

タンデム型バンデグラフ加速器を用いた 樹木中の微量元素分析

片山 幸士・岡田 直紀・小島 永裕・野渕 正
石丸 優・湊 和也・春山 洋一・青木 敦

Determination of Trace Elements in Wood by Means of
Tandem Van de Graaff Accelerator

Yukio KATAYAMA, Naoki OKADA, Nagahiro KOJIMA, Tadashi NOBUCHI,
Yutaka ISHIMARU, Kazuya MINATO, Yoichi HARUYAMA,* Atsushi AOKI*

要 旨

タンデム型バンデグラフ加速器から放出されるプロトンビームを用いて樹木中の微量元素を定量するため、照射条件、試料の処理方法などの検討を行った。この結果、厚さ100 μ mのスギの切片に3MeVのエネルギーをもつプロトンビームを直径3mm、ビーム電流20nAで、電流積算値65 μ Cまで照射しても、試料からの元素の揮散や試料の破損は認められなかった。試料に導電性をもたせるため、木粉にグラファイトを10wt%添加すると制動放射が減少して検出精度が著しく高くなった。また、木粉を低温灰化することによってもグラファイトを添加したときと同じ効果を示した。樹木の葉部からは、K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb, Rb, および Sr などの元素が容易に検出された。

1. 緒 言

樹木に含まれる微量元素についての研究には、大別して2つの流れがある。その1つは、N, P, K, Ca, Mg などとともに植物の生育上不可欠な Mn, Zn, Cu, Mo, B の欠乏と過剰障害に関するものである。他方、近年、環境化学の立場から、年輪中の重金属元素を分析し、樹木を環境汚染の生物指標として利用する試みがある^{1,2)}。これらの研究を進めるうえで重要な課題の1つは微量元素の分析方法に関することである。伐木によって常に多量の試料が入手できるとはかぎらないし、たとえ入手できても、湿式灰化を必要とする原子吸光法や比色法では前処理による汚染を考慮しなければならない。

したがって、筆者らは少量の試料から多種類の元素を非破壊のまま定量可能な熱中性子放射化分析法を樹木中の微量元素の分析に適用してきている³⁾。しかし、この方法の欠点は環境汚染や樹木生理学上興味のある Pb, Cu, Ni, Cd, As などの元素を検出できないか、あるいは、化学分

* 京都府立大学生活科学部 (Kyoto Prefectural University, Faculty of Living Science)

離しないと精度よく定量できないことである。そこで本研究では、近年開発され、上記の元素の検出が可能な荷電粒子励起X線法（Particle Induced X-Ray Emission Method, 以下 PIXE 法と略す）を樹木中の微量元素の分析に応用する上でのいくつかの問題点について検討した。

2. 実 験

2.1 PIXE 法の原理

本法の詳細については Johansson⁴⁾ や塩川⁵⁾の報告にゆだね、ここでは原理を略述する。十分に加速された粒子、たとえば陽子を試料（本法ではターゲットという）に照射すると、一定条件下で陽子は試料中の原子のK殻の電子と衝突し、電子はK殻よりはじき出され、この軌道に空孔ができる。生じたK殻の空孔はL殻の電子によってすぐに満たされ、同時に軌道エネルギーの差に応じたX線、すなわち K_{α} 線が放出される。

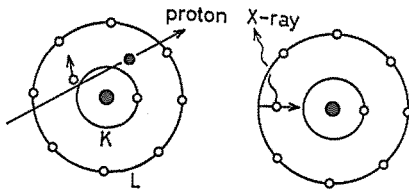


Fig. 1

また、M殻からの移行もある確率で起り、このときのX線を K_{β} 線という。放出されるX線は元素に固有のものであり、この特性X線のエネルギー値から元素の種類を、ピークカウントからその量を決定できる (Fig. 1)。原子番号が大きい元素、たとえば、Pb の場合にはM殻からL殻への電子の遷移にともなうL-X線を用いて定量する。

2.2 実験装置とX線測定

本実験に用いた装置の概略を Fig. 2 に示した。加速器には京都大学理学部のタンデム型バンデグラフ加速器を用いた。3MeV のエネルギーに加速された陽子を、グラファイト製のコーリメーターでビーム直径が3mmになるように絞り、 10^{-4} Torr の真空槽内のターゲットに直角に入射させた。

