

## 大気エアロゾル試料の PIXE 法と ICP-MS 法による元素定量値の比較

齊藤勝美<sup>1,2</sup>、伏見暁洋<sup>1</sup>、藤谷雄二<sup>1</sup>

田邊 潔<sup>1</sup>、佐藤 圭<sup>1</sup>、高見昭憲<sup>1</sup>、世良耕一郎<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所

305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

<sup>2</sup> イサラ研究所

028-7302 岩手県八幡平市松尾寄木第1地割500番82

<sup>3</sup> 岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0603 岩手県滝沢市字留が森 348-58

### 1 はじめに

PIXE 法は、mg 以下の微小な分析試料を煩雑な化学操作を加えることなしに短時間で Na~U までの元素を同時に、しかも主要元素から微量元素までを ppb レベルで検出することが可能なため、環境、医学、地質および考古学など幅広い分野で利用され、今や PIXE 分析は高感度な多元素分析法として一般化しつつある。特に、大気エアロゾル試料に関しては、PIXE 法はフィルタに捕集したエアロゾル試料を直接分析することが可能である。一方、ICP-MS 法による多元素分析では、エアロゾル試料を酸処理する必要があり、数多くの研究機関や分析機関において日常的に行われており、環境分野では ICP-MS 法は多元素分析の代名詞となっている。環境分野において、PIXE 法と ICP-MS 法による定量値を比較することは、PIXE 法による定量値を評価する上で重要である。

これまで、National Institute of Standards and Technology (NIST) の粉末標準試料 (Urban Particulate Matter (SRM1648), Buffalo River Sediment (SRM2704), Pine Needles (SRM1575)) を用いての PIXE 法と ICP-MS 法による定量値の信頼性の評価と比較は行われているが<sup>1)</sup>、大気環境中のエアロゾル試料を対象とした定量値の比較は著者らの知る限り行われてはいない。そこで、2013 年夏に関東域 (九段、加須、前橋) において実施した粒子状物質の総合的観測で PTFE フィルタに捕集した微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) を分析試料として、PIXE 法と ICP-MS 法の定量値の比較を行った。

### 2 方法

#### 2.1 試料

2013年7月22日から8月7日に九段 (東京都)、加須 (埼玉県)、前橋 (群馬県) の3地点において、昼間 (午前9 時頃~午後5 時頃) と夜間 (午後5 時頃~翌日午前9時頃) に分けて1日毎に、PM<sub>2.5</sub>インパクター<sup>2)</sup>を取り付けたハイボリューム (HV)・エアサンプラー (SIBATA, HV-1000R & HV-1000F, 捕集流量740

L/min) により捕集したPM<sub>2.5</sub>試料のうち、各地点から5試料を選定して分析試料に用いた。分析試料のPM<sub>2.5</sub>濃度は7.9~40.0 µg/m<sup>3</sup>と濃度範囲は広い。また、分析試料にはトラベルブランク (試料の輸送に伴う汚染確認の試料) も含まれている。HVサンプラーに装着したフィルタはPTFE製のHORIBA TFH-R (20.3×25.4 cm) で、PM<sub>2.5</sub>の捕集面積は400 cm<sup>2</sup>である。PIXE法はフィルタ中心部の2×2 cm、ICP-MS法はフィルタの中心部からフィルタの1/32を分析試料とした。

2.2 PIXE 法による元素の定量分析

PIXE 法による元素分析は、日本アイソトープ協会仁科サイクロトロンセンター (NMCC) の PIXE 装置で行った。PIXE 分析の照射試料は、試料 (2×2 cm) をマイラー製のターゲットフレームに貼り付けて作成した。PIXE 分析では、スモールサイズのサイクロトロンからの 2.9MeV のプロトンビーム (3 mmΦ) を真空チャンバー内で照射試料に照射し、これにより発生した特性 X 線を低エネルギー用と高エネルギー用の 2 台の Si (Li) 検出器で同時に測定<sup>3)</sup>してスペクトルを得た。スペクトルを取得した際の電荷量は 3~52 µC であった。スペクトルから検出元素のピーク面積を解析するには解析プログラム”SAPIX”<sup>3)</sup>、ピーク面積から定量値を求めるには Nuclepore-Br 法<sup>4)</sup>を用いた。NMCC の PIXE 装置を用いての元素分析では、Na~U までを検出して定量することが可能である。

