

## PIXE 法による環境水中の微量な砒素の原子価測定の見直し

石井慶造、山崎浩道、松山成男、高橋義則、菊池洋平、Ts. Amartaivan、山口 喬

百瀬元紀、安部 繁、猪股一正、渡辺慶人、世良耕一郎\*<sup>1</sup>、二ツ川章二\*<sup>2</sup>

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

\*<sup>1</sup>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

\*<sup>2</sup> (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<sup>1,2)</sup>、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<sup>3-7)</sup>。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<sup>8-11)</sup>。しかしながら、試料調製の問題のために、PIXEは環境水の汚染監視にあまり利用されていない現状にある。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<sup>12,13)</sup>。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<sup>14)</sup>。

一方、1980年代からアジアの各地で発生している地下水の砒素汚染は非常に大規模でそのメカニズムも解明されるに到っていない。水の争奪戦の時代を迎えようとしている現在、大規模な砒素汚染に対する監視法の確立が急務である。我国では、飲料水やその水源における砒素濃度は10 ppb以下に制限されること、更に動植物の砒素代謝の機序が亜砒酸-(酸化)-砒酸-(メチル化)-有機砒素化合物という過程であることから、環境水中の極微量の砒素についてその定量と原子価を同定することは砒素汚染の監視において重要である。一般に、元素の化学状態分析は結晶分光器を用いた波長分散型のPIXE法で行われるが、この方法は感度の制約から環境試料中の微量な元素の分析は不可能である<sup>14,15)</sup>。

本研究では、環境水中の亜砒酸と砒酸の化学分離・濃縮を行える試料調製と元素の特性X線により極微量に存在する元素を正確に分析できる特徴を有するPIXE法とを組み合わせることで、環境基準値以下の微量な砒素の定量と原子価を明らかにできる汚染監視法を構築した。

### 2 PIXE 分析

PIXE分析は、真空チャンバー内で3 MeV陽子ビームを5 mmφ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スキャンして(サブミリPIXEカメラ)行った。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(検出器 No.2)の2台の Si(Li)検出器を用いて測定した<sup>12)</sup>。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<sup>17)</sup>。本手法は、1つの元素からの  $K_{\alpha}$ 、 $K_{\beta}$ ...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 線と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 5 価および 3 価の砒素の PIXE ターゲット調製

Fe、Ga、In のような 3 価金属あるいは Zr の 4 価金属の水酸化コロイドは中性付近に等電点を有する両性のイオン交換体であり<sup>18,19)</sup>、等電点より酸性の溶液条件ではその陰イオン交換能によってヒ酸塩( $AsO_4^{3-}$ )や亜ヒ酸塩( $AsO_3^{3-}$ )として溶存している砒素を選択的に濃縮することが期待できる。即ち、砒素の PIXE 分析で最も妨害となる  $Pb^{2+}$  との分離が良好な砒素の濃縮ターゲットを調製できると考えられる。この確認のために、100 ppb (ng/ml)の  $AsO_4^{3-}$ あるいは  $AsO_3^{3-}$  と 50 ppb の  $Pb^{2+}$  を含む 25ml 溶液(初期 pH=2.0)に、10 ppm ( $\mu\text{g/ml}$ )で  $Fe^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$  および  $Zr^{4+}$  を添加し、2%  $NH_3$  溶液を用いて種々の pH においてこれら金属イオンの水酸化コロイドを調製し、0.2 $\mu\text{m}$  細孔径の Nuclepore filter に減圧濾過(250 mmHg)により捕集した試料の As と Pb の PIXE 分析を行った。これらの実験は、河川水の典型的溶存種として  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  を ppm 濃度で共存させ、水酸化コロイドの熟成のために 80°C に加温して行った。

図 1 に、各種金属水酸化コロイドによる  $AsO_4^{3-}$ 、 $AsO_3^{3-}$  と  $Pb^{2+}$  に対する収着率を pH の関数として示す。これら 4 種類の収着材の何れにおいても、原子価状態の異なる砒素の溶存種に対して、より酸性の溶液条件では 5 価砒素への選択性が増すものの、原子価の異なる砒素の完全な分離は行えない。但し、In 水酸化コロイドは、pH 4-5 において唯一 5 価砒素の溶存種を  $Pb^{2+}$  から完全に分離して定量的に収着できることから、環境試料の PIXE ターゲットの調製に適した収着材と考えられる。また、50 倍以上の高濃度で共存する  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  は 5 価の砒素の回収に悪影響を及ぼしていないことが明らかである。

