

発表番号 7

## 非破壊PIXE法を用いる深層海水並びに塩製品中微量元素管理法の研究

助成研究者 辻 正道 (東工大・炭素循環素材研究センター)  
共同研究者 川崎克則 (東工大・理工学研究科基礎物理学専攻)  
新関 隆 (東京家政大・家政学部環境情報学科)  
服部俊幸 (東工大・原子炉工学研究所)  
今関 等 (独立法人放射線医学総合研究所)

東工大バンデグラフ実験室に、高分解能Si(Li)検出器を新たに設置し、2台のSi(Li)検出器を併用する改良型X線検出システムを構築した。このシステムは、1台を低エネルギーX線分光用、他の1台を高エネルギーX線分光用として使用するものであり、12個の試料をセットできる回転試料台を備え、この回転試料台を遠隔操作するオペレーションソフトを搭載している。本研究では、この改良型X線検出システムを用いて、塩製品中の微量成分管理法の開発に向けた実験的研究を行った。マトリックスの影響を強く受けるICP-MSに代わる固体試料の高感度多元素分別分析を簡便に行なえるシステムを提案できるものと期待される。

メンブレンフィルターに捕集された不溶解性成分は、そのままPIXE分析した。溶解性微量成分は、内部標準としてMo(VI)を添加し、ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム(DBDTC)の0.1%メタノール溶液を加えてMoと共にDBDTC錯体としたのち、Nuclepore Track-etch Membrane (孔径 0.4 $\mu$ m)でろ過、捕集した。作成した試料にプロトンビームを照射し、発生した特性X線をLiドリフト型Si半導体検出器Si(Li)で分光した。

不溶解性成分は、カルシウム珪酸塩又はアルミノ珪酸塩であった。溶解性成分のPIXEスペクトルの解析から、ヒ素含有量を溶解性成分と不溶解性成分の分布を調べることができた。塩製品は、すべて溶解性ヒ素を含んでいるが、不溶解成分中に含まないものがあつた。その原因として、(1)製品原料に由来する、又は(2)工程の途中で不溶解成分が混入する、という2つの経路が考えられる。本研究で分析した塩試料中のヒ素濃度は、塩工業会が提案している濃度基準以下であるが、他の塩製品には濃度の高いものもあるので、注意する必要がある。



9

助成番号 0209

## 非破壊PIXE法を用いる深層海水並びに 塩製品中微量元素管理法の研究

助成研究者 辻 正道 (東工大・炭素循環素材研究センター)  
 共同研究者 川崎克則 (東工大・理工学研究科基礎物理学専攻)  
 新関 隆 (東京家政大・家政学部環境情報学科)  
 服部俊幸 (東工大・原子炉工学研究所)  
 今関 等 (独立法人放射線医学総合研究所)

### 1. はじめに

これまでの研究で、河川水試料、水道水、地下水、工場排水、都市ゴミ処分場排水中の有害化学成分は、申請者らが開発してきた化学濃縮PIXE分析法を適用することにより、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物の影響を殆ど受けずに定量でき、簡便な分析法たりうることを確認している[1-6]。本法は、有害重金属及びヒ素、セレン等のオキシアニオンとジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム(DBDTC)との反応によって生成した錯体を Nuclepore Track-etch Membrane Filter (孔径 0.4 $\mu$ m)を用いるろ過・回収による濃縮法に基づいており、これら試料水中の ppb レベルの微量重金属成分を多元素同時定量できる。

平成13年度ソルトサイエンス研究財団助成金による研究で、市販の塩製品及び海水試料中の微量成分の定量法の検討を行い、0.2 $\mu$ mのフィルターを通過する溶解性微量成分と0.2 $\mu$ mのフィルターに捕捉される浮遊性微量成分についてPIXE法により分析し、その分布を解析した。塩製品中微量元素の非破壊的PIXEスペクトルには、多量に存在するNa及びCl由来の強いX線による影響により微量成分のX線を検出することができなかった。この影響はポリエチレン膜による吸収により減殺できたが、他方、チャージアップやピークのパイルアップの解決、試料調製方法に工夫を要することが判明した。

