

土壌試料に対する簡易的な試料調製法の検討

後藤祥子¹、齊藤義弘¹、世良耕一郎²

¹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
020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

²岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

1 はじめに

NMCC では通常土壌試料に対しては内部標準として Pd-C 粉末を用い、メノウ乳鉢中で試料と内部標準を均一化させる粉末内部標準法¹⁾により試料調製を行っている。しかし、この方法では Pd-C に含まれる不純物が測定に影響を及ぼす可能性があり、また、多くの労力と時間を要するため、より効率的で精度の良い調製法の確立が望まれる。今回、われわれは、Pd-C より扱いの簡単な元素標準液を内部標準として、メノウ乳鉢内で試料と混合・均一化することにより照射試料を作成する湿式混合法について検討を行った。測定試料として日本分析化学会の土壌標準試料などを用い、従来の Pd-C を用いた粉末内部標準法による測定値との比較、および認証値との比較により、この調製法の妥当性を検討した。

2 方法

2.1 試料調製

メノウ乳鉢内で、土壌標準試料 30~50 mg に内部標準として Rh 標準液を重量比 2000 ppm になるように加え、さらにアセトンを数 mL 添加して混合した。混合に使用した乳鉢の先をバッキングフィルムに付けると、フィルムが疎水性のため、泥水状の試料がすぐに点状にまとまってくる。そのまま乾燥させると厚いターゲットになってしまうため、ピペットチップなどを用いて試料をフィルム上で薄く均しながら乾燥させて照射ターゲットとした。

2.2 測定および解析

島津製作所製医療用小型サイクロトロン (MCY-1750) により加速された 9 MeV の陽子ビームをターゲットに照射した。ビーム径は 6 mmφ、ビーム電流は 70 nA 前後、測定時間は 1 試料に対し 3~10 分であった。発生した X 線は二検出器同時測定システムにより検出され²⁾、高エネルギー用の検出器には 500 μm Mylar film が X 線吸収体として装着された。併せて、土壌中に高濃度で存在する鉄のピークによる分析の妨害を防ぎ、重元素に対する感度を改善する目的で開発された特殊吸収体³⁾を用いた測定も行われた。スペクトルは PIXE 専用スペクトル解析プログラム SAPIX 及び定量計算プログラム KEI により解析され⁴⁾、各元素濃度が求められた。

3 結果と考察

3.1 均一性

本法により調製された試料の均一性を確認するため、同一乳鉢内の試料から複数のターゲットを作成し、測定結果を比較した。図1は産業技術総合研究所の土壤認証標準物質 JSO-1 (黒ボク土) の測定結果を示したものである。Zrを除き、各元素濃度の測定結果は各々の平均値の $\pm 20\%$ 以内に収まっており、試料の均一性については概ね良好な結果が得られた。

Sample: JSO-1 (soil reference sample, GSJ)
Internal standard element: Rh (2000 ppm)

