

PIXEに基づいた河川水汚染監視システムの基礎開発

Ts.Amartaivan 石井慶造 山崎浩道 松山成男 高橋義則 佐藤隆博
織原彦之丞*¹ 世良耕一郎*² ニッ川章二*³

東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻
980-8759 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

*¹ 東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター
980-8758 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

*² 岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留ヶ森 348-58

*³ 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
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留ヶ森 348-58

1. はじめに

生物圏における重金属元素の化学種や有毒性の多様性が報告されてから^{1,2)}、その主な供給源となる環境水の汚染監視技術の開発が人の健康保全のための重要課題となっている。環境水中の重金属の定量分析では、プラズマ発光分析(ICP-AES)やプラズマ質量分析(ICP-MS)などの高感度分析法がよく用いられるが、これらの分析法では共存主成分元素による系統的な干渉が欠点となる。PIXE(Particle Induced X-ray Emission) は高感度で多元素同時分析であるため、水中の微量重金属の直接定量分析に適している³⁻⁵⁾。しかしながら今まで、試料調製のいくつかの問題のため、PIXE は環境水の汚染監視にあまり利用されていなかった。そこで、本研究室では水試料の不溶成分と溶解成分の定量分析のための3段階PIXEターゲット調製法を開発した^{6,7)}。この方法は、濃度の広い範囲で、様々な水試料中の多元素分析に利用することができる⁸⁾。

一方、水質監視上重要な重金属濃度は極めて低いため、長期間で水質を監視することを目的として時系列データを得ようとする場合には、サンプルの採取と分析試料への転換が同時に行える方法が有効である。PIXE法が固体試料を簡単に分析できることに注目すると、水サンプル中の重金属元素を直接バッキング材に固定できれば、化学的操作がなく、試料採取と分析ターゲット調製を同時に行うことができる。この場合、本研究室で開発された3段階PIXEターゲット調製法では、重金属の濃縮のために不安定な化学溶液と減圧ろ過を併用しているため、この目的には適していない。

細かいファイバー状のリン酸セルロースイオン交換体が、水試料からの重金属の前濃縮に用いられることが報告されているが⁹⁻¹¹⁾、ここで、濃縮後にクロマトカラム処理や吸着された対象元素の溶離する化学操作が必要になる。最近、リン酸セルロースイオン交換ろ紙が市販された。本研究では、リン酸セルロースイオン交換ろ紙を用いて水試料中の微量重金属のPIXEターゲット調製法を開発し、河川水中

に含まれる元素の溶存種別の3段階のターゲット調製法と比較してろ紙による直接のターゲット調製法の適用性を検討した。

2. 実験

2.1 イオン交換ろ紙

陽イオン交換セルロースろ紙 (Whatman-P81 Ion Exchange Cellulose Paper)は、表 1 に示すように、透水性に優れているため、減圧ろ過が必要ないと考えられる。

表 1. リン酸セルロースイオン交換ろ紙(Whatman-P81 filter)

ろ紙 寸法	:	直径 23 mm、厚み 0.23 mm
面密度	:	8.56 ± 0.19 mg/cm ² (30 枚秤量による平均値)
密度	:	0.372 ± 0.008 g/cm ³ (厚みに基づく計算値)
交換基密度	:	18.0 μEq/cm ² (74.8 μEq/filter)
吸水速度	:	125 mm/30 min

2.2 Whatman-P81 ろ紙のイオン交換性の予備検討

ろ紙のイオン交換性を検討するために、二つの実験を行った。いずれの実験でも Advantec 製ポリプロピレン-in line filter holder (22 mm 内径) に固定し、これに送液ポンプ(Masterflex type-7550)を用いて実験溶液を適当な流速でろ紙全面積(4.155 cm²)に通液した。まず、イオン交換ろ紙に捕集された Co イオンの破過曲線を Co 元素濃度、通液流速と pH の関数として調べた。この実験では、⁶⁰Co(5000 cpm/ml)をトレーサーとして実験溶液に加え、ろ紙を通過した溶液 2 ml 毎の計数率を計測した。次、Ca、Mn、Co、Cu、Hg と Pb の元素を異なる濃度で含む実験溶液を 1 ml/min 流速で通過させて各元素に対するろ紙の捕集率を PIXE 法で調べた。実験溶液は、原子吸光法用の標準溶液を用いて作成した。

2.3 河川水試料の採取

2001 年 7 月 3 日に広瀬川の源流付近から下流まで約 47 km の領域をわたって 10 点でサンプリングを行った。河川水試料はポリエチレン容器に保存され、2 日間以内に PIXE ターゲット調製を行った。また、河川水での有機コロイド濃度の一つの指標である化学的酸素消費量(COD/mgO₂ml⁻¹)を酸化滴定(重クロム酸カリウム)により定量した。その結果と河川水試料の採取地点を表 2 に示す。

