

## 岩木山ブナ林土壌試料に関する PIXE 分析値と XRF 分析値の比較

齋藤美希、齋藤公太、鶴見 實

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

蛍光 X 線分析法 (XRF 分析法) で化学成分分析値の得られている土壌試料に対して PIXE 分析法を用い、得られた 2 種類の分析値同士の比較を行う。2005 年に PIXE 法分析した八甲田田代平の土壌試料の値は、XRF 分析法による分析値との間に差異がみられた。ここでは XRF 分析法との比較をすすめ、試料調製技術を修得することを目指す。PIXE 法で独自に得られる Hg、Cl などの元素は他に得られる方法がない。土壌を混合物として、化学組成を解析する際の混合のもとになる成分同定に、これらの元素は有効な指標元素となる。さらに、落葉枯枝などの微量成分分析値は PIXE 法でしか得られないものである。当研究室の土壌試料特性の問題点について報告する。

### 2 試料採取

#### 2.1 採取地点

試料の採取は、岩木山南西麓の「巨木の森」で行われた。採取地点一帯は、樹齢約 100 年のブナ単層 2 次林である。標高は 780m であり、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。



図 1. 採取地点

#### 2.2 採取方法

まず、最表層に存在する落葉・落枝を Litter (深さ-10cm) として採取する。Litter の下の層は水分を多く含んでおり、落葉が腐食し始めている腐植層である。これを O 層として、その腐植の段階ごとに、やや未分解の層を O 層① (深さ-7cm)、分解が進んだほうを O 層② (深さ-5cm) として採取した。そして、採取地点周辺の Litter や O 層を採取していくと、黒色の土壌がみられる。ここを土壌最表層 (深さ 0 cm) とし、垂直方向にスコップで表層土壌を約 20cm の塊のまま採取する。今回 1cm ごとに分けることができたのは、実験室に持ち帰ってから分けたことと、この地域の植生がブナ林であり、表層土壌に堆積した落ち葉が 1 枚 1 枚積み重なって剥がしやすい状態であったためである。このように表層土壌を 1cm 間隔で採取された例は稀である。15cm 以深は、深さ 15-20cm、20-25cm、30-35cm、40-45cm で土壌断面から試料を採取した。

### 3 測定方法

#### 3.1 前処理

土壌試料は3週間実験室内で自然乾燥後に、65°C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、ブナの実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カーボンを用いた。Pdカーボン(約5%Pd)10mgと土壌試料50mgを均一になるまで混合し、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 $\mu$ lとり、試料の上に滴下し、7mmほどの円状に広げる。

なお、前処理を終えた試料のPIXE分析は、(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。

##### 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10元素であるSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、MgO、Na<sub>2</sub>O、CaO、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、微量成分10元素であるNb、Zr、Y、Sr、Rb、Th、Pb、Zn、Cu、Niについて蛍光X線分析法を用いた。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 Ignission、略称LOI)とする(式3-1)。LOIの内容として考えられるのは、炭素、窒素、硫黄などの有機物と、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1.8g(蛍光X分析に必要な量)以上残ることが必要である。試料中の有機物含有量によってLOIが異なるため、量り取る量は、試料ごとに異なる。特に、Litterなどの有機物については、LOIが90%を超えることがあるので、量り取る量は30~40gとなることがある。

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

#### ○ガラスビード法による調整

粉末試料を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ガラスビード法(融解試料調整法)による調整を行った。灼熱処理した土壌試料1.8gを精秤し、融剤を試料と1:2の割合になるように加える。融剤にはLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>とLiBO<sub>4</sub>(Merck製, A20)を8:2(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>約2.90g、LiBO<sub>4</sub>約0.72g)に混ぜたものを使用した。ただし、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、LiBO<sub>4</sub>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Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、LiBO<sub>4</sub>は精秤した。

## 4 結果

蛍光 X 線分析法と PIXE 分析法によって得られた、土壌資料中の各化学成分の濃度の垂直分布を図2a、2b、2c に示す。PIXE 分析法での定量を期待した Hg については今回有意な濃度が得られなかった。PIXE 分析値は蛍光 X 線分析値に比べ、表層から深さ 15cm までの垂直分布が滑らかでない。表層 15cm までの土壌試料は、土壌塊を 1cm 深毎に分けた連続した試料なので、滑らかな分布を示した蛍光 X 線分析値のほうが自然であると考えられる。Si や Al などの土壌主成分については、PIXE 分析値が蛍光 X 線分析値より 2 倍ほど高い値を示す試料も存在し、バラツキが大きかった。15cm 以深の土壌では、PIXE 分析による Mg 濃度は蛍光 X 線分析値の 2 分の 1 という値を示した。また、蛍光 X 線分析値では P が 400~800ppm と定量されたのに対して、PIXE ではほとんど検出されなかった。一方、微量元素では PIXE 分析値の誤差の範囲内で、およそ蛍光 X 線分析値と一致していた。

