

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

鶴見 實、栗橋 徹、高橋希望、種市香織

弘前大学大学院理工学研究科

036-8561 青森県弘前市文京町3

### 1 はじめに

天然の土壌試料を分析する手法として蛍光 X 線分析法は、比較的信頼のおける方法として知られている。それに対して PIXE 分析法は試料の性質や調製技術に比較的依存する方法である。しかしこの方法による以外に得られにくい元素があり、蛍光 X 線分析法などとの整合性の十分な検討が必要とされる。

ここでは岩木山ブナ林土壌試料に対し、蛍光 X 線分析法 (XRF 分析法) で得られた分析値 (XRF 分析値) と PIXE 分析法を用いて得られた分析値 (PIXE 分析値) の比較を行う。いままでの結果によると、当研究室で採取した岩木山ブナ林土壌に対する PIXE 分析値の酸化物換算した合計値は  $130 \pm 30\%$  であった。そこでいくつかの補正法を検討した。

まず、補正法 1 として (式 1-1) を用いて PIXE 分析によって得られた主成分の濃度を酸化物に換算した濃度の合計値と、別に測定した灼熱源量 (LOI) の値を足して 100% になるように補正を行った。

$$\text{PIXE 分析値} \times ((100 - \text{LOI}(\%)) / \text{無機成分の含有量}) \quad \dots \text{(式 1-1)}$$

しかし図 1 を見ると、補正法 1 により補正した分析値 (オレンジ: PIXE 15 分間粉末化、補正) になおバラツキが見られた。この原因の 1 つとして、土壌粉末試料と Pd 標準物質との混合時間が不十分であった為と考え、混合時間を 15 分から 30 分へと延長させた。その結果、混合時間を延長する事によってバラツキが軽減されることが判明した。図 1 をみるとバラツキは改善されたが、XRF 分析値 (青: XRF) のほうが深さに伴い滑らかな変化を示しているのに対して、Pd と試料を 30 分混合させて補正を行った PIXE 分析値 (緑: PIXE 30 分補正法 1) は滑らかに変化していない。この理由は Si と Al、Mg、Na の PIXE 分析値の変動によると考えられ、新しい補正方法を検討する必要があると考えた。そこで PIXE 分析値の二番目の補正方法について検討し、XRF 分析値と比較を行うことにする。

