技術論文

中性子放射化分析法による金属成分分析用土壌標準物質中の多元素の定量

岡田 往子^{®*}, 平井 昭司^{*}

Determination of multi-elements of certified soil reference materials for the analysis of metal contents by instrumental neutron-activation analysis

Yukiko OKADA and Shoji HIRAI^{*}

^{*}Department of Energy Science and Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1, Tamatsutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557

(Received 23 July 2001, Accepted 8 September 2001)

Trace elements in JSAC 0401 and JSAC 0411 certified soil reference materials prepared by the Japan Society for Analytical Chemistry (JSAC) were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). The samples (5-6) were irradiated for 10 sec at a thermal neutron flux of $1.5 \times 10^{12} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and 6 h at a thermal neutron flux of $3.7 \times 10^{12} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at Rikkyo University Research Reactor. The irradiated samples were measured by γ -ray spectrometry. The concentrations of 42 elements in JSAC 0401 and of 41 elements in JSAC 0411 were determined. The determined values were in good agreement with the certified values of 8 elements for JSAC 0401 and 7 for JSAC 0411.

Keywords : JSAC 0401 and JSAC 0411 certified soil reference materials; instrumental neutron-activation analysis; γ -ray spectrometry; Rikkyo University Research Reactor; certified values.

1 緒 言

環境の評価あるいは環境の監視等のため、多くの環境物質が採取され、分析されている。その中でも環境物質中の金属成分が人体等に悪影響を及ぼすことから、頻繁に分析されている。しかし、多くの場合、金属や金属塩類等の純物質を比較試料として金属成分の含有量を定量している。水、土壌、大気、廃棄物、生体試料等の環境物質は複雑な組成であり、それらに含まれる微量な成分を定量するには、それぞれの組成に類似した標準物質¹⁾²⁾ (組成型標準物質)のほうが、より信頼性の高い分析が確保される。

日本分析化学会では環境標準物質として河川水標準物質³⁾⁴⁾に続いて、金属成分分析用土壌標準物質のJSAC 0401

褐色森林土 (金属成分添加) と JSAC 0411 火山灰土壌 (金属成分無添加) を製作した。これらの土壌標準物質は有機物が多く、かつ人間活動の影響を大きく受けた土壌として褐色森林土、及び汚染が少なく比較的純度の高い土壌として火山灰土壌が選ばれた。また、JSAC 0401 は金属成分含有率を JSAC 0411 に対して高くするために元素の添加を行った。添加元素は Be, V, Ni, Cu, As, Cd, Pb の 7 元素とした。V, Ni, Cu, Cd, Pb は純金属を酸で溶解し、Be, As は塩類を溶解して得た金属成分混合溶液を調整したものを用い、その溶液と土壌とをかくはん混合、次いで加熱・加圧処理により土壌への溶液の浸透を促し、乾燥機中 90℃ で 24 時間乾燥し、作製した⁵⁾。これらの土壌標準物質は認証値決定のために共同実験が 27 機関で行われ、11 元素の認証値が決定された⁶⁾。

本研究では、土壌標準物質を機器中性子放射化分析法

^{*} 武蔵工業大学工学部エネルギー基礎工学科: 158-0087 東京都世田谷区玉堤 1-28-1

Table 1 Irradiation and counting conditions and analyzed elements

Irradiation facility	Irradiation time	Cooling time	Counting time	Analyzed elements
Pneumatic transfer	10 s	3 ~ 10 min	200 ~ 900 s	Mg, Al, Si, Cl, Ca, Ti, V, Mn, Cu, In, I, Dy
Central thimble	6 h	20 ~ 90 min	300 ~ 1000 s	Cl, Cu, Mn, In, Dy
		2 ~ 6 d	5 ~ 36 h	Na, K, Ga, As, Br, Mo, Cd, Sb, Te, La, Pr, Sm, Ho, Yb, Lu, W, Au, U
		13 ~ 37 d	26 ~ 46 h	Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Se, Rb, Sr, Ce, Zr, Ag, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb, Hf, Ta, Ir, Hg, Th