PIXE 法で得られた元素は以下のものである。

Si、Al、Na、Mg、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Br、Sr、Rb、Zr、Nb、  
Se、As、Ga、Hg、Mo、V

※下線を引いてある元素は、蛍光 X 線分析でも定量されている。

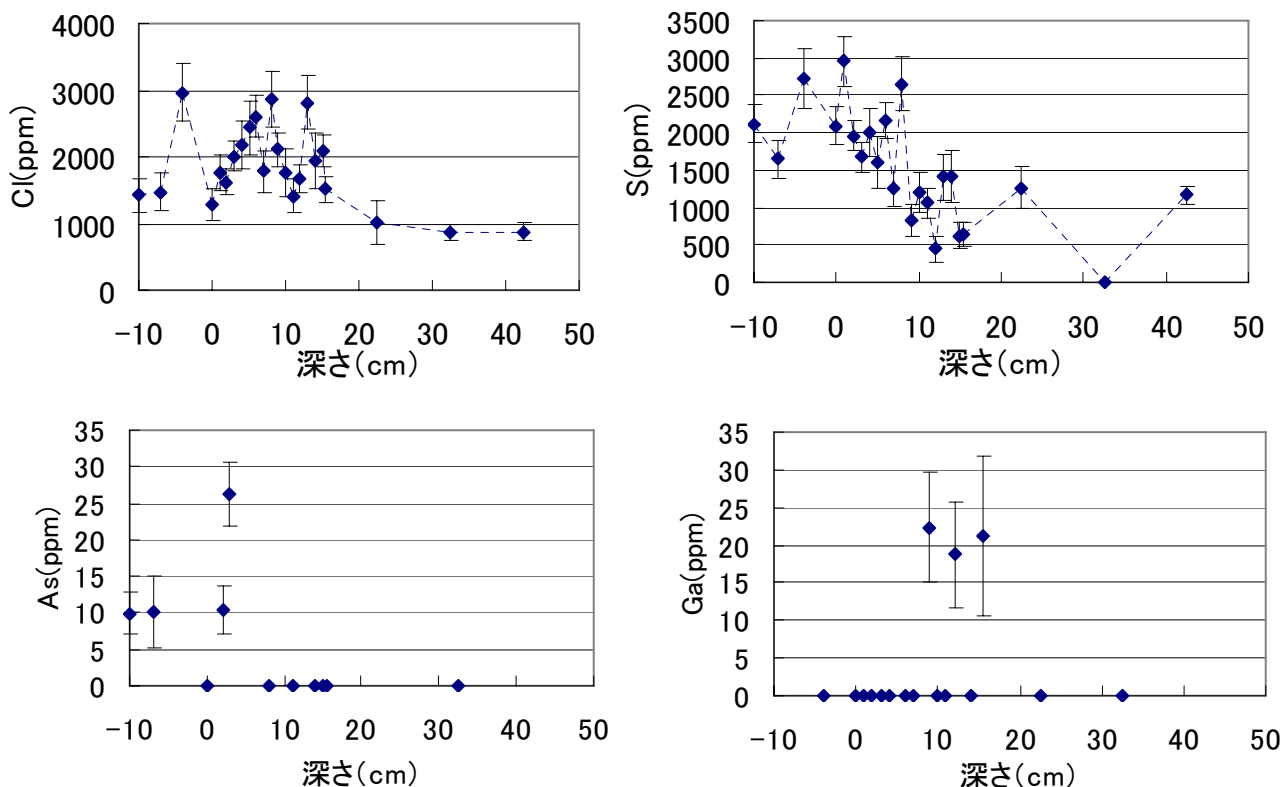


図 2 a. PIXE 分析結果 (PIXE 法のみで分析された元素)

