

岩木山山頂付近の土壌試料に関する PIXE 分析値と XRF 分析値の比較と補正

鶴見 實、種市香織、菅原英里香

弘前大学大学院理工学研究科
青森県弘前市文京町3

1 はじめに

土壌試料は有機物や粘土鉱物、岩石片などさまざまな物質の混合物と考えられており、その組成の成り立ちの解明が待たれている。PIXE 分析法は微量試料の多元素を同時に分析でき、利用者にとって簡便な方法である。この方法を土壌試料に生かすため、調整法などを検討していく。

土壌試料を分析する手法として蛍光 X 線分析法は、比較的信頼のおける方法として知られている。しかし、蛍光 X 線分析法は精確さを求める時に分析の前処理として灼熱処理が必要であり、揮発性成分の定量は出来ない。また落ち葉や植物試料の場合、試料を大量に必要とする。それに対して PIXE 分析法は、少量の試料で主成分の分析が出来ることに加え、灼熱処理を必要としないため揮発性成分の定量が可能になるという利点がある。蛍光 X 線分析法との十分な比較検討が必要とされる。

ここでは岩木山山頂付近の土壌試料に対し、蛍光 X 線分析法 (XRF 分析法) で得られた分析値 (XRF 分析値) と PIXE 分析法を用いて得られた分析値 (PIXE 分析値) の比較を行う。去年までの結果によると、当研究室で採取した岩木山山頂付近の土壌に対する PIXE 分析値の酸化物換算した合計値は $100 \pm 30\%$ であった。PIXE 分析法は試料や元素の性質、調整技術に比較的依存する方法である。PIXE 分析値を酸化物換算した値が 100% にならない原因のひとつとして、土壌粉末試料と Pd-C 標準物質との混合が不十分であったためと考え、混合時間を 15 分から 60 分へと延長させた。その結果、混合時間を延長させることによってバラツキが軽減されることが判明した。試料を 60 分混合することによって、土壌粉末試料と Pd-C 標準物質がより均質となり、試料がより微粒子となったことで、このような結果が得られたと考えられる。

PIXE 分析値の酸化物換算した合計値が $100 \pm 30\%$ であるのに対して、XRF 分析値の酸化物換算した合計値は $100 \pm 2\%$ であり、両者を比較すると PIXE 分析値の誤差は大きい。PIXE 分析による SiO_2 値のみを見ても 100% を超えるものもあることから、PIXE 分析値の酸化物換算合計値を 100% に補正する必要があると考えられる。これまでは標準試料として NIES 標準岩石を用いて、個々の元素の補正を行っていた。しかし、我々の分析対象は土壌試料であり、岩石ではないことから今回は「NIES 標準試料 Pond Sediment(池底質試料)」を標準試料に採用した。今までの PIXE 分析値を用いた研究から、Na と Mg の PIXE 分析値は XRF 分析値より低い値となっていることが分かっている。これは Na と Mg が自己吸収を

しているためだと思われる。そこで、PIXE 分析値の酸化物換算値を補正する方法について検討すると共に、さらに 100%補正後に Na と Mg の PIXE 分析値が改善されているか、XRF 分析値との比較を行った。

今回は灼熱処理を行った土壌試料も PIXE 分析にかけた。灼熱処理した試料と、灼熱処理しない試料の PIXE 分析値を比較して、揮発性成分の特徴についても述べていく。

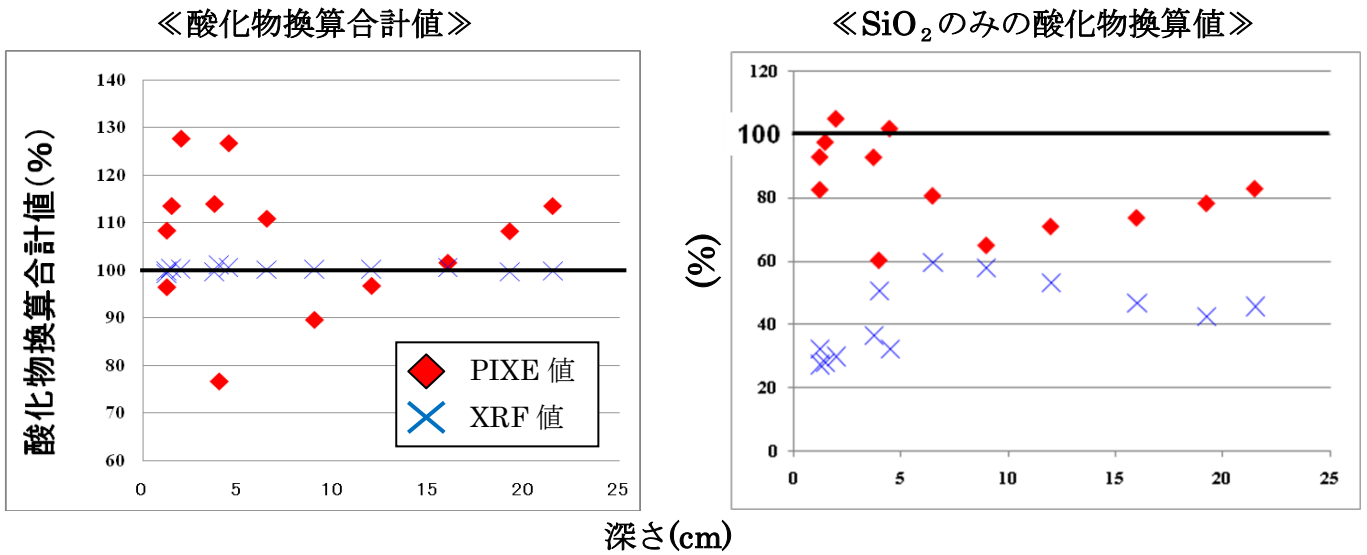


図 1. 岩木山付近土壌試料の PIXE 分析値の酸化物換算値
(左 酸化物換算合計値、右 SiO₂のみの酸化物換算値)

