

ノ ー ト

実験室系 X 線吸収分光分析装置を用いる土壌及び プラスチック中クロムの価数評価

宮内 宏哉^{®1,2}, 中西 貞博¹, 山本 孝², 河合 潤²

1 緒 言

クロム化合物は、2, 3, 4, 6 価と様々な酸化数の化合物を形成するが、自然環境中のクロムは主に Cr(III) 及び Cr(VI) 化合物の形態で存在している¹⁾。Cr(III) が生体必須元素であるのに対して、Cr(VI) は微量でも高い毒性を持っているため、様々な生活環境中における Cr(VI) の分析への関心も高くなっている。近年、工場移転及び閉鎖等による跡地の再開発が増加し、工場跡地の Cr(VI) 等重金属類による土壤汚染が問題となったため、2003 年に土壤汚染対策法が施行され、工場跡地等の土壤に含まれる Cr(VI) 等特定有害物質の土壤含有量基準が示された。また、廃棄される工業製品に含まれる Cr(VI) に対し、欧州連合 (EU) による RoHS 指令では電子・電気機器に用いられる電線被覆材や装置筐体等のプラスチック材料中の Cr(VI) 含有量が規制されている。これら環境試料中に含まれる Cr(VI) を選択的に検出し定量することは重要な分析測定課題の一つである。特に数多くの工場跡地等にて土壤汚染が問題となり²⁾、また、大量生産されている電子・電気機器中の Cr(VI) 含有量が規制されている今日、簡便かつ迅速な Cr(VI) の分析方法が求められている。

土壌中のクロムの分析は、土壌試料を分解後に原子吸光法、誘導結合プラズマ原子発光分析法 (ICP-AES) 等を用いて分析する方法、あるいは土壌試料をそのまま蛍光 X 線分析する方法が広く利用されている¹⁾³⁾。しかし、これらの方法はいずれも全量クロムの分析であり、Cr(VI) を選択的に分析する方法ではない。プラスチック中のクロムの分析もまた、酸分解後に ICP-AES 等を用いて分解する方法⁴⁾、あるいはそのまま蛍光 X 線分析する方法⁵⁾が広く利用されているが、これらもまた全量クロムの分析方法である。土壌等の環境試料から溶媒抽出した Cr(VI) を選択的に分析する方法としては、工場排水試験方法として JIS 化されているジフェニルカルバジド吸光光度法⁶⁾を用いた分析方法

が広く利用されている。しかし、この分析方法では試料中 Cr(VI) の抽出効率など抽出作業上の問題点に加え、溶液試料の着色や鉄イオンによる干渉など吸光光度測定上の問題が存在している⁷⁾。

分解・抽出等の前処理を必要とせず、環境試料をそのまま測定して含有 Cr(VI) を選択的に定性及び定量可能な分析方法として、放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析が報告されている⁸⁾⁹⁾。Cr K 端 X 線吸収端構造 (XANES) スペクトルでは、クロムの酸化数変化に伴う吸収端位置のシフトに加え、d 軌道の電子密度の低い四配位化合物を形成する Cr(VI) の強いプリエッジピーク¹⁰⁾¹¹⁾が観察されるため、XANES スペクトル上での Cr K 吸収端位置のシフト量及びプリエッジピークの高さを用いて容易に Cr(VI) の価数別定性及び定量分析を行うことができる¹²⁾。しかし、放射光を用いた本方法では分析可能な実験場所やビームタイムが限られているため、より簡便に Cr(VI) を分析する方法が求められている。

一方、放射光を用いない実験室系 XAFS 分析も従前より研究されてきた。実験室系 XAFS 分析は、放射光を用いた分析と比べて X 線強度は劣るが、実験室規模での XAFS 測定が簡便に行える利点があり、1980 年代には既に回転陰極型 X 線管を備えた実験室系 XAFS 装置が開発され市販されてきた¹³⁾。近年、X 線源に開放型管球を備え、かつ試料を固定したまま X 線源が移動して XAFS 測定を行う、コンパクトで比較的取り扱い容易な新規実験室系 XAFS 装置が開発された¹⁴⁾。この新規実験室系 XAFS 装置を用い、La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 中のマンガンの価数評価¹⁵⁾や数 mass% のクロムを含むスラグ中 Cr(VI) の定量¹⁵⁾¹⁶⁾など幾つかの研究例が既に報告されている。

