

无机元素检测方法

无机元素检测方法概要

颗粒元素物质中，含有铝（Al）、钠（Na）、铁（Fe）、钾（K）、铅（Pb）、锌（Zn）、钒（V）等无机元素。其中，铝主要来源于土壤颗粒、钠主要来源于海盐颗粒、铁主要来源于炼钢厂、钾主要来源于垃圾焚烧及植物焚烧、钒主要来源于石油焚烧。焚烧后的钾和钒以细颗粒物的状态存在。

这类无机元素由于可以作为各种发生源的良好指标，因此，将无机元素成分组成信息按照受体模型处理，可推测发生源的归因危险度百分比。为能有效推进PM_{2.5}发生源抑制措施，需要高精度推测发生源的归因危险度百分比，为此，需要研究高效、高精度地分析多种成分的分析方法。

同步检测多种类无机元素的方法，包括ICP-MS（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry）、ICP-OES/ICP-AES（ICP-Optical Emission Spectrometry/ICP-Atomic Emission Spectrometry）等湿式分解方法及X射线荧光分析法（波长分散型、能量分散型）、中子活化分析、PIXE（Particle-induced X-ray emission）等无损伤分析法等。

无损伤分析法中的中子活化分析及PIXE法是灵敏度极高的分析法，但由于中子活化分析使用的是试验用核反应堆，面临选址及辐射物质（包括废弃物）的问题；而PIXE法使用的设备成本高，也存在管理的问题，因此，目前只限于极少部分的研究分析机构使用。

ICP-MS法在各地区公共单位的研究机构和民间分析机构的普及率较高，灵敏度也高（除了一部分元素以外，对溶液中的浓度可达到ppt水平的分析）。但其反面，由于需要进行试样溶液等预处理作业，这一过程中，如何使溶液化条件达到最佳化和如何降低污染，就变得十分重要。

另一方面，无损伤分析法中的X射线荧光分析法无需实施酸解等的预处理作业，具有可以大量处理试样的优势，分析后的试样还可以用于其它方法进行分析，但由于定量使用的标准试样无法得到与标准物质的可追溯性，其峰值分析还会受到妨碍性峰值和共存物质的影响，使用时需要加以注意。另外，不可否认的是适用于细颗粒物的高灵敏分析的设备尚未得到普及。

细颗粒物（PM_{2.5}）的成分分析指南中记载的无机元素包括：钠、铝、钾、钙（Ca）、钪（Sc）、钒、铬（Cr）、铁、镍（Ni）、锌、砷（As）、锑（Sb）、铅以及建议实施项目的硅（Si）、钛（Ti）、锰（Mn）、钴（Co）、铜（Cu）、硒（Se）、铷（Rb）、钼（Mo）、铯（Cs）、钡（Ba）、镧（La）、铈（Ce）、钐（Sm）、铪（Hf）、钨（W）、钽（Ta）、钍（Th）等。从理论上而言，这类元素的大部分可以使用X射线荧光分析法或ICP-MS法进行分析，但从成分分析手册参考资料（日本环境省，2012年）提示的X射线荧光分析法和ICP-MS法的比较结果来看，X射线荧光分析法检测不到原子序数大于砷的元素的情况比较多。

另外，由于建议实施项目中的硅（Si）无法使用氢氟酸的酸解方法进行分析，因此需要使用纤维素滤膜进行收集-灰化-碱熔-ICP-OES/ICP-AES或X射线荧光分析法等进行分析。

由于硅（Si）是土壤的主要成分，因此分析来自土壤的PM_{2.5}时，将会成为良好的检测指标。受体模型之一的PMF（Positive Matrix Factorization）法虽然无需检测硅（Si），但检测的元素种类越多，分析结果的可靠性就越高。另一方面，利用其他受体模型CMB（Chemical Mass Balance）法时，作为土壤成分指标，如果妥善选择其它元素（例如：铝、钪等），则未必需要硅（Si）的分析值。

本手册的无机元素检测方法采用的是酸解/ICP-MS法和能量分散型X射线荧光分析法，根据上述分析方法的特征、检测地点周围的发生源特性以及分析费用，选择适用的分析方法和分析对象元素。

考虑到分析方法的特性，为了能够达到可比较和可分析，在分析结果中附加可判定分析方法的信息十分重要。

参考资料

日本环境省、2012年、《大气中细颗粒物（PM_{2.5}）成分检测手册》参考资料

资料 发生源和指标成分

大气环境中的PM_{2.5}成分与发生源的关系示例如下表所示。通过分析成分，并不能全部推测下表列举的发生源归因危险百分比。除了下表列举的发生源以外，还会受到黄沙、燃煤、火山喷发、船舶、铁道、水泥工业等的影响。因此，应根据当地的实际情况妥善选择。

成分名称	海盐颗粒	土壤	公路粉尘	汽车尾气	制动器粉尘	轮胎粉尘	钢铁工业	石油燃烧	废弃物焚烧	烧荒
Na	○								○	
Al		○	○							
Si*										
K									○	○
Ca		○	○				○			
Sc		○	○							
Ti*		○	○		○		○			
V								○		
Cr							○		○	
Mn*							○			
Fe			○		○		○			
Co*										
Ni							○	○		
Cu*					○		○		○	
Zn						○	○		○	
As									○	
Se*										
Rb*										
Mo*										
Sb					○				○	
Cs*										
Ba*					○					
La*										
Ce*										
Sm*										
Hf*										
W*										
Ta*										
Th*										
Pb										
EC**				○				○		

* 《细颗粒物（PM_{2.5}）成分分析指南》中提示的建议实施项目。

** EC（元素碳）不是无机元素，但却是汽车尾气及石油燃烧的指标元素。检测方法参阅碳成分检测法（热光反射法）。

无机元素检测方法

目录

第 1 章 多种无机元素同步检测法（酸解 / ICP-MS法）	1
1. 概要	1
2. 设备和器具	1
2.1 预处理	1
2.2 分析设备	1
2.3 使用器具	2
3. 试剂	3
4. 制备试验液	5
4.1 清洗和确认压力容器	5
4.2 分解试样滤网	6
4.3 分解空白滤网	6
5. 试验操作	6
5.1 设定分析条件和调整仪器	6
5.2 试样分析	11
5.3 制作标准曲线	11
6. 计算大气浓度	12
7. 注意事项	12
8. 精度管理	12
8.1 检测下限值和定量下限值的检测	12
8.2 检测操作空白值	13
8.3 检测旅途空白值和检测值的修正	13
8.4 双重检测	14
8.5 设备的灵敏度变动	14
8.6 条件的研究以及和检测值可靠性的确认	14

第 2 章 无损伤多种无机元素的同步检测方法（能量分散型X射线荧光分析法）	17
1. 概要	17
2. 设备和器具	17
2.1 分析仪器	17
2.2 使用器具	18
2.3 试剂	19
3. 准备工作	19
3.1 设置试样	19
3.2 设定分析条件	20
4. 试验操作	20
4.1 浓度定量法	20
4.2 标准曲线法	21
4.3 基本参数（FP）法	21
5. 计算浓度	22
6. 检测注意事项	22
6.1 X射线管球的电压和电流的最佳化	22
6.2 试样检测间的氛围	22
6.3 关于检测时的干扰问题	22
6.4 关于峰值的修正	23
6.5 关于X射线荧光分析仪的设置	24
7. 精度管理	24
7.1 检测下限值和定量下限值	24
7.2 检测操作空白值、旅运空白值和检测值的修正	25
7.3 双重检测	25
7.4 设备的灵敏度变动	25
7.5 条件的研究和确认检测值的可靠性	26
参考文献	26

第 1 章 多种无机元素同步检测法（酸解 / ICP-MS法）

1. 概要

滤网收集的细颗粒物的分解方法有酸解法、碱熔法等，分解溶液中元素的分析方法有原子吸收光谱法、ICP发光光谱法（ICP-OES/ICP-AES）、ICP质量分析法（ICP-MS）等。

原则上，应该按照元素种类分别选择最佳的处理方法和分析方法，但一般情况下，综合考虑分析时间、成本、检测值可靠性等因素，加以选择。

本手册介绍的是使用适合于多种元素的压力容器，应用硝酸、氢氟酸、过氧化氢的分解法。但如果有其他相当于或高于本酸解法的分解方法，也可以参考《有害大气污染物质检测方法手册》等予以采用。关于分解溶液的分析方法，采用的是日本国内广泛使用的灵敏度高、可以同步检测多种元素的ICP-MS法（注1）。

2. 设备和器具

2.1 预处理

2.1.1 压力容器分解设备

将适当的酸等放入密封容器中加热，使容器内部形成加压状态，通过加热、加压及酸的相互作用，对试样进行分解。加热方式有使用微波加热树脂密封容器的加热方式、将四氟乙烯（以下简称PTFE）内容器放入不锈钢外容器中，密封后使用恒温烘干器的加热方式等。压力容器由分解设备主体、通风系统以及密封容器构成。

（1）分解设备主体

采用微波加热的方式，使用可以产生适合于工业用高频设备规定的高频的设备。内部的传感器最好能够监控密封容器内的压力和温度等。内部经过耐酸加工，并可耐高温，经久耐用，安全性高。

（2）通风系统

装有耐酸规格的通风风扇，以稳定的风量冷却设备内部，并具备可以使内部运行温度保持在一定以下的功能。

（3）密封容器

是具备分解细颗粒物所需的耐热性、耐压性、耐用性，内部不易污染的容器。具备安全功能，当超过耐压限度时，启动减压阀释放气体，降低内部压力，防止酸液突然沸腾。

2.1.2 热板

具备温度调节功能（ $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ），加热温度可以超过用于分解的硝酸、氢氟酸及过氧化氢的沸点（注2）。

2.2 分析仪器

使用ICP质量分析（ICP-MS）仪器进行分析。将经过预处理的试样溶液在等离子体中喷雾，使

用质量分析仪对等离子体中生成的检测对象元素的粒子种类进行分离和定量。分析仪器由试样引进部分、离子化部分、接口部分、质量分析部分以及探测部分构成（注3）。

（1）试样引进部分

由可以控制试样吸引量且保持一定流量的泵、同轴型喷雾器或者具有同等功能的雾化设备构成，具备可以控制温度的冷却功能。试样引进线应采用石英、PTFE等不产生污染的材质。

