

PIXE法による水分析の高度化 —軽元素分析へのアプローチ—

西山文隆¹ 菊池哲也² 村尾 智³

Fumitaka NISHIYAMA, Tetsuya KIKUCHI and Satoshi MURAO (2000) Improved PIXE technique at Hiroshima University to detect light elements in water. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 51 (10), p. 485-494, 10 figs, 2 tables.

Abstract: For the purpose of the PIXE analysis of low-Z elements in natural water without any pre-concentration or adding an internal standard, we investigated preparation methods of backing foil (sample supporting film). We also studied analytical conditions such as the selection of ion species used as a projectile and suitable energy of the particle for effective irradiation. In the low-Z element analysis, backing foil must be prepared as thin as possible in order to obtain high sensitivity. To realize this idea, we developed a new apparatus to make a polyvinylformal (PVF) film on a quartz-glass plate by drawing up the plate from PVF (2.5%) dissolved tetrahydrofuran (THF) solution. With this apparatus, we can create a thin uniform PVF film ($2 \sim 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) with high reproducibility. In our system, a water drop is dried on the film as target of the analysis. To prevent the target from dropping-out from the backing foil and to keep the target's uniformity, a small amount of diluted polyvinylacetate (PVAc) emulsion (200 ppm, $5 \mu\text{l}$) should be added to the water samples. To maximize the ratio of characteristic X-ray intensities from low-Z elements to the continuum background X-ray intensities, the following combinations of ion and energy are important: 2 MeV hydrogen molecular ion (H_2^+) for low-Z elements detection; and 2 MeV proton (H^+) for medium to high-Z elements detection. After the optimization of the measuring conditions mentioned above, we tested some natural water samples such as mineral water, water for sake brewing and rain water. The test made it possible to estimate the minimum detection limit (MDL), which gave the values of MDL less than 0.1 ng for $Z < 20$ and less than 0.05 ng for $Z > 20$.

要 旨

PIXE法によって環境水中の軽元素を事前濃縮なし、内部標準添加なし、かつ高感度・高精度で分析するための条件を検討した。バックリング膜の材料についても検討しポリビニルフォルマルが適切であるとの結論を得た。またこれを利用して均質な薄膜を作成する簡易装置を作成した。水試料をこの薄膜上に滴下し乾燥させて分析試料とする前に、希釈した少量のポリビニル酢酸エマルジョンを展着剤として水試料に添加すると、試料の均一性確保と剥落防止に有効であることがわかった。次に試料を励起する粒子の種類とそのエネルギーについて検討し、軽元素分析には2 MeVの H_2^+ が、重い側には2 MeVの H^+ が有効であることを見出した。さらに、これらの条件で実際の試料の分析を試みた。ミネラルウォーター、

仕込水、雨水を試験的に測定し、 $Z < 20$ では0.1ng以下、 $Z > 20$ では0.05ng以下の最小検出限界を得た。

1. はじめに

近年環境問題に関連して少量の水試料を迅速に分析できる方法に対する需要が高まってきた。世良・村尾(2000)が報告したように、このような場合、PIXE分析法が効率の良い方法として期待される。これまでの環境水分析では主として中毒症を引き起こす重金属元素が対象とされており、軽元素(本稿ではNaからCaまでに限定する)が注目される事は少なかった。しかし、筋萎縮性側索硬化症(amyotrophic lateral sclerosis: ALS)多発地帯における地質・土壌と河川水・飲料水中のMg, Ca濃度との関連(Yoshida, 1999)やアルツハイマー症における大脳皮質へのAlの蓄積と飲料水中のAl濃度との関連、あるいはフッ素による健康被害(*The Guardian Weekly*, 1998)などにみられるように環境水中の軽元素への関心

¹ 広島大学工学部 (Faculty of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima City, Hiroshima, 739-8527)

² 三洋電機 (株) ソフトエナジーカンパニー (Soft Energy Company, SANYO Electric Co., Ltd. 222-1, Kaminaizen, Sumoto City, Hyogo, 656-8555)

³ 地質調査所資源エネルギー地質部 (Mineral and Fuel Resources Department, GSI)

Keywords: PIXE analysis, environmental water, ultra-thin backing foil, polyvinylformal (PVF), Polyvinylacetate (PVAc) emulsion

は高くなる一方である。河川水中の軽元素分析による水質モニタリングへの応用の試み(山崎ほか,1998)もはじめられている。

環境水のような液体状態にある試料をPIXE分析する際は薄いバックリング膜(試料支持膜)上に試料溶液($100\ \mu\text{l}$)を滴下・乾燥させ、真空中でビーム照射する方法がとられるが、一般に試料に含まれる元素濃度は極めて低いので、蒸発による減容・錯形成剤の添加による濃縮等の前処理が行われる事が多い。その際、定量のために内部標準としてY~Nb, Ag, Inなどの元素が添加されるが、この方法は環境水中の軽元素分析には以下の理由で適当ではない。

①これら添加元素のL-X線と軽元素のK-X線が分光干渉する機会が多い。たとえばZrを添加した場合、ZrのL α -X線は2.04keVでPのK α (2.015keV)とわずか25eVしか離れておらず、エネルギー分解能が160eV程度にすぎないエネルギー分散型Si(Li)X線検出器では分離不可能である。Inの場合も同様にL α_1 (3.287keV)とKのK α_1 (3.313keV)は分離できない。

②内部標準元素の添加にはほとんど原子吸光標準液が用いられるがこれらの標準液はすべて硝酸溶液であり、Clを含む試料ではしばしばClの脱離を生じる。沈殿・吸着を防ぐ目的で試料溶液に硝酸を添加することが多いが、同じ理由からこのような試料におけるClの分析値は信頼できない。事実、NISTの標準物質SRM1640(Trace Elements in Natural Water), SRM1643d(Trace Elements in Water)では0.5N硝酸溶液に調製されているため、Clをはじめとするハロゲン元素については保証値はもとより参考値も記載されていない。