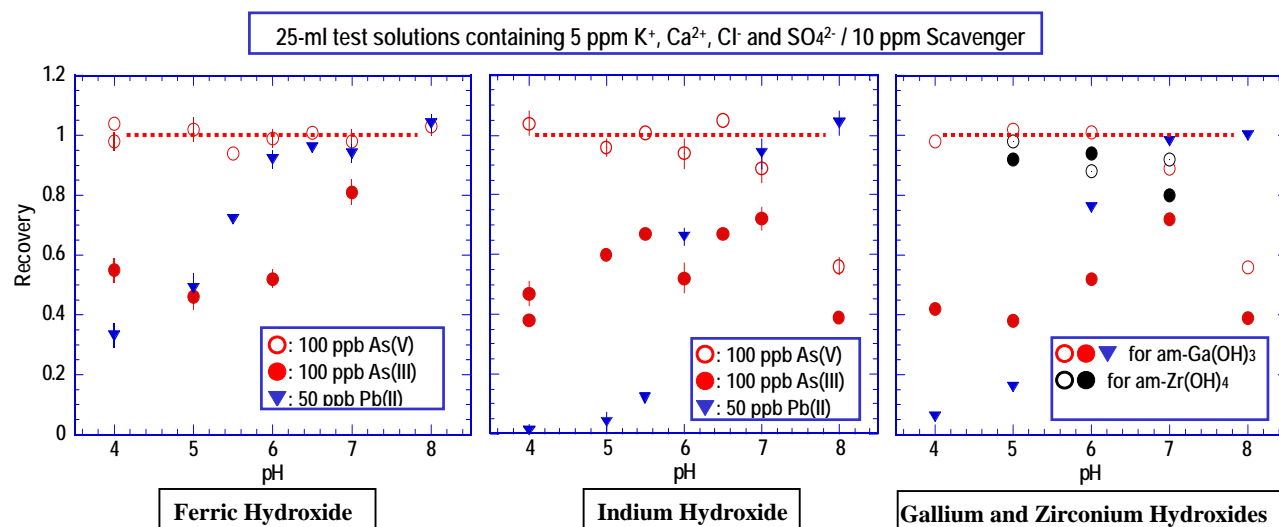


図 1  $As^{III}$ 、 $As^V$  および  $Pb^{2+}$  に対する金属水酸化コロイドの収着率 (PIXE 分析: 3 MeV 陽子 0.8 $\mu\text{C}$  照射)

In 水酸化物コロイドの原子価の異なる砒素に対する分離性能を改善するために、100 ppb の As 溶液に共存する  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 濃度(ppm レベル)を変化させてターゲットを調製した。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、および  $\text{PO}_4^{3-}$ は、溶存する 3 価と 5 価の砒素陰イオン種に対して、In 水酸化物コロイドの陰イオン収着反応の競争イオンとして作用することが期待される。図 2 に示したように、10ppm の In 溶液から pH 4 で調製した水酸化物コロイドに対して、 $\text{PO}_4^{3-}$ は  $\text{SO}_4^{2-}$ に比べて著しい 3 価砒素イオンの収着抑制効果を示し、1ppm の  $\text{PO}_4^{3-}$ によって 3 価砒素イオンの収着はほぼ完全に抑制され、一方で 5 価砒素イオンは定量的に収着される。図 2-(b)から、1ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ の共存によって、4-50 ppb の環境基準値に近い希薄濃度の砒素溶液に対して、原子価の異なる砒素の分離が In 水酸化物コロイドにおいて定量的に行えることがわかる。このような  $\text{AsO}_3^{3-}$ からの  $\text{AsO}_4^{3-}$ の分離は、一般に金属(3 価)水酸化物が  $\text{CrO}_3^{3-}$ に比べて  $\text{PO}_4^{3-}$ に親和性を示す陰イオン交換性能を有することに起因する結果と考えられる。