（2）离子化部分

由等离子体炬和引导线圈构成。等离子体炬通常由三重管道构成，从位于中心的管道引进试样。该部分应可输出适合于工业用高频设备规定的高频（注4）。

（3）接口部分

是镍、铜或者白金等材质的细孔，连接大气压等离子体和质量分析部分。在通常的使用状态下，来源于接口材质的信号，按照检测对象元素的信号强度时，应为0.001ng/mL以下。

（4）质量分析部分

应为电场（四极）型或磁场型质量分析仪，扫描范围为5~250amu以上，5%峰值高度时的分解能为0.65~0.8amu。峰值跳跃可达到任意的质量数，可以任意改变各质量数的数据获取时间。

（5）探测部分

探测器由通道倍增器或二次电子倍增管等构成。

（6）氩气

纯度应为99.99%以上。

（7）运转条件

能够按照仪器制造厂家指定的方法确认仪器运行，以掌握仪器状态。应能通过含有低、中、高质量元素的标准溶液，对仪器的质量刻度、质量分解能、灵敏度等进行核查，可最低同步监控3个质量数的同时，进行条件设定。

（8）半定量

仪器如果具备与半定量分析或同等性能的数据解析功能，则方便于求出试样中含有的元素概略浓度。

2.3 使用器具

基本上，将使用的器具放入装有约3.5mol/L硝酸溶液（硝酸（1+3））的聚乙烯容器中，浸泡半天以上，然后用水充分清洗。购入后首次使用时，应先用清洗剂进行清洗，然后用丙酮和水清洗，再放入约3.5mol/L硝酸溶液中浸泡半天以上后，用水充分清洗（注5）。

(1) 滤网存放袋

使用清洁的聚乙烯袋。

(2) 滤网存放用容器

使用清洁的硬质玻璃皿、聚乙烯容器等。

(3) 剪刀和切刀

使用陶瓷或金属剪刀和切刀。使用前，应使用乙醇等充分清洗，以免因材质造成污染（注6）。

(4) 镊子

材质为PTFE等，不会污染检测对象元素，也不会造成检测对象元素的析出和吸附。

(5) 烧杯

材质为PTFE等，在4.2所示的操作条件下，具备耐热和耐酸性，不会污染检测对象元素，也不会造成检测对象元素的析出和吸附。

(6) 时钟皿

材质为PTFE等，在4.2所示操作的条件下，具备耐热和耐酸性，不会污染检测对象元素，也不会造成检测对象元素的析出和吸附。

(7) 全量烧瓶

容量符合JIS规格等规定，不会污染检测对象元素，也不会造成检测对象元素的析出和吸附。定容时，若已知溶液比重，或可实际测定，则也可使用重量法代替烧瓶。

(8) 试样容器

材质为聚丙烯或PTFE，不会污染检测对象元素，也不会造成检测对象元素的析出和吸附。

(9) 微量移液管

使用经按钮式液体用微量体积计或自动注入设备校正的移液管，不会污染检测对象元素，也不会造成检测对象元素的析出和吸附。移液管本身不会产生污染（注7）。

(10) 手套

使用清洁的化学实验用聚乙烯手套。

3.试剂

(1) 水

使用经过蒸馏和离子交换并符合JIS K 0557规定的用于制备试剂、微量分析等试验的水。不含

有检测对象元素杂质。

(2) 氢氟酸

使用符合分析用高纯度规格或以上纯度的氢氟酸。检测对象元素含量低于0.1ng/mL。使用前应确认无检测对象元素污染。

(3) 硝酸

使用符合分析用高纯度规格或以上纯度的硝酸。检测对象元素含量低于0.1ng/mL。使用前应确认无检测对象元素污染。

(4) 过氧化氢

使用符合分析用高纯度规格或以上纯度的过氧化氢。检测对象元素含量低于0.1ng/mL。使用前应确认无检测对象元素污染。

(5) 稀硝酸（约0.3~1 mol/L）

用于制备标准溶液和试样溶液。稀硝酸浓度范围大约0.3~1mol/L，所有标准溶液和试样溶液均使用相同浓度的稀硝酸。用（1）的水稀释（3）的硝酸，从无机元素保存性的观点来看，最好使用浓度为约0.7mol/L或约1mol/L的稀硝酸，但如果同时还用于ICP-AES分析时，可降低浓度，例如：约0.3mol/L等。这里所说的约0.3mol/L、0.7mol/L、1mol/L浓度，分别与(2+98)、(5+95)、(7.5+92.5) HNO₃相对应。

(6) 乙醇和丙酮

用于清洗器具。

使用特级或以上纯度的试剂。使用前应确认检测对象元素无污染。

(7) 标准原液和溶液

①标准原液

使用符合《计量法》第134条规定的特定标准物质（国家计量标准）的标准液。如果使用硝酸溶液作为标准原液，则实施ICP-MS分析时不容易受到妨碍。但根据元素不同，有时使用盐酸溶液等制备。因此在使用之前应该确认：在使用硝酸溶液稀释的标准曲线用标准溶液的浓度范围内，不会对ICP-MS分析造成影响。另外，使用前还应该确认没有其它检测对象元素污染（注8）。

②混合标准原液

使用国家计量标准可追溯的标准液或者与此同等的原液。也可以使用市场上销售的、混有多种元素的ICP-MS用金属混合标准液（注8）。

③混合标准溶液

取适量①的各类标准原液或②的混合标准原液，倒入全量烧瓶50mL中，加入稀硝酸（约0.3~1mol/L）至标线，制备混合标准溶液。根据5.3的“制作标准曲线”项下制备的标准浓度系列，设定该溶液的浓度。根据需要可以制备复数混合标准溶液（注9）。

④内标准原液和溶液的制备

使用国家计量标准可追溯的标准液或者与此等同的原液。

关于内标准使用的元素，应该使用大气中不含有的元素，或者即便有也是添加的内标准元素浓度不会造成影响、杂质含量少的元素。以下以一般大气中几乎不存在的铟（In）作为内标准原液（1,000,000ng/mL）的示例，介绍制备方法。

取0.25mL的内标准原液铟（1,000,000ng/mL），倒入全量烧瓶50mL中，加入稀硝酸（约0.3~1mol/L）至标线，制备5000ng/mL的内标准溶液。此时，应该使用已经确认没有检测对象元素污染的原液。按照内标准法进行检测时，在试验液和标准浓度系列中添加一定量的内标准溶液。内标准溶液应存放于阴凉处。即使未使用，也应该每个月制备1次。

作为参考，表3-1提示了内标准元素的选择。大气中的PM_{2.5}也多含有表3-1所示的内标准元素，因此，采用内标准法时，需要定量分析并确认试验液中的内标准元素含量，以确认低于内标准元素的添加量（作为大致标准，试验液中含有内标准元素时，可添加至浓度达到100倍以上）。

表3-1 内标准元素的选择（示例）

被检测元素	内标准元素	替代内标准元素
Cr	45Sc	59Co
Mn	45Sc	59Co
Ni	45Sc	59Co
Cu	59Co	89Y
Zn	59Co	89Y
As	89Y	115In, 103Rh
Se	89Y	115In, 103Rh
Mo	89Y	115In, 103Rh
Cd	115In	89Y, 103Rh
Sb	115In	89Y, 103Rh
Pb	205Tl	209Bi

⑤条件设定用标准原液和溶液的制备

使用符合化学分析用规格或以上的条件设定用标准原液。

使用含有低、中、高质量元素的标准溶液，可最低同步监控3个质量数的同时，进行条件设定。条件设定用标准原液的成分，可选用Li、Y、In、Ce、Ba、Tl等。使用稀硝酸（约0.3~1mol/L）在烧瓶中稀释条件设定用标准原液，使其达到适合于管理分析仪器状态的浓度。一般情况下，多是将低、中、高质量的3种元素的溶液调至各1ng/mL或10ng/mL的相同浓度后使用。

4. 制备试验液

4.1 清洗和确认压力容器

分解试样时，在密封容器中加入适量的酸，充分清洗密封容器，确认无污染后，进行试样的分

解操作。以下是采用微波方式进行压力分解的条件示例（注10）。

处理时间	2分钟	1分钟	6分钟	6分钟	10分钟	3分钟
输出功率	250W	0W	250W	400W	650W	400W

4.2 分解试样滤网

以下以直径为47mm的圆形滤网为例对操作加以说明。如果采用根据“8.6 条件的研究和检测值可靠性的确认”项记载的、使用由认证标准物质保证检测值可靠性的方法，则不在此限。

使用陶瓷剪刀等将收集PM_{2.5}的滤网剪成1/2（注11）。如果是圆形滤网，剪切时必须通过滤网圆心，使其呈扇形。每剪切一张滤网，应清洗剪刀。

将剪好的滤网放入密封容器，按照分解设备的性能和分解条件，加入适量的硝酸、氢氟酸及过氧化氢，用压力容器设备进行分解（通用性较高的条件是硝酸5mL、氢氟酸2mL、过氧化氢1mL（注12））。确认分解效率时，将分解后的滤网按照相同顺序再次进行分解操作，分别加以分析。分解完毕后，充分放冷密封容器，打开容器盖，将容器内的分解溶液移至PTFE烧杯中。用水清洗3次密封容器内部和分解后的滤网，清洗液也倒入PTFE烧杯。

把PTFE烧杯放在热板上，将时钟皿稍微挪动后放好，然后进行加热蒸发，直到试样只剩下0.1mL左右（注13）。注意切勿使其干燥固化。加入少量稀硝酸（约0.3~1mol/L），加温几分钟，然后将该溶液移至烧瓶（10~50mL）中（注14）（注15）。用稀硝酸（约0.3~1mol/L）清洗数次PTFE烧杯，将清洗液也倒入全量烧瓶。采用内标准法进行检测时，应添加内标准液使其达到适宜浓度。将稀硝酸（约0.3~1mol/L）加至全量烧瓶标线的溶液作为试验液，尽快进行分析。关于压力分解后的预处理操作，最好在洁净操作台等清洁环境中实施。