③原子吸光標準液で濃度が保証されているのは当該元素のみでその他の元素に関してはまったく記載がなく、不用意な使用は未知の不純物添加につながるおそれがある。

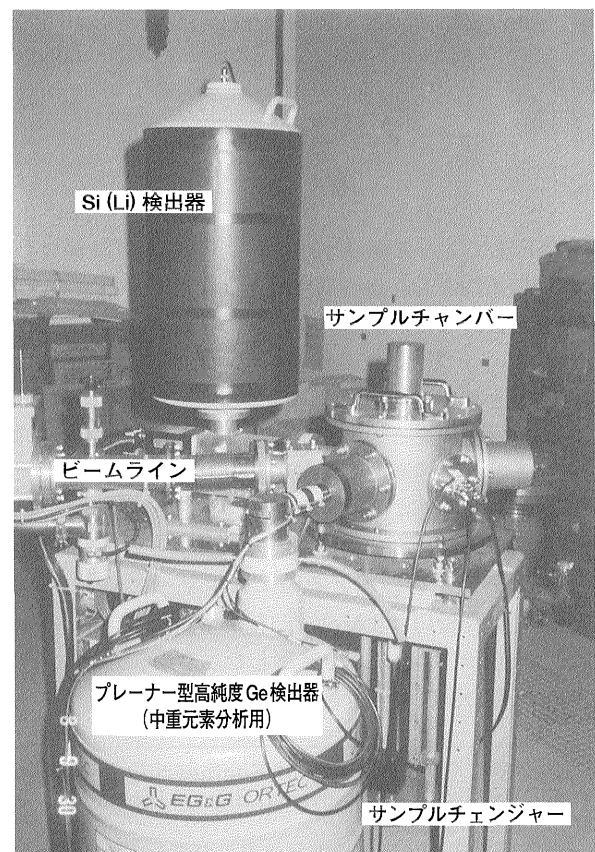
また、軽元素分析のPIXE分析では放出される特性X線のエネルギーが1keV~4keVと低く、主としてバックリング膜中で入射プロトンビームとの相互作用による連続X線(二次電子制動放射:SEB)の分布と重なるため、特性X線強度(S)/連続X線バックグラウンド強度(B)比(S/B比)が小さく、高感度・高精度の分析は困難である。筆者らは以下に述べる対策によってこれらの問題を克服し、環境水中の軽元素を高感度・高精度で分析する事に成功した。そこで本稿ではとられた対策と実際の分析例について報告する。

2. 広島大学工学部のPIXE分析装置

PIXE法はプロトンなどの荷電粒子を試料に照射し、原子内殻電離の結果放出される特性X線のエネルギーと強度から試料を構成する元素の定性・定量を行う分析法である。特性X線を分析指標とする点では蛍光X線分析

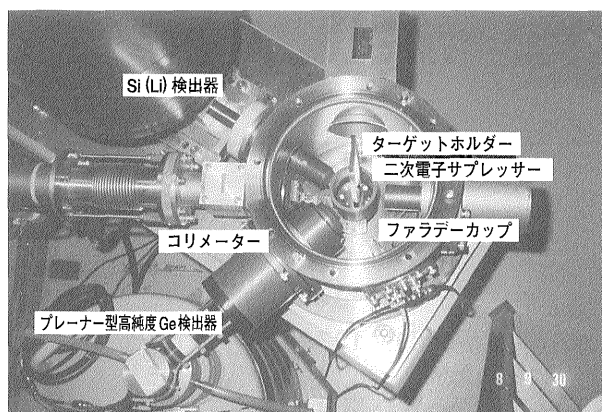
法(XRF)や電子線マイクロアナライザー(EPMA)と同じであるが、特性X線を放出する確率(X線発生断面積)が桁違いに大きく、検出限界を決定するバックグラウンドははるかに小さいという点で両者にまさっている。この分析法は小型加速器の普及とエネルギー分解能の優れた半導体X線検出器が出現した1970年代初頭にLund工科大学(Sweden)のJohanssonらによって確立された(たとえばJohansson and Campbell, 1988; Johansson *et al.*, 1995)、高感度・多元素同時分析・非破壊分析などの特長から微量元素分析法の新たな主流の一つになりつつある。加速器という高額な設備投資が必要にもかかわらず、わが国においてもすでに30を超える大学・研究所・企業などでPIXE法をはじめとするイオンビーム分析が行われている。

広島大学工学部では1983年に2.5MVヴァンデグラフ型加速器(日新ハイボルテージ AN-2500型)の導入後、PIXE法をはじめとするイオンビーム分析法の実用化に取り組み、サンプルチャンバー・計測用エレクトロニクスなどの測定システムの整備が1987年ごろ完了した。さらに独自の特性X線スペクトル解析プログラム“PIXS”(Hirokawa *et al.*, 1988)を開発してPIXEのルーチン分析が可能になった。分析対象は半導体材料・生物医学試料・



第1図 広島大学工学部のPIXE分析装置。
Fig. 1 Instrumental arrangement for the PIXE analysis at Faculty of Engineering, Hiroshima University.

環境試料から考古学試料にいたる広い分野に及んでいる。第1図に広島大学工学部のPIXE分析装置を示す。装置はサンプルチャンバー・2台の半導体X線検出器・サンプルチェンジャーで構成されている。奥に見えるSi(Li)検出器(Canberra, SL80175, 分解能167eV)は軽元素から中重元素までの汎用で、室内の機械騒音に起因するマイクロフォニックノイズによりエネルギー分解能が劣化するのを防ぐため液体窒素容器にゴムシートを巻いている。この対策によりエネルギー分解能は約10eV改善された。手前の検出器はプレーナ型高純度Ge検出器(ORTEC, GLP-10180/07, 分解能176eV)で主として中重元素分析用である。第2図にサンプルチャンバー内部を示す。チャンバー中央部にターゲットホルダーとそれを囲むカーボン製の二次電子サプレッサーが見える。加速器からのビームは図の左側より入射し直径6mmのコリメータ(四角の箱の中)で整形された後、ターゲットを照射する。ターゲットを透過したビーム電流は右側のファラデーカップで測定される。このチャンバーは多目的イオンビーム分析を念頭において設計しており、アタッチメントの変更や追加によって外部ビームPIXE法やPIXE以外の分析法(ラザフォード後方散乱法・核反応法・チャンネリング法など)が可能である。



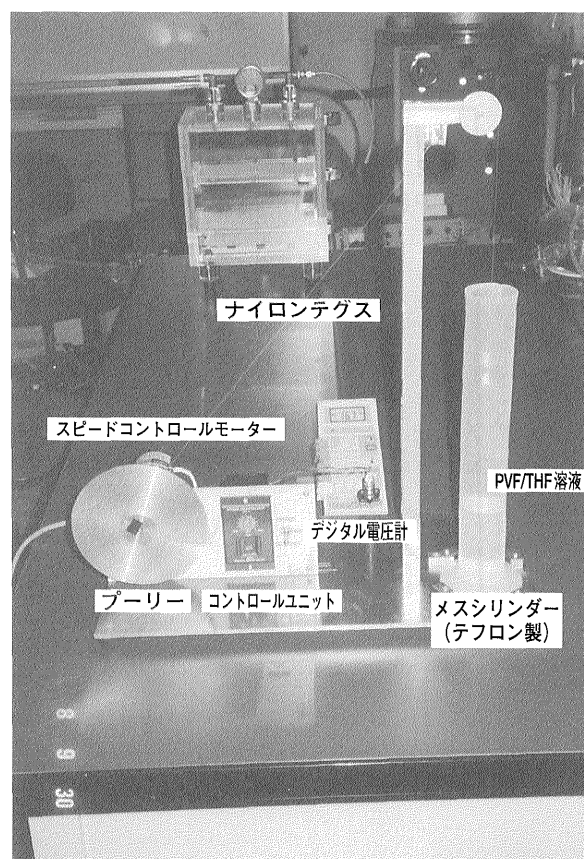
第2図 PIXE分析用サンプルチャンバーの内部。
Fig.2 Inner view of the PIXE sample chamber at Hiroshima University.

