

PIXE 分析のための液体・固体試料調製法の確認

伊藤じゅん、二ツ川章二、斉藤義弘

(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滝沢字留が森 348-58

世良耕一郎

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滝沢字留が森 348-58

1. はじめに

PIXE 分析法の特長の一つとして、複雑な前処理を必要としないことがあげられる。しかし、より正確な定量分析をおこなうためには試料調製、測定条件等を考慮する必要がある。試料調製において大事なことは「正確さ」と「再現性」であり、これらが熟練度に左右されることのないよう調製法をマニュアル化し、より信頼度の高いデータを提供することが望まれる。本研究では代表的な試料調製法を用いて、液体試料に関してはピペットを用いた調製法、粉末試料に関してはパラジウムカーボン粉末を内部標準とした粉末内部標準法、バイオ固体試料に関しては電子レンジを用いた硝酸灰化法により各標準物質の定量分析を行い、現在 NMCC で利用されている試料調製法¹⁾の有効性を確認することを試みた。その結果と改善策について報告する。

2. 試料調製

表 1 は NMCC で主に利用されている試料調製法と測定条件をまとめたものである。

2. 1 液体試料の調製

試料として、原子吸光校正用標準液 XSTC-13 (SPEX 社製) を用いた。容器からピペットを使用して $20\mu\text{l}$ を取り分け、 $4\mu\text{m}$ ポリプロピレンバックリングフィルム上に滴下、室温で乾燥させたものを PIXE ターゲットとした。

表 1：主なサンプルに対する測定条件

試料	主な試料調製法	内部標準と濃度	吸収体	ビーム電流	標準的測定時間
血清	均一化法	In 100 ppm	300 μ m Mylar	30 nA	3~10分
全血	均一化法	In 100 ppm	300 μ m Mylar	5 nA	10~20分
			特殊吸収体	30 nA	3~10分
髄液	均一化法	In 20 ppm	300 μ m Mylar	30 nA	3~10分
尿	均一化法	In 100 ppm	500 μ m Mylar	30 nA	5~10分
糞	硝酸灰化	In 1000 ppm	500 μ m Mylar	15 nA	5~10分
肝臓	硝酸灰化	In 1000 ppm	300~500 μ m Mylar	15~30 nA	10~20分
他の軟組織	硝酸灰化	In 1000 ppm	300 μ m Mylar	30 nA	5~10分
爪	硝酸灰化	In 1000 ppm	300~500 μ m Mylar	30 nA	5~10分
被毛	無調製法	無標準	300 μ m Mylar	50 nA	5~10分
骨、歯	硝酸灰化	In 1000 ppm	1000 μ m Mylar	50 nA	10~20分
水(硬水)	均一化法	In 10 ppm	500~1000 μ m Mylar	50 nA	5~20分
水(軟水)	均一化法	In 5 ppm	500 μ m Mylar	50 nA	5~10分
食物(植物)	硝酸灰化	In 1000 ppm	300 μ m Mylar	30 nA	5~10分
エアロゾル	フィルターに吸引他	フィルターに均一に含まれる Br	300~500 μ m Mylar	20~50 nA	3~10分
灰	粉末内部標準法	Pd 5 mg/g	500 μ m Mylar	0.3~3 nA	15~30分
			特殊吸収体	20~50 nA	5~10分
土壌、岩石	粉末内部標準法	Pd 5 mg/g	500 μ m Mylar	0.3~3 nA	15~30分
			特殊吸収体	20~50 nA	5~10分

*特殊吸収体：試料中に特定元素だけが突出している場合、計数率の大部分を占める特定元素からの X 線を吸収するため、その元素だけを吸収するような吸収体を使用される。

2. 2 粉末試料の調製

試料として、BCR-City Waste Incineration Ash を用いた。試料より 50.2mg を秤量し、メノウ乳鉢で十分に粉碎した。そこに内部標準元素としてパラジウムカーボン粉末 (Pd:5%) を、重量比 10,000ppm となるように添加し、均一になるようメノウ乳鉢で十分に混合した。混合した粉末を、ピンセットで極少量バッキングフィル上に付着させ、試料のはく離防止のためにアルコールで希釈したコロジオン溶液 (コロジオン:エタノール=1:5) を試料の上から滴下し、室温で乾燥させ PIXE ターゲットとした。