(INAA)により多元素・同時分析を行い、認証値元素及びほかの微量元素を定量し、検討を行った。

2 実 験

2.1 試 料

日本分析化学会より配布された土壤標準物質を、短寿命核種測定用と中・長寿命核種測定用として別々にひょう量し、あらかじめよく洗浄したポリエチレン製袋に分取した。試料重量は、JSAC 0401 褐色森林土（金属成分添加）の短寿命核種測定用として 44.2, 60.0, 77.7, 131.1, 210.4, 400.3 mg の 6 種類、中・長寿命核種測定用として 58.4, 108.1, 206.0, 308.1 mg の 4 種類、また JSAC 0411 火山灰土壌（金属成分無添加）の短寿命核種測定用として 23.4, 73.2, 113.2, 220.5, 319.8 mg の 5 種類、中・長寿命核種測定用として 55.2, 94.5, 158.3, 214.5 mg の 4 種類であり、それぞれポリエチレン製袋で二重封入して照射試料とした。元素の定量には分析試料と比較標準試料とによる比較法を行った。比較標準試料には 1000 ppm の原子吸光分析用標準試料（関東化学製又は和光純薬製）を用いた。これらの溶液から、それぞれ Na, Mg, Ca, Fe 及び Ni は 100 μ l, またその他の元素は 10 ~ 20 μ l をマイクロピペットで採取し、汙紙にしみ込ませ、試料とは別に同一条件下で照射・測定した。熱中性子束密度の変動を補正するため、試料及び比較標準試料のそれぞれに、鉄製ワイヤー（約 10 mg）とアンチモン-アルミニウム合金ワイヤー（0.15% Sb: 約 10 mg）を付着させ、照射した。

含水率の測定は、土壤標準物質を瓶のまま 110℃ で 4 時間乾燥器内で乾燥し、シリカゲルデシケーター内で 24 時間放冷後、重量測定した。分析値は含水率の補正を行い、乾燥重量で表した。JSAC 0401 褐色森林土の含水率は 0.68%, JSAC 0411 火山灰土壌の含水率は 1.65% であった。

2.2 照射及び測定

照射は分析を目的する生成核種の半減期により、短時間及び長時間の 2 種類の条件で、立教大学原子炉（TRIGA-II 型、最大出力 100 kW）で行った。Table 1 に照射・測定条件及び分析を行う元素を示す。元素分析に用いた核種

とその注目した γ 線エネルギーを Table 2 に示す。

短時間照射は気送管（熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）で 10 秒間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を交換し、2 ~ 10 分間冷却後、1 回目の γ 線測定を、更に冷却時間を 20 ~ 90 分において 2 回目の γ 線測定を行った。長時間照射は中央実験管（熱中性子束密度 $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）で 6 時間行った。照射後 2 ~ 6 日間冷却し、外側のポリエチレン袋を交換し、1 回目の γ 線測定を、更に 13 ~ 37 日間冷却して 2 回目の γ 線測定を行った。

γ 線測定は同軸型 Ge 検出器（相対検出効率 16%, 半幅 1.8 keV）と、4096 チャネルマルチチャンネルアナライザー（GAMA-III システム^{7,8)}）による γ 線スペクトロメトリを行った。

得られた γ 線スペクトルの解析には、パーソナルコンピュータを用いて、GAMA98 解析プログラム⁹⁾を使用した。

3 結果及び考察

3.1 妨害核反応及び複合ピークの補正

Cr と Mn の定量では ^{51}Cr と ^{56}Mn の核種に注目するが、 $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$ 及び $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ 以外に Fe が含有していると、高速中性子による $^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$ 反応及び $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 反応でこれらの核種が生成される。そのため、Cr と Mn の寄与分の補正（Cr: Fe 1 g より Cr 39.2 μ g 相当の ^{51}Cr が生成、Mn: Fe 1 g より Mn 41.0 μ g 相当の ^{56}Mn が生成）を考慮したが、分析値には影響はなかった。また、Mg の定量では ^{27}Mg を用いるが、 $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$ 反応でも生成する。Mg の濃度は Al 寄与分の補正（Mg: Al 1 g より Mg 0.513 g 相当の ^{27}Mg が生成）を行った結果、寄与分が分析値とほぼ同等であるため、誤差を考慮すると定量できなかった。Lu の定量では ^{177}Lu に注目するが、 $^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177}\text{Lu}$ 以外に Yb が含有していると、 $^{176}\text{Yb}(n, \gamma, \beta^-)^{177}\text{Lu}$ 反応で ^{177}Lu が生成する。本実験では正確な寄与分の補正実験ができなかったため、補正しない値を定量値とした。

Se の定量では ^{75}Se の 264.6 keV ピークを用いるが、Ta が含有していると ^{182}Ta から放出する 264.1 keV ピークと接近するため解析ピークが重なる。そのため ^{182}Ta の 222.3 と 1221 keV の γ 線ピークの相対的なピーク面積の