2.4 河川水試料のターゲット調製

広瀬川から採取した各試料について、イオン交換ろ紙(WP-81)ターゲット、不溶成分の Nuclepore フィルターターゲット、陽イオン重金属の前濃縮ターゲット(PRECON)と溶解主成分のデポジットターゲット(DEP)の、4 つの PIXE ターゲットを作製した(図 1)。3 段階濃縮法の場合、0.4 μm 空孔の Nuclepore フィルターを通過した成分を溶解成分としてみなしているが、DEP ターゲットは河川水中の 0.4 μm より小さい微粒子態の混在は否めない。また Nuclepore フィルターに捕集された不溶解成分は粗い粒子態成分の濃度を表す。河川水中の重金属の前濃縮へのイオン交換ろ紙の適用性を検討するため、この 4 つのターゲットの PIXE 分析結果を比較した。

2.5 PIXE 分析

PIXE 分析は、3 MeV 陽子ビームを真空チャンバー内で試料に照射して行った。低濃度の元素のろ紙上での分布に不均一性が懸念されるので、5 mm のカーボンコリメータで制限されるターゲット表面を高速でビームスキャンした。発生した X 線を低エネルギー用(検出器 No.1)と高エネルギー用(検

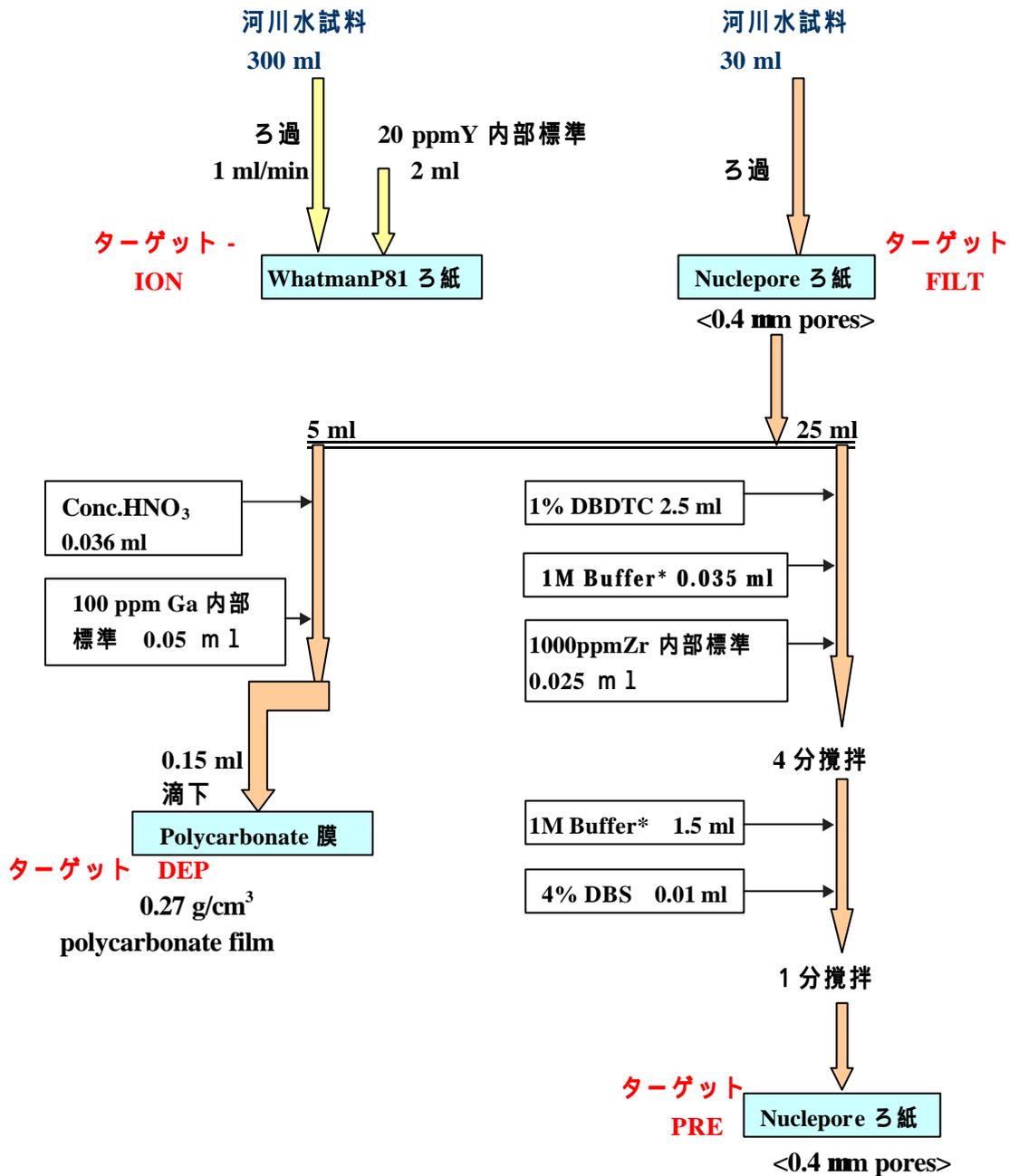


図 1. 河川水試料からの PIXE ターゲット調製法

Buffer: 酢酸緩衝溶液

DBDTC: sodium dibenzylidithiocarbamate

DBS: dibenzylidene-D-sorbitol

表 2. 広瀬川の試料採取点と pH, COD の値

試料 No	距離/km*	水温/	pH	COD/mgO ² /ml
1	0	13.8	7.09	1.34
2	6.5	15.8	7.30	0.98
3	16.7	19.5	7.42	1.69
4	27.7	20.1	8.25	2.14
5	30.7	20.9	7.80	2.05
6	31.8	21.0	8.09	1.88
7	34.4	21.0	8.12	2.31
8	39.8	22.0	7.92	2.22
9	42.2	22.0	7.58	1.82
10	46.6	22.9	7.29	2.00

* 源流付近から河川流域に沿って地図上で測った距離