本研究では、この新規実験室系 XAFS 装置を用い、環境試料中のクロムの価数評価を試みた。実験室系 XAFS 装置を用いて環境試料中のクロムを測定する場合、環境試料中のクロム濃度は数百 ppm 以下と低いことが多いため、十分な計測強度を得るための XAFS 測定条件の検討が求められる。また、得られた XANES スペクトルは SN 比が低いいため、スムージングなどのデータ処理¹⁷⁾も必要となる。今回、実験室系 XAFS 装置を用いた土壌標準試料及びプラスチッ

¹ 京都府中小企業技術センター：600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町 134

² 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻：606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

Table 1 Energy range and steps of the recorded XAFS spectra

Energy range/eV	Energy for 1 step/eV
5848~5958	10
5958~5978	2
5978~6018	0.5
6018~6028	2

ク標準試料のCr K端X線吸収スペクトルの測定を試み、数百ppm程度のクロム濃度を有する環境試料中のXAFS測定条件及びデータ処理方法について検討を行った。

2 実 験

土壌試料は、土壌認証標準物質JSAC0401¹⁸⁾(日本分析化学会, 以下JSAC土壌試料と略記)及びKKS-1100-008〔鋼管計測株, 以下KKS土壌試料と略記〕を用いた。JSAC土壌試料中の総クロム濃度は認証値が示されており、 50.4 ± 5.1 mg/kg (50.4 ± 5.1 ppm)である。KKS土壌試料では鉛、水銀、ヒ素、カドミウム及びセレン用の標準物質でありクロムの分析成績は示されていないが、蛍光X線分析装置(島津製EDX-800)でクロムが検出されたため測定に用いた。プラスチック試料は、有害金属成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質JSAC0615¹⁹⁾〔日本分析化学会, 212.8 ± 4.3 µg/g (212.8 ± 4.3 ppm)〕を用いた。

参照試料は、Cr₂O₃粉末〔1級, 和光純薬製Cr(III)〕及びCrO₃粉末〔>98% pure, 和光純薬製Cr(VI)〕を、Cr(VI)/Cr(III)比が0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0となるよう各々量り取り、窒化ホウ素粉末(特級, 和光純薬製)を加えて混合した後、プレスして錠剤にしたものを作製して用いた。窒化ホウ素粉末の添加量は、Victoreenの式 $\mu = C\lambda^3 - D\lambda^4$ から求めた質量吸収係数を μ (cm²/g), 試料厚を t (cm) とするとき、Cr K吸収端直後の μt が2以下、Cr K吸収端直前の μt と直後の μt との差、すなわちエッジジャンプが1程度となるように調整した。なお、クロム化合物中のクロムは3価、6価以外にも2価、4価の酸化数を取りうるが、2価及び4価のクロム化合物は容易に酸化又は還元され主として3価クロム化合物に変化するため、自然環境中のクロムは主に3価及び6価のクロム化合物として存在している¹⁾ことから、今回の実験ではCr(III)及びCr(VI)試薬を混合した参照試料を準備した。

Cr K端X線吸収スペクトルは、リガク製X線吸収分光分析装置R-XAS LOOPER¹⁴⁾を用い、室温下、土壌及びプラスチック試料は蛍光法²⁰⁾で測定した。参照試料は、蛍光法で測定した場合に生じうる自己吸収によるX線吸収スペクトルの形状変化²⁰⁾を避けるため、透過法で測定した。X線源にはタングステン管球を用い、管電圧及び電流値は11 kV, 40 mAとした。モノクロメーターにはヨハンソン型湾曲