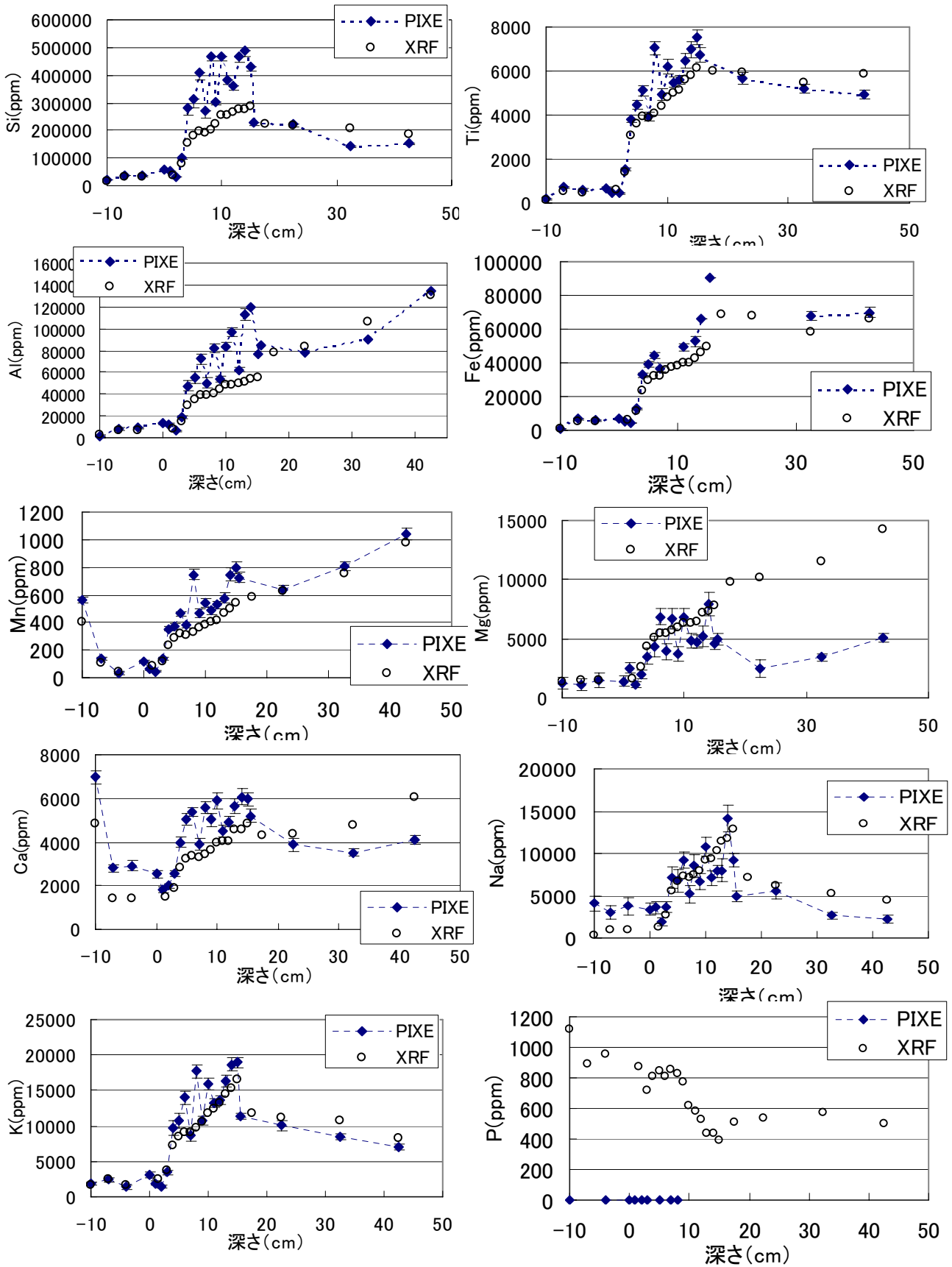


図 2b. PIXE 分析結果と XRF 分析結果の比較 (主成分)