3. バッキング(試料支持)膜の調製

PIXE法で軽元素分析を行う場合、軽元素の特性X線が主としてバッキング膜からの二次電子制動放射(SEB)に起因するバックグラウンドと重畳するため、信号/バックグラウンド(S/B)比が低下して最小検出限界(MDL)が高くなる。MDLを引き下げるには特性X線の強度を上げる、あるいはバックグラウンドの強度を下げればよい。入射イオンビーム(プロトン)のエネルギーを上げれば特性X線の強度も上がるが、軽元素($Z < 20$)ではバックグラウンドの増加分がそれを上回りメリットはない。

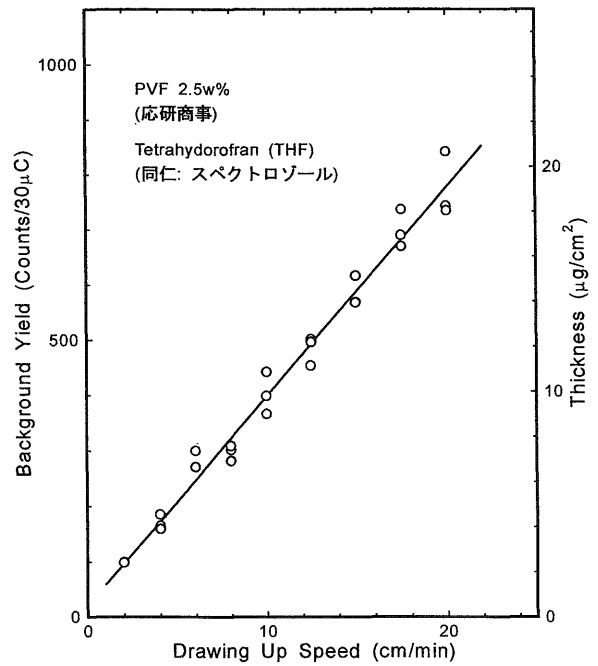
したがって、可能な限り薄いバッキング膜を使用することが現実的な解決策である。PIXE分析ではバッキング膜としてポリエステル(Mylar), ポリカーボネート(Kimfol, Nuclepore), ポリプロピレン(Torayfan)などの高分子フィルムが使用されてきた。ポリエステルでは厚さ $1.5 \mu\text{m}$ のものが入手できるがAl, Si, Ca, Tiなどが充填剤(filler)として添加されている場合が多く、軽元素分析には不向きである。Kimfol(Kimberly-Clark, USA)は厚さ $\sim 2 \mu\text{m}$ のものが不純物も少なく使いやすいがすでに生産を中止しており新たに入手するのは困難である。ポリプロピレン(Torayfan, 東レ)は厚さ $4 \mu\text{m}$ までのものが入手可能で、妨害となる不純物元素を殆ど含んでおらず国内の多くのPIXE施設で使用されているが、軽元素分析用にはもう少し薄いほうが望ましい。そこで筆者らはフォルムバールの利用を試みた。

フォルムバール(Formvar, Polyvinylformal: PVF)は電子顕微鏡の試料支持膜として広く用いられておりPIXE分析への応用も報告されている。たとえばIwata *et al.*(1992)は有機溶媒に溶かしたPVFを水面に滴下しひろがった薄膜をすくい上げる方法で $\sim 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のバッキング膜を得ている。筆者らは環境水試料のルーチン分析を目指して量産性・再現性にすぐれた製膜法を開発した。これは清浄なガラス板をPVF溶液中に浸した後に一

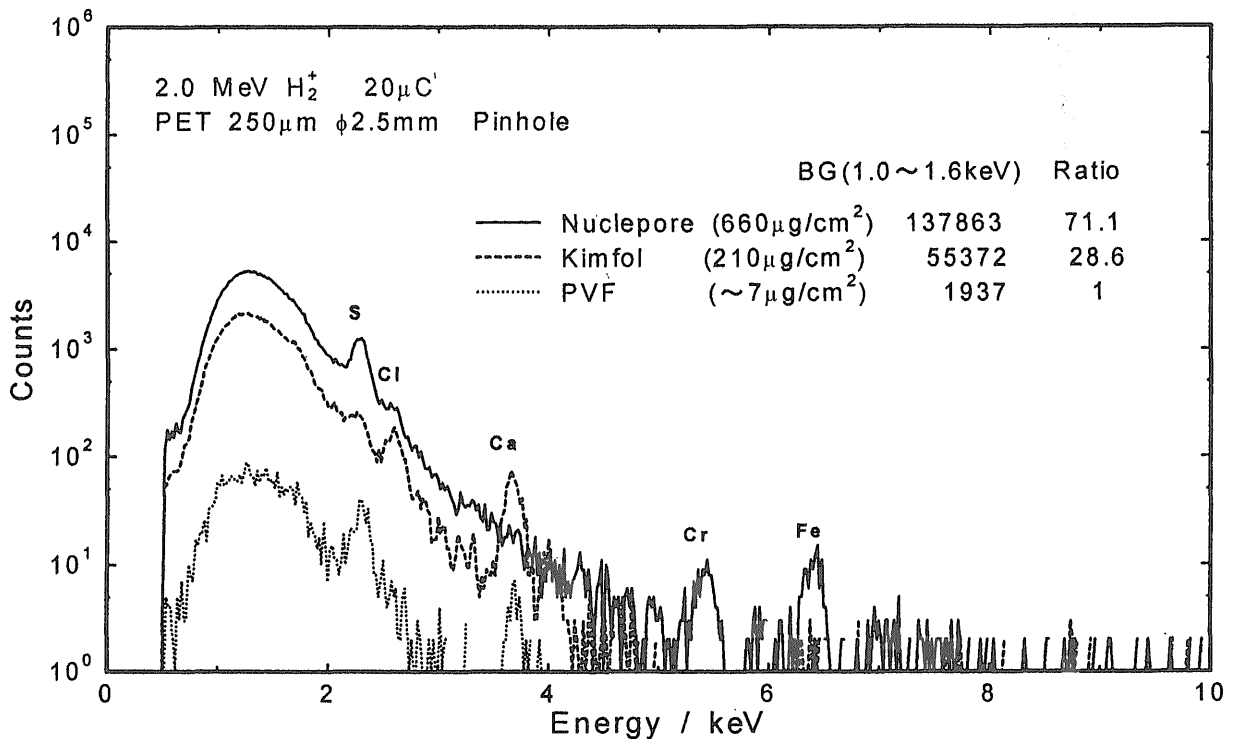


第3図 フォルムバール(PVF)薄膜調製装置。
Fig.3 Apparatus for preparing polyvinylformal(PVF) film.

