

# 小型蛍光X線分析装置を用いた土壌の重金属分析 —発展の目覚しい小型蛍光X線分析技術の現状と展望—

丸茂 克美<sup>1)</sup>・白鳥 寿一<sup>2)</sup>・菊池 達也<sup>2)</sup>・友口 勝<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

土壌汚染対策法の施行に伴い、土壌中の有害金属元素(砒素や鉛、カドミウムなど)の経口摂取による健康被害を防止することを目的として、土壌の有害金属元素含有量に関する環境基準が設けられた。例えば砒素や鉛、カドミウムに関しては土壌に150mg/kg以上含有されると、健康に害があると評価され、汚染土壌として扱われる。

土壌に含まれる有害元素含有量を測定するためには、土壌試料を塩酸などで溶解して有害金属元素を検液中に移動させ、この検液中に含まれる有害金属元素濃度を原子吸光分析法や、ICP発光分析法、ICP質量分析法などを用いて分析する(環境省告示第19号)。この際、有害金属元素濃度が既知の標準液(通常は1,000mg/kgの濃度の標準試料を純水で希釈して様々な濃度の標準液を作成)を事前に分析して検量線を作成しなくてはならない。

鉱・工業活動の影響を受けていない土壌や堆積物中の鉛や砒素などの含有量は、数mg/kg～数十mg/kgの範囲にあるため、検液中の鉛や砒素濃度をカバーする検量線を作成することが容易である。またこれらの土壌や堆積物中にはセレンやカドミウム、水銀などは極微量しか含まれないため、分析を省略する場合も多い。

しかし、長い間工業活動が営まれていた工業地帯などでは、様々な工場が時代に応じて様々な有害金属元素が使用され、土壌が複合汚染を受けている事例がある。こうした場合には、土地使用履歴調査から分析対象とすべき有害金属を絞り込む必要があるが、土地使用履歴に関する資料が十分でない場合には、汚染状況を把握するため、環境省

告示第19号で定められた化学分析法に従って、有害金属元素を分析することが望ましい。

従って、様々な有害金属元素を分析するための前処理作業(塩酸などを用いた土壌の溶解と、検液の作成)や、分析装置(原子吸光分析装置や、ICP発光分析装置、ICP質量分析装置など)の調整、各有害金属元素分析に対応した検量線の作成が必要である。

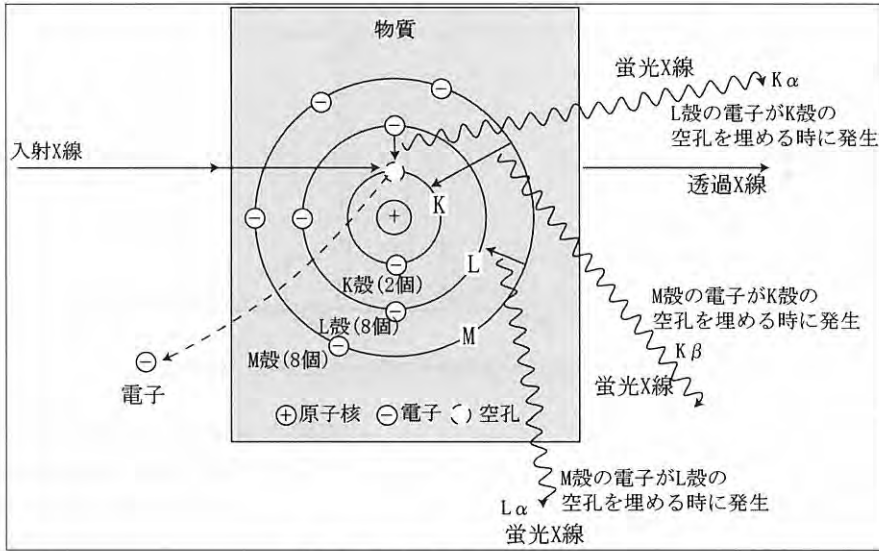
しかし、これらの作業には多大な時間と労力を必要とする。もし前処理作業を省いて(土壌の溶解処理して検液を作成しないで)、土壌中にどのような有害金属が含有されるかを知ることができれば、分析対象元素の絞り込みが可能となり、環境省告示第19号で定められた分析を効率的に実施できる。

蛍光X線分析法は固体試料を対象とした非破壊分析であり、原子吸光分析法や、ICP発光分析法、ICP質量分析法などに不可欠な検液作成のための前処理作業を必要としない。特にエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)による土壌の重金属分析に限って言えば、土壌試料を専用容器に入れるだけで様々な有害金属元素を同時分析することが可能である。

従って、土地使用履歴が不明な土壌汚染地の有害金属元素含有量を測定する際には、蛍光X線分析を実施することにより、汚染の原因となる有害金属元素の種類と濃度に関する情報が得られるため、分析対象を絞り込むことができる(いわゆるスクリーニング)。このスクリーニング分析の後に、環境省告示第19号に従い、分析対象元素を原子吸光分析法や、ICP発光分析法、ICP質量分析法などで分析することにより、土壌汚染の原因となる有害金属元素の高精度分析が可能になる。

1) 産総研 海洋資源環境研究部門  
2) 同和鉱業株式会社ジオテック事業部

キーワード: 蛍光X線分析法, エネルギー分散型蛍光X線分析装置, 有害重金属, 汚染土壌, 土壌汚染対策法



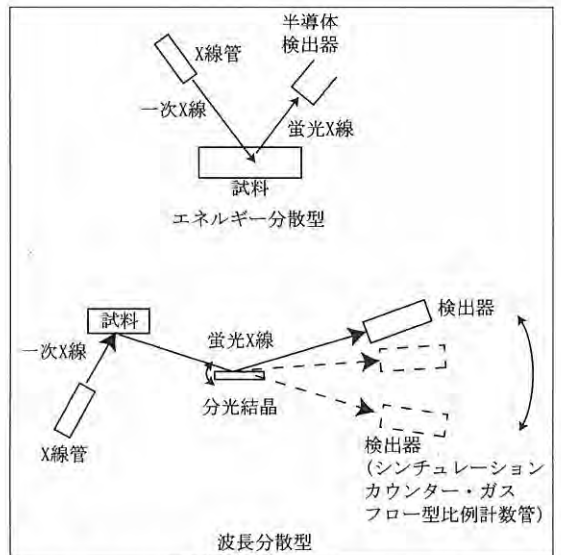
第1図 X線と物質の相互作用.

この報告では蛍光X線分析法の原理と、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)による土壌の有害重金属含有量分析例について紹介するとともに、今後のEDXRF利用の展望について言及する。

## 2. 蛍光X線分析の原理

試料中に含まれる有害元素の原子は、原子核とその周囲の一定のエネルギー準位の軌道(内側から外側に向かって、それぞれの軌道をK殻軌道、L殻軌道、M殻軌道と呼ぶ)に属する電子から構成される(第1図)。

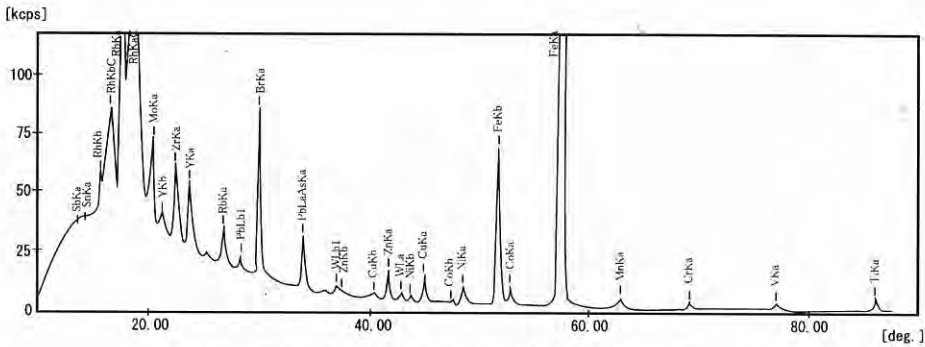
X線管球で発生したX線(一次X線)を土壌試料に照射すると、X線は試料に含まれる有害元素の原子と相互作用を起こし、原子中の電子を基底状態から励起する。励起された原子の電子状態が基底状態に戻る際には、励起状態と基底状態との電子状態のエネルギー差に相当する蛍光X線(特性X線と呼ぶ)が発生する(第1図)。L殻軌道の電子がK殻軌道に遷移する際に発生する蛍光X線(特性X線)を $K\alpha$ 線と呼び、M殻軌道の電子がK殻軌道に遷移する際に発生する蛍光X線(特性X線)を $K\beta$ 線と呼ぶ。さらにM殻軌道の電子がL殻軌道に遷移する際に発生する蛍光X線(特性X線)を $L\alpha$ 線と呼ぶ。こうした蛍光X線のエネルギ



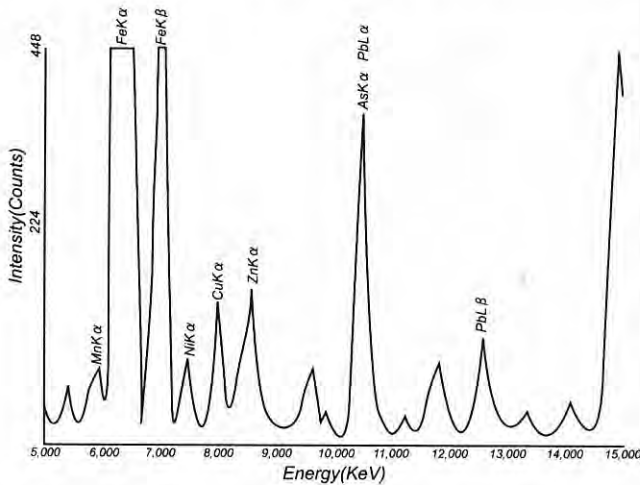
第2図 蛍光X線分析装置(波長分散型・エネルギー分散型)の比較.