保存剩下的滤网时，可将其放入清洁的硬质玻璃皿中或塑料袋中保管。

4.3 分解空白滤网

空运空白滤网及操作空白滤网也按照与4.2项相同的方法操作。

5. 试验操作

5.1 设定分析条件和调整仪器

（1）条件设定

采用ICP-MS法时，为了调整仪器的质量刻度、质量分解能力以及灵敏度等，使用含有低、中、高质量元素的标准溶液，在最低同步监控3个质量数的同时，进行条件设定。

设定条件时，使用按照3.（7）⑤项制备的条件设定用标准溶液。每次进行分析时，都应确认设备处于良好状态。

（2）检测元素和检测质量数示例（注1）

检测对象元素	Na	Al	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
--------	----	----	---	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----

检测质量数	23	27	39	43	45	47	51	52	55	57	59	60	63
-------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

检测对象元素	Zn	As	Se	Rb	Mo	Cd	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Hf
检测质量数	66	75	82	85	95	111	121	133	137	139	140	147	178

检测对象元素	Ta	W	Pb	Th	In (内标准元素)
检测质量数	181	182	208	232	115

※…有充足的试验液时，建议同步选择几种质量数，确保各元素检测值的正确性。

(3) 试样矩阵所致干扰

利用ICP-MS法，可进行高灵敏度检测，但同时受到共存元素矩阵干扰的影响也很大。尤其是检测质量数80以下的元素时，将会受到氦、氧、氯等分子离子的干扰。试样如果是盐酸或硫酸的酸性时，易于受到干扰，因此，原则上需要调整为硝酸的酸性。含有大量海盐颗粒的试样，由于氯原子将会与氦等共同生成导致干扰的离子，因此使用本方法时需要考虑这一因素。表5.1-1和表5.1-2列举ICP-MS法干扰成分的示例。

表5.1-1 由酸生成的主要分子离子

m/z	受到干扰的元素	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
20	Ne (90.5%)	OH ₂		
21	Ne (0.27%)	OH ₃		
22	Ne (9.2%)			
23	Na (100%)			
24	Mg (79.0%)			
25	Mg (10.0%)			
26	Mg (11.0%)			
27	Al (100%)			
28	Si (92.2%)	Co, N ₂		
29	Si (4.7%)	N ₂ H, COH		
30	Si (3.1%)	NO		
31	P (100%)	NOH		
32	S (95.0%)	O ₂		S
33	S (0.75%)	O ₂ H		SH, S
34	S (4.2%)	O ₂		S, SH
35	Cl (75.8%)	O ₂ H	Cl	SH
36	S (0.02%)、Ar (0.34%)	Ar	ClH	S
37	Cl (24.2%)	ArH	Cl	SH
38	Ar (0.06%)	Ar	ClH	

39	K (93.2%)	ArH		
40	Ar (99.6%), K (0.01%), Ca (96.9%)	Ar		
41	K (6.7%)	ArH		
42	Ca (0.65%)	ArH ₂		
43	Ca (0.14%)			
44	Ca (2.1%)	CO ₂		
45	Sc (100%)	CO ₂ H		
46	Ti (8.2%)	NO ₂		SN
47	Ti (7.4%)			SN
48	Ca (0.19%), Ti (73.7%)			SO, SN
49	Ti (5.4%)		ClH	SO
50	Ti (5.2%), V (0.25%), Cr (4.4%)	ArN		SO
51	V (99.8%)		ClO, ClN	
52	Cr (83.8%)	ArC, ArO	ClOH	SO
53	Cr (9.5%)		ClO	
54	Cr (2.4%), Fe (5.8%)	ArN	ClOH	
55	Mn (100%)	ArNH		
56	Fe (91.8%)	ArO		
57	Fe (2.2%)	ArOH		
58	Fe (0.29%), Ni (68.3%)			
59	Co (100%)			
60	Ni (26.1%)			
61	Ni (1.1%)			
62	Ni (3.6%)			
63	Cu (69.2%)			
64	Ni (0.91%), Zn (48.6%)			SO ₂ , S ₂
65	Cu (30.8%)			SO ₂ , S ₂
66	Zn (27.9%)			
67	Zn (4.1%)		ClO ₂	SO ₂ , S ₂
68	Zn (18.8%)	ArN ₂		
69	Ga (60.1%)		ClO ₂	SO ₂ , S ₂
70	Zn (0.62%), Ge (20.5%)	ArNO		
71	Ga (39.9%)		ArCl	
72	Ge (27.4%)	Ar ₂		ArS
73	Ge (7.8%)		ArCl	ArS
74	Ge (36.5%), Se (0.87%)	Ar ₂		ArS
75	As (100%)		ArCl	

76	Ge (7.8%)、Se (9.0%)	Ar ₂		ArS
77	Se (7.6%)	Ar ₂ H	ArCl	
78	Se (23.5%)、Kr (0.36%)	Ar ₂		
79	Br (50.7%)	Ar ₂ H		
80	Se (49.8%)、Kr (2.3%)	Ar ₂		SO ₃
81	Br (49.3%)	Ar ₂ H		SO ₃ H

参考文献：《等离子体源质量分析》（作者：河口广司、中原武利，学会出版中心） p.51

表5.1-2 分子离子对各元素的影响程度 (BEC)

MatriX: 50mg/L each

Unit: ng/mL

m/z	Element	Pure water	1% HNO ₃	Na	Mg	Si	Cl	K	Ca
52	Cr	ArC 1							
53	Cr						ClO 0.2		
54	Fe		ArN 10						
55	Mn								
56	Fe	ArO 100			MgO ₂ 60				CaO 10
57	Fe	ArOH 15			MgO ₂ 8				CaOH 30
60	Ni								CaO 0.1
61	Ni								CaOH 2
62	Ni								
63	Cu			ArNa 1					
64	Zn				ArMg 2				
65	Cu				ArMg 0.2				
66	Zn				ArMg 0.4				
67	Zn						ClO ₂ 0.1		
68	Zn					ArSi 0.8			
75	As						ArCl 0.05		
76	Se	Ar ₂ 150							
77	Se						ArCl 0.2		
78	Se	Ar ₂ 15							
82	Se								
92	Mo								
94	Mo								
95	Mo							ArOK 0.04	
96	Mo					ArSi ₂ 0.2			
97	Mo								
98	Mo					ArSi ₂ 0.01			
100	Mo								

<Conditions>RF power: 1.35 kW, Sampling depth: 7mm, Carrier gas: 1.2 L/min, Sample uptake: 0.5 mL/min.

5.2 分析试样

将经过4.2项处理的试验液引入ICP-MS，检测对象元素质量数的离子计数值。使用内标准法进行定量时，同时还应检测内标准元素质量数的离子计数值。从按照5.3项制作的标准曲线中求出检测对象元素的量，再计算试验液中的分析值（ng/mL）。

对于按照4.3项制备的旅运空白滤网及操作空白滤网的试验液，也按照与上述内容相同的方法检测旅运空白值和操作空白值。

5.3 制备标准曲线

（1）制备标准液

①内标准法

将按照3.（7）项制备的标准溶液分六个阶段倒入全量烧瓶50mL中，其中包括零液。然后，加入0.5mL的内标准溶液（例如：铟5000ng/mL），再加入稀硝酸（约0.3~1mol/L）至标线，制备标准浓度系列（注16）。

②绝对标准曲线法

将按照3.（7）项制备的标准溶液分六个阶段倒入全量烧瓶50mL中，其中包括零液。然后加入稀硝酸（约0.3~1mol/L）至标线，制备标准浓度系列（注16）。

（2）制作标准曲线

①内标准法

将按照（1）①项制备的标准浓度系列引入ICP-MS，检测各对象元素与内标准元素之间的离子计数值之比。根据检测对象元素浓度与离子计数值之比的关系，制作标准曲线。每次开始检测时，都应制作标准曲线。

②绝对标准曲线法

将按照（1）②项制备的标准浓度系列引入ICP-MS，检测各对象元素的离子计数值。根据检测对象元素的浓度与离子计数值的关系，制作标准曲线。每次开始检测时，都应制作标准曲线。

最小平方方法的回归方程（标准曲线）一般是通过可得到截距的形式（ $y=ax+b$ ：a为倾斜度、b为截距）求出的，但用这种办法求出的标准曲线用于环境试样分析时，其浓度范围越广，则高浓度范围的检测误差给低浓度范围带来的影响就越大，降低标准曲线在低浓度范围的可靠性，容易导致检测值误差增大。以下所示办法可以有效避免这一问题：①分别制作低浓度和高浓度的标准曲线，在误差不扩大的浓度范围内设定标准曲线；②检测5次左右相当于零浓度的标准液，将得到的平均值固定为标准曲线的截距，只将倾斜度用最小平方方法求出，制作标准曲线。

检测大气细颗粒物中含有的无机元素时，各种元素的浓度差非常之大。由于检测对象元素的不同，其标准曲线的范围存在很大差异，因此需要根据元素的浓度制作妥当范围的标准曲线。例如：也可以把每种元素分别制作0~1、0~10、0~100ng/mL的浓度，使其浓度差达到100倍左右，与制作标准曲线用的混合标准液矩阵相符合。与矩阵相符合的标准液在使用前制备（注16）。

另外，并非将所有的元素都利用ICP-MS进行检测，而是根据元素浓度使用不同的分析仪器，

或者按照分析设备的定量范围分阶段稀释试验液，进行检测。这也是妥善的方法之一（注1）（注17）（注18）。

6. 计算大气浓度

利用以下公式，计算大气中的细颗粒物（PM_{2.5}）中含有的对象离子浓度。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S}{s \times V}$$