定速度で引き上げガラス板上にPVF膜を形成する手法(日本電子顕微鏡学会関東支部, 1970)を改良したもので, 従来法に比べて膜質と膜厚の再現性がすぐれている。第3図に試作した薄膜調製装置を示す。右側のメスシリンダー(テフロン製)にPVFのテトラヒドロフラン(THF)溶液(2.5wt%)が底面より1/3ほど入っている。左側のプリーから滑車を通して張られたナイロンテグスの先端に, 表面を清浄にした石英ガラス基板(76×26×1mm)が取り付けられている。基板は4枚まで取り付け可能である。基板の昇降はプリーの背後にあるスピードコントロールモータにより行なわれる。プリーの右はコントロールユニットである。溶液中に石英ガラスを静かに浸した後, 一定速度(2~20 cm/min)で引き上げる。引き上げ速度はコントロールユニットからの制御電圧を後方のデジタル電圧計で測定することによりモニターされた。メスシリンダーの中には溶媒の蒸気が充満しておりガラス基板上の溶液層は这其中で徐々に蒸発するので, 空気中の湿度の影響を受けずピンホールのない均質な膜が得られる。引き上げた基板上のPVF膜は超純水中で剥離する。まず水に浸す前に膜面を軽くひっかいておくとそこから容易に切り離されて希望の大きさが得られる。ガラス板を静かに水中に沈めてゆくと水の表面張力とガラスの濡れによって膜の剥離が進行し剥離した膜は水面に浮かぶ。これをアクリル製のサンプルホルダーですく



第4図 ガラス基板の引き上げ速度と膜厚の関係。
Fig. 4 Thickness of polyvinylformal (PVF) film vs. draw-up speed of glass substrate.

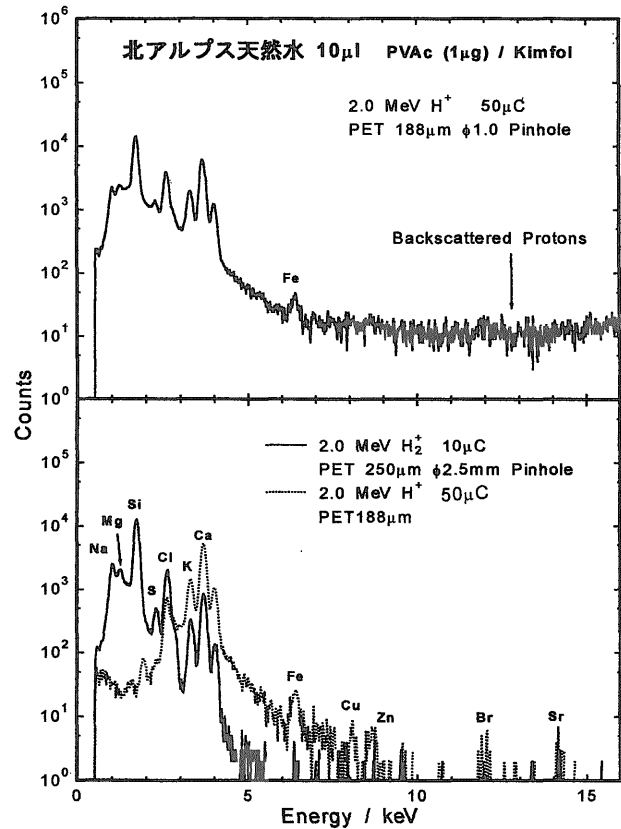


第5図 各種バックング膜のバックグラウンド強度の比較。
Fig. 5 Comparison of background intensities for various kinds of backing foils.

い取りそのままデシケータ中で乾燥してバックニング膜とする。うまく剥離すると1枚の基板両面からサンプルホルダー6枚分の膜を得ることができる。なお、通常のスライドガラスでは保存中にガラスの成分が膜中に拡散するので石英ガラス製のスライドガラスを特注して使用したが、長期間の保存は避けた方がよいと思われる。第4図に引き上げ速度と膜厚の関係を示す。10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ オーダーの膜は化学天秤では直接秤量できないので15cm/minで引き上げた膜10枚をまとめて秤量し(～15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、残りの点は2MeVプロトンを照射し連続X線(SEB)の強度から膜厚を見積もった。図から明らかなように膜厚は引き上げ速度に比例している。つまり引き上げ速度が大きいと膜は厚くなる。この方法で2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ から20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のPVF膜を再現性良く得ることができる。今回の水分析には8 cm/minで引き上げた膜(7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, ～60nm)を使用した。第5図に一般的に使用されるバックニング膜とのバックグラウンドスペクトルの比較を示す。1keVから1.6keVまでのバックグラウンド強度を比較するとNuclepore (660 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) の約1/70, Kimfol (210 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) の約1/30となりほぼ膜厚に比例している。

4. 照射条件の検討

一般にPIXE分析には特性X線発生断面積とバックグラウンドとなるバックニング膜・試料マトリックスからの制動X線(連続X線)の強度とのかねあいから2～3MeVのプロトンビームが選ばれる。特に原子番号40から50あたりの元素をK-X線で分析するためにはビームのエネルギーは高い方が良い。このため多くのPIXE施設ではプロトンビームのエネルギーは3MeV近傍に固定されている。しかし原子番号が20より下の軽元素についてはエネルギーを上げてもX線発生断面積はさほど増加せず、むしろバックグラウンド強度が増加して特性X線強度/バックグラウンド(S/B)比は低下する。したがって、軽元素に限れば1MeVで充分である。通常のPIXE分析では軽元素マトリックス(たとえば生体組織など)に含まれる中重元素の検出を目的とすることが多く、数keV以下の軽元素の特性X線や制動X線を減衰させる目的で検出器の前にMylar(ポリエステル)フィルムなどのX線吸収体を挿入する。軽元素も同時に検出したい場合には吸収体の一部に小さな穴(pin hole)をあけ低エネルギーX線も透過させる。PIXE研究者の間ではこのような穴をあけた吸収体を「funny-filter」(Harrison *et al.*, 1973)と呼んでいる。吸収体の厚さとpin holeの大きさはマトリックスの組成・分析対象元素によって最適化する。第6図(上)はfunny-filter(Mylar 188 μm , pin hole ϕ 1mm)を使用した例で、Kimfol膜上に市販のミネラルウォーター10 μl を滴下乾燥させた試料をプロトンエネルギー2MeVで照射して得られたスペクトルである。NaからFeまで