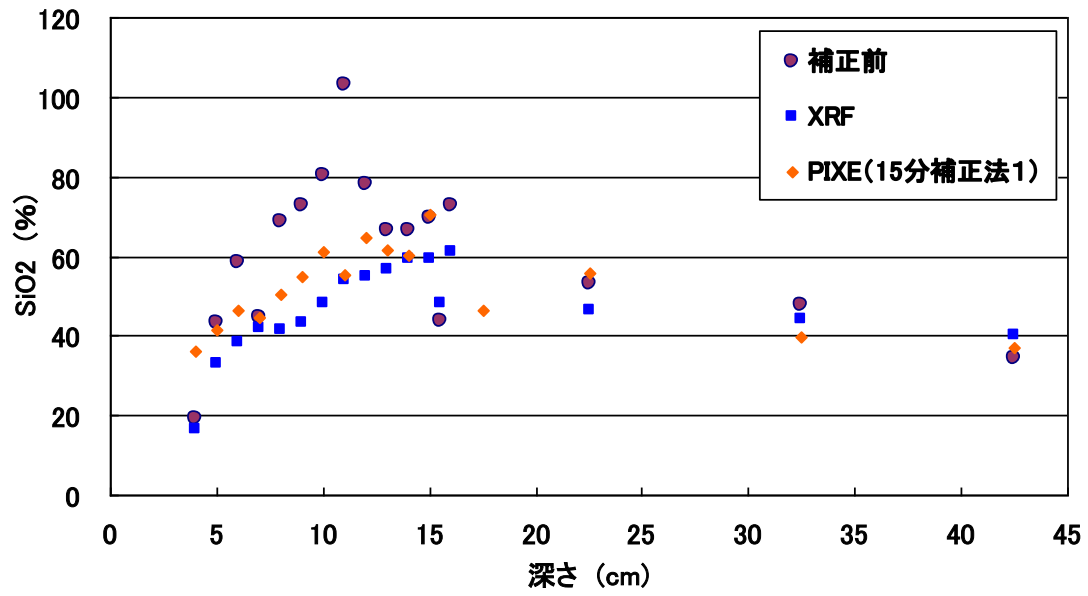


図 1 - a 混合時間 15 分での補正前と補正後の比較

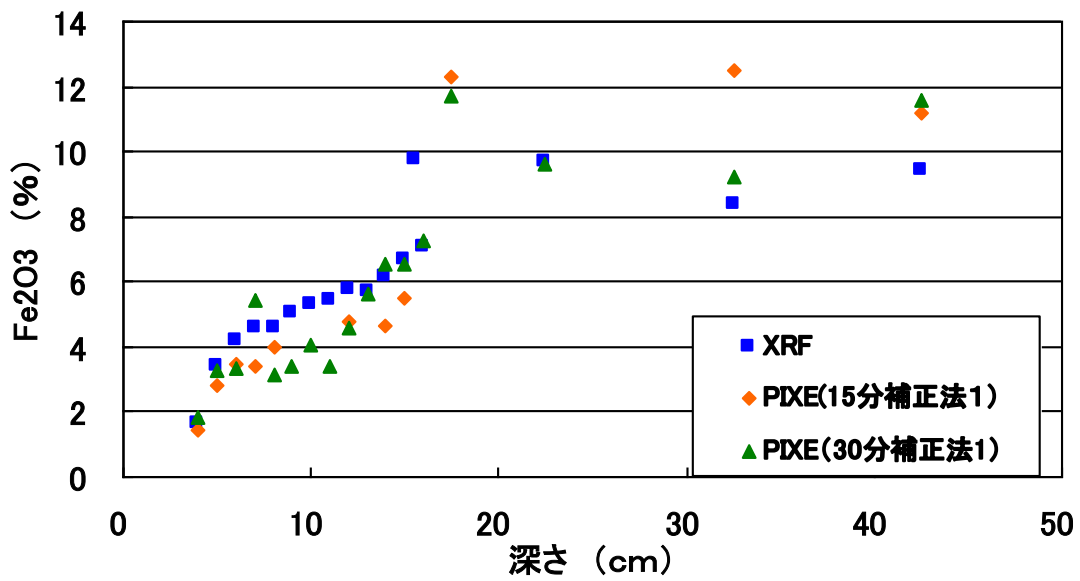


図 1 - b 混合時間 (15・30 分) の PIXE 分析値と XRF 分析値の比較

## 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」で行った。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 2. 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、落葉が多少腐食し始めている腐食層である。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 層を採取した後、黒色の土壌がみられる。ここを土壌最表層 (深さ 0cm) 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。17cm 深までは土壌試料を深さ方向 1cm ごとに採取した。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。このことによって化学組成のなめらかな変化を期待できる。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した後、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 を混合時間 30 分間混合し、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 3μl とり、試料の上に滴下し、7mm ほどの円状に広げる。

前処理を終えた試料の PIXE 分析とデータ解析は、(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

土壌試料の化学成分のうち、主成分である 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>、の 10 元素、微量成分 Nb、Zr、Y、Sr、Rb、Th、Pb、Zn、Cu、Ni の 10 元素について蛍光 X 線分析法

を用いて分析した。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、水素、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、灼熱後に試料が蛍光 X 線分析に必要な量 1.8g 以上残るようにした。試料中の有機物含有量によって LOI が異なるため、灼熱する量を試料ごとに変えた。特に、Litter などの有機物に富む土壌上部の LOI は 90% を超えるので、量り取る量を 30~40g とすることがある。

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

#### ○ガラスビード法による調節

粉末試料に対してガラスビード法 (融解試料調整法) による調整をおこなった。この方法は、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。灼熱処理した土壌試料 1.8g を精秤し、融剤を加えて試料と融剤 1:2 の割合になるようにする。融剤には  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と  $\text{LiBO}_4$  (Merck 製、A20) を 8:2 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  約 2.90g、 $\text{LiBO}_4$  約 0.72g) に混ぜたものを使用した。ただし、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiBO}_4$  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  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiBO}_4$  を精秤した。

## 4 補正方法

### 4.1 標準岩石

以下に示す 3 つの標準岩石を用いた。文献値を表 1 に示す。

JA-1: 神奈川県足柄下郡真鶴町

安山岩 (Andesite)、1982 年

JB-1a: 長崎県佐世保市妙観寺峠

チタン輝石かんらん石粗面玄武岩 (Basalt)、1984 年

JG-1a: 群馬県勢多郡東村大字沢入

中粒黒雲母花崗閃緑岩 (Granodiorite)、1984

表 1 標準岩石の文献値

地質調査所より

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
	%	%	%	%	%	%	%	%
JA-1(文献値)	63.97	0.85	15.22	7.02	0.157	1.57	5.7	3.84
文献値誤差	±0.60	±0.04	±0.34	±0.20	±0.011	±0.07	±0.16	±0.16
JB-1a(文献値)	52.41	1.28	14.45	8.98	0.148	7.83	9.31	2.73
文献値誤差	±0.70	±0.04	±0.39	±0.21	±0.008	±0.12	±0.40	±0.13
JG-1a(文献値)	72.3	0.25	14.3	2.02	0.057	0.69	2.13	3.39
文献値誤差	±0.51	±0.03	±0.41	±0.14	±0.007	±0.07	±0.08	±0.13