出器 No.2)の 2 台の Si(Li)検出器を用いて測定した¹²⁾。ターゲットは入射ビーム方向に対して 45° の方向に設置した。ターゲットから発生する低エネルギー(< 4 keV)X 線は入射ビーム方向に対して 135° で検出し(検出器 No.1)、高エネルギー(> 4 keV)X 線は 90° の方向でターゲットの背面より測定した。

測定した PIXE スペクトルから各元素を定量するために、本研究室で開発されたパターン解析法に基づくスペクトル解析プログラムを用いた¹³⁾。本手法は、1 つの元素からの K、K_β...等の特性 X 線ピーク群と同元素による二次電子制動輻射、原子制動輻射等の制動輻射 X 線をその元素のパターンとしてまとめて扱う。更に、PIXE スペクトルはその構成元素のパターンの線形結合と考えられるので、選択した各元素のパターンを並べた行列の Moore-Penrose 一般逆行列を解析対象の PIXE スペクトルに掛けることによって各元素の相対濃度が得られる。

3. 結果及び考察

3.1 Whatman-P81 ろ紙の PIXE 分析

表 1 に示したように、イオン交換ろ紙は面密度低いため、ろ紙から発生する連続 X 線バックグラウンドが少なく、このろ紙は PIXE 分析に適していると考えられる。図 2 に、イオン交換ろ紙の PIXE スペクトルを示す。リン酸基の P の特性 X 線以外、セルロース成分からの連続 X 線は、10 keV 以下のエネルギー領域で測定されている。その他、Ca と Zn が少量検出されていることがわかる。P と不純物の量を

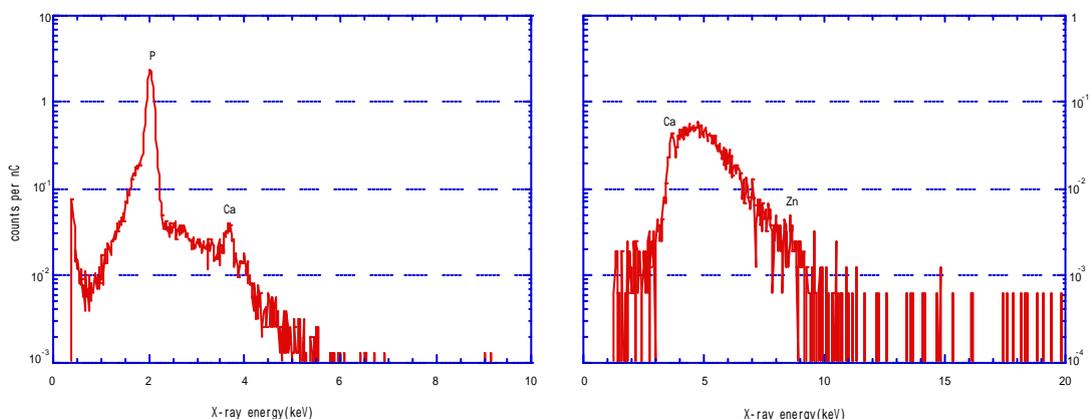


図 2. Whatman-P81 ろ紙の PIXE スペクトル

6枚ろ紙について、Yを内部標準元素として用いてPIXE分析よりもとめた結果、1枚ろ紙でのP、Ca、Znの平均含有量はそれぞれ $1170 \pm 30 \mu\text{g}$ 、 $6 \pm 2 \mu\text{g}$ と $88 \pm 43 \text{ng}$ であった。この量を、河川水PIXE分析ではBG値として用いた。1枚に含まれているPの量とイオン交換基の濃度($74.8 \mu\text{Eq}$)から、リン酸基は2塩基酸として($\text{R-OPO}(\text{OH})_2$)存在することがわかった。