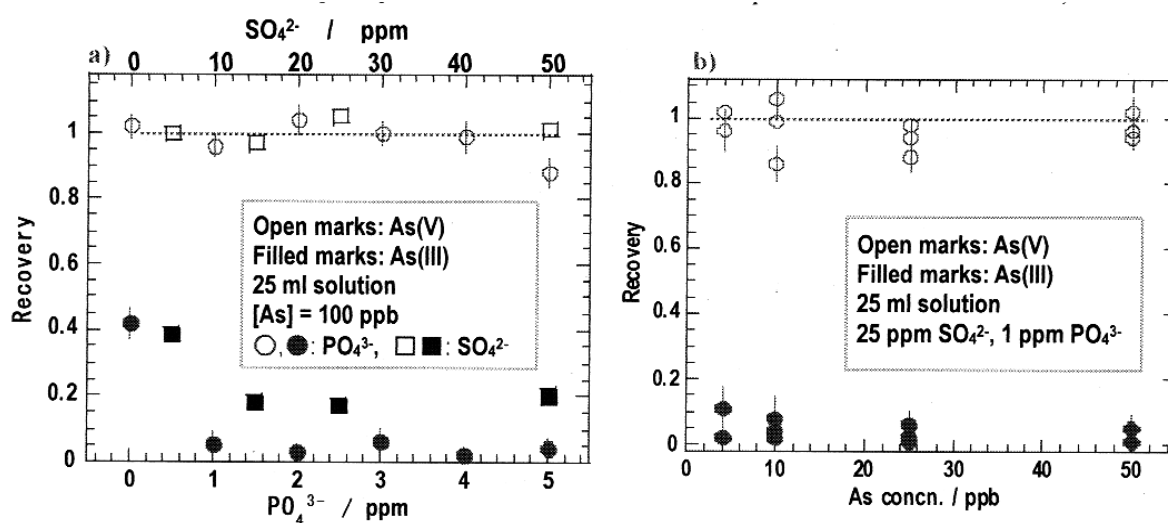


図 2 10 ppm In 水酸化物コロイドによる 3 価と 5 価 As の分離。a) As(III)収着抑制剤としての硫酸塩およびリン酸塩添加による分離性能の改善、b) 抑制剤添加時における希薄濃度 As(III)/As(V)分離性能

図 3 に、50 ppb As(III)と As(V)溶液から pH 4 で調製した In 水酸化物ターゲットの PIXE スペクトルならびに As 定量値を示す。25ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ と 1ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ を共存させた試料では、5 価砒素の定量のみが行えることが明らかである。一方、As(III)に対しては予め  $\text{KMnO}_4$  による酸化を行うことで、PIXE ターゲットに調製できることが分かる。ここで、As の特性 X 線ピークにおける BG カウントの統計誤差の 3 倍( $3\sigma$ )として評価した PIXE 分析の検出下限値は 0.3 ppb (25ml 溶液濃度)であり、In 水酸化物濃縮ターゲット調製法は環境基準 10 ppb 以下の砒素に対しても十分適用可能である。実際、As(V)および予め  $\text{KMnO}_4$  によって 3 価から 5 価に酸化された As の 25ml 溶液を用いた検量線の測定では、酸化反応を併用したターゲット調製において最大 23% の変動が生じたが、1-100 ppb の As が定量可能であることを確認した。

以上の結果に基づいて、環境中の水試料における 10ppb 以下の希薄濃度 As の酸化状態測定が 2 通りの調製による In 水酸化物濃縮ターゲットを用いる PIXE 分析で行える。まず、25ml 環境試料水中の 5 価砒素は、3 価砒素の収着抑制のための 25ppm 硫酸塩イオンと 1ppm リン酸塩イオンの共存下で、選択的に 10ppm In 水酸化物ターゲットに濃縮されて PIXE 分析される。一方、予め  $\text{KMnO}_4$  による酸化反応を加えた試料溶液(25ml)

からは、コロイド凝集剤としての 25ppm 硫酸塩イオンの共存下で、全砒素が 10ppm In 水酸化物ターゲットに濃縮されて PIXE 分析される。この  $\text{KMnO}_4$  による酸化反応を併用して調製されたターゲットと酸化反応を行わないで調製されたターゲットでの砒素の PIXE 分析値の差から、試料溶液中の有毒性の強い 3 価砒素の濃度が決定される。