2.3 ICP-MS 法による元素の定量分析

ICP-MS 法による元素分析は、試料 (1/32 フィルタ) を約 2×2 cm にカットして 15mL のポリプロレン製容器に入れ、超音波-ヒートブロック法により試料から PM<sub>2.5</sub> を脱離させ、希硝酸 (1% HNO<sub>3</sub>) で PM<sub>2.5</sub> の分解或いは元素成分を抽出し、これにより作成した分析試料を直接 ICP-MS に注入して行った。ICP-MS の分析条件を Table 1 に示した。超音波-ヒートブロック法の手順は、15mL ポリプロレン製容器に捕集フィルタを入れる→1% HNO<sub>3</sub> を 10mL 加える→超音波 (15~20 分)→ヒートブロック (80°C, 1hr) →超音波 (15~20 分) である。

定量元素は Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U の 28 元素で、定量値を算出するにはレスポンスファクター (RF: 感度係数) 法を用いた。感度係数は、0.001 µg/L~1000 µg/L の標準溶液を 5 回繰返し測定し、5 回の繰返し測定値の変動係数が 10% 以内、標準溶液濃度との誤差が 10% 以内で、分析装置で得られる指示値と標準溶液濃度との関係が直線性のある濃度範囲での関係式の傾きとした。検出下限値は S/N=3、定量下限値はレスポンスファクター法で求めた定量値と標準溶液濃度との隔たりが±10%程度で、定量値が最小となる値とした。検出下限値の範囲は 0.005~10 µg/L、定量下限値の範囲は 0.01~10 µg/L であった。

Table 1. Operating conditions for ICP-MS instruments.

ICP-MS	Agilent Technologies 7700x
Plasma conditions	
Rf frequency	27 MHz
Rf Power	1550 W
Rf matching	2.1 V
Gas flow rate	
Carrier gas	Ar 1.04 L/min
Auxiliary gas	Ar 0.90 L/min
Coolant gas	Ar 15.0 L/min
Reaction gas	H <sub>2</sub> 6.0 L/min
Reaction gas	He 4.3 L/min
Sampling conditions	
Nebulizer	Micromist nebulizer
Sampling uptake rate	0.4 mL/min
Data acquisition	
Data point	3 points/peak
Integration time	3 sec
Repetition	3 times

3 結果と考察

3.1 PIXE 法と ICP-MS 法の定量値

PIXE 法では、Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Hg 及び Pb の 27 元素が検出及び定量され、トラベルブランク試料を除く 14 試料全てから検出・定量された元素は Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe, Zn 及び Pb の 9 元素であった。トラベルブランク試料からは Na, Mg, Al, Si, P, K, Ti, Fe 及び Sr の 8 元素が検出・定量され、フィルタ (捕

集面積 400 cm<sup>2</sup>) 当たりの値では Na、Mg、Si は 10 µg 前後、Al と K は 1 µg 前後、Ti、Fe、Si は 0.6 µg 以下と PM<sub>2.5</sub> を捕集した試料に比べて 1/10 以下であった。ICP-MS 法では、分析対象とした 28 元素のうち、Be を除く 27 元素が定量された。トラベルブランク試料は 28 元素の全てが検出されなかった。トラベルブランク試料を除く 14 試料全てから定量された元素は、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Ag、Sb、Ba、Tl 及び Pb の 16 元素であった。Table 2 に PIXE 法と ICP-MS 法による定量値を示した。

Table 2. Quantitative value by PIXE and ICP-MS method.