2. 3 バイオ固体試料の調製

試料として、GBW-Tea と NIST-Peach Leaves を用いた。標準試料を 2 種類用意したのは GBW-Tea が劣化している可能性を考えたためである。まず試料を正確に秤量し、専用のテフロン容器に入れ精密分析用硝酸を加えた。硝酸の添加量は 1ml のものと、量を倍にしてより薄いターゲットを作成し自己吸収の影響を押さえ

ることを目的として 2ml のものを作成した。次に内部標準元素として原子吸光用インジウム標準溶液を乾燥重量あたり 1, 000ppm 加え、ふたをしてポリプロピレン製外容器でしっかりと密閉し、家庭用マイクロオーブンに入れた。弱電力 170W で 2 分間加熱させ、1 分間冷却した後、更に 2 分間加熱させた。容器を取り出し、冷却のために約 1 時間室温にて放熱させた。十分に冷却された後、溶解液をいったんポリエチレン容器に移し、ミキサーで十分に攪拌し、その中から 5 μ l をバックリングフィルムに滴下、室温で乾燥させて PIXE ターゲットとした。灰化条件を表 2 に示した。

表 2：硝酸灰化条件

試料	試料量	内部標準元素	硝酸量	滴下量
1. GBW-Tea	45. 1mg	In 1, 000ppm	2ml	5 μ l
2. NIST-Peach Leaves	41. 0mg	In 1, 000ppm	1ml	5 μ l
3. NITS-Peach Leaves	40. 1mg	In 1, 000ppm	2ml	5 μ l

3. 測定および解析

測定は NMCC の PIXE 分析システムにて行った。小型サイクロトロンより誘導された 2. 9MeV の陽子ビームをターゲットに照射し、発生した特性 X 線を 2 台の Si (Li) 検出器により同時に測定した。検出器 1 側には低エネルギー X 線を吸収するために XSTC-13、GBW-Tea、NIST-Peach Leaves については 300 μ m Mylar film が、GBW-City Waste Incineration Ash については 500 μ m Mylar film が吸収体として装着され、K 以上の元素の測定が行われた。一方、検出器 2 側には X 線を吸収するための吸収体を装着せず、計数率を調整するための X 線コリメータを取り付け、Na~Ca までの元素の測定が行われた。2 台の検出器の橋渡しは K で行い、得られたスペクトルは、データ解析プログラム SAPIX²⁾により解析を行った。

4. 結果および考察

4.1 液体試料

図 1 に SPEX-XSTC13 試料中の各元素の測定値と保証値の比を示す。この試料には内部標準元素を加えていないため、解析は保証値の一つである In10 μ g/ml の値を内部標準元素とみなして定量を行った。また、K 以下の軽元素側のスペクトルには多くの元素の L-X 線が重なってしまったため、解析することができなかった。この結果より、XSTC13 内での均一性が確かめられた。また、液体試料調製法は最も単純で汚染発生の可能性が少ないため、精度のよい測定ができることが分かった。