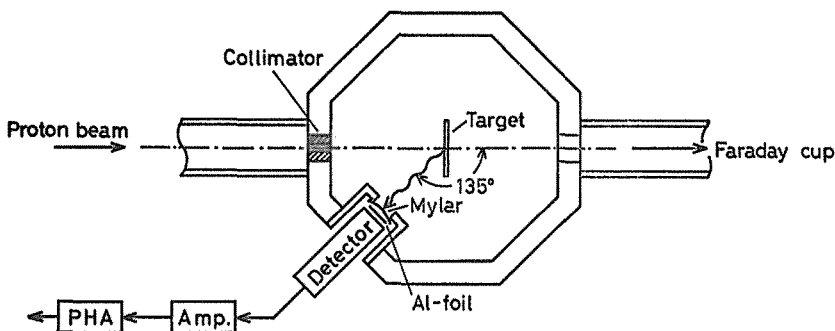


Fig. 2

制動放射によるバックグラウンドができるだけ低くなるようにビームの進行方向に対して135°の位置にX線検出器を設置した。X線は試料から10cmのところに置いた検出器、ORTEC Pure Ge (10mmφ×3mm) で測定した。なお、この間に厚さ50μmのマイラー膜と17μmのアルミニウムの吸収体を入れて、低エネルギー側のX線を抑制し、高エネルギーのX線を放出する原子番号の大きい元素の検出効率を高めた。比例増幅器を経て波高分析器に入ったX線に基づくシグナルはエネルギーごとに分けられ、各エネルギーに対して計数された結果、PIXE スペクトルが得ら

れる。このスペクトルを大型計算機またはマイクロコンピュータで解析した。

2.3 試料の調製

試料にはスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) とヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Endl) を用いた。試料は、80メッシュより細かい粉末と、この粉末を低温灰化装置で灰化して分析に供した。これらの粉末試料を赤外線分光分析用の錠剤成型器で加圧し、直径 10 mm に成型したペレットを試料ホルダーにセメダインで装着した。木粉は電気伝導性が悪いので照射によって charge up が起り、これが制動放射線を発生して X 線の検出効率を低くする。そこで、この制動放射線によるバックグラウンドの増加を抑制するため、グラファイト (日立化成製, HGS-P1) 10% を添加し、その効果を調べた。また、厚さ 100 μ m のスギのまさ目切片を用いてビームに関する照射条件を求めた。

標準試料には国立公害研究所から入手した pepperbush⁹⁾ と NBS (National Bureau of Standard) から市販されている citrus leaves を用いた。また、PIXE 法に用いた分析試料の一部を用いて京都大学原子炉実験所で熱中性子放射化分析を行い、その結果から PIXE スペクトルのピークカウントを規格化して定量した。

3. 結果と考察

低温灰化後の pepperbush を成型したターゲットに 3MeV の陽子を照射して得られた各元素の検出感度を Fig. 3 に示す。図の縦軸は電流積算値で 1 μ C のビームを照射したとき、灰化前の試料中の濃度 1 ppm の元素によって生じる K_{α} -X 線のカウント数を表わしている。この値と原子番号とはスムーズな曲線関係にある。As の K_{α} 線 (10.54 KeV) と Pb の L_{α} 線 (10.55KeV) のピークカウントの和が曲線より高い方にずれているのは、これらのピークが重なったことに起因している。本実験の条件下では、原子番号 26 から 27 の元素、すなわち Fe, Co に対して検出感度が最も高いことを示している。この検出感度はビームのエネルギー、X 線の吸収体の種類によって変化する。したがって、分析目的元素に応じて照射と測定条件を決める必要がある。本実験では重金属元素の検出効率を高めるため、17 μ m のアルミニウムの吸収体を用いて K, Ca に基づく低エネルギー側の X 線のある程度抑制した。

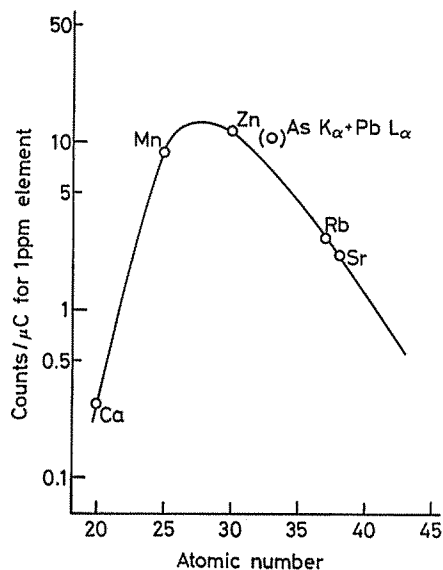


Fig. 3

分析時間を考えると、できるだけ強いビーム電流で照射することが望ましい。そこで、陽子を照射することによる試料の破損や試料中の元素の揮散の有無を、厚さ 100 μ m のスギの切片で調べた。ビーム電流 20nA までは、いわゆるビーム焼けは生じていたが、照射による破損は認められなかった。ビームの電流積算値が 65 μ C までの範囲でピークカウントとの関係を Ca と Cu について Fig. 4 に示した。発生した X 線と電流積算値は直線関係にある。したがって、この範囲で