Element	PIXE method			ICP-MS method			
	Range			Range			
Be	ng/m <sup>3</sup>				ND*	—	ND
Na	µg/m <sup>3</sup>	ND	—	0.499	ND	—	0.374
Mg	µg/m <sup>3</sup>	ND	—	0.475	ND	—	0.140
Al	µg/m <sup>3</sup>	0.058	—	0.953	ND	—	0.705
Si	µg/m <sup>3</sup>	0.003	—	1.325	ND	—	0.588
P	µg/m <sup>3</sup>	ND	—	0.285			
S	µg/m <sup>3</sup>	0.285	—	3.196			
Cl	µg/m <sup>3</sup>	ND	—	0.101			
K	µg/m <sup>3</sup>	0.046	—	0.244	ND	—	0.315
Ca	µg/m <sup>3</sup>	0.016	—	0.813	ND	—	1.560
Ti	µg/m <sup>3</sup>	0.004	—	0.134	ND	—	0.029
V	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	18.49	0.93	—	21.50
Cr	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	19.32	0.16	—	3.99
Mn	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	33.07	2.86	—	32.89
Fe	µg/m <sup>3</sup>	0.059	—	1.479	0.023	—	0.661
Co	ng/m <sup>3</sup>				0.02	—	0.29
Ni	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	19.63	ND	—	10.15
Cu	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	10.04	2.55	—	11.06
Zn	ng/m <sup>3</sup>	14.60	—	80.59	22.90	—	95.50
Ga	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	6.80			
As	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	3.56	0.36	—	2.00
Se	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	28.09	0.32	—	3.01
Br	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	16.85			
Rb	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	32.19			
Sr	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	70.07	0.10	—	8.60
Zr	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	156.62			
Mo	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	9.64	0.19	—	4.88
Ag	ng/m <sup>3</sup>				0.02	—	0.51
Cd	ng/m <sup>3</sup>				ND	—	0.39
Sb	ng/m <sup>3</sup>				0.55	—	2.87
Ba	ng/m <sup>3</sup>				2.49	—	11.20
Tl	ng/m <sup>3</sup>				0.02	—	0.26
Hg	ng/m <sup>3</sup>	ND	—	3.27			
Pb	ng/m <sup>3</sup>	2.15	—	86.43	2.65	—	22.77
Th	ng/m <sup>3</sup>				ND	—	0.02
U	ng/m <sup>3</sup>				ND	—	0.02
PM <sub>2.5</sub>	µg/m <sup>3</sup>	7.9	—	40.0	7.9	—	40.0
Total/PM <sub>2.5</sub> (%)		6.2	—	19.6	1.5	—	9.8

\* Not detected.

### 3.2 PIXE 法と ICP-MS 法による定量値の比較

PIXE 法と ICP-MS 法による元素定量値の比較は、両法で定量されている Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sr 及び Pb の 16 元素について行った。Fig. 1 には主要元素である Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Fe 及び Zn、Fig. 2 に微量元素の V、Cr、Mn、Ni、Cu、Sr 及び Pb の比較結果を示した。

