用している。図2の右図に一般の直接励起型のエネルギー分散型装置とNEX CGの比較スペク

* 株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

** EDXL 300からNEX CGに改名しました。



図1. NEX CG.

表1. NEX CGの装置仕様.

X線管	空冷Pdターゲット 50 W
励起システム	2次ターゲット (軽元素用*, RX9, Cu, Mo, Al)
検出器	シリコンドリフトディテクター (SDD)

*オプション

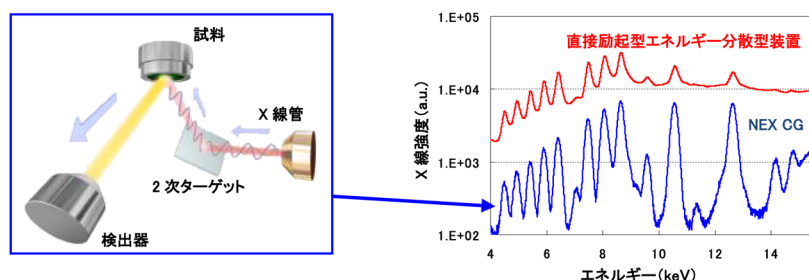


図2. NEX CGの光学系 (左), NEX CGと直接励起型エネルギー分散型装置とのスペクトル比較 (右).

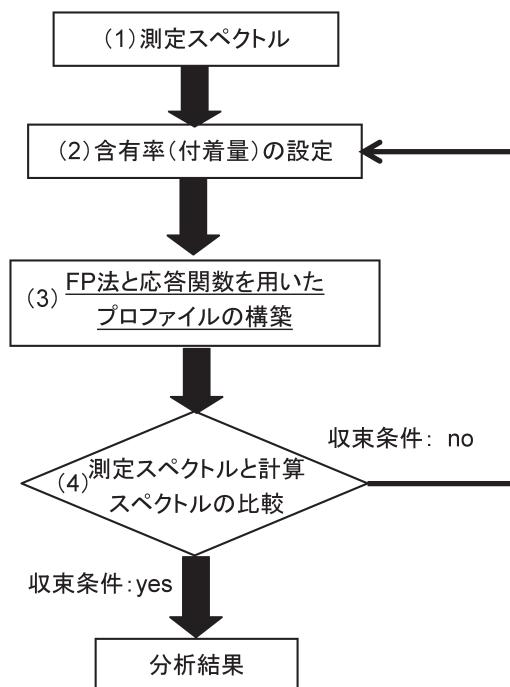
トルを示す。図2より、NEX CGは、一般のエネルギー分散型装置と比べ、スペクトルのPB比（ピークとバックグラウンドの強度比）が優れており、高感度であることがわかる。PM2.5成分分析マニュアルにおいても、2次ターゲットや偏光光学系の構造について言及されている。

NEX CGは構造上、試料に照射されるX線照射量が少ないため、X線による試料のダメージを極力抑えた状態で分析を行うことができるので、フィルター試料の分析に有効である。また、測定元素範囲は、NaからUまでと広範囲であり、特にPd-L α 線の単色励起によりICPで不得意なハロゲン系のClがppmレベルで分析可能である。分析径は20 mm、真空雰囲気下で測定を行う。塩素などの揮発性の高い成分が真空中で揮散することを防止するために、ヘリウム雰囲気中で測定を行うことも可能である。最大5つの2次ターゲットを備えることができ、高いPB比での測定が可能である⁽⁶⁾。

2.2. 定量分析方法

定量分析方法について、“PM2.5成分分析マニュアル”では検量線法とFP法（ファンダメンタル・パラメーター法）の2通りが規定されている。NEX CGでは、どちらの手法を用いても定量分析が可能である。

検量線法の場合、標準試料で検量線を作成し、精度が高い分析が可能であるが、PM2.5試料のような測定対象成分が多い場合、大量の標準試料を用意する必要がある⁽²⁾。また、他の成分由来のスペクトルが重なる場合や、捕集された試料量が大きく異なる場合などにおいて、各種補正が必要になり、分析値に対する信頼性の低下が懸念される。実際、多様な成分で構成されるエアロゾル試料は、ピークが複雑に重なり合ったス

図3. RPF-SQX分析法の計算プロセス⁽⁸⁾.