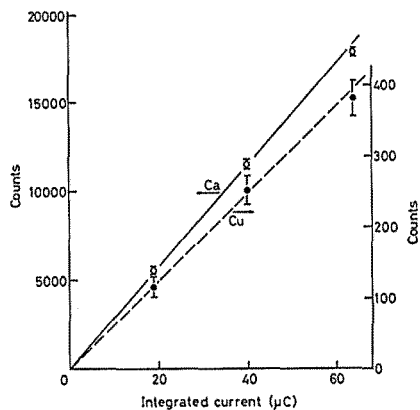


Fig. 4

連続的に照射しても Ca と Cu の揮散は全く無視できる。また、検出された Mn, Fe, Zn などの他の元素についても照射による揮散は認められなかった。これらの結果をもとにビーム電流 10~20nA, 電流積算値 5~60 μ C の範囲内で以下の実験を行った。

粉末状の pepperbush と、粉末に 10wt. % のグラファイトを添加したときに得られる PIXE スペクトルを Fig. 5 と Fig. 6 に示した。グラファイトを加えない場合には, Mn, Fe, Zn, および Rb のピークしか検出できない。しかし、グラファイトを添加すると上記の元素のほかに、K, Ca, As,

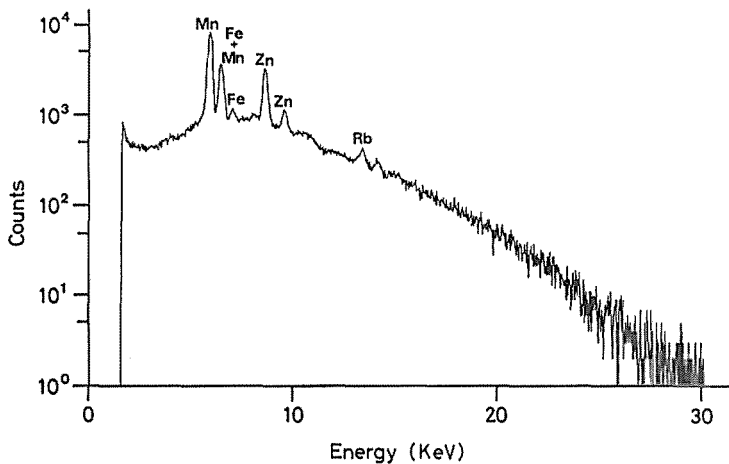


Fig. 5

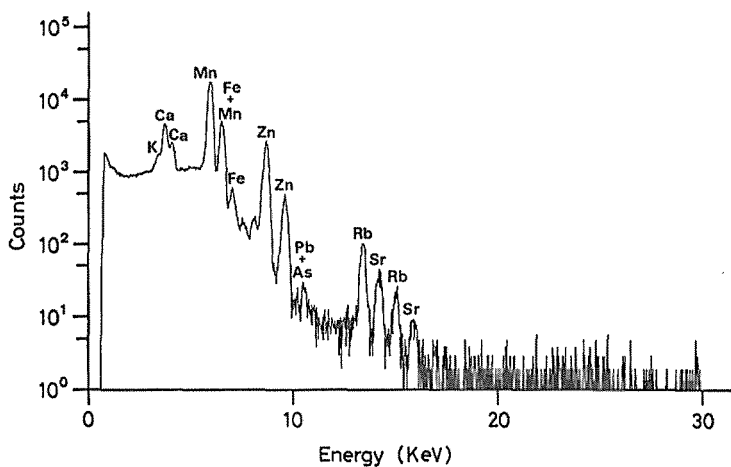


Fig. 6

Pb, および Sr のピークが認められた。そのうえ, グラファイトを添加することによって, 制動放射によるバックグラウンドが抑制され, 個々のピークの分析精度がよくなることが判った。低温灰化のみを施した pepperbush についてもグラファイトを添加した場合と同じ効果が認められた。灰化によって試料が導電性を帯び, 陽子の照射によって生成する二次電子に起因した制動放射が減少したといえる。