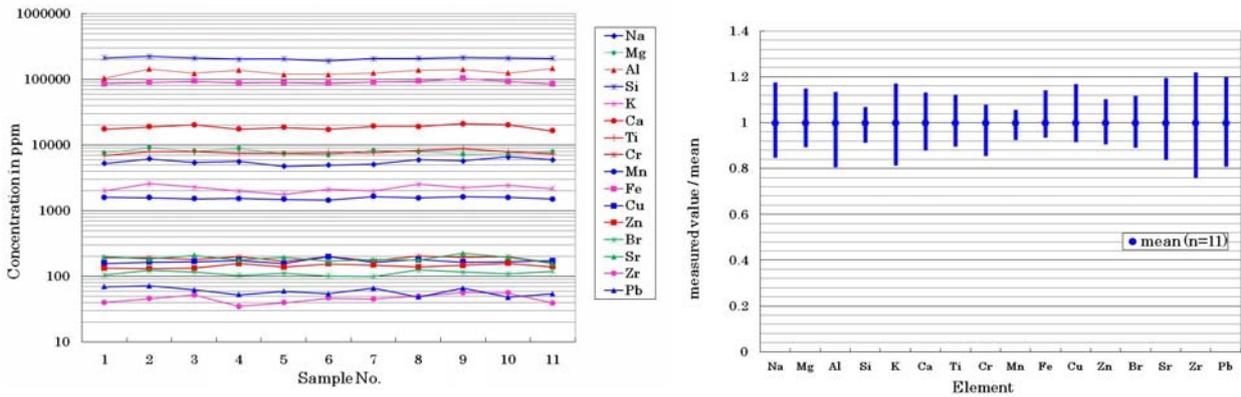


図1 (左) 同一乳鉢内の試料から作成した11枚のターゲットの測定結果。
(右) 平均値を基準にした各元素の測定値のばらつき。

3.2 Pd-C 法との比較

次に従来の Pd-C 法との比較を行った。図2に日本分析化学会 (JSAC) の汚染土壤認証標準物質 JSAC 0465 の測定結果を示す。右図は各元素の測定値を従来法で得られた測定値を基準として示したグラフであるが、概ね良く一致している。

Sample: JSAC0465 (certified reference material (soil), JSAC)
Internal standard element: Rh (2000 ppm) (No.1-5), Pd (10000 ppm) (Pd)

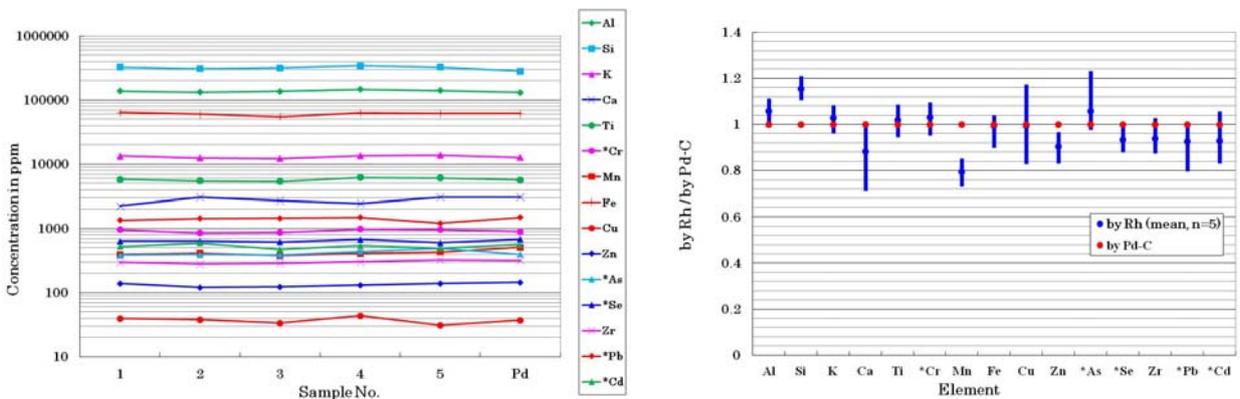


図2 (左) Sample No.1~5 は本法により、Pd は従来法により測定。
(右) 各元素の測定値を従来法による測定値を基準として示した。

3.3 認証値との比較

図3は3.2で示したJSAC 0465に、0462、0464の測定結果を加えて示したグラフである。検出された14元素のうち、Cr、As、Se、Pbは標準物質ごとに濃度が異なり、認証値が与えられている。Pb以外は認証値とも比較的良く一致した。Pbの測定値は、JSAC 0462、0464、0465のいずれにおいても認証値より倍以上高かった。Pbの認証値は、フレーム原子吸光法、ICP発光分光法、ICP質量分析法により決定されている。こうした分析法は酸分解やアルカリ融解などの前処理を伴う一方、本法では化学処理を施していないことから、測定値との食い違いは分析方法の違いによるものとも考えられる。しかし、測定値が一致した元素の認証値も同様の分析法で得られており、Pbの測定値だけが高かった理由については今後の検討課題である。