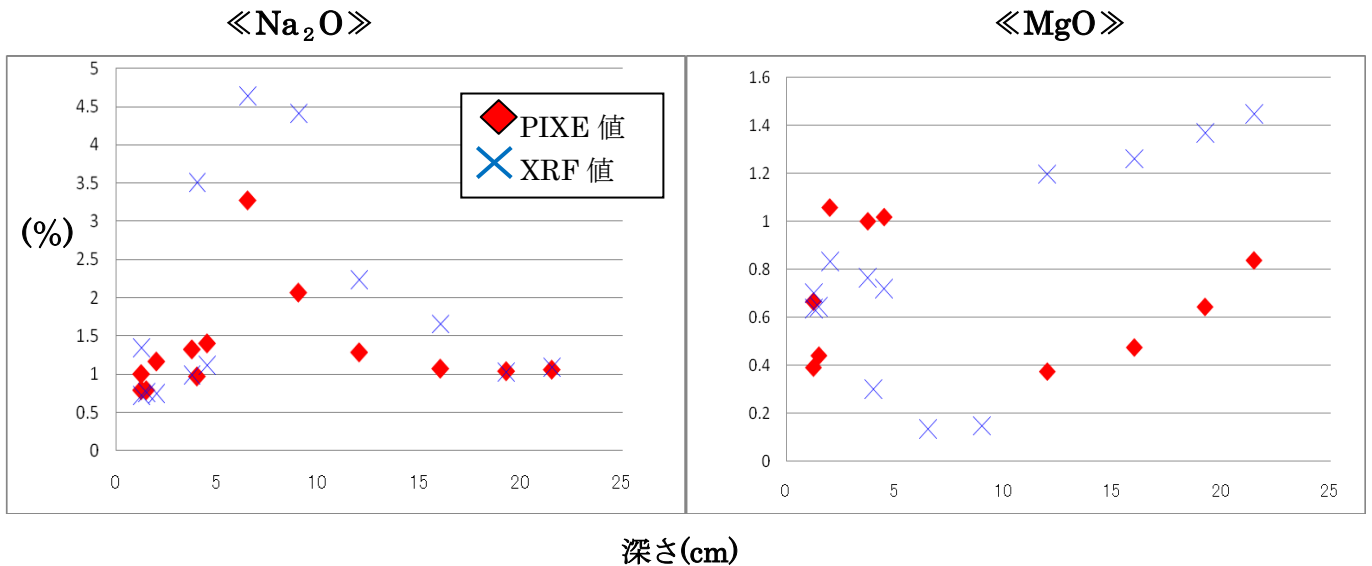


図 2. Na₂O の PIXE 分析値、XRF 分析値

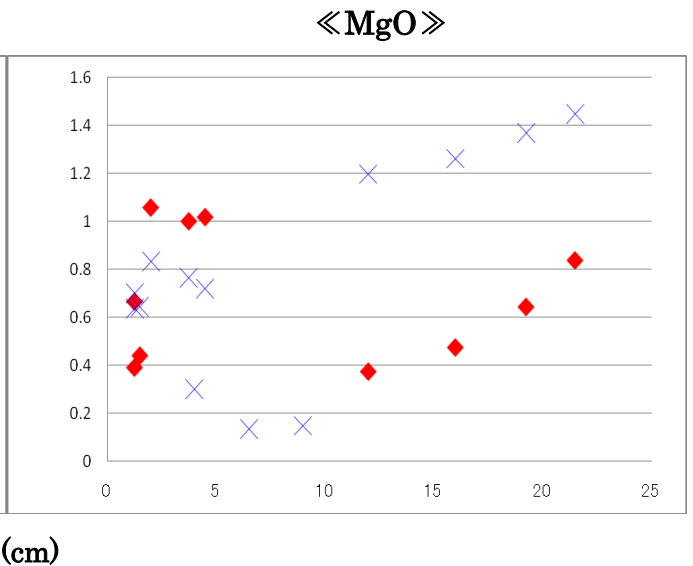


図 3. MgO の PIXE 分析値、XRF 分析値

2 試料採取

2.1 採取地点

試料の採取は、岩木山山頂付近のくぼ地で行った。くぼ地はお椀のような地形になっており、降雨は地下浸透する以外に排水する場所がないため、大気降下した不溶性汚染物質はくぼ地内に留まると考えられる。

採取地点一帯は、森林限界を超えた高地にあり、植生として草やコケが見られるだけで、大きな樹木はない。

採取地点一帯の地質は、岩木火山の第三系の火山噴出物である。岩木火山は主に安山岩から構成されている。



図4. 採取地点

2.2 採取方法

土壌断面に対して垂直方向に約23cmの塊のまま採取し、垂直土壌と呼ぶ。垂直土壌の色は、深さ0-5.5cmは黒色土、5.5-10.5cmは褐色土、10.5-23cmは黒色土であり、深さ7cmまで根がはっていた。この垂直土壌から北西に30cm離れた地点で深さ6cmの塊として表層土壌Aを採取。垂直土壌から北東に40cm離れた地点で深さ5cmの塊として表層土壌Bを採取。垂直土壌から西に1m35cm離れた地点で深さ4cmの塊として表層土壌Cを採取。

その後、実験室にて採取した土壌を切り分けた。垂直土壌は深さ方向に0-2.5cm、2.5-5.5cm、5.5-7.5cm、7.5-10.5cm、10.5-13.5cm、13.5-18.5cm、18.5-20cm、20-23cmの8つに分けた。表層土壌Aは深さ方向に0-3cm、3-6cmの2つに分けた。表層土壌Bは深さ方向に0-2.5cm、2.5-5cmの2つに分け、表層土壌Cは深さ方向0-4cmのまま分析を行った。

3 測定方法

3.1 前処理

土壌試料は2週間実験室内で自然乾燥した後、65℃に設定した乾燥機で48時間乾燥させた。乾燥させた土壌試料から、大きな枝や木の根、コケなどを取り除いてから自動乳鉢を用いて粉末化した。細かい根などは、土壌と一緒に粉末化した。なお、Litterなどの有機物の多い試料は粉末化に時間がかかる。そのため前もってポリエチレン製の袋内で、手で揉み、細かくした。

3.2 試料調製

3.2.1 PIXE 分析法

土壌試料の化学成分の定量には内部標準法を用いた。この方法は、土壌などの粉末試料に適しているとされている。内部標準試料として Pd-C を用いた。Pd-C (5%Pd) 10mg と土壌試料 50mg を 60 分間混合し、混合試料中の Pd 濃度が約 10000ppm となるよう調整した。混合試料をピンセットで極微量つまみとり、シートの中央に置く。コロジオン 10%溶液 (エタノール : ジエチルエーテル = 1 : 1) を 3 μ l とり、試料の上に滴下し、直径 7mm ほどの円状に広げる。

前処理を終えた試料の PIXE 分析とデータ解析は、(社)日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターに依頼した。

PIXE 分析法により、得られた成分は、主成分 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、TiO₂、MgO、Na₂O、CaO、MnO、P₂O₅、の 10 元素、微量成分 Cl、S、Nb、Zr、Y、Sr、Rb、Th、Pb、Zn、Cu、Ni、Hg、As、Se、Ga、V、Cr、Co、Br、Mo の 21 元素である。

3.2.2 蛍光 X 線分析法 (XRF)

土壌試料の化学成分のうち、主成分である SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、TiO₂、MgO、Na₂O、CaO、MnO、P₂O₅、の 10 元素、微量成分 Nb、Zr、Y、Sr、Rb、Th、Pb、Zn、Cu、Ni の 10 元素が蛍光 X 線分析法により得られた。定量にはガラスビード法を用いて、分析試料を灼熱処理し調製した。分析に用いた装置は、Philips 社製 PW2400 型全自動蛍光 X 線分析装置である。