Ge (220) 結晶、 I_0 及び I 検出器としてそれぞれネオンガス封入プロポーショナルカウンター及びシンチレーションカウンターを用い、モノクロメーターと I_0 検出器の間にはヘリウムバスを設けた。蛍光法の測定では、バナジウム箔(7 µm 厚)を散乱X線用フィルターとして散乱X線用 I 検出器の前に設置した。発散スリットを4 mm, 受光スリットを0.5 mmに設定した。Cr K端XAFS測定のエネルギー範囲及び測定ステップはTable 1のとおり設定し、1ステップ当たりの積算時間は参照、土壌及びプラスチック試料でそれぞれ5, 100, 400秒とした。XAFS測定に要した時間は、土壌試料約3時間、プラスチック試料約12時間、参照試料は約10分であった。各試料のCr K端X線吸収スペクトルのXANES解析は、REX2000 ver.2.3.3プログラム²¹⁾を用いて行った。スムージング処理はSavitzky-Golay法²²⁾を用いて複数回繰り返し行った。XANESスペクトルは、土壌及びプラスチック試料ではスムージング処理後、参照試料では得られたスペクトルをそのまま、Victoreenの式を用いてバックグラウンドを除去した後、5950 eVから6010 eV間のスペクトル強度の最小値及び最大値から求めたエッジジャンプで割って規格化した。規格化したCr K端XANESスペクトル上のプリエッジピークの極大点であった5989 eVでの計測強度をプリエッジピーク高さとした。また、規格化したCr K端XANESスペクトルを微分し、Cr K吸収端近傍の微分スペクトルを2次曲線で近似したときの極大値をとるエネルギー値をCr K吸収端エネルギー値とした。

土壌試料の総クロム濃度はICP-AESにより決定した。土壌試料溶液は、各土壌試料を90℃, 24時間乾燥させ、デシケーター内で放熱した後、各土壌試料を0.5 gずつテフロン密閉容器に正確に量り取り、硝酸(60%, 有害金属分析用, 和光純薬製)を加えて230℃にマイクロ波加熱し、放熱後に溶解残渣をPTFEシリンジフィルター(0.45 µm, アドバンテック)を用いて除去した後、純水で定容して作製した。マイクロ波試料前処理装置はマイルストーンゼネラル製ETOHS1を、ICP発光分光分析装置はエスアイアイ・ナノテクノロジー製SPS3100HVUVを用いた。

3 結果と考察

各土壌試料溶液中のCr濃度をICP発光分光分析により測定した結果から求めた、各土壌試料中の総クロム濃度をTable 2に示す。JSAC土壌試料中の総クロム濃度の測定結果は54.7 ppmであり、JSAC土壌試料の認証値(50.4 ± 5.1 ppm)の許容差の範囲内であった。一方、KKS土壌試料中の総クロム濃度の測定結果は606 ppmであった。

参照試料のCr K端XANESスペクトルをFig. 1に示す。CrO₃を含む試料では5989 eV付近に急峻なプリエッジピークが観察された。本測定条件は、数百ppmレベルのクロ

Table 2 The concentrations of chromium in each soil sample examined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)

Sample	Concentration of chromium/ppm
JSAC	54.7
KKS	606

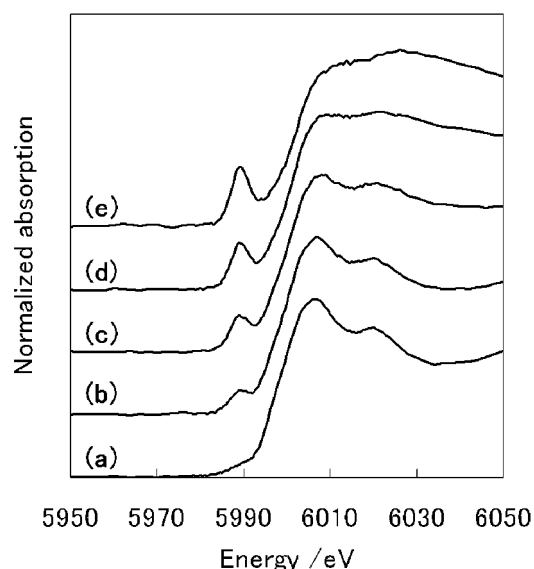


Fig. 1 Cr-K edge XANES spectra of reference samples with various Cr(VI)/Cr(III) ratios

