

小型蛍光 X 線分析法を用いた土壌中の有害重金属の分析

椎野 博, 芦田 肇, 中村 保, 高村浩太郎, 宇高 忠

Harmful Heavy Elements Analysis in Soil Using a Compact X-Ray Fluorescence Method

Hiroshi SHIINO, Hajime ASIDA, Tamotsu NAKAMURA,
Koutarou TAKAMURA and Tadashi UTAKA

小型蛍光 X 線分析法を用いた土壌中の有害重金属の分析

椎野 博, 芦田 肇, 中村 保,
高村浩太郎, 宇高 忠

(2002 年 12 月 5 日受理)

Harmful Heavy Elements Analysis in Soil Using a Compact X-Ray Fluorescence Method

(Received 5 December, 2002)

Hiroshi SHIINO, Hajime ASIDA, Tamotsu NAKAMURA,
Koutarou TAKAMURA and Tadashi UTAKA

OursteX Corporation
13-20 Honmachi, Neyagawa, Osaka 572-0832, Japan

We developed a small-sized and portable type XRF to analyze harmful elements in soil for on site analysis. The analysis of As, Pb, Hg, and Cd was performed using dissolved standard soil samples. The analysis was performed by removing the low energy components from the continuous X-rays using a primary filter for a W target. It has become possible to improve the detection limit below 5 mg/kg in As, Pb, Hg, and Cd.

[Key words] Heavy elements analysis in soil, On site analysis, Small-sized and compact type X-ray fluorescence spectrometry, Filter mode exchanger, Silicon drift detector system.

(Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan **34**, P.259 ~ 269)

土壌中の有害重金属をその場で分析できる小型・コンパクトなエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を開発した。調製した土壌標準試料を用いて As, Pb, Hg 及び Cd の分析を行った。X 線管には W ターゲットを使用し、X 線管からの連続 X 線を 1 次フィルタで低エネルギー成分を取り除き測定を行った。その結果、As, Pb, Hg 及び Cd の検出下限値は 5 mg/kg 以下の値が得られた。

アワーズテック (株) 大阪府寝屋川市本町 13-20 〒572-0832

[キーワード] 土壌中の重金属分析, 現場分析, 小型・コンパクト蛍光X線分析装置, フィルタ交換機構, SDD 検出器

1. はじめに

近年さまざまな環境汚染に対する規制が確立されようとしている。廃材処理・リサイクル関連に基づく規制や、重油・軽油等のオイル中の硫黄 (S) 規制, 電子部品材料中の鉛 (Pb), カドミウム (Cd) 規制が重要視されている。その一つに工場跡地や建設予定地における土壌中の有害重金属の規制がある。平成 14 年通常国会において「土壌汚染対策法」が制定され, それに伴い従来の溶出値評価のみだけでなく含有量評価も規制されようとしている¹⁾。また現場土壌地の概況調査のサンプリングも厳密にマニュアル化され, その場分析での迅速な土壌調査が必要となっている。特に, 土壌中の Cr, As, Se, Cd, Hg, Pb 等の有害重金属の分析が必要とされている。このため, これらの元素分析専用機として, エネルギー分散型の小型・コンパクトな蛍光 X 線検査機の製品化を行った。そこで, 本検査機の土壌中の有害重金属元素測定に適用するために装置の検出下限値等の性能を確認した。

2. 蛍光 X 線分析法を用いた土壌元素分析の迅速化

従来の特に現場での土壌分析は, 採取した土壌を持ち帰り, 原子吸光分析法や誘導結合プラズマ法等が用いられ測定されているが, 元素毎による試料前処理や試料点数が多い事で, 分析に時間を要し, 迅速分析に対応ができない。しかし蛍光 X 線分析法を用いればある程度の試料前処理は必要とするものの短時間で元素分析が可能であり, 現場での使用が期待できる事が報告されている^{2,3)}。本検査機はエネルギー分散型の蛍光 X 線分析装置で AC100V/5A で稼動し小型の発電機を用いて運転が可能であるために, オンサイト分析装置として活用されつつある。