○灼熱減量 (LOI)

試料を灼熱処理することで減量する重量分を灼熱減量 (Loss on Ignition、略称 LOI) とする (式 3-1)。LOI の内容として考えられるのは、水素、炭素、窒素、硫黄などの有機物、塩素やリンなどの一部の無機物、室温では乾燥することのできない結晶水である。土壌試料を量り取る量は、灼熱後に試料が蛍光 X 線分析に必要な量である 1.8g 以上残るようにした。試料中の有機物含有量によって LOI が異なるため、灼熱する量を試料ごとに変えた。特に、Litter などの有機物に富む土壌上部の LOI は 90%を超えるので、量り取る量を 30~40g とした。

$$\text{LOI}(\%) = ((\text{灼熱処理前重量}(\text{g}) - \text{灼熱処理後重量}(\text{g})) / \text{灼熱処理前重量}(\text{g})) \times 100 \quad \dots (3-1)$$

○ガラスビード法による調節

粉末試料に対してガラスビード法 (融解試料調製法) による調製をおこなった。この方法は、ガラス円板試料に加工調整することで試料の均一性を高め、優れた分析結果が得られる。灼熱処理した土壌試料 1.8g を精秤し、融剤を加えて試料と融剤 1 : 2 の割合になるようにする。融剤には Li₂B₄O₇ と LiBO₄ (Merck 製, A20) を 8 : 2 (Li₂B₄O₇ 約 2.90g、LiBO₄ 約 0.72g) に混ぜたものを使用した。ただし、Li₂B₄O₇、LiBO₄ には微量の水分が含まれており、熔融時に一定の割合蒸発し、減量する。このため、あらかじめ熔融時間と減少量の関係を測定しておき、熔融後に試料 : 融剤 = 1 : 2 の比率となるように Li₂B₄O₇、LiBO₄ を精秤した。

4 補正方法

4.1 標準試料について

今回は標準試料として、「NIES 標準試料 Pond Sediment」を用いた。文献値を表1に示す。

Pond Sediment : 東京都文京区本郷 東京大学 三四郎池(池底質試料)、1980年採取
保証値と参考値は岡本・不破(1981)による

表1. NIES 標準試料 Pond Sediment の保証値

	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	K ₂ O %	Na ₂ O %
文献値	20.03	9.34	1.13	0.82	0.77
文献値誤差	±0.5	±0.35	±0.06	±0.06	±0.04

	Zn Ppm	Cu ppm	Pb ppm	Cr Ppm	Ni ppm	Co ppm	Cd ppm	As ppm
文献値	343	210	105	75	40	27	0.82	12
文献値誤差	±17	±12	±6	±5	±3	±3	±0.06	±2

表2. NIES 標準試料 Pond Sediment の参考値

	SiO ₂ %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Mn ppm	V Ppm	Sr ppm
文献値	44.92	1.07	0.32	770	250	110

	Rb Ppm	Sc ppm	La ppm	Br Ppm	Sb Ppm	Hg ppm
文献値	42	28	17	17	2	1.3

4.2 NIES 標準試料 Pond Sediment の PIXE 分析値

PIXE 分析法によって定量された NIES 標準試料 Pond Sediment の分析値結果である。今回の NIES 標準試料 Pond Sediment における乾燥減量係数は 0.889 であり、PIXE 分析値に乾燥減量係数で割った値を、表 3 に示す。

分析の誤差については 30%以下のものを採用する。30%~50%のものは、斜体で表記し採用する。50%以上の元素に関しては水色で示し、値として信用できないため不採用とする。また、Overlapping Peak が検出されている場合、その値を最優先に採用した。主要元素 (Si、Al、Fe、Mn、Ti、Ca、K、Mg、Na、P) については酸化物換算した値を記載する。

分析における試料のカバーと分析値の採用について、Ca~Ni と Na~K に対して Mylar 吸収体を用いてそれぞれ別の検出器で測定され、Cu より重い元素に対して特殊吸収体を用いて検出された値を採用した。

表 3. NIES 標準試料 Pond Sediment(P.S)保証値と PIXE 分析値

	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	K ₂ O %	Na ₂ O %
2008.12 PIXE 値(30 分混合)	13.67	8.31	0.89	0.62	0.44
2009.7 PIXE 値(60 分混合)	16.58	10.63	0.97	0.63	0.48
2009.9 PIXE 値(60 分混合)	18.35	11.36	0.94	0.75	0.65
NIES 標準試料 P.S 保証値	20.03	9.34	1.13	0.82	0.77

	Zn ppm	Cu ppm	Pb ppm	Cr Ppm	Ni Ppm	Co ppm	As Ppm	Cd ppm
2008.12 PIXE 値(30 分混合)	295	196	133	104				
2009.7 PIXE 値(60 分混合)	382	261	173	101			14.9	
2009.9 PIXE 値(60 分混合)	530	257	171	119			9.5	
NIES 標準試料 P.S 保証値	343	210	105	75	40	27	12.0	0.82

表 4. NIES 標準試料 Pond Sediment(P.S)参考値と PIXE 分析値

	SiO ₂ %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	MnO %
2008.12 PIXE 値(30 分混合)	29.36	0.77	0.10	0.07
2009.7 PIXE 値(60 分混合)	32.52	0.97	0.09	0.10
2009.9 PIXE 値(60 分混合)	35.43	1.09	0.30	0.10
NIES 標準試料 P.S 参考値	44.92	1.07	0.32	0.10

	V ppm	Sr ppm	Rb ppm	Sc ppm	La ppm	Br Ppm	Hg ppm
2008.12 PIXE 値(30分混合)	79.6	106	45			16	
2009.7 PIXE 値(60分混合)	176	95	62			18	33.5
2009.9 PIXE 値(60分混合)	190	115	45			25	6.7
NIES 標準試料 P.S 参考値	250	110	42	28	17	17	1.3

4.3 NIES 標準試料 Pond Sediment を用いた PIXE 分析値の補正方法の検討

標準試料の文献値とその標準試料の PIXE 分析値を比較し、PIXE 分析値の補正方法を検討した。

以下の補正方法を用いる。この補正法では、元素を2つのグループに分類し、それぞれのグループで補正したあと100%補正を行う。

グループの分類方法として、NIES 標準試料 Pond Sediment の保証値または参考値と PIXE 分析値(2009年7月、9月、11月、12月)の比率を求め、その比率が毎回どれ位ばらつくかで分類した。バラツキの範囲で一致している元素をAグループとし、一致していない元素をBグループとした。ただし、MgはNIES 標準試料 Pond Sediment の保証値、参考値ともになかったため、XRF 分析値との比率を求めた。