3.2 Whatman-P81 ろ紙のイオン交換性

遷移金属の中で、Coイオンはリン酸基に選択性が最も低い^{9,10})。Whatman-P81ろ紙のイオン交換性を検討するために、Coイオンの破過曲線を調べた。その結果を表3に示す。pH 5.0以下の酸性溶液の場合、Coイオンが低い濃度であってもろ紙は定量的な捕集ができないことがわかる。一方、高濃度(25 ppm)のCoの溶液では、20 ml 通液までは92%以上の捕集率が得られたが、32 mlになると60%に、さらに90 mlでは16%までに一様に減少した。従って、pHが5以上の溶液条件で1枚のWhatmanP-81ろ紙が定量的に捕集できる重金属イオン量は $16.9 \mu\text{Eq}$ であると評価される。これは、ろ紙のイオン交換容量 $74.8 \mu\text{Eq/filter}$ の約23%に相当するので、このろ紙は少なくともこの割合の交換基が占有されるまで、重金属イオンを定量的に保持し得ると考えられる。

表3 1枚イオン交換ろ紙のCoイオンについて捕集効率(Coイオンの破過実験)

[Co]/ppm	通液速度/ml / min	pH	捕集率/%
0.25	1.0	3.8	<60% (100 ml 通液時)
		4.5	<84% (100 ml 通液時)
		5.1	>96% (100 ml 通液時)
		5.8	>94% (100 ml 通液時)
		7.3	>97% (100 ml 通液時)
0.25	0.5	6.3	>96% (100 ml 通液時)
0.25	2	6.1	>92% (100 ml 通液時)
1	1	5.9	>96% (100 ml 通液時)
1	2	6.0	>92% (100 ml 通液時)
25	1	6.2	> 96% (100 ml 通液時) 16%-60% (32 ml 通液時)

図3は、50-200 ppb濃度でMn、Co、Cu、Hg、Pbを含むpH 5.9-6.1の溶液50 mlをろ紙に通過した後、20 ppm Y標準溶液2 mlを滴下して作成したターゲットのPIXE分析結果からもとめたこれら元素に対する検量線である。 $(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ は、Yを内部標準元素として用いて求められた。検量線の横軸(C_{th})は溶液濃度と通液体積から求めたろ紙上での金属元素の面密度 $(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ で、縦軸はYを内部標準元素として用いたPIXE分析値 $(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ である。直線は $C_{\text{ex}} = C_{\text{th}}$ 式に対応する。この図から溶液中にイオンとして存在するMn、Co、Cu及びPbに対しては、実験に用いた溶液濃度と6%以下の誤差で一致した分析値が得られた。また、最も低エネルギーのX線を放出するMn(5.9keV)からより高エネルギーのX線を放出するPb(10.5keV)の全ての元素に対して良い定量値が得られるので、これらのイオンはろ紙の表面層に捕集され、そのPIXE分析による元素の定量が入射粒子のエネルギー損失や発生X線の吸収に対する補

正なしに単純に行えると考えられる。一方, Hg ではこのような定量的関係が得られないが、これは pH6 の溶液中では Hg が加水分解し、水酸化物コロイド ($\text{Hg}(\text{OH})_2$) の微粒子として溶液中に存在することを反映した結果と考えられる。

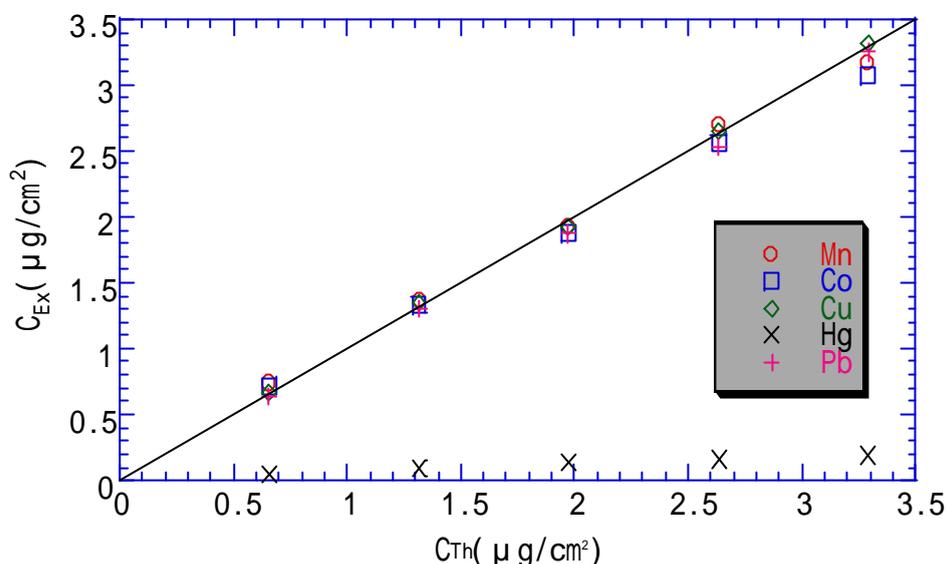


図 3 . 金属元素の PIXE 分析検量線、CTh:理論値、CEx:分析値
 ([金属濃度]=50-200ppb、pH=6、V=50ml、流速=1ml/min、3MeV 陽子、3 μC 照射)