(表1 続き)

	K <sub>2</sub> O %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Nb ppm	Zr ppm	Sr ppm	Rb ppm	Pb ppm	Zn ppm
JA-1(文献値)	0.77	0.165	1.85	88.3	263.0	12.3	6.6	90.9
文献値誤差	±0.11	±0.021						
JB-1a(文献値)	1.4	0.26	26.9	144	442	39.2	6.76	82.1
文献値誤差	±0.12	±0.015						
JG-1a(文献値)	3.96	0.083	11.4	118	379	178	26.4	36.5
文献値誤差	±0.16	±0.009						

	Cu ppm	Co ppm	Ni ppm	Cl ppm	S ppm	Cr ppm	Ga ppm	合計
JA-1(文献値)	43.0	12.3	3.5	43.0	21.6	7.83	16.7	99.3
JB-1a(文献値)	56.7	38.6	139	171	10.2	392	17.9	98.95
JG-1a(文献値)	1.67	5.9	6.91	65	11	17.6	16.5	99.27

表2 標準岩石のPIXE分析値

	SiO <sub>2</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MnO %	MgO %	CaO %	Na <sub>2</sub> O %
JA-1	70.36	0.88	17.78	7.37	0.16	0.45	5.88	2.62
JB-1a	46.22	1.29	12.78	9.29	0.139	3.24	9.60	1.66
JG-1a	77.48	0.256	15.89	2.07	0.059	0.26	2.18	2.30

	K <sub>2</sub> O %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Nb ppm	Zr ppm	Sr ppm	Rb ppm	Pb ppm	Zn ppm
JA-1	0.78				98.6			108.4
JB-1a	1.41		39.20	172.6	522.50		266.67	90.26
JG-1a	4.01			129.0	183.05	183.1	25.99	55.01

	Cu ppm	Co ppm	Ni ppm	Cl ppm	S ppm	Cr ppm	Ga ppm	合計
JA-1	57.3	437.5		838.1	624.6	63.4		106.50
JB-1a	63.01	697.88	98.95	1143.1	806.9	356.0		86.07
JG-1a	6.54	117.14		1670.3	601.0	34.2	11.1	104.80

### 4.3 標準岩石を用いたPIXE分析値の補正方法の検討

標準岩石の文献値とその標準岩石のPIXE分析値を比較し、PIXE分析値の補正方法を検討した。

以下の補正方法を補正法2とする。補正法2では、元素を3つのグループに分類し、それぞれのグループで補正を行う。

#### 4.3.1 Ti、Fe、Mn、Ca、K (Aグループ)

標準岩石のこれらのPIXE分析値は、図3のように文献値と誤差の範囲内で一致している。このことから、Ti、Fe、Mn、Ca、Kの5つの元素をAグループとし、生データを補正せずPIXE分析値をそのまま採用する。

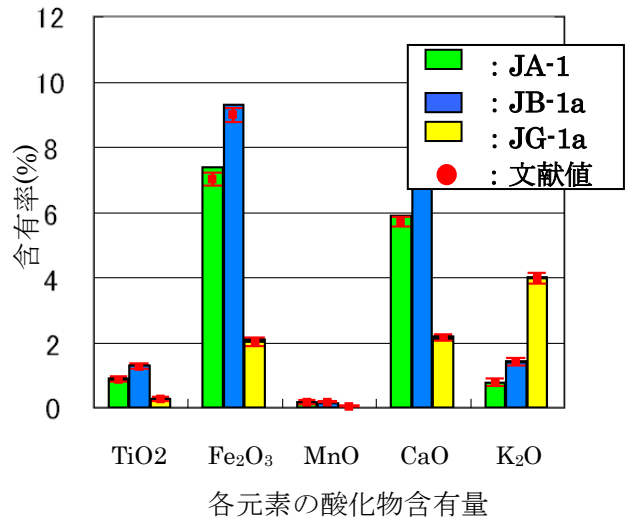


図3. Aグループ元素の標準岩石に対するPIXE分析値(棒グラフ)とその文献値(丸印)の比較

#### 4.3.2 Mg、Na (Bグループ)

図4より標準岩石の文献値とそのPIXE分析値を比較すると、常にPIXE分析値が文献値よりも低い値を示している。これは試料による自己吸収が起っているため実際の値よりも低く見積もられていると考えられる。このズレを補正するために、酸化物換算の値にMgは2.8倍、Naは1.5倍の係数をかけた値を採用する。この倍率は標準岩石の文献値とPIXE分析値の比較から決定した。