Table 2 Nuclear data

Target nuclide	Nuclear reaction	Produced nuclide	Half-life	γ -Ray energy/keV		
Na	(n, γ)	²⁴ Na	15.02 h	1369	2754	
Mg	(n, γ)	²⁷ Mg	9.46 m	844		
Al	(n, γ)	²⁸ Al	2.24 m	1779		
Si	(n, α)	²⁹ Al	6.6 m	1273		
Cl	(n, γ)	³⁸ Cl	37.3 m	1642	2168	
K	(n, γ)	⁴² K	12.36 m	1525		
Ca	(n, γ)	⁴⁹ Ca	8.72 m	3084		
Sc	(n, γ)	⁴⁶ Sc	83.8 d	889	1121	
Ti	(n, γ)	⁵¹ Ti	5.8 m	320		
V	(n, γ)	⁵² V	3.76 m	1434		
Cr	(n, γ)	⁵¹ Cr	27.7 d	320		
Mn	(n, γ)	⁵⁶ Mn	2.579 h	847	1811	
Fe	(n, γ)	⁵⁹ Fe	44.6 d	1099	1292	
Co	(n, γ)	⁶⁰ Co	5.274 y	1173	1333	
Ni	(n,p)	⁵⁸ Co	70.8 d	811		
Cu	(n, γ)	⁶⁶ Cu	5.1 m	1039		
Zn	(n, γ)	⁶⁵ Zn	244 d	1116		
Ga	(n, γ)	⁷² Ga	14.1 h	630		
As	(n, γ)	⁷⁶ As	26.3 h	559		
Se	(n, γ)	⁷⁵ Se	121 d	136	265	
Br	(n, γ)	⁸² Br	35.34 h	554	619	777
Rb	(n, γ)	⁸⁶ Rb	18.8 d	1077		
Sr	(n, γ)	⁸⁵ Sr	64 d	514		
Zr	(n, γ)	⁹⁵ Zr	64 d	724	757	
Mo	(n, γ)	⁹⁹ Mo	2.75 d	141		
Ag	(n, γ)	¹¹⁰ Ag	252 d	658		
Cd	(n, γ)	¹¹⁵ Cd	2.23 d	336		
In	(n, γ)	^{116m} In	54 m	417	1097	
Sn	(n, γ)	¹¹³ Sn	115 d	392		
Sb	(n, γ)	¹²² Sb	2.8 d	564		
	(n, γ)	¹²⁴ Sb	60.2 d	603	1691	
Te	(n, γ , β^-)	¹³¹ I	8.04 d	365		
I	(n, γ)	¹²⁸ I	25 m	443		
Cs	(n, γ)	¹³⁴ Cs	2.063 y	605	796	
Ba	(n, γ)	¹³¹ Ba	12.0 d	496		
La	(n, γ)	¹⁴⁰ La	40.3 h	329	487	1597
Ce	(n, γ)	¹⁴¹ Ce	32.5 d	145		
Pr	(n, γ)	¹⁴² Pr	19.2 h	1576		
Nd	(n, γ)	¹⁴⁷ Nd	11.0 d	91	531	
Sm	(n, γ)	¹⁵³ Sm	46.8 d	103		
Eu	(n, γ)	¹⁵² Eu	13.1 y	1408		
Tb	(n, γ)	¹⁶⁰ Tb	72 d	879	966	1178
Dy	(n, γ)	¹⁶⁵ Dy	2.33 h	95		
Yb	(n, γ)	¹⁶⁹ Yb	32.0 d	177	198	
	(n, γ)	¹⁷⁵ Yb	101 h	396		
Lu	(n, γ)	¹⁷⁷ Lu	6.71 d	208		
Hf	(n, γ)	¹⁸¹ Hf	42.4 d	133	482	
Ta	(n, γ)	¹⁸² Ta	115.0 d	222	1221	
W	(n, γ)	¹⁸⁷ W	23.9 h	686		
Ir	(n, γ)	¹⁹² Ir	74.2 d	317		
Au	(n, γ)	¹⁹⁸ Au	2.696 d	412		
Hg	(n, γ)	²⁰³ Hg	46.8 d	279		
Th	(n, γ , β^-)	²³³ Pa	27.0 d	312		
U	(n, γ , β^-)	²³⁹ Np	2.35 d	106	227	278

割合から, ¹⁸²Ta の 264.1 keV ピークを算出し, ⁷⁵Se の 264.6 keV ピークへの重なり具合いを補正した. また, Sn の定量では ¹¹³Sn の 391.4 keV ピークを用いるが, Tb が多く含有していると ¹⁶⁰Tb の 392.5 keV ピークと接近するため解析ピークが重なる. そのため ¹⁶⁰Tb の 879, 966 と 1178 keV の γ 線ピークの相対的なピーク面積の割合から,

¹⁶⁰Tb の 392.5 keV ピークカウントを算出し, ¹¹³Sn の 391.4 keV ピークへの重なり具合いを補正した. Sn の濃度は Tb 重なり補正を行った結果, 寄与分が分析値とほぼ同等であるため, 誤差を考慮すると定量できなかった.

