

助成番号0109

化学濃縮及びマイクロ PIXE 法による深層海水及び塩製品中セレン及び
その他微量元素の分布パターン解析及び化学的スペシエーション法の
開発に関する研究

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)

市販の塩製品及び海洋深層水中の微量元素分布を多元素同時分析法である化学濃縮 PIXE 法を用いて分析した。塩製品で観察された元素は、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Se、Br、Sr 及び Pb である。本塩製品の精製がどのようにして行われたか、を窺い知ることは出来ないが、軽元素が検出されたことはやや意外である。なぜなら、上に述べた錯形成剤は K や Ca、Sr との反応定数は小さいために、回収することは出来ないはずだからである。また、Ti 及び Cr は塩製品の溶解とともに溶解したものか、不明である。小さい粒子状として溶出した成分が、nuclepore membrane で溶液から分離回収できた可能性がある。

海洋深層水の PIXE スペクトルで検出された元素は、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Se、Br、Mo、Pb、Bi であった。市販の塩製品で検出された K、Ca、Sr、Ti、Mn は検出されなかった。また、塩製品で検出されなかった Bi、Mo が Pb とともに見られる。アルカリ金属、アルカリ土類金属が検出されていないことから、これらは DBDTC 錯体を形成せず、ろ過時に他の成分から分離されたものと考えられる。この結果から推定すると、塩製品に見られたアルカリ金属やアルカリ土類金属は懸濁物質に含まれていた可能性がある。この点については、さらに検討を要する。

本研究で、塩製品中の微量成分の検出に化学濃縮 PIXE 法が有効であることが確認された。ターゲット作成に要する操作時間は、約 30 分、測定時間は電流強度にもよるが、20 分程度である。本法により、海水や塩製品中の Se、Mo、Pb、Bi が明瞭に検出できたことから、これら成分をマーカとしてその履歴や起源について考察するためのベース技術として化学濃縮 PIXE 法が有効であると思われる。

助成番号 0109

化学濃縮及びマイクロ PIXE 法による深層海水及び塩製品中セレン及びその他微量元素の分布パターン解析及び化学的スペシエーション法の開発に関する研究

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. 研究目的

セレンは、微量必須元素の一つである。曝露量によって有害となるが、不足すればセレン欠乏症を惹き起こすことが明らかにされ、最近法規制項目に取り入れられた。セレンの化学分析法・分離除去法に関する研究は最近盛んに行われているが、従来の分析方法では、感度を向上させるため前濃縮操作を要することが多い。従来の濃縮法は、溶媒抽出法、気化分離法、Zr、La、Fe 等の金属水酸化物との共沈法、微生物濃縮法、樹脂や活性炭への吸着等である。有機セレン化合物は分解・無機化した後、これらの方法が適用される。濃縮されたセレンを含む試料は、溶解操作の後、ICP - AES 法等の高感度分析法によって定量できる。しかし、この化学濃縮・分析法では共存元素による妨害、その他の要因によって実用分析感度は高々 50 - 100ppb に留まる。他方、ICP - MS 法の感度は、単純組成の溶液試料では多くの元素に対し、1ppb オーダーの感度を有しており、最近汎用分析法として使用されているが、多量のマトリックスを含む試料中の微量元素を直接分析する場合には、その感度・確度はかなり低下する。この場合、適切な化学濃縮法を用いて前濃縮する必要がある。

申請者らは、標準河川水試料中の 1 - 10ppb レベルのバナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、水銀、セレン、ヒ素を、化学濃縮 PIXE 法を用いて高精度・高確度で定量することができることを示した。この方法は、単純な化学操作で、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物、硫酸イオンを完全に除去でき、ビーム照射時間を長く取ることによって感度を上げられる点に特徴がある。マトリックスによる妨害を受けないため、ICP - MS 法を超える汎用性と感度を有する分析法としての利用が期待できる。本研究は、PIXE 法を用いて深層海水及び塩製品中のサブ ppb レベルで含まれる重金属及びセレン、ヒ素等のオキシアニオンの分布パターン解析及び化学的スペシエーション法の開発を