C : 大气中的细颗粒物（PM_{2.5}）中含有的对象离子浓度（ng/m³）

M_s : 与 PM_{2.5} 相对应的试验液对象离子分析值（ng/mL）

M_b : 与空白相对应的试验液对象离子分析值（ng/mL）

※ 操作空白值和旅途空白值相同时，减去操作空白值。

E : 试验液的定容量（mL）

S : 收集 PM_{2.5} 试样的滤网面积（cm²）

s : 分析使用的滤网面积（cm²）

V : 收集量（m³）

7. 注意事项

（1）滤网

①空白滤网

请注意，除了用于称量和分析之外，应该放入清洁的塑料袋中保管。

②收集PM_{2.5}试样的滤网

每个试样应分别放入存放袋等中，在阴凉处保管。

（2）防止污染

检测颗粒物中的微量元素时，应事先将要使用的预处理分析器具在约3.5mol/L硝酸溶液中浸泡后清洗。试剂也应该极力避免受到污染。

（3）压力容器分解法

分解操作结束后，充分冷却密封容器之后将其卸下。请注意，如果容器内部压力尚未充分下降，则容器内容物有可能喷出。采用压力容器分解法时，如果急速加压，则十分危险。应该研究妥当的分解条件。使用氢氟酸时，有可能损伤ICP-MS设备内腔等石英或玻璃零部件，因此，需要在试样溶液固化前使其蒸发，并使剩下的氢氟酸挥发。此时，请务必注意不要固化。

使用密封容器分解时，不容易受到外部污染，但试样溶液在蒸发时，需要在开放状态下操作，有可能受到污染。为了防止污染，最好在洁净作业台等清洁环境下操作。目前，市场上也有具备自动浓缩功能的压力容器分解设备。

8. 精度管理

8.1 检测下限值和定量下限值的检测

(1) 设备检测下限值和设备定量下限值

经条件设定等达到最佳化的分析设备，为了确认可以检测一定的低浓度，对设备的检测下限和定量下限进行检测。

按照规定的操作程序，检测制作标准曲线时的最低浓度（设备定量下限附近）的标准溶液，将得到的检测值按照浓度计算公式换算成大气浓度。检测次数为5次以上，求出其标准误差（ s_i ），然后将其3倍值作为设备的检测下限、10倍值作为设备的定量下限。

$$\text{设备检测下限值} = 3s_i \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

$$\text{设备定量下限值} = 10s_i \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

(2) 方法检测下限值和方法定量下限值

滤网和试剂所致空白、或者由于预处理过程中的污染等起因于分析操作过程。

如有操作空白值，则按照规定的操作程序，检测5个试样以上的操作空白试验用溶液，将得到的检测值按照浓度计算公式换算成大气浓度，求出其标准误差（ s_m ），将其3倍值作为方法检测下限值、10倍值作为方法定量下限值。

$$\text{方法检测下限值} = 3s_m \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

$$\text{方法定量下限值} = 10s_m \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

分别比较（1）和（2）获得的下限值，取其中较大的数值作为检测下限值和定量下限值，用于计算和报告PM_{2.5}中的元素浓度。如果定量下限值较高，则需检查试剂、器具和仪器等，降低该数值。

设备定量下限值因使用的检测仪器和条件的不同而异。因此设定仪器的分析条件后，根据需要，检测1次以上，确认该下限值充分低。在日常操作过程中，反复分析浓度为零的标准溶液，核对计数值和标准偏差，对设备状态进行妥善管理。如果在日常检查中发现定量下限值发生问题、或者检测条件发生变更时，需要再次实施（1）的操作。

方法定量下限值受操作空白的的影响很大，因此需要妥善管理操作空白值。具体频度和方法请参阅8.2项。

8.2 检测操作空白值

检测试样之前，应先进行操作空白试验，确认由于滤网分解操作、试验液制备、向分析仪器引入试样等操作所引起的污染，设定不妨碍试样分析的检测环境。另外，操作空白值会受到器具、试剂、操作过程变更、发生污染等的检测条件及检测环境的影响，因此，每实施一系列的检测时，都必须进行操作空白试验。

按照规定的方法，检测5个试样以上的操作空白用滤网，求出各检测对象元素的操作空白值。应该竭力降低操作空白值换算成大气浓度时的换算值。如果该换算值变较大时，应充分检查预处理、分析设备和分析环境等，待操作空白值下降后，再行检测。

8.3 检测空运空白值和检测值的修正

空运空白试验是为了确认从采样准备阶段到试样分析阶段是否发生污染，除了采样操作以外，使用运送方法与试样完全相同的滤网进行分析，作为空运空白值。从采样到运送试样的过程中有可

能受到污染时，必须实施旅运空白试验。但如果能够确认防止污染措施已经做到万无一失，则无需每次都实施该项检测。为了确保采样的可靠性，应事先充分研究旅运空白值，必要时可以提示该检查数据。一系列采样的调查地区、调查时期、运送方法或距离等均视为相同时，以试样数量10%左右的频度，至少取3个试样实施旅运空白试验，求出平均值和标准偏差（ s ），按照以下方法对检测值进行修正。如果3个试样的旅运空白检测结果出现较大偏差、而且如果进行减算将会使检测结果出现较大误差时，建议实施从统计学角度考虑的、妥当次数的旅运空白试验。

①当旅运空白值的平均值（以下简称“旅运空白值”）与操作空白值视为同等时，可以忽视运送过程中的污染，从4.2项制备的试验液分析值中减去操作空白值，计算浓度。

②如果在运送过程中发生污染、导致旅运空白值大于操作空白值时，则从4.2项制备的试验液分析值中减去旅运空白值，计算浓度。从检测旅运空白值时的标准偏差（ s ）中求出检测下限值和定量下限值。

因受运送过程中的污染的影响，取决于旅运空白值的定量下限值变大时，即使是通常可以测得浓度的试样，也有可能达不到下限值。在这种情况下，应该首先找出污染原因，排除该污染原因之后再度采样。

8.4 双重检测

为了保证试样收集和分析的综合可靠性，需要对同样条件下收集的两个以上的试样进行相同分析，确认定量下限值以上浓度的各类检测对象元素的两者之差在30%以下（确认每个检测值处于其平均值的 $\pm 15\%$ 以内）。如果相差过大，则检测值的可靠性有问题，原则上按照缺失值处理。在这种情况下，应该对收集流量、系统有无泄漏、分析仪器是否稳定等各种必要事项进行检查，得到改善后，再次收集试样。

可以根据需要，在一系列的试样收集过程中，按照试样数量的10%左右的频度实施双重检测。

8.5 设备的灵敏度变动

采用内标准法时，定期对10个试样的标准曲线中间浓度的标准溶液进行检测，频度为1次以上，确认内标准元素灵敏度与制作标准曲线时相比没有出现较大变动。检测对象元素与内标准元素的相对灵敏度的变动，与制作标准曲线时的相对灵敏度相比，应在 $\pm 20\%$ 以内，最好在 $\pm 10\%$ 以内。采用绝对标准曲线法时，检测对象元素的灵敏度变动与制作标准曲线时的灵敏度相比，应在 $\pm 20\%$ 以内，最好在 $\pm 10\%$ 以内。

如果灵敏度变动在 $\pm 20\%$ 以内，则实施灵敏度修正；如果超过 $\pm 20\%$ ，则需要查明原因，排除该原因之后再次对以前的试样进行检测。

使用ICP-MS设备时，为了确认存储效果所导致的妨碍，应该检测浓度为零的标准液（背景检测）。如果检测结果为设备检测下限值的10倍以上，应停止检测，重新调整设备，制作标准曲线。

8.6 条件的研究和检测值可靠性的确认

研究分解条件及ICP-MS检测条件时，可使用认证标准物质（CRM: Certified Reference Material）。为了保证一系列分析操作的检测值的可靠性，需要定期进行确认。

标准物质，是保证该物质中检测对象各类元素含量的物质。尤其是像大气粉尘那样组成成分

复杂的环境试样，为了综合校正检测系统，可以通过分析与检测对象物质成分类似的标准物质，验证分析方法的妥当性。

可以获取的、与大气浮游粉尘组成成分相类似的标准物质，一般有以下几种：

NIST): SRM1648a Urban Particulate Matter. (注19)

NIST): SRM2783 Air Particulate on Filter Media (注19)

NIES): CRM No.8 (汽车尾气排放颗粒) (注20)

NIES): CRM No.28 (城市大气粉尘) (注20)

AIST): NMIJ CRM 7308-a (隧道粉尘) (注21)

注1) 本手册介绍的ICP-MS法可以高灵敏度检测多种元素，但是PM_{2.5}中含有的无机元素的浓度各不相同，因此根据分解后的检测溶液浓度，使用适宜的分析设备。例如：针对浓度较高的低质量数碱金属、碱土金属等，可以使用电感耦合等离子体发光分析法(ICP-OES /ICP-AES)。ICP-MS具有一次可以检测多种元素的优点，但按照检测溶液的浓度分别使用适宜的分析设备，可以有效保证检测值的可靠性。检测高浓度的无机元素时，除了可以使用4.2项制备的试验液以外，还可以使用稀释到适宜浓度的试验液，在适合检测设备标准曲线范围内，分别检测试验液。

注2) 金属材质有可能被酸腐蚀(生锈)而造成污染，因此，最好使用石墨等耐酸性材质。

注3) 有的ICP-MS为了减少光谱干扰，其离子透镜和四极质量滤网之间装有撞击(反应)间。各生产厂家利用的方式不尽相同，效果也各有差异，因此应该根据元素的种类，按照适宜的条件进行分析。

注4) 离子化部分也可以使用具有与ICP相同性能的产品。

注5) 最好不使用一般玻璃产品。

注6) 金属产品有可能因为生锈和破损等发生污染，应该充分予以注意。

注7) 校正微量移液管时，分布提取水，使用化学天平进行称量，确认其重量相当于制备的分布提取量。

注8) 由于难以获取钍(Th)的单元素标准溶液，因此检测钍时，可使用含有钍的混合标准溶液。该溶液应符合国家计量标准。

注9) 制备混合标准溶液时，应考虑到有无光谱干扰和溶液的稳定性。具体而言，尤其应注意在氯化物离子共存的情况下产生沉淀的Ag、以及在盐酸酸性情况下性质比较稳定的Sb等。通过分析按照相同浓度制备的单元素标准溶液和混合标准溶液，对照和确认两者的强度。