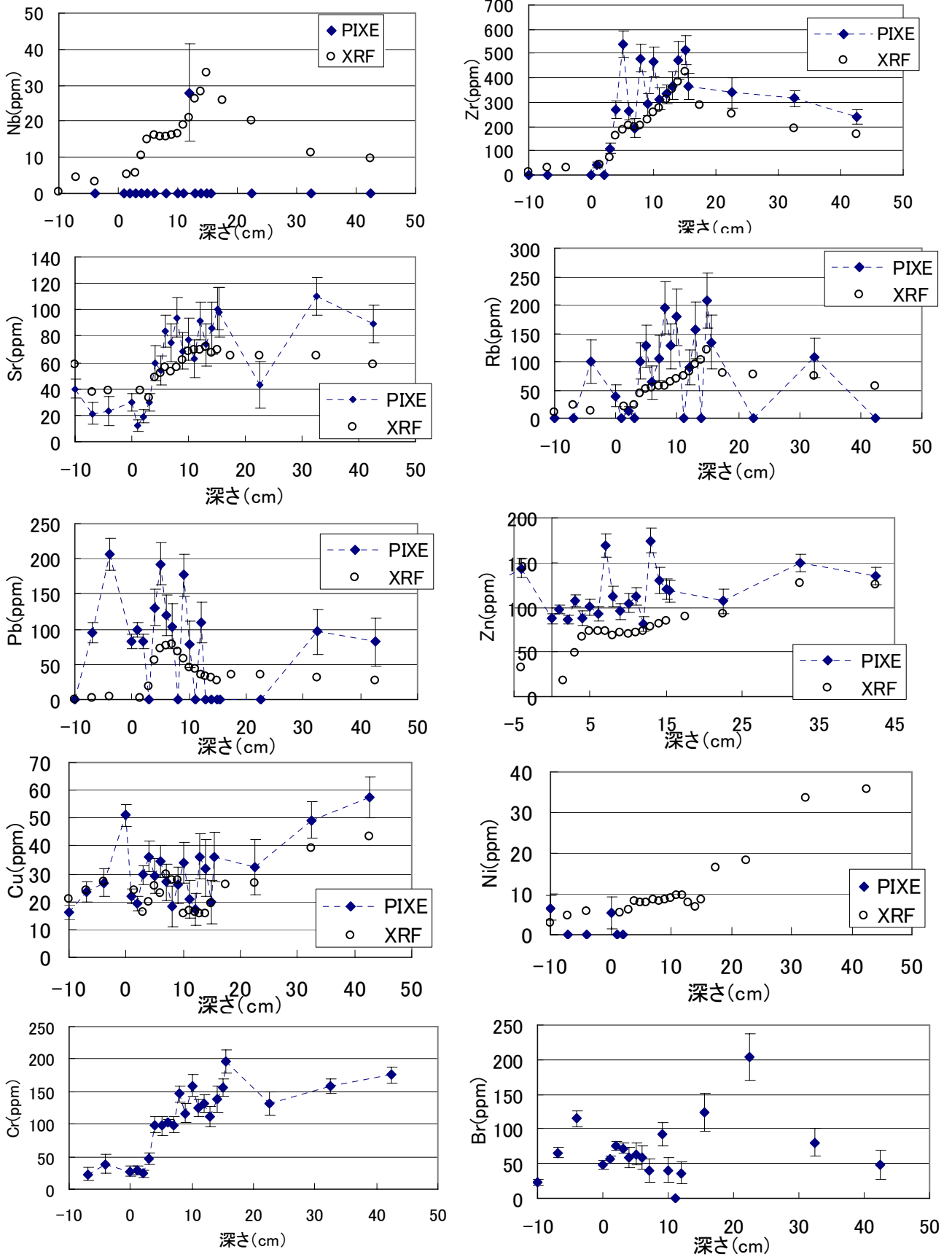


図 2c. PIXE 分析結果と XRF 分析結果の比較 (微量成分)

PIXE 分析値が XRF 分析値より高い値を示す成分が多い。酸化物にした元素濃度と、別に測定した灼熱減量の値を足した値は、XRF 分析では 100% ± 2、3% であるのに対し、PIXE は 100% から +60% を示す試料も存在した(図 3)。大きくばらつく試料に関しては、多くの元素が同じような変化を示しているので、内部標準に問題があると考えられた(図 4)。PIXE 法で分析される試料領域は全体のごく一部であり、その箇所内部標準がたまたま少なければ全元素とも高い値が出る。全ての粒子が 4~5 μm 以下に揃っている場合、Pd-C を用いた粉末内部標準法は正確であるとされ、そのことは Tibet Soil、River Sediment などの一般的な標準試料で確認されている。もし蛍光 X 線分析の値が正しいと仮定すると、考えられることは試料の粒度が揃っておらず、分析に使用した試料に Pd-C が少なめに含まれていることである。分析に用いた部分の内部標準の Pd-C と試料の混合具合が理想的でなく、Pd の濃い部分と薄い部分が存在し、ほとんどの元素が高い値を示したと考える。

