

ヒ素およびアンチモンに富む岩石粉末試料のPIXEによる定量分析

Quantitative analysis by PIXE of arsenic and antimony rich rock samples

榊原正幸^{1,2} 菅原久誠¹
千葉悦子³ 世良耕一郎⁴
堀 利栄¹

Masayuki Sakakibara^{1,2}, Hisanari Sugawara¹,
Etsuko Chiba³, Koichiro Sera⁴ and
Rie S. Hori¹

¹ 愛媛大学大学院理工学研究科数理物質科学専攻

¹Department of Mathematics, Physics and Earth Sciences,
Graduate School of Science and Engineering, Ehime
University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

² 愛媛大学防災情報研究センター

²Center for Disaster Management Information Research,
Ehime University, 3 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577,
Japan

³ 陸上自衛隊八戸駐屯地

³Japan Ground Self Defence Force, Camp Hachinohe,
Kikyono, Ichikawa-machi, Hachinohe 039-2241, Japan

⁴ 岩手医科大学サイクロトンセンター

Cyclotron Research Center, Iwate Medical University,
348-58, Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

Particle Induced X-ray Emission (PIXE) analysis was applied for analyzing powdered samples, ash, soil, rock and aerosol, consisting of high-Z elements. PIXE analysis was made using a small cyclotron at Cyclotron Research Center of Iwate medical university, and we determined the concentration of mixture between JA-2 (andesite) and CD-1 (As and Sb-rich ore). In the present study, an internal standard method of PIXE analysis by Sera and Futatsugawa (1998) is used. Palladium-carbon powder is used as an internal standard in this method. The obtained results permit to determine the concentration of As and Sb in powder samples. On the other hand, it is found that the effect of self-absorption in the target is not negligible on the low-Z elements.

Key words : PIXE, powder sample, internal standard method, As, Sb

はじめに

近年急速に発展してきた環境科学分野において、対象とする物質中の重金属の定量分析は、一般に極端に低い検出限界を必要とせず、様々な試料（岩石、土壌、エアロゾル、植物、動物、水など）を数 ppm ～数十 ppm の検出限界で、その形状・状態や幅広い濃度に柔軟に対応できる多角的な分析方法が望ましい。そのような要望を受けて、1990 年頃から PIXE 法による重金属元素分析技術が急速に進歩してきた (Anderson *et al.*, 1989; Maxwell *et al.*, 1989; Ryan *et al.*, 1990; Futatsugawa *et al.*, 1994; Teesdale *et al.*, 1993; Campbell *et al.*, 1995; Sera and Futatsugawa, 1995, 1996, 1998; Sera *et al.*, 1999)。その結果、試料調製の簡便性や分析精度・測定時間などを考慮すると、PIXE 法は環境科学分野における最もポピュラーな分析法の一つとなった。

PIXE 分析 (Particle Induced X-ray Emission Analysis) は、加速器により加速された重荷電粒子 (主に陽子) ビームで試料を照射し、発生する特性 X 線を測定、解析することにより、高 Z 元素の存在量を測定する分析法である (Fig. 1)。この方法は、加速器により加速された重荷電粒子 (主に陽子) ビームで試料を照射し、発生する特性 X 線を測定、解析することにより、微量元素を分析する。励起源として X 線や電子線を用いる方法と比べ、連続 X 線によるバックグラウンドが 2 桁ほど低く、従って感度が数桁高いのが特徴である。それ以外にも、①全元素を同時に短時間で分析できる、②分析試料の化学的処理が不要である、③超微量 (1mg 以下) の試料で定量分析が可能である、④非破壊分析や生命体を生かしたままの分析が可能である、などの長所がある。さらにマイクロビームによるミクロンオーダーの元素マッピング (Teesdale *et al.*, 1993 ; Campbell *et al.*, 1995),

結晶軸に沿ってビームを入射させるチャネリング PIXE (Biryukov *et al.*, 1997) など、ユニークな応用の世界が展開されており、近年広い分野で利用されるようになってきた。

岩手医大サイクロtronセンター (日本アイソトープ協会仁科記念サイクロtronセンターと装置を共有) においては、平成 5 年 4 月より PIXE の全国共同利用が行われ、多分野にまたがる 50 を超えるグループにより研究が行われてきた (世良ほか, 1998)。同センターの PIXE 分析システムが開発にあたってめざした要点は、①従来定量不可能であった試料の定量分析を可能にすることにより PIXE の応用範囲をいっそう広めること、②試料調製の手間を軽減し、かつ試料調製者の熟練度に関わらず同一の安定した結果が得られるようにすること、にある。この結果、同センターの PIXE は、純粋学術研究のみならず、生活密着型や問題解決型の研究に幅広く用いられ、環境調査や産業界での問題解決に応用されてきた。1990 年の設置以来、すでに 200 編をこえる学術的論文が各種専門誌に掲載されている。