3. 装置の概要

3.1 装置構成

装置測定部概略図を Fig.1, 装置写真を Photo.1 に示す。装置はキャビネット内に 50 W 空冷式の小型 X 線管と, 液体窒素不要で高分解能かつ高計数率をもつ SDD (Silicon Drift Detector) 検出器を装着しており, 冷却温度 -10°C においても検出素子の結露は無くエネルギー分解能 160 eV (Mn-K α 線 5.89 keV) 以下で, 大気中でも測定が十分可能である。計数回路には DSP (Digital Signal Processor) を採用し, 外部からノートパソコン

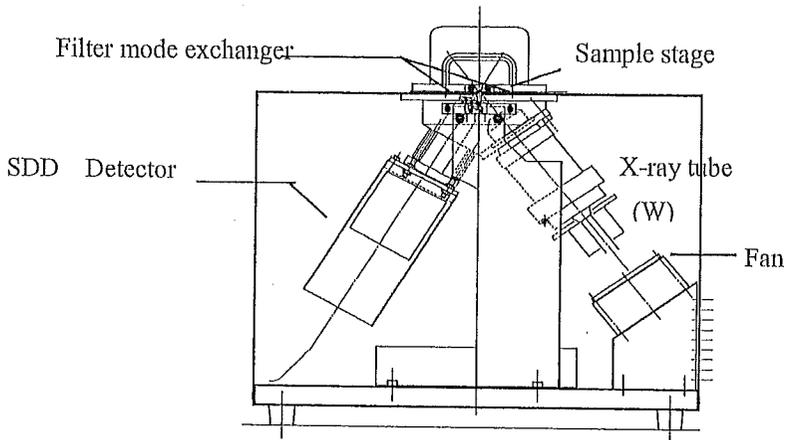


Fig.1 Structure of analyzing sensing head.

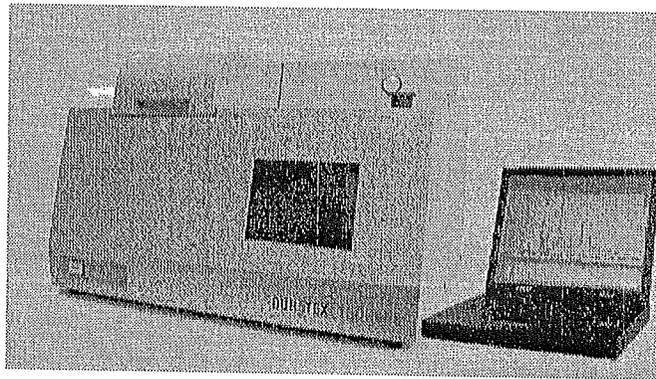


Photo.1 X-Ray Fluorescence Spectrometer.

コンでモニタした。1次X線側及び2次検出器側にフィルタ交換機構を設置しフィルタの種類を選択し、測定元素によって選択測定が可能である。試料ステージの窓材にはポリイミド膜を用いた。

3.2 SDD半導体検出器 (Silicon Drift Detector)

検出器として電子冷却式のシリコドリフト型 (SDD) を用いた。検出素子は管チューブ (TO8) 内におさめられ、内部のペルチェ素子を制御し、 -15°C (室温 25°C) まで冷却が可能である。SDDの構造はSi/PiNに電界トランジスタFETを一体化し、さらに電子を中心部のアノードに集めるため電位勾配のリングが作られている。この構造により静電容量の減少、サーマルノイズの減少が計られ、かつ電荷集荷効果

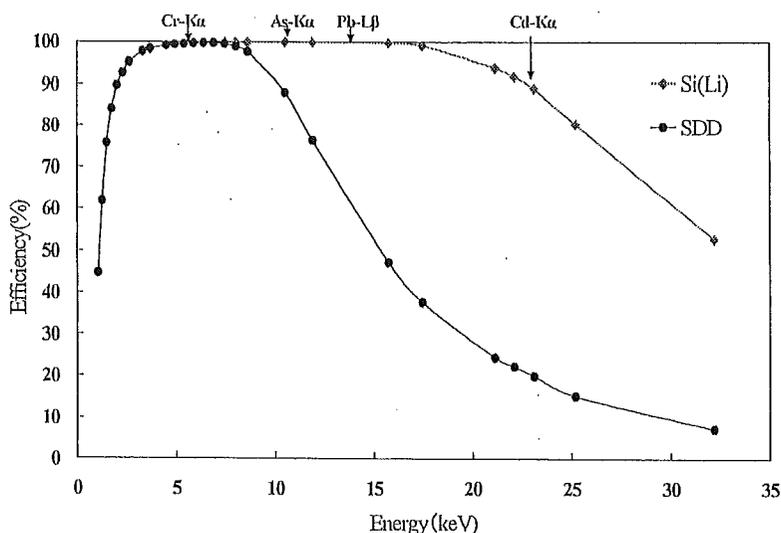


Fig.2 Detection efficiencies for Si(Li)detector and SDD.