表7にはNIES 標準試料 Pond Sediment の保証値、参考値とXRF 分析値との比率を示した。

表5. NIES 標準試料 Pond Sediment の保証値(参考値)/PIXE 分析値または保証値(参考値)の比率

※保証値はAl₂O₃、Fe₂O₃、CaO、K₂O、Na₂Oの5元素、参考値はSiO₂、TiO₂、P₂O₅、MnOの4元素

	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	SiO ₂ %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	MnO %
2009.7 分析値	1.21	0.88	1.16	1.30	1.60	1.38	1.10	3.56	1.00
2009.9 分析値	1.09	0.82	1.20	1.09	1.18	1.27	0.98	1.07	1.00
2009.11 分析値	0.99	0.89	1.09	1.10	1.58	1.14	1.13	1.39	1.08
2009.12 分析値	1.03	0.83	0.79	1.05	1.52	1.09	0.97	2.13	0.95
保証値(参考値)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

表6. XRF 分析値/PIXE 分析値またはXRF 分析値の比率

	MgO %
2009.7 分析値	1.63
2009.9 分析値	1.65
2009.11 分析値	3.64
2009.12 分析値	4.16
XRF 分析値	1.00

表 7. NIES 標準試料 Pond Sediment の保証値(参考値)/XRF 分析値または保証値(参考値)の比率

※保証値は Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、K₂O、Na₂O の 5 元素、参考値は SiO₂、TiO₂、P₂O₅、MnO の 4 元素

	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	SiO ₂ %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	MnO %
XRF 分析値	0.99	0.98	0.97	0.94	0.96	0.95	1.03	0.97	0.96
保証値(参考値)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

4.3.1 Fe、Ca、K、Ti、P、Mn、微量元素 (A グループ)

主要元素である Fe、Ca、K、Ti、Mn、P と微量元素を A グループとする。A グループの主要元素は表 5 に示した NIES 標準試料 Pond Sediment の PIXE 分析値と保証値または参考値の比率がバラツキの範囲でよく一致していると考えられる。図 7 より、PIXE 分析値と XRF 分析値の相関も良いと判断した。この 2 つの理由から Fe、Ca、K、Ti、P、Mn は PIXE 分析値をそのまま採用する。P は表 5 のバラツキも大きく、XRF 分析との相関も他と比べて良いとは言えないが、100%補正を行っても改善されなかったため A グループとした。図 6、8 より、微量元素の PIXE 分析値と XRF 分析値は Cu、Zn 以外はあまりバラツキが無いように思えるため、A グループは生データを個々の補正も 100%補正もせず、PIXE 分析値をそのまま採用する。

4.3.2 Si、Al、Na、Mg、(B グループ)

A グループ以外の主要元素である Si、Al、Na、Mg を B グループとする。A グループに比べて、NIES 標準試料 Pond Sediment の PIXE 分析値と保証値または参考値の比率のバラツキが大きく、XRF 分析値との相関も悪いため、100%補正する必要があると判断した。Na と Mg は自己吸収が起こるため補正が必要となる。補正には NIES 標準試料 Pond Sediment の補正係数を用いる。100%補正には LOI を加えて全体が 100%になるように補正係数 (式 4-2) (式 4-3) を生データにかける (式 4-1)。

$$\text{補正值} = \text{生データ} \times \text{標準土壌補正係数}^*1 \times 100\% \text{補正係数}^*2 \dots \dots \dots \text{(式 4-1)}$$

$$*1 \text{ 標準土壌補正係数} = (\text{NIES 標準試料 保証値 or XRF 分析値}) / \text{PIXE 分析値} \dots \dots \text{(式 4-2)}$$

$$*2 \text{ 100\%補正係数} = (100 - \text{LOI}) - (\text{A の和})(\%) / \text{B}_{\text{酸化物の和}}(\%) \dots \dots \text{(式 4-3)}$$

4.4 100%補正法 考察

4.4.1 Fe、K、Ti、Ca、P、Mn、微量元素 (A グループ)

A グループは個々の補正も 100%補正もせずに PIXE 分析値の生データで採用した。しかし P は検出誤差も大きく、100%補正を行っても改善されなかった。P の PIXE 分析値を改善するための対策(試料調整や P の補正法)の検討が必要だと思われる。

微量元素である Cu と Zn は PIXE 分析値と XRF 分析値の相関も悪く、誤差も大きい。Cu と Zn の PIXE 分析値は補正した方が良いのか今後検討する。微量元素は検出誤差の大きなデータが多く、採用できる数も少ない。微量元素の検出は試料調整の技術に左右される可能性があるため、試料調整の技術向上も課題となる。

4.4.2 Si、Al、Na、Mg (B グループ)

PIXE 分析値、100%補正をした PIXE 分析値、XRF 分析値の 3 つを試料採取深度とともに図 9 に示した。PIXE 分析値に比べ、100%補正をした PIXE 分析値は深さに伴い滑らかな分布となっている。結果として PIXE 分析値と XRF 分析値の相関も改善された。(図 10)