ーは原子に特有な値を持つため、そのエネルギー値をX線検出器で測定することにより元素の同定が行える(定性分析)。また蛍光X線の強度をX線検出器で測定することにより、試料中の元素の存在量を定量分析することが可能である。

蛍光分析装置は蛍光X線を測定する検出器の種類によって波長分散型とエネルギー分散型に分類される(第2図)。波長分散型では試料から発生する様々な波長(蛍光X線のエネルギーは波長に



第3図 汚染土壌の波長分散型蛍光X線分析(ロジウム管球40kV).



第4図 汚染土壌のエネルギー分散型蛍光X線分析(パラジウム管球24kV).

よって変わる)の蛍光X線のうち、測定したい特定の波長の蛍光X線(特性X線)だけを分光結晶を用いて取り出し、そのX線強度をシンチレーションカウンターやガスフロー型比例計数管で測定している。波長分散型蛍光X線分析装置は3~4kWの高出力の水冷式X線管球を装備した大型の装置である場合が多く、エネルギー分散型のものより高い分析精度を有する。一方、エネルギー分散型では蛍光X線のエネルギー値と強度をエネルギー分散型半導体検出器で計測し、各元素の特性X線を同時測定できる。

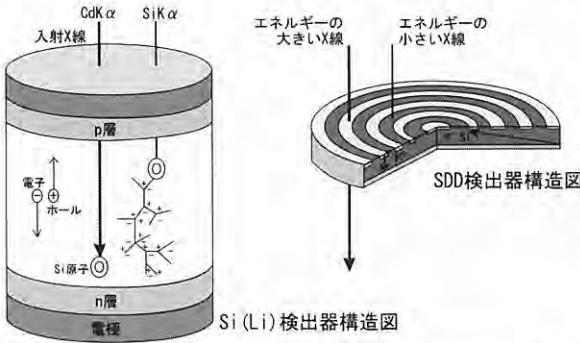
第3、4図は、クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコン、モリブデン、鉛をそれぞれ約1,000ppm含む、土壌標準試料JSO-2(寺島ら、2000)に対して、4kWのロジウム管球を装備した波長分散型蛍光X線分析装置(島津製作所製モデル

1800)と、50Wのパラジウム管球を装備したエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF、アワーズテック製モデル110)を使って分析を行った場合の、各元素の蛍光X線の分解能の相違を示したものである。上述したように波長分散型蛍光X線分析の分解能はエネルギー分散型蛍光X線分析(EDXRF)の分解能に比べ、明らかに優れている。例えばマンガン、鉄、コバルト、ニッケルなどを含む試料の分析の場合、波長分散型蛍光X線分析装置を使った分析では、これらの元素に特有な蛍光X線(第3図ではK $\alpha$ 線とK $\beta$ 線)が検出される。しかしエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)を使った分析では、鉄のK $\beta$ 線とコバルトのK $\alpha$ 線が重なってしまい、鉄に比べて少量しか含まれていないコバルトが検出できない(第4図)。

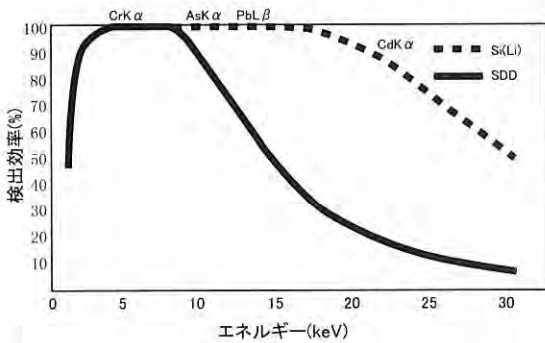
### 3. 現場分析に適したEDXRFの概要

#### 3.1 X線検出器

エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)には、出力の大きなX線管球を装備した高性能機も存在するが、市販されているEDXRFの多くは50W程度の出力の、空冷式の小型X線管球を使用している。こうした出力の小さなEDXRFは冷却水を必要とせず、家庭用の100V電源があれば使用可能である。ただし、これらの小型EDXRFはシリコン結晶を用いたSi(Li)検出器を用いるため、液体窒素(使用量は1日に約1リットル)で検出器を冷却する必要があり、維持管理に手間とコストを要する。



第5図 S(Li) 検出器とシリコドリフトチャンバー検出器 (SDD検出器)の構造の相違。



第6図 Si(Li) 検出器とSDD検出器の検出効率の比較。

しかし、最近は液体窒素を使用しない電子冷却式検出器を搭載した装置も市販されるようになった。この電子冷却式EDXRFは液体窒素が不要なため運転コストを抑えることが可能であると同時に、液体窒素の容器を搭載する必要がないため、装置を小型・軽量にすることができる。従って、野外などに運搬することが可能である。

この電子冷却式検出器にはSi/PiN ホトダイオード検出器及びシリコドリフトチャンバー検出器 (silicon drift detector, SDD)がある (Fiorini *et al.*, 1997; Fiorini and Longoni, 1998)。これらはいずれもペルチェ素子で冷却され、検出器の表面温度は、約25℃の室温において、Si/PiN ホトダイオード検出器ではマイナス10℃、シリコドリフトチャンバー検出器 (SDD) ではマイナス20℃程度に冷却される。シリコドリフトチャンバー検出器 (SDD) はSi/PiN ホトダイオード検出器に比べてエネルギー分解能が向上し、かつP/B比が大きくなるため分析に有利である。

シリコドリフトチャンバー検出器 (SDD) にも欠

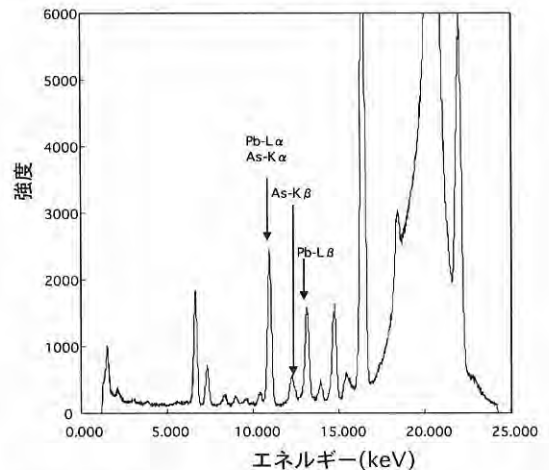
点は存在する。それは検出器の厚みがSi(Li) 検出器に比べて極めて薄いため、エネルギーの高い蛍光X線が検出器を貫通してしまうことである。そのため、シリコドリフトチャンバー検出器 (SDD) はエネルギーの大きな蛍光X線に対する検出効率が低い (第5図)。例えばカドミウムのK $\alpha$ 線のように23keVもあるエネルギーの蛍光X線に対して、SDDはSi(Li) 検出器の20%程度の検出効率しかない (第6図、アワーズテック株式会社内部資料)。

しかし、シリコドリフトチャンバー検出器 (SDD) は液体窒素を不要とし、EDXRFを小型・軽量化できるという点において、現場対応のEDXRFには不可欠な検出器である。高エネルギー側の検出効率に関する弱点は、後述するX線管球の選択や光学系の調整などで補填することが可能である。