が向上し、モレ電流も減少する。このため、エネルギー分解能が向上し、P/B比が大きくなる⁴⁾。Fig.2にSi(Li)半導体検出器(SSD = Solid State Detector)とSDD半導体検出器の検出効率特性を示す。本検査機では目的とする元素の効率⁵⁾はCd(Cd-K α 線 23.106 keV)で約80%効率が低下するが、SSDでは素子冷却に液体窒素を要し、現場分析に対応出来ないため、液体窒素不要の小型・軽量のSDD Systemを用いた。尚、検出面積は5 mm²である。

3.3 フィルタ法による元素分析

本検査機には、1次、2次フィルタ機構を設定した。1次フィルタとは1次X線のバックグラウンドを低く抑えるために使用しかつ、目的元素の蛍光X線(2次X線)の励起を強調し、検出下限を下げる目的で使用する。2次フィルタは、土壌試料中に一般的に多く含有されている鉄(Fe)のピーク(Fe-K α 線 6.398 keV)が最も強度の強いピークとして検出され、そのエネルギー値の約2倍の位置にサムピークが現れる現象がある⁵⁾。このサムピークが鉛のピーク(Pb-L β 線 12.612 keV)に重なり妨害線となる為、Fe-K α 線X線強度を抑える目的で使用する。Fig.3にFeによるサムピーク及びエスケープピークのプロファイルを示す。またFig.4にFe-K α 線X線強度とサムピーク強度の相関を実験的に求めた結果を示す。Fe-K α 線X線強度が5000 cps以下ではサムピークによるPb(Pb-L β 線)への影響は見られなかった。本実験では、Al 0.1 mmの2次フィルタを用いて、Fe-K α 線の強度を5000 cps以下になるように設定した。

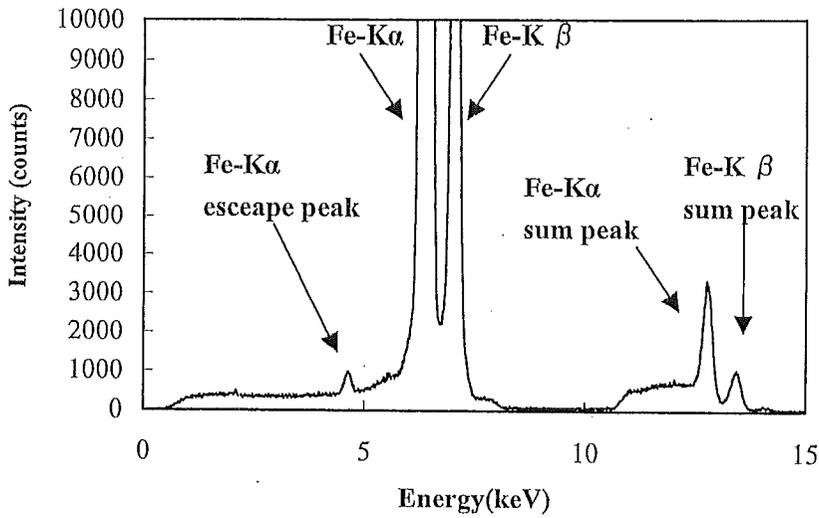


Fig.3 X-ray fluorescence spectra of sum peak and escape peak for Fe-K lines.