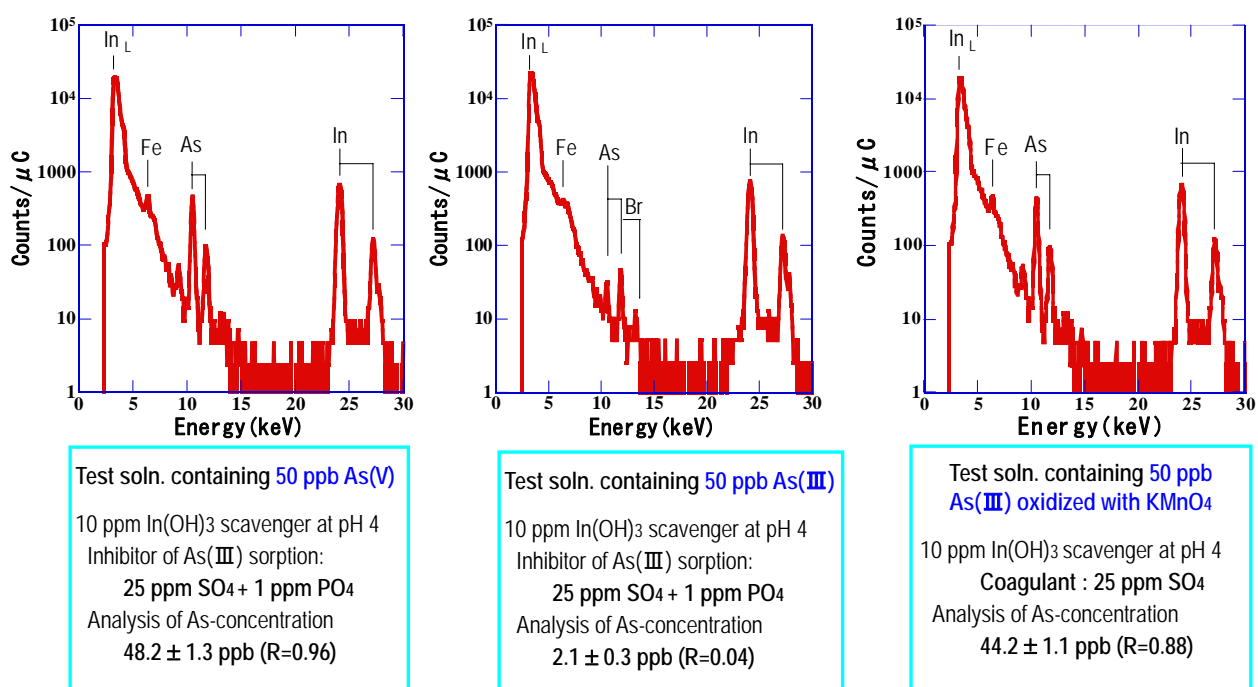


図3 As濃縮In水酸化物ターゲットのPIXEスペクトル(R=As回収率、3 MeV陽子 1.4 μC照射)

#### 4 環境水中の微量砒素分析

酸化反応の有無を併用した In 水酸化物スカベンジャーによる砒素の原子価別の PIXE 定量法が実際の環境試料に有効であるのかを確認するために、上流に複数の温泉が位置する河川流域での砒素濃度の分析を行った。試料の採取は、図 4 に示すように、仙台市の南部を流れる名取川の最上流部から温泉を挟んで市街地付近の下流までの 35km 流域にわたって 7 箇所で行った。また、上流に位置する 5 箇所の温泉の源泉試料水 (S1-5) と、温泉のない支流の 1 箇所で河川水 (P5) を採取した。これらの試料水について、5 価砒素の定量のための  $\text{KMnO}_4$  による酸化反応を併用しない In 水酸化物ターゲット、ならびに全砒素分析のための酸化反応を併用した In 水酸化物ターゲットを、前節に示した条件で調製した。一方、砒素に同伴されて河川に放出される元素の検出は、希薄濃度の砒素汚染において汚染源の特定に重要であり、多元素同時分析の PIXE 法が有効に活用できる。そこで、先に当研究室で開発した 3 段階濃縮ターゲットの調製法、(1)不溶成分として存在する元素を定量するための Nuclepore filter (0.2μm pores) 濾過ターゲット (FILT)、(2)溶存主成分元素を定量するための有機薄膜上での 0.15ml 試料の蒸発濃縮ターゲット (DEPOSIT)、(3)溶存重金属をジベンジルジチオカルバミン酸錯体に転換した後にソルビトールゲルに濃縮して濾過捕集する重金属濃縮ターゲット (DBDTC-DBS) の調製を行い PIXE 分析に供した<sup>12,13)</sup>。