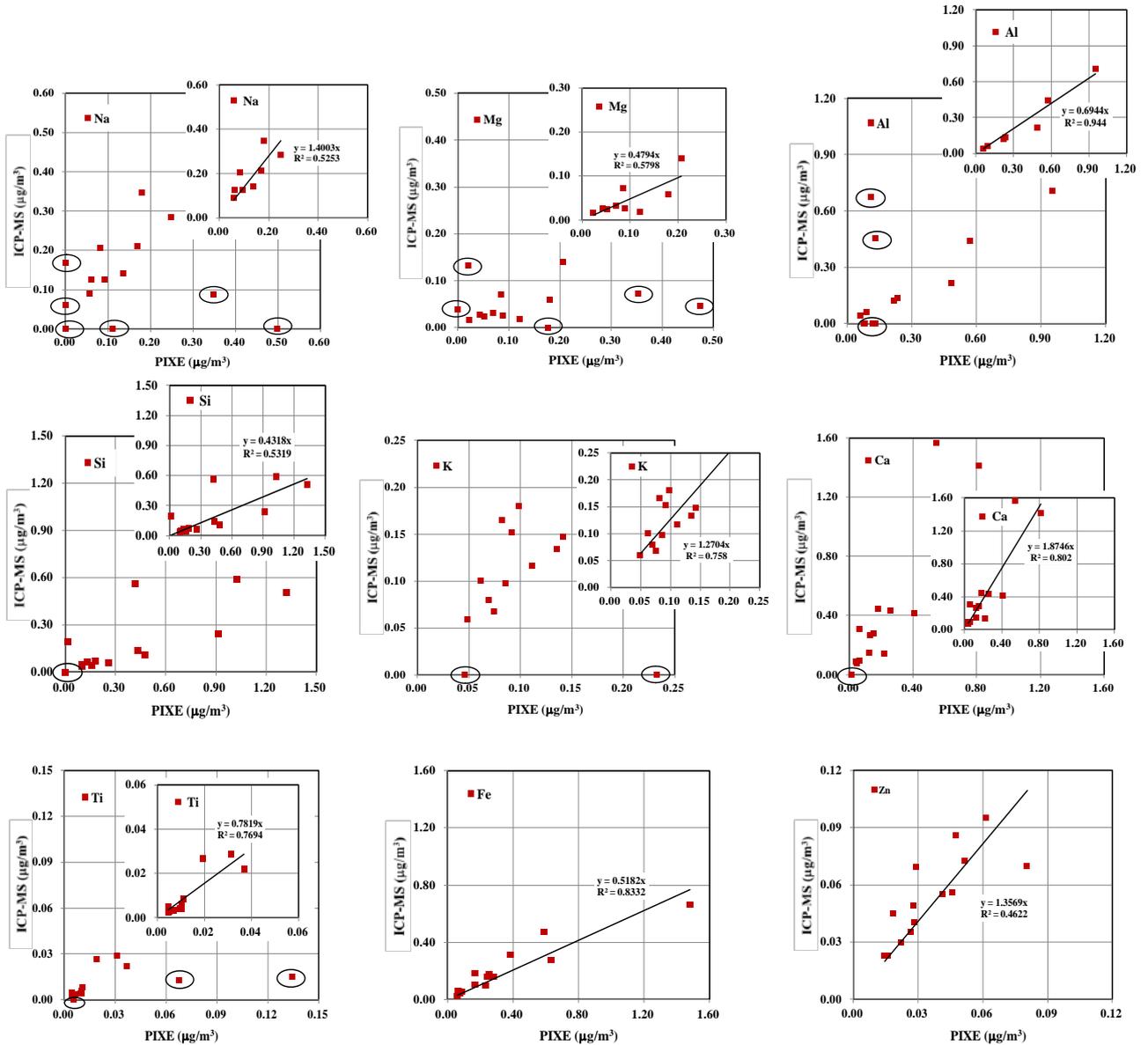


Fig. 1 Comparison of quantitative value by PIXE and ICP-MS on major elements.  
○ marker sample is excluded.

主要元素の Na、Mg、Al、K 及び Ti では、PIXE 法と ICP-MS 法との定量値に大きくかけ離れた試料がみられ、これを除くとバラツキはあるものの PIXE 法と ICP-MS 法の定量値に直線性の関係が認められる。PM<sub>2.5</sub> の捕集流量の極端に少ない試料と PM<sub>2.5</sub> の質量が低い試料では、PIXE 法と ICP-MS 法との定量値が大きくかけ離れている。なお、PIXE 法と ICP-MS 法における定量値の関係を検討するに当たって、定量下限値以下の値は除外した。主要元素における PIXE 法と ICP-MS 法の定量値の関係では、Mg、Al、Si、Ti 及び Fe は PIXE 法の定量値に比べて ICP-MS 法の定量値が低く、Mg と Si は顕著である。一方、Na、K、