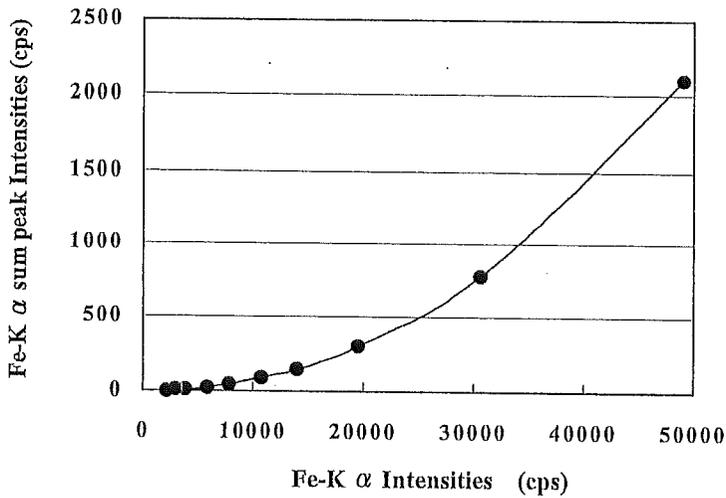


Fig.4 Relationship between Fe-Kα and Fe-Kα sum peak intensities.

4. 実験

4.1 標準試料の作成手順

適当な濃度域の土壌用標準試料が市販されていないため、下記の如き調製手順で土壌用標準試料を作製したものを検量線評価試料として用いた⁶⁾。尚、調製した土壌用標準試料及びベース土壌中のCd、Pbの含有量に対しては、誘導結合プラズマ質量分析法、Asの含有量に対しては、水素化物発生原子吸光法、及びHgの含有量に対して

Table 1 Chemical analysis of standard soil samples. (mg/kg)

Element Sample	As	Cd	Hg	Pb
STD-1	7	1	0.1	19
STD-2	34	37	15	65
STD-3	61	80	27	104
STD-4	112	162	53	191
STD-5	208	322	93	352
STD-6	527	770	227	847

還元気化原子吸光分析法を用いて化学分析値を決定した。

ベース土壌：表層下 15 cm 程度の関東ローム土を全量 2 mm 以下に粉砕し、3ヶ月間乾燥したものを使用した。含有成分として、Pb, As=10 ppm以下, Hg, Cd=N.D.
 標準添加：Pb, As, Hg, Cdの希釈溶液を作成し、土壌試料 20 g に対し 20 mL の溶液を添加後 40℃にて 24 時間乾燥させた後、全量 150 μm 以下に粉砕した。
 調整手順を下記に示す。

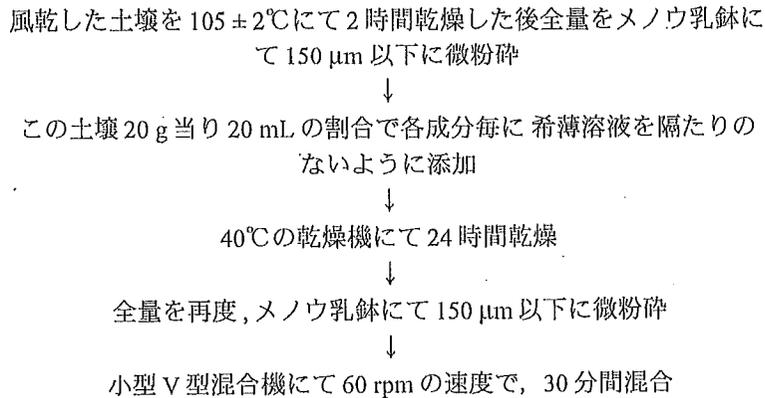


Table 1 に調製した検量線評価用の土壌用標準試料 6 点の As, Cd, Hg 及び Pb の化学分析値を示す。

4.2 目的元素による最適化フィルタ条件

目的元素, As, Pb, Cd, Hg について何れも励起源は W 管球からの連続 X 線成分で励起させるため、1 次フィルタの材質 (厚み・密度) による各エネルギー値における透過率を下記の式より計算し、目的元素のバックグラウンドを最小に、励起スペクトル

