フィルター法を用いた蛍光X線分析法による 水中懸濁物質の化学分析の評価

Evaluation of filter method with X-ray fluorescence spectroscopic analysis
on suspended matter in water

納谷 友規 (Tomonori NAYA)*

田切美智雄 (Michio TAGIRI)**

河野 恭彦 (Takahiko KONO)***

樋口 彰剛 (Akihisa HIGUCHI)**

We developed a filter method with X-ray fluorescence spectroscopic analysis on suspended matter in water. Analyzed elements are SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ and S. The standard material is a natural altered tuff, which was suspended in water and filtrated under reduced pressure. The accuracy, the standard deviation and the lower limit detection qualify this method. This method is conveniently quick and applicable to the chemical analysis of suspended matter in water.

Keywords: Suspended matter, Filter method, X-ray fluorescence spectroscopy, Accuracy

I. はじめに

湖沼や海洋における水中懸濁物質の挙動には、水域の物理的、化学的、生物的過程が複雑に影響しているため、懸濁物質の研究はその水域における堆積過程や物質循環を知る上で重要である。特に、霞ヶ浦(西浦)においては、10年ほど前から白濁現象が観察されるようになり、懸濁物質の性質の違いが湖沼の生態系に及ぼす影響などが懸念されており、懸濁物質の性質とその挙動の把握が求められている。

水中懸濁物中の無機物の化学分析法の一つに蛍光X線分析がある(刈谷, 1984; 川嶋, 2005)。水中懸濁物質はフィルターによって採取されるため、形態はフィルター上の物質である。フィルター上の懸濁物の湿式分析を行う場合は、懸濁物を多量に集めて溶解して分析試料としたり、フィルターごと溶解して分析する必要があった。従来の蛍光X線分析でもフィルター上の懸濁物を一定量集めて分析試料とすることが行われてきた。最近になっ

て、フィルター法を用いてフィルターごと蛍光X線分析を行うことが可能になった(例えば, Mito *et al.*, 2002)。懸濁物質の性質とその挙動を追跡する研究では、変化時点での被検試料が多数になることがしばしばで、しかも迅速な分析が要求される。フィルター法は水試料の処理や化学分析が簡便に行え、懸濁物質の研究には適切な方法である。しかし、懸濁物質に対するフィルター法による蛍光X線分析法については、標準試料の作成法や検量線の評価、さらには分析法全体の検証が十分でなく、研究報告も少ない。例えば、刈谷(1984)は検量線の正確度を報告しているが、実用範囲は1 mgまでしかなく、検証はされていない。本論文では、懸濁物質に対するフィルター法による蛍光X線分析法を検証するとともに、標準試料の作成法を提案し、懸濁物質の蛍光X線分析法を公表する。

II. 標準試料の調整

川嶋(2005)は、標準試料として Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, K,

doi:10.2465/gkk.36.37

(平成 19 年 2 月 5 日受付, 平成 19 年 3 月 21 日受理)

* 独立行政法人産業技術総合研究所地質情報研究部門, 〒305-8567 つくば市東 1-1-1 中央第 7

** 茨城大学理学部理学科, 〒310-8512 水戸市文京 2-1-1

*** 日本原子力研究開発機構東海研究開発センター核燃料サイクル工学研究所放射線管理部, 〒319-1194 東海村村松 4-33

* Institute of Geology and Geoinformation, Geological Survey of Japan/ AIST, Central 7, Higashi 1-1-1, Tsukuba 305-8567, Japan
E-mail: t-naya@aist.go.jp

** College of Science, Ibaraki University, Bunkyo 2-1-1, Mito 310-8512, Japan E-mail: tagiri@mx.ibaraki.ac.jp

*** Environmental Protection Section, Radiation Protection Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Japan Atomic Energy Agency, Muramatsu 4-33, Tokai 319-1194, Japan E-mail: kono.takahiko@jaea.go.jp

Table 1. Chemical composition of standard material (tuff)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Total
wt%	62.00	0.70	14.96	9.44	0.16	2.59	3.31	1.61	1.57	0.15	0.40	96.89