Ca 及び Zn は、ICP-MS 法の定量値の方が PIXE 法の定量値よりも高い。

Table 3<sup>5,6)</sup> に示す PM<sub>2.5</sub> をポリカーボネートフィルタに捕集した NIST Air Particulate on Filter Media (SRM 2783) を用いた PIXE 法と ICP-MS 法における主要元素の測定結果を比較してみると、PIXE 法の値に比べて ICP-MS 法の値が低いのは、Na、Mg、Al、Si、K、Ti 及び Fe である。Ca と Zn は、ICP-MS 法の値が PIXE 法の値に比べて高くなっている。NIST の標準物質の測定結果と大気中エアロゾル試料の測定結果を単純に比較して評価することができないが、Al、Si、Ti 及び Fe はほぼ同じ傾向を示し、Mg、Ca 及び Zn も傾向的には同じである。Na と K では、NIST の標準物質の測定結果と大気中エアロゾル試料の測定結果は逆になっている。

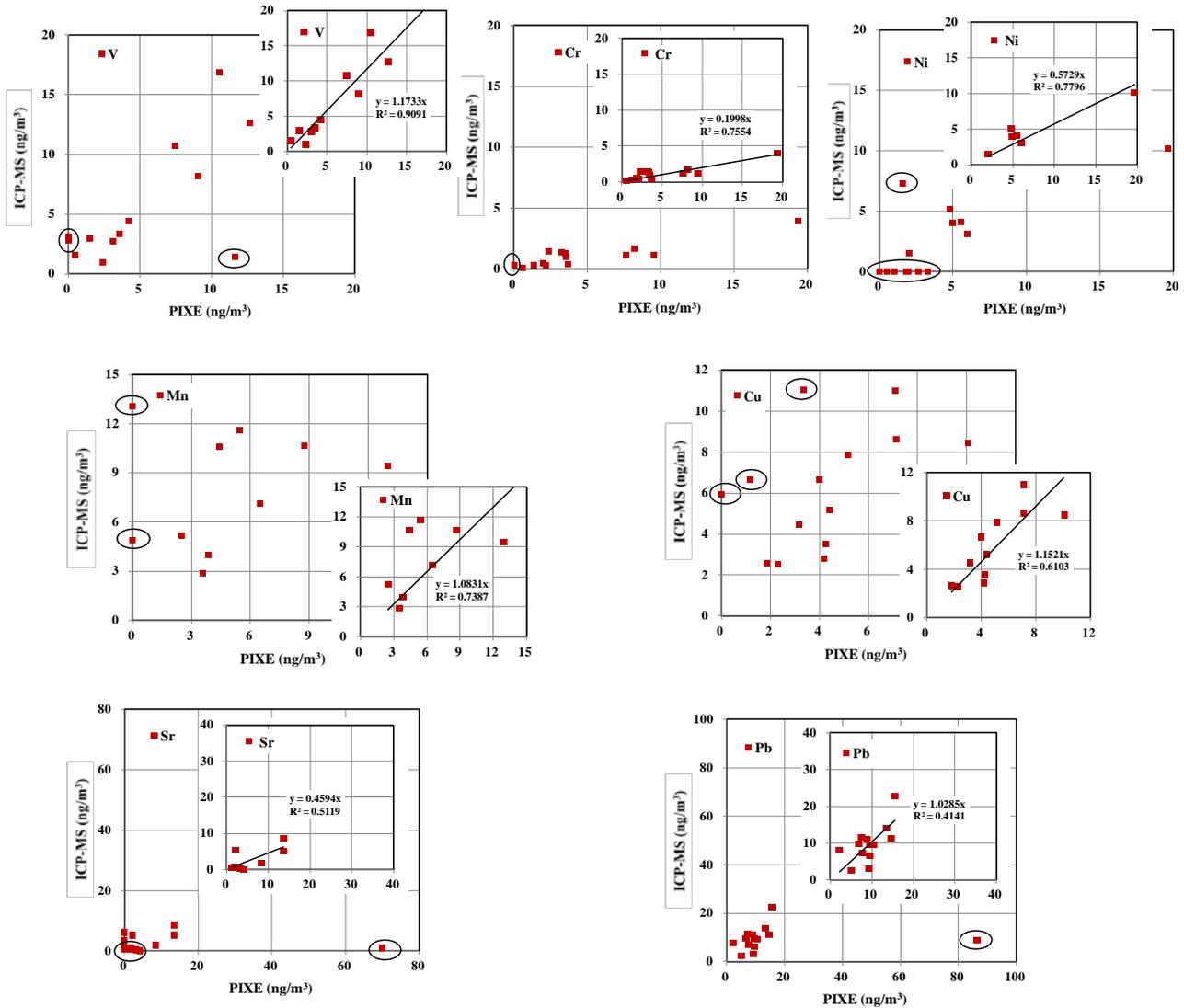


Fig. 2 Comparison of quantitative value by PIXE and ICP-MS on trace elements.

○ marker sample is excluded.

微量元素に関しては、Cr、V、Mn、Ni、Cu、Sr 及び Pb ではバラツキはあるものの PIXE 法と ICP-MS 法の定量値に直線性の関係が認められる。PIXE 法と ICP-MS 法の定量値の関係は、Cr、Ni 及び Sr では PIXE 法の定量値に比べて ICP-MS 法の定量値が低く、Cr は顕著である。V、Mn、Cu 及び Pb では、PIXE 法と ICP-MS 法の定量値はほぼ同じとなっている。なお、PIXE 法と ICP-MS 法における定量値の関係を検討するに当たって、定量下限値以下の値は除外した。

NIST Air Particulate on Filter Media (SRM 2783)の PIXE 法と ICP-MS 法における微量元素の比較では、V と Pb は ICP-MS 法よりも PIXE 法の方が、Mn、Ni 及び Cu は ICP-MS 法の方が 20%程度高く、Cr はほぼ同じ値を示している。大気エアロゾル試料では Cr と Ni は PIXE 法の方が ICP-MS 法よりも高い結果となっているが、NIST の標準物質では Cr はほぼ同じ、Ni は多少高い値となっている。

Table 3. Quantitative value (ng) for NIST air particulate on filter media by PIXE and ICP-MS