Table 3 Concentration of elements in certified reference materials soil (mg/kg: dry weight)

Element	JSAC 0401			JSAC 0411		
	This work	RSD	Certified value	This work	RSD	Certified value
Na	6490 ± 120	1.9		5530 ± 200	3.7	
Mg	<31000			<32000		
Al	66500 ± 3400	5.0	(65000)	71900 ± 3300	4.2	(76000)
Si	357000 ± 38000	10.4	(350000)	219000 ± 14000	6.3	
Cl	99.2 ± 16.0	16.1		296 ± 20	6.7	
K	16000 ± 200	1.5	(17000)	5970 ± 290	4.8	(6400)
Ca	<790			<880		
Sc	9.06 ± 0.15	1.7	(9.3)	12.3 ± 0.4	3.6	(12)
Ti	3560 ± 200	5.6	(3800)	3000 ± 410	13.9	(3200)
V	67.2 ± 5.1	7.6	65 ± 2.6	68 ± 5	6.6	68.6 ± 3.5
Cr	61.4 ± 3.4	5.4	50.4 ± 5.1	23.3 ± 0.9	3.8	23.5 ± 1.8
Mn	290 ± 24	8.4	266 ± 9	927 ± 58	6.2	943 ± 28
Fe	27900 ± 550	1.8	(30000)	30300 ± 1200	4.0	(33000)
Co	5.80 ± 0.14	2.5	(6.2)	6.01 ± 0.42	6.9	(6.5)
Ni	19.8 ± 1.0	4.8	18.9 ± 1.30	12.1 ± 1.1	9.0	11 ± 1
Cu	<110		15.3 ± 1.3	<100		26.7 ± 1.1
Zn	61.5 ± 14.0	23.0	66.8 ± 3	63.6 ± 11.3	17.8	64.6 ± 2.0
Ga	15.0 ± 2.1	14.4		16.7 ± 1.3	7.7	
As	10.9 ± 0.3	2.5	10.62 ± 0.65	10.3 ± 0.2	2.3	11.3 ± 0.5
Se	0.235 ± 0.019	0.3	0.27 ± 0.050	1.15 ± 0.08	5.2	1.32 ± 0.27
Br	9.55 ± 0.12	1.3		248 ± 12	4.8	
Rb	76.2 ± 9.0	11.8	(88)	46.2 ± 1.4	3.1	(49)
Sr	80.3 ± 2.4	3.0		76.1 ± 7.4	9.7	(60)
Zr	435 ± 24	5.7		177 ± 3	1.8	
Mo	1.84 ± 0.19	10.6		2.21 ± 0.03	1.3	(1.8)
Ag	<0.12			<0.37		
Cd	4.16 ± 0.20	4.8	4.25 ± 0.41	<0.59		
In	<0.042			<0.0917		
Sn	<22			<31.5		
Sb	0.732 ± 0.066	9.0	(0.90)	0.485 ± 0.089	18.3	(0.6)
Te	2.07 ± 0.30	14.5		<1.0		
I	7.85 ± 1.10	13.5		47.7 ± 4.7	9.9	
Cs	3.99 ± 0.26	6.4	(4.1)	3.80 ± 0.1	3.3	(3.97)
Ba	382 ± 23	6.0	(410)	229 ± 11	4.9	(250)
La	28.7 ± 0.9	3.2	(30)	35.9 ± 1.3	3.8	(36)
Ce	60.9 ± 2.6	4.3	(62)	41.6 ± 2.1	5.1	(43)
Pr	<3.9			<6.4		
Nd	21.1 ± 1.2	5.7		28.0 ± 1.4	4.8	
Sm	3.35 ± 0.22	6.6	(3.8)	5.16 ± 0.13	2.6	(5.8)
Eu	0.650 ± 0.021	3.3	(0.71)	1.27 ± 0.05	4.2	(1.4)
Tb	0.455 ± 0.027	6.1	(0.50)	0.933 ± 0.066	7.1	(1.1)
Dy	2.96 ± 0.31	10.6		5.43 ± 0.09	1.7	(5.7)
Yb	1.83 ± 0.04	2.3	(2.1)	2.90 ± 0.06	2.1	(3.1)
Lu	0.360 ± 0.017	4.8	(0.35)	0.462 ± 0.021	4.6	(0.45)
Hf	8.69 ± 0.85	9.8	(9.1)	3.63 ± 0.21	5.9	(3.7)
Ta	0.937 ± 0.031	3.3	(1.1)	0.543 ± 0.029	5.4	(0.7)
W	1.49 ± 0.11	7.5		1.12 ± 0.08	6.8	
Ir	<0.00045			<0.00068		
Au	<0.0025			<0.0025		
Hg	<0.064			<0.385		
Th	10.1 ± 0.3	3.0		5.18 ± 0.24	4.6	(6.5)
U	2.27 ± 0.11	4.7	(2.4)	1.23 ± 0.03	2.5	(1.5)