### 3.2 X線管球の選択

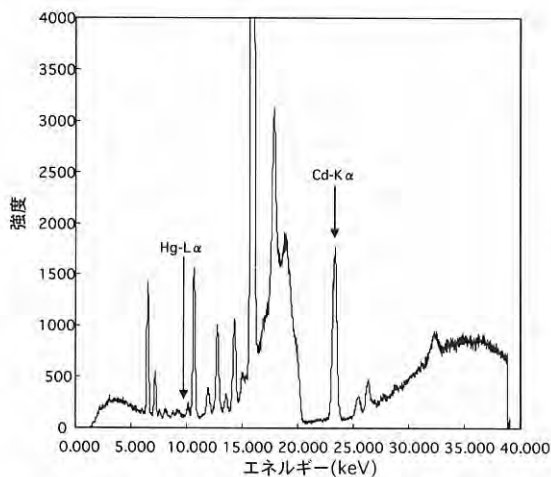
蛍光X線分析には対陰極にロジウム、パラジウム、モリブデン、タングステンなどを用いたX線管球が使われる。ロジウムやパラジウム管球はアルミニウムや硫黄などの軽元素から鉛などの重元素まで分析するのに適するため、汎用管球として多用されている。モリブデン管球はクロム、ニッケル、砒素などの原子番号23~34番程度の元素の分析に適しており、タングステン管球はチタンより重い元素の分析に適する。

シリコドリフトチャンバー検出器 (SDD) を装備した小型EDXRFにパラジウム管球を装備し、管球



第7図 鉛と砒素を含む汚染土壌のEDXRF (Pd管球装備) 分析結果。





第8図 カドミウムと水銀を含む汚染土壌のEDXRF (W管球装備) 分析結果。

電圧を40kVに設定すると、砒素や鉛の励起効率が最適化される。この小型EDXRFを用いて汚染土壌の定性分析をした結果を第7図に示す。この測定では砒素のK $\alpha$ 線とK $\beta$ 線、および鉛のL $\alpha$ 線とL $\beta$ 線が検出される。ただし、砒素のK $\alpha$ 線と鉛のL $\alpha$ 線はエネルギーがほとんど同じであるため、ピーク分離することはできない。

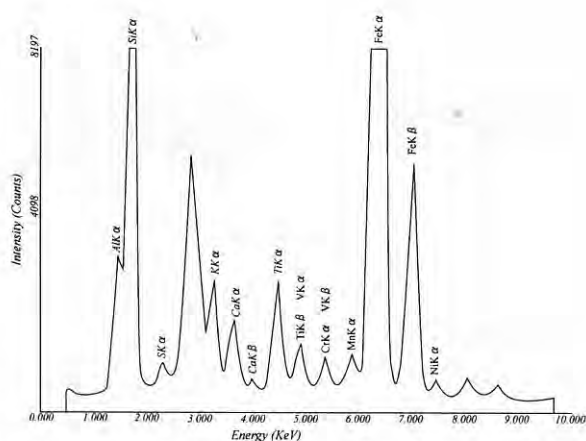
一方、小型EDXRFにタングステン管球を装備し、管球電圧を48kVに設定すると、カドミウムの励起効率が最適化される。この小型EDXRFを用いて汚染土壌を分析した結果を第8図に示す。この測定ではカドミウムのK $\alpha$ 線の検出が可能となる。

前述したように、シリコンドリフトチャンパー検出器(SDD)を装備した小型EDXRFはカドミウムのK $\alpha$ 線のようなエネルギーの高い蛍光X線に対しては十分な検出効率が得られない。しかし、この場合でもタングステン管球を装着し、管球電圧を48kV程度に設定すればカドミウムの分析が可能となる。

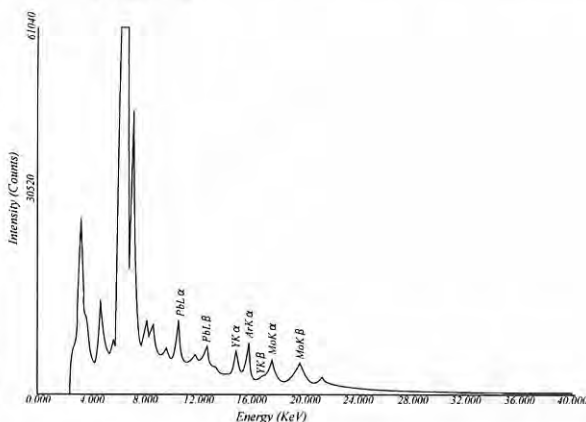
### 3.3 X線管球の電圧の設定

現場分析に適した小型・軽量のEDXRFは、限られたX線管球のパワー(大型蛍光X線分析装置の僅か60~80分の1のパワー)で分析対象元素を励起させ、測定に必要な蛍光X線を得る必要がある。このため分析にあたっては様々な工夫を施す必要がある。その一つがX線管球電圧の調整である。

上述したように、蛍光X線分析では、X線管球か



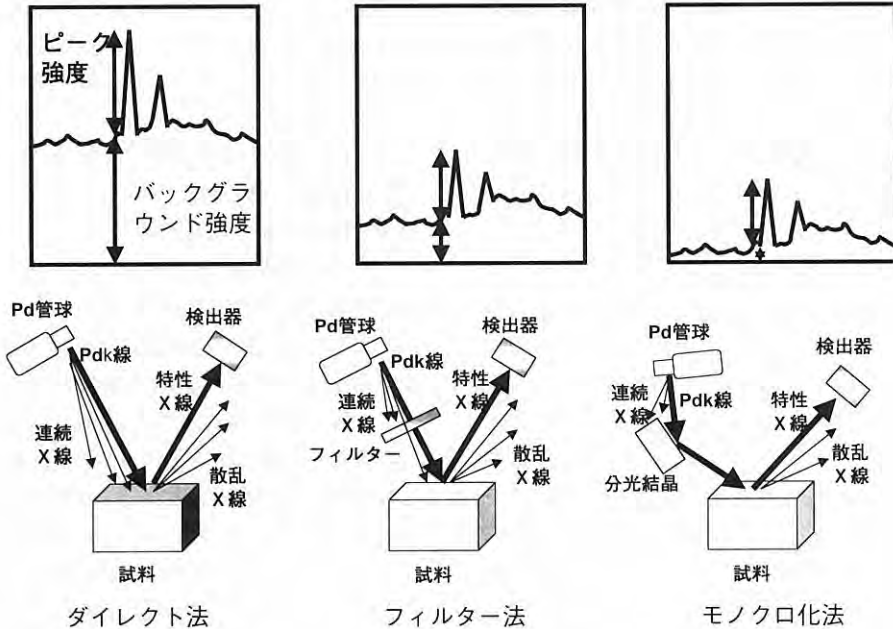
第9図 パラジウム管球を用いて管球電圧10kVで土壌を分析した結果。



第10図 パラジウム管球を用いて管球電圧40kVで汚染土壌を分析した結果。

ら照射されるX線を用いて、試料中の分析対象元素を励起させ、分析対象元素(例えば鉛やカドミウム)特有の蛍光X線(K $\alpha$ 線やL $\alpha$ 線)を発生させ、それを検出器で測定している。

X線管球から発生するX線には特性X線(パラジウム管球の場合にはパラジウムのK $\alpha$ 線やL $\alpha$ 線)と連続X線がある。このうち特性X線はエネルギー値が固定であるが、連続X線のエネルギー値は管球電圧が高いほど、高エネルギー側に移動する。従ってパワーの小さな(大量のX線を発生できない)X線管球を装備したEDXRFを用いて、微量しか含まれない分析対象元素を分析する場合には、管球電圧を変化させて、連続X線のエネルギーが分析対象元素を効率的に励起できるように調整する必要がある。



第11図 EDXRFの光学系と各光学系で得られる蛍光X線のピークパターン。

X線管球から照射されるX線のエネルギーが、分析対象元素の励起エネルギー(例えば砒素のK $\alpha$ 線や鉛のL $\alpha$ 線などの特性X線を発生させるためのエネルギー)よりも小さいと特性X線を励起させることができない。一方、X線管球から照射されるX線のエネルギーが大きすぎると、分析対象元素よりも原子番号の大きな元素を励起し、分析に不必要な特性X線や散乱X線が発生するため、検出器がこれらの不必要なX線によって飽和し、分析対象元素の特性X線の検出効率が低下する。特に分析対象元素が鉛やカドミウムのように土壤中に微量しか含まれない場合、これらの元素の特性X線を効率的に検出するためには、可能な限り他の元素(特にシリコンや鉄などの主成分元素)の励起を抑える必要がある。

従って、分析対象元素の特性X線を効率的に励起するためには、その特性X線よりも僅かにエネルギーの高いX線が管球から発生するように管球電圧を調整する必要がある。

シリコンドリフトチャンパー検出器(SDD)とパラジウムX線管球を装備した小型EDXRF(アワーズテック製モデル110)を使って、管球電圧を10kV、25kV、40kVに設定して土壌中のクロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコン、モリブ