さて、ヒ素 (As) およびアンチモン (Sb) は、日本の土壌における代表的な有害重金属である。本研究では、岩手医科大学仁科記念サイクロtronセンターの PIXE 分析装置を用いて、2 種の岩石粉末標準試料を混合して作成した As および Sb に富む粉末岩石試料の重金属含有量を定量分析を行い、その定量分析精度について検討した。

分析試料および方法

試料の分析は、Sera and Futatsugawa (1999) によって開発された「粉末内部標準法」に従って行った。この方法は、土壌・灰・ダスト・岩石等の「高 Z 元素マトリクス粉末試料」の定量分析法である。これは、粉末試料に内部標準 (パラジウムカーボン) を加え、乳鉢内で均質化するという極めて簡便な方法である。この方法の開発によって、酸などによって溶解・均質化するという高度の化学的知識・技術が不要になったため、誰でも簡単に試料調整が可能となり、PIXE 分析の汎用性は著しく広がった。

本研究で測定した試料は、標準試料である JA-2 (安山岩) と CD-1 (As・Sb に富む標準試料; Canadian Certified Reference Materials) を異なる割合で混合したもので、合計 8 試料用意した。不均質性が生じないように、混合する際に 1 試料を約 2 時間かけてメノウ乳鉢でよく粉砕・混合し、均質化した。両者の混合比率および各元素の計算値は Table 1 および 2 にそれぞれ示す。

PIXE 分析用の試料調整手順は以下の通りである。

- (1) 測定する粉末試料約 50mg を秤量した後に、内部標準元素としてパラジウムカーボンを重量比 10,000 ppm になるように添加する。
- (2) (1) の試料が均質になるようにメノウ乳鉢で十分に混合する (約 15 分)。
- (3) (2) でよく混合した極少量の粉末をパッキングフィルムに付着させ、アルコールで希釈したコロジオン溶液 (コロジオン: エタノール=1:5) を試料の

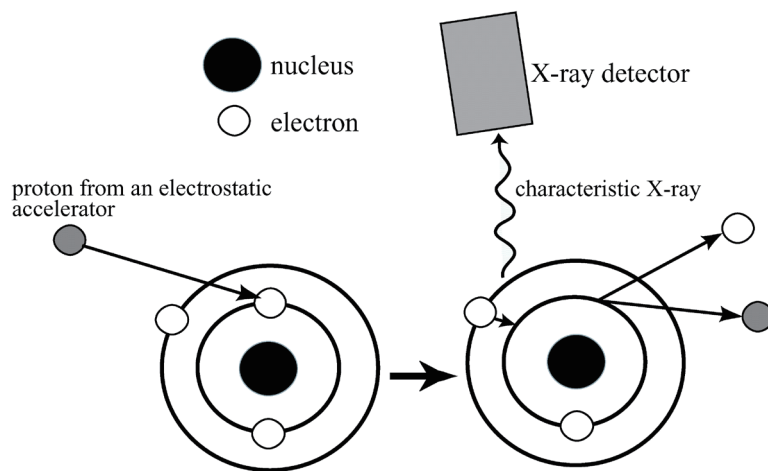


Fig.1. The basic principle of PIXE.

上から滴下する。

(4) (3) の試料を乾燥・固定して分析ターゲットとする。

測定は岩手医科大学サイクロtronセンター（日本アイソトープ協会仁科記念サイクロtronセンターと装置を共有）に設置している PIXE 分析システムを用いて行った。小型サイクロtronより誘導された 2.9MeV の陽子ビームをターゲットに照射し、発生した特性 X 線を 2 台の Si(Li) 検出器により同時に測定した。検出器 I 側には低エネルギー X 線を吸収するために 500 μm Mylar film が吸収体として装着され、K 以上の元素の測定が行われる。一方、検出器 II 2 側には X 線を吸収するための吸収体を装着せず、計数率を調整するための X 線コリメータを取り付け、Na ~ Ca までの元素の測定が行われる。2 台の検出器の橋渡しは K で行い、得られたスペクトルは、データ解析プログラム SAPIX により解析を行った（世良，1997）。ただし、本研究では、使用した試料が Fe に富むため、他の元素の感度、特に高 Z 元素の感度は著しく低下した。そのため、検出器 I 側に Fe を選択的に落す「特殊吸