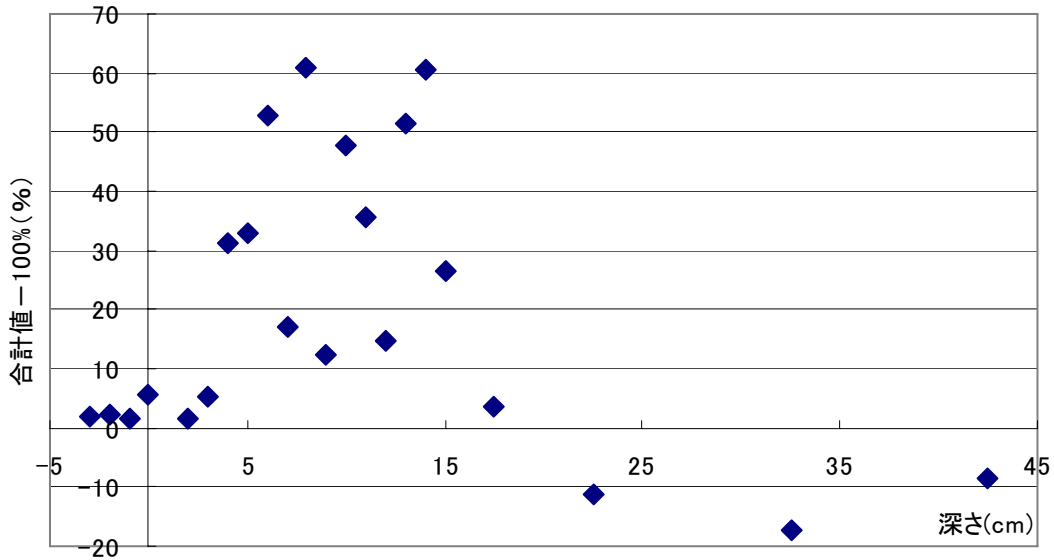


図 3. 元素濃度 (酸化物) の合計値 (PIXE) と LOI との和の 100% からのずれ量

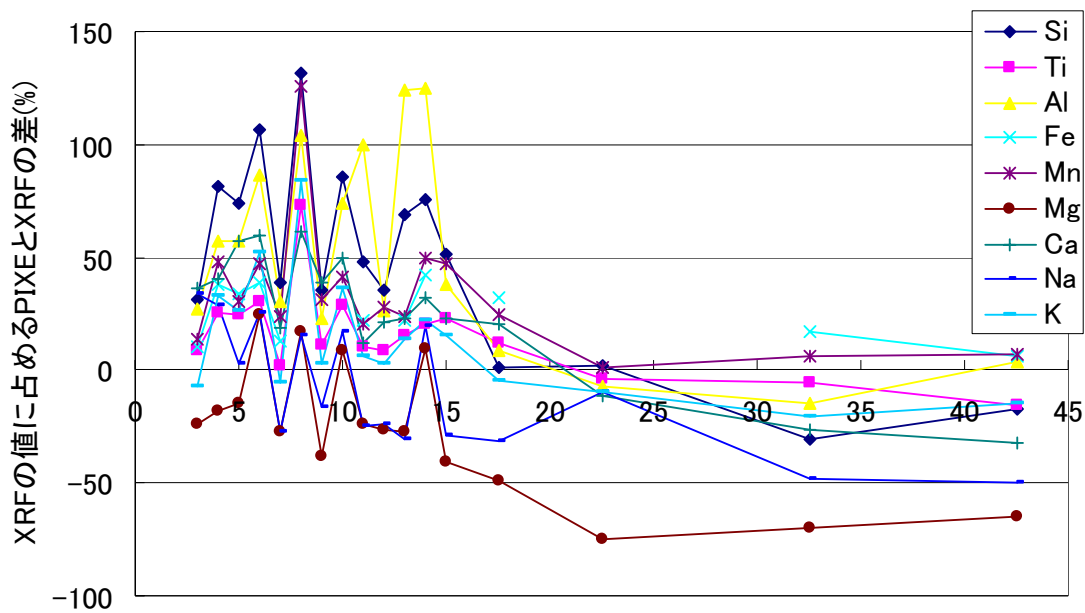
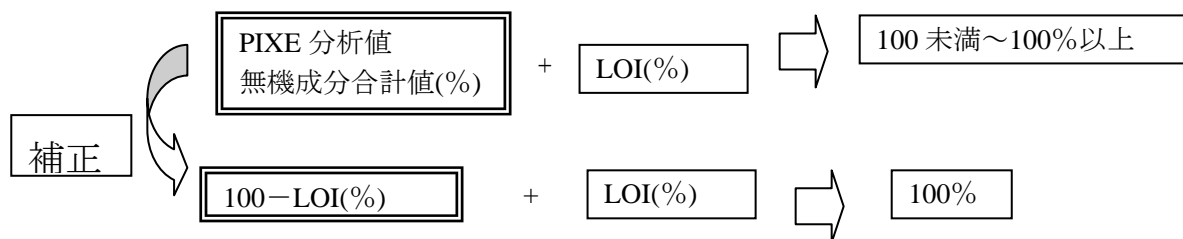


図 4. 各成分の XRF の値に占める PIXE と XRF の差の垂直分布の比較

ある試料の元素が全て高い値に見積もられたとしたら、補正することにより蛍光 X 線分析値と一致するのではないかと考えた。そこで、PIXE 分析によって得られた主成分の濃度を酸化物の状態に換算して合計した濃度と、別に測定した灼熱減量(LOI)の値を足して 100%になるように計算した。これと蛍光 X 線分析値との比較を図 5 に示す。LOI の値は、2 つの分析とは全く別に測定したのでそのまま用い、全無機成分濃度を、100%から LOI を引いた値に補正した。



100%補正後の値である図 5a を見ると、Si、Al、Mn、Ca、K の濃度は 2 つの分析法で良く一致していた。大きくずれていた深さ 5~15cm の試料についてはほとんどの元素で蛍光 X 線分析の結果と一致し、内部標準の Pd-C と試料の混合具合によるバラツキは補正されたと考えられる。しかし、深いほうの土壌の Ti と Fe で、PIXE の方が高い値を示しており、Mg、Na については 2 つの分析値に約 2 倍もの差が見られた。微量成分についても、深いほうの土壌試料で大きくずれた。これらについては、内部標準との試料調整についての問題ではないと考えられる。Na、Mg に関しては、マウントした試料が厚くて自己吸収が生じた結果であることが考えられる。

試料と標準試料の混合が十分でなかったことがずれの原因であるとする、混合時間を増やすことによって解決されると考えた。そこで、今まで 15 分間で行っていた混合時間を含む試料調整時間を、混合を十分に行い、30 分かけて調整するように変更し、分析を行った。分析の結果、Fe については、試料調整に 30 分かけた分析結果が、より XRF 分析値に近い値を示すことがわかった(図 6)。この結果は、土壌試料と標準試料との混合が十分に行われることで、補正を行わなくても、2 つの分析法による分析値が一致することを示している。