この間、東工大バンデグラフ実験室に、高分解能Si(Li)検出器(キャンベラ製、性能はTable 1)を新たに設置し、2台のSi(Li)検出器を併用する改良型X線検出システムを構築した。このシステムは、1台を低エネルギーX線分光用、他の1台を高エネルギーX線分光用として使用するものであり、12個の試料をセットできる回転試料台を備え、この回転試料台を遠隔操作するオペレーションソフトを搭載している。

本研究では、この改良型X線検出システムを用いて、塩製品等の絶縁性粒状固体及び海洋深層水等の濃厚電解質溶液中の微量成分管理法の開発に向けた実験的研

究を行った。全国に約50箇所を数えるPIXE分析ポートを有する加速器が稼働していることを念頭におけば、現在微量元素分析法として高い汎用性を有すると考えられてはいるが、マトリックスの影響を強く受けるICP-MSに代わる固体試料の高感度多元素分別分析を簡便に行なえるシステムを提案できるものと期待される。

## 2. 研究方法

### 2. 1 化学分析用ビームライン

PIXE測定に使用する加速器は、主として東京工業大学理学部附属の4.75MVヴァンデグラーフ加速器（Fig.1）で、励起粒子は2.5MeVのプロトンである。加速されたプロトンはビームスリットを通過させて真空中にセットした測定試料を照射・励起する。この時発生する特性X線を2台のSi(Li)半導体検出器で測定し、その強度から試料中の目的成分濃度を求める。高い分解能を持つ新検出器Aは、軽元素分析用低エネルギーX線分光に使用し、もう1台の検出器Bは、中・重元素分析用中・高エネルギーX線分光に使用する。そのため、高分解能検出器Aの前にポリエチレン吸収体は置かないで低エネルギー成分を検出し、検出器Bの前に1000 $\mu\text{m}$ のポリエチレン吸収体を置いて高エネルギーX線成分を検出する。検出器系の不感時間は1-2%に調整した。軽元素及び重元素分析を最適感度で分析するためには、高エネルギーX線成分と低エネルギーX線成分の検出強度を同程度となるように調

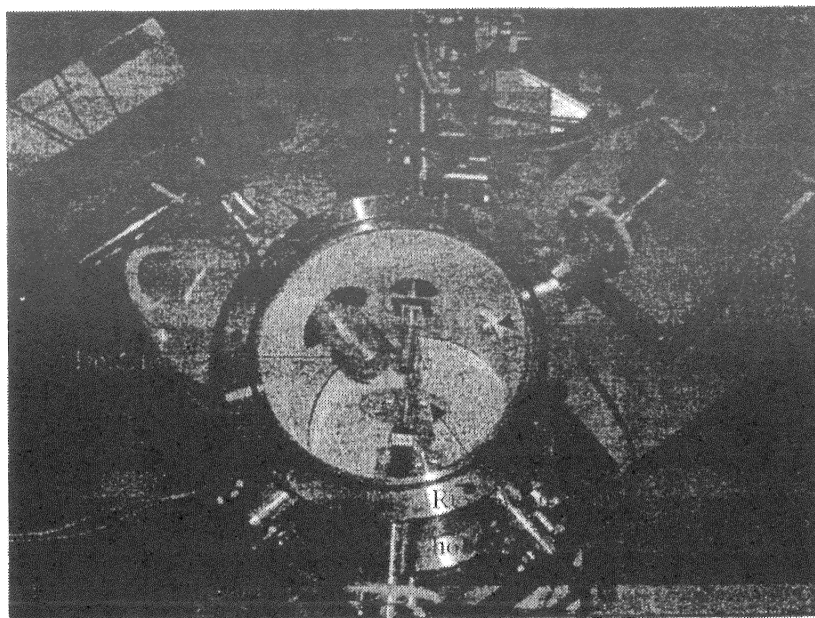


Fig.1 Tokyo Institute of Technology Van de Graaff laboratory PIXE port

整する必要がある。そのため、本検出システムでは、試料（ターゲット）から検出器 A、B までの距離をそれぞれ 13 cm、5 cm とした。検出器は、ビームラインに対して 135° の位置にセットした。