ペクトルとなることが多い。

一方、装置に登録された感度を用いて半定量分析を行うFP法の場合、分析試料と同一品種の標準試料は不要で、あらかじめ装置に登録された各成分の感度を用いて定量分析を行う。いわゆるスタンダードレスの分析法である。FP法による定量分析であれば、共存する成分の吸収励起効果を加味して含有量（または付着量）を算出するため、多様な成分で構成される試料に対しても、特に複雑な補正等を設定する必要なく正確な分析値が得られる。また、NEX CGでは、後述のような薄膜試料にも正確な定量計算が可能なFP法計

算プログラムを装備している⁽⁷⁾。

2.3. 半定量分析ソフト“RPF-SQX”の概要

NEX CG は RPF-SQX (Rigaku Profile Fitting-Spectra Quant X) と呼ばれる計算プログラムを内蔵している⁽⁸⁾。RPF-SQX 分析法は、全領域プロファイルフィッティングを用いて FP 法に基づいたスタンダードレスの分析を行う手法である。定量計算に用いる感度は、Na から U までの全ての元素の分析に対応できるよう、純物質を用いて事前に登録されている。

RPF-SQX 分析法の計算プロセスを図3に示した。計算プロセスは以下の手順となっている。(1) まず、試料を測定してスペクトルを得る。(2) 次に、試料厚みと各成分の含有率の初期値を設定する。(3) FP 法と応答関数によって得られた強度データから各成分のプロファイルを作成し、その後各プロファイルを積み重ねることで全体のスペクトルが構成される。(4) 作成された計算スペクトルは測定スペクトルと比較し、両者の差異が最小となるまで、厚みと含有率を変更して繰り返し計算が行われ、最終的に分析結果が得られる。

この手法は、フィッティングのプロセスにおいて、理論的に計算された各成分のピークプロファイルを用いているので、複数のピークが複雑に重なっている場合においても正確な定量分析結果を得ることが可能で

ある。また、マッチングライブラリ機能を適用して感度を校正することで、より正確な分析値を求めることも可能である⁽⁵⁾。

2.4. 薄膜試料に対する RPF-SQX 分析

フィルター試料の分析では、試料厚みを考慮した薄膜 FP 法を使用する必要がある。RPF-SQX 分析では、厚みの項を追加して理論 X 線強度を計算することで、薄膜試料に対しても FP 定量分析を適用できる⁽⁹⁾。

また、発生する蛍光 X 線の線種間の強度比も厚みにより変化する。図4に Pb 薄膜の厚みと Pb-L β 線と Pb-L α 線の強度比の関係を示している。図4より、強度比 Pb-L β /Pb-L α は試料厚みが薄くなるにつれ、Pb の X 線の自己吸収の影響により小さくなるのがわかる。このことから、正確なプロファイルを得るためには、この自己吸収効果を反映した薄膜 FP 法を用いてスペクトルを構築する必要がある。

図5は、組成が同じで厚みの異なる2種類のポリエチレン標準試料に対して、RPF-SQX 分析法を用いてスペクトルフィッティング、定量分析を行った結果である。このポリエチレン試料は Pb だけでなく As を含有しており、これらの蛍光 X 線である Pb-L α 線と As-K α 線は重なり合っている。図5(b)のように、両者の分析線はそれぞれ重なり合ったピークを分離してスペクトルが構築されていることがわかる。また、厚みにより強度比 Pb-L β /Pb-L α が変化することも考慮して Pb のスペクトルを構築していることも確認できる。このように、構築されたスペクトルがきちんと測定スペクトルに合っているため、試料の厚みが異なっても得られる分析結果はほぼ同等となる。これらの結果から、RPF-SQX 分析法は、スペクトルが複雑に重なっている場合や、厚みが異なる場合においても正確な分析値が得られることを示している⁽⁷⁾。