収体」を装着して、再測定を行った。

分析結果

本研究における PIXE による試料の分析結果を Table 3 に示す。全体での MV/CV 値(測定値/推奨値)の範囲は 0.48 から 1.61 の間であるが、元素におけるばらつきが非常に大きい。軽元素に関しては、Al と Si の MV/CV 平均値が 1.05 と 0.94 であったが、これらの直線性は前述の 3 元素と比較すると極めて低い。また、Na および Mg の MV/CV 値は 0.65, 0.56 で、直線性は極めて低い。これは、試料内の X 線自己吸収の影響であると考えられる。したがって、粉末内部標準法の場合、試料中の粒子同士が重ならないような試料を調整しても、高 Z マトリクスの場合、粒子内の自己吸収は無視できない (Sera and Futatsugawa, 1995)。そのため、K 以下の軽元素を測定する場合、できる極力薄いターゲットを作成したとしても自己吸収補正を行う必要がある。

軽元素と同様に、S は MV/CV 平均値が 0.61 と小さかった。また、強い直線性を示すものの、近似直線の

Table 1. Each weight of the mixed standard powder samples from CDs-1 to CDs-8.

(g)	CDs-1	CDs-2	CDs-3	CDs-4	CDs-5	CDs-6	CDs-7	CDs-8
CD-1	0.15	0.30	0.45	0.60	0.70	2.00	2.70	4.20
JA-2	4.85	4.70	4.55	4.40	4.30	3.00	2.30	0.80

Table 2. Calculated concentrations of major and trace elements of the each samples.

	CDs-1	CDs-2	CDs-3	CDs-4	CDs-5	CDs-6	CDs-7	CDs-8	CD-1	JA-2
(wt%)										
Si	26.57	26.76	26.96	27.15	27.28	28.98	29.90	31.86	32.9	26.37
Al	8.08	8.00	7.92	7.84	7.79	7.10	6.72	5.93	5.5	8.16
Ca	4.41	4.31	4.22	4.13	4.07	3.26	2.83	1.89	1.4	4.50
Mg	4.46	4.34	4.22	4.10	4.02	2.99	2.43	1.24	0.6	4.58
Fe	4.29	4.25	4.20	4.16	4.12	3.72	3.51	3.05	2.8	4.34
Na	2.24	2.18	2.11	2.04	2.00	1.43	1.12	0.45	0.1	2.31
K	1.51	1.52	1.53	1.54	1.55	1.62	1.66	1.75	1.8	1.50
(ppm)										
Pb	24.6	30.1	35.5	40.9	44.5	91.5	116.8	171.1	200	19.2
Cu	31.8	33.9	36.0	38.1	39.5	57.8	67.7	88.8	100	29.7
As	199	397	595	793	925	2641	3567	5544	6600	0.85
Sb	1071	2142	3213	4284	4998	14280	19278	29988	35700	0.14
S	938	1868	2797	3727	4347	12405	16744	26041	31000	8

Table 3. Concentration of each element as a ration to the certified value.

	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	As	Sb
average values (1st analysis)	0.65	0.56	1.05	0.94	0.61	0.87	0.91	1.45	0.94	0.82
average values (2nd analysis)	0.67	0.63	1.10	0.93	0.72	0.72	0.66	1.09	0.73	0.69
average values	0.66	0.60	1.07	0.94	0.66	0.79	0.78	1.27	0.83	0.75