## 2. 2 化学濃縮 PIXE 分析用ターゲット調製方法

塩試料中の溶解性及び不溶解性微量成分は、Fig.2 に示す手順で分けた後、溶解性成分は化学濃縮した後、PIXE 法により分析した。メンブレンフィルターに捕集された不溶解性成分は、そのまま PIXE 分析した。溶解性微量成分は、下に示した手順の通り、溶液に内部標準として Mo(VI) を添加し、ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム (DBDTC) の 0.1% メタノール溶液を加えて Mo と共に DBDTC 錯体としたのち、Nuclepore Track-etch Membrane (孔径 0.4 $\mu$ m) でろ過、室温で自然乾燥した。作成した試料にプロトンビームを照射し、発生した特性 X 線を Li ドリフト型 Si 半導体検出器 Si(Li) で分光した。

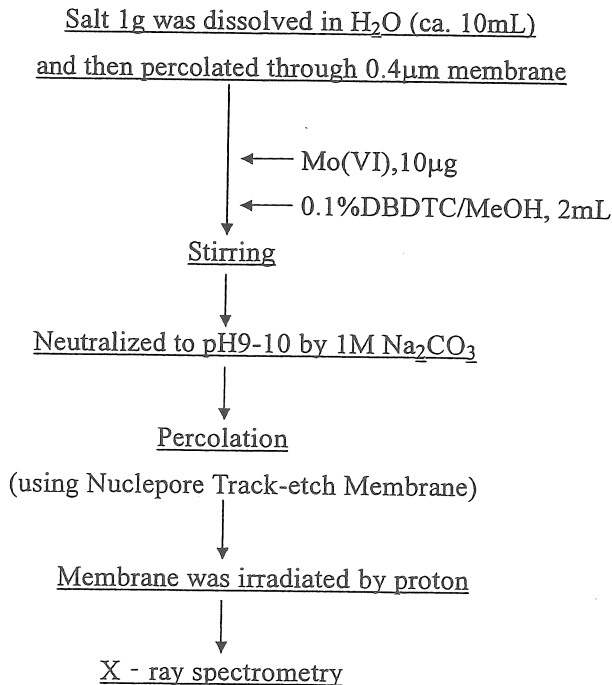


Fig.2 Procedure for preconcentration PIXE analysis

従来の PIXE 分析で使用してきた内部標準元素 Zr の回収率は pH やイオン強度の

ような溶液の性質に比較的強く依存するが、Mo(VI)は Zr に比べてそれらの依存性が低く、Zr と比べ内部標準元素として優れた化学的性質を備えていることが判明したので、内部標準として Mo(VI)を採用した。

### 2. 3 プロトンビーム照射条件及び検出器系

典型的な照射条件及び検出器系を Table 1 に掲げた。電流値を 50nA 程度まで上げることにより分析感度を上げ、分析時間を短縮することができるが、本実験ではメンブレンフィルターに捕集した試料が有機錯体であるため、比較的低電流値である 2-10nA のレンジで照射した。検出器系 1 にはポリエチレン吸収体を用いなくて、低エネルギー X 線を計測することにより軽元素を、また検出器系 2 には 1000 $\mu$ m のポリエチレン吸収体を検出器の前に置いて低エネルギー X 線を減弱させることにより、高エネルギー X 線を計測することにより中重元素を測定した。検出器のエネルギー分解能がよい Canberra 社製検出器を低エネルギー X 線検出用として用いた。

Table 1 Beam conditions and detection system used for PIXE analysis

Beam conditions	Particle Energy Current Charge Beam size	Proton 2.5-3.0 MeV 2-10nA 1-10 $\mu$ C ca. 5 mm
Detection system 1	Detector A Thickness of Be window Effective diameter Effective thickness Absorber Energy resolution	Canberra Si(Li) detector 25 $\mu$ m 4.0 mm 3 mm Not used 157 eV (Fe-55)
Detection system 2	Detector B Thickness of Be window Effective diameter Effective thickness Absorber Energy resolution	ORTEC Si(Li) detector 25 $\mu$ m 10 mm 5.67 mm Polyethylene of 1000 $\mu$ m thickness 180 eV (Fe-55)

### 2. 4 PIXE スペクトルの解析方法

X 線スペクトル解析ソフトである SAPIX を使用して得られるスペクトルのピーク面積を用いて元素含有量を求めることができる。このソフトは最近、検出システムに搭載し、運用を開始したが、本研究ではラボ社の PIXE2 システム上で利用可能な Covell 法によりピーク面積を計算し、元素濃度を求めた。