注10) 使用微波加热时，如果设备种类不同，即使输出功率相同，容器内温度也会有差异。因此，设定分解条件时，应使压力容器内部的温度基本上达到200℃以上。

注11) 该示例的滤网使用量的大致标准是1/2，剩下的1/2予以保存，以备重新分析或用于其它分析项目。如果试样收集量较少、或者难以正确切割时，也可使用全量滤网。如果使用的是附带塑料支撑环的滤网，支撑环和滤网的连接部分有可能有无机元素，使用时除掉该部分，只分解滤网部分。

注12) 高效分解碳黑或粉尘浓度较高时，可添加过氧化氢。但如果该地区的细颗粒物即使不添加过氧化氢也可充分分解时，也可以不添加。事先应确认分解效率，判断是否使用过氧化氢。采用压力容器进行分解时，加热后，过氧化氢被分解，导致密封容器内的压力急剧升高，甚至会超过密封容器的耐压限度，引发爆裂，应予以注意。用于分解的酸还包括盐酸、硫酸、高氯酸等，根据检测对象元素的不同，有时单独使用，有时多种混合使用。由于酸有可能对ICP-MS的检测造成干扰，因此使用时应该充分注意干扰等所造成的影响。

注13) 加热蒸发时的温度应高于硝酸、氢氟酸、过氧化氢的沸点，且不超过170℃。

注14) 根据大气中浓度的高低以及引入分析设备时所需数量，决定全量烧瓶的容量。预计大气浓度较低时，可减少定容量，尽可能提高检测溶液的浓度，但必须确保分析时必要的溶液量。

注15) 稀硝酸应加温至50℃左右，避免蒸发。

注16) 标准溶液的浓度范围应与试验液中的对象元素的推测浓度相对应。根据主要元素浓度的不同，最好进行矩阵匹配。

制备符合矩阵的标准曲线用标准溶液时，应根据当地的PM_{2.5}中的元素浓度。如果当地的元素浓度信息不充分，可以参考以往的调查事例等。例如：《细颗粒物暴露影响调查报告书（2007年7月、日本环境省）》中记载的PM_{2.5}中的元素浓度。

注17) 制备制作标准曲线用的混合标准溶液时，如果将各种元素调至相同浓度，即使多种元素混合在一起，也很少出现操作上的混乱或错误。

注18) 如果浓度范围广，则对低浓度区域使用脉冲波、对高浓度区域使用模拟检测，因此两个领域的灵敏度有可能不同。在条件设定时，需要妥善修正脉冲波和模拟检测的灵敏度差异。此外，针对利用脉冲波的领域制作标准曲线，对超过标准曲线上限的元素妥善稀释后再进行分析，也是解决上述问题的方法之一。

注19) U.S.NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY.

注20) NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES.

注21) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY.

第 2 章 无损多种无机元素的同步检测方法（能量分散型X射线荧光分析法）

1. 概要

X射线荧光分析法，是检测利用一次X射线照射试样时释放的元素固有的荧光X射线，用以分析试样中含有元素的各种方法的总称。元素原子核周围的电子轨道的能量水平分散、且具有该元素特有的数值。用X射线照射试样中的元素时，照射的X射线使元素的电子轨道（K壳层、L壳层、M壳层等）的电子飞散，外壳的电子落在空出来的轨道中，其能量差作为X射线释放出来。L壳、M壳的电子落在K壳层时产生的X射线分别被称为K α 、K β 线，M壳层的电子落在L壳层时产生的X射线被称为L α 线。这类X射线（荧光X射线）被称为具有各元素特有波长的特性X射线，根据该特性X射线的波长可进行定性分析，根据该强度可进行定量分析。X射线荧光分析仪有不同种类：一种是波长分散方式（WDXRF），利用分光结晶对特性荧光X射线进行分光，以此检测X射线的波长和强度；另一种是能量分散方式（EDXRF），不进行分光，而是通过半导体检测器进行检测，使用波高分析仪（多通道脉冲高度分析仪）测出波长和能量强度。

EDXRF可以同时分析多种元素，用于细颗粒物的分析时具有实用性优点。本手册中如果没有对X射线荧光分析仪进行特别说明，则指的是EDXRF。

使用荧光X射线的代表性定量方法包括：使用标准物质的标准曲线法，以及根据试样的X射线强度从理论上计算的基本参数（FP）法。美国PM_{2.5}成分分析监控网络的无机元素成分分析采用的是EDXRF，其定量方法就是利用标准物质的标准曲线。本手册对这两种方法虽然都有记载，但考虑到外国的实际运用成绩等，因此把标准曲线法作为主要分析方法，将基本参数法作为筛选等的快速分析方法。

2. 设备和器具

能量分散型X射线荧光分析仪的概略如图1所示。基本上由X射线产生设备（X射线管球）、分光检测器以及信号处理电路构成。市场上销售的设备一般附带自动试样转换器，一次性放入多数试样，可以自动将试样送至检测位置，自动连续进行检测。

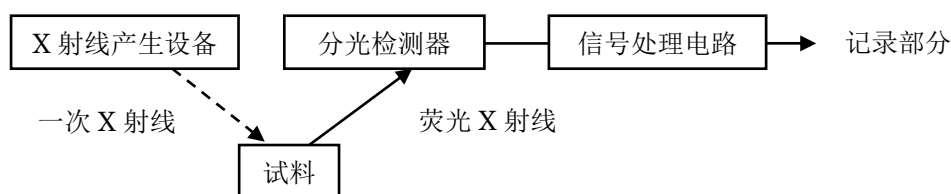


图1 X射线荧光分析仪的基本结构

2.1 分析仪器

（1）X射线产生设备

是在滤网收集的细颗粒物上照射X射线，使其产生荧光X射线的一次X射线发生源。除了一般使用的X射线管球以外，还有放射性同位素线源等。这种设备可产生分析对象元素所需要的具有充分能量的X射线。应该注意的是，如果受激X射线的能量低于分析对象元素的吸收端能量，则无论照射

多强的X射线，也不会激发对象元素。根据检测元素选择X射线的激发电压，可以进行高效激发。X射线的产生，一般使用X射线管球，一次目标材料包括Au、Pt、W、Gd、Ag、Pd、Rh、Mo、Cr、Sc等。X射线产生设备安装在设备系统内部，一般情况下，操作人员不会直接接触。需要维护检修时，应切断供给电源，充分释放高压电荷。

(2) 试样间

试样间应采用试样照射面与X射线管及探测器之间的距离、照射面积等的反复性较高的结构。有的设备还设有试样旋转构件。为了能够能提高检测灵敏度，试样间应可形成真空状态或可以使用氦气等进行置换。

(3) 分光检测器

可以从试样放射的荧光X射线光谱中取出必要的荧光X射线，转换成与其强度成比例的脉冲，并可以对用于分析的脉冲进行分离和计数。探测器有比例计数器（PC: Proportional Counter）、闪烁计数器（SC: Scintillation Counter）、半导体探测器（SSD: Solid State Detector）、硅漂移探测器（SDD: Silicon-Drift Detector）。EDXRF采用的是SSD和SDD。半导体探测器必要时使用液体氮或珀尔帖致冷元件等进行冷却。使用液体氮时，需要定期进行补充。

(4) 一次滤网

在X射线管球和试样之间插入适宜的金属薄膜，根据其吸收特性可以减轻来自X射线管的特性X射线、连续X射线。使用一次滤网，可以排除对目标光谱的干扰，降低背景，发挥提高检测下限的效果。

(5) 二次目标

为了有效激发分析线，使用管球等发出的X射线照射适宜的目标，将由此产生的荧光X射线用于激发。另行准备与X射线不同的、用于激发对象元素的目标，使用X射线管发出的一次X射线，激发目标材料的特性X射线，这样的话无需改变X射线管就可以获得适合于检测元素的激发X射线。

(6) 偏光光学系统

采用三维光学系统，抑制来自试样的散乱X射线直接进入探测器而导致的背景增加。

(7) 信号处理部分

按照一定的比例把检测器发出的微弱信号放大，输入波高分析仪。信号处理部分包括多通道脉冲高度分析仪、数字信号处理器等。

(8) 记录部分

将检测结果和分析结果保存在存储设备，需要时可重新输出。

2.2 使用器具

(1) 滤网存放袋

使用洁净的聚乙烯等材质的存放袋。

(2) 滤网存放用容器

使用洁净的硬质玻璃皿、聚乙烯等材质的容器。

(3) 镊子

材质为PTFE等，不会污染检测对象元素，也不会造成检测对象元素的析出和吸附。

(4) 手套

使用化学实验用洁净聚乙烯等材质的手套。

(5) 试样支架

用于存放收集PM_{2.5}试样的支架，以备分析设备检测之用。其形状和材质应不会对分析对象试样造成污染，也不妨碍检测操作。一般情况下，按照使用的设备，可存放收集PM_{2.5}的直径为47mm的滤网。

(6) 试样杯

这是一种在分析小于上述试样支架的试样（直径为10mm左右）时使用的器具。其形状和材质应不会对分析对象试样造成污染，也不妨碍检测操作。

(7) 试样杯薄膜

用于覆盖试样杯，防止试样脱落。其厚度和材质不对检测造成影响。

2.3 试剂

(1) 标准试样

用X射线荧光分析法分析PM_{2.5}时的标准试样，有在聚碳酸酯上进行真空蒸着制作的薄膜等。表1列举加拿大Micromatter公司（Vancouver, BC）销售的标准试样。Micromatter公司的标准试样按照15 - 25µg/cm²（Light）、40 - 60µg/cm²（Regular）、80 - 120µg/cm²（Heavy）的三个条件调整。

另外，还有NIST SRM 2783（滤网上的大气粉尘）。

表1. Micromatter公司销售的标准试样（部分摘要）

Na 及 Cl (NaCl)	Ti (金属Ti)	Zn (ZnTe)	In (金属In)
Mg (MgF ₂)	V (金属V)	As (GaAs)	Sn (金属Sn)
Al (金属Al)	Cr (金属Cr)	Se (金属Se)	Sb (金属Sb)
Si (SiO)	Mn (金属Mn)	Br 及 Cs (CsBr)	Ba (BaF ₂)
P 及 Ga (GaP)	Fe (金属Fe)	Rb (RbI)	Ce (CeF ₃)
S (CuSx)	Co (金属Co)	Sr (SrF ₂)	Pb (金属Pb)
P 及 Ga (GaP)	Fe (金属Fe)	Rb (RbI)	Ce (CeF ₃)
S (CuSx)	Co (金属Co)	Sr (SrF ₂)	Pb (金属Pb)
K (KI)	Ni (金属Ni)	Ag 及 Hg (Ag-Hg汞合金)	-
Ca (CaF ₂)	Cu (金属Cu)	Cd 及 Se (CdSe)	-

