

II-471 P I X E 法による水環境試料の重金属分析

京都大学工学部 正 清水芳久 正 尾崎博明 正 長尾正悟 正 寺島 泰
東芝（株） 中城朋之

1. 緒言 荷電粒子励起X線分析法（Particle Induced X-Ray Emission, P I X E法）は、1970年スウェーデンのヨハンセンによって開発された超微量元素分析法である¹⁾。イオンビーム（Proton）が試料に照射されると、試料中に存在する原子はK, L殻等の内殻電子を放出する。この際に生じた空孔は外殻電子の転移によって埋められる。この時外殻と内殻とのエネルギー差により発生する転移エネルギーは特性X線やオージェ電子として放出される。P I X E法では、このそれぞれの元素に特有な特性X線のエネルギーやその強度をX線検出器で分離・計数することにより、試料中の元素を同定・定量化することが可能である。

P I X E法は微量な試料に対し非破壊的に高感度で多元素同時分析が可能であるという利点を有している。この利点を生かして、これまで大気エアロゾル等の分析に広く利用されてきた。しかし、水環境試料の場合は試料の前処理が必要なこともあり適用の例は少ない。本研究の目的は、水環境試料中に含まれる重金属をP I X E法で分析するための方法を検討し、それが水環境試料中の重金属の定性・定量化に有効か否かを考察することにある。

2. 実験方法 本研究では、まず測定対象重金属としてマンガン・鉄・亜鉛を選定し、これらの重金属を含む標準試料をP I X E法で分析するために必要な前処理方法を検討した。次に、標準試料をP I X E法および原子吸光法で分析し、両方法を比較した。更に、標準試料と同様な前処理を実際の河川水試料に適用し、P I X E法の有効性を検討した。

前処理方法として、試料を容量300 mLのビーカーに入れ、ホットプレート上(80℃)で加熱濃縮する方法を採用した¹⁾。この際、試料中の有機物および浮遊物を分解する目的で、体積百分率で5%の14N硝酸を加えた。この濃縮試料をマイクロピペットでマイラー膜上に滴下し室温乾燥させた。その後、このマイラー膜をカーボン支持板上に接着し、これをP I X E分析用試料とした。

3. 実験結果と考察 図1にマンガン・鉄・亜鉛をそれぞれ2 mg/Lずつ含む標準試料のP I X E分析のスペクトルデータを示す。図1の横軸および縦軸は、それぞれ特性X線のエネルギーに対応するチャンネル数およびチャンネルごとの特性X線のカウント数である。3種の重金属のスペクトルは互いに分離しており、P I X E法によりこれらの重金属の同時定性分析が可能であることがわかる。

標準試料中のマンガンの外部標準法による検量線を図2に示す。図2の横軸および縦軸は、それぞれ原子吸光法で定量したマンガンの濃度およびP I X E法で得られたマンガンの特性X線のチャンネル数である。図2より、本研究で採用した前処理方法を実施した場合、標準試料中のマンガンのP I X E法での検出可能濃

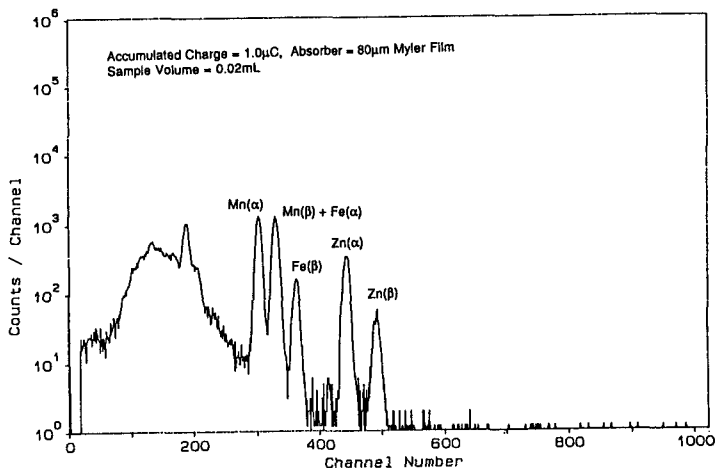


Figure 1. PIXE Spectrum of Standard Solution (Mn = Fe = Zn = 2mg/L) on 5.4μm Mylar Film.