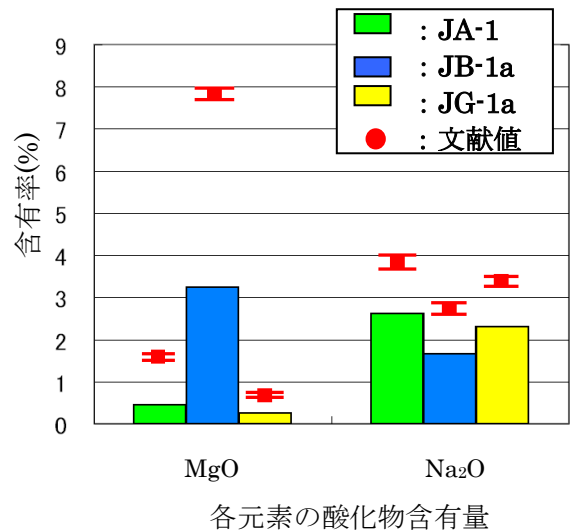


図4. Bグループ元素の標準岩石に対するPIXE分析値(棒グラフ)とその文献値(丸印)の比較

### 4.3.3 Si、Al、P、微量元素 (C グループ)

図5にA・Bグループ以外の元素における標準岩石の文献値とPIXE分析値を比較すると、PIXE分析値は、文献値の誤差の範囲内に入っていない。そのため、LOIを加えて全体が100%になるように補正係数(式4-2)を生データにかける(式4-1)ことにした。

補正值 = 生データ × 補正係数 . . . . . (式4-1)

$$\boxed{\text{補正係数} = (100 - \text{LOI}) - (A + B) / C} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \text{(式4-2)}$$

ただし、AはAグループの酸化物の総量(%)、BはBグループ酸化物の係数をかけた値の総量(%)、CはCグループの酸化物の総量(%)を表わす。

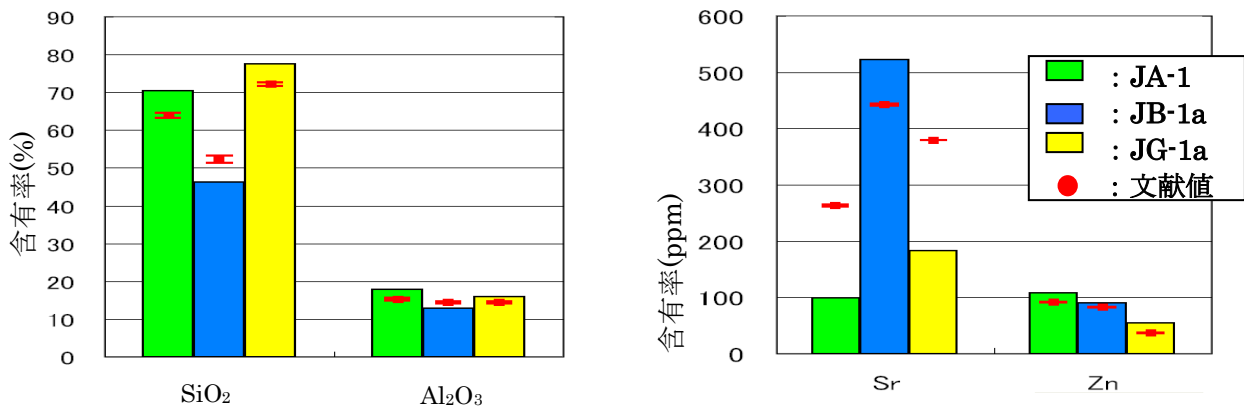


図5. Cグループ元素の標準岩石に対するPIXE分析値(棒グラフ)とその文献値(丸印)の比較

## 5 考察

### 5.1 主要元素

PIXE分析値とXRF分析値を試料採取深度とともに示した図6から、補正をしなかったAグループ(Ti、Fe、Mn、Ca、K)に関して、補正法2の値とXRF分析値の値はよく一致している。よって、Aグループの5つの元素については、生データを採用することにする。一方、CグループのSi、Alに関して、補正法1で求めた値と補正法2で求めた値は、どちらも生データより文献値との一致が良好になる。この2つの元素に関しては補正法2を採用する。