デン、鉛を分析した結果を第9、4、10図にそれぞれ示す。ここで用いた土壌は、クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコン、モリブデン、鉛をそれぞれ約1,000mg/kg含むJSO-2である。

管球電圧を10kVに設定した場合にはアルミニウムやシリコン、硫黄などの蛍光X線ピークが検出でき、25kVの場合には亜鉛や鉛などの蛍光X線ピークが検出できる。管球電圧が40kVの場合にはモリブデンやイットリウムの蛍光X線ピークが検出できる。従ってEDXRFを用いた土壌分析では管球電圧を3段階程度に調整することにより、軽元素から重元素まで効率的に分析することができる。

### 3.4 フィルターや分光結晶の活用

現場分析に適した小型・軽量のEDXRFは、光学系にも様々な工夫を施す必要がある。第11図に3種類のEDXRFの光学系と、各光学系で得られる蛍光X線ピークパターンを模式化して示した。

ダイレクト法は、X線管球から放射されたX線(連続X線と特性X線)を直接試料に照射し、試料で発生した蛍光X線を検出器で測定するものである。この方法は構造が簡単であるため操作が容易で、かつ装置を安価に作ることができる。しかし、この方法ではX線管球の連続X線や、試料で発生

する散乱X線が検出器に入るため、検出器が飽和して計測漏れが発生しやすく(計測効率が低下する)、分析対象元素の特定X線を十分に検出できない。従って、この方法の測定結果はバックグラウンドが高くなり、分析対象元素の特性X線と連続X線の強度比(ピーク/バックグラウンド比)が良くない。

フィルター法はX線管球と試料との間にアルミニウム箔などのフィルターを設置し、X線管球から放射された連続X線をフィルターで吸収し、管球の特性X線(パラジウム管球の場合には、パラジウムのK $\alpha$ 線)を試料に照射する方法である。さらに試料と検出器との間にもフィルターを設置すれば、試料から放射される散乱X線を減衰させることができる。フィルターを使って連続X線や散乱X線を減衰させることができれば、連続X線や散乱X線が検出器に入る割合が低下するため、検出器の計測漏れが起きにくくなる。この方法ではバックグラウンドが減少し、分析対象元素の特性X線と連続X線の強度比(ピーク/バックグラウンド比)が向上する。ただし、フィルターは連続X線や散乱X線だけでなく分析対象元素の特性X線も吸収するため、分析対象元素の特性X線強度も低下する。

モノクロメーター法は、X線管球と試料との間に分光結晶を配置し、X線管球から放射される連続X線を除去し、X線管球の特性X線(パラジウム管球の場合には、パラジウムのK $\alpha$ 線)のみを試料に照射する方法である。この方法では連続X線がほとんど試料に照射されないため、検出器の計測漏れが起きにくく、分析対象元素の特性X線と連続X線の強度比(ピーク/バックグラウンド比)が向上し、微量成分の分析も可能となる。分光結晶には一般にLiFなどが用いられているが、最近ではNi/C多層膜などが使われるようになった。Ni/C多層膜は反射率が80%程度もあるため、分光結晶を介す際に発生する、特性X線の強度減衰も抑えられる。

### 3.5 ピークが重なり合う場合の対処法

汚染土壌事例数が最も多い有害金属は砒素と鉛である(環境省ホームページ)が、蛍光X線分析では砒素のK $\alpha$ 線(10.532keV)と、鉛のL $\alpha$ 線(10.552keV)は重なってしまうため、砒素と鉛の分析にあたっては注意が必要となる(第3、4図)。

波長分散型蛍光X線分析装置で砒素と鉛を分析する場合、鉛のもう一つの蛍光X線であるL $\beta$ 線(12.614keV)が砒素のK $\alpha$ 線(10.532keV)と重ならず、かつ砒素のK $\beta$ 線(11.727keV)が臭素(しばしば土壌や堆積物に含まれる)のK $\alpha$ 線(11.909keV)と分離できることを利用して、鉛はL $\beta$ 線、砒素はK $\beta$ 線を測定する。

しかし、EDXRFでは砒素のK $\beta$ 線と臭素のK $\alpha$ 線とを分離することが困難である。そのため、EDXRFでは、まず鉛のL $\beta$ 線が検出されるかどうかを確認して鉛の存在の有無を把握した後に、鉛のL $\beta$ 線が検出されなければ鉛は存在しないものと判断し、砒素のK $\alpha$ 線の存在の有無を確認できる(砒素のK $\alpha$ 線の位置にピークがあれば砒素が存在するということになる)。一方、鉛のL $\beta$ 線が検出される場合には、このL $\beta$ 線を測定して鉛含有量を求める。次に、この鉛のL $\beta$ 線に対応する強度の鉛のL $\alpha$ 線が存在するはずなので(鉛のL $\alpha$ 線とL $\beta$ 線との強度比は常に一定と仮定)、砒素のK $\alpha$ 線と鉛のL $\alpha$ 線の総和となる蛍光X線強度から鉛のL $\alpha$ 線に起因するピーク強度を差し引くことで、砒素の含有量を推定する。

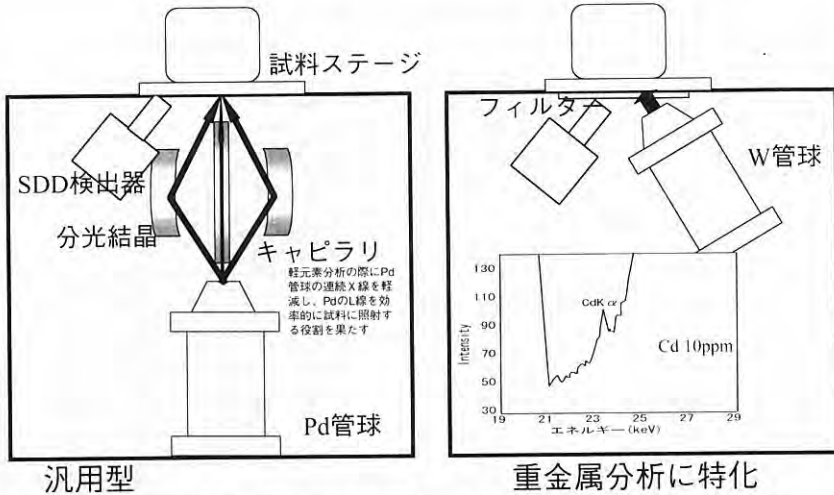
## 4. EDXRFによる鉛とカドミウム分析例

### 4.1 標準試料を用いた検量線の作成

土壌中の鉛やカドミウム含有量をEDXRFで定量する場合、これらの元素を様々な割合で含む標準試料(土壌標準試料)を分析し、各標準試料中の分析対象元素含有量とX線強度との相関を示した検

第1表 鋼管計測の作成した蛍光X線分析用土壌標準試料(重金属分析管理用試料-土壌)中の重金属濃度(単位はmg/kg)。

	As	Cd	Hg	Pb
std1	7	1	0	19
std2	34	37	15	65
std3	61	80	27	104
std4	112	162	53	191
std5	208	322	93	352
std6	527	770	227	847



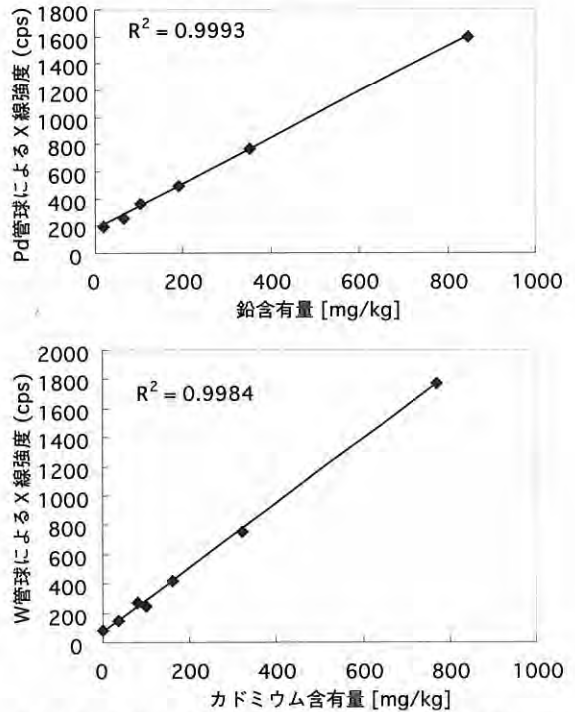
第12図 Pd管球を装備したEDXRFとW管球を装備したEDXRFの構造の相違。