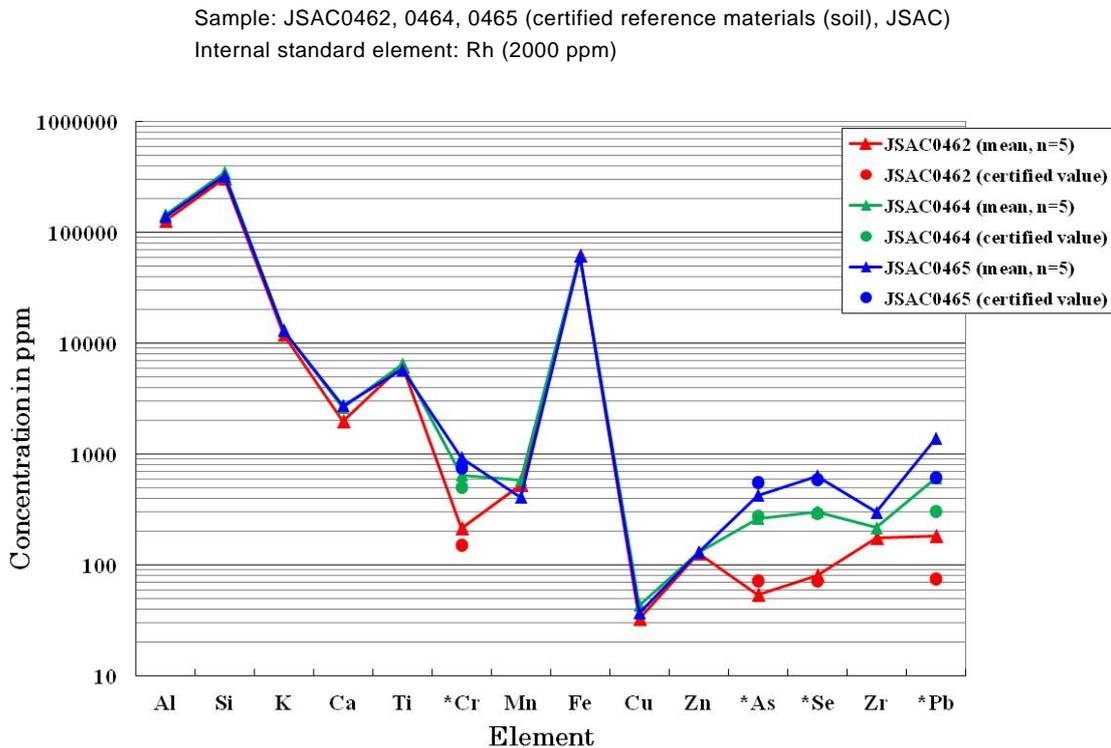


図 3

4 まとめ

土壌試料に対する簡易的な試料調製法として、従来のPd-Cに替わり、元素標準液を内部標準として用いる方法について検討した。調製後の試料の均一性、および従来法による測定結果との比較においては概ね良好な結果が得られた。JSACの三つの標準物質の認証値との比較においても、Pbを除き良く一致した。元素標準液はPd-Cに比べて格段に扱い易く、また、乳鉢で試料と混合する際には、アセトン少量を加えることにより均一化が容易になる。時間的にも労力的にも、従来法より効率の良い方法として本法の有用性が期待できる。実用化に向けて、今後さらに精度、再現性の向上を目指していきたい。

参考文献

- 1) Quantitative Analysis of Powdered Samples Composed of High-Z Elements
K. Sera and S. Futatsugawa
Int'l Journal of PIXE Vol. 8-2,3, 185-202 (1998)
- 2) Bio-PIXE at the Takizawa Facility (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron)
K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, S. Suzuki
and H. Orihara
Int'l Journal of PIXE Vol. 2-3, 325-330 (1992)
- 3) Effects of X-ray Absorbers Designed for Some Samples in PIXE Analyses
K. Sera and S. Futatsugawa
Int'l Journal of PIXE Vol. 5-2, 3, 181-193 (1995)
- 4) Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE
K. Sera and S. Futatsugawa
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 109/110, 99-104 (1996)

Soil sample preparation for PIXE analysis

S. Goto¹, Y. Saitoh¹ and K. Sera²

¹Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

²Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

Abstract

Among a variety of analytical techniques used for elemental analysis of soil samples, PIXE is of increasing attractiveness for the relative ease of sample preparation. In the Nishina Memorial Cyclotron Center (NMCC), powdered internal standard method with palladium carbon has long been adopted for soil sample preparation. However, the method can be heavily laborious when a number of samples need to be handled in a limited time. Here we report an alternative to the method, which takes liquid standard with a few drops of acetone to be homogenized with soil sample in agate mortar. Applicability of the moist method was examined using some standard reference materials. Generally, the results obtained by the method were in satisfactory agreement with the certified values.