### 5.2 Na、Mg

図6に示したように、補正法2で求めた土壌のPIXE分析値は生データよりもXRF値から大きくはずれていることが分かる。標準岩石試料を用いて求めた係数は、岩木山土壌に対して有効でないとと言える。

### 5.3 微量元素

微量元素分析値を補正した結果は、図7に示すようにXRF分析値と一致しない。微量元素に関して誤差の大きなデータが多く、採用できる数も少ないため、Aグループと同様に生データを採用した方がよいかもしれない。試料調製の技術向上などとともに、微量元素を検出する為の検討が今後の課題となろう。

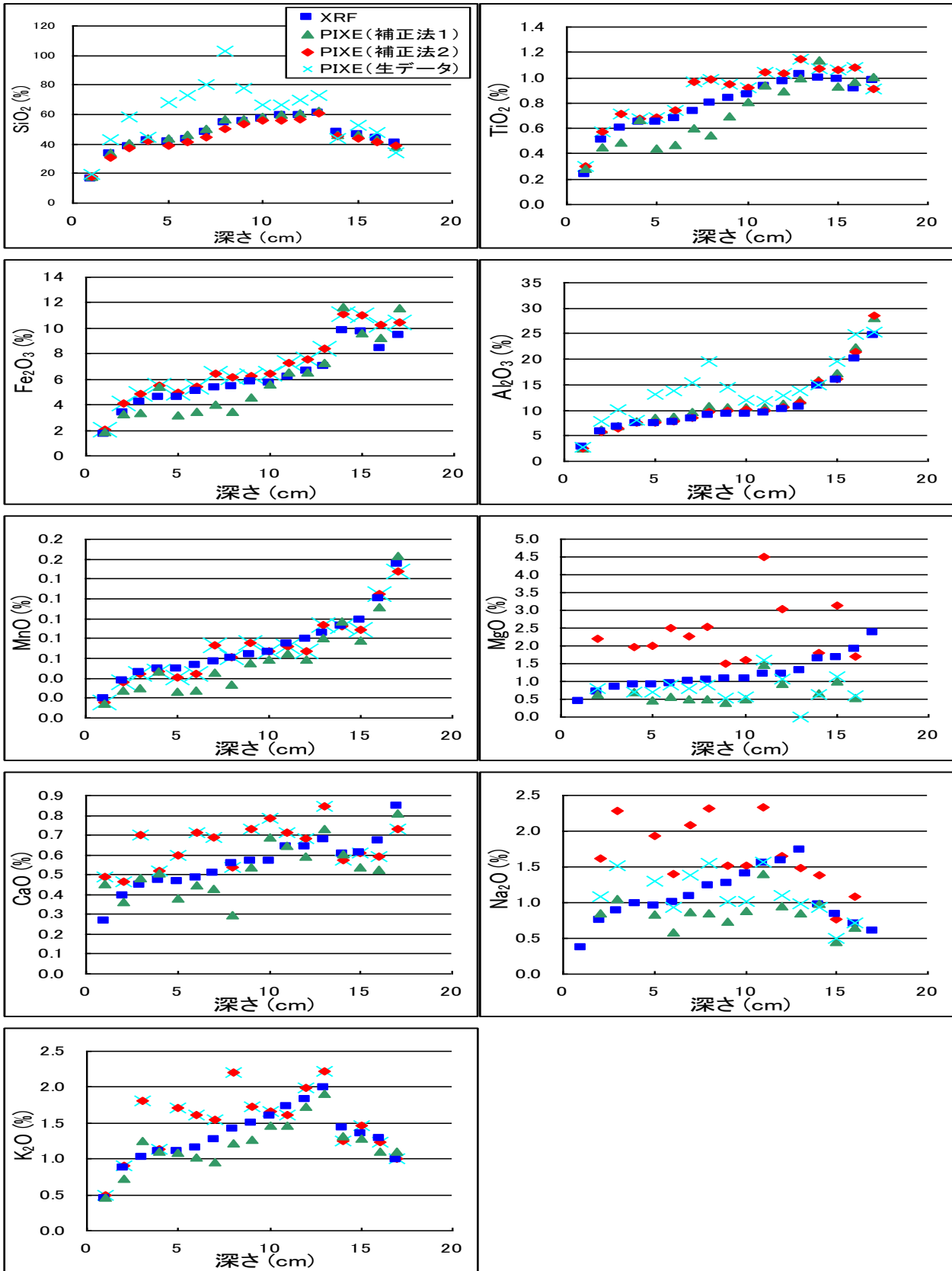


図6 PIXE分析値とXRF分析値の比較(主成分)