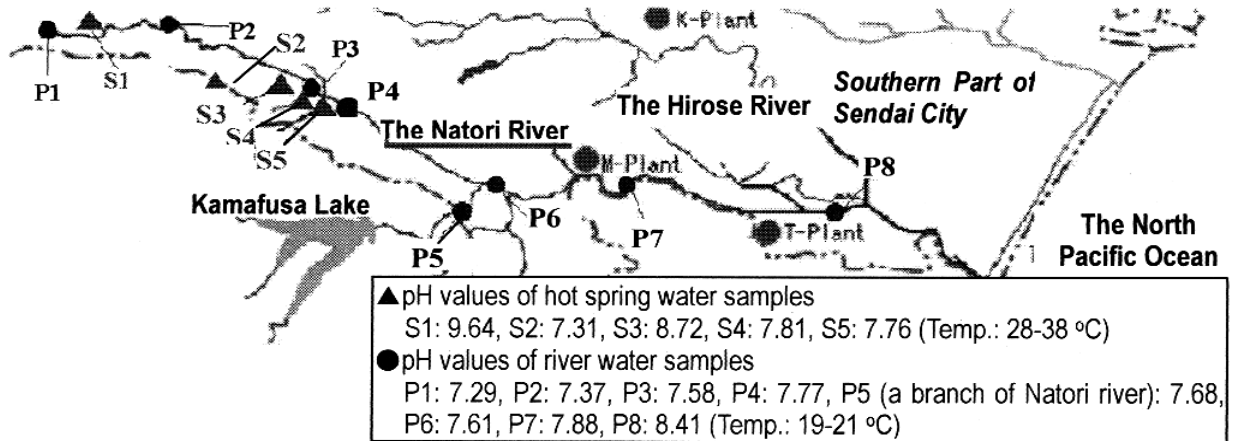


図 4 名取川 35km 流域での河川水・温泉水採取位置と各試料の pH

図 5 は、5 箇所の温泉水試料、ならびに最下流に位置する温泉(S5)の放出口付近の河川水(P4)と温泉より下流に位置する 3 箇所の河川水に対して、In 水酸化物スカベンジャーにより溶存砒素の原子価分布を検討した結果である。5 価砒素の分析値と全砒素の分析値は何れの試料においても有意な差を示していないことが明らかである。従って、温泉水とその流入がある河川水において、砒素は毒性の低い 5 価のひ酸塩イオンとして溶存していると判断される。これは、温泉水(pH=7.3-9.4, 21.5°C)の酸化還元電位が 340-686 mV であり、河川水(pH=7.6-8.4, 21°C)では 400-420 mV との測定値に対して、この pH 領域での  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{AsO}_3$  対の酸化還元電位が -67 から -381 mV であることを考慮すると、3 価砒素に対して酸化側に偏った水環境によるための結果と考えられる。

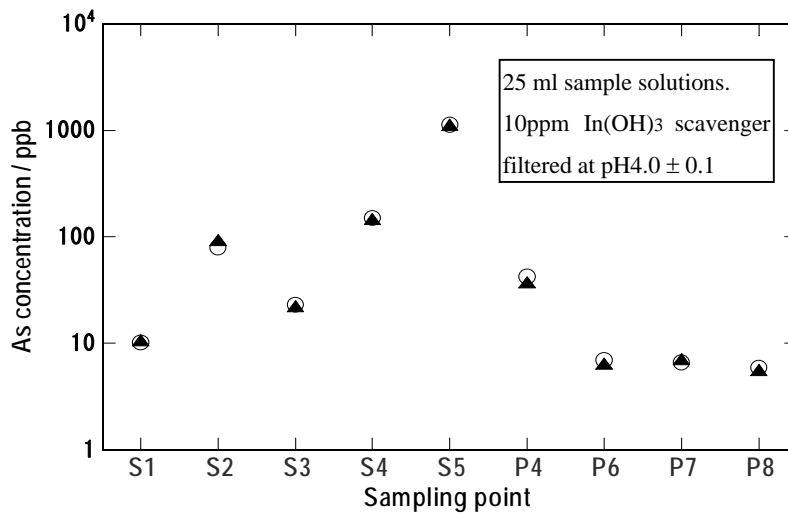


図 5 河川水と温泉水における As 酸化状態の分布

○:As(V)溶存濃度 (As(III)収着抑制剤としての 25ppm 硫酸塩と 1ppm リン酸塩添加)、▲:全 As 溶存濃度 (KMnO<sub>4</sub> による酸化反応併用)、PIXE: 3 MeV 陽子 0.5-1.4 μC 照射。