## 2. 5 使用した塩の製造メーカー又は販売者

以下の各社が販売している塩を店頭で購入したものをそのまま分析試料として使用した：

赤穂化成(株)、室戸海洋深層水(株)、波動法製造(株)、(株)サント、明和商事(株)、名古屋製酪(株)、(株)浅川自然食品工業、小城製粉(株)、旭食品(株)、White Lake Maker, Ltd. (モンゴル国)

## 3. 研究結果

### 3. 1 検出効率曲線

混合標準溶液の化学濃縮 PIXE によって得られたスペクトルの  $K\alpha$ 線強度 (カウント数) を使用した元素の単位質量あたり、単位電流量あたりに換算して Fig.3 に示した。Zr を除いてこの検出効率曲線の特徴は、元素混合液をメンブレン上に滴下・乾燥して得られるものと同じで、原子番号 24-26 の元素が最大 X 線強度を示

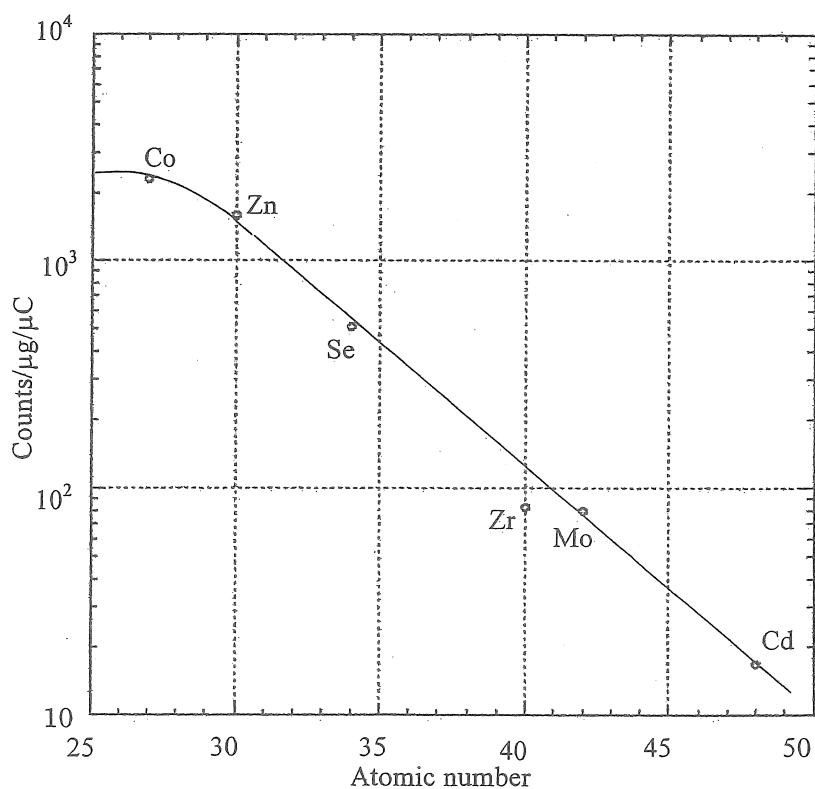


Fig.3 Efficiency curve for pre-concentration PIXE method

し、原子番号 (X線エネルギー) が増大すると減少する。Zr の強度が曲線から離れ

ている理由は不完全な収率のためである。上に述べたターゲットと検出器の位置関係は一定であり、ろ過膜に捕集される試料は径 20mm のメンブレンに均一に分散している。試料厚みが、パイルアップが起こらない程度に十分薄ければ、これらの機器配置条件下で内部標準元素を添加することなく、得られた X 線強度から元素を定量することができる。

### 3. 2 塩試料の PIXE スペクトル

メンブレンフィルター上に捕集した不溶性成分の高エネルギー側 PIXE スペクトルを Fig.4 に、低エネルギー側 PIXE スペクトルを Fig.5 に示した。縦軸はカウント数を示し、試料の量及び積算電流値あたりに換算した上で Fig.3 のポリエチレン吸収体で低エネルギー X 線を減弱させると重金属のほか製品管理上問題となるヒ素を明瞭に検出できた。