Na と Mg は自己吸収が起り XRF 分析値よりも PIXE 分析値は低い値だったが、今回の 100%補正を行いほとんどの地点で改善されたと言える。

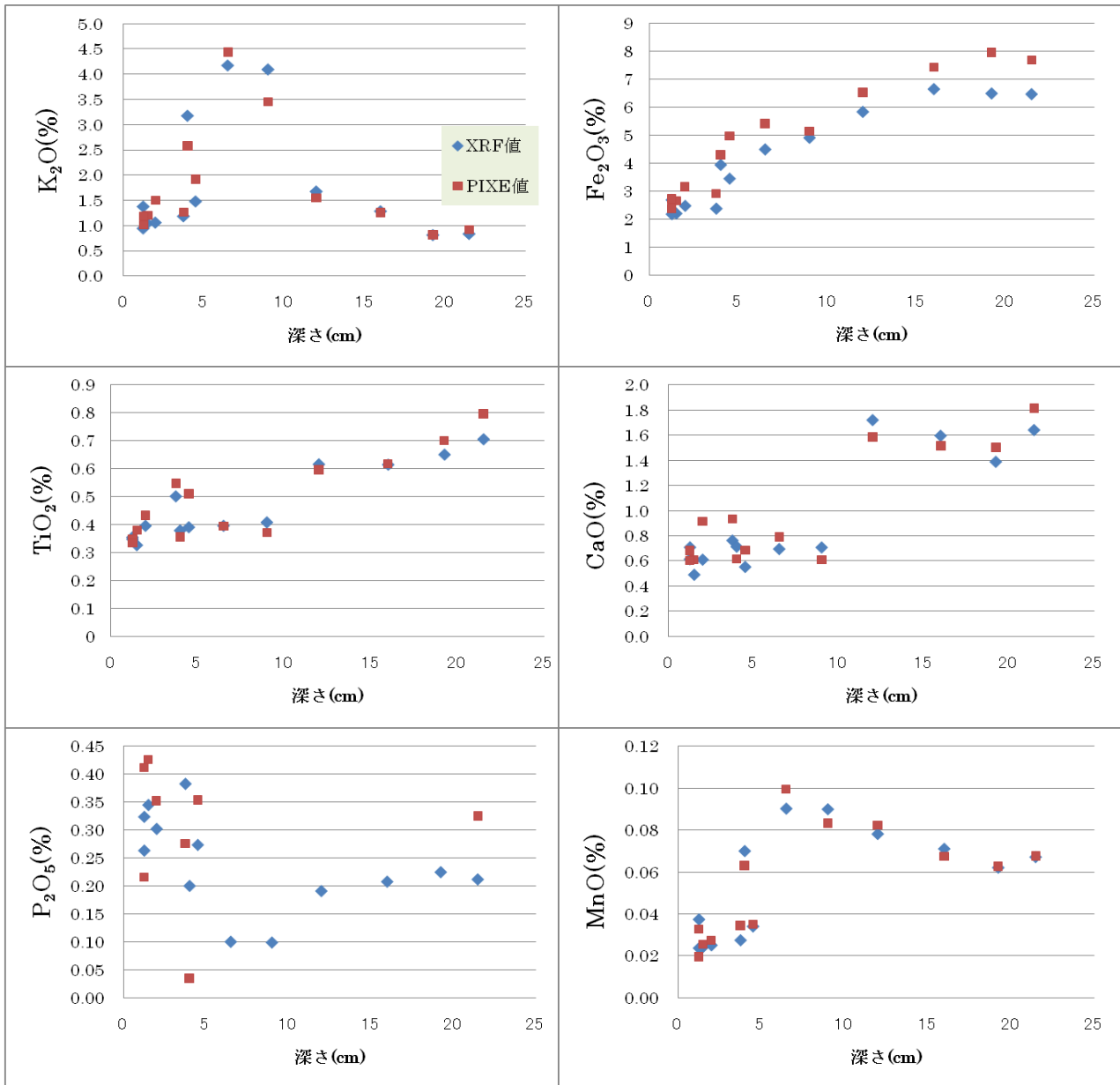


図5. Aグループ(K、Fe、Ti、Ca、P、Mn)のPIXE分析値とXRF分析値

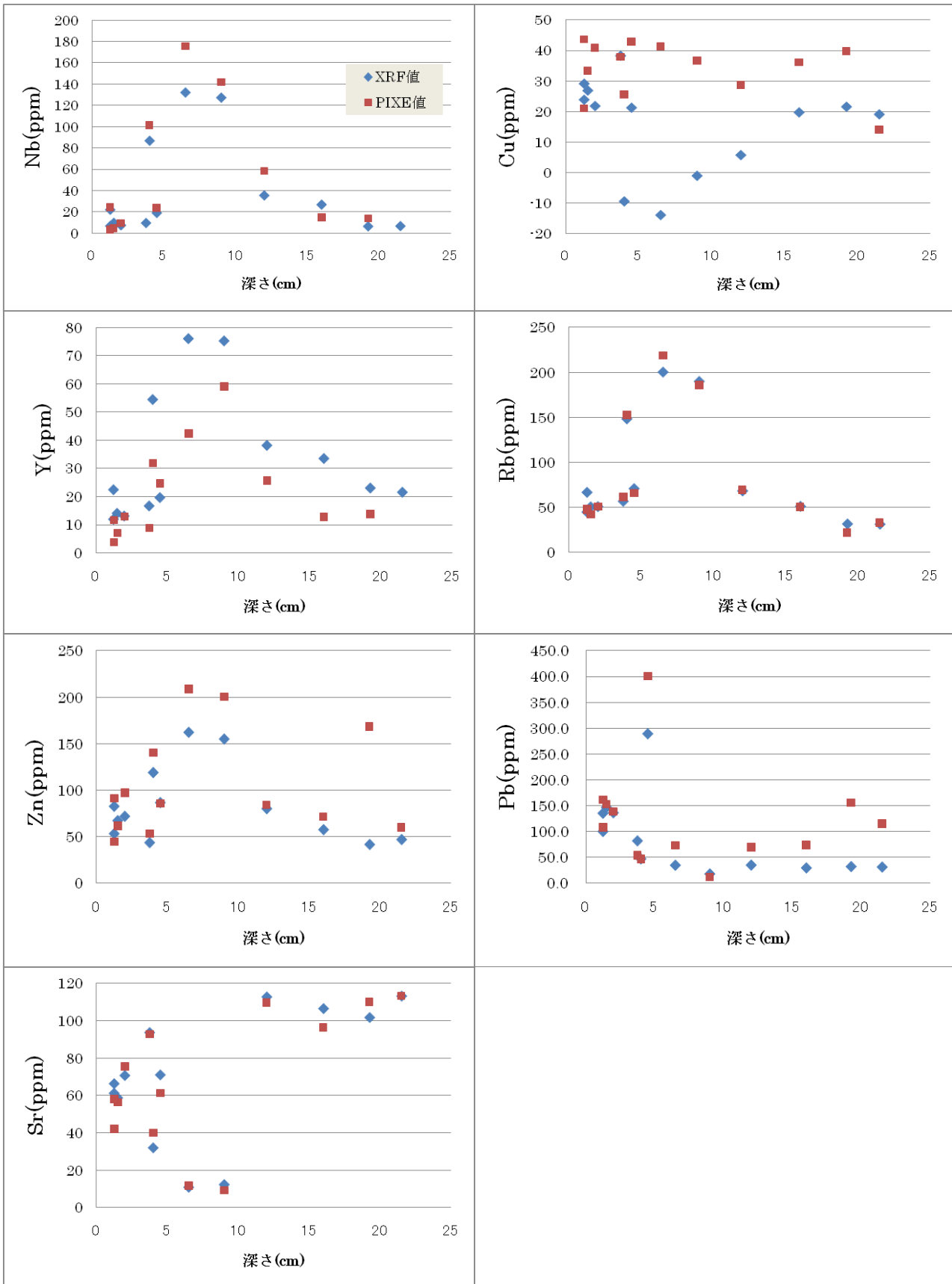


図6. Aグループ(微量元素)のPIXE分析値とXRF分析値

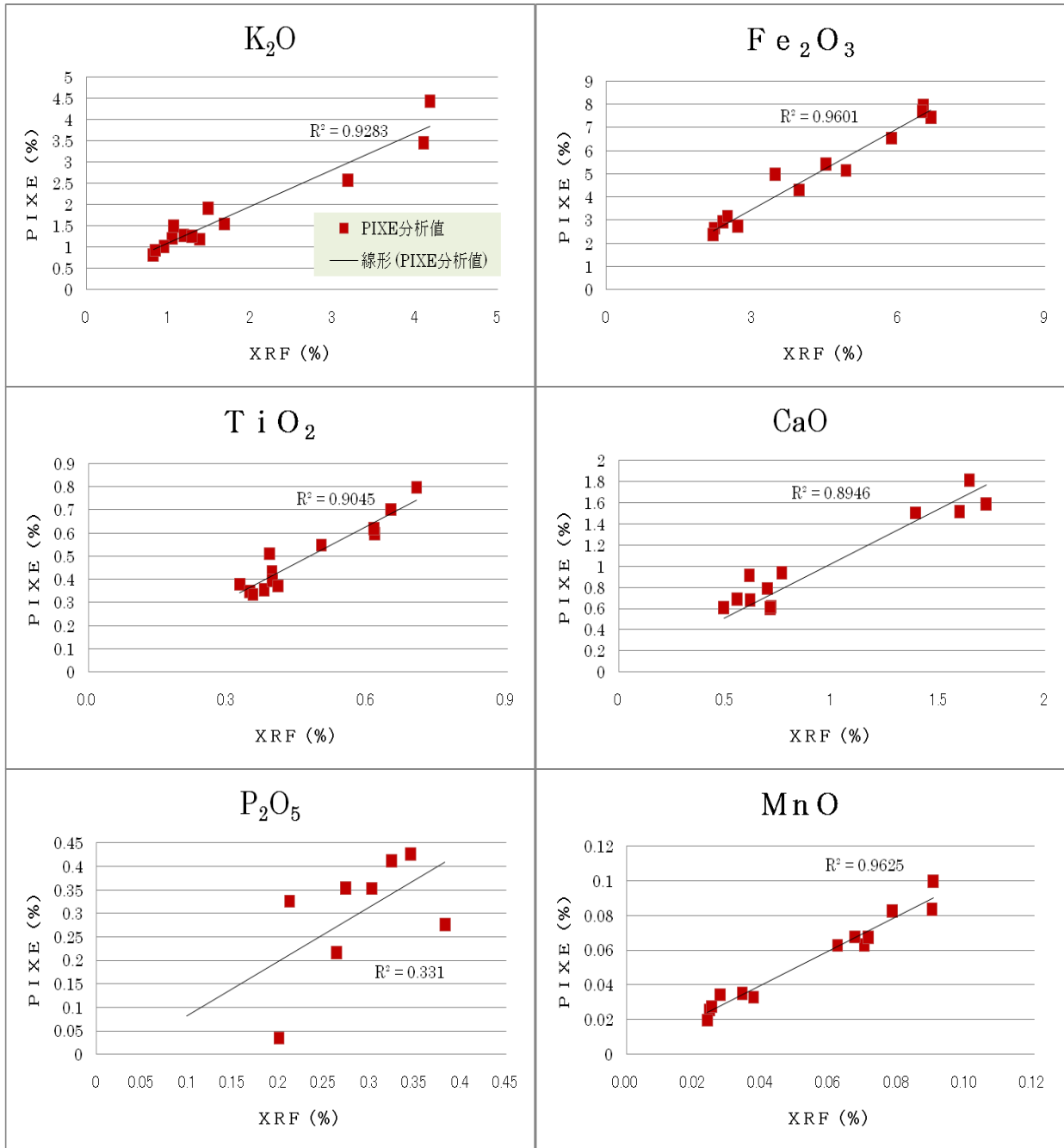


図7. Aグループ(K、Fe、Ti、Ca、P、Mn)のPIXE分析値とXRF分析値の相関

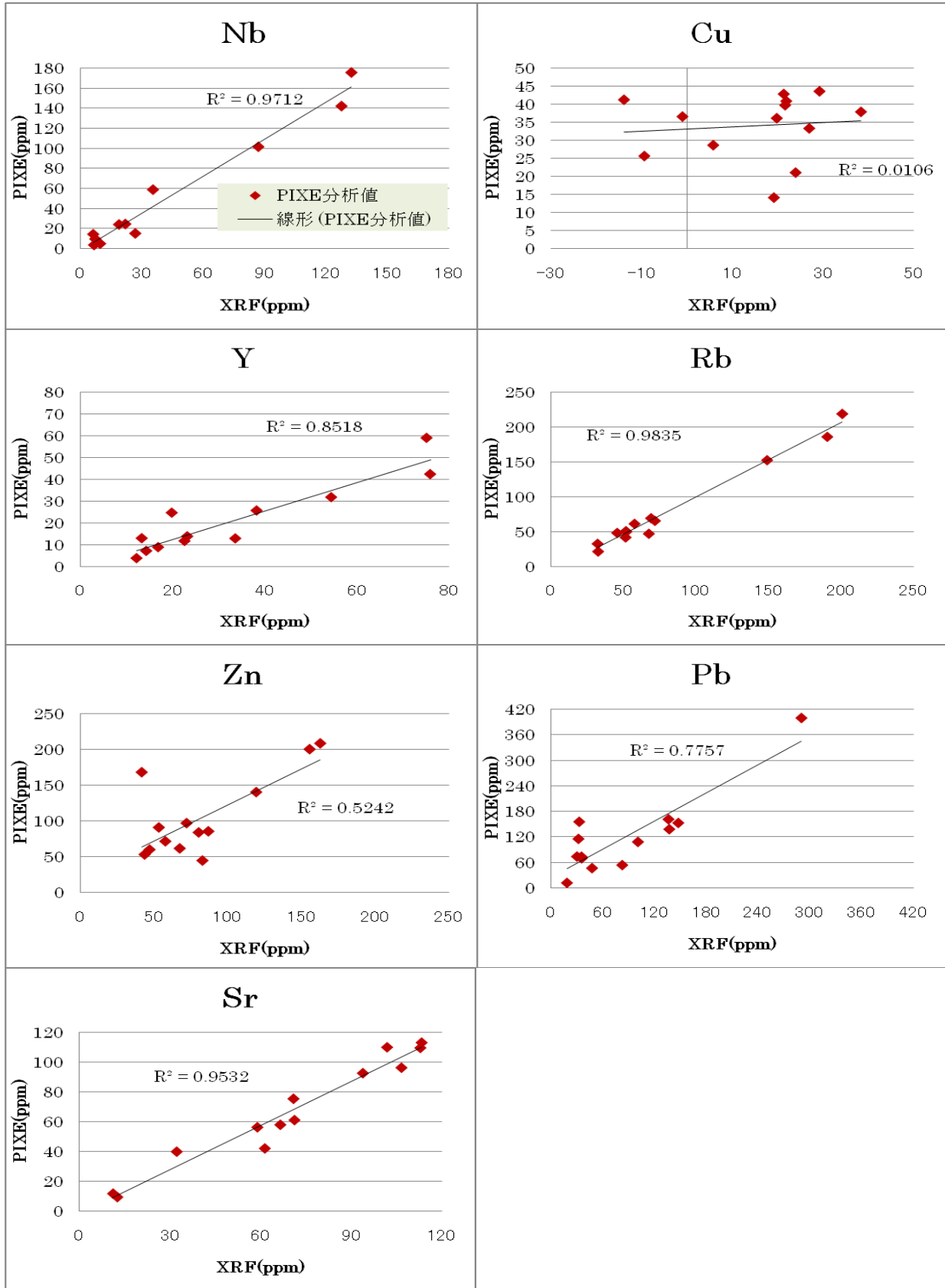


図8. Aグループ(微量元素)のPIXE分析値とXRF分析値の相関

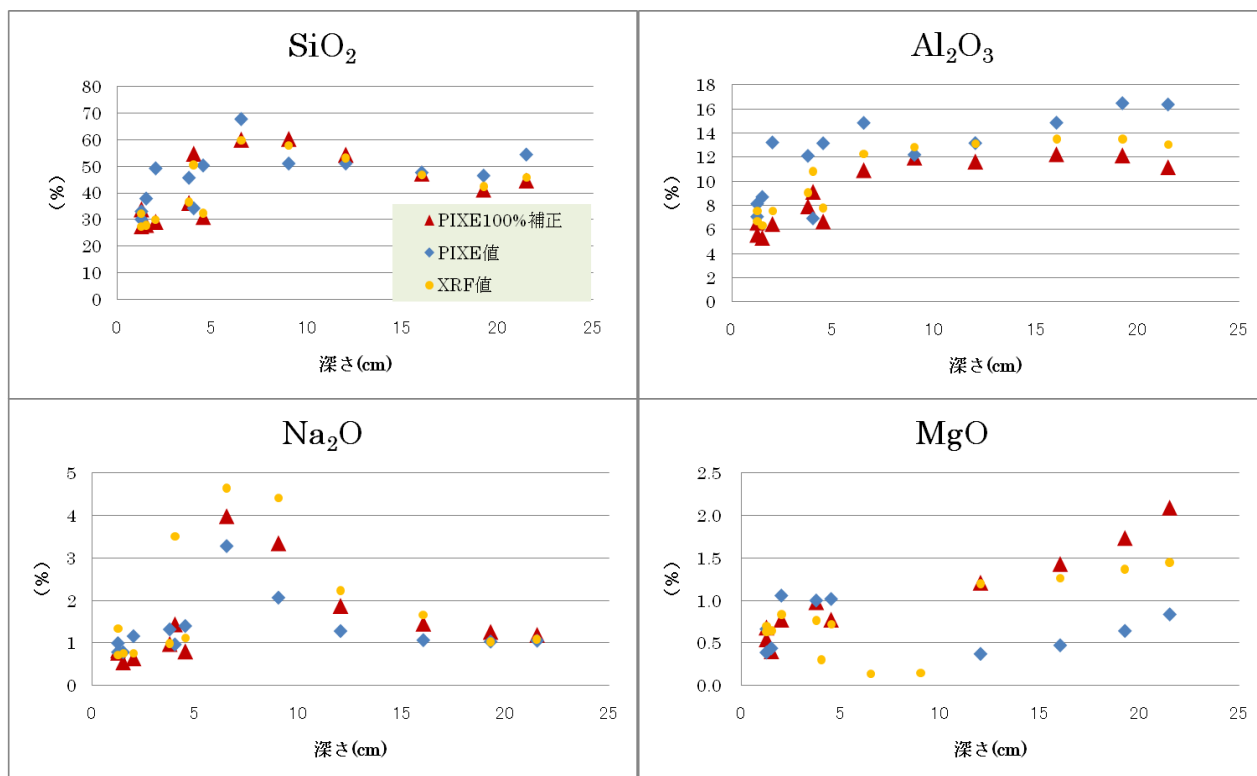


図9. BグループのPIXE分析値、100%補正PIXE分析値、XRF分析値

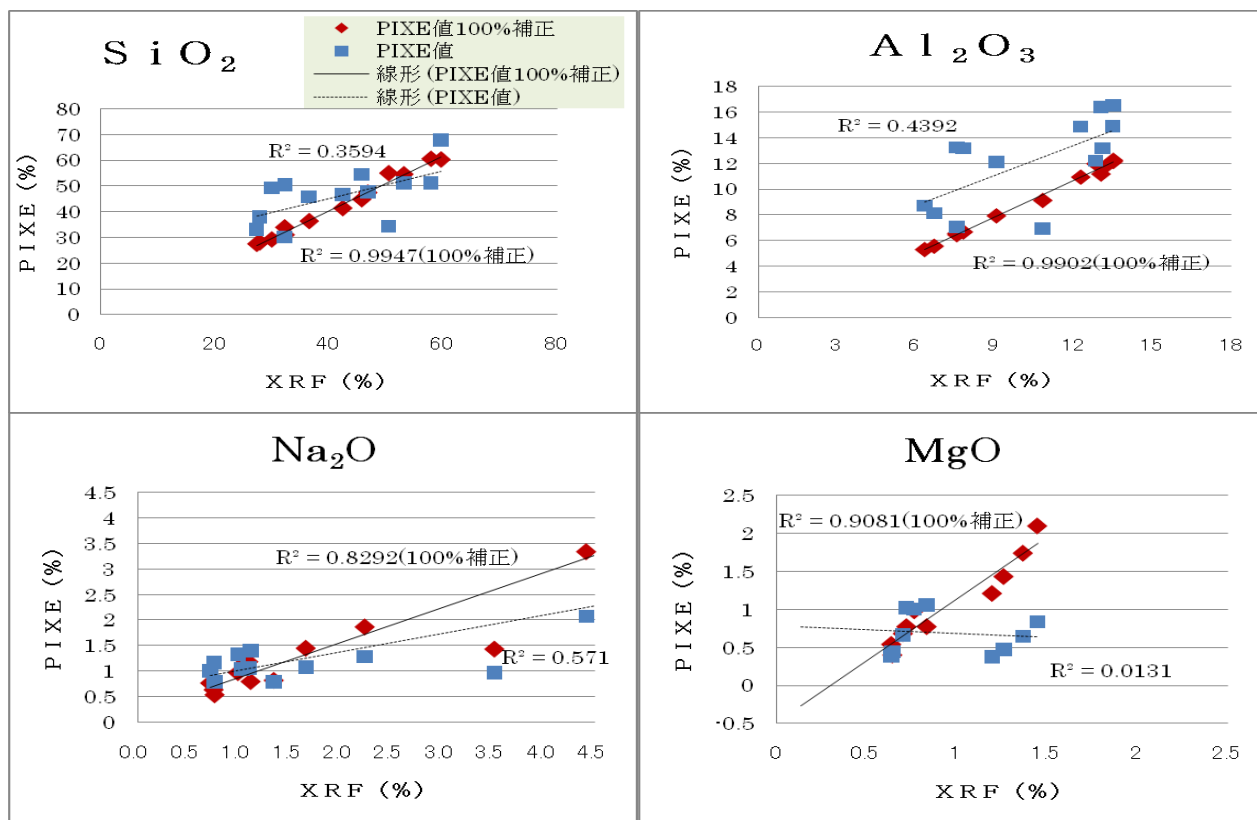


図10. Bグループ(Si、Al、Na、Mg)のPIXE分析値とXRF分析値の相関
100%補正PIXE分析値とXRF分析値の相関

5 S揮発性成分とPIXE分析

5.1 灼熱処理によって揮発するSと揮発しないS

XRF分析では前処理として、土壌の灼熱処理をする。この際に揮発性成分であるC、N、S、Cl、Br、Hg、水分など蒸発してしまうため、XRF分析ではこれらの揮発性成分の定量は出来ないとされていた。