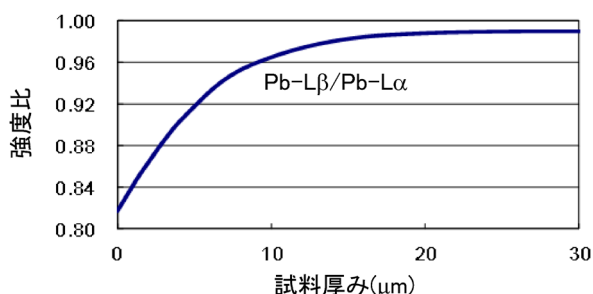


図4. Pb-L α 線とPb-L β 線の強度比と試料厚みの関係。

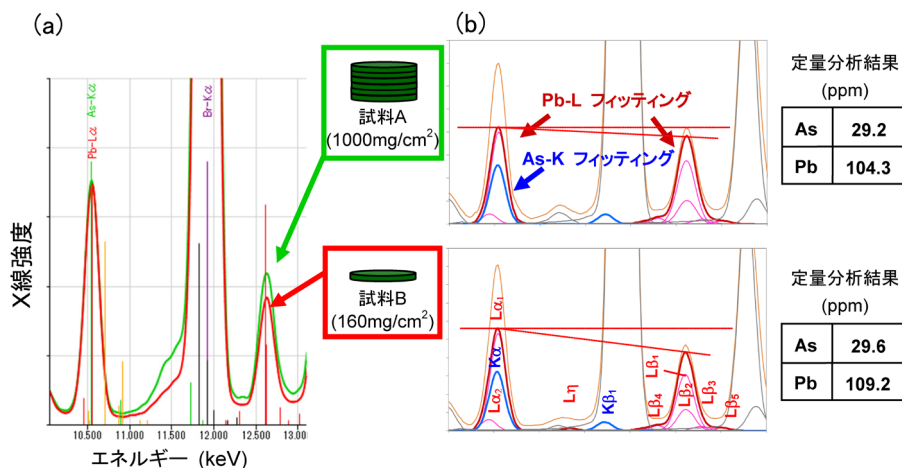


図5. 厚みの異なるポリマー標準試料BCR680 (As: 30.6 ppm, Pb: 107.6 ppm) に対する薄膜FP法による分析結果：(a) 測定スペクトル、(b) RPF-SQX 分析法により得られた計算値およびスペクトル⁽⁷⁾。