行うことを目的としている。

2. 研究方法

2. 1 化学分析用ビームライン

PIXE 測定には、東京工業大学理学部附属の 4.75MV ヴァンデグラーフ加速装置を使用し、励起粒子として 2.5MeV のプロトンを使用した (Fig.1)。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ターゲット試料を照射・励起する。ビーム形状はスリット形状により、ほぼ円形で径約 5mm であった。プロトン照射によって発生した特性 X 線を ORTEC 社製 Si(Li) 半導体検出器で測定し、そのエネルギー (keV) 及び検出強度から試料中の元素濃度を求めることが出来る。本研究では、中・重元素を分析目的元素としているので、検出器の前に 300 μ m または 1000 μ m ポリエチレンフィルムを吸収体として用い、低エネルギー X 線を減弱させた。検出器と試料ホルダー間の距離は 5 又は 12cm とした。また、検出器系の不感時間は 1 - 2% とし、パイルアップの発生を出来るだけ抑制した。

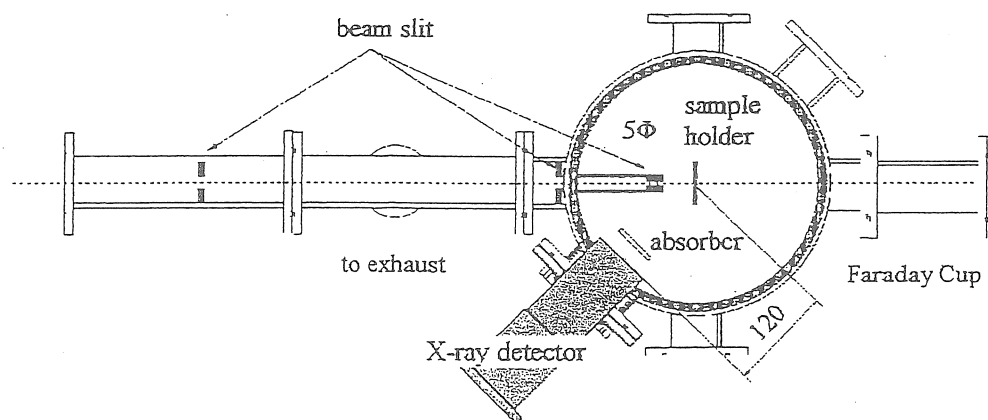


Fig.1 Tokyo Institute of Technology Van de Graaff laboratory PIXE line

2. 2 化学濃縮 PIXE 及びマイクロ PIXE 分析用ターゲット調製方法

試料の作成方法を Fig.2 に掲げた。水試料中の微量成分は、以下の方法で化学濃縮した後、PIXE 法により分析した。塩製品は純水に溶解し、同様の操作を行う。すなわち、溶液に内部標準として Zr(IV) 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溶存微量成分及び Zr を DBDTC 錯体としたのち、Nuclepore Track-etch Membrane (孔径 0.4 μ m) でろ過・室温で自然乾燥させた。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

線をエネルギー分散型半導体検出器 Si(Li)で分光した。

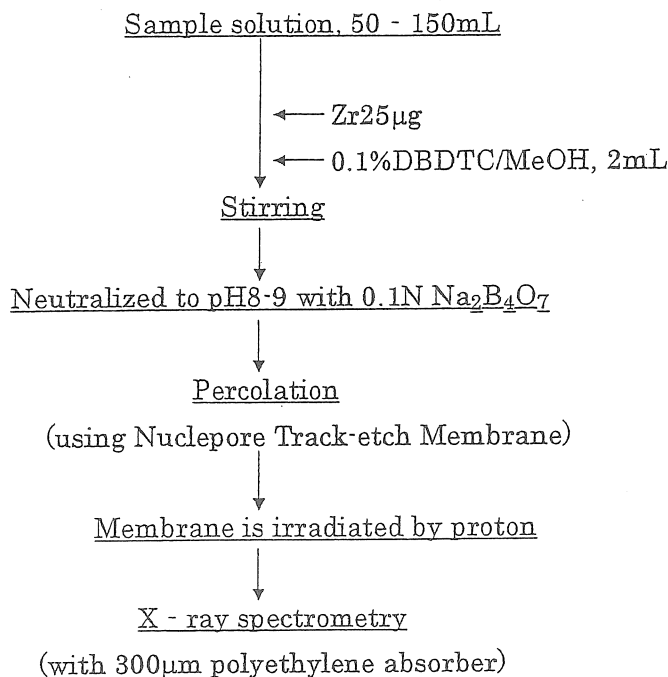


Fig.2 Preparation of target for chemical - concentration PIXE analysis

2. 3 プロトンビーム照射条件

典型的な照射条件及び検出系を Table 1 に掲げた。試料により、電流値を 50nA 程度まで上げる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。