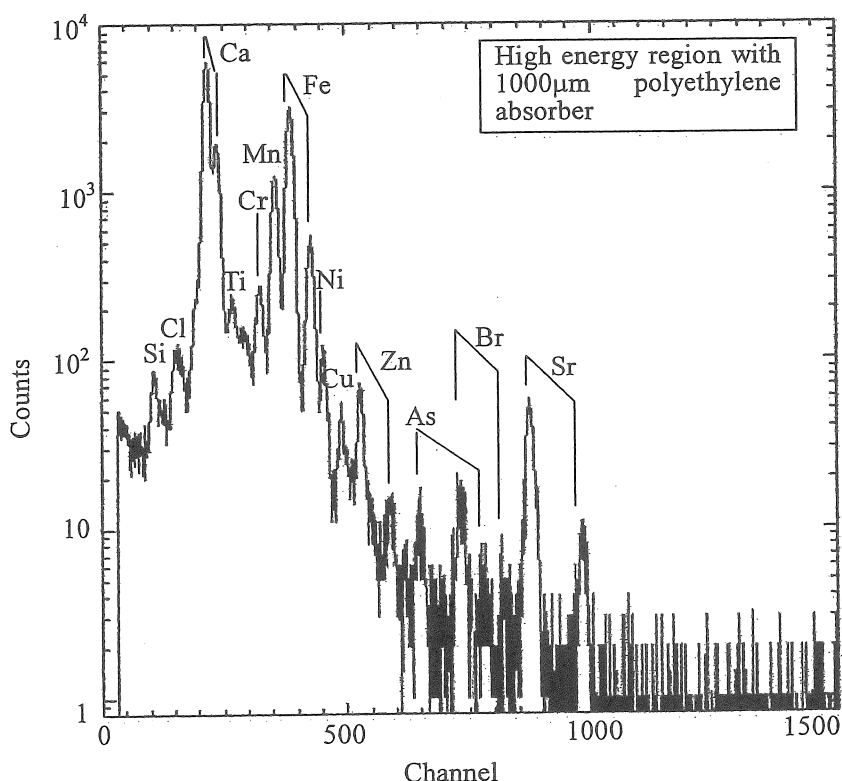


Fig. 4 PIXE spectrum of trace elements in insoluble materials of salt sample ID #2 in high-energy region

ポリエチレン吸収体を用いないで測定した同じ試料の低エネルギー X 線スペクトルには、1-2keV 領域に Mg、Si、S、Cl 及び K が検出され、これらの PIXE スペ



クトルから推定すると、不溶性物質の主要成分は、カルシウム珪酸塩であり、カルシウム位置にマグネシウム、ストロンチウム、遷移金属が置換しているものと考えられる。ICP-MS を用いてこれらの成分を定量しようとする、メンブレンフィルターに捕集した不溶性物質を溶解しなければならないが、PIXE 法は基本的に非破壊分析法であるので、溶解する手間をかけることなく（その分、化学汚染の恐れなく）定量できる特徴がある。