3. 检测准备

3.1 设置试样

将收集PM_{2.5}的试样放在试样支架上。一般情况下，无需从滤网上刮下滤网收集的试样，照原样安放即可。此时，应事先使用乙醇等擦拭试样支架。安放时，注意试样要保持水平状态，还要注意不要污染表面。

从下方照射X射线的设备，PM_{2.5}收集面应朝下安放。生产厂家或经销店还会准备防止试样脱落

的薄膜，但薄膜有可能导致检测灵敏度下降，因此通常情况下无需使用。但如果试样收集量过多、或者切割使用一部分试样时，应妥善使用薄膜，防止试样脱落。

3.2 设定分析条件

启动设备，按照一定的标准对设备进行检查，确认设备没有异常之后，进行暖机运转，使设备进入稳定状态。研究最适合于分析对象元素的X射线管球电压、电流、检测时间、检测间氛围，设定相关条件。

4. 试验操作

分别按照各自的操作说明书等，进行试验操作。

表2列举了使用一次滤网的分析条件示例，表3列举使用二次目标的分析条件示例。

表2 X射线荧光分析法分析条件示例（RTI、2009年）

一次滤网	分析对象元素	试样间气氛	电压 (kV)	电流 (mA)
无	Na、Mg	真空	4	1.98
石墨	Al、Si、P、S、Cl、K、Ca	真空	10	1.98
Pd（薄）	Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn Cs、Ba、Ce	真空	30	1.98
Pd（厚）	As、Se、Br、Rb、Sr、Pb	真空	50	1.98
Cu（薄）	Zr、Ag、Cd、In、Sn、Sb	真空	50	1.98

注）Cs、Ba、Ce、Pb由L线定量、其他元素由K线定量。检测时间为200s~300s。

表3 X射线荧光分析法分析条件示例（米泽等、2010年）

二次目标	分析对象元素	检测时间 (s)	激发电压 (kV)	电流 (mA)
Ti	S、K、Ca	300	40	15
Ge	Cr、Mn、Fe、Cu、Zn	300	75	8
Mo	Pb	300	100	6

X射线管球：Gd

检测器：锗半导体探测器

检测间气压：6Pa

4.1 浓度定量法

应用X射线荧光分析法的浓度定量法，包括以下所示的标准曲线法和基本参数法，两者的特征如表4所示。本手册如“1.概要”项下所示，以标准曲线法作为主要分析方法，基本参数法作为筛选等的快速分析方法。

表4 标准曲线法和FP法的特征

	优点	缺点
标准曲线法	使用标准试样的标准曲线可以高精度地进行定量。	同时分析多种元素时，需要准备对象成分的所有标准试样。而且，由于共存元素所导致的矩阵效应的影响，对不同季节和不同地点的试样进行检测时，需要加以注意。
FP法	对于是没有标准试样的未知试样，也可以进行定量。即使有共存元素所导致的矩阵效应影响，也可以使用本方法进行检测。	定量精度低于标准曲线法。以整体为100%进行计算，因此对于含有碳成分等的PM _{2.5} 试样，需要在计算前妥善掌握不明的部分。

4.2 标准曲线法

是使用标准试样制作标准曲线，检测未知试样含量的方法。使用在薄膜蒸着滤网或滤网上滴注标准溶液后制作的标准试样。使用这一方法时，如果不能忽视共存元素所造成的影响，则使用计算公式进行计算和修正。通常的修正方法如表5所示，详情内容请参阅参考资料等书籍文献。

用于分析PM_{2.5}试样时，由于滤网收集的试样较薄，再加上PM_{2.5}的成分基本上是碳成分（有机碳和元素碳）及离子成分（主要成分是硫酸铵和硝酸铵），因此实际上基本不受共存物质的影响（RTI, 2009）。但是，如果由于黄沙飞扬等原因导致收集量增多、试样变厚时，则应该根据情况妥善进行修正。

表5 使用标准曲线进行定量分析的程序（中井等、2005年）

No.	项目	内容	计算公式
1	检测强度	未处理的强度（峰值全强度）	I_0
2	背景修正	荧光X射线的强度（Net）计算	$I_1 = I_0 - I_{BG}$
3	漂移修正	设备变动的修正	$I_2 = aI_1 + \beta$
4	重叠修正	减去共存元素的重叠	$I_3 = I_2 - k \cdot I_j$
5	内部标准修正	计算与其它光谱的强度比	$I_4 = I_3 / I_j$
6	定量计算	使用标准曲线	$W_1 = b \cdot I_4 + c$
7	共存元素修正	修正共存元素所导致的吸收激发和重叠	$W_2 = W_1 (1 + \sum d_j \cdot W_j) - \sum l_j \cdot W_j$

4.3 基本参数（FP）法

如果已经知道试样的组成成分（含有的元素及含量），就按照产生荧光X射线的原理，使用检测条件和物理定数（基本参数），理论性计算荧光X射线强度。利用该理论强度计算，从检测强度中求出成分。利用这种方法，一旦决定每个分析元素的相关性，便可以适用于较广的浓度范围。基本参数法是一种不使用标准物质即可对未知试样进行定量分析的为数不多的方法之一。

利用基本参数法,对于从多种PM_{2.5}试样中筛选和掌握元素的组成成分、选择具有特征的试样或具有特殊性的试样详细分析元素组成,比较有效。

5. 计算浓度

使用以下公式计算PM_{2.5}中含有的对象元素浓度。

$$C = \frac{M_s - M_b}{V}$$

C : 大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 中含有的对象元素浓度 (ng/m³)

M_s : PM_{2.5} 试样的对象元素分析值 (ng)

M_b : 空白试样的对象元素分析值 (ng)

※ 操作空白值和旅运空白值相同时,减去操作空白值。

V : 收集量 (m³)

6. 检测注意事项

6.1 X射线管球的电压和电流的最佳化

管球电压应该能够充分激发目的元素的分析线。管球电流在计数遗漏少的范围内尽量加大。

6.2 试样检测间的氛围

长波长的荧光X射线容易被大气吸收,导致X射线强度减弱,因此,根据需要将氛围形成真空或置换为氦或氮。

6.3 关于检测时的干扰问题

分析时,会出现峰值交叠、逃逸峰值以及和峰的干扰。一般情况下,这类干扰可由分析程序自动修正,但分析峰值时应予以注意。

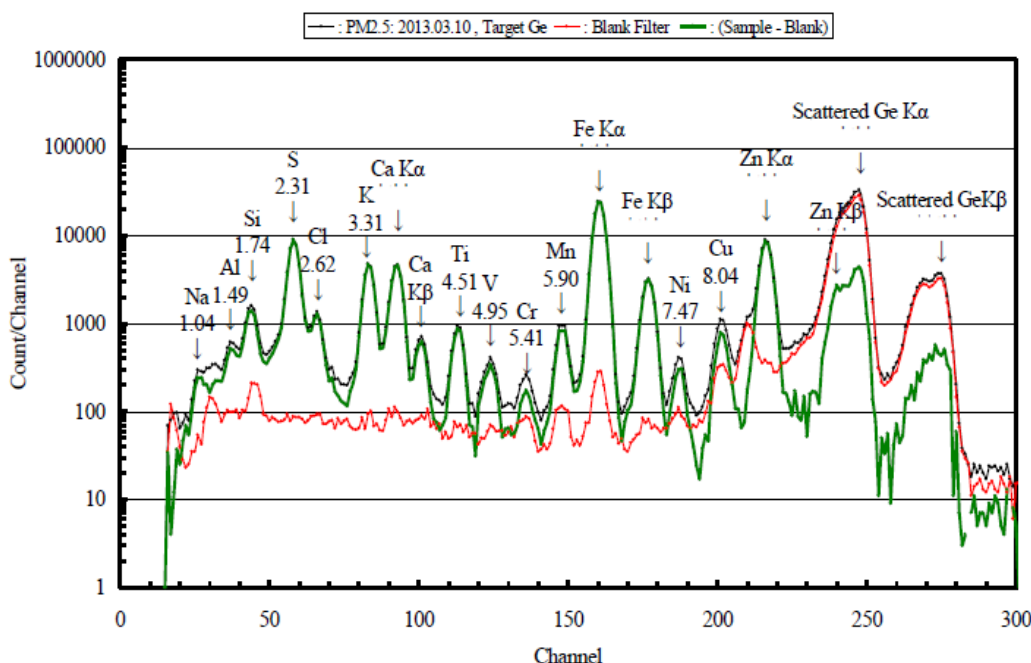


图2 PM_{2.5}试样的荧光X射线光谱示例（2013年3月10日于日本大阪府收集）

（1）康普顿散射

管球的特性X射线照射试样后，一部分X射线发生康普顿散射，因此检测出的能量变低。与对阴极物质的K α 、K β 等相对应，分别出现一束。康普顿散射比荧光X射线峰值宽，其强度与原子序号有关，试样的结构元素平均原子序号越高，强度越低。试样为有机物质，主要成分为C、H、O、N等时，康普顿散射比弹性散射（对阴极物质的特性X射线的峰值）强。另外，射入X射线的能量越大，康普顿散射的峰值就越强。

（2）和峰效应

两个光子几乎同时进入检测器时，出现和峰效应。由于受到前置放大器的非感应时间所限，对两个光子无法分别识别，因此产生相当于两个光子能量之和的电压脉冲。这与上述（1）的散射峰值不同，并非经常出现，而是在高强度峰值时发生。通过降低一次X射线强度，或者使用可以选择性吸收低能量峰值的过滤器，便可以排除和峰。