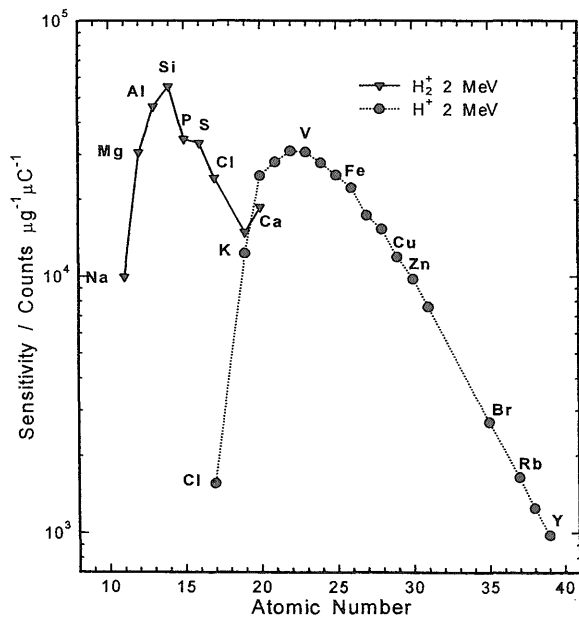
第6図 後方散乱プロトンによるバックグラウンド。

Fig. 6 Background spectrum originated by backscattered protons.

の元素が検出されているが注目すべきは数keV以上の領域に現れている強いバックグラウンドである。これはfunny-filterのpin holeを通った試料・バックニング膜からの後方散乱プロトンが検出器のベリリウム入射窓(厚さ25.4 μm)を突き抜け、検出器に入射した事に起因するものであり、Br, Srなどの微量元素からのX線はこのバックグラウンドに埋もれて全く検出できない。軽元素の感度を上げるためにpin holeを大きくすると当然このバックグラウンドも増加する。磁石を用いて後方散乱プロトンによるバックグラウンドを除去する(Kobayashi *et al.*, 1999)ことは可能だが、数keV以下の制動X線によるバックグラウンドの強度は入射プロトンエネルギーに依存するのでエネルギーを下げる以外に軽元素のS/B比を大きくする方法は無い。

広島大の加速器はシングルエンド型でイオン源に高周波放電型を搭載しておりプロトンビーム(H^+)と同時に水素の分子イオン(H_2^+)も加速されている。したがって分析電磁石の磁場強度をプロトンの $\sqrt{2}$ 倍に変えるだけで同じエネルギーの H_2^+ イオンをターゲットに導く事ができる。2MeVの H_2^+ イオンは1 MeVの H^+ イオン2個と等価であり、照射電流量が同じならば感度は H^+ イオンの2倍になる。また、1 MeVの H^+ イオンでは後方散乱イオンの

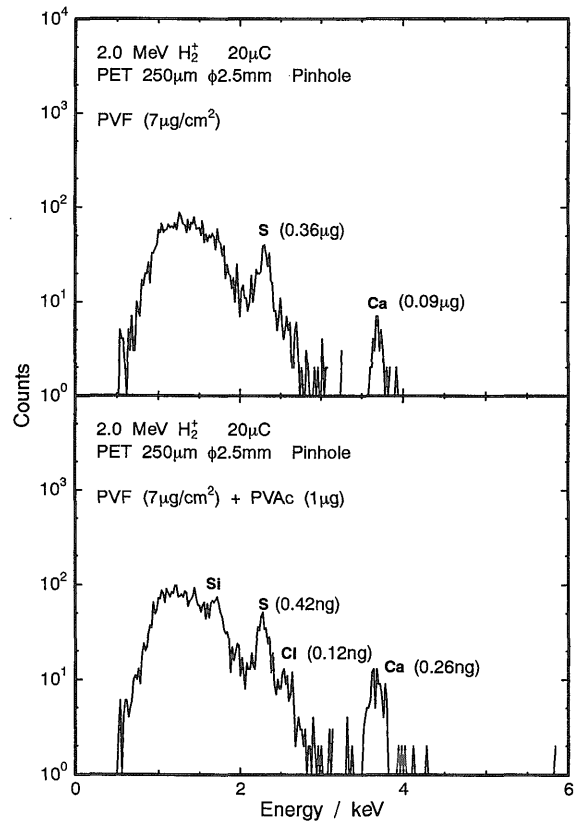
ベリリウム中の飛程は約15 μm であり入射窓の厚さ(25.4 μm)より小さいので入射窓中にとどまって検出器には届かず、前述の後方散乱プロトンに起因するバックグラウンドは生じない。第6図(下)は同じ試料について同じ入射エネルギーでイオン種を変え2種類の吸収体(Mylar 250 μm およびMylar 250 μm に ϕ 2.5mmのpin holeをあけたもの)を用いて得られたスペクトルである。Funny-filter使用時にはバックグラウンドに埋もれていたCu, Zn, Br, Srの各元素が検出されている。軽元素領域でもNa, Mg, Sのピークがより明瞭になった。分析電磁石の磁場変更・吸収体の交換・ビーム電流調整などの煩わしさはあるがデータの質(感度 \cdot S/B比)を考慮すれば後者が優れていることは明らかである。第7図に本稿の実験条件での感度曲線を示す。Naの感度が急激に低下しているのはNaの特性X線のエネルギーが低く(1.07keV)ベリリウム入射窓で吸収されるためである。また、Caで再び感度が上昇しているのはCaの特性X線がpin hole以外に吸収体も透過して検出器に入射するためである。原子番号が増加するにつれて特性X線の強度は減少するが、極薄バックリング膜の使用によりバックグラウンドも減少するため原子番号40を超える元素でも十分に定量可能である。



第7図 得られた感度曲線。
Fig. 7 Sensitivity curves for low-Z and high-Z element analysis.