得られたデータは補正することによって、また、混合時間をふやすことによって XRF 分析値と同じような値が得られることが分かった。よって、今回 PIXE 分析を用いることによって始めて分析できた S についてみていく。土壌中の S は図 7 に示すように、表層から減少傾向を示した。S は土壌表層の腐食や微生物と関係があると考えられる。CN コーダで分析した C 濃度と正の相関関係 ( $R^2=0.54$ ) を示した。このことから、S は有機物に由来することが示され、有機物の指標となる成分のひとつとして統計解析に用いることができる。

## 5 結論

今回得られた PIXE 分析法による表層土壌化学成分濃度は、試料の前処理や調整に原因があると考えられ、土壌試料と内部標準試料を混合した状態で均一な状態になっていなかったことが原因であると考えられる。この不均一性による誤差については、2 つの分析とは別に測定した灼熱減量 (LOI) を用いて補正することが可能であることが示された。また、混合時間を増やし、均一な混合具合に近づけることによって、2 つの分析値が近い値を示した。今回 PIXE 分析法を用いることによって始めて定量した S については、補正後の値を用いると、別に分析を行った炭素と正の相関を示した。炭素は有機物量の一つの指標である。土壌中の S は表層土壌の有機物に由来することが知られているため、この結果はもっともらしい。よって、PIXE 分析法で独自に得られた S や Cl 等の値を、解析の際の混合のもとになる成分同定に有効な指標元素として、用いることができる。

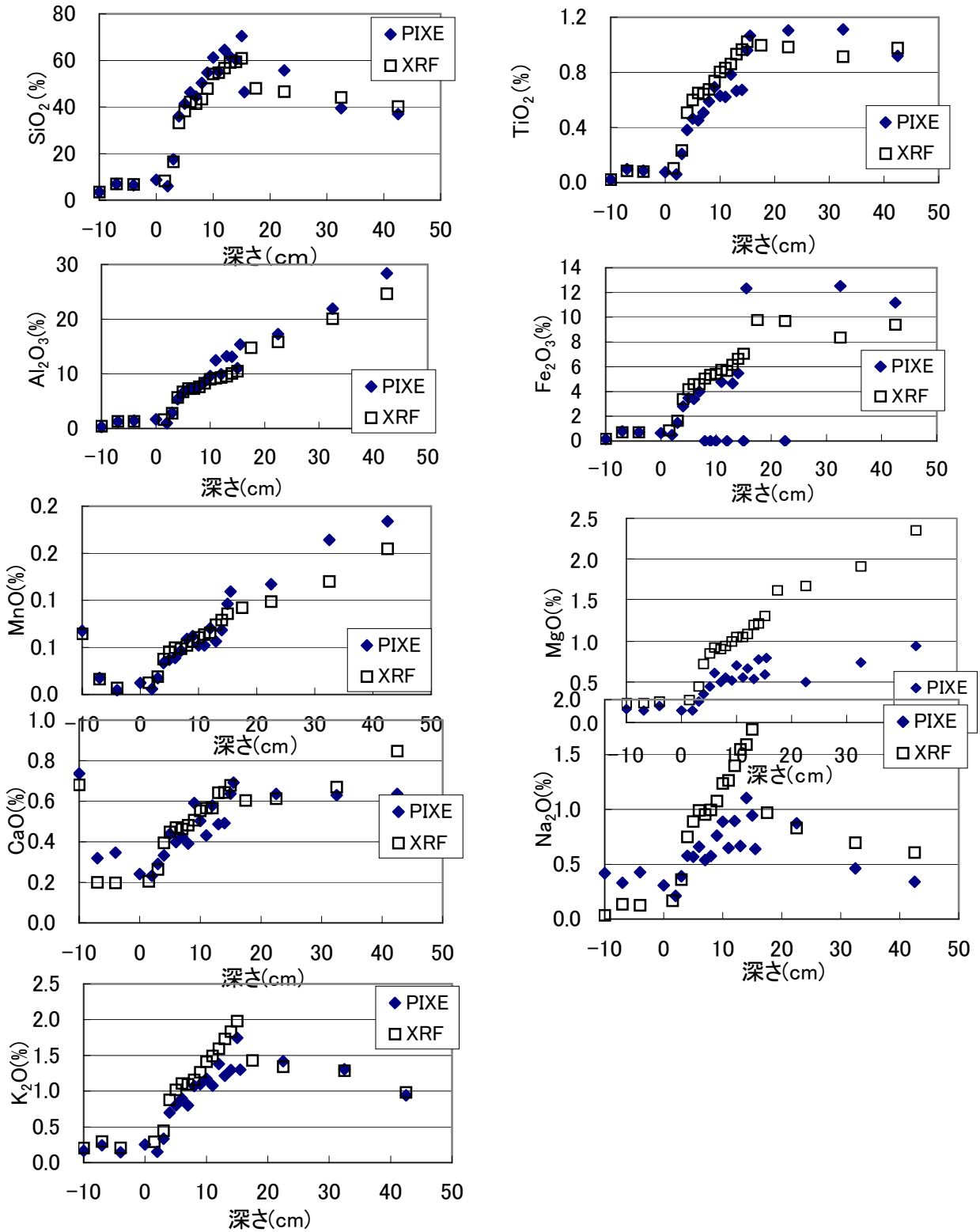


図 5a. 100%補正後の値 (主成分)