Table 2. Analytical conditions of XRF

Element-Line	Crystal	Detector	Slit	PHA	Collimator	Peak(second)	BG1(second)	BG2(second)
Si-Ka	PET	PC	Out	100-300	Coarse	109.07(40)	106.54(20)	111.04(20)
Ti-Ka	LiF3	PC	Out	100-300	Coarse	86.18(40)	86.18(20)	84.18(20)
Al-Ka	PET	PC	Out	100-300	Coarse	144.61(40)	140.70(20)	147.00(20)
Fe-Ka	LiF1	SC	Out	100-300	Coarse	57.53(40)	59.02(20)	56.02(20)
Mn-Ka	LiF1	SC	Out	100-300	Coarse	62.98(40)	64.48(20)	61.48(20)
Mg-Ka	TAP	PC	Out	100-300	Coarse	45.225(40)	47.750(20)	42.750(20)
Ca-Ka	LiF3	PC	Out	100-300	Coarse	113.12(40)	115.12(20)	111.12(20)
Na-Ka	TAP	PC	Out	100-300	Coarse	55.10(60)	57.92(20)	52.62(20)
K-Ka	LiF3	PC	Out	100-300	Coarse	136.67(40)	139.19(20)	134.19(20)
P-Ka	GE	PC	Out	150-300	Coarse	141.05(40)	138.225(20)	144.585(20)
S-Ka	GE	PC	Out	100-300	Coarse	110.715(100)	108.98(100)	112.72(100)

Fig.1. Calibration curves and

Table 3. X-ray intensity of elements in membrane filter

Element	Intensity(kcps)	2	3
Si	0.0275	-	-
Ti	0.0122	-	-
Al	0.0170	-	-
Fe	1.8668	-	-
Mn	0.1385	-	-
Mg	0.0051	-	-
Ca	0.6998	-	-
K	0.0706	-	-
Na	0.0043	-	-
P	0.0067	-	-
S	0.3134	0.4143	0.6071

P, S の 9 元素の標準試料としてそれぞれ市販の化学薬品を用いている。懸濁物質の化学組成の範囲はこれまでの多くの研究によって求められており、その主成分は粘土鉱物と生物起源元素である。蛍光 X 線分析における X 線強度は、物質の結合様式や物理状態によって変化する。し

たがって、検量線を作成する際の標準試料は、被検試料と同様な状態が望ましい。そこで、本方法では、風化岩石試料を標準試料とした。手順は以下のとおりである。

- (1) 栃木県茂木町産、新第三系軽石凝灰岩の風化した岩塊を標準試料とする。
- (2) この岩塊を鉄鉢とボールミルで粉碎し、1 l のメスシリンダーに約 100 ml 粉末を入れ、蒸留水で懸濁させる。
- (3) 2 時間静置し、上澄みの懸濁液を得る。
- (4) 上澄みの懸濁液を 130 ℃ 以下で乾固し、懸濁物の粉末を得る。
- (5) (1) から (4) を繰り返し、粉末 10 g を得る。これを標準試料とする。
- (6) この標準試料 (0.4 g) を通常のガラスビード法 (例えば、後藤・巽, 1991) で蛍光 X 線分析を行い、標準試料の化学組成を得る。この時、標準試料はフィルター上の懸濁物質を乾燥するのと同じ自然乾燥状態で秤量される。

correlation factors of elements.

Table 4. Evaluation of calibration curves

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Correlation Factor	0.995	0.995	0.995	0.994	0.985	0.994	0.994	0.994	0.996	0.994
Accuracy(mg)	0.2840	0.0019	0.0251	0.0206	0.00045	0.00647	0.0047	0.0039	0.0028	0.0003
Standard Deviation(mg)	0.0295	0.0002	0.0099	0.0026	0.0007	0.0041	0.0007	0.0042	0.0003	0.0001
Lower Limit Detection(mg)	0.0009	0.0004	0.0001	0.0038	0.0008	0.0001	0.0017	0.0005	0.0002	0.0001

標準試料の酸化物組成を Table 1 に示す。この標準試料には Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P の 10 元素が含まれる。S は少量含まれている。また、標準試料は含水状態である。

III. 分析試料の作成

上記標準試料を 1, 2, 3, 4, 5 mg 分取し、それぞれ 100 ml メスシリンダーに入れ、蒸留水で懸濁する。100 ml の懸濁液を分析フィルターユニットを用い、減圧ろ過する。フィルターは Millipore 社製メンブレンフィルター（ニトロセルロース製白無地）、孔径 0.45 μm 、直径 49 mm を用いた。フィルターは自然乾燥させた後、49 mm 径で厚さ 0.5 mm のポリカーボネート円板にのせ、その円板ごと円形プロレン膜で覆い、Ti フリーの粘着テープで固定し、分析試料とする。フィルター上の標準試料の量は 0.053 ~ 0.265 mg/cm² に相当する。