5. バインダー (展着剤) の選定

最後の対策はバインダー (展着剤) の添加である。PIXE分析法は微量の試料でも高感度が得られるため試料に何かを添加することはできるだけ避けたい。しかし、バックリング膜として広く用いられるポリエステル、ポリカーボネート、ポリプロピレンなどの高分子フィルムはNucleporeなどごく少数を除くと疎水性のため、乾燥後試料が剥落しやすく均一性も良くない。特に軽元素分析では試料自身の厚さによるX線の自己吸収が分析精度に大きく影響するので試料は可能な限り薄く均一であることが望ましい。これを改善するためにごく微量のバインダーの添加を試みた。バインダーに必要な条件は①構成元素がH, C, Oでそれ以外の不純物元素を含まない, ②水溶性, ③化学的・物理的に安定であることの3点である。これらの条件を満たしているポリビニルアルコール(PVA), ポリ酢酸ビニルエマルジョン(PVAc), ヒドロキシプロピルセルロース(HPC), 架橋型アクリル酸重合体(粘性剤: 商品名ハイビスワコー)についてPIXE分析を行った。その結果, ポリ酢酸ビニルエマルジョン(PVAc: コニシ(株)より木工用ボンドとして市販されている接着剤)



第8図 PVF薄膜とポリ酢酸ビニル(PVAc)エマルジョン中の不純物。
Fig. 8 Impurities in PVF film and polyvinylacetate (PVAc) emulsion.

以外ではFe, Cu, Znが検出されバインダーとして不適当なことがわかった。第8図にPVF膜及びポリ酢酸ビニル中の不純物を示す。上の図はPVF膜 ($7\mu\text{g}/\text{cm}^2$, $\sim 60\text{nm}$) のみの場合である。ビームサイズは直径6mmなのでビームのあたるところのPVF膜の重量は約 $2.0\mu\text{g}$ となる。スペクトル解析の結果Sが 0.36ng , Caが 0.09ng 検出された。PVAcの添加量は $1\mu\text{g}$ (PVAc $0.2\text{mg}/\text{l}$ 溶液 $5\mu\text{l}$) で十分な効果が得られた。PVAcを $1\mu\text{g}$ 添加した後のスペクトルを下の図に示す。Sが 0.08ng , Clが 0.12ng , Caが 0.17ng 増加しており他に極微量のSiも検出された。これらがPVAc中の不純物と考えられる。しかし実際の水分析では試料中のこれらの元素の量は二桁以上多いためこの程度の不純物の存在は全く問題にならない。

6. 分析例

以上述べたように筆者らは水分析用にシステムの最適化をおこなった。そこでシステムの評価をかねて実際にいくつかの試料について測定を行った。

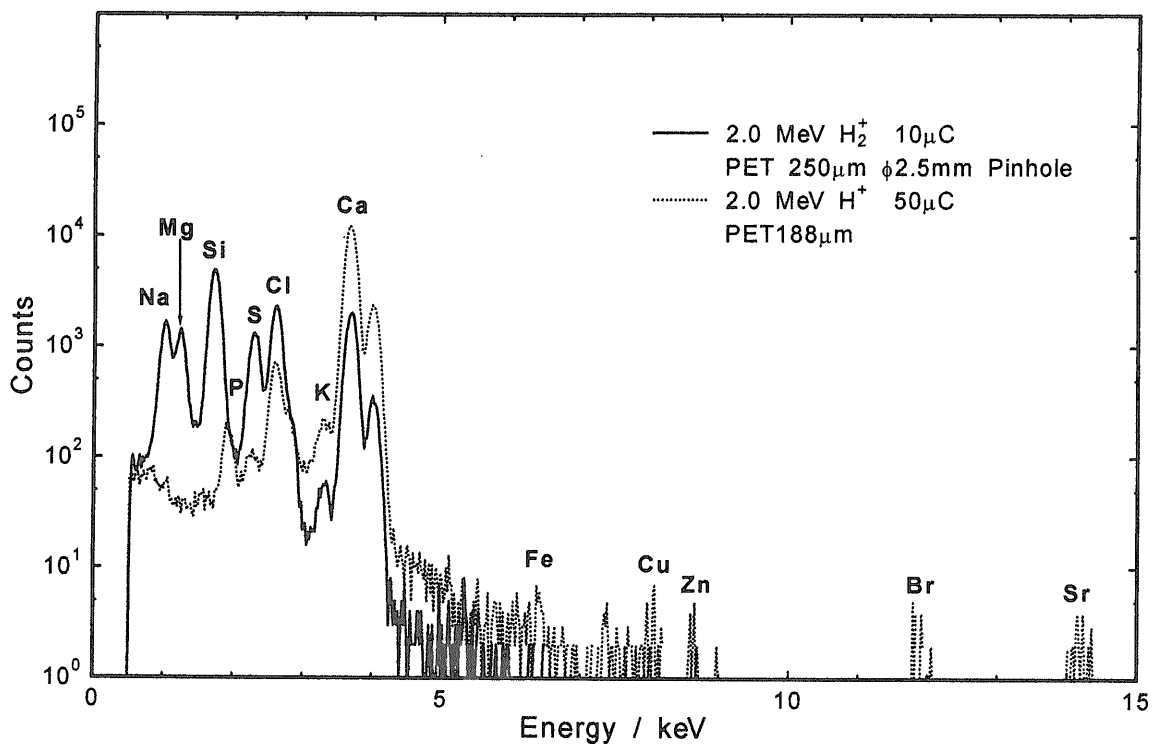
(1) ミネラルウォーター：第9図に「六甲の美味しい水」 $10\mu\text{l}$ のスペクトルを示す。照射条件の検討で述べたように入射イオン種を変えて2度測定しNaからSrまでの元素が高感度で検出できた。第1表は5種類のミネラルウォーター及び水道水の分析結果である。AlとPのピー

()内は成分表示値

元素	北アルプス天然水	四万十の天然水	エビアン	バルベール	六甲の美味しい水	水道水 (太田川)	典型的* 美味しい水
Na	12.6 (10.0)	9.0 (3.3)	7.4 (5.0)	1.8 (1.9)	23.4 (18.0)	7.2	8 3~12
Mg	1.7 (1.4)	1.7 (1.0)	25.8 (24.0)	1.4 (2.0)	6.2 (5.7)	0.9	12 5~25
Si	20.7	9.1	6.4	2.0	14.1	4.3	30
S	0.7	2.1	3.8	4.0	6.7	1.7	-
Cl	7.9	7.3	6.0	3.6	18.1	7.9	12 5~18
K	1.6 (1.5)	0.9 (0.5)	1.6 (1.0)	0.4 (0.7)	0.7 (0.3)	1.1	-
Ca	4.4 (4.9)	4.3 (4.0)	74.6 (78.0)	56.2 (67.6)	23.8 (24.0)	4.7	50 20~100
Fe	-	-	-	-	0.002	0.06	< 0.02
Cu	-	-	-	-	0.005	0.03	-
Zn	-	-	-	-	0.005	0.01	-

*日下・竹村, "化学と工業" VOL. 43, No9 (1990)

第1表 ミネラルウォーター中の元素の濃度(mg/l).
Table 1 Elemental concentrations in various kinds of mineral water samples (mg/l).