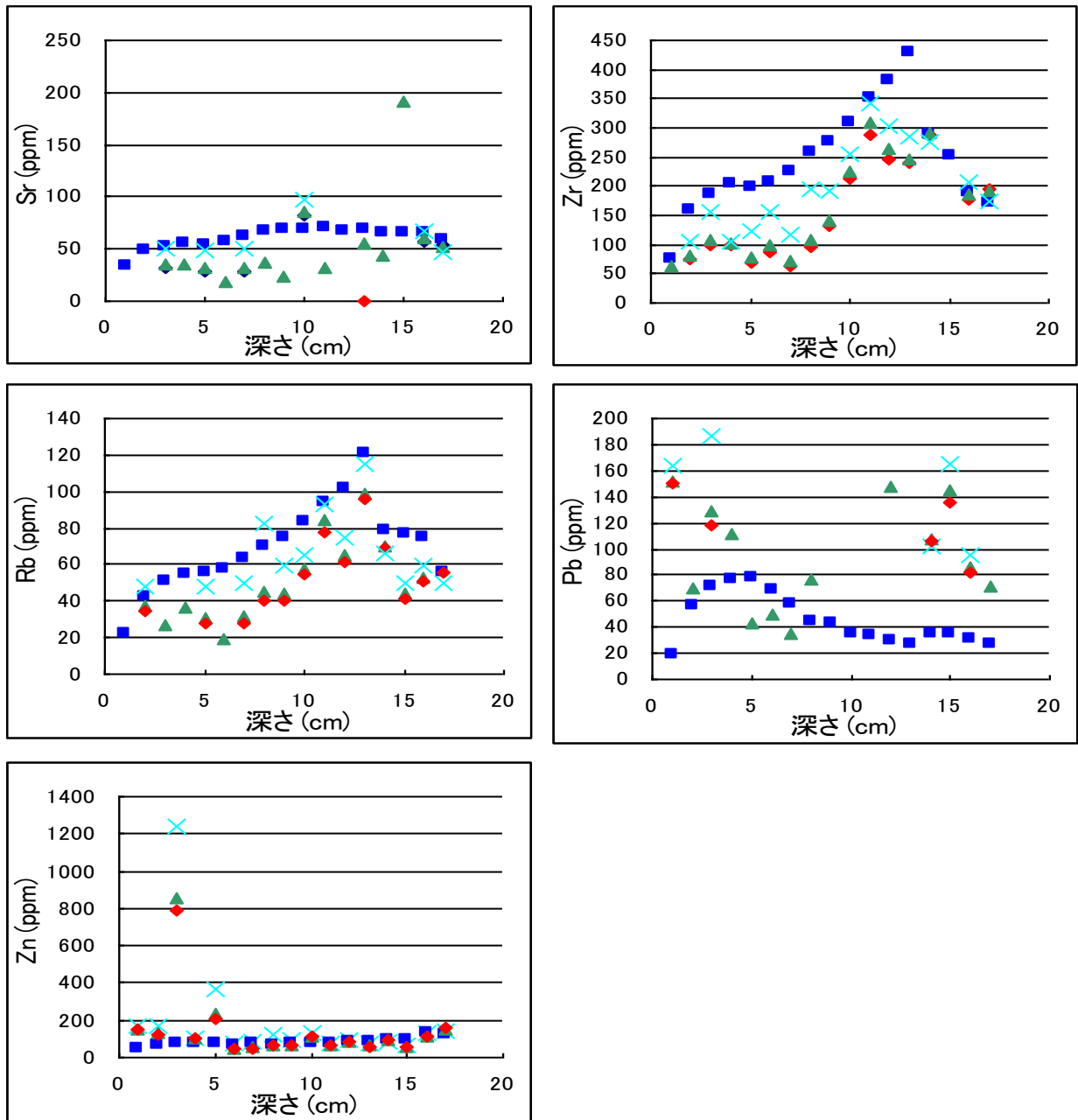


図7 PIXE 分析値と XRF 分析値の比較 (微量元素)