Element	Quantitative value by PIXE method		Quantitative value by ICP-MS method		NIST Certified value (c)
	Mean $\pm$ SD (a)	a/c $\pm$ SD (%)	Mean $\pm$ SD (b)	b/c $\pm$ SD (%)	
Na	3220 $\pm$ 110	173.1 $\pm$ 3.4	1520 $\pm$ 190	81.7 $\pm$ 10.2	1860 $\pm$ 100**
Mg	9320 $\pm$ 617	108.1 $\pm$ 6.6	8720 $\pm$ 950	101.2 $\pm$ 11.0	8620 $\pm$ 520**
Al	33400 $\pm$ 1830	143.9 $\pm$ 5.5	18800 $\pm$ 2400	81.0 $\pm$ 10.3	23210 $\pm$ 530**
Si	85100 $\pm$ 2860	145.2 $\pm$ 3.4	49800 $\pm$ 6600	85.0 $\pm$ 11.2	58600 $\pm$ 1600**
P	532 $\pm$ 91				
S	917 $\pm$ 58	87.3 $\pm$ 6.3			1050 $\pm$ 260**
Cl	430 $\pm$ 92				
K	5240 $\pm$ 201	99.2 $\pm$ 3.8	4270 $\pm$ 530	80.9 $\pm$ 10.0	5280 $\pm$ 520**
Ca	12300 $\pm$ 345	93.2 $\pm$ 2.8	14100 $\pm$ 1500	106.8 $\pm$ 11.3	13200 $\pm$ 1700**
Sc			2.30 $\pm$ 0.46	65.0 $\pm$ 13.0	3.54 $\pm$ 0.28
Ti	1320 $\pm$ 37	88.6 $\pm$ 2.8	1250 $\pm$ 200	83.9 $\pm$ 13.4	1490 $\pm$ 240**
V	49.0 $\pm$ 17.5	101.0 $\pm$ 35.7	38.2 $\pm$ 4.6	78.8 $\pm$ 9.5	48.5 $\pm$ 6.0**
Cr	130 $\pm$ 12	96.3 $\pm$ 9.2	123 $\pm$ 22	91.1 $\pm$ 16.2	135 $\pm$ 25**
Mn	261 $\pm$ 18	81.6 $\pm$ 6.9	315 $\pm$ 72	98.4 $\pm$ 22.5	320 $\pm$ 12**
Fe	26100 $\pm$ 811	98.5 $\pm$ 3.1	20500 $\pm$ 2800	77.4 $\pm$ 10.5	26500 $\pm$ 1600**
Co	141 $\pm$ 9	1831.2 $\pm$ 116.9	6.8 $\pm$ 0.7	88.3 $\pm$ 9.1	7.7 $\pm$ 1.2
Ni	43.6 $\pm$ 5.2	64.1 $\pm$ 11.9	57 $\pm$ 11	83.8 $\pm$ 16.1	68 $\pm$ 12**
Cu	353 $\pm$ 25	87.4 $\pm$ 7.1	447 $\pm$ 58	110.6 $\pm$ 14.3	404 $\pm$ 42**
Zn	1470 $\pm$ 71	82.1 $\pm$ 4.8	1550 $\pm$ 45	86.6 $\pm$ 2.5	1790 $\pm$ 130**
As			12.5 $\pm$ 2.1	105.9 $\pm$ 17.7	11.8 $\pm$ 1.2**
Br	23.4 $\pm$ 3.5				
Rb	78.9 $\pm$ 9.7	328.7 $\pm$ 12.3	22.6 $\pm$ 3.3	94.2 $\pm$ 13.7	24.0 $\pm$ 5.5
Sr	53.3 $\pm$ 4.9				
Zr	51.5 $\pm$ 2.6				
Sb			61.3 $\pm$ 11.1	85.4 $\pm$ 15.4	71.8 $\pm$ 2.6
Ba			296 $\pm$ 22	88.4 $\pm$ 6.5	335 $\pm$ 50**
Hg	119 $\pm$ 25				
Pb	316 $\pm$ 28	99.7 $\pm$ 8.9	264 $\pm$ 25	83.3 $\pm$ 7.8	317 $\pm$ 54**

\*: Mean and SD of six measurements.

\*\* : Certified value of asterisk mark is based on PIXE analysis.

#### 4 まとめ

PTFE フィルタに捕集した微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) を分析試料として、PIXE 法と ICP-MS 法の定量値の比較を行った。その結果、バラツキはあるものの PIXE 法と ICP-MS 法の定量値に直線性の関係が認められた。主要元素の Mg、Al、Si、Ti 及び Fe では PIXE 法の定量値に比べて ICP-MS 法の定量値が低く、Na、K、Ca 及び Zn では ICP-MS 法の定量値の方が PIXE 法の定量値よりも高い。微量元素に関しては、Cr、Ni 及び Sr では PIXE 法の定量値に比べて ICP-MS 法の定量値が低い。V、Mn、Cu 及び Pb では、PIXE 法

と ICP-MS 法の定量値はほぼ同じであった。

## 謝辞

2013年夏季の関東域でのフィルタ試料採取には、国立環境研究所の吉野彩子氏、富樫昭夫氏、千葉真紀氏、埼玉県環境科学国際センターの長谷川就一氏、群馬県衛生環境研究所の熊谷貴美代氏にご協力頂きました。九段における粒子の捕集、ガス状物質の観測については、グリーンブルーの方々に協力していただきました。記して感謝いたします。