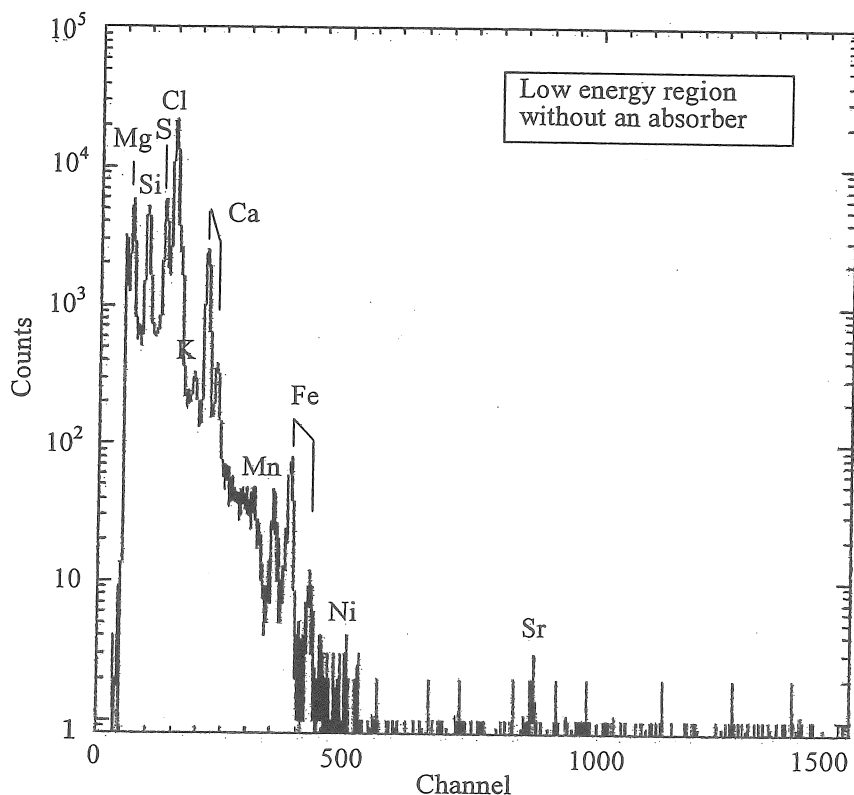


Fig.5 PIXE spectrum of trace elements in insoluble materials of salt sample ID #2 in low-energy region

### 3. 3 塩製品中の微量成分

主要成分である NaCl と共に溶解する溶解性成分も DBDTC 錯体として捕集し、低エネルギーX線領域と高エネルギーX線領域について測定した結果、低エネルギーX線領域に Si と Mg が見られないことを除いて同様なスペクトルを得た。この溶解性成分の PIXE スペクトルの解析を行い、ヒ素に着目してその含有量を溶解性成分と不溶性成分にどのように分布しているか、を Fig.6 に示した。ただし、測定した条件では AsK $\alpha$ X線 (10.53keV) と PbL $\alpha$ X線 (10.54keV) をエネルギー的に分

別できないので、一括してAs量としている。

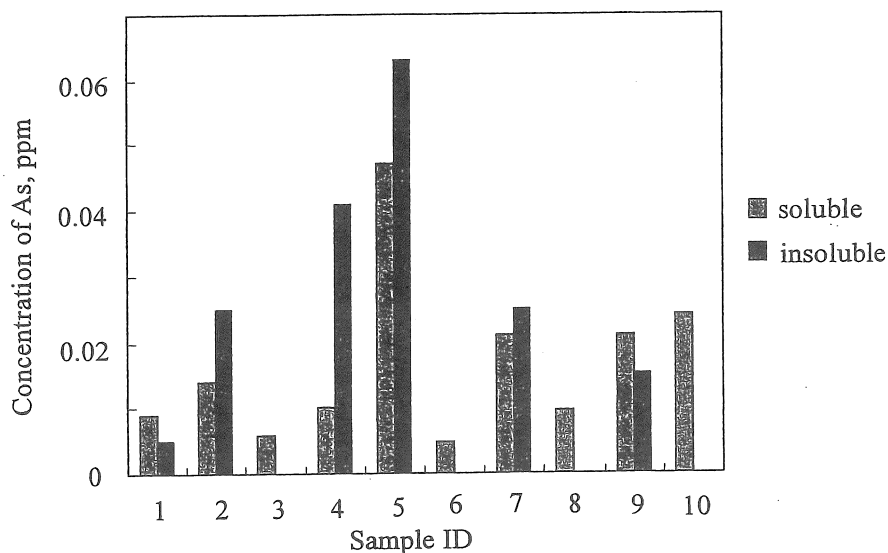


Fig.6 Distribution of As between soluble and insoluble constituents in salts

Table 2 Chemical composition of insoluble materials in salt samples

Sample ID#	Concentration (ppm)*							
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As(+Pb)**	Br	Sr
1	0.058	1.4	no peak	0.023	0.033	0.005	0.10	0.11
2	1.1	2.9	0.038	0.024	0.05	0.025	0.062	0.576
3	0.013	0.79	no peak	0.02	0.004	no peak	0.018	0.051
4	0.10	6.1	0.015	0.001	0.03	0.041	0.018	0.038
5	0.72	16.6	0.089	0.067	0.097	0.063	0.035	0.42
6	0.12	1.0	0.04	0.02	0.12	no peak	0.024	0.68
7	1.4	7.1	0.017	0.007	0.11	0.02	0.022	no peak
8	no peak	0.68	no peak	no peak	no peak	no peak	no peak	no peak
9	1.6	6.2	no peak	0.005	0.09	0.015	0.013	0.019
10	0.004	0.18	0.007	0.042	0.001	no peak	0.005	no peak

\*Normalized by total weight of salt. When the mass of insoluble materials was used for calculation of each concentration, concentration of each element will be very large (more than  $10^3$  times). This means, for example, that concentration of As for sample ID#2 reaches 25ppm.