## 6 結果

岩木山ブナ林土壌試料に関する PIXE 分析値の酸化物換算した合計値は 100% にならなかった。いままで補正法 1 を用いて補正を行った。しかし、PIXE 分析値にバラツキが生じる為に、今回は標準岩石試料を用いて新しい補正法 2 を検討した。補正法 2 では、元素を 3 つのグループに分けてそれぞれ補正を行った。A グループ (Ti、Fe、Mn、K、Ca) の 5 つの元素については補正を行わずに生データを採用する。B グループ (Mg、Na) は標準岩石試料の場合に自己吸収が発生し低い値となる。そこで、生データにそれぞれ 2.8、1.5 倍の係数をかけ採用する。C グループ (A、B グループ以外) は生データに酸化物の合計値が 100% になるよう補正

係数をかける。補正法2で得られた値を用いて、XRF分析値と比較を行った結果(図8)、Aグループである5つの元素は、補正法1よりも生データのほうが良好な値を示したことから、生データのままで良い。CグループのSi、Alに対しては補正を行った方が良い。BグループのNaとMgは標準岩石と土壌試料との間で何らかの違いがあると考えられた。このように、補正法2はNa、Mgを除く主要元素に関して良好な値を示す事が分かった。しかし、微量元素に関しては、補正法2を用いても分析値のバラツキが大きい(図9)。微量元素の補正方法に関して、補正法2を基にさらに検討するべきであると考えられる。