3.3 イオン交換ろ紙の河川水 PIXE 分析への適用性

河川水中に含まれている重金属の濃度監視へのイオン交換ろ紙の適用性を調べるために、10 点から採取した河川水試料から作製した 4 種の PIXE ターゲットの分析を行った。これらは、イオン交換ろ紙ターゲット(WP-81)、粗い粒子態成分の Nuclepore ターゲット(FILT)、溶解主成分及び微粒子態成分のデポジットターゲット(DEP)と溶解重金属の前濃縮ターゲット(PRECON)である。

図 4 は No.1 と No.2 検出器で測定した、WP-81、FILT、DEP と PRECON ターゲットからの PIXE スペクトルを示す。ここで、Y、Ga と Zr はそれぞれのターゲット調製で用いた内部標準元素である。3 段階ターゲット調製法で作成したターゲットでは 17 元素の K と L-X 線が検出されたが、それに対してイオン交換ろ紙では主成分の一つである Na^+ と $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ は捕集されなかった。従って、イオン交換ろ紙を用いた PIXE 分析は、迅速な多元素同時分析であるが、河川水中に陰イオンとして存在する有毒な元素、例えば As(V)と Cr(VI)を測定できない¹⁵⁾。

河川水中に含まれる代表的な元素について、4 種のターゲットの PIXE 分析結果を図 5 に示す。3 段階調製法のターゲットの PIXE 分析から、各元素が河川中にどんな状態で存在しているかがわかり、かつそれをイオン交換ろ紙ターゲットの分析結果と比べることによって、ろ紙の捕集率が元素の溶存状態でどのように変化するかを検討できる。Al と Si は、河川水中の無機コロイドとして存在する主な成分である¹⁵⁾。この二つ元素の場合、0.4 μm 空孔の Nuclepore フィルターを通過する微粒子態成分(DEP)は、粗い粒子態成分(FILT)より 10 倍多く含まれている(図 5.1)。その濃度の変化は、微粒子態で川全流にわたって、ほぼ一定であるが、粗い粒子態は下流において約 10 倍の変動がある。また、粗い粒子態の元素について、Whatman-P81 ろ紙は Nuclepore フィルターとほぼ同じ捕集率を示すことがわかった。

河川水では、Ti(IV)と Fe(III)は中性の河川水中では加水分解コロイドとして存在すると考えられる。河川水中の $\text{Ti}(\text{OH})_2$ は微粒子態で存在しており、イオン交換ろ紙は Ti の全濃度を過小評価する。一方、