スギの辺材部から作成した厚さ 100 μ m のまさ目切片, 粉末, および粉末を低温灰化した試料から得られるそれぞれの PIXE スペクトルを Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 9 に示した。切片試料では Ca, Fe, Cu, および Sr が検出されるにすぎない。粉末試料についても検出される元素の数は変わらないが, 検出精度は高くなっている。灰化した試料では, 上記の元素に加えて, K, Mn, Zn, As, Pb, および Rb が検出される。PIXE 法で検出される元素の種類や数については, 試料が異なれば変わってくることはいうまでもないが, 同一試料では上記と同じ傾向をもつと予想される。粉末化および低温灰化によって検出精度や定量できる元素の数は増えるが, 粉末化に伴う汚染や

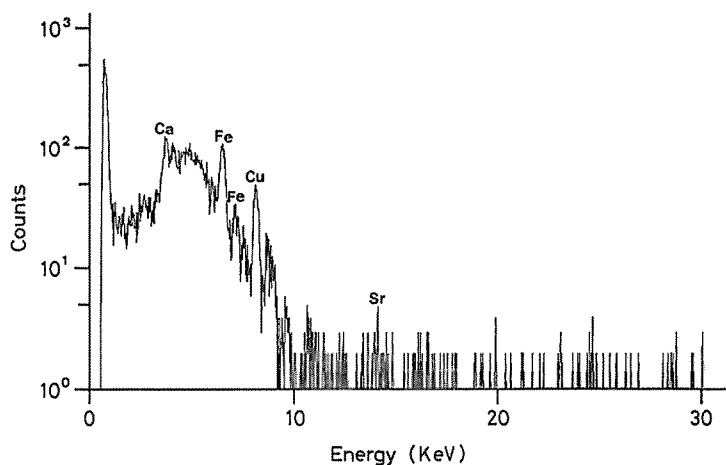


Fig. 7

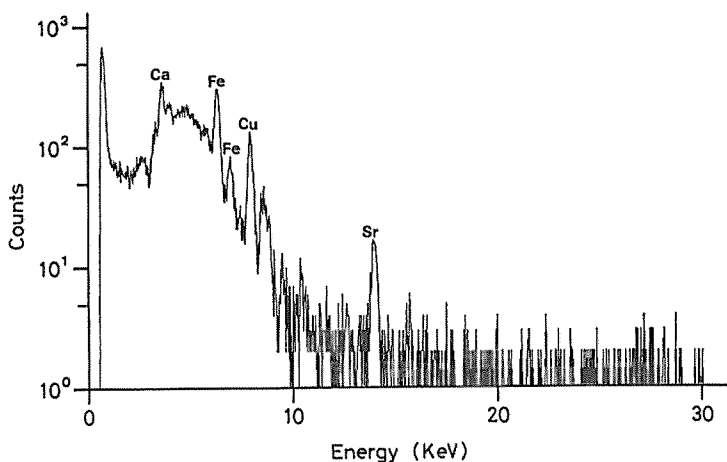


Fig. 8

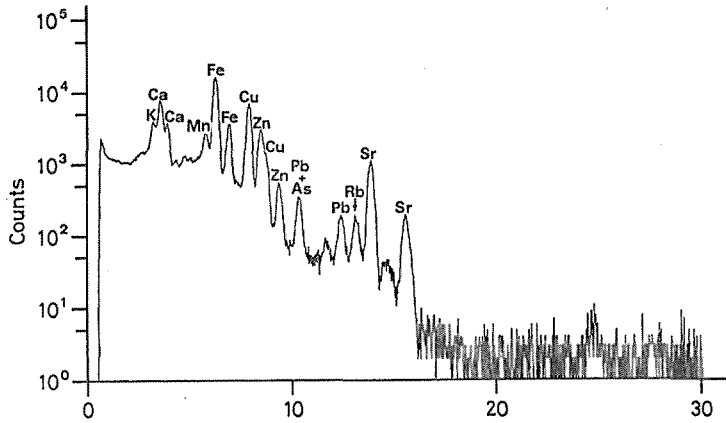


Fig. 9

Table 1 Concentration of elements in woods ($\mu\text{g/g}$, dry base)

Element	Sugi			Hinoki		
	PIXE		INAA	PIXE		INAA
	Meal	Ash	Meal	Meal	Ash	Meal
Ca		377	749	724	1000*	1000
Mn	3.2	4.3*	4.3		1.6	2.9
Cu	13.9	11.6			21.8	
Fe	22.2	22.4		83.0	77.4	
Zn		5.7		189	213	
Sr	12.6	12.2		2.8	11.7	
Pb		5.8			7.5	

* Normalized to INAA value.