量線を作成する必要がある。

そのため、鋼管計測(株)の開発した「重金属分析管理用試料—土壌」という標準試料セット(第1表)を秤量し、一定量を試料容器に入れてEDXRF分析し、鉛のLβ線とカドミウムのKα線のX線強度を測定し、鉛とカドミウムの検量線を作成した。なお、この標準試料セットは土壌を砒素、鉛、カドミウム、水銀の混合溶液に浸漬後、乾燥させて均一化したもので、性状は150μm以下に微粉碎した粉体で、鉛とカドミウムをそれぞれ19~847mg/kg、1~770mg/kg含む。

検量線の作成のために使用したEDXRFはアーズテック製モデル110(パラジウム管球装着機種)とモデル150(タングステン管球装着機種)である。これらのEDXRFはシリコンドリフトチャンバー検出器(SDD)を装備しているため、液体窒素が不要であり、家庭用の100V電源があれば駆動する。また装置の大きさ、重さともに現場分析に耐えるだけの小型・軽量化が図られている。

パラジウム管球を装備したEDXRF(モデル110)による鉛の分析は、管球電圧を40kV、管球電流を1.25mAに設定し、LiFの湾曲結晶(分光結晶)を用いて連続X線を除去して、パラジウムのKα線(21.121keV)をモノクロ化し試料に照射して鉛のLβ線を励起し、その強度を300秒測定して行った(第12図)。なお、X線管球と試料との間にLiFの湾曲結晶を置くことにより、X線管球と試料との距離が長くなり、試料に照射されるX線強度の低下



第13図 鋼管計測の「重金属分析管理用試料」を用いて作成した、EDXRF分析用検量線。

を招くが、モノクロ化の効果はそれを補って余りある。またアルミニウムフィルターを試料と検出器の間に設置し、試料からの蛍光X線の中の散乱X線成分の除去に努めた。

タングステン管球を装備したEDXRF(モデル150)による分析は、管球電圧を48kV、管球電流を1mA



第2表 汚染土壌の鉛含有量(1N塩酸による溶出量)とEDXRF分析値.

試料名	土質・地質	1N塩酸抽出				P管球				W管球			
		mg/kg		Pb		Pb		W管球		Cd		Cd	
		湿土(mg/kg)	乾燥(mg/kg)	湿土(mg/kg)	乾燥(mg/kg)	湿土(mg/kg)	乾燥(mg/kg)	湿土(mg/kg)	乾燥(mg/kg)	湿土(mg/kg)	乾燥(mg/kg)	湿土(mg/kg)	乾燥(mg/kg)
7-①(0.5)	砂	3240	3931	6461	8358	3835	5602	5773					
7-②(0.5)	砂	3610	1149	2951	2471	2224	2786	2946					
7-③(1.0)	砂・スラグ	8660	6102	6230	7813	4087	7989	10756					
8-①(0.5)	砂	13100	6076	4984	10632	8551	7491	15199					
8-①(2.0)	粘土	31	32	14	39	12	28	29					
8-②(0.5)	砂・シルト	2070	2397	2253	2394	2155	2626	2733					
8-③(1.0)	砂・粘土	142	110	936	463	165	643	31					
8-④(0.5)	シルト・粘土	716	529	896	632	549	602	817					
8-⑤(2.0)	粘土	27	41	12	10	27	36	40					
8-⑥(0.5)	粘土	6830	2529	3754	5901	3636	3969	7153					
8-⑦(2.0)	粘土	36	35	13	8	45	51	34					
8-⑧(0.5)	砂	8720	985	3731	5057	3730	463	6633					
8-⑨(1.0)	砂・スラグ	6130	2221	4913	4553	2907	4557	6817					
8-⑩(1.5)	砂・スラグ	4590	3931	1995	3627	1545	1696	4457					
8-⑪(2.0)	粘土	34	30	7.7	13	38	39	34					
9-①(0.5)	砂・スラグ	12400	2442	3053	7514	4832	4075	6404					
9-②(1.0)	砂・スラグ	13090	5425	8805	14355	8460	7011	14670					
9-③(2.0)	粘土	32	60	0	26	15	43	24					
9-④(1.0)	砂・シルト	1440	623	2016	1383	526	1592	1996					
9-⑤(2.0)	粘土	17	60	0	5	0	46	19					
9-⑥(0.5)	砂・スラグ	7280	2907	2983	4971	3719	3903	4367					
9-⑦(1.0)	砂・スラグ	4800	2736	1204	2370	132	1993	2961					
11-①(0.5)	砂礫	3610	1781	2063	3761	2417	2845	3960					
11-②(1.0)	砂礫	4230	1115	2489	3136	2748	2270	2272					
11-③(1.5)	シルト・礫	290	54	1070	520	392	415	415					
11-④(2.0)	シルト	13	25	59	0	11	7	7					
11-⑤(0.5)	砂・スラグ	3490	2186	1950	4662	3004	2581	6551					
11-⑥(1.0)	砂・スラグ	3650	1340	1943	5227	3440	2824	3752					
11-⑦(1.5)	シルト	12	0	14	2	2	0	0					
11-⑧(2.0)	シルト・粘土	5	0	0	2	0	0	0					
11-⑨(0.5)	砂礫	3990	1022	2832	5376	1033	3883	7098					
11-⑩(1.0)	砂礫	621	1218	673	510	1039	751	671					
11-⑪(1.5)	シルト・礫	367	172	426	483	183	398	489					
11-⑫(2.0)	シルト	1	23	28	0	1	0	0					
11-⑬(1.0)	砂・スラグ	882	538	650	534	282	430	645					
11-⑭(1.5)	粘土	10	0	4	5	10	1	3					
20-①(0.5)	砂礫	5790	2545	3627	8072	2295	3507	4554					
20-②(1.0)	砂礫	3650	2534	2784	3280	2285	3068	3745					
20-③(1.5)	砂	6	35	0	0	25	10	14					
20-④(2.0)	シルト	11	31	0	0	19	0	4					
20-⑤(0.5)	砂礫	3770	11023	4602	4974	3965	4141	6022					
20-⑥(1.5)	砂礫	13	33	0	0	1	7	18					
20-⑦(2.0)	シルト	132	28	214	138	74	271	240					
20-⑧(2.5)	シルト・礫	5	20	0	0	0	0	0					
21-①(0.5)	砂礫	4010	1416	2329	2629	1556	2446	3827					
21-②(1.0)	砂礫	4100	1540	2035	2358	2209	2880	3266					
21-③(0.5)	シルト・礫	5	12	0	0	0	0	0					
21-④(0.5)	砂礫	3080	3377	1367	3706	3941	2737	5094					
21-⑤(1.5)	シルト・礫	12	7	0	60	0	6	0					
21-⑥(2.5)	シルト・礫	12	17	0	0	9	4	0					

第3表 汚染土壌のカドミウム含有量(1N塩酸による溶出量)とEDXRF分析値.

試料名	土質・地質	1N塩酸抽出		W管球			
		mg/kg		Cd		Cd	
		湿土(mg/kg)	乾燥(mg/kg)	湿土(mg/kg)	乾燥(mg/kg)	湿土(mg/kg)	乾燥(mg/kg)
7-①(0.5)	砂	296	243	257	176		
7-①(1.5)	シルト・粘土	1	6	2	2.3		
7-②(0.5)	砂	148	82	91	79		
7-②(1.0)	砂・スラグ	58	35	40	51		
7-③(1.5)	砂・スラグ	66	36	47	35		
8-①(0.5)	砂	312	101	114	122		
8-②(1.0)	砂・スラグ	27	19	28	38		
8-③(0.5)	砂・シルト	23	24	26	24		
8-④(1.0)	砂・粘土	2	5	10	0.3		
8-⑤(1.5)	シルト・粘土	2	5	3	6.1		
8-⑥(1.5)	シルト	1	3	5	3.2		
8-⑦(0.5)	砂	174	111	99	125		
8-⑧(1.0)	砂・スラグ	82	170	60	88		
8-⑨(1.5)	砂・スラグ	51	13	34	33		
9-①(0.5)	砂・スラグ	131	28	54	63		
9-②(1.0)	砂・シルト	4	4	4	4		
9-③(0.5)	砂・スラグ	60	14	33	43		
9-④(1.0)	砂・スラグ	29	3	14	2.5		
9-⑤(1.5)	砂・シルト	2	3	2	2		
11-①(0.5)	砂礫	203	117	141	197		
11-②(1.5)	シルト・礫	39	37	31	31		
11-③(2.0)	シルト	1	4	4	4		
11-④(0.5)	砂・スラグ	234	129	165	162		
11-⑤(1.0)	砂・スラグ	73	92	56	50		
11-⑥(0.5)	砂礫	162	63	140	183		
11-⑦(1.5)	シルト・礫	104	57	121	156		
11-⑧(0.5)	砂・シルト	10	7	12	14		
11-⑨(1.0)	砂・スラグ	11	6	7	8		
20-①(0.5)	砂礫	177	184	154	188		
20-②(1.0)	砂礫	121	60	107	193		
20-③(1.5)	砂	5	6	6	9		
20-④(0.5)	砂礫	192	185	164	191		
20-⑤(1.0)	シルト	1	3	3	5		
20-⑥(1.5)	砂礫	1	4	4	5		
20-⑦(2.0)	シルト	6	4	7	8		
21-①(0.5)	砂礫	140	50	83	69		
21-②(1.0)	砂礫	268	176	155	194		
21-③(1.5)	砂礫	167	36	65	53		
21-④(2.0)	シルト	16	4	3	2		
21-⑤(0.5)	砂礫	182	125	149	140		
21-⑥(1.5)	シルト・礫	1	3	2	4		
21-⑦(2.0)	シルト	50	12	37	31		