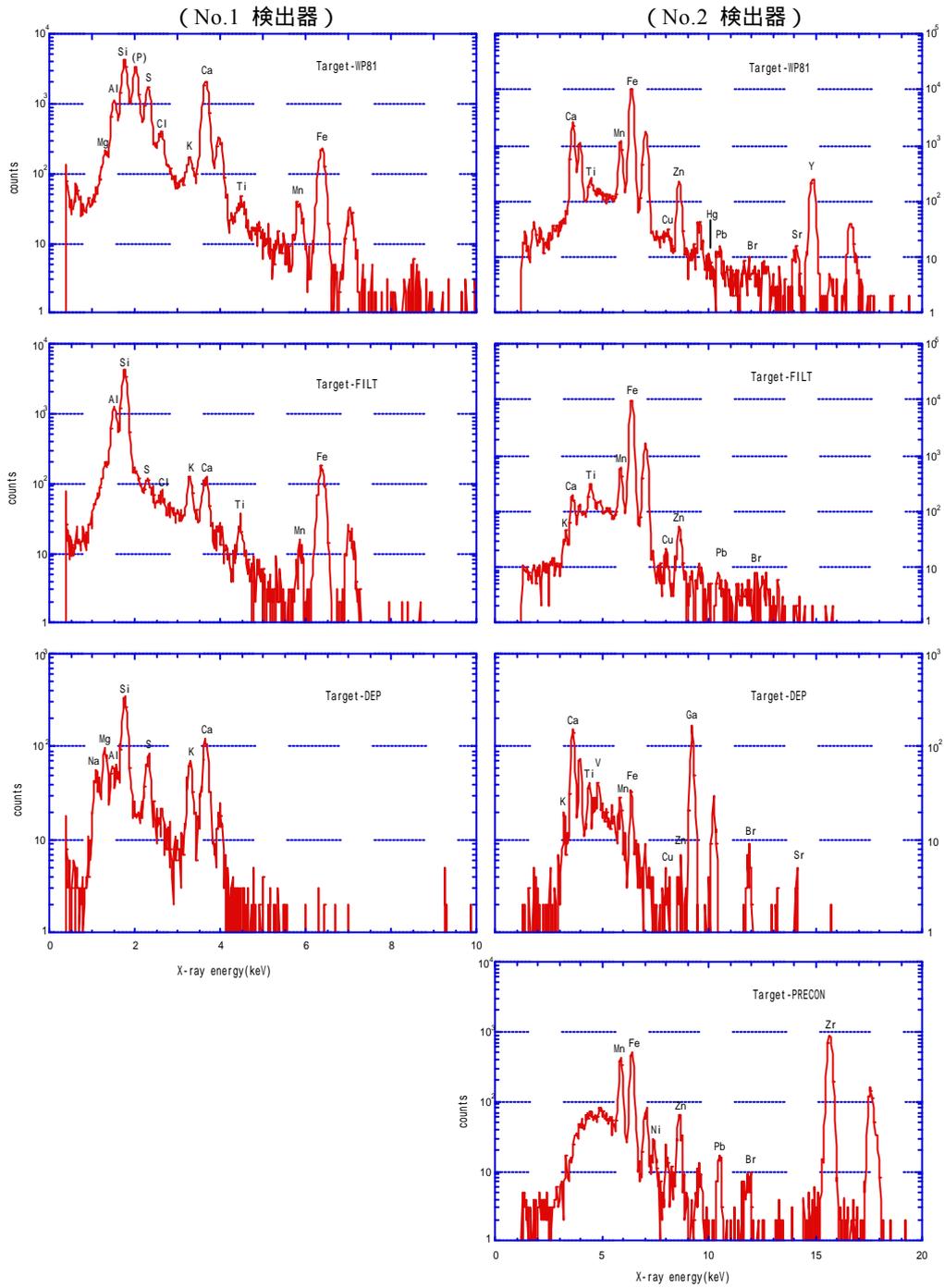


図5 河川水試料のPIXEスペクトル(No.10 サンプル採取点)

No.1 検出器：低エネルギー領域X線スペクトル、No.2 検出器：高エネルギー領域X線スペクトル

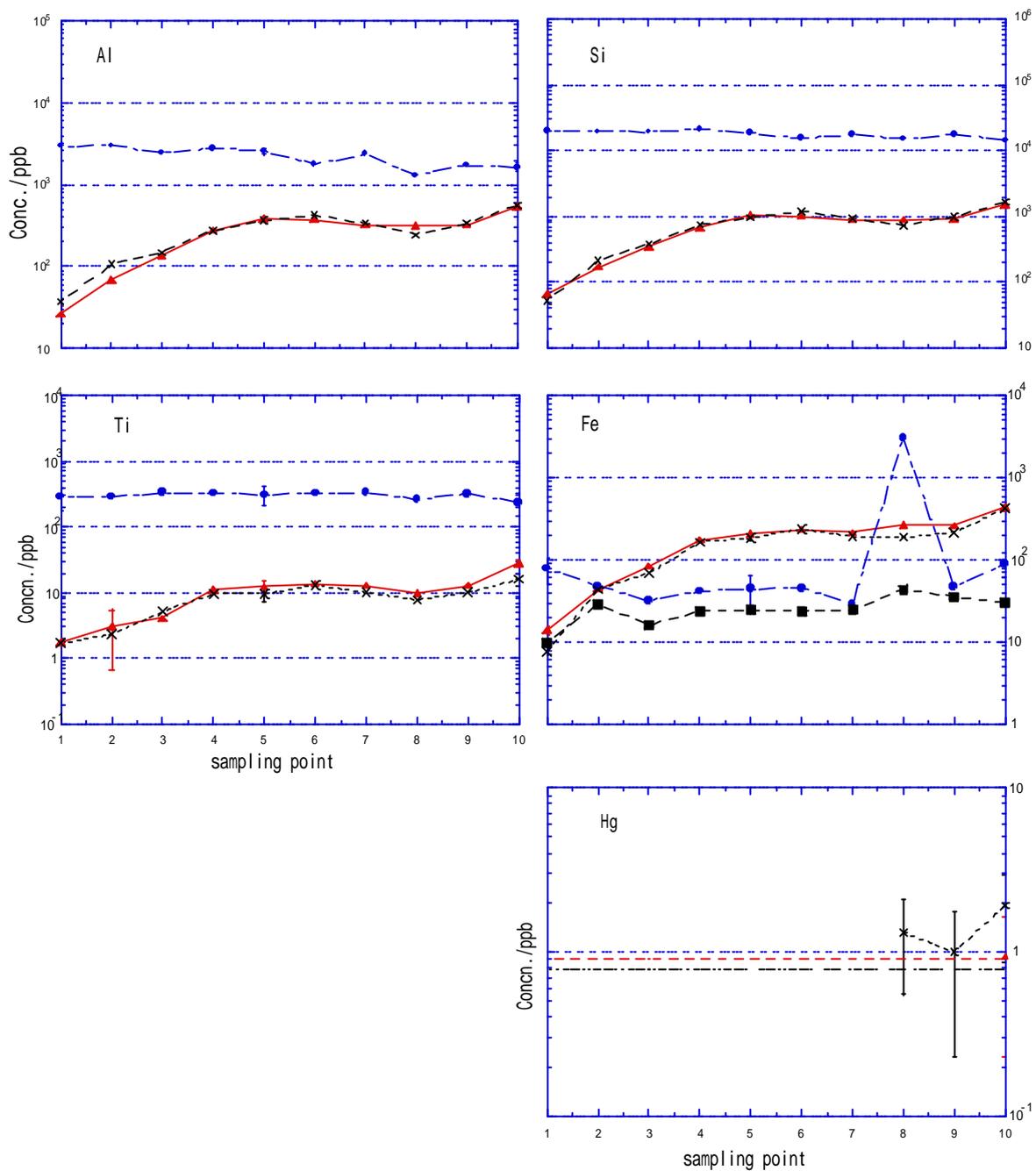


図 5.1 河川水中で加水分解すると考えられる元素に対する広瀬川的全領域での定量分析の比較
 △: FILT(粗い粒子態)、×: DEP(微粒子態及び溶解主成分)、○: PRECON(イオン金属)、
 検出限界: - - -: FILT、- · - ·: DEP、- · - · -: WP 81

