

蛍光 X 線分析における土壌中の鉛含有量の測定障害とその対策

山崎 将義*

Masayoshi Yamazaki



写真-1 蛍光 X 線分析装置

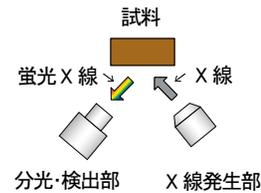


図-1 蛍光 X 線分析装置の基本構成

1. はじめに

土壌汚染対策においては、調査・対策の低コスト化および効率化が課題の一つとなっており、それを実現できる技術の開発と普及が望まれている。このようなニーズに応える技術の一つとして簡易分析が挙げられる。当社では、土に含まれる鉛などの重金属含有量を簡易に分析できる蛍光 X 線分析技術を保有し、汚染のおそれがある土地の調査や、掘削土の品質管理等に有効活用している。

簡易分析は、経済性、迅速性、簡便性の観点から有用であるが、精度を確保するために留意すべき点も少なくない。本報では、蛍光 X 線分析（対象：鉛）を例に挙げ、平成 17 年度東京都公募の簡易迅速分析技術（重金属等）実証試験に参加した際に、検量線の作成に用いた土に含まれる高濃度の鉄などが原因となり、測定障害が発生した事例を紹介するとともに、その影響を補正する対策手法を検討した結果、得られた知見を報告する。

2. 蛍光 X 線分析の概要

(1) 測定原理

土壌に X 線を照射し、発生した各重金属元素固有の蛍光 X 線を検出器で計測することにより土壌に含まれる重金属の同定と定量を行うものである。蛍光 X 線分析装置の例を写真-1 に、その基本構成を図-1 に示す。

(2) 測定対象

土壌汚染対策法に規定された第二種特定有害物質（重金属類）10 種類のうち、鉛、砒素、カドミウム、セレン、水銀の 5 物質の土壌中含有量を測定できる。ただし、全量含有量値が得られる原理であるため、公定法分析（1M 塩酸抽出）による含有量値以上の値が得られる特性がある。

3. 検討経緯

東京都公募の簡易迅速分析技術実証試験において、当社は鉛含有量を測定対象とした蛍光 X 線分析を提案、これに参加し、性能評価を行った。その際に、市販の標準試料（管理土壌）で検量線を作成した結果、適正な検量線が得られず、正確な定量分析が困難となった。そこで、原因の究明と対策の検討を行った。

4. 検討方法

以下の手順によって対策手法の検討を行った。

* 技術研究所技術研究部環境技術研究課

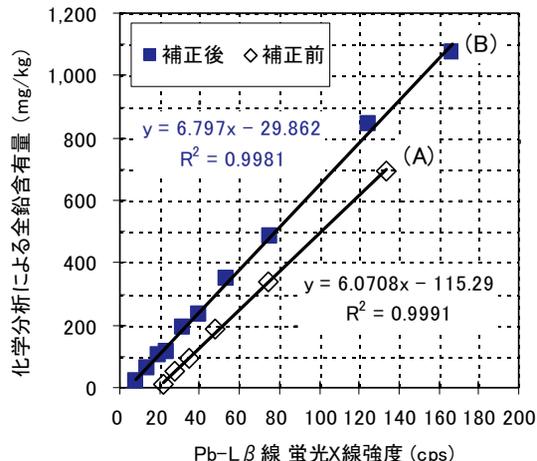


図-2 補正前 (A) と補正後 (B) の検量線

- ① 測定障害の原因と影響に関する検証
- ② 測定障害の補正方法と補正効果に関する比較検討
- ③ 補正した検量線の検証(化学分析値との比較評価)

5. 結果

(1) 測定障害の原因と影響に関する検証

1) 鉄のサムピークによる測定障害に関する検証

管理土壌 JSME602-1~6 (JFE テクノリサーチ(株)製) を用いて検量線を試作した (図-2(A))。本検量線は縦軸切片の絶対値が 115.29 と大きく、低濃度域の測定に支障が出る恐れが考えられたため、分析結果を精査した。その結果、管理土壌 6 個中 5 個において鉄の蛍光 X 線 (以下、Fe-Kα 線と記す) 強度が 3,000~4,000 cps と高く、Fe-Kα 線のサムピークが Pb-Lβ 線のピークと重なることによって Pb-Lβ 線強度が過大評価となっていることが分かった。特に低濃度の 602-1, 同-2, 同-3 において影響が大きく、最大 57% の過大評価となっていた (図-3)。

2) 鉄のサムピークによる測定障害の補正方法の検討

一般的な補正方法として、(a) 理論計算により測定値を補正する方法と、(b) 2次フィルタ (高純度アルミニウム製) を用いて Fe-Kα 線およびそのサムピークの強度を低減させる方法がある。各方法で検量線を補正し、適正な定量が可能かどうかを検証した。その結果、表-1 に示したとおり、試験土壌の蛍光 X 線分析値は (a) では 90 mg/kg、(b) では 91 mg/kg を示し、化学分析値 (酸分解フレーム原子吸光法による全含有量値) 120 mg/kg に対し最大 25% 低い結果となった。このことから、測定障害の原因が他にもあると考えられた。