Table 1. Beam conditions and detection system used for PIXE analysis

Beam conditions	Particle Energy Current Charge Beam size	Proton 2.5MeV 1 - 10nA 1 - 10µC ca. 5mmφ
Detection system	Detector Thickness of Be window Eff. diameter Eff. thickness Absorber Energy resolution	ORTEC Si(Li) detector 25 µm 10mm 5.67mm polyethylene of 1000µm thickness 180 eV at 6.398keV

3. 研究結果

ジチオカルバミン酸ナトリウムと金属イオンはかつて Fig.3(above)のような錯体を生成すると考えられていたが、現在では二価金属イオンと2:1の割合で Fig.3(bottom)に示す化学構造を有する錯体を生成すると考えられている。同様な錯体が他の価数を有するカチオン、ヒ素やセレン酸イオン等のアニオンについても生成するならば、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンはジチオカルバミン酸と錯体を生成しないことを利用してマトリックス成分を除去できる。

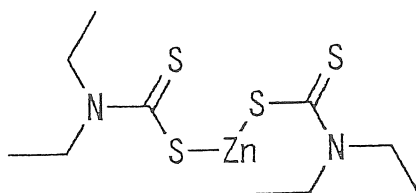
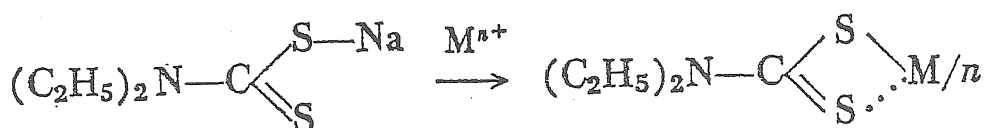


Fig.3 Complexation reaction of dithiocarbamate with ions.
above: former mechanism, bottom: recent mechanism

検出システムの総括検出効率を測定するため、各元素を含む化合物の混合水溶液の一定量を Nuclepore membrane 上に採取・乾燥することにより、作成したターゲットを用いて PIXE 分析を行った。得られた X 線スペクトルの面積を Zr に対する比で表示した相対検出効率曲線を Fig.4 に示す。原子番号 21 の Sc 付近で極大を有し、両側で検出効率が低下する。低原子番号側でより急激に低下していることが分かる。ターゲットが十分薄ければ、試料による X 線の自己吸収やパイルアップを無視することが出来る。このような条件では、各元素の濃度と照射プロトン量は比例するので、ピーク面積の比から直ちに試料中の元素濃度比を求めることが出来る。この手法は、希薄な試料を作成できるものであれば、溶液だけでなく、固体にも適用可能である。また、目的元素と同様な錯体生成定数を示す元素を既定量マーカとして添加しておくことにより、目的元素濃度を求めることが出来る。

本法を比較的塩濃度の低い河川水（日本分析化学会頒布試料、認証値が与えられている）に適用した。得られた X 線スペクトルを Fig.5 に示す。Zr はマーカとし

て添加したものである。添加量は検出効率が低下することを考慮して 25 μ g 添加してある。このスペクトルから得られる各元素のピーク面積の Zr ピーク面積に対する比から、各成分濃度を求めた結果、推奨値と良い一致を見た (Table 2)。