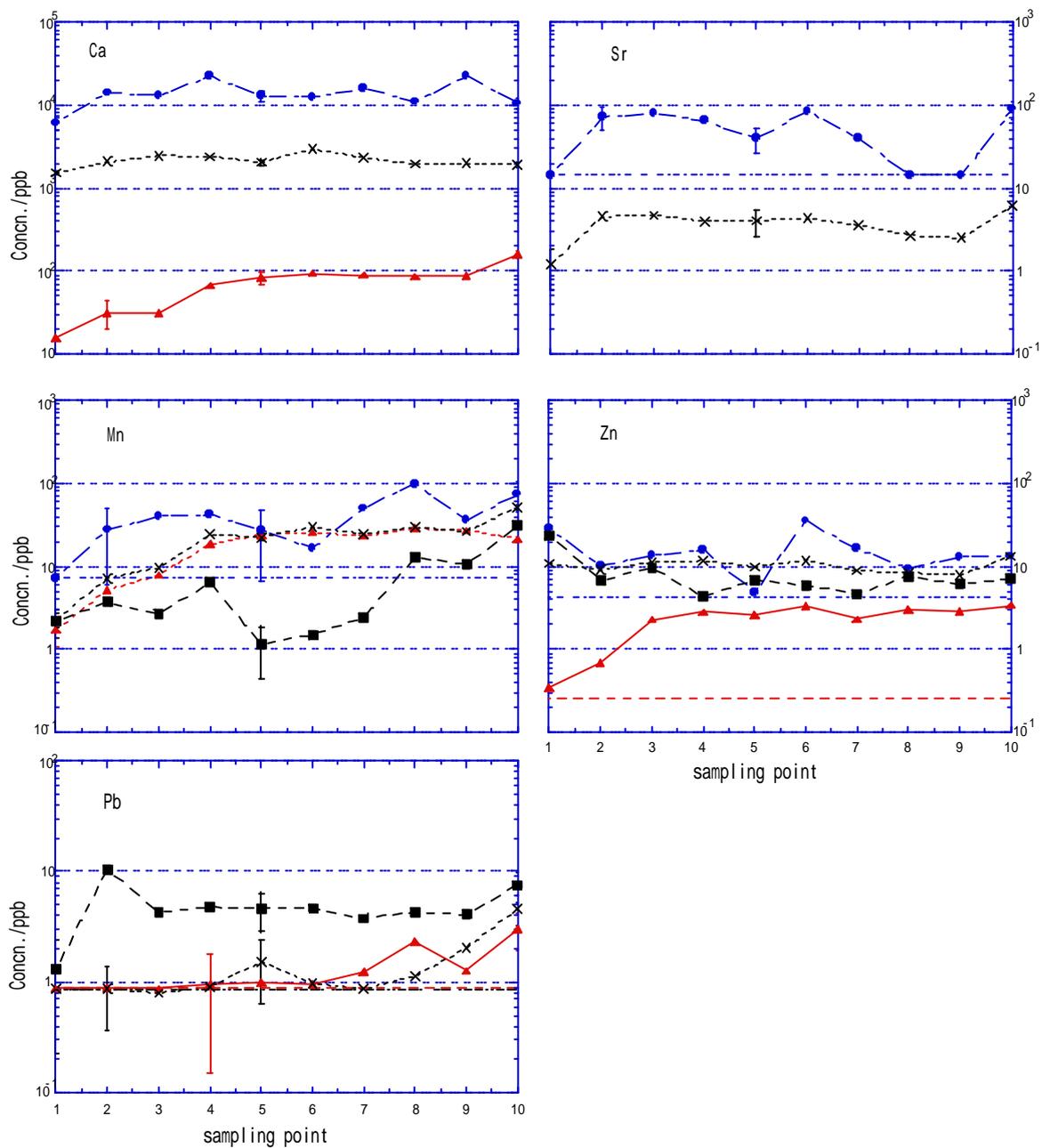


図 5.2 河川水中に陽イオンとして存在すると考えられる元素に対する広瀬川的全領域での定量分析の比較
 : FILT(粗い粒子態)、 : DEP(微粒子態及び溶解主成分)、 : PRECON(イオン金属)、
 検出限界: ---: FILT、 - - - : DEP、 - · - · : WP 81