（3）逃逸峰值

射入半导体探测器的X射线能量，高于探测器的元素（即Si）吸收端能量时，一部分射入X射线能量在探测器本征区中Si离子化时被消耗。通常在光谱上，在从射入X射线能量减去Si的K α （1.74keV）能量的位置上有逃逸峰值。

6.4 关于峰值的修正

PM_{2.5}是滤网收集的粉尘，假设为均匀层。但是当大气中的PM_{2.5}浓度升高时，单位面积的试样厚度也会增加。随着厚度的增加，X射线计数将会脱离正比例关系而变弱。这是因为试样变厚，射入的X射线及产生的荧光X射线被试样吸收，而发生衰减现象。这样，X射线将不能达到位于下层的元素，也不产生来自试样的荧光X射线。在这种情况下，采用标准曲线法的定量方法将会过低评价

定量值，因此，需要进行修正计算。越是轻元素，受到这种影响越大。分析定量结果时应该予以注意。

参考资料1列举了峰值修正计算公式，仅供参考。

6.5 关于X射线荧光分析仪的设置

设置X射线荧光分析仪时，需要按照《劳动安全卫生法》、《劳动安全卫生规则》以及《电离放射性障碍防止规则》，向当地政府部门（劳动基准监督署、人事委员会或人事院）备案。如果采用放射性无泄漏的结构（3个月为1.3mSv以下）、并有不关门就不会照射X射线的安全结构（联锁）、该安全设备不能简单解除时，则无需设置放射性管理区域。

7. 精度管理

7.1 检测下限值和定量下限值

关于检测下限值和定量下限值，有利用空白滤网进行实际检测的方法和从理论上进行计算的方法。

(1) 利用空白滤网进行实际检测的方法

X射线荧光分析的检测下限值由以下误差传播构成。

- X射线计量的统计误差
- X射线检测的干扰（交叠等）所致误差
- X射线衰减所致误差
- 背景水平的变动所致误差
- 空白滤网的变动所致误差
- 分级设备的不确定性所致误差

利用分析空白滤网得到的误差（ s_i ），计算检测下限值。

$$\text{检测下限值} = 3s_i \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

参考资料2列举了检测下限值示例。由于共存元素的存在，实际试样有可能受到特性X射线能量位置附近的元素之影响。这一点应予以注意。例如：由于Co的K α 线（6.924KeV）接近Fe的K β 线（7.057KeV），使Co受到浓度高的Fe的影响，导致实际试样的检测下限值高于反复从空白滤网求出的检测下限值。关于元素的特性X射线能量，请参阅参考表1。

(2) 理论计算法

计算标准试样的理论分析结果时，按照以下公式计算。

$$\text{检出下限} = 3 \times \frac{C}{I_{Net}} \times \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}}$$

其中：

C : 标准试样量 (ng/cm²)

I_{Net} : Net强度 (cps)

I_{BG} : 背景强度 (cps)

t : 检测时间 (s)

7.2 检测操作空白值、旅运空白值和检测值的修正

检测试样之前,应先进行操作空白试验,以便确认起因于试样放入分析仪器过程中发生的污染,设定不妨碍试样分析的检测环境。另外,操作空白值会受到器具、操作过程的变更、出现污染等检测条件和检测环境的影响,因此,每实施一系列的检测时,都必须进行操作空白试验。

按照规定检测5个试样以上的操作空白用滤网,求出各检测对象元素的操作空白值。应竭力降低操作空白值改为大气浓度时的换算值。如果该换算值变大,应充分核查预处理、分析设备、分析环境等,待操作空白值下降后,再行检测。

旅运空白试验的目的在于,确认从采样准备阶段到试样分析阶段是否受到污染。除了采样操作以外,与试样运送完全相同,分析旅运空白,作为旅运空白值。从采样到运送试样的过程中,有可能受到污染时,必须实施旅运空白试验。除此以外,如果已经确认防止污染措施万无一失,则无需每次都实施该检查。但是,为了保障采样的可靠性,应事先充分研究旅运空白试验,必要时可以提示相关数据。一系列采样的调查地区、调查时期、运送方法或运送距离等,均视为相同时,以试样数量的10%左右的频度,至少应取3个试样实施旅运空白试验,求出其平均值和标准偏差(s),按以下所示操作,对检测值进行修正。当这3个试样的旅运空白检测结果出现较大偏差、而且如果进行减算则将给检测结果带来较大误差时,建议实施从统计学角度考虑的、妥当次数的旅运空白试验。

①当旅运空白值的平均值(以下简称“旅运空白值”)与操作空白值视为同等时,可以忽视运送过程中的污染,从试样的分析值中减去操作空白值后,计算浓度。

②如果在运送过程中发生污染、导致旅运空白值大于操作空白值时,从试样的分析值中减去旅运空白值后,计算浓度,从检测旅运空白值时的标准偏差(s)中求出检测下限值和定量下限值。

因受运送过程中的污染的影响,取决于旅运空白值的定量下限值变大时,即使是通常即可测得的浓度试样,也有可能达不到下限值。在这种情况下,应该首先找出污染原因,排除该污染原因之后,再度采样。

7.3 双重检测

为了保证试样收集和分析的综合可靠性,需要对同样条件下收集的两个以上的试样进行相同分析,确认定量下限值以上浓度的各类检测对象元素的两者之差在30%以下(确认每个检测值处于其平均值的 $\pm 15\%$ 以内)。相差过大,则检测值的可靠性有问题,原则上按照缺失值处理。在这种情况下,应该对收集流量、系统有无泄漏、分析仪器是否稳定等各种必要事项进行检查,得到改善后,再次收集试样。

可以根据需要,在一系列的试样收集过程中,按照试样数量的10%左右的频度实施双重检测。

7.4 设备的灵敏度变动

定期对10个试样检测标准溶液，频度为1次以上，确认检测值与制作标准曲线时相比没有出现较大变动。

如果灵敏度变动在±20%以内，则实施灵敏度修正；如果超过±20%，则需要查明原因，排除该原因之后再次对以前的试样进行检测。

7.5 条件的研究和确认检测值的可靠性

研究检测条件时，可以使用认证标准物质（CRM: Certified Reference Material）。为了保证一系列分析操作的检测值的可靠性，需要定期进行确认。

标准物质，是保证该物质中检测对象各类元素含量的物质。尤其是像大气粉尘那样组成成分复杂的环境试样，为了综合校正检测系统，可以通过分析与检测对象物质成分类似的标准物质，验证分析方法的妥当性。

可以获取的、与大气浮游粉尘组成成分相类似的标准物质，一般有以下几种：

NIST): SRM2783 Air Particulate on Filter Media

U.S.NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY.

参考文献

日本厚生劳动省劳动基准局长名义公布的第253号（2001年3月30日）《关于修改部分劳动安全卫生规则及电离放射线障碍防止规则的通知》。

中井泉著、2005年、《X射线荧光分析的实际》、朝仓书店、pp 248。

日本工业规格、1987年、《X射线荧光分析法通则》、K 0119。

米泽等、2010年、《应用三维偏光光学系统X射线荧光分析仪分析大气浮游颗粒物（PM_{2.5}）的微量元素》、分析化学、59、23-33。

RTI international, 2009, Standard operating procedure for the X-ray fluorescence analysis of particle matter deposits on Teflon filters.

State of Oregon, Department of environmental quality, 2003, Standard operating procedure, Elemental analysis of air particulate by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) .

US.EPA, 1999., Compendium Method IO-3.3 Determination of metals in ambient particulate matter using X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy.

US.EPA, 2006., Harmonization of interlaboratory X-ray fluorescence measurement uncertainties.

参考 表1 特性X射线的能量 (keV)

元素	原子序数	K β	K α	K β	LIII α	LII α	LI α	L α	L β 1	L β 2	L γ	M
Be	4	0.112	0.109									
B	5	0.192	0.183									
C	6	0.284	0.277									
N	7	0.400	0.392									
O	8	0.532	0.525									
F	9	0.687	0.677									
Ne	10	0.867	0.848									
Na	11	1.071	1.041									
Mg	12	1.303	1.253									
Al	13	1.560	1.486									
Si	14	1.840	1.739									
P	15	2.143	2.013	2.139								
S	16	2.470	2.307	2.465 (7)								
Cl	17	2.819	2.621	2.815 (5)								
Ar	18	3.202	2.957	3.190 (10)								
K	19	3.607	3.312	3.589 (10)	0.294							
Ca	20	4.037	3.690	4.012 (10)	0.349	0.353		0.341				
Sc	21	4.488	4.088	4.460 (13)	0.406	0.411	0.462	0.395				
Ti	22	4.964	4.508	4.931 (13)	0.454	0.460	0.530	0.452				
V	23	5.463	4.949	5.426 (13)	0.512	0.519	0.604	0.511				
Cr	24	5.988	5.411	5.946 (12)	0.599	0.693	0.742	0.573				
Mn	25	6.536	5.894	6.489 (13)	0.639	0.650	0.762	0.637				
Fe	26	7.110	6.398	7.057 (13)	0.707	0.721	0.849	0.705				
Co	27	7.708	6.924	7.648 (13)	0.779	0.794	0.929	0.776				
Ni	28	8.330	7.471	8.263 (13)	0.853	0.870	1.015	0.851				
Cu	29	8.979	8.040	8.904 (13)	0.933	0.953	1.100	0.930				
Zn	30	9.660	8.630	9.570 (13)	1.022	1.045	1.198	1.012				
Ga	31	10.336	9.241	10.262 (14)	1.117	1.145	1.303	1.098				
Ge	32	11.102	9.874	10.978 (14)	1.217	1.249	1.413	1.188				
As	33	11.862	10.530	11.722 (15)	1.323	1.358	1.529	1.282				
Se	34	12.652	11.207	12.494 (16)	1.434	1.474	1.652	1.419				
Br	35	13.468	11.907	13.289 (16)	1.553	1.599	1.781	1.480				
Kr	36	14.322	12.631	14.107 (16)	1.677	1.729	1.916	1.586				
Rb	37	15.200	13.373	14.956 (16)	1.806	1.866	2.063	1.694				
Sr	38	16.104	14.140	15.830 (16)	1.941	2.008	2.217	1.806				
Y	39	17.035	14.931	16.731 (17)	2.079	2.154	2.376	1.922				
Zr	40	17.996	15.744	17.660 (18)	2.222	2.305	2.541	2.042	2.124 (45)			
Nb	41	18.984	16.581	18.729 (8)	2.370	2.464	2.710	2.166	2.257 (45)			0.335
Mo	42	20.001	17.441	19.599 (17)	2.523	2.627	2.880	2.293	2.394 (45)			0.331
Tc	43	21.044	18.325	20.608 (16)	2.677	2.794	3.055	2.424	2.536 (45)			
Ru	44	22.116	19.233	21.646 (16)	2.837	2.966	3.232	2.558	2.683 (45)			0.461
Rh	45	23.216	20.165	21.712 (16)	3.002	3.144	3.416	2.696	2.834 (40)	3.001 (25)		0.496
Pd	46	24.344	21.121	23.806 (17)	3.172	3.330	3.607	2.838	2.990 (40)	3.171 (25)		0.523
Ag	47	25.512	22.101	24.928 (17)	3.350	3.525	3.807	2.984	3.150 (40)	3.347 (25)		0.568