第9図 ミネラルウォーター (六甲の美味しい水) のPIXEスペクトル。
Fig. 9 Typical PIXE spectrum of commercial mineral water.

クはいずれの試料についても認められなかった。これを見ると一口にミネラルウォーターと言っても千差万別で、ミネラル成分が水道水とほとんど同じものから20倍近くのものまであることが分かった。分析値と成分表示値はPIXE法の測定誤差(±5~10%)の範囲内で一致している。

(2)酒造用仕込水：広島県の西条地方は灘・伏見とともに酒どころとして知られているが、酒造業にとって仕込水は製品の品質を決定する重要な因子である。JR山陽線西条駅東の数百m四方の範囲に六つの酒造元が集中しており、西条駅北方の竜王山(575m)の伏流水を地下10~15mの帯水層から汲み上げて使用している。これら六社の仕込水の分析結果を第2表に示す。灘の宮水と比較するとP, K, Caの各元素濃度に大きな違いがある事が明らかになった。特にPは西条では全く検出されていない。K, Caについても宮水よりはるかに低濃度である。これは西条(東広島)の酒が女酒とも呼ばれ中軟水(硬度4~6度)醸造である事実と調和的である。さらに、数百m四方という狭い範囲にもかかわらず酒造元によって成分に差があることが判明した。その差はCaで約2倍、Kで

は3倍にもなっている。また、Feは酒に金気(かなげ)臭がつくために最も嫌われているがすべての試料で極微量ながら検出されている。他にCu, Znが検出されたものもあったが、Feを含めてこれらの元素が地下水に由来するものか水道の配管材料等に起因するのかは今のところ不明であり追調査が必要と考えている。酒の甘辛と仕込水の関係はよく言われるところだが、最も甘口と言われるF社の水にMg, Kが多い事実は水以外にも味を決めるファクターがあることを示している。

(3)雨水：1996年2月29日に加速器実験室屋上で採取した雨水40 μ lの分析結果を第10図に示す。濾過による可溶成分・不溶成分の分離は行わなかった。雨水の場合10 μ lでは感度が不足したため20 μ lずつ二回に分けて滴下・乾燥を繰り返し試料調製を行った。スペクトルから明らかのようにNaからPbまで17種の元素が同定された。なかでもSが多く、V, Pbも検出されているところから、試料採取時の気圧配置・風向も考慮すると、これらの大気汚染物質が日本海を越えて大陸方面から飛来したものと推定される。

7. ま と め

環境水のPIXE分析では検出感度を上げる目的で蒸発による減容や錯形成剤の添加による濃縮を行う方法が一般的であり、定量のための内部標準元素の添加は不可欠である。また、容器壁面への吸着・沈殿の生成防止に硝酸を添加することも一般的に行われている。しかしながら軽元素の分析を目的とする場合、①添加した元素のL-X線と軽元素のK-X線ピークの重畳(分光干渉)、②添加した硝酸あるいは内部標準として添加される原子吸光標準液中の硝酸による試料中のClの脱離、③原子吸光標準液に含まれる内部標準元素以外の元素によるコンタミネーションなどの問題が生じる。

PIXE分析の検出感度は特性X線強度(S)と主としてバックリング膜からのバックグラウンド(B)の比(S/B比)で決まり濃縮法は(S)を大きくして感度を上げることに他ならない。また、(S)は入射プロトンエネルギーに依存しておりエネルギーを高くすれば大きくなるが、軽元素領域ではそれ以上に(B)も増大するのでメリットはない。したがって環境水試料にまったく手を加えず軽元素を高感度分析するためには(B)を可能な限り最小化する方法が現実的である。この観点に立って以下の対策を行った。

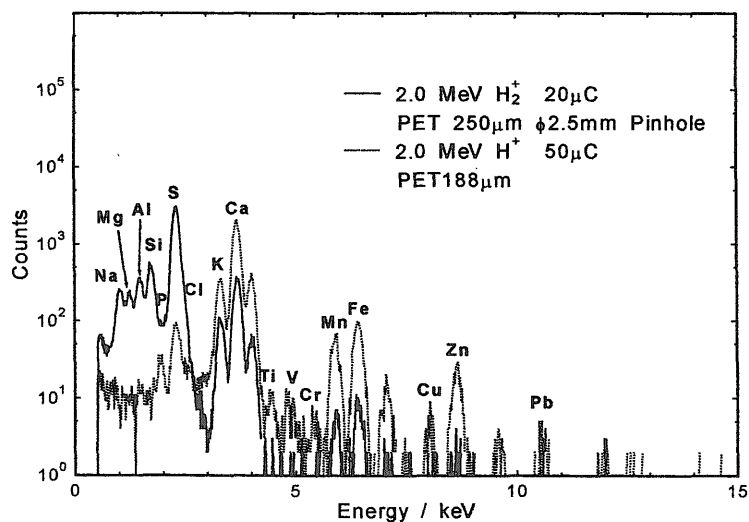
(1)フォルムバル(PVF)製膜装置を試作し、2~20 μ g/cm²の極薄バックリング膜を得た。~7 μ g/cm²のPFV膜をPIXE分析に使用した結果、バックグラウンド強度は従来のバックリング膜の1/30~1/70に減少しS/B比は著しく改善された。不純物として極微量のS, Caが検出されたが試料中の元素の量に比べて無視しうる量であった。

(2)照射条件の検討から軽元素分析にはS/B比の点で2~

第2表 醸造用仕込み水中の元素の濃度(mg/l).
Table 2 Elemental concentrations in sake brewing water from Saijo Town.

1996年10月5日採取							
元素\酒造元	A	B	C	D	E	F	宮水(灘)*
Na	22.6	24.2	28.4	19.7	33.2	29.5	32.1
Mg	4.5	3.8	3.1	4.8	3.4	5.5	5.61
Al	-	-	-	-	-	-	0.26
Si	8.9	11.9	12.6	9.3	11.6	12.4	11.5
P	-	-	-	-	-	-	<u>2.28</u>
S	8.2	7.4	9.3	8.9	10.1	8.7	29.2 (SO ₄)
Cl	18.6	19.5	24.8	19.9	26.0	23.9	31.8
K	<u>5.5</u>	<u>4.3</u>	<u>3.7</u>	<u>5.1</u>	<u>4.8</u>	<u>11.6</u>	<u>19.7</u>
Ca	<u>15.5</u>	<u>21.2</u>	<u>18.5</u>	<u>28.0</u>	<u>20.1</u>	<u>20.8</u>	<u>37.2</u>
Mn	-	-	0.007	0.005	-	-	0.041
Fe	0.002	0.006	0.020	0.005	0.003	0.002	0.0023
Cu	0.050	0.004	0.006	0.004	0.007	0.004	-
Zn	-	0.005	0.005	-	-	0.005	-

*日下・竹村, "化学と工業" VOL. 43, No9 (1990)



元素	分析値 (ng)	濃度 (ppm)	元素	分析値 (ng)	濃度 (ppm)
Na	7.7	0.19	Ti	0.04	0.001
Mg	2.1	0.05	V	0.03	0.001
Al	2.8	0.07	Cr	0.03	0.001
Si	3.5	0.05	Mn	0.68	0.017
P	1.4	0.04	Fe	1.12	0.028
S	38.6	0.97	Cu	0.05	0.001
Cl	0.82	0.02	Zn	0.69	0.018
K	3.7	0.09	Pb	0.31	0.008
Ca	10.2	0.26			

1996年2月29日採取

第10図 雨水中の元素の濃度(mg/l).
Fig.10 Elemental concentrations in rain water (mg/l).