今回、灼熱処理した土壌試料のPIXE分析を行った結果、灼熱処理によって蒸発すると思われた揮発性成分S(硫黄)が検出された。このことより、Sには土壌試料を灼熱処理して揮発するSと揮発しないSがあることが分かった。これと同様なことはClにも見られた。

灼熱処理をした試料と灼熱処理をしない試料のPIXE分析値を比較した図11から、ほとんどの場合において灼熱処理をした試料の中に不揮発性SやClが存在していることが分かる。この不揮発性Sは Fe_2O_3 (黄鉄鉱)のような鉱物ではないかと考えられる。灼熱試料と、非灼熱試料の両方を分析することで、土壌試料中の揮発性成分SとClの灼熱減量を区別することが可能となった。

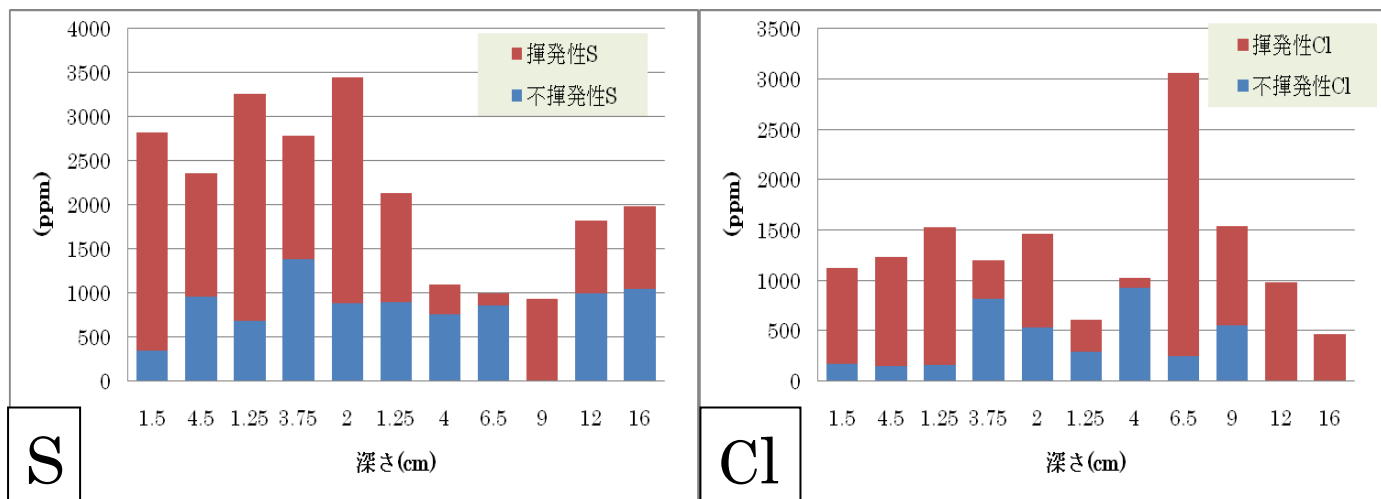


図 11. 非灼熱処理と灼熱処理した PIXE 分析値の S、Cl

6 結果

岩木山山頂付近土壌試料に関する PIXE 分析値の酸化物換算した合計値は 100%にならなかった。今回は NIES 標準試料 Pond Sediment を用いて 100%補正を行った。100%補正法は、元素を 2 つのグループに分けて補正を行った。A グループ (Fe、K、Ti、Ca、P、Mn、微量元素) の元素は補正を行わずに生データを採用した。B グループ (Si、Al、Na、Mg) は生データに標準土壌補正係数と 100%補正係数をかけて酸化物の合計値が A グループもあわせて 100%になるようにする。Na と Mg は自己吸収を起こし、PIXE 分析値が XRF 分析値より低い値となっていたが、100%補正をすることで改善された。100%補正した PIXE 分析値と XRF 分析値と比較を行った結果、B グループは良好な値となった。