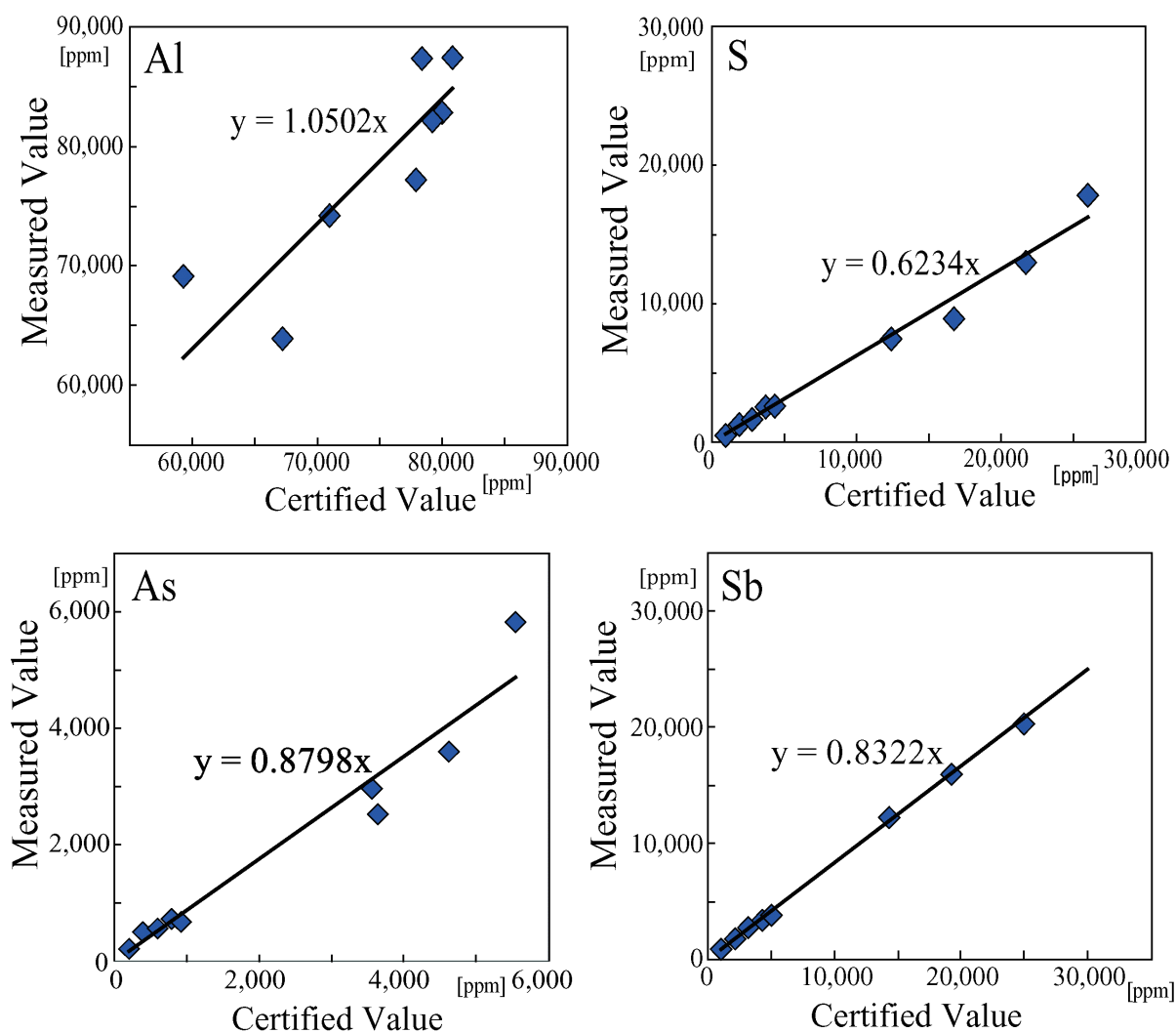


Fig.2. Diagrams of a sured and certified values of Al, S, As and Sb.

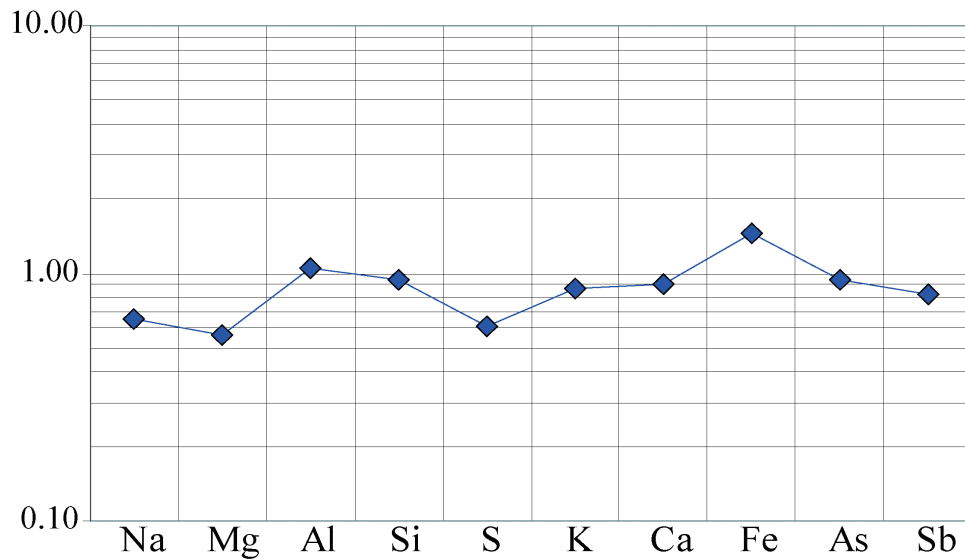


Fig.3. Results of quantitative analysis for the mixed standard powder samples by means of the powdered internal standard method. Concentration of each element is giving as a ration to the certified or noncertified value.