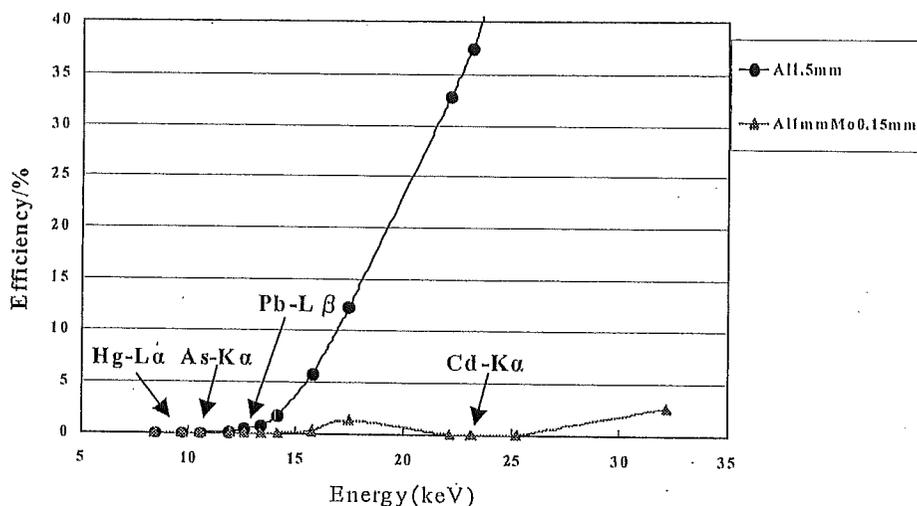


Fig.5 Detection efficiencies for energy by primary filter.

を最大になるよう材質と厚みの最適化を行った。その結果を Fig.5 に示す。

$$I/I_0 = e^{-(\mu/\rho) \cdot \rho \cdot t} \quad (1)$$

Fig.5 から Hg-L α 線 (9.987 keV), As-K α 線 (10.530 keV), Pb-L β 線 (12.612 keV) のエネルギー位置における透過率は, Al 1.5 mm 及び Al 1 mm + Mo 0.15 mm の 1 次フィルタの効果によって低くなり, このエネルギー付近のバックグラウンドが低くなる。また, Hg-L α 線, As-K α 線, Pb-L β 線に対する励起効率も Al 1.5 mm の 1 次フィルタの方が高くなるため, 土壌試料中の As, Pb, Hg 分析の 1 次フィルタには Al 1.5 mm を用いた。Cd 分析では, 1 次フィルタに Al 1 mm + Mo 0.15 mm を用いる事で Cd-K α 線 (23.106 keV) 付近のバックグラウンドを低くした。この場合, 25 keV より高エネルギー側の連続 X 線で Cd-K α 線を励起させることになる。

4.3 測定条件

測定条件を Table 2 に示す。

Table 2 Measurement Conditions.

X-ray tube	Air cooling, W target
Exciting voltage-tube current	45 kV-0.5 mA (As, Pb, Hg) 48 kV-1.0 mA (Cd)
Primary filter	Al 1.5 mm (As, Pb, Hg) Al 1.0 mm + Mo 0.15 mm (Cd)
Secondary filter	Al 0.1 mm
Measuring time	300 sec
Detector	Electrical cooling SDD

4.4 試料処理

粒度サイズが大きくなると、分析値への影響が大きくなる事から⁷⁾、試料は150 μm以下に粉碎し、ポリエチレン製試料セルに4 μmの高分子膜を張り、土壌試料をそのまま入れて測定に用いた。

5. 結果

5.1 分析結果

Fig.6に地質調査所の標準試料JSO-2を用いての定性分析結果を示す。また、調製した土壌標準試料を用いてのAs, Pb, Hg及びCdの検量線をFig.7に示す。尚、Hgの検量線については同様に調整した土壌試料(Hg: 1000 mg/kg)を追加した。この結果から、検出下限値LLDはAs, Pb, Hgに対してそれぞれ2, 3, 4 ppm, Cdに対して3 ppmが得られた。As, Pb, Hg, Cdでは土壌の環境省含有試験の参考基準(As: 150 ppm; Pb: 150 ppm; Hg: 15 ppm; Cd: 150 ppm)は満足する結果が得られた。尚、LLD (Lower Limit of Detection)は下記の式を用いて計算を行った。

$$LLD=3 \cdot \left(\sqrt{I_B/t} \right) \cdot k \quad (2)$$

ここで、 I_B : バックグラウンド強度 (cps)

t : 測定時間 (sec)