## 参考文献

- 1) K. Saitoh, K. Sera, T. Gotoh and M. Nakamura, "Comparison of Elemental Quantity by PIXE and ICP MS and/or ICP-AES for NIST Standards", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 189, 86-93 (2002).
- 2) 兼保直樹：ハイボリューム・エアサンプラー用 PM<sub>2.5</sub>インパクター (HVI<sub>2.5</sub>) の開発, 大気環境学会誌, 45, 171-174 (2010).
- 3) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Hutatukawa, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara, "Bio-PIXE at Takizawa Facility (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron)", *International Journal of PIXE*, 2, 325-330 (1992).
- 4) K. Sera, S. Futatsugawa and K. Saitoh, "Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nuclepore filter", *International Journal of PIXE*, 7, 71-85 (1997).
- 5) K. Saitoh and K. Sera, "Examination of Quantitative Accuracy of PIXE Analysis for Atmospheric Aerosol Particle Samples: PIXE Analysis of NIST Air Particulate on Filter Media", *International Journal of PIXE*, 15, 59-63 (2005).
- 6) 齊藤勝美, 熊岡俊二, 今村好孝, 脇 将太: 超音波-ヒートブロック/ICP-MS 法の NIST Air Particulate on Filter Media による定量性の評価, 第 19 回大気環境学会北海道東北学術集会講演要旨集, pp.24 (2012).

## Comparison of elemental quantity by PIXE and ICP-MS for atmospheric aerosol sample

K. Saitoh<sup>1,2</sup>, A. Fushimi<sup>1</sup>, Y. Fujitani<sup>1</sup>, K. Tanabe<sup>1</sup>, K. Sato<sup>1</sup>, A. Takami<sup>1</sup> and K. Sera<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Environmental National Institute for Environmental Studies  
16-2 Onogawa, Tsukuba, 305-8506, Japan

<sup>2</sup> Environmental Science Analysis & Research Laboratory  
1-500-82 Matsuo-yosegi, Hachimantai, Iwate 028-7302, Japan

<sup>3</sup> Cyclotron Research Center, Iwate Medical University  
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

### Abstract

Since PIXE allows detection of minute samples smaller than a milligram without any complex chemical manipulation and since it not only simultaneously detects elements from Na to U in a short time but also detects major-to-ultratrace elements at the ppb level, it is being used in a variety of fields, including environmental research, medicine, geology and archeology, and PIXE analysis is fast becoming a universal method for highly sensitive analysis of multiple elements. Meanwhile, multi-element analysis by means of ICP-MS is being performed on a daily basis by many research and analysis institutions. In the field of environmental research, ICP-MS have become synonymous with multi-element analysis. Comparison of values determined by PIXE with those determined by ICP-MS is important in the field of environmental research in terms of evaluating values determined by PIXE. As such, we compared values determined by PIXE with those determined by ICP-MS using atmospheric aerosol sample.

PIXE analysis of the samples was carried out using PIXE system at Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association. Quantitative analysis of elemental concentrations was performed based on the Nuclepore-Br method. For preparation of the samples for ICP-MS (Agilent Technologies 7000x), these samples were decomposed with 1% nitric acid using the ultrasonic/heating-block method. The number of elements determined by ICP-MS was 28: Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th and U. Elemental values were determined based on response factors generated from analysis of the continuing calibration standard.

The comparison results of elemental quantitative value by PIXE and ICP-MS, was a linear relationship of the quantitative value of the elements except Cr. In the Mg, Al, Si, Ti, and Fe of major elements, quantitative values by ICP-MS are lower than quantitative values by PIXE. Quantitative values of Na, K, Ca, and Zn by ICP-MS are higher than the quantitative values by PIXE. For trace elements, quantitative values of Sr and Ni by ICP-MS are lower than the quantitative value by PIXE. In the V, Mn, Cu, and Pb, quantitative values of ICP-MS and PIXE are almost the same.