傾きは 0.62 であった。

一方, As および Sb の MV/CV 平均値は 0.94, 0.82 であった (Fig.2 および 3). 元素ごとに MV/CV 値を直線近似した結果, S, As, Sb の積率相関係数は 0.991, 0.972, 0.999 となり, MV/CV 値は広い組成範囲で強い直線性を示した. また, As および Sb の近似直線の傾きはそれぞれ 0.88, 0.83 と, 今回のデータでは比較的 1 に近い結果が得られた.

考 察

今回の研究によって, PIXE 分析は, Fe に比較的富む地質学的試料において, As・Sb など重金属濃度の高精度定量分析が可能であることが明らかになった. また, 試料調整の簡便さも考慮すると, PIXE 分析法は地質学的試料中の重金属濃度を簡便・迅速に測定するための強力なツールである.

「粉末内部標準法」による試料作成に関しては, 作業員によって, 内部標準元素として添加するパラジウムカーボンと測定試料との混合状態にばらつきがでると予想されるため, 試料作成時の均質化作業は十分に行う必要がある.

また, 軽元素側の自己吸収の影響を減らすために,

作業員ごとの薄いターゲット作成に関する工夫が必要であると思われる.

謝 辞

PIXE 分析にあたり, 日本アイソトープ協会滝沢研究所の伊藤じゅんさんにお世話になった. 記して謝意を表する.

文 献

- Anderson, A. J., Clark, A. H., Ma, X.-P., Palmer, G.R., MacArthur, J. D. and Roedder, E., 1989, Proton-Induced X-ray and Gamma-ray Emission Analysis of Unopened Fluid Inclusions. *Economic Geology*, **84**, 924-939.
- Biryukov, V. M., Chesnokov, Y. A., and Kotov, V. I., 1997, Crystal Channeling and Its Application at High-Energy Accelerators, *Springer, Berlin*, 219pp.
- Campbell, J. L, Teesdale, W. J. and Halden, N. M., 1995, Theory, practice and application of micro-PIXE analysis and element-distribution maps, *Can. Mineral*, **33**, 279-292.

- Futatsugawa, S., Hatakeyama, S., Saitou, Y. and Sera, K., 1995, PIXE analysis of mineral water, *Intern. J. PIXE*, 4, 107-116.
- Maxwell, J. A., Campbell, J. L. and Teesdale, W. J., 1989, The Guelph PIXE software package, *Nucl. Instr. Meth.*, B43, 218-230.
- Ryan, C. G., Cousens, D. R., Sie, S. H., Griffin, W. L., Suter, G. F. and Clayton, E., 1990, Quantitative PIXE microanalysis of geological material using the CSIRO proton microprobe, *Nucl. Instr. Meth.*, B47, 55-71.
- 世良耕一郎, 1997, 解析ソフト. 放射線, 23, 47-56.
- 世良耕一郎・ニツ川章二・畠山 智・斎藤義弘・松田和弘, 1998, NMCCにおけるPIXE多目的共同利用, 6年間の実績. NMCC共同利用研究成果報文集, 6, 159-173.
- Sera, K. and Futatsugawa, S., 1995, Effects of X-ray absorbers designed for some samples in PIXE analysis, *Intern. J. PIXE*, 5, 181-193.
- Sera, K. and Futatsugawa, S., 1996, Design of absorbers for metal-rich samples in PIXE analysis, *Intern. J. PIXE*, 6, 71-88.
- Sera, K. and Futatsugawa, S., 1998, Quantitative analysis of powdered samples composed of high-Z elements, *Intern. J. PIXE*, 8, 185-202.
- Sera, K., Futatsugawa, S. and Ishiyama, D., 1999, Application of a Powdered-Internal-Standard Method combined with correction for self-absorption of X-rays to geological, environmental and biological samples. *Intern. J. PIXE*, 9, 63-81.
- Teesdale, W. J., Campbell, J. L. and Halden, N. M., 1993, Two-dimensional mapping of element variation in minerals using the Guelph proton microprobe. *Nucl. Instr. Meth.*, B77, 405-409.