3MeVのプロトンが必ずしも有利ではないことが分かった。軽元素領域ではむしろエネルギーの低い方がS/B比が大きいため軽元素分析には2MeVの H_2^+ イオンを、中重元素には(S)の大きい2MeVのプロトンを用いた。対象元素によって入射エネルギー・吸収体を最適化する方法がより効果的である。

(3)試料の均一性と剥落防止のためにバインダーとしてポリ酢酸ビニルエマルジョン(PVAc) $1\mu\text{g}$ を添加し十分な効果が得られた。極微量の不純物(S, Cl, Ca)は分析値に影響しない。

上記の対策を行った後、 $10\sim 40\mu\text{l}$ の環境水試料を一切の前処理なしで分析し、 $Z < 20$ では 0.1ng 以下、 $Z > 20$ では 0.05ng 以下の検出感度を得た。これは環境水中の軽元素分析に利用しうる充分高い感度と考える。また、すべての飲料水においてAl, Pの有意なピークの存在は認められなかった。

8. おわりに

以上 環境水を前処理なしにPIXE分析する方法の開発について述べてきた。感度に関しては原子吸光分析(AAS)や誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)には及ばないが、極めて少量($100\mu\text{l}$ 以下)の試料をppmオーダーの感度で多元素同時分析できる方法はPIXEにおいて他にない。また、一試料あたりの測定時間は十数分以下でルーチン分析に適している。早瀬ら(1999)は前述の方法で調製した極薄バックリング膜を用いたPIXE分析により、除草剤・肥料を散布した圃場における田面水中のS, Cl, Pの濃度変化を追跡し、これらの元素の挙動をあきらかにしている。また、地下水・地表水に含まれる軽元素と地質との関連についての研究(たとえば 金井ほか1998; 金井ほか1999; 関1998; 関ほか1999)が報告されているが、本法をこの分野に応用すれば元素分析の迅速化・省力化に貢献できるものと考えている。今後はこの特性

を生かして関係各機関と問題解決型の共同研究を進めて行きたい。

なお、冒頭のフッ素の分析についてはプロトンとの核反応を利用する方法が考えられ可能性や具体化のための検討を進めている。

謝辞 本稿作成にあたっては一部の作業を平成12年度地球環境研究総合推進費H-7によって行った。またPIXEスペクトル解析プログラム(PIXS)の使用にあたっては広島大学工学部 廣川 健教授のご指導・ご協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- Harrison, J. F. and Eldred, R. A. (1973) Automatic data acquisition and reduction for elemental analysis of aerosol samples, *Adv. X-ray Anal.*, **17**, 560-570.
- 早瀬光司, 橋本あかね, 香口哲行, 西山文隆 (1999) 広島県内の水田におけるプレチラクロールとベンチオカーブの動態調査事例. *環境科学会誌*, **12**, 159-170.
- Hirokawa, T., Nishiyama, F. and Kiso, Y. (1988) Relative intensity database of L-lines of lanthanides and analysis of the PIXE spectra, *Nucl. Instr. Meth.*, **B31**, 525-534.
- Iwata, Y., Fujiwara, T. and Suzuki, N. (1992) Preparation of thin support film for PIXE and its application to trace analysis of biological materials, *Intern. J. PIXE*, **2**, 381-395.
- Johansson, S. A. E. and Campbell, J. L. (1988) PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley & Sons, Inc., NY, 347pp.
- Johansson, S. A. E., Campbell, J. L. and Malmqvist, K. G. (1995) Particle Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE), John Wiley & Sons, Inc., NY, 451pp.
- 金井 豊, 関 陽児, 上岡 晃, 金沢康夫, 月村勝宏, 濱崎聡志, 中嶋輝允 (1998) 水と地表物質との相互作用による水質について—福島・茨城県における湧水・地表水の調査例—. *地調月報*, **49**, 425-438.
- 金井 豊, 上岡 晃, 金沢康夫, 関 陽児, 濱崎聡志, 月村勝宏, 中嶋輝允 (1999) 茨城県中央部の源流部における浅層地下水・地表水の水質変動. *地調月報*, **50**, 591-610.
- Kobayashi, K., Koizumi, Y., Nakano, C., Hatori, S. and Sunohara, Y. (1999) Dual detector system for PIXE measurement covering a wide element range, *Nucl. Instr. Meth.*, **B150**, 144-149.
- 日下 譲・竹村成三 (1990) 生活と水. *化学と工業*, **43**, 1479-1481.
- 日本電子顕微鏡学会関東支部 (1970) 電子顕微鏡試料技術集 誠文堂新光社, 東京, 432pp.
- 関 陽児 (1998) 土壌・風化帯の形成と水質変化. *地調月報*, **49**, 639-667.
- 関 陽児, 金井 豊, 上岡 晃, 月村勝宏, 濱崎聡志, 金沢康夫, 中嶋輝允 (1999) 採石場の湧水からみた地質と地下水質との関係 —八溝山地周辺の例—. *地調月報*, **50**, 683-697.
- 世良耕一郎・村尾 智 (2000) PIXE法が持つ環境科学支援ツールとしての可能性について. *地調月報*, **51**, 317-324.
- The Guardian Weekly* (1998) Wells that bring nothing but ills, August 2, 1998.
- 山崎浩道, 石井慶造, 松山成男, 高橋義則, 後藤敬一, 佐藤隆博, 泉 雄一, 織原彦之丞, 世良耕一郎, ニッ川章二 (1998) PIXE法を用いた河川水の溶解・不溶成分の元素分析. *NMCC 共同利用成果報文集*, **6**, 184-190.
- Yoshida, Y (1999) Application of PIXE in medical study: environmental minerals and neurodegenerative disorders, *Intern. J. PIXE*, **9**, 245-257.

(受付: 2000年7月6日; 受理: 2000年9月14日)