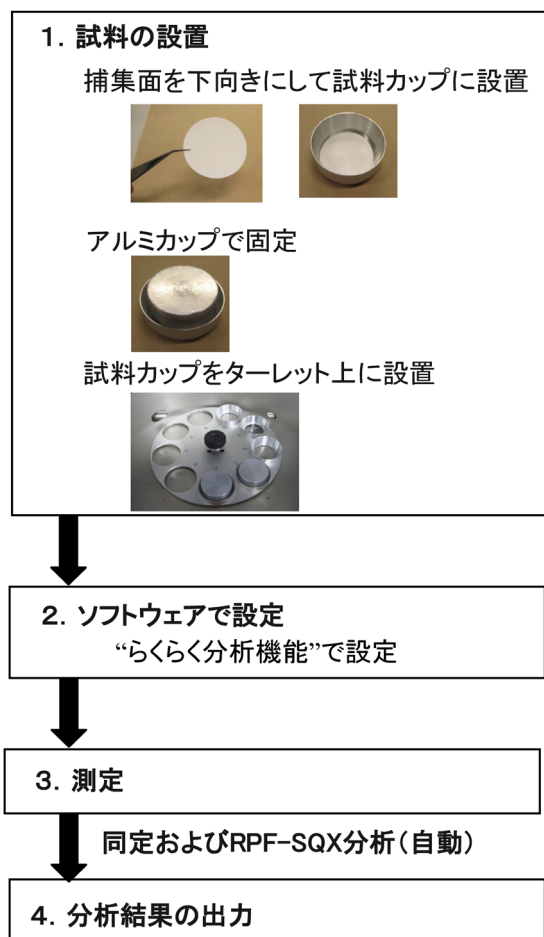


図6. NEX CGによるフィルター捕集試料の分析手順。

3. フィルター捕集試料の分析

3.1. フィルター試料の分析手順

実際にエアロゾルを捕集したフィルター試料の分析手順について以下の図6に示す。PM2.5などのエアロゾルを捕集した試料は、まず、捕集面を下向きとなるようにそのまま試料カップに設置する。アルミカップをかぶせることで試料を固定させた後、オートサンプルチェンジャー上に設置する。

その後、ソフトウェアで試料の設定を行う。このとき、“らくらく分析機能”を用いると、試料位置やア

表2. エアロゾルフィルター標準試料 (NIST SRM 2783) のRPF-SQX分析結果。

単位: ng/cm²

	Na	Mg	Al	Si	P	S
標準値	187	865	2330	(5880)	—	(105)
分析値	95	610	2220	6400	100	206

	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn
標準値	—	530	1325	150	13.5	32.1
分析値	46	540	1490	180	16.6	31

	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
標準値	2660	6.83	40.7	180	31.8
分析値	2760	8.3	48.4	208	38.9

() は参考値

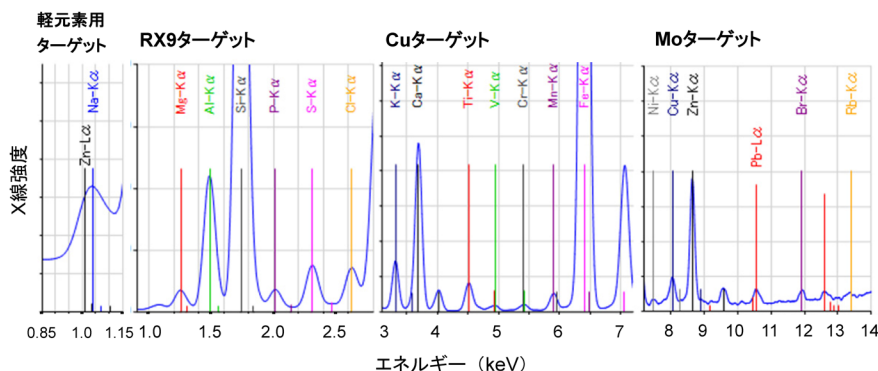


図7. エアロゾルフィルター標準試料 (NIST SRM 2783) の定性分析チャート。

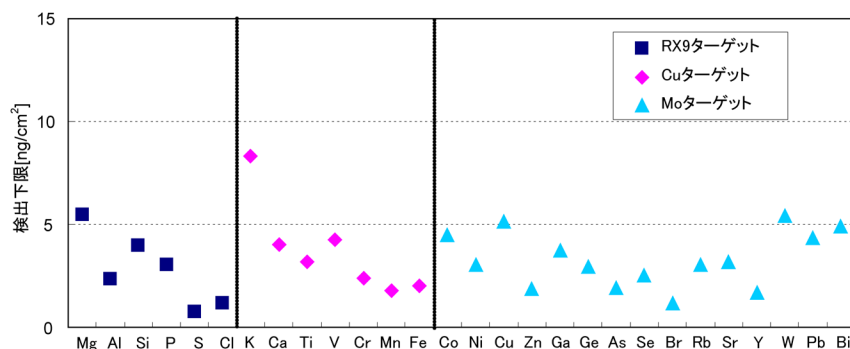


図8. 各元素の検出下限。

アプリケーション等を最小のステップで設定でき、すぐに測定が可能である。測定時間は通常、必要な測定精度に応じて数分～1時間程度である。測定終了後、ソフトウェアによるスペクトル同定およびRPF-SQX分析が自動で行われ、スタンダードレス分析結果が出力される。このように蛍光X線分析法では、煩雑な試料処理を行うことなく、非常に手軽に分析結果を求めることができる。