低温灰化時の元素の揮散などについては今後の課題である。

スギとヒノキの粉末、および低温灰化試料の元素濃度を Table 1 に示した。粉末試料中の微量元素の定量は標準試料との比較法で行った。

粉末を灰化した試料では、灰化による収率が、標準試料と分析試料で異なるため、熱中性子放射化分析法で分析試料中の特定元素の濃度を求め、この値で規格化した。スギの場合、粉末と低温灰化試料の分析値は、Mn, Cu, Fe, および Sr でよく一致している。ヒノキについても、Sr を除けばスギと同様の結果が得られた。

おわりに

PIXE 法の検出限界は、理論的には 10^{-15} g で現在のところ最も高い感度をもつ分析法である。しかし、その応用については電気的に不良導体の試料の前処理や定量法など未解決の問題も多い。筆者らは樹木試料に本法を適用するにあたって、グラファイトの添加に加えて、試料表面の部分的灰化、また試料へのグラファイトの真空蒸着等の前処理法を検討している。さらに、ビーム直

径を現在のmmオーダーから、コリメーターと磁気レンズを併用して μ mオーダーまで絞るための実験を続けている。このいわゆる μ -beamがある程度実用化される段階になれば樹木の組織ごとの走査が可能となり、樹体内での微量元素の微視的分布を把握することができ、PIXE法がこの方面の研究にとって重要な手段となるであろう。

本研究を遂行するにあたりタンデム型バンデグラーフ加速器の利用と実験上のご助言をいただいた京都大学理学部小林辰作教授と滝本清彦助手に感謝の意を表します。また、大阪府立公衆衛生研究所池辺克彦主任研究官には試料の低温灰化を、また京都大学工学部吉田紘二技官にはPIXE法の全般にわたってご助言いただいたことを付記し謝意を表します。

なお、本研究は文部省昭和58~60年度環境科学特別研究ならびに京都大学原子炉実験所の共同利用研究の一部として行った。

引用文献

- 1) 鈴木 哲: 安中市 Cd 汚染地のスギの年輪幅と年輪中の Cd, Zn, Pb の含有率. 日本林学会誌. 57. 45-52, 1975
- 2) HINCMAN, Ph. S., GIUPPRE, G., LITMAN, R.; Trace element analysis of pine trees by the tree-ring method. Radiochem. Radioanal. Letters. 33. 361-372, 1978
- 3) 片山幸士・岡田直紀・石丸 優・野淵 正・山下 洋・青木 敦: 屋久島産スギ中の微量元素の熱中性子放射化分析. Radioisotopes. 35. 577-582, 1986
- 4) JOHANSSON, T. B., AKESLSSON, R., and JOHANSON, S. A. E.: X-ray analysis: Elemental trace analysis at the 10^{-12} g level. Nuclear Instruments and Method. 84. 141-143, 1970
- 5) 塩川孝信・鍛冶東海: 荷電粒子励起X線測定法による微量分析・日本原子力学会誌. 18. 415-422, 1976
- 6) OKAMOTO, K: The Centrifugation of pepperbush. 国立公害研究所研究報告. 18. 77-94, 1980

Résumé

Since tree is long-lived plant and its annual rings contain many important informations about the environmental history, it has been used as biomonitor. We have been determined the amount of trace elements along the annual rings by means of instrumental thermal neutron activation analysis (INAA). In this method the elements, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, La, Ce, Sm, Al, Sb, Cl, and Br, can be analyzed with sufficient sensitivity. Unfortunately, the elements such as Pb, Cu, As, Ni, and Cd, which are closely associated with environmental pollutions, cannot be detected, or even if they can, the sensitivity of analysis is not still satisfactory.

In this study, particle induced X-ray emission (PIXE) method was applied to the wood samples, and especially bombardment conditions suitable for those samples were established. The proton beam of 3.0 Mev was obtained by a Tandem Van de Graaff accelerator.

The results are as follows. The damage of the sample and the volatilization of elements from the sample were not observed up to 20 nA of beam current. Addition of 10% of graphite to wood meal decreased effectively the bremsstrahlung background, and consequently increased the sensitivity of detection. Similar effect was achieved by ashing the meal at low temperature. The elements such as K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb, Rb, and Sr could be determined quantitatively.