\*\*The energy of  $PbL_{\alpha}$  and  $AsK_{\alpha}$  X-rays are nearly the same, 10.54keV and 10.53keV, respectively and cannot be differentiated for individual determination as they were.

表示したヒ素濃度は、不溶性物質中の濃度ではなく、塩製品中の濃度であることに注目する必要がある。この濃度を、不溶性成分自体に含まれる濃度に換算すると、不溶性成分自体の質量が1gではなく、1mg以下（数十 $\mu\text{g}$ のレベル）に過ぎないので、Fig.6及びTable 2に示した濃度の1000倍以上になる。実際、ヒ素についてみると、最も濃度の高いID#5の試料では63ppm以上になる。溶解性成分中含有量としてもこれら試料中のヒ素濃度が最も高い（0.047ppm、Table 3）。

どの塩製品も、溶解性ヒ素を含んでいるが、不溶解成分中に含まないものもある。その原因として、（1）製品原料に由来する、又は（2）工程の途中で不溶解成分が混入する、という2つの経路が考えられる。本研究で分析した塩試料中のヒ素濃度は、塩工業会が提案している濃度基準以下であるが、他の塩製品には濃度の高いものもあるので、注意する必要がある[7]。不溶解成分中の有害元素はろ過によって簡単に分離できるが、混入しないよう工程を監視することも重要である。

Table 3 Heavy metals in soluble constituents of salt samples

Sample ID#	Concentration (ppm)							
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As(+Pb)*	Br	Sr
1	0.022	0.19	0.003	0.053	0.12	0.009	0.019	no peak
2	0.21	0.071	0.04	no peak	0.08	0.014	0.025	0.021
3	0.38	0.10	0.007	0.019	0.10	0.006	0.025	no peak
4	0.19	0.24	0.016	0.010	0.087	0.010	0.007	no peak
5	1.0	0.25	0.024	0.002	0.10	0.047	0.022	0.008
6	0.005	0.023	0.009	0.003	0.10	0.005	0.035	no peak
7	1.4	0.26	0.017	0.007	0.11	0.02	0.029	no peak
8	0.077	0.41	0.036	0.002	0.089	0.01	0.051	no peak
9	1.7	0.29	0.015	0.003	0.10	0.02	0.021	no peak
10	0.21	0.084	0.011	0.006	0.13	0.024	0.016	no peak

\*The energy of  $\text{PbL}_{\alpha}$  and  $\text{AsK}_{\alpha}$  X-rays are nearly the same, 10.54keV and 10.53keV, respectively and cannot be differentiated for individual determination as they were.

#### 4. 考察

塩製品中における微量成分が溶解性であるのか、不溶性であるのか、その分布割合はどうなのか、についての知見が得られた。塩製品を純水に溶解し、メンブレンフィルター（Nuclepore Track-etch Membrane）でろ過することにより不溶性成分と溶解性成分を分離し、それぞれの相をPIXE分析することにより、微量元素の分布を調べることができた。この方法は、健康リスク要因のひとつである重金属の

製品内分布を測定し、リスク源を特定する上で簡便かつ有用である。ICP-MS と比較すると、分離した不溶性懸濁物質を溶解せずにそのまま分析でき、一方溶存している重金属も ppb レベルまで簡単に測定できる点で、優れているものと考えられる。しかしながら、PIXE は大型施設を要するとの考えがあるが、最近ではベビーサイクロトロンを用いて簡便に分析できるようになっているので、必ずしも当たらない。

## 5. 今後の課題

大量の NaCl マトリックス中の微量重金属を非破壊同時分析する手法を獲得したが、一般ユーザもこの有用なツールを用いることにより、製品の持つ潜在的な健康リスクを評価することができる点を強調しておきたい。マシンタイムに余裕がなくても仁科記念サイクロトロンセンターが提供している分析用のポートを使用できる場合もあるので組み合わせれば、相当のマシンタイムを確保できる。