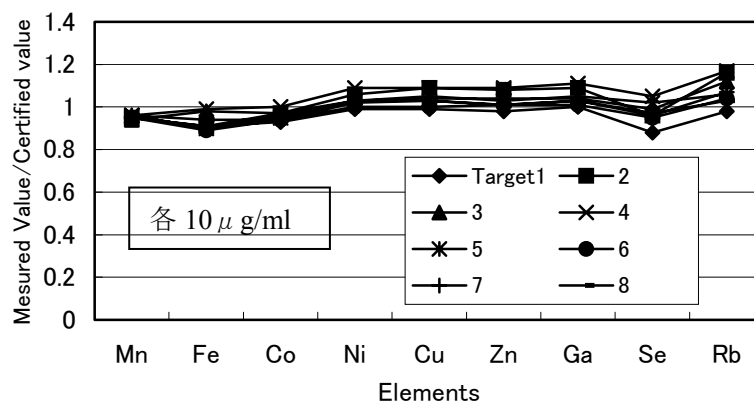


図 1：SPEX-Multi Element Plasma Standard XSTC13 の測定値と保証値の比

4.2 粉末試料

図2にBCR-City Waste Incineration Ash中の各元素の測定値と保証値の比を示す。K以下の軽元素側の測定値が保証値から外れているが、これは一つ一つの粒子が重なり合った厚いターゲットとなってしまう、発生X線が自己吸収されたためと考えられる。ここでAlの比が1に近づいているのは、自己吸収の影響およびバックグラウンドが高く十分な解析ができなかったためと考えられる。そこで、より薄くなるようターゲットを作成し、もう一度測定を試みた結果を図3に示す。図2と比較するとだいぶ改善され、Sまでは自己吸収補正の必要がないと思われる。しかし、Mg、Alについてはやはり自己吸収の影響が出ているため、できる限りうすいターゲットを作成したとしても補正を行う必要があることが分かった。よって粉末試料に関しては粒子が重なり合わないような極力薄いターゲットを作成し、その上で以前報告された2方向からの照射による自己吸収の補正³⁾を行う必要があることが分かった。

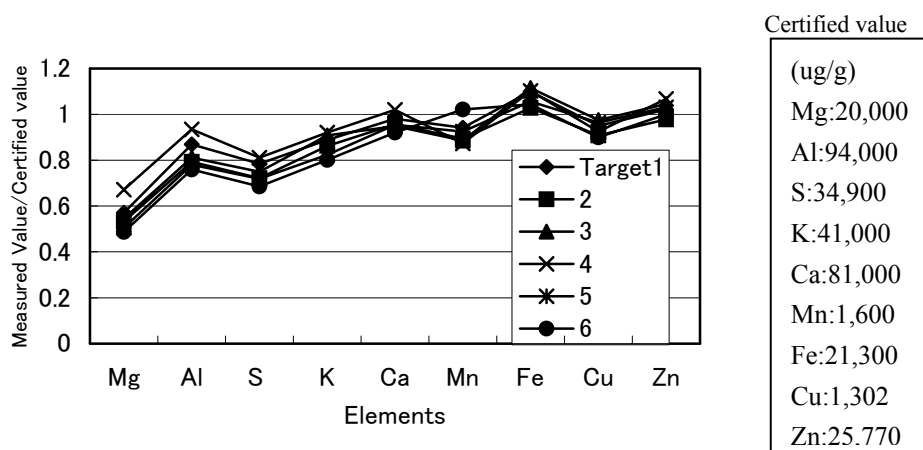


図2 : BCR-City Waste Incineration Ashの測定値と保証値の比 1

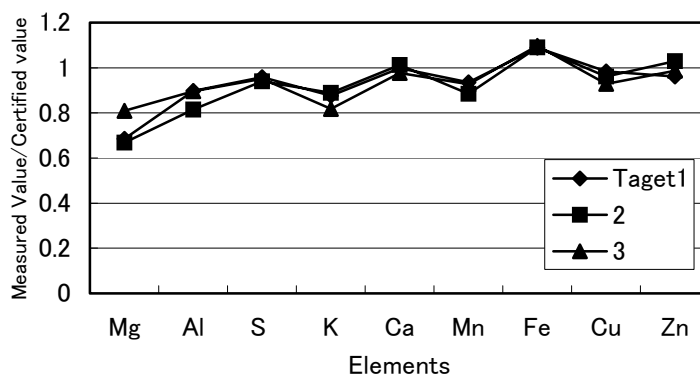


図3 : BCR-City Waste Incineration Ashの測定値と保証値の比 2

4.3 バイオ固体試料

図4にGBW-Tea中の各元素の測定値と保証値の比を示す。K以下の軽元素側の値が低く出ているのは、これらの元素の濃度計算の橋渡しをしているKの定量値が低かったためと思われる。Naの値が高く出ているのは、含まれている量が少なくあまり大きなピークにならなかったため十分な解析ができなかったためである。また、試料自体の劣化という可能性も考えられる。その他に、Fe、Cu、Znといった通常のPIXE分析では精度よく測定できる元素が保証値から外れていることから、この場合保証値を疑ってみる必要もある。図5に硝酸1mlで灰化し測定を行ったときのNIST-Peach Leaves測定値と保証値の比を示す。K以上の元素では再現性が