に設定し、50W管球の能力限界条件で鉛のLβ線とカドミウムのKα線を300秒測定した。カドミウムのKα線を効率的に励起するために、タングステン管球と試料との距離を極力小さくしてX線強度を確保した。従ってパラジウム管球の場合のようにX線管球と試料との間に分光結晶を設置することはできない。ここでもアルミニウムフィルターを試料と検出器の間に設置し、試料から放射される散乱X線の除去に努めた(第12図)。

鉛の検量線はパラジウム管球を装備したEDXRFとタングステン管球を装備したEDXRFを用いて2つ作成した(第13図)。タングステン管球による鉛のL線の励起効率はパラジウム管球による励起ほど高くないため、X線計測数はタングステン管球の方が低い。カドミウムの検量線はタングステン管球を装備したEDXRFでのみ測定した(第13図)。

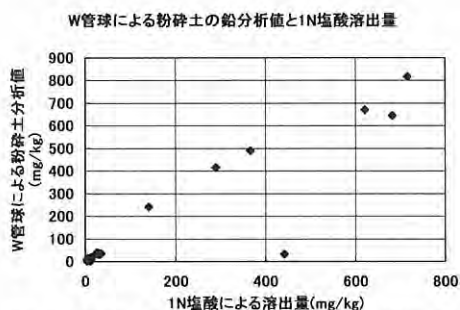
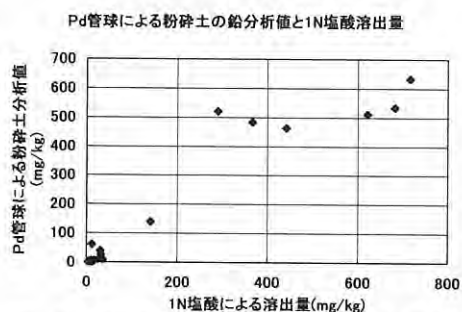
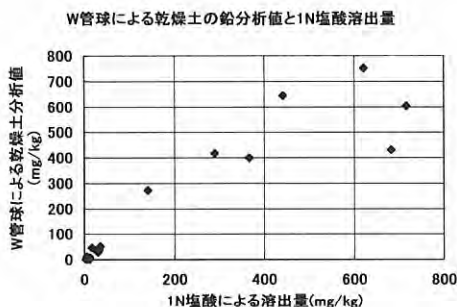
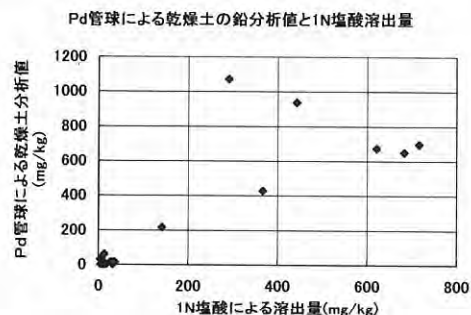
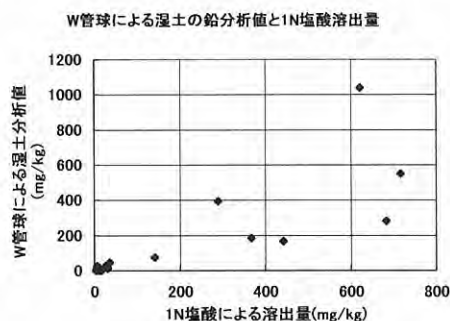
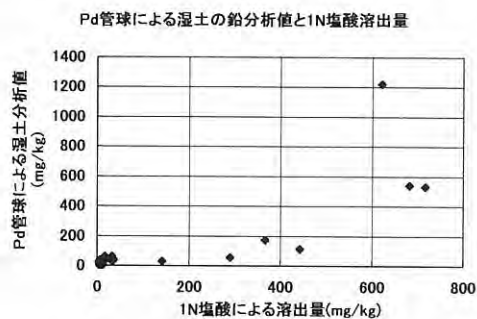
なお、これらの検量線を使うことにより鉛とカドミウムをそれぞれ19~847mg/kg、1~770mg/kgまで分析することができる。鉛とカドミウムの含有量がこれ以上の高い場合には、これらの検量線を外挿して強引に値を求めると、あるいは高濃度に

対応した検量線を作成しなくてはならない。

#### 4.2 試料調整法

土壌試料をEDXRFで分析する場合、最も簡易な方法は、土壌を風乾や粉砕せずに湿土のまま試料容器に入れて分析してしまう方法である。この方法は迅速に分析ができる利点があるものの、土壌水分がX線を吸収するため、蛍光X線強度の減衰が起きる。この減衰はカドミウムのKα線のように大きなエネルギーの特性X線に比べて、クロムのKα線のようにエネルギーの小さな特性X線で深刻である。また、試料容器のX線照射面に有害金属を含んだ粒子が多く配列してしまう場合と、少なく配列する場合では、有害金属の蛍光X線強度が異なってしまう。そのためにデータの再現性が良くない場合が多い。

次に容易な方法は、土壌を乾燥させた後に試料容器に入れて分析する方法である。この場合、水銀などの気化を防ぐために土壌試料を加熱せずに風乾させることが理想である。しかし、これでは時間がかかるため、現場分析ではホットプレートや乾



第14図 Pd管球を装備したEDXRFによる汚染土壌(鉛含有量847mg/kg以下)の鉛分析結果。

第15図 W管球を装備したEDXRFによる汚染土壌(鉛含有量847mg/kg以下)の鉛分析結果。

乾燥などで土壌試料を乾燥してしまう場合が多い。いずれの場合にも土壌から水分が除去されるため、水のX線吸収による蛍光X線強度の減衰が防止できる。

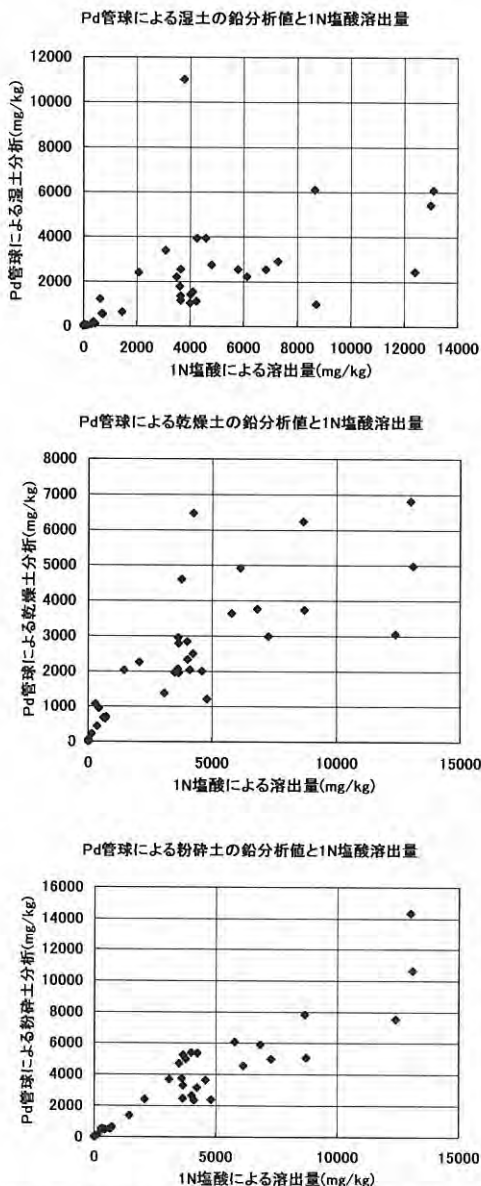
次の方法は、乾燥試料をメノウ乳鉢で粉砕し、標準試料と同様な粉末状態にし、標準試料とほぼ同量を試料容器に入れてEDXRF分析することである。この方法は手間がかかるものの、分析精度を向上させることができる。