Cr(VI)/Cr(III): (a) 0/100, (b) 25/75, (c) 50/50, (d) 72/25 and (e) 100/0

ムを分析するために幅広いスリットを利用しているが、 CrO_3 のプリエッジピークを検出するのに十分なエネルギー分解能が得られていることを確認できた。Fig. 2 に、各参照試料の XANES スペクトルのプリエッジピーク高さを示す。Cr(VI) 比率が増すにつれ、プリエッジピークが高くなることを確認できた。また、Fig. 3 に、各参照試料の Cr K 吸収端エネルギー値を示す。Cr(VI) 比率が増すにつれて Cr K 吸収端位置が高エネルギー側にシフトすることを確認できた。

土壌及びプラスチック試料の Cr K 端 XANES スペクトルを Fig. 4 に示す。JSAC 土壌試料では、クロムの吸収端は観察できなかった。これは、JSAC 土壌試料中のクロム濃度が 54.7 ppm と他試料と比べて低く、今回の測定条件では検出感度が足りなかったものと思われる。一方、KKS 土壌試料及びプラスチック試料ではクロムの吸収端は観察できたが、プリエッジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値を求めることは困難であった。

土壌試料及びプラスチック試料の Cr K 端 XANES スペクトルの SN 比を改善するため、スペクトルのスムージング

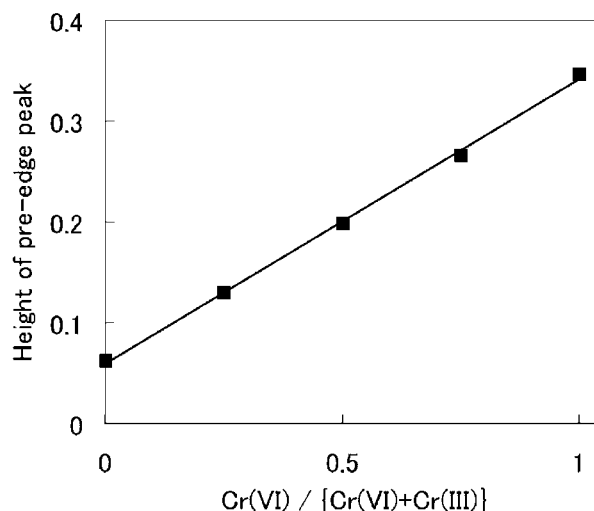


Fig. 2 The height of pre-edge peaks on the XAFS spectra of reference samples

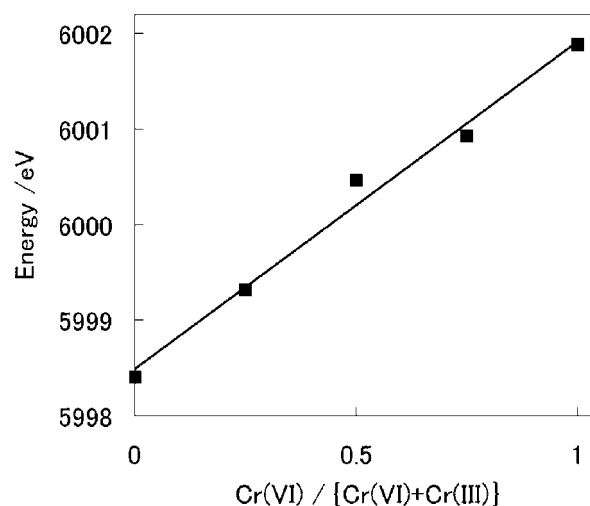


Fig. 3 The value of energy on the Cr-K X-ray absorption edge of reference samples

処理を検討した。まず、今回測定した Cr K 端 XANES スペクトルの中で最も SN 比が低かった KKS 土壌試料のバックグラウンド部分 (5908 ~ 5980 eV) の計測強度の標準偏差を算出し、同程度の標準偏差を持つ正規乱数をマイクロソフト製 EXCEL を用いて作成した。この正規乱数を参照試料の Cr K 端 XANES スペクトルに加算した結果を Fig. 5 (■) に示す。次に、これら正規乱数を加算した参照試料、KKS 土壌試料及びプラスチック試料の Cr K 端 XANES スペクトルを Savitzky-Golay 法によりスムージング処理した。Savitzky-Golay 法のスムージングでは、ピークの半価全幅以内の測定点数を N としたとき、スムージング処理点数を $0.7N$ 以下とし、できる限り少ない点数のスムージングを繰り返し行うことで適切なデータ処理が行えると報告され