k : 検量線勾配

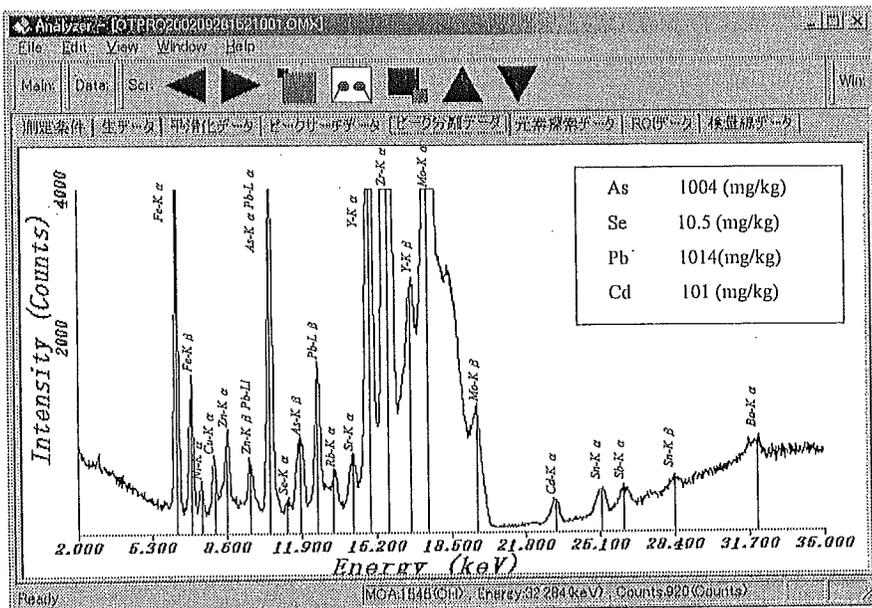


Fig.6 XRF spectra of geochemical reference material JSO-2 soil.

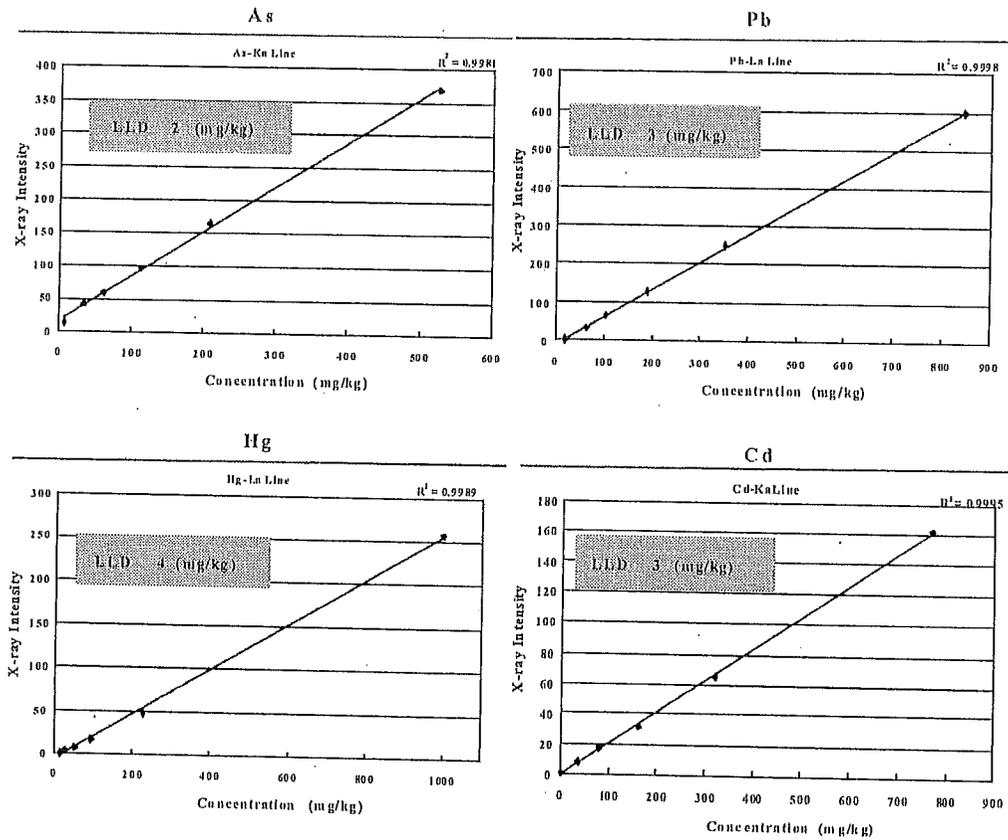


Fig.7 Calibration curves for As,Pb,Hg and Cd in soil standard samples.