As と Pb の分別は、ピーク強度が低い場合は X 線エネルギーが同じであるので、容易ではない。Pb は  $L_{\alpha}$ 、 $L_{\beta}$ 、 $L_{\gamma}$  の 3 本が観察されるまで、照射を続ける余裕があればすばらしいが、無い場合には採取試料を絞り込んで採取する技法が重要になってくる。また、微量成分の化学種分析は PIXE 法も ICP-MS 法も単独では困難で、化学分離を行った後に測定することになる。本法を用いた非破壊化学種分析による分析方法は汎用性のある方法であり、取り組みたいと思っている。不溶性成分の中にアルミノ珪酸塩を含むものもあるが、これらの Si 又は Al の化学状態分析装置を PIXE ポートに設置する計画を進めている。

## 6. 文献

1. M. Tsuji, K. Kawasaki, and T. Niizeki: Rapid monitoring of industrial wastewater by PIXE and anion chromatography, *Int. J. PIXE*, **10**[3&4], 147-153 (2000).
2. M. Tsuji, K. Kawasaki, T. Niizeki, M. Saitou, and T. Hattori: Determination of trace elements in river water sample by PIXE, *Int. J. PIXE*, **10**[1&2], 57-62 (2000).
3. 新関、辻、川崎、服部: PIXE 法による河川水標準試料に含まれる微量元素、東京家政大学研究紀要、**41**[2], 111-115 (2001).
4. 新関、辻、川崎、服部: PIXE による河川水標準試料中の微量元素分析、第 3 回応用加速器・関連技術研究シンポジウム (ARTA2000)、東京、2000.10.16-17、プロシーディング、pp.77-80.
5. 辻: 焼却残渣中重金属の環境負荷量とその排出防止、応用加速器及び関連技術定例研究会/電気化学会、2000.3、pp.57-62.
6. 辻、新関、川崎、玉浦: 石炭及び都市ゴミの焼却飛灰中毒性元素の固定化研究における PIXE 法の利用、第 2 回応用加速器・関連技術研究シンポジウム (ARTA1999)、東京、1999.12.1-3、プロシーディング、pp.101-104.
7. 日本の塩: 食用塩安全衛生ガイドライン、<http://www.sio.or.jp>

Risk-management study of trace elements in deep-sea water and salt products using the non-destructive PIXE method

Grant-aided researcher: Masamichi Tsuji (Tokyo Institute of Technology, Research Center for Carbon Recycling and Energy)

Collaborators: Katsunori Kawasaki (Tokyo Institute of Technology, Graduate school of Basic Physics); Takashi Niizeki (Tokyo Kasei University, Department of home economics); Toshiyuki Hattori (Tokyo Institute of Technology, Nuclear Reactor Laboratory); Hitoshi Imazeki (National Institute of Radiological Sciences)

In Tokyo Institute of Technology Van de Graaff laboratory, high-resolution Si(Li) detector was newly installed to set up the advanced X-ray detection system consisting of two sets of Si(Li) detectors and the rotation sample holder which can set 12 samples. In the present study, simultaneous multi-elemental analysis towards development of trace elements management of salt products was carried out using this advanced X-rays detection system. Insoluble constituents were collected by percolating through the Nuclepore Track-etch Membrane filter of pore diameter 0.4 $\mu$ m. The effluent was spiked by Mo(VI) as the internal standard, and then heavy metals were collected by complexation with dibenzylthiocarbamate (DBDTC) on the membrane filter. In these procedures, matrices of NaCl could be effectively removed to determine more precisely heavy elements. These filters were irradiated by 2.5MeV proton beam for PIXE spectrometry. These analyses of salt products showed that the insoluble constituents in salts were calcium silicates or aluminosilicates containing As and/or Pb, heavy metals and alkaline earth metals. The level of arsenic content was below the concentration standard proposed by the Sio Kogyo Kai, but some of other salt products showed higher level of arsenic concentration. Thus, the solid-state multi-elemental X-ray analysis by PIXE was effective for risk management of heavy metals in salt products.