確認できたが、軽元素側で自己吸収の影響が出ていると思われる。また、Al については微量なためピーク解析が難しくその段階で大きくばらついてしまった。図 6 に同試料で硝酸を 2ml にしたときの結果を示す。硝酸の量を倍にした分、より薄いターゲットが作成でき自己吸収の影響を抑えられるかと考えたが、1ml のときの結果と比較して大きな違いは見られなかった。よって試料が完全に溶解できる量であれば硝酸量はさほど影響しないと思われる。図 7 および図 8 には SAPIX にてスペクトル解析を行った結果を示す。Al のように、大きなピークにはさまれた小さなピークの解析は非常に難しく、バックグラウンドの引き方によって算出される値が大きく変わってしまうので、スペクトル解析技術の向上ということも今後の課題である。

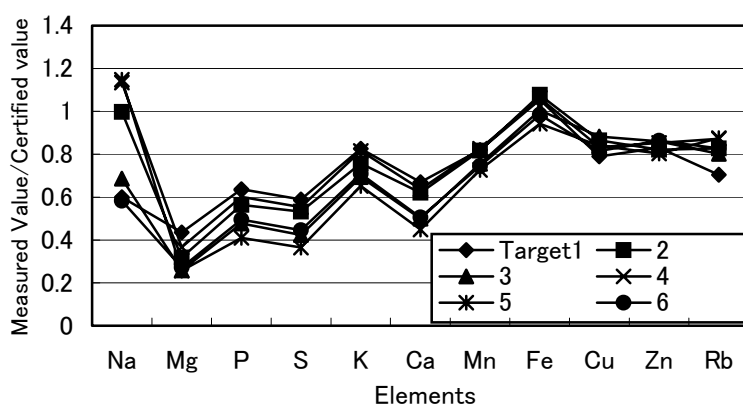


図 4 : GBW-Tea の測定値と保証値の比

Certified value

(ug/g)
 Na:142
 Mg:2,240
 P:4,260
 S:3,150
 K:19,700
 Ca:2,840
 Mn:766
 Fe:373
 Cu:16.2
 Zn:38.7
 Rb:36.9

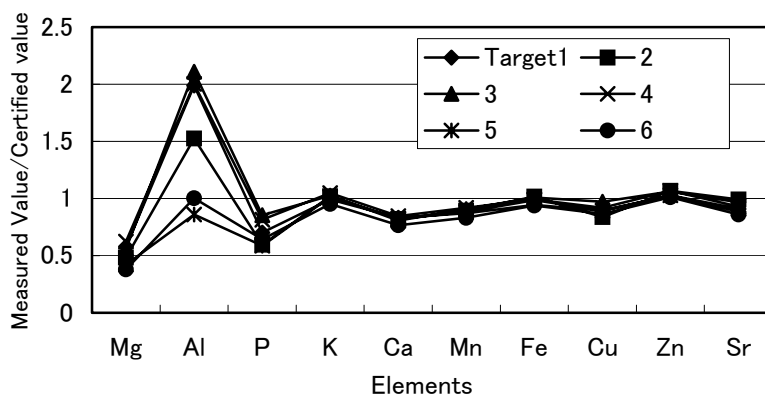


図 5 : NIST-Peach Leaves の測定値と保証値の比 (硝酸 1 ml)

Certified value

(ug/g)
 Mg:4,320
 Al:249
 P:1,370
 K:24,300
 Ca:15,600
 Mn:98
 Fe:218
 Cu:3.7
 Zn:17.9

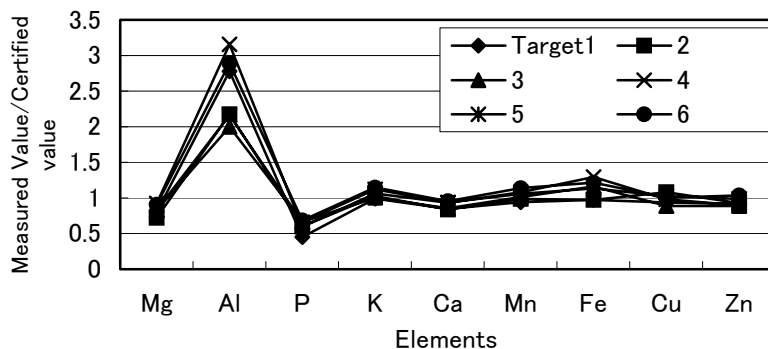


図 6 : NIST-Peach Leaves の測定値と保証値の比 (硝酸 2 ml)