3.2. フィルター試料の分析結果

NEX CGによるフィルター試料の分析例として、エアロゾルフィルター標準試料NIST SRM 2783の測定スペクトルを図7に示す。図7では2次ターゲットごとに最適感度が得られるエネルギー領域を示している。Na, Mg等の軽元素から、重元素領域まで、幅広い元素範囲に亘ってPB比の良好なスペクトルを得ることができている。Na-K α 線についても、エネルギーの近接したZn-L α 線、Zn-L β 線の重なりは避けることが出来ないが、明確なピークが得られている。

図7の測定スペクトルに対して、RPF-SQX分析を行った結果を表2に示す。表2はFP法を用いたスタンダードレスでの定量分析結果であるが、いずれも標準値に近い分析値が得られている。今回は非測定成分の影響を加味していないため、軽元素についてはその分低めの分析値となっている。分析値に関する妥当性については、実試料を捕集したフィルター試料に対し、NEX CGを用いてFP法による定量分析を行った結果と、ICP/酸分解による定量分析値との相関を求め、Al, K, Ca, V, Fe, Znなどの無機成分の定量分析が十分適用可能であることが確認されている^{(5),(10)}。

3.3. 検出下限

MicroMatter社製の薄膜標準試料を用いて、付着量換算時の検出下限 (LLD: ブランク試料の3 σ) を計算した結果を図8に示す。これらの値は、測定時間を各ターゲット300秒としたときのデータである。図8より、検出下限値は総じて10 ng/cm²以下となっている。このフィルター上での捕集量10 ng/cm²を大気中濃度に換算すると、直径47 mm (実効径40 mm) のフィ

ルターに流量を16.7 L/min, 捕集時間24時間で大気エアロゾル粒子を捕集したとして、約5.2 ng/m³となる。

4. まとめ

NEX CGは、PM2.5などの大気エアロゾル捕集フィルター試料に対して、広い元素範囲に渡って感度良好な分析を簡便、迅速、かつ非破壊で行うことができる。RPF-SQX分析法を適用することによって、多くの元素を含有し、ピークが複雑に重なり合ったスペクトルに対しても正確な分析が可能である。また、スタンダードレス分析を用いても十分正確なFP定量分析が可能のため、フィルター標準試料は不要である。

NEX CGはPM2.5の成分分析に非常に有効な手法であり、当該分野の発展に今後もおおいに貢献できることが期待される。

参考文献

- (1) 環境省ウェブサイト <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/info.html>
- (2) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル, (2013)。
- (3) 松本光弘, 山田康治郎, 殷惠民, 全浩：環境化学, **8** (1998), 267–274。
- (4) U.S. Environmental Protection Agency: *Compendium Method IO-3.3 Determination of metals in ambient particulate matter using X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy*, (1999)。
- (5) 奥田知明, 鳩谷和希：エアロゾル研究, **28** (2013), 214–221。
- (6) T. Moriyama, S. Ikeda, M. Doi and S. Fess: *Advances in X-ray Analysis*, **54** (2011), 289–298。
- (7) T. Moriyama, A. Morikawa, M. Doi and S. Fess: *Advances in X-ray Analysis*, (in press)。
- (8) S. Hara, N. Kawahara, T. Matsuo and M. Doi: DXC2010, Denver (2010)。
- (9) Y. Kataoka and T. Arai: *Advances in X-ray Analysis*, **33** (1990), 213–223。
- (10) T. Okuda, E. Fujimori, K. Hatoya, H. Takada, H. Kumata, F. Nakajima, S. Hatakeyama, M. Uchida, S. Tanaka, K. He, Y. Ma and H. Haraguchi: *Aerosol and Air Quality Research*, **13** (2013), 1864–1876。