これらの環境水試料に対する FILT, DEPOSIT, DBDTC-DBS ターゲットの PIXE 分析では、17 の元素が不溶体あるいは溶存成分として存在することが確認された。これらのうちで砒素の濃度変化と対応した変化を示した元素について、温泉の位置を含めた河川流域での砒素と同伴元素の分析濃度を図 6 に示す。砒素濃度は 5 箇所の温泉で大きく異なっており、特に最も下流に位置する 2 箇所の温泉(S4,S5)では環境水圏への放出濃度限度である 100 ppb を超えた値が検出されている。また、1ppm と高濃度の砒素を含む温泉(S5)からの流入がある P4 の河川水には、人間の生活に係る環境水圏における砒素の濃度限度(10 ppb)を超える 40 ppb 砒素が検出された。温泉が位置する河川流域では、温泉からの砒素の流入によって河川の砒素濃度が下流に行くに従って上昇しており、温泉より下流の河川では環境基準値は超えないものの 6-7ppb と高い濃度に落ち着くことが分かる。これに対して上流に温泉のない支流の試料(P5)では、0.9ppb と極めて低い砒素濃度が P6 付近の中流域において観測されている。一方、S, K, Ca, Mn および Sr は、一部温泉(S1)での例外があるものの温泉水における砒素との同伴が確認され、特に S2, S4, S5 の温泉水に高濃度に含まれており、これらが河川に流入することによって、砒素と同じように河川の下流域での濃度上昇をきたしている。これらは河川の砒素汚染源の特定に有効な情報であり、多元素同時分析といった PIXE の特長を活かせる 3 段階ターゲットによる分析

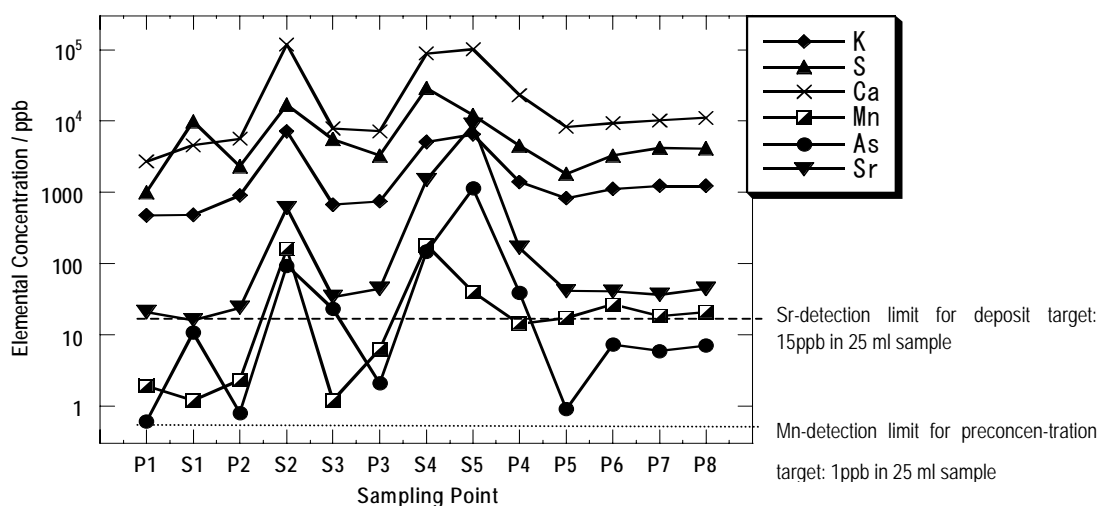


図 6 河川水および温泉水試料中の元素濃度

サンプリング位置(名取川:P1-P8, 温泉:S1-S5)は図 4 参照、PIXE: 3 MeV 陽子 0.3-3 μC 照射。

を併用したことによって、10ppb 以下の極希薄な砒素汚染においてもその汚染源の特定に PIXE 法が利用できることを示している。今回分析した名取川流域での Al, Si, Fe の土壌起因の元素濃度は、この河川と河口より十数 km 上流で合流する広瀬川におけるこれら元素の濃度に比べて、1/3 から 1/10 の低濃度であった<sup>20)</sup>。従って、砒素溶存イオンを吸着できる土壌起因のコロイド粒子が少ないことが、名取川の下流域における砒素濃度の上昇の一因とも考えられる。