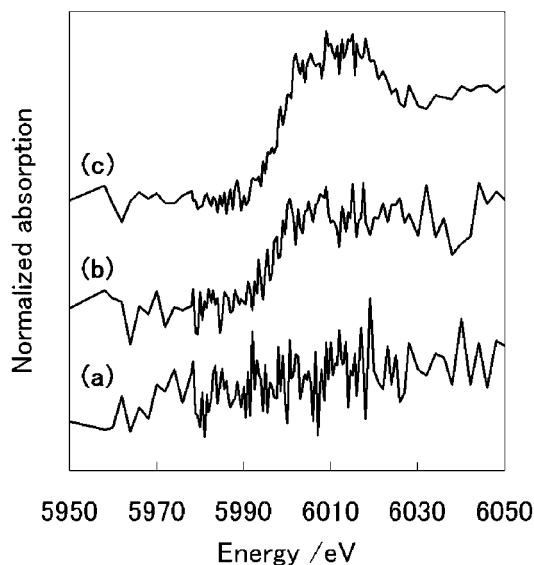


Fig. 4 Cr-K edge XANES spectra of environmental samples

(a) JSAC soil sample ; (b) KKS soil sample ; (c) plastic sample

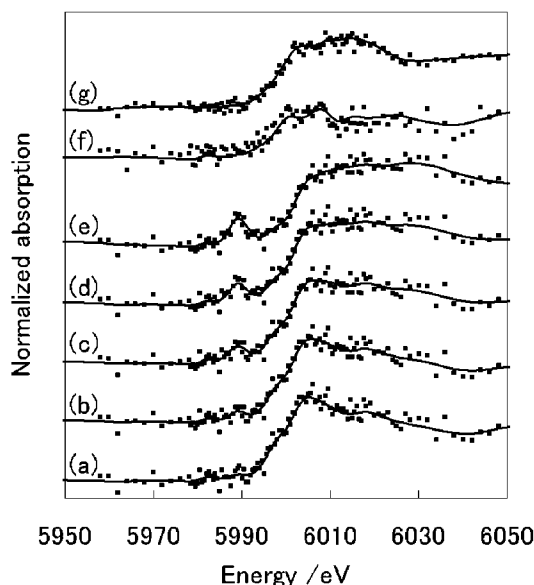


Fig. 5 The smoothed Cr-K edge XANES spectra
(a)-(e) reference samples added random noise.
Cr(VI)/Cr(III): (a) 0/100, (b) 25/75, (c) 50/50, (d) 72/25, (e) 100/0, (f) KKS soil sample, (g) plastic sample, ○ : before smoothed

ている²³⁾。今回、Cr(VI) 参照試料の XANES スペクトルのプリエッジピークでは半価全幅以内の測定点数が 10 点であったため、処理点数を 7 点以下としてスムージング処理条件を検討した結果、3 点スムージング処理を 30 回繰り返すことにより、Fig. 5 (実線) に示すスペクトルが得られた。本スムージング処理により、XANES スペクトルの SN

Table 3 The calculated Cr(VI)/Cr(III) ratios of smoothed KKS soil, plastic and reference samples added random noise

Sample {prepared ratio of Cr(VI)/Cr(III)}	Calculated Cr(VI)/Cr(III) ratios	
	Calculated by the height of pre-edge peak	Calculated by the energy of Cr-K absorption edge
(0/100)	0.05/0.95	0.00/1.00
(25/75)	0.24/0.76	0.25/0.75
(50/50)	0.51/0.49	0.57/0.43
(75/25)	0.68/0.32	0.76/0.24
(100/0)	0.94/0.06	1.00/0.00
KKS soil	0.05/0.95	0.00/1.00
plastic	0.05/0.95	0.00/1.00