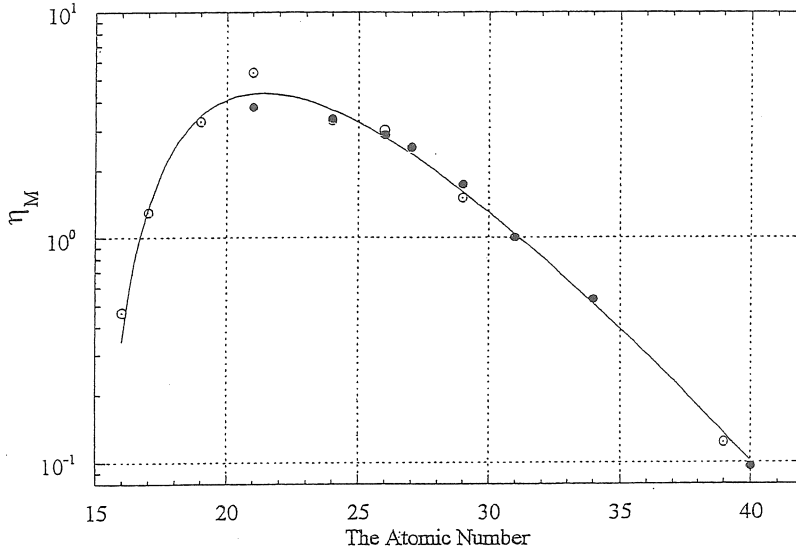


Fig.4 Relative detection efficiency η_M as a function of the atomic number

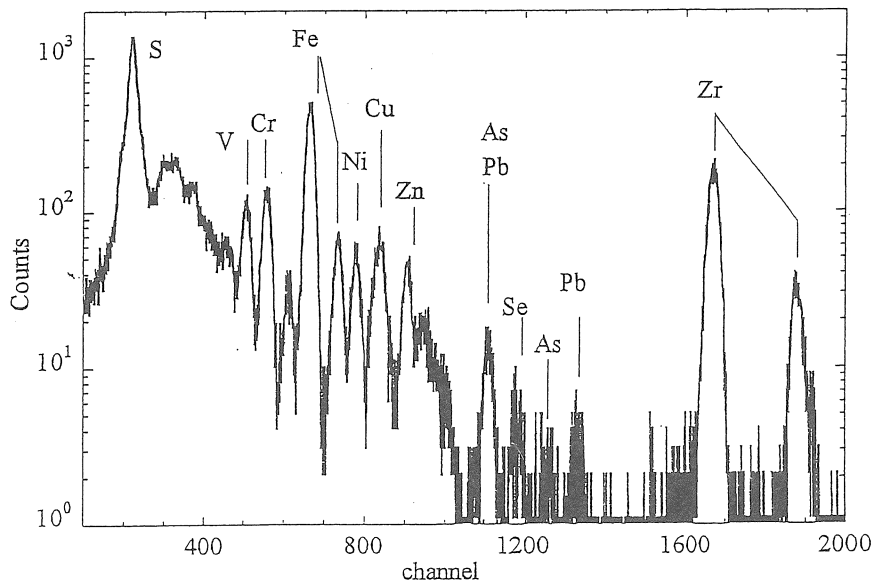


Fig.5 PIXE spectrum of trace elements concentrated from river water sample

Table 2. PIXE analysis of trace elements in river water sample.

Element	Present study ($\mu\text{g/L}$)	Certified value ($\mu\text{g/L}$)
V	6.7 ± 1.3	7.5 ± 0.2 a)
Cr	9.7 ± 1.9	10.1 ± 0.2
Mn	1.1 ± 0.2	5.4 ± 0.1
Fe	66 ± 13	57 ± 2
Ni	11.5 ± 2.3	10.2 ± 0.3
Cu	12.0 ± 2.4	10.5 ± 0.2
Zn	10.5 ± 2.1	11.3 ± 0.4
As	5.6 ± 1.1	5.5 ± 0.3
Se	5.1 ± 1.0	5.2 ± 0.3
Pb	11.3 ± 2.3	9.9 ± 0.2

a) Ref.1

上に述べた PIXE 法は、試料を溶解する破壊法であるので、他の分析目的に再び使用することは出来ない。PIXE 法は固体のまま化学分析できる多元素同時非破壊元素分析法の一つである。ここでは、化学濃縮 PIXE 法による化学分析を行う前に、塩製品の非破壊 PIXE 分析を行い、含まれる微量元素を観察した(Fig.6)。照射条件は、電流 2nA、電流積算量 1 μC とした。この目的に使用したターゲット作成法は、塩をメノウ乳鉢で粉碎し、カーボンテープ上に極少量を付着させただけの簡単な操作に基づいている。したがって、テープ上の塩試料は不均一であり、プロトンビームの照射箇所における密度は試料毎に異なっていると考えられる。しかしながら、上に述べたように得られたスペクトルから元素含有量の比を求めて比較することは妥当性がある。