<: Lower limit of determination. Values in parentheses are reference values.

3・2 土壤標準物質の分析結果

JSAC 0401 及び 0411 を, INAA で 52 元素の定量を試みた。Table 3 にそれらの分析結果 (mg/kg 乾土) を示す。表中の誤差はそれぞれ 5 あるいは 6 試料の分析値の標準偏差である。同表中に日本分析化学会が定めた認証値及び参考値を示す。日本分析化学会が認証している元素は、両

標準物質で Be, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Si, Cd 及び Pb であるが, INAA で分析できない Be 及び Pb は表中より除いてある。定量できなかった元素については定量下限値を示す。定量下限値は対象となる γ 線ピーク部のバックグラウンド計数値の平方根を 3 倍した値から算出した。

定量された元素はJSAC 0401では42元素, JSAC 0411では41元素であった。その中で, 重量を変化させた試料間の分析値で相対標準偏差が15%以上と大きい元素は, JSAC 0401のCl (16.0%), Zn (23.0%)と, JSAC 0411のZn (17.8%), Sb (18.3%)であった。いずれの元素の定量値も, 解析をする際にピーク面積が小さく解析誤差を多く含んだ値であることが原因と考えられる。この4元素を除き, 試料重量を変化させた場合の試料間での分析値の相対標準偏差が少ないことから, JSAC 0401及び0411は均一性の高い標準物質であることが分かった。

JSAC 0401で認証値の定まっている元素のうち, V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se及びCdの8元素が定量できた。Crを除く7元素は認証値と誤差の範囲ではほぼ一致した。Crは認証値が定める不確かさの範囲より低い値を示した。また, Znは本研究で定量した値は認証値の誤差内の値と重なるが, 前述したように, 試料重量を変化させた試料間の分析値誤差が大きい値となった。

JSAC 0411で認証値の定まっている元素のうち, V, Mn,

Ni, Cu, Zn, As及びSeの7元素が定量できた。7元素は認証値と誤差の範囲ではほぼ一致した。

本研究の結果より, 本分析法は土壌標準物質中の微量元素分析に有効であり, 特に認証値を決める場合の基準的な手段であることが分かった。

文 献

- 1) 田中 敦, 岡本研作: 地球化学, **34**, 11 (2000).
- 2) 西川雅高, 白石寛明, 吉永 淳, 安原昭夫, 中杉修身, 埋立処分問題等研究会: 廃棄物学会誌別冊, Vol.11, No.1, 80 (2000).
- 3) 日本分析化学会標準物質委員会: “河川水標準物質認定書”, (1996).
- 4) 鈴木章悟, 岡田往子, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 223 (1997).
- 5) 日本分析化学会標準物質委員会: “土壌標準物質認定書”, (2000).
- 6) 日本分析化学会分析信頼性委員会: “金属成分分析用土壌標準物質開発報告”, (2000).
- 7) S. Suzuki, S. Hirai: *Anal. Sci.*, **3**, 193 (1987).
- 8) 鈴木章悟, 平井昭司: *Radioisotope*, **34**, 563 (1985).
- 9) 鈴木章悟, 平井昭司: *Radioisotope*, **38**, 315 (1989).

要 旨

日本分析化学会が製作した金属成分分析用土壌標準物質のJSAC 0401 褐色森林土 (金属成分添加) とJSAC 0411 火山灰土壌 (金属成分無添加) を機器中性子放射化分析法で主成分から微量成分元素を定量した。試料重量が約40~400 mgと異なる5から6試料を立教大学原子炉で10秒間及び6時間照射した。測定は同軸型Ge検出器とマルチチャンネルアナライザーによる γ 線スペクトロメトリーで行った。52元素の分析を試みて, JSAC 0401では42元素, JSAC 0411では41元素が定量できた。認証値の示されている11元素のうち, JSAC 0401では8元素, JSAC 0411では7元素が誤差範囲内ではほぼ一致した。