河川水中の Fe は粗い粒子態として存在するため、WP-81 ターゲットの分析値はほぼ全濃度を示す。下流での 3 点のみで、検出下限値 (Detection:WP-81 の場合 0.8 ppb と FILT の場合 0.9 ppb) 程度の微量な水銀が検出された。Hg は PRECON に検出されていないので河川中に粒子態で存在していることがわかる。無機コロイドの Al と Si の濃度が、上流から下流まで増えていることによって Hg コロイドがそれらに収着されて、ろ紙と Nuclepore フィルターに捕集された可能性が考えられる。

図 5.2 から明らかなように、イオン交換ろ紙は、河川水中に高い濃度で含まれる陽イオン金属(Na、Mg、K、Ca 及び Sr)に対して極めて低い捕集率 (低い選択性) を示す。そのため、これらの多量に共存する金属イオンは、河川水中に微量に含まれている重金属の捕集に影響しないと考えられる。一方、Mn や Zn は河川水中にイオン種として存在すると考えられる。これらの元素の分析結果を見ると、WP-81 と PRECON ターゲットの結果はほぼ同じであり(図 5.2)、重金属のイオン種に対しては WP-81 ターゲットはほぼ全濃度を示す。Pb の場合、WP-81 の結果は PRECON の 1/2 から 1/5 の間であった。これは、Pb は pH 7.3-8.1 の河川水で加水分解して、 PbOH^+ イオンとして存在し¹⁵⁾、イオン交換基に選択性が低いことが考えられる。また、Whatman ろ紙は Cu、Ni や Cr に対して定量下限値付近の分析結果 (0.8-1.2 ppb) を示したが、DEP と FILT ターゲットでの分析値は定量下限値以下のため、これらの元素の溶存態を推定できなかった。

4. まとめ

リン酸セルロース陽イオン交換ろ紙 (Whatman-P81 Ion Exchange Cellulose Filter) のイオン交換性について検討した結果、重金属に選択性が高いこのろ紙に微量な重金属イオンが定量的に捕集された。河川水中のコロイド成分について、Whatman-P81 ろ紙は 0.4 μm 空孔の Nuclepore フィルターと同じ捕集率を示した。また、このろ紙は河川水中の微量の重金属イオンを捕集するのに十分なイオン交換基を有している。これらの特徴を活かして、1 枚のイオン交換ろ紙に重金属を捕集することで、化学操作なしにターゲットを作製して水試料中の重金属の PIXE 分析法を開発した。

参考文献

1. K.Griuz, et al., "Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Danube Sediments from Hungary", *Wat. Sci. Tech.*, 37, 273-281(1998)
2. R.D.Wilken, "Mercury analysis: a special example of species analysis", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342, 795-801(1982)
3. S.Tanaka, et al., "Elemental Analysis of Soluble and Insoluble Fractions of Rain and Surface Waters by Particle-Induced X-ray Emission", *Environ.*, 15, 354-357(1981)
4. E.M.Johansson and A.E.Johansson, "PIXE Analysis of Water at Parts per Trillion Level", *Nucl. Instrum. Meth. B3*, 154-157(1984)
5. V.John Kennedy, et al., "Trace Metal Distribution Studies in River Water by PIXE", *Nucl. Instrum. Meth. B150*, 277-281(1999)
6. H.Yamazaki, et al., "Determination of Heavy Metal Concentration in Water by PIXE Analysis Using Zr as an Internal Standard", *Int. J. PIXE*, 7, 31-40(1997)
7. H.Yamazaki et al., "Preparation of Thin Polycarbonate Film and its Application to PIXE Analysis of Anionic Elements in Water Samples", *Int. J. PIXE*, 7, 101-107(1997)
8. H.Yamazaki, et al., "The Potential of PIXE for Analytical Work in Water Pollution", *Int. J. PIXE*, 9, 83-102 (1999)
9. P.H.Schmitt, J.S.Fritz, "Metal Ion Separations Using Cellulose Phosphate as an Ion Exchanger", *Talanta*, 15,

515-524(1968)

10. K.Brajter, K.Slonawsha, "The Efficiency of Gellex-P for the Preconcentration of Lead and Other Trace Metals from Waters", *Anal. Chim. Acta*, 185, 271-277(1986)
11. P.de Magalhaes, et al., "Preconcentration of heavy metal ions from aqueous solutions by means of cellulose phosphate: an application in water analysis", *Talanta*, 45, 317-323(1997)
12. K.Sera et al., "Bio-PIXE at the Takizawa Facility", *Int. J. PIXE*, 2 325-330(1992)
13. K.Murozono, et al., "PIXE spectrum analysis taking into account bremsstrahlung spectra", *Nucl. Instrum. Meth. B150*, 76-82(1999)
14. K.Ishii and S.Morita, "Continuum X-ray produced by a few MeV bombardment", *Nucl. Instrum. Meth. B3*, 57-61(1984)
15. C.F.Base and R.E.Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, New York (1976), 112-123; 215-219; 336-342; 365-370.