被検試料については、上述の分析フィルターユニットとフィルターを用い、減圧ろ過して懸濁物質を得る。湖水の濁りがひどい時はろ過する水の量を減じ、澄んでいる時は水の量を増やす。霞ヶ浦の場合は、50 ml から 200 ml の間でろ過すると分析可能な量が得られる。試料の乾燥と保持は標準試料の場合と同じである。

IV. 分析条件

蛍光 X 線分析装置は、茨城大学機器分析センターの

ガク製 System 3270 を使用した。口径 30 mm の試料ホルダーを使用した。分析条件の基本的設定は田切・神賀 (1998) によった。11 元素の分析条件は Table 2 に示す。Rh 管球を使用し、50 Kv・50 mA、真空雰囲気です料を回転させながら X 線強度を測定する。S を除く 10 元素の分析時間は約 20 分である。

この分析条件でのメンブレンフィルター 1 枚のブランケットテスト結果を示す (Table 3)。S については 3 枚のブランケットテスト結果を示した。メンブレンフィルターは Fe, Mn, Ca, S の X 線強度が高く、これらの元素の定量に一定の影響がある。特に S の分析への影響が大きい。フィルターの材質を変えて検討したが、S の強度はどれも高く、影響を除去できない。さらに、フィルターのロットごとに S の X 線強度が異なり、微量の S の分析には適さない。上記 11 元素についてのプロレン膜、ポリカーボネート板及びその下のアルミ板の影響は全くない。

標準試料および被検試料とも、多数回繰り返し測定するとメンブレンフィルターが劣化し、亀裂が入って使用不可となる。標準試料については、一定期間の使用後に新しく作り直し、検量線の更新が必要である。

V. 検量線の精度

11 元素の検量線を Figure 1 に示す。横軸の mg は凝灰岩標準試料中の各酸化物付着量である。図には合わせて 2 次式で適用した関係式と相関係数を示した。測定は同一

Table 5. Chemical composition of standard materials (JLk-1 bottom sediment of Biwa-ko lake and kaoline), and comparison with the recommended value of JLk-1 and with estimated value from kaoline formula

(wt%)	JLk-1 Recom	This study	Kaoline	mole ratio	This study	mole ratio
SiO ₂	57.09	55.1	56.38	1	55.12	1
TiO ₂	0.67	0.8				
Al ₂ O ₃	16.86	18.6	43.62	0.46	44.88	0.48
Fe ₂ O ₃	6.84	7.3				
MnO	0.27	0.06				
MgO	1.76	1.5				
CaO	0.68	0.9				
Na ₂ O	1.05	0.9				
K ₂ O	2.77	4				
P ₂ O ₅	0.21	0.3				
H ₂ O ⁺	6.11	6.11				
H ₂ O ⁻	3.52	3.52				
Total	97.83	99.09				

Table 6. Chemical composition of some suspended material samples in Kasumiga-ura lake

Sample(mg/l)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
A	32.46	0.21	6.34	2.55	0.17	0.50	0.52	0.11	0.49	1.38	43.35
B	18.60	0.12	4.18	1.44	0.10	0.39	0.34	0.11	0.33	0.73	25.63
C	7.76	0.07	1.43	0.99	0.11	0.17	0.27	0.04	0.18	0.95	11.01
D	0.92	0.01	0.09	0.15	0.03	0.04	0.14	0.01	0.10	0.36	1.48

フィルターを用いて3回行われ、その2次近似式で検量線を求めた。相関係数はSを除きいずれも高い値である。元素によってわずかに湾曲するが、近似は二次式によって適切に行われた。Sの相関係数の不良は、前述したようにメンブレンフィルターのS含量のばらつきによる。検量線を作成した試料では、ブランク値の方が凝灰岩1 mgの試料よりも高いX線強度が得られた。メンブレンフィルターのブランクテストでX線強度が得られたFe, Mn, Caについては、その影響はほとんどない。