## 5 まとめ

本研究では、3 価の亜ヒ酸塩イオンの収着を抑制する硫酸塩とリン酸塩を添加して 5 価のヒ酸塩イオンのみを選択的に収着する In 水酸化物ターゲットの調製、ならびに  $\text{KMnO}_4$  による酸化反応を併用した砒素の In 水酸化物濃縮ターゲットを調製し、これらのターゲットの PIXE 分析によって環境基準である 10 ppb 以下の 3ppb で 25ml 溶液中に溶存する砒素の酸化状態を迅速簡単に測定できることを確認した。更に、この方法は、温泉からの流入による極希薄な河川の砒素汚染に対して、溶存する砒素の酸化状態を決定できる。更に、この方法と多元素同時分析を行うためのターゲット調製を併用することで、砒素に同伴して流入する元素の情報が

得られるために、希薄な段階で砒素汚染源を同定できるので、PIXE法の環境汚染監視への適用を促進できるものと考えられる。

#### 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. P. D. Goulden and D. H. J. Anthony, "Determination of trace metals in freshwater by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry with a heated spray chamber and desolvation," *Anal. Chem.*, 54, 1678-1683 (1982).
4. E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals," 3<sup>rd</sup> ed., Inter-science, New York (1965), 282-290.
5. Wilson, C. L., and Wilson, D. W., "Comprehensive Analytical Chemistry," vol. 1C, Amsterdam, Elsevier, 1962, pp.237-241.
6. Furman, N. H., ed., "Standard Methods of Chemical Analysis," 6<sup>th</sup> ed., vol.1, New York, Van Nostrand, 1962, pp.106-118.
7. H. Haraguchi and K. Inagaki, "Analysis for Environmental Monitoring: Analysis of Sediment, River Water and Seawater Samples by ICP-MS and ICP-AES," *Bunseki*, 1998-7, 494-503 (1998).
8. K. Ishii and S. Morita, "Continuum X-rays produced by a few MeV proton bombardment," *Nucl. Instrum. Meth.* B3, 57-61 (1984).
9. 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)
10. E.M.Johansson and A.E.Johansson, "PIXE Analysis of Water at Parts per Trillion Level", *Nucl. Instrum. Meth.* B3, 154-157(1984)
11. V.John Kennedy, et al., "Trace Metal Distribution Studies in River Water by PIXE", *Nucl. Instrum. Meth.* B150, 277-281(1999)
12. H.Yamazaki, et al., "Determination of Heavy Metal Concentration in Water by PIXE Analysis Using Zr as an Internal Standard", *Int. J. PIXE*, 7, 31-43 (1997)
13. 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, 101-108 (1997)
14. H.Yamazaki, et al., "The Potential of PIXE for Analytical Work in Water Pollution", *Int. J. PIXE*, 9, 83-102 (1999)
15. T. Mukoyama, K. Taniguchi and H. Adachi, "Chemical effect on  $K_{\beta}:K_{\alpha}$  x-ray intensity ratios," *Phys. Rev. B* 34, 3710-3716 (1986).
16. M. Vrsic, M. Kavcic and M. Budnar, "Second order radiative contributions in the  $K_{\beta 1,3}$  X-ray spectra of 3d transition metals and their dependence on the chemical state of the element," *Nucl. Instrum. Meth.* B211, 7-14 (2003).
17. K. Murozono, et al., "PIXE spectrum analysis taking into account bremsstrahlung spectra," *Nucl. Instrum. Meth.* B150, 76-82 (1999).
18. Clearfield, A., "Inorganic Ion Exchange Materials," Florida, CRC Press, Inc., 1982, pp.161-196.
19. Anderson, M. A., and Rubin, A. J., "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interface," Michigan, Ann Arbor Science, 1981, pp.183-218.
20. H. Yamazaki, et al., "PIXE Analysis of Trace Heavy-Metals in River Waters Using an Ion-Exchange Cellulose Filter Paper," *International Journal of PIXE*, 11, 79-92 (2001)