使用したカーボンテープには、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu が含まれているので、これらをスペクトルから除くと主成分の Cl のほかに、Br がいずれの試料にも含まれていることが分かる。特に、Salt 3 には他の塩より多くの Br が含まれている。これは、原料の違いによるものであると推察される。逆に、微量成分パターンを見ることにより原料・製造方法にまで推定できるかもしれない。主成分の Na の K α X 線のエネルギーは 1.041keV なので、ポリエチレン板によって吸収され、スペクトル上には現れていない。このことは、主成分として存在する NaCl の影響をほとんど受けずに測定できる利点をもたらしてくれるものである。

微量成分に対する分析感度を改善するためには、元素濃度及び電流積算量を大きくすることがあるが、塩製品中の微量元素をこれ以上感度よく測定することは含有濃度、マシンタイムの制約、等から有益ではないと判断した。そこで、破壊的 PIXE 分析により微量元素濃度を測定することとした。

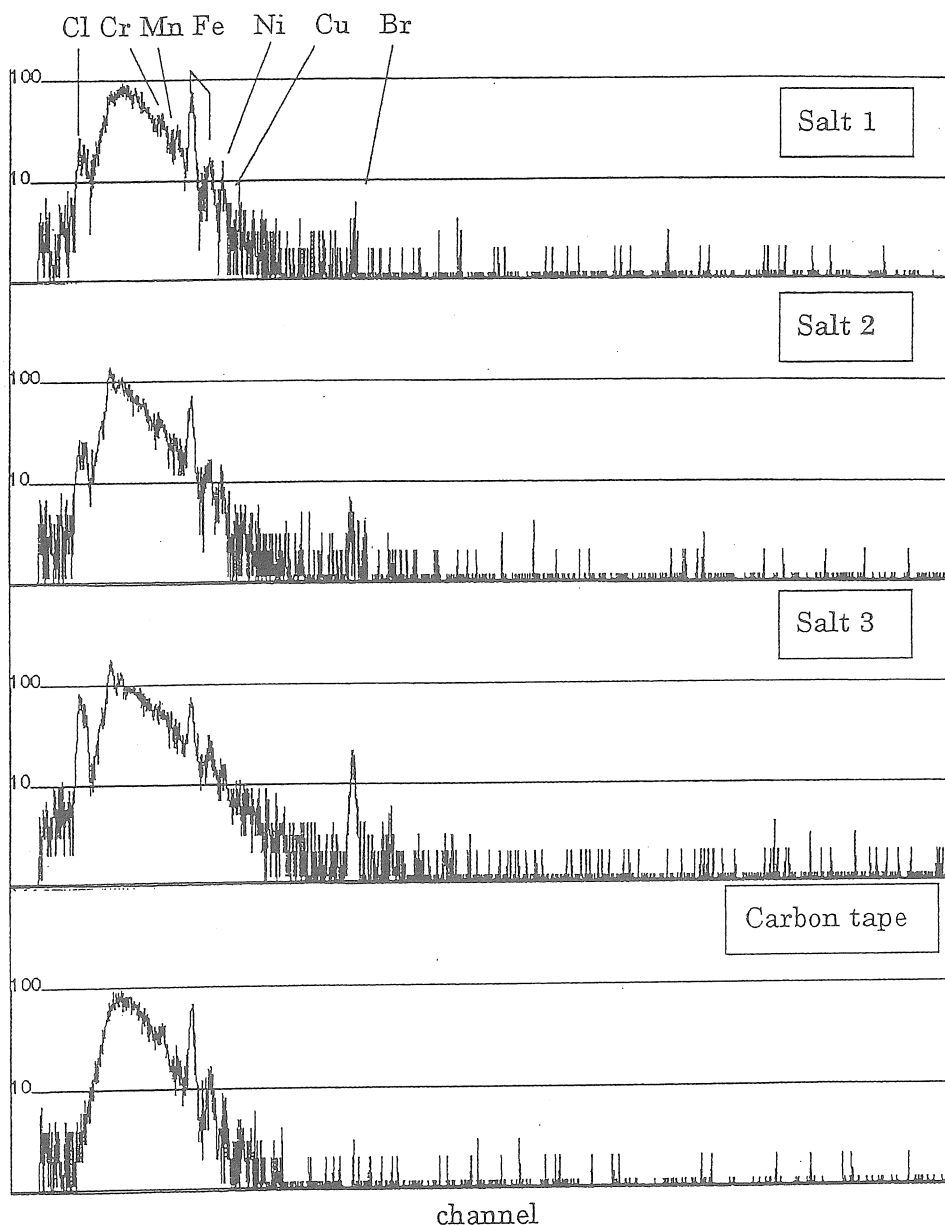


Fig.6 Non-destructive PIXE spectra of salts

塩製品は以下の手順で分析した。塩製品 1g に脱イオン水 30g を加えて溶解し、濃硝酸を添加して pH 約 1.2 とした後、10ppm Zr 標準溶液 500 μ L を添加し、Fig.7 に示す手順で分析した。初めに試料液を硝酸酸性としたため、必要な中和剤量を出来るだけ少なくするため 1M Na₂CO₃ を用いた。また、試料液のろ過に用いた Nuclepore Track-etch Membrane 中の Fe 等の不純物は、カーボンテープに比べ、無視しうる程度に少ない。