5.2 単純繰り返し精度結果

装置の再現性を確認する為に、調製した土壌標準試料 STD-4 を用いて、N=10 単純繰り返し測定を行った。Table.3 にその結果を示す。

As-K α 線 (10.530 keV) の分析に対しては、Pb-L α 線 (10.550 keV) スペクトルと重なるため、以下の式により重なり補正を行った。

$$W_{As} = a \cdot I + b - I_j \cdot W_{Pb} \quad (3)$$

ここで、 W_{As} : As 濃度 (mg/kg)

W_{Pb} : Pb 濃度 (mg/kg)

$a \cdot I + b$: As 基準検量線

I_j : 重なり補正係数

重なり補正係数は装置関数として装置毎に決定するが、ここでは約 0.5 であった。

また、Pb-L α 線とPb-L β 線の強度比は本装置では $L\alpha$ (cps) / $L\beta$ (cps) ≈ 1 であった。

Table.3 Reproducibility of 10 times measurement.

Chemical analysis	As 112 (mg/kg)	Cd 162 (mg/kg)	Hg 53 (mg/kg)	Pb 191 (mg/kg)
Line	As-K α	Cd-K α	Hg-L α	Pb-L β
N	X-ray analysis (mg/kg)	X-ray analysis (mg/kg)	X-ray analysis (mg/kg)	X-ray analysis (mg/kg)
1	110.3	160.5	47.8	189.9
2	113.5	156.6	45.7	197.5
3	115.6	157.3	49.9	198.8
4	116.5	159.6	51.7	199.0
5	119.6	155.1	50.7	194.4
6	118.4	156.2	52.0	188.0
7	117.9	154.2	47.2	186.1
8	119.2	158.6	47.8	185.7
9	117.3	156.5	49.0	183.7
10	118.7	156.5	53.7	180.9
Average	116.7	157.1	49.6	190.4
σ (n-1)	2.90	1.94	2.48	6.60
CV(%)	2.5	1.2	5.0	3.5

6. まとめ

検量線作成結果から各元素検出下限値は数 (mg/kg) オーダが得られ、土壌の環境分析の基準値をクリアした。液体窒素不要かつガス・真空置換不要で非常にコンパクトであり測定操作も簡便である。原子吸光分析法やICPと比較し下記の如き特徴を持っている。

- ① 試料処理が簡単である。
- ② 試料を希釈せず高濃度で分析できる。
- ③ 動作環境も AC100V-5A のみで、発電機を用いて現場で迅速に分析できる。
- ④ 試料を保存できる。
- ⑤ 再現性が良い。

今後、環境土壌分析の検査機として現場でのオンサイト分析、クリーニング分析に有効に活用されるものと期待される。また、土壌中の重金属に限らず、軽油中の硫黄 (S)、塩素 (Cl) 分析、重油中のニッケル (Ni)、バナジウム (V) 分析、プラスチック中の鉛 (Pb)、カドミウム (Cd) 分析や難燃剤としてさまざまな製品に活用されている臭素 (Br)、アンチモン (Sb) 分析など着目すべき分野は多い。本検査機では、土壌の重金属分析以外においても、エネルギー分散型の特徴を生かし、またフィルタ法の工夫によりこれらの分析に対応できる性能が期待される。

謝 辞

本検査機を評価するにあたり、土壌標準試料を調製提供して頂いた鋼管計測（株）吉川裕泰 様、永田昌嗣 様、田鎖和代 様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 由田秀人, 荒木真一: 第1・2回日本環境化学会 土壌・底質汚染研究グループ講演会予稿集.
- 2) 丸茂克美: 資源地質(*Resource Geology*), 44,51 (1994).
- 3) 丸茂克美: 第159回 AI-ST(2002FY)資料集 (2002).
- 4) Peter Lechner et al.: *Nucl. Instr. and Meth.*, A377,346 (1996).
- 5) 合志陽一, 佐藤公隆: “エネルギー分散型 X 線分析”, (1989),(学会出版センター).
- 6) 田鎖和代, 永田昌嗣, 坂下朋子, 吉川裕泰: 分析化学会第51年会予稿集 (2002).
- 7) 永田昌嗣, 宇高 忠, 吉川裕泰: X 線分析の進歩, 33, 323 (2002).