灼熱処理をした土壌試料を PIXE 分析に用いると、今まで揮発すると考えられてきた S と Cl が定量された。灼熱処理した土壌試料と灼熱処理しない土壌試料の両方を PIXE 分析にかけることで、揮発性 S、Cl と不揮発性 S、Cl を区別できることが分かった。これは灼熱処理を必要としない PIXE 分析だからこそ解明できたことである。

図 5 と 6、9 に、各元素分析値の土壌深さ方向に伴う変化を示した。土壌試料を深さ方向 2.5~5 cm ごとに採取したため、元素含有量の変化には極大値がみられものがある。その極大値を有意なものとして判定するためにも、微量で分析できる PIXE 分析法の特質を生かした細かな深さ方向の採取法が期待される。

【引用文献】

岡本研作,不破敬一郎:環境標準試料 NIES No.2「池底質試料」について —池底質試料の調製、分析および保証値—, 季刊環境研究 [34] 125~138(1981).

Comparison of data analyzed by PIXE with data by XRF in chemical composition on soil samples collected in Mt.Iwaki

M. Tsurumi, K. Taneichi and E. Sugawara

Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University
3 Bunkyocho, Hirosaki, Aomori 036-8561, Japan

Abstract

Chemical contents of soil samples were analyzed by Particle Induced X-ray Emission analysis (PIXE) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF). A comparison of data by PIXE with by XRF is discussed in composition for soil samples collected on the soil surface at the bottom of the old volcanic crater in Mt. Iwaki, Japan. Between these two methods, serious differences were observed in analytical concentrations for Al, Si, Na and Mg. Because the 100% of total content in oxides may prove analytical accuracy for each samples, PIXE data for these elements were corrected with standard sample, NIES pond sediment.