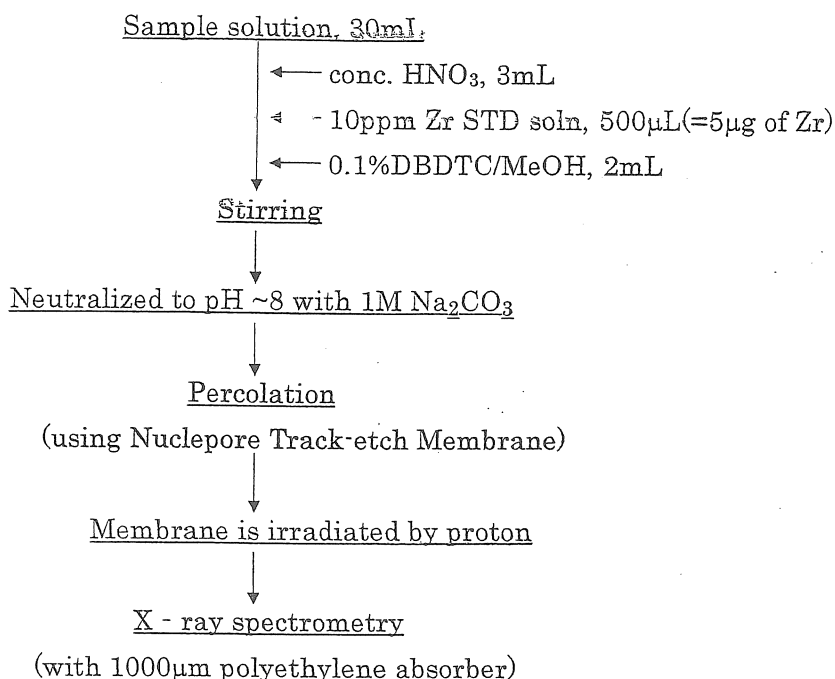


Fig.7 Chemical analysis of salts using chemical - concentration PIXE analysis

市販の塩製品の PIXE スペクトル例を Fig.8 に示した。照射した積算電気量は $6.01\mu\text{C}$ であり、 $1000\mu\text{m}$ のポリエチレン吸収体を通して得られたものである。観察される元素は、原子番号の小さいものから順に K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Se、Br、Sr、Zr (マーカとして添加した元素)、Pb である。Pb は LX 線、その他は KX 線により識別することが出来た。本塩製品の精製がどのようにして行われたか、を窺い知ることは出来ないが、軽元素が検出されたことはやや意外である。なぜなら、上に述べた錯形成剤は K や Ca、Sr との反応定数は小さいために、錯体として回収することは出来ないからである。これらのことを総合すると、検出された K、Ca 及び Sr は、塩製品に含まれていた不溶性アルミノ珪酸塩の中に取り込まれていた成分であると推定される。また、Ti 及び Cr は、アルミの珪酸塩とともに回収されたものか、塩製品の溶解とともに一旦溶解した後、錯体としてフィルター上に回収されたものかは不明である。小さい粒子状として溶出した成分は、実験で使用した nuclepore membrane で溶液から分離回収できる。今の段階では、その存在形態を特定することは困難である。検出されたセレンは、海水中に 0.2ppb 程度含まれていると考えられている。この塩製品中にも混入していることが分かる。これら元素の他に、Pb が検出された。より多くの試料を採取することにより、より明確な微量元素パターンが判明するものと期待される。