注释 (a) :本能源表摘自J. McNab and A. Sandborg: The EDAX EDITOR, Vol. 14, No. 1, p. 37。

(b) : () 内的数字是与主射线的对比强度。

参考 表1② 特性X射线的能量 (keV)

元素	原子序数	K _α	K _β	K _γ	LIII _α	LII _α	LI _α	L _α	L _{β1}	L _{β2}	L _γ	M
Cd	48	26.711	23.106	26.081 (18)	3.537	3.727	4.018	3.133	3.316 (42)	3.528 (25)		0.606
In	49	27.937	24.136	27.260 (18)	3.730	3.939	4.237	3.286	3.487 (75)	3.713 (17)		
Sn	50	29.190	25.191	28.467 (19)	3.928	4.157	4.464	3.443	3.662 (75)	3.904 (17)		0.691
Sb	51	30.481	26.271	29.396 (19)	4.132	4.381	4.698	3.604	3.843 (75)	4.100 (17)		0.733
Te	52	31.811	27.468	30.974 (19)	4.341	4.612	4.939	3.769	4.029 (75)	4.301 (17)		0.778
I	53	33.167	28.607	32.272 (19)	4.558	4.853	5.191	3.937	4.220 (75)	4.507 (17)		
Xe	54	34.590	29.774	33.600 (20)	4.781	5.103	5.452	4.109	4.420 (50)	4.720 (20)		
Cs	55	35.987	30.968	34.960 (20)	5.011	5.357	5.720	4.286	4.619 (50)	4.935 (20)		
Ba	56	37.452	32.188	36.354 (21)	5.246	5.622	5.995	4.465	4.827 (50)	5.156 (20)		0.972
La	57	38.934	33.436	37.771 (21)	5.483	5.888	6.267	4.650	5.041 (50)	5.383 (20)		0.833
Ce	58	40.453	34.714	39.223 (21)	5.723	6.160	6.547	4.839	5.261 (50)	5.612 (20)		0.883
Pr	59	42.002	36.020	40.771 (21)	5.962	6.438	6.833	5.033	5.488 (50)	5.849 (20)		0.929
Nd	60	43.574	37.355		6.208	6.722	7.128	5.229	5.721 (50)	6.088 (20)		0.978
Pm	61	45.198	38.718		6.459	7.013	7.434	5.432	5.960 (50)	6.338 (20)		
Sm	62	46.849	40.111		6.716	7.312	7.747	5.635	6.204 (50)	6.586 (20)		1.081
Eu	63				6.979	7.618	8.059	5.845	6.455 (50)	6.842 (20)		1.131
Gd	64				7.242	7.930	8.385	6.056	6.712 (50)	7.102 (20)		1.185
Tb	65				7.514	8.251	8.715	6.272	6.977 (50)	7.365 (20)		1.24
Dy	66				7.788	8.582	9.050	6.494	7.246 (50)	7.364 (20)		1.293
Ho	67				8.066	8.915	9.398	6.719	7.524 (50)	7.910 (20)		1.347
Er	68				8.356	9.260	9.756	6.947	7.809 (50)	8.188 (20)		1.405
Tm	69				8.648	9.615	10.119	7.179	8.100 (50)	8.467 (20)	9.424 (5)	1.462
Yb	70				8.942	9.974	10.489	7.414	8.400 (50)	8.757 (20)	9.778 (5)	1.521
Lu	71				9.247	10.343	10.872	7.654	8.708 (50)	9.038 (20)	10.142 (6)	1.581
Hf	72				9.556	10.734	11.272	7.898	9.021 (50)	9.346 (20)	10.514 (10)	1.644
Ta	73				9.875	11.130	11.680	8.145	9.342 (20)	9.650 (20)	10.893 (10)	1.709
W	74				10.198	11.537	12.098	8.396	9.671 (50)	9.960 (20)	11.284 (10)	1.774
Re	75				10.529	11.953	12.529	8.651	10.008 (50)	10.274 (20)	11.683 (10)	1.842
Os	76				10.866	12.379	12.969	8.910	10.354 (50)	10.597 (20)	12.093 (10)	1.914
Ir	77				11.210	12.818	13.421	9.174	10.706 (50)	10.919 (20)	12.510 (10)	1.977
Pt	78				11.560	13.270	13.880	9.441	11.069 (50)	11.249 (20)	12.940 (10)	2.048
Au	79				11.919	13.734	14.351	9.712	11.440 (50)	11.583 (20)	13.379 (10)	2.121
Hg	80				12.284	14.212	14.840	9.987	11.821 (50)	11.922 (20)	13.828 (10)	2.195
Tl	81				12.658	14.698	15.340	10.267	12.211 (50)	12.270 (20)	14.289 (10)	2.267
Pb	82				13.038	15.203	15.852	10.550	12.612 (50)	12.621 (20)	14.762 (10)	2.342
Bi	83				13.424	15.717	16.373	10.837	13.021 (50)	12.978 (20)	15.245 (10)	2.419
Po	84				13.817	16.244	16.935	11.129	13.445 (50)	13.338 (20)	15.741 (10)	
At	85				14.215	16.784	17.490	11.425	13.874 (50)	14.065 (10)	16.249 (10)	
Rn	86				14.618	17.337	18.058	11.725	14.313 (50)	14.509 (10)	16.768 (10)	
Fr	87				15.028	17.904	18.638	12.029	14.768 (50)	14.448 (20)	17.300 (10)	
Ra	88				15.441	18.482	19.234	12.338	15.233 (50)	14.839 (20)	17.845 (10)	
Ac	89				15.865	19.078	19.842	12.650	15.710 (50)	15.929 (10)	18.405 (10)	
Th	90				16.296	19.679	20.459	12.967	16.199 (50)	15.621 (20)	18.979 (10)	2.991
Pa	91				16.765	20.358	21.168	13.288	16.699 (50)	16.022 (20)	19.565 (10)	3.077
U	92				17.162	20.943	21.766	13.612	17.217 (50)	16.425 (20)	20.164 (10)	3.165
Np	93				17.479	21.592	22.428	13.942	17.747 (50)	16.837 (20)	20.781 (10)	
Pu	94				18.050	22.247	23.105	14.276	18.291 (50)	17.252 (20)	21.414 (10)	

注释(a):本能源表摘自J. McNab and A. Sandborg: The EDAX EDITOR, Vol. 14, No. 1, p. 37。

(b): ()内的数字是与主射线的对比强度。

【参考资料1】PM_{2.5}试样中吸收的X射线的衰减系数计算示例（State of Oregon, 2003）

假设PM_{2.5}试样是均一薄层，试样自身吸收的X射线的衰减系数A如以下公式所示：

$$A = \frac{(1 - e^{-x})}{x}$$

其中：

$$x = \frac{M(\mu_1 \sec Y_1 + \mu_2 \sec Y_2)}{\pi r^2}$$

M = 1张滤网的重量

r = 滤网的半径

μ_1 = X射线的全质量吸收系数

μ_2 = 荧光X射线的全质量吸收系数

Y_1 = 入射X射线的入射角

Y_2 = 荧光X射线的出射角

$$\sec = \frac{1}{\cos}$$

全质量吸收系数（ μ_1 、 μ_2 ）根据个别质量吸收系数（请参阅NIST或CRC手册中的表格），利用分析对象试样的成分构成比例计算。

$$\mu = \sum \mu_i \times w_i$$

其中：

μ_i = 元素i的质量吸收系数

w_i = 元素i的含有比例

表 滤网不同试样量的衰减系数（摘自：US.EPA、2006）

元素	试样量 0.1 mg/cm ²	试样量 0.5 mg/cm ²
Mg	0.90	0.61 ± 0.10 (16%)
Al	0.93	0.72 ± 0.08 (11%)
Si	0.95	0.79 ± 0.06 (7.6%)
Cl	0.96	0.83 ± 0.02 (2.4%)
K	0.98	0.89 ± 0.01 (1.1%)
Ca	0.98	0.90 ± 0.01 (1.1%)

注) 表中是纤维素滤膜收集到试样时的推测值。

假设元素构成如下：Si: 1.5 %、S: 12.7 %、Ca: 0.4 %、Ti: 0.2 %、Fe: 0.5 %、Br: 0.4 %、Pb: 1.8 %。

【参考资料2】利用荧光X射线检测的检测下限值示例（摘自：State of Oregon、2003）¹⁾

元素	检测下限值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	元素	检测下限值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Na	<0.49	Cu	<0.0041
Al	<0.012	Zn	<0.0035
Si	<0.0062	As	<0.0043
K	<0.0075	Se	<0.0031
Ca	<0.0054	Rb	<0.0028
Sc	<0.0063	Mo	<0.0069
Ti	<0.021	Sn	<0.018
V	<0.0072	Sb	<0.019
Cr	<0.0034	Ce	<0.070
Mn	<0.0059	Sm	<0.25
Fe	<0.0054	Hf	<0.016
Co	<0.0041	W	<0.019
Ni	<0.0042	Pb	<0.0086

1) 假设区域空白分析值（PTFE滤网）的吸入空气量为 9.68m^3 。