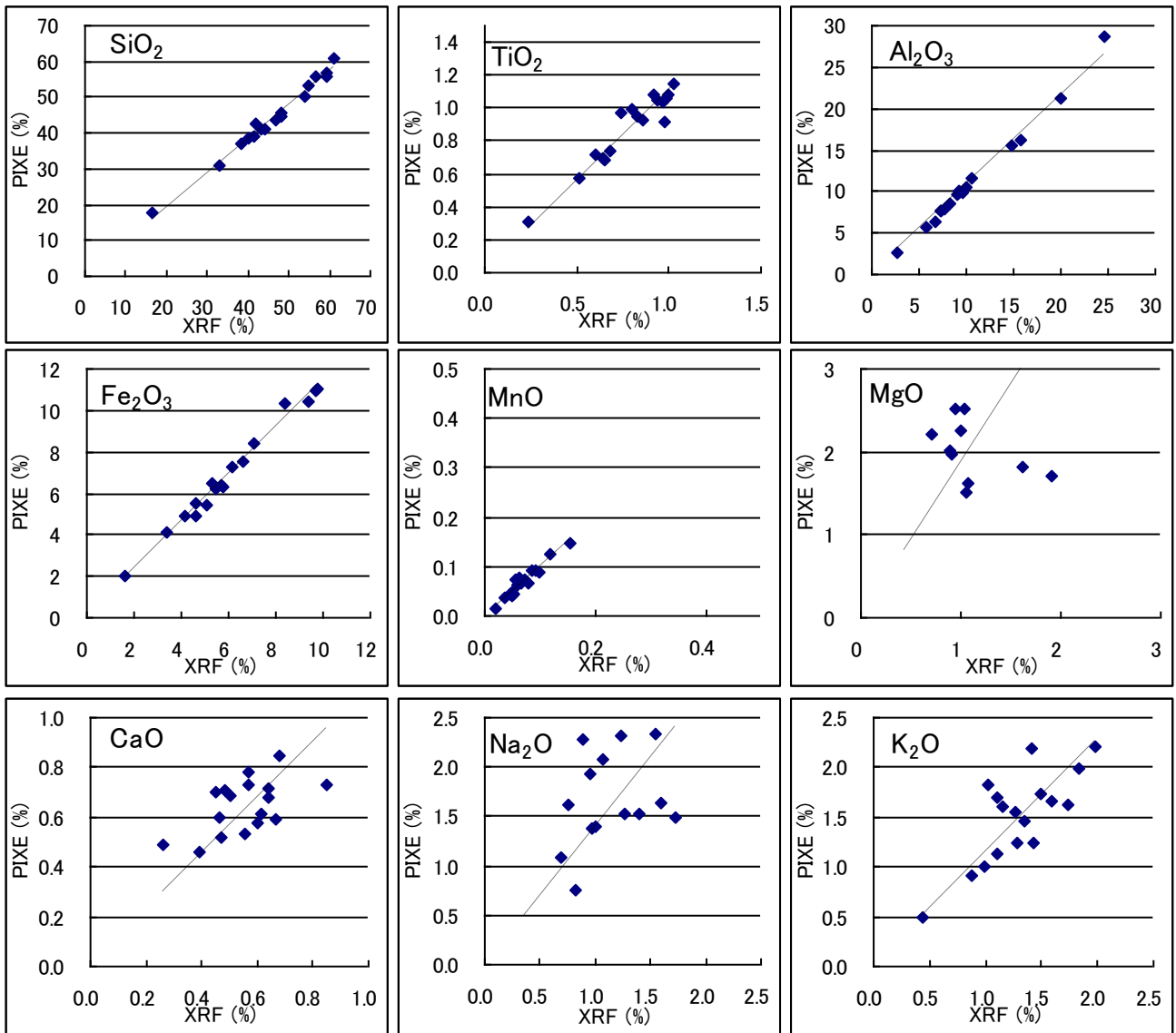


図8 岩木山ブナ林土壌におけるXRF分析値とPIXE分析値(補正法2)の相関(主要元素)

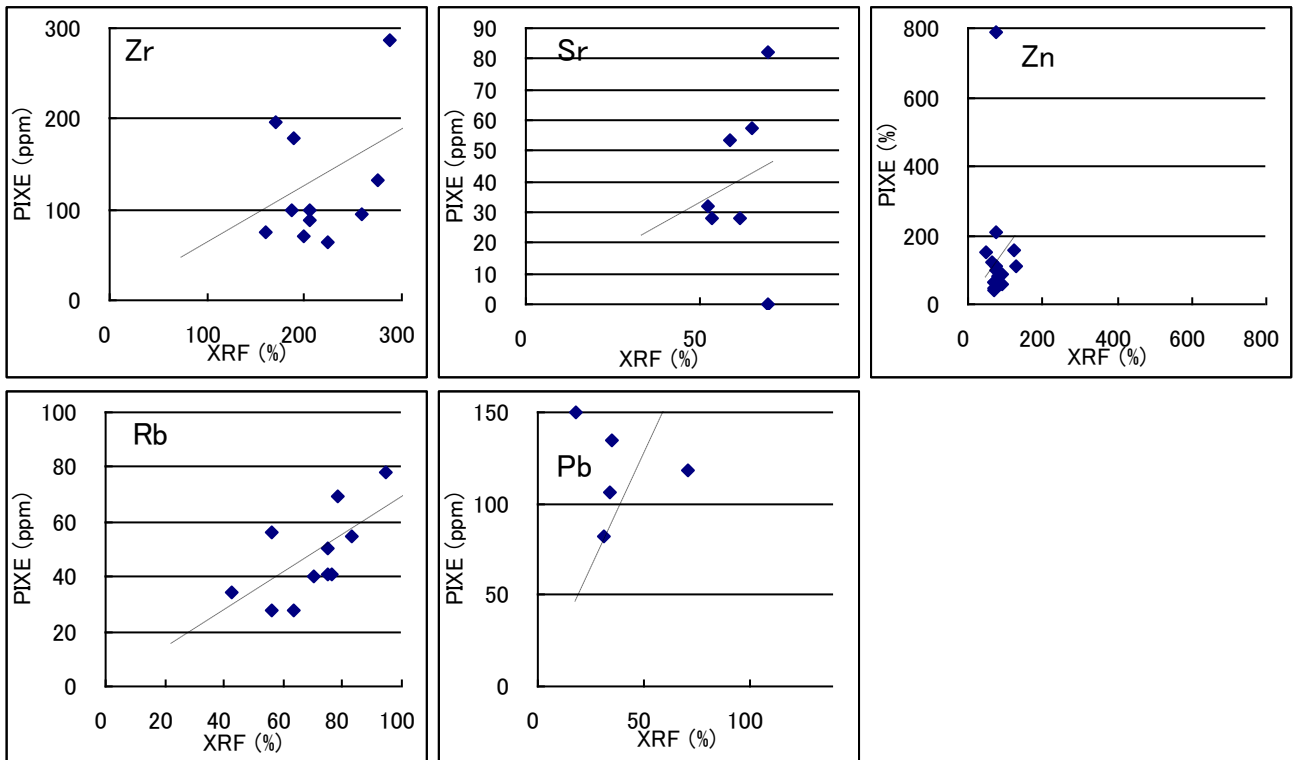


図9 岩木山ブナ林土壌における XRF 分析値と PIXE 分析値（補正法 2）の相関

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

M.Tsurumi, T.Kurihashi, N.Takahashi and K.Taneichi

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). An analytical comparison of PIXE with XRF is discussed in composition for soil samples collected at Kyoboku-no-mori in Mt. Iwaki, 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. For Ti, Fe, Mn, Ca, and K, PIXE data were agreed well with XRF data. For the other elements, however, data correction were needed. Correction processes were discussed.