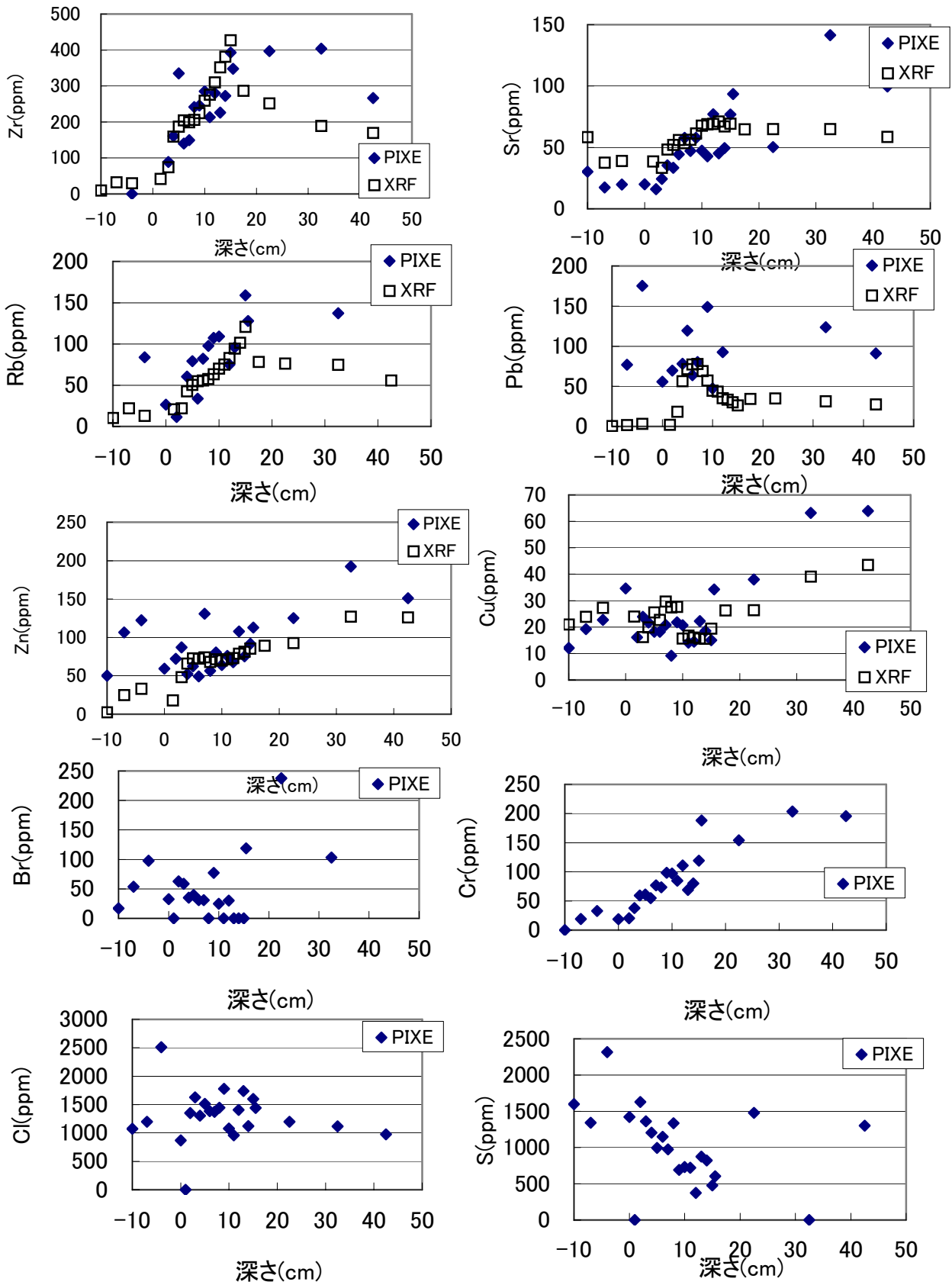


図 5 b. 100%補正後の値 (微量成分)