VI. 分析結果の評価と適用

検量線正確度, 定量再現性, 検出限界を Table 4 に示す。検量線正確度 (Accuracy) は以下の式によって求めた。

$$\text{Accuracy} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (XRV - X\text{means})^2}{n-3}}$$

XRV: 秤量値, Xmeans: 定量値, n: 標準試料測定数

定量再現性 (Standard Deviation) は同一試料を10回測定し、その定量値の標準偏差の2倍 (2σ) である。検出限界 (Lower Limit Detection) はメンブレンフィルターのブランクテストにおける測定元素のピーク位置でのX線強度の標準偏差の3倍 (3σ) を定量値に換算したものである。数値 mg は付着量で表記している。

検量線正確度では検量線の相関が同様であっても、SiO₂やAl₂O₃のようにその含量が多い元素では正確度が落ちる。特にSiO₂では幾分大きな誤差を見込む必要がある。定量再現性はSiO₂を含む全ての元素で良好で、この方法が安定したものであることを示している。

標準試料のJLk-1 (琵琶湖湖底堆積物) 1.5 mg をフィルター法で分析し、定量値の比較を行った (Potts *et al.*, 1992)。また、市販のカオリン 2.5 mg を用いて同様に定量値の比較を行った (Table 5)。分析試料は標準試料の調整と同じ手順により、一定量を水に分散し、それをメンブレンフィルターで減圧ろ過して作成した。値を比較するにあたっては、これらの試料すべてが含水状態であることを前提にしなければならない。JLk-1はH₂O⁺とH₂O⁻を合わせて約10%の水分を含み、このことによる分析値のシフトを考慮しなければならない。自然乾燥での含水量は不安定であることから、水分の含量を考慮すると主成分元素ではよく合致している。カオリンの構造式から推定した組成ともよく合致している。

Sの分析を試みたが、霞ヶ浦の懸濁物質中のS濃度が低

いことと、メンブレンフィルターにSが微量含有されていること、フィルターのロットごとにSのX線強度が異なることから、霞ヶ浦の懸濁物質のようなS濃度の低い試料への適用は好ましくない。Sの濃度の高い標準試料を使用して検量線を作成すれば、比較的S濃度が高い試料の分析は可能である。

本方法を用いて、11中の懸濁物質量を求めることができる。他の方法 (例えば、灼熱残量) で得られる数値と直接比較することはできないが、懸濁物質の変動傾向を知ることができる。

VII. 霞ヶ浦の懸濁物質についての分析例

今回提案した分析方法を用いて、霞ヶ浦の懸濁物質を分析した結果の一部を Table 6 に示す。MnとPは試料による変動が大きく、検量線の範囲を越える場合もある。その場合は過量を調整することで多くは対応が可能である。本方法は実際の分析範囲において、迅速で大量処理を可能にした。霞ヶ浦の懸濁物質についての研究は別に報告の予定である。

謝 辞 本研究は、納谷が茨城県霞ヶ浦環境科学センター在職中に茨城県霞ヶ浦環境科学センターと茨城大学との共同研究として行われたものである。研究を進めるにあたり、茨城県霞ヶ浦環境科学センター前田 修センター長および水環境研究室の皆様には大変お世話になった。また、茨城大学側の研究には、霞ヶ浦生態系研究所の濱田篤信氏に湖水の定期的採取や白濁情報提供で3年間にわたってお世話になった。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 後藤 篤, 巽 好幸 (1991): 蛍光X線分析装置による岩石試料の定量分析 (I). 理学電機ジャーナル, 22, 28-44.
- 刈谷哲也 (1984): 河川水中の懸濁物の蛍光X線分析. 日本分析化学会編, X線分析の進歩, 15, 79-88.
- 川嶋宗継 (2005): 蛍光X線分析法. 藤永太郎監修「海と湖の化学」, 京都大学学術出版会, 457-465.
- Mito, S., Kawashima, M. and Sohrin, Y. (2002): Characterization of suspended solids in Lake Biwa by measuring their elemental composition of Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, and Fe. *Limnology*, 3, 11-19.
- Potts, P.J., Tindle, A.G. and Webb, P.C. (1992): Geochemical reference material composition. pp. 313, CRC Press.
- 田切美智雄, 神賀 誠 (1998): プリケット法を用いたXRFによる土壌中の微量元素分析 環境評価を目的として. 理学電機ジャーナル, 29, 28-45.