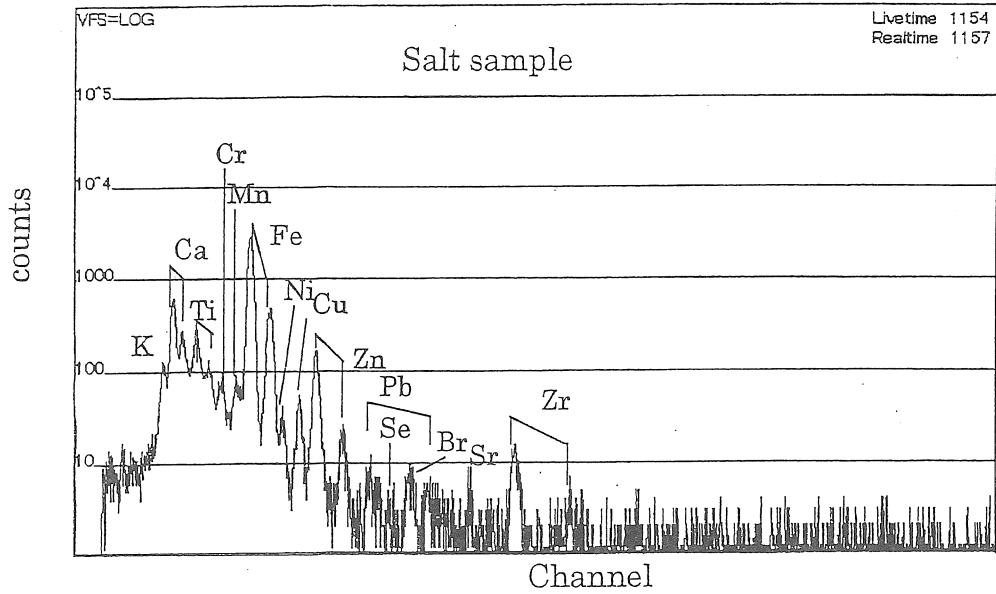


Fig.8 Chemical-concentration PIXE analysis of salt sample

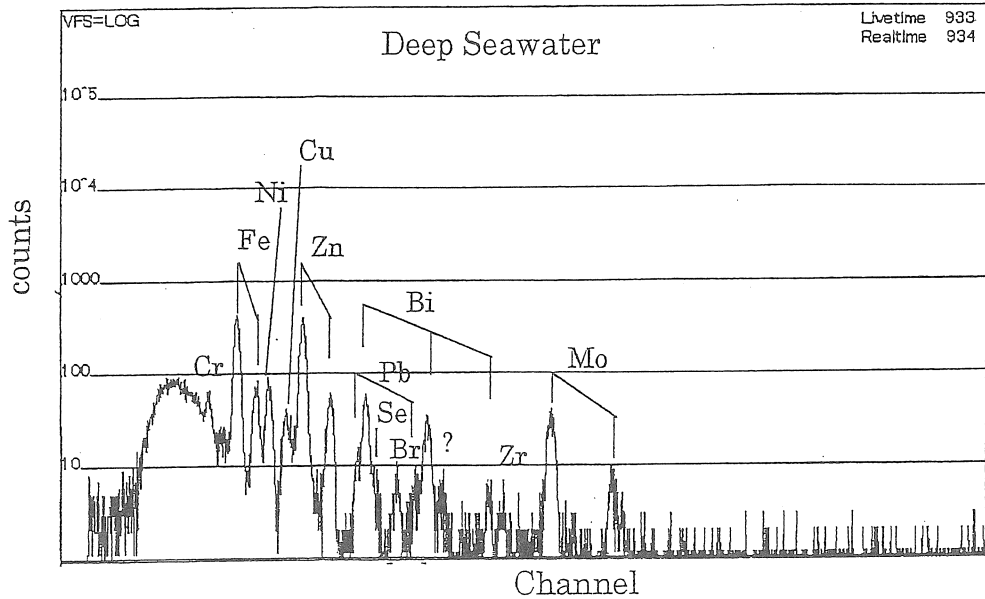


Fig.9 Chemical-concentration PIXE analysis of deep seawater sample

次に、海洋深層水を同様の操作で PIXE 分析した。海洋深層水は高知県海洋深層水研究所で採取した。保存のため、採取直後に硝酸を海水 1L 当たり 10mL 添加した。この酸性とした深層水約 100g を分取し、Fig.7 に示した手順でターゲットを作成し、積算電流量 5.01 μ C を照射して得たスペクトルを Fig.9 に示した。1000 μ m の吸収体を用いているので、低エネルギー側はカットされている。検出された元素は、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Se、Br、Mo、Pb、Bi であった。塩製品で検出された K、Ca、Sr、Ti、Mn は検出されなかった。また、塩製品で検出されなかった Bi、Mo が Pb とともに見られる。アルカリ金属、アルカリ土類金属が検出されていないことから、これらは DBDTC 錯体を形成せず、ろ過時に他の成分から分離されたものと考えられる。したがって、塩製品に見られたアルカリ金属やアルカリ土類金属は懸濁物質に含まれていた可能性がある。

4. 考察及び今後の課題

塩製品中の微量成分の検出に化学濃縮 PIXE 法が有効であることが確認された。化学濃縮 PIXE 法により、海水や塩製品中の Se、Mo、Pb、Bi が明瞭に検出できたことから、これら成分をマーカとしてその履歴や起源について考察するためのベース技術としての有効性を捉え直す必要がある。検出されたセレン、モリブデンは海水中でオキシアニオンを形成しており、Fig.3 に示した錯体生成スキームは当てはまらない。

遷移金属は、安定な DBDTC - 金属錯体を形成することは以前から知られており、このことを利用して目的成分を回収分離する方法を組み込んだ化学濃縮 PIXE 法は、有効であった。一方で同程度の濃度で存在するとされているヒ素、バナジウムのオキシアニオンは検出されなかった。また、回収した懸濁粒子は高い空間分解能（約 0.1 μ m）を有する μ PIXE 法により、形状や元素分布についてその詳細を明らかにすることが出来ると期待される。

5. 謝辞

海洋深層水採取については、谷口研究所長、隅田研究員のご尽力を頂いた。ここに謝意を表します。

6. 文献

1. S. Suzuki, Y. Okada and S. Hirai: Determination of trace elements in certified river water reference materials by instrumental NAA using a freeze-dried preconcentration, *Bunseki Kagaku*, 46, 223-227 (1997).

Distribution Pattern Analysis of Selenium and other minor elements in deep seawater and salts using chemical-concentration and micro PIXEs

Masamichi Tsuji (Tokyo Institute of Technology Research Center for Carbon Recycling and Energy), Katsunori Kawasaki (Tokyo Institute of Technology Graduate School of Science and Engineering), Takashi Niizeki (Tokyo Kasei University Faculty of Home Economics), Toshiyuki Hattori (Tokyo Institute of Technology Research Laboratory for Nuclear Reactors), Hitoshi Imaseki (National Institute of Radiological Sciences)

Summary

A simultaneous multielemental analytical method, Particle Induced X-ray Emission (PIXE) spectrometry, was successfully applied for distribution pattern analysis of minor elements in deep seawater and salts. Chemical - concentration PIXE spectrometry of deep seawater showed Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Pb, and Bi. A commercially available salt showed K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Sr, and Pb. Of these elements, K, Ca, Sr, and Ti may come from insoluble components included in salts. The abundance of these elements varied depending on the commercial products. The difference of the abundance could be utilized for quality management of salts.

In the present PIXE technique, complexation of DBDTC and heavy metals was used for collecting them in deep seawater and salts. Se and Mo found in deep seawater form anionic species along with As and V, while the latter was not found.