### 4.3 EDXRFによる汚染土壌分析結果

第2, 3表に鉛汚染土壌, カドミウム汚染土壌のEDXRF分析結果を示す。分析対象とした試料は土壌を風乾・粉砕していない湿土, 水分を除去した

乾燥土, そして乾燥土をメノウ乳鉢で粉砕したものである。測定に使用したEDXRFとその分析条件は標準試料分析の場合と同じである。すなわち、鉛についてはパラジウム管球を装備したEDXRF(アワーズテック製モデル110)とタングステン管球を装備したEDXRF(モデル150)を用い、カドミウムについてはタングステン管球を装備したEDXRF(モデル150)を用いた。

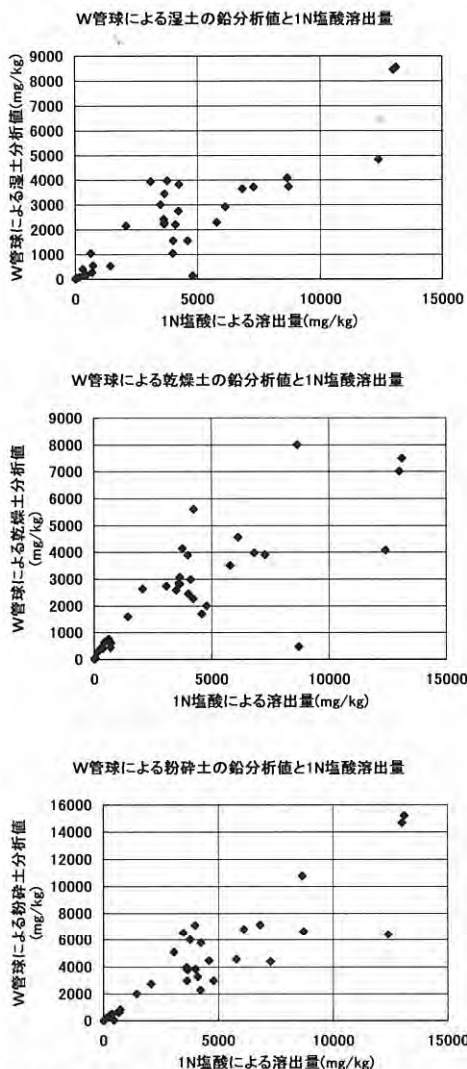
またEDXRFを用いた分析結果と、環境省告示第19号に定められた「土壌含有量調査に係る測定方法」による、土壌中の鉛及びカドミウム含有量の測定結果を比較するため、6g以上の土壌を1N塩酸溶液と重量体積比3%の割合になるように混合し、2時間連続振とうさせた後に、酸溶出する鉛と



第16図 Pd管球を装備したEDXRFによる汚染土壌(鉛含有量847mg/kg以上)の鉛分析結果。

カドミウムを測定した(第2, 3表), その結果, かなりの試料の鉛溶出量が, EDXRF検量線の濃度上限である847mg/kgを超えてしまっていることが判明した(第2表). 1N塩酸による鉛溶出量が847mg/kg以上の試料の場合には, 鉛分析用の検量線(第13図)の直線性が高濃度域まで延長できると仮定して, EDXRF分析を行った。

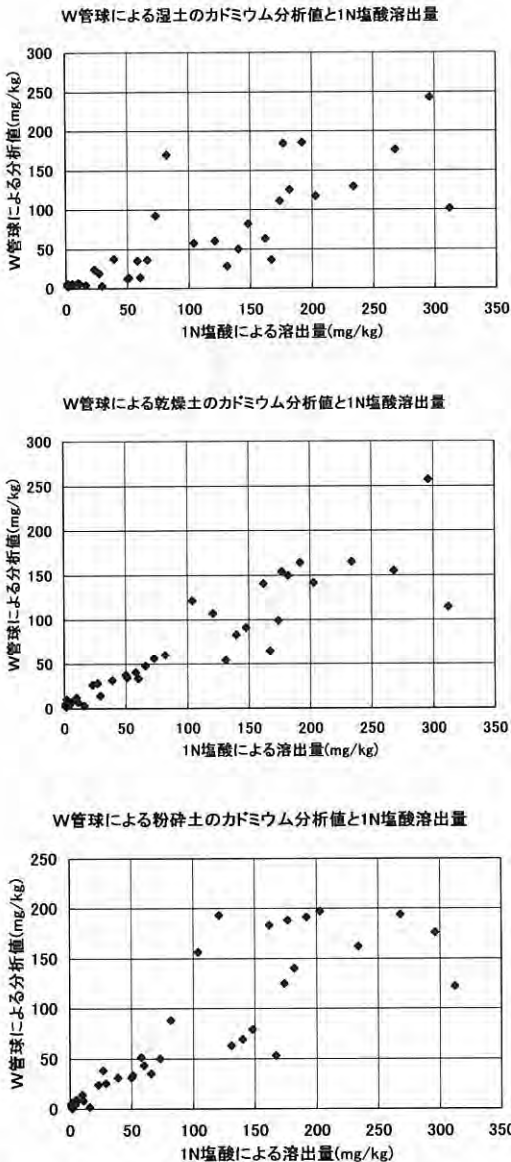
1N塩酸による鉛溶出量が847mg/kg以下の試料(鉛分析用の検量線が適応可能な試料)を対象



第17図 W管球を装備したEDXRFによる汚染土壌(鉛含有量847mg/kg以上)の鉛分析結果。

として, パラジウム管球を装備したEDXRF分析で得られた鉛含有量と, 1N塩酸による鉛溶出量を比較すると, 湿土のEDXRF分析値と1N塩酸溶出量とが対応しない場合が多い(第14図). 一方, 乾燥土や粉砕土の場合には, EDXRF分析値と1N塩酸溶出量とが一部の試料を除いて対応する(第14図). ただしデータのばらつきは粉砕土が最も少ない. 同様の傾向は, タングステン管球を装備したEDXRFによる鉛分析でも認められる(第15図).

1N塩酸による鉛溶出量が847mg/kg以上の試料の溶出量と, パラジウム管球装備のEDXRF分析結果の比較でも, 湿土の場合にはEDXRF分析値



第18図 W管球を装備したEDXRFによる汚染土壌のカドミウム分析結果.

が最もばらついてしまい、粉碎土のEDXRF分析値と1N塩酸溶出量とが最もよく対応する(第16図)、タングステン管球装備のEDXRFの場合でも同様である(第17図)。

1N塩酸によるカドミウム溶出試験の結果、すべての試料のカドミウム溶出量がカドミウム分析用の検量線の領域に収まっていることが判明した(第3表)。湿土試料、乾燥土試料、粉碎土試料に対するタングステン管球装備のEDXRF分析結果と、1N

塩酸によるカドミウム溶出量を比較すると、湿土と乾燥土のEDXRF分析値が1N塩酸溶出量に比べて少ない傾向にある(第18図)。しかし粉碎土のEDXRF分析値は1N塩酸溶出量とは200mg/kg以内においてほぼ対応する(第18図)。

以上の結果から、鉛やカドミウムを環境基準(150mg/kg)以上含む汚染土壌の鉛とカドミウム分析では、土壌試料を粉碎してEDXRF分析することにより、概ね1N塩酸溶出量を把握することが可能であることが確認された。従って現場で土壌をEDXRF分析することにより、土壌が汚染土壌であるかどうかを評価することが可能になる。

なお、鉛の分析に関してはパラジウム管球を装備したEDXRFが、タングステン管球を装備したEDXRFより励起効率の点で優れているものの、実用上はタングステン管球を装備したEDXRFでも鉛分析が可能である。またカドミウムはタングステン管球を装備したEDXRFでしか分析できない。

## 5. 今後のEDXRF利用の展望

### 5.1 様々な現場でのEDXRFの活用事例

近年のエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)の進歩は目覚しく、小型軽量であるにも係わらず、重金属分析に関しては大型の波長分散型蛍光X線分析装置に肉薄する性能を有するようになった。そのため、電子関連や材料関連などの産業界における品質検査や、考古学調査や美術品鑑定などの様々な分野で、EDXRFが現場分析で活用されている(Fiorini and Longoni, 1998)。

例えば環境先進国である欧州では、EC175条に準拠した電気器具の回収・リサイクル(Waste Electrical and Electric Equipment, 略してWEEEと呼ばれる)を進めるWEEE指令や、EC95条に準拠した電気器具に含有する鉛・水銀・カドミウム・六価クロム・ポリ臭化ビフェニール(PBB)、ポリ臭化ディフェニール(PBDE)の6物質の使用禁止の指令(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electric equipment, 略してRoHSと呼ばれる)により、製品中に含まれる鉛やカドミウムなどの濃度を迅速に測定して品質管理をする必要が生じたが、こうした品質管理のための検査機器としてEDXRFが生産現場で威力を