度は、原子吸光法のそれに匹敵することがわかる。しかし、相関係数が低い（0.676）ことを考慮すると、外部標準法による定量は困難であると考えられる。鉄・亜鉛についても同様な結果が得られた。これは、PIXE分析においては照射するビームの位置および径を任意に設定することができず、このためマイラー膜上の試料の乾燥跡を照射ビームが完全に覆っていない場合があるためであると考えられる。この外部標準法による結果より、本研究では次に内部標準法の妥当性を検討した。なお内部標準物質としてイットリウムを採用した。このイットリウムは、水環境試料中の濃度が極めて低いこと、加熱濃縮による損失が無視できること、特性X線が分析対象重金属に干渉しないことを根拠に選定した。図3に内部標準法によるマンガンの検量線を示す。図3の高い相関係数の値（0.987）は内部標準法の有効性を示唆している。また、鉄・亜鉛についても同様な結果が得られた。

図4に、京都市K河川水試料に前処理を適用し、内部標準法によるPIXE分析から算出した河川水中のマンガン濃度を示す。横軸は濃縮倍率を示す。図4より、変動係数が40%以上あり、データの信頼性は低い。これは、濃縮試料をマイクロビペットで吸引する際に試料中に存在する浮遊物を常に同量に採取することができなかったことによるものと考えられる。本研究では試料の前処理操作に硝酸滴下を導入したが、これにより試料中に本来存在するあるいは濃縮時に析出する浮遊物を完全に溶解することは不可能であった。従って、水環境試料中の重金属をPIXE法を利用して定量するためには、前処理方法の改良が必要である。

4. 結言 PIXE法による水環境試料の重金属分析に関して、得られた結論は次の通りである。

1. 浮遊物を含まない水環境試料に関しては、本研究で採用した前処理方法は妥当である。
2. 定量分析には、内部標準法が有効である。
3. 検出可能濃度は、原子吸光法のそれに匹敵する。

〔参考文献〕

- 1) 橋本芳一、大歳恒彦、放射化分析法・PIXE分析法、共立出版、1986、pp. 131-169。

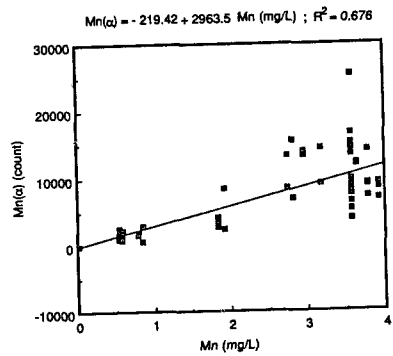


Figure 2. Calibration Curve for Mn by External Standard Method. Value of Abscissa and Ordinate are determined by Flame Atomic Adsorption and PIXE, Respectively.

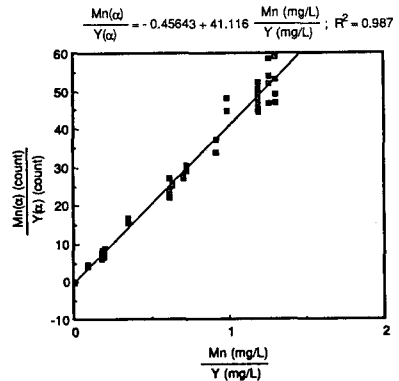


Figure 3. Calibration Curve for Mn by Internal Standard Method with Y as an Internal Standard. Values of Abscissa and Ordinate are determined by Flame Atomic Adsorption and PIXE, Respectively.

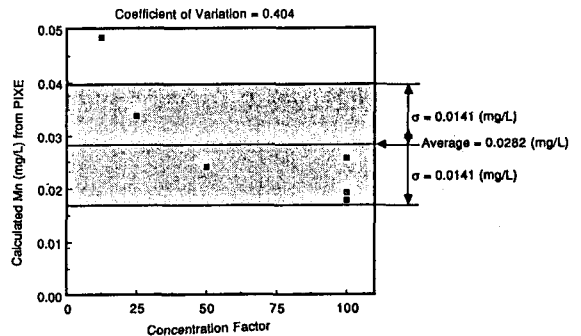


Figure 4. Calculated Mn Concentration (mg/L) of K-River. The Concentrations were Calculated from PIXE Analysis.