(2) 管理土壤の鉄濃度の違いが測定結果に及ぼす影響に関する検証

試験土壤は、(1)の(2)における分析の結果、Fe-K α 線強度が 2,768 cps と比較的 low、サムピークの影響が小さいことが分かった。そこで、Fe-K α 線強度が試験土壤と同等以下の管理土壤 S1~S10 (JFE テクノリサーチ(株製))を用いて検量線 (図-2 (B)) を作成し、試験土壤を定量した。なお、サムピークの影響は理論計算により補正した。その結果、鉛含有量は 129 mg/kg と定量され、化学分析値 (120 mg/kg) と同等の値が得られた (表-2)。

6. 考察

(1) 鉄のサムピークによる測定障害とその補正方法
2 次フィルタを用いる方法と理論計算による方法を相

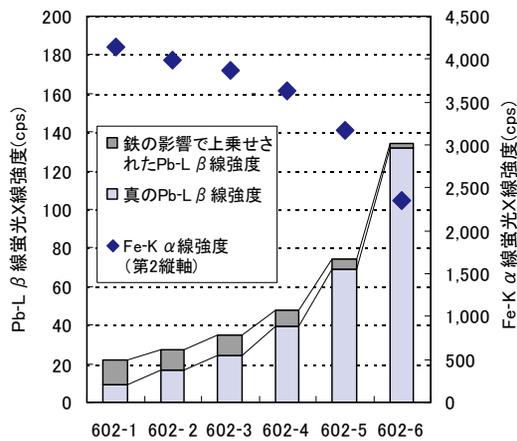


図-3 鉄の影響で過大に評価された Pb-L β 線強度と補正の効果

表-1 鉄のサムピークに対する補正の比較結果

補正方法	検量線式 y:Pb 含有量 (mg/kg) x:Pb-L β 線強度 (cps) (下段は相関係数)	試験土壤の蛍光 X 線分析結果			鉛含有量 (mg/kg)
		平均 (cps)	標準偏差	変動係数 (%)	
理論計算	$y = 5.561x - 39.954$ $R^2 = 0.9996$	23.4	0.80	3.4	90
2 次フィルタ	$y = 8.822x - 5.8584$ $R^2 = 0.9990$	11.0	1.0	9.4	91
補正なし (対照区)	$y = 6.0708x - 115.29$ $R^2 = 0.9991$	27.0	0.78	2.9	49
化学分析 (酸分解フレイム原子吸光法)					120
(参考) 環告 19 号・1 M 塩酸抽出法					95

表-2 管理土壤の Fe-K α 線強度レベルの違いが鉛測定結果に及ぼす影響に関する検証結果

検量線作成条件		試験土壤の分析結果					化学分析	
管理土壤種別 ^{*)}	Fe-K α 線強度 (cps)	検量線式 y : Pb 含有量 (mg/kg) x : Pb-L β 線強度 (cps) (下段は相関係数)	Pb-L β 線強度 (cps)	Fe-K α 線強度 (cps)	鉄の影響で上乗せされた Pb-L β 線強度 (cps)	補正後の Pb-L β 線強度 (cps)	鉛含有量 (mg/kg)	鉛含有量 (mg/kg)
Fe High Samples	4,150~2,347	$y = 5.561x - 39.954$ $R^2 = 0.9996$	27.0	2,768	3.6	23.4	90	120
Fe Low Samples	2,755~1,984	$y = 6.797x - 29.862$ $R^2 = 0.9981$					129	

注*) Fe High Samples : JSME602-1~6, Fe Low Samples : S1~S10

対比較した結果、表-1 に示したとおり、同等の結果が得られたことから、理論計算に基づくサムピーク補正機能が無い分析装置を使用する場合は、2 次フィルタは有効であると考えられる。

(2) 管理土壤の鉄濃度の違いが測定結果に及ぼす影響
今回供試した低濃度の鉛 (120 mg/kg) を含有する試験土壤では、Fe-K α 線のサムピークによる測定障害を補正したにも関わらず、蛍光 X 線分析値は化学分析値に比べて最大 25% も低い値を示した (表-1)。しかしながら検量線を、Fe-K α 線強度が低い管理土壤で作成し、定量した結果、化学分析値と同等の値が得られた (表-2)。これらの結果は、鉄の影響対策として、サムピークの補正だけでは不十分な場合があることを示したものと考える。

Fe-K α 線強度が高い管理土壤で作った検量線を適用した場合に、定量値が化学分析値と乖離した原因として、以下の 3 つの要因が考えられた。

- ① 化学分析による試験土壤の全鉛含有量値の異常
- ② 蛍光 X 線分析における散乱 X 線の発生
- ③ 蛍光 X 線分析における特性 X 線 (Pb-L β 線および Pb-L α 線) の吸収

①の化学分析は検体数 n=3 で実施し、平均 120 mg/kg、標準偏差 6、変動係数 5% であり、異常は見当たらない。②については、一般に試料の形状や粒径が影響するが、試験に供した土壤はすべて粒度調整された粉体であることから、可能性は考えにくい。これらのことから、今回の測定障害は、Fe-K α 線強度が高い管理土壤を用いて検量線データを取った際に、サムピークによる障害に加え、③の特性 X 線すなわち鉛の定量に関わる Pb-L β 線が鉄などの共存物質によって吸収され、強度が過小評価された可能性が考えられる。

7. おわりに

蛍光 X 線分析を用いて土壤中の鉛含有量の品質管理を行う場合は、対象土壤に対し、事前に化学分析による全鉛含有量分析および 1 M 塩酸抽出法による鉛含有量分析を行い、蛍光 X 線分析との相関関係を確認するとともに、安全側に分析評価できる検量線を作成し、適用することが重要であると考えられる。