発揮している。

特にプラスチックなどには、難燃性を高めるためにWEEE指令やRoHSに抵触する有害物質を混入している場合がある。こうしたプラスチック部品を原子吸光分析や、ICP発光分析で分析する場合、検液の作成に大変な手間がかかる。欧州に家庭用電気製品や通信機器、玩具などを輸出する日本企業は、EDXRFを製造現場でのスクリーニング分析に活用している。

## 5.2 土壤汚染現場調査用EDXRFの開発

鉛やカドミウムなどの分析に適したEDXRFは、汚染土壤の現場分析にも活用することが可能である。特に土壤汚染対策法(平成14年法律第53号)の施行に伴い、土壤汚染状況調査の一環として、有害重金属含有量の迅速な評価のために、EDXRFの活用が期待されている。

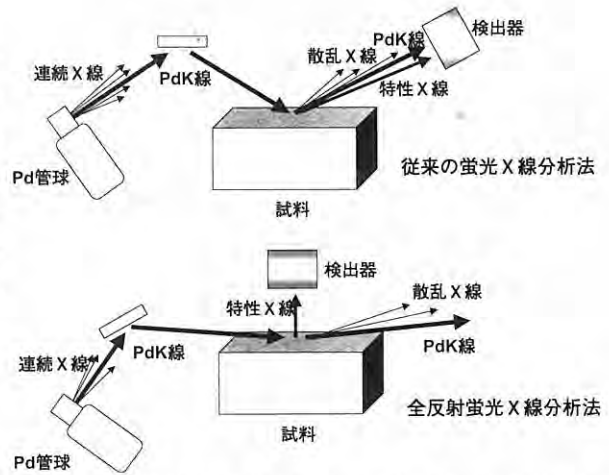
なお、汚染土壤の評価のためには、有害金属元素の含有量試験のみならず、土壤の有害重金属が地下水に拡散するリスクを評価するための溶出量試験も実施しなくてはならない。

溶出量試験は50gの土壤と500mlの純水を混ぜて6時間攪拌して検液を作成し、検液に溶出した有害物質の量を測定することにより、土壤中の有害物質の地下水へ移動するリスクを評価する。この溶出試験を現場で実施することができれば、地下水汚染の防止に役立つはずである。

従来、砒素や鉛などの有害金属元素の溶出基準(10ppb)は、水素化物発生原子吸光分析法やファーンズ原子吸光分析法、ICP質量分析法などを用いなければ測定できないレベルであり、現場簡易分析では困難であるとされてきた(環境庁水質保全局, 2000)。

しかし、最近の全反射蛍光X線分析法の進歩により、検液の超微量金属分析が可能となった(谷口, 1996)。全反射蛍光X線分析法は第19図に示すように、X線管球から照射されるX線を試料に対して非常に低角度で照射し、試料からの蛍光X線を試料直上から検出するものである。この方法では試料を励起しない入射X線を全反射させるため、散乱X線が検出器に入ることを最小限に抑えることができる。

従来の全反射蛍光X線分析装置はシリコンウエ



第19図 従来のEDXRF分析法(上)と全反射蛍光X線分析法を採用したEDXRF分析法(下)の相違。

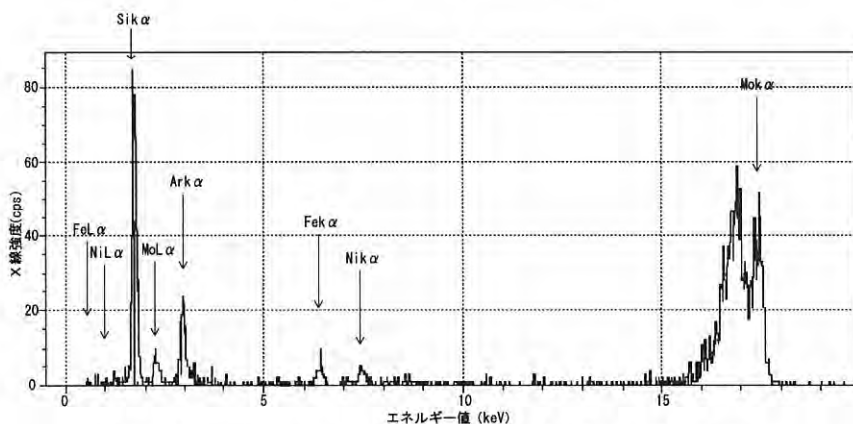
ハー表面の不純物分析などに使われるため、試料室が大きく、一般に大型装置であった。しかし、最近レンテック社は現場分析を可能とする小型・軽量の全反射蛍光X線分析装置の開発に成功した。

この現場分析用全反射蛍光X線分析装置(PicoTax)は出力50Wのモリブデン管球から照射されるX線をNi/C多層膜分光結晶を用いてモノクロ化した後、極めて低角で試料に照射し、試料直上においてシリコンドリフトチャンバー検出器(SDD)で蛍光X線を測定する。

PicoTaxの特徴は、全反射蛍光X線分析装置であるということとともに、モリブデン管球を使うことによりバナジウムからセレンまでの金属元素の $K\alpha$ 線と鉛の $L\alpha$ 線の励起効率を高めていることと、Ni/C多層膜分光結晶を用いることにより、モリブデン管球からの特性X線の反射率を高めていること、そして検出面積の大きなシリコンドリフトチャンバー検出器(SDD)を使って、蛍光X線を効率的に検出していることである。

ニッケル濃度100mg/lの原子吸光分析用標準試料 $10\mu\text{l}$ と、蒸留水10mlを十分に混ぜ合わせて $10\mu\text{g/l}$ のニッケル溶存液を作成し、この混合液を $5\mu\text{L}$ 採取して試料板に滴下して乾燥させた後に、蒸留水中に溶存する微量のニッケルをPicoTaxで分析した。なお、測定条件は管球電圧50kV、管球電流1mA、測定時間は500秒である。

この分析の結果、蒸留水中に極微量に存在する



第20図 全反射蛍光X線分析装置による蒸留水中の微量金元素分析結果。

鉄の $K\alpha$ 線のピークとともに、ほぼ同じピーク強度のニッケルの $K\alpha$ 線(7.473keV)のピークが確認された(第20図)。従って、溶液中に $10\mu\text{g/l}$ 溶存するニッケルを評価できることが明らかになった。

有害金属元素である砒素の $K\alpha$ 線(10.532keV)や鉛の $L\alpha$ 線(10.552keV)のエネルギー値はニッケルの $K\alpha$ 線(7.473keV)のエネルギー値に近い。ため、PicoTaxを土壌の溶出試験に用いることにより、検液中の $10\mu\text{g/l}$ の砒素や鉛濃度を評価することができる可能性が高い。

## 6. おわりに

EDXRFの技術進歩は目覚しく、検出器や分光結晶の改良に伴って小型・軽量化と高性能化を果たしつつある。こうしたEDXRFは現場分析での活用することが可能であり、土壌分析に関して言えば有害金属元素の含有量と溶出量が環境基準を超過したものであるかどうかを十分に評価できる。

今後は更なる小型・軽量化が進み、調査現場で

土壌や岩石などの固体試料はもとより、河川水、地下水などの主成分・微量成分化学分析ができる時代が来ると期待される。

### 引用文献

- Fiorini, C., Kemmer, J., Lechner, P., Kromer, K., Rohde, M. and Schulein, T. (1997): A new detection system for x-ray micro-analysis based on a silicon drift detector with Peltier cooling. *Review of Scientific Instruments*, Vol.68, No.6, 2461-2465.
- Fiorini, C. and Longoni, A. (1998): Application of a new noncryogenic x-ray detector in portable instruments for archaeometric analyses. *Review of Scientific Instruments*, Vol.69, No.3, 1523-1528.
- 環境庁水質保全局(2000):土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針および運用基準, 135.
- 谷口一雄(1996):蛍光X線分析, 高純度化技術大系, 第一巻, 分析技術, 保母敏行監修, フジテクノシステム, 1145.
- 寺島 滋・今井 登・富永 衛・平田静子・谷口政碩(2000):地質調査所土壌標準試料JSO-2の調整, *Bunseki Kagaku*, Vol.49, No.5, 319-324.

MARUMO Katsumi, SHIRATORI Toshikazu, KIKUCHI Tatsuya and TOMOGUCHI Masaru (2003): Heavy metals analysis of soils using portable X-ray Fluorescence Spectrometry.

< 受付: 2003年5月15日 >