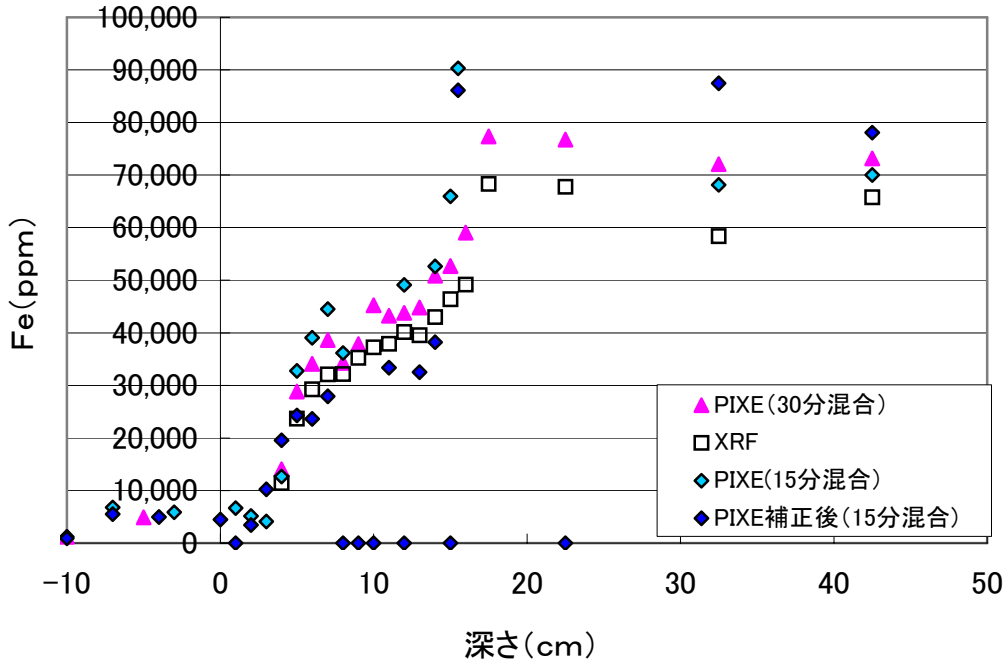


図 6. 混合時間を変更した PIXE 分析値と XRF 分析値の比較 (Fe)

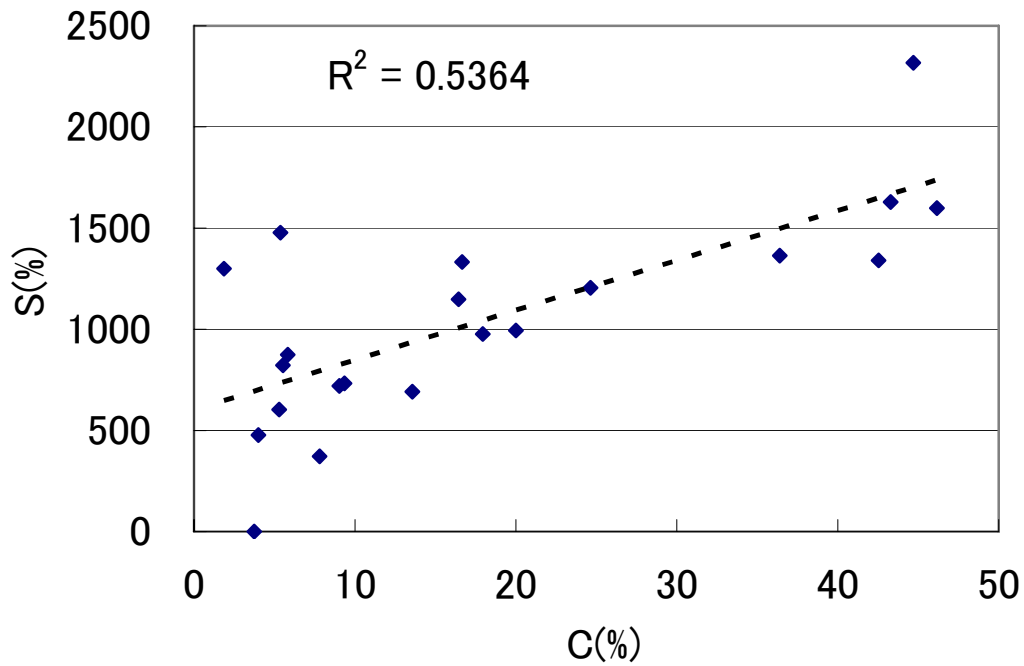


図 7. S と C の関係

## **Comparison of data analyzed by PIXE with XRF in chemical composition for beech forest soil samples collected in Mt. Iwaki**

M.Saito, K.Saito, M.Tsurumi

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 PIXE with XRF is discussed in composition for soil samples collected at Tashiro-tai plane in Mt. Hakkohda, Japan. There were differences between raw data with these two analytical methods. The content values of major elements show wider variations in PIXE than in XRF. Even though PIXE data were normalized to total oxides = 100%, the serious differences were found in alkali and alkali earth metal contents. Samples carefully prepared for another time indicate the decrease of variability. These are suggesting that the sample preparation process of PIXE might affect on the variability of data; namely, the mixing time of soil samples with Pd standard material is required more than 30 min. in agate mortar.