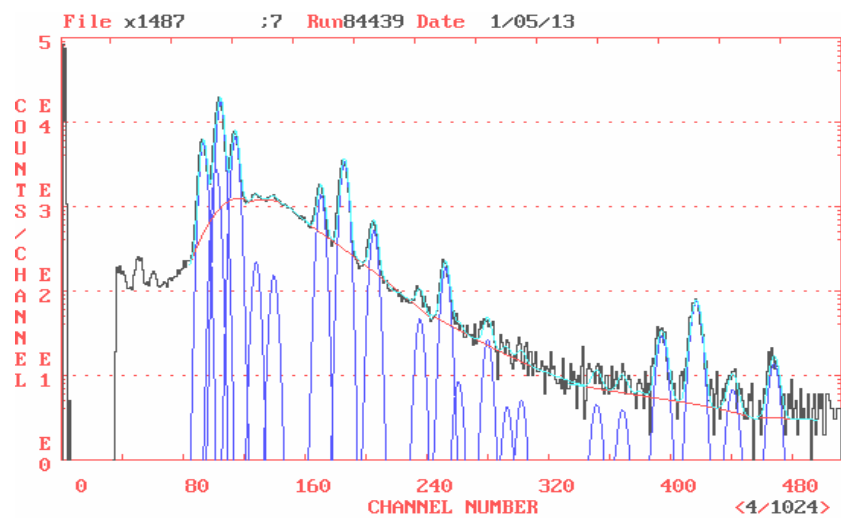


図 7 : NIST-Peach Leaves の SAXS 解析結果 1 (吸収体 300 μm)

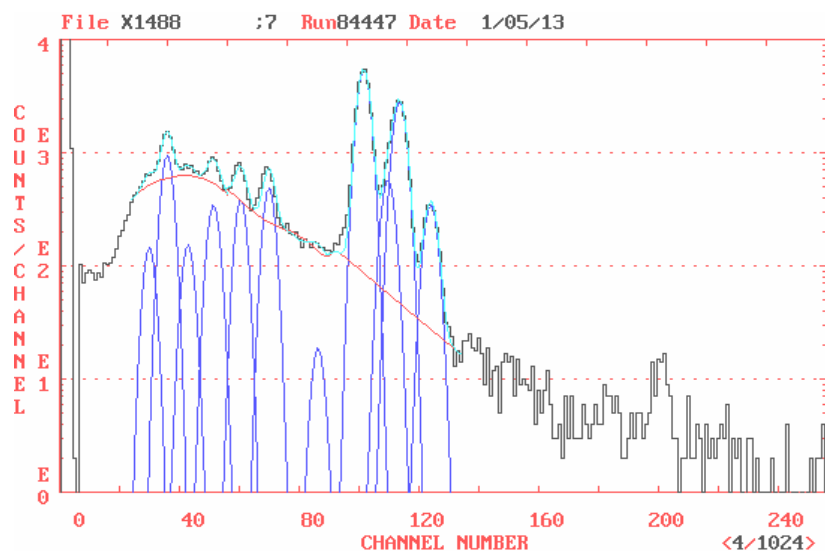


図 8 : NIST-Peach Leaves の SAXS 解析結果 2 (吸収体なし)

5. まとめ

以上の実験や考察により得られた知見は、次のようにまとめられる。

1. NMCC で主に利用されている試料調製法で、PIXE 分析・SAXS 解析を行った結果、その有効性を確認することができた。
2. 粉末試料に関しては、できる限り薄いターゲットを作成し、さらに自己吸収補正を行う必要があることが分かった。
3. バイオ固体試料に関しては、軽元素側の定量精度をあげるような灰化条件を検討することが今後の課題である。

参考文献

1. ニツ川章二他：PIXE 試料調製法の検討
NMCC 共同利用研究成果報文集 第一巻 1993 (70-81)
2. K.Sera : Sapix Mannual Ver.3.3 April 1997 (Private publication)
3. 世良耕一郎他：試料内 X 線自己吸収補正法を併用した粉末内部標準法の地質学、環境学、生物学への応用
NMCC 共同利用研究成果報文集 第七巻 1999 (218-236)
4. ニツ川章二：生物試料定量分析のための試料調製 (1) 生体試料のための電子レンジを用いた硝酸灰化法
RADIOISOTOPES 49 2000 (447-450)