比を改善し、かつスムージング処理によるプリエッジピーク高さの減少を 5% 未満に抑えることができた。

スムージング処理した各 XANES スペクトル (Fig. 5 実線) のプリエッジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値を求めた後、参照試料の Cr(VI) 比率に対する XANES スペクトルのプリエッジピーク高さ (Fig. 2) 及び Cr K 吸収端エネルギー値 (Fig. 3) から算出した、各試料の Cr(VI)/Cr(III) 比を Table 3 に示す。正規乱数を加算後にスムージング処理した参照試料の Cr(VI)/Cr(III) 比は、いずれの算出方法の場合も参照試料の仕込み組成比に近い値が得られており、SN 比の低い XANES スペクトルに対して適切なスムージング処理と Cr(VI)/Cr(III) 比の評価を行うことができた。今回の実験室系 XAFS 装置を用いたクロムの価数評価方法は、Cr(VI) に汚染された土壌や Cr(VI) 化合物が添加されたプラスチック試料など、法規制から含有 Cr(VI) の定量が求められる土壌及びプラスチック試料の評価に有用と考えられる。一方、KKS 土壌試料及びプラスチック試料の XANES スペクトルから算出した Cr(VI) 比率は、いずれも 0.05 以下となった。これは、KKS 土壌試料及びプラスチック試料中のクロムは主に Cr(III) の形態で存在していると結論される。

実験室系 XAFS について多数の文献を紹介いただきました東北大学多元物質科学研究所篠田弘造准教授に感謝します。実験室系 XAFS 装置は、JST、京都府地域結集型共同研究事業により整備された。

文 献

- 1) W. A. Katz, H. Salem : "The Biological and Environmental Chemistry of Chromium", (1994), (VCH Publishers Inc., New York).
- 2) 環境省水・大気環境局 : 平成 18 年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果, 平成 20 年 9 月.
- 3) M. J. Marques, A. Salvador, A. E. Morales-Rubio, M. De la Guardia : *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**, 239 (1998).
- 4) 社団法人日本化学工業協会 : 化学製品中の特定微

- 量金属成分測定法の標準化, 平成 15 年度経済産業省委託事業成果.
- 5) 千葉晋一, 保倉明子, 中井 泉, 水平 学, 赤井孝夫 : X 線分析の進歩, **35**, 113 (2004).
 - 6) JIS K 0102, 工業排水試験方法 (2008).
 - 7) 白崎俊浩, 和久井隆行 : 表面技術, **58**, 395 (2007).
 - 8) M. D. Szulczewski, P. A. Helmke, W. F. Bleam : *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2954 (1997).
 - 9) R. E. Shaffer, J. O. Cross, S. L. Rose-Pehrsson, W. T. Elam : *Anal. Chim. Acta*, **442**, 295 (2001).
 - 10) 山本 孝 : X 線分析の進歩, **38**, 45 (2007).
 - 11) T. Yamamoto : *X-ray Spectrom.*, **37**, 572 (2008).
 - 12) S. Bajt, S. B. Clark, S. R. Sutton, M. L. Rivers, J. V. Smith : *Anal. Chem.*, **65**, 1800 (1993).
 - 13) 宇田川康夫, 田路和幸, 水嶋生智 : 理学電機ジャーナル, **20**, 3 (1989).
 - 14) T. Taguchi, J. Harada, A. Kiku, K. Tohji, K. Shinoda : *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 363 (2001).
 - 15) 篠田弘造, 田口武慶, 鈴木 茂 : 東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報, **63**, 77 (2007).
 - 16) K. Shinoda, H. Hatakeda, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura, S. Suzuki : *ISIJ International*, **48**, 1404 (2008).
 - 17) 合志陽一編 : “化学計測学”, p. 153 (1997), (昭晃堂).
 - 18) 山崎慎一, 平井昭司, 西川雅高, 高田芳矩, 鶴田 暁, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 269 (2002).
 - 19) 中野和彦, 中村利廣, 中井 泉, 川瀬 晃, 今井 眞, 長谷川幹男, 石橋耀一, 稲本 勇, 須藤和冬, 古崎 勝, 鶴田 暁, 本間 寿, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田 衛 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 501 (2006).
 - 20) 野村昌治 : “X 線吸収分光法”, 太田俊明編, p. 100 (2002), (アイビーシー).
 - 21) T. Taguchi, T. Ozawa, H. Yashiro : *Phy. Scr.*, **T115**, 205 (2005).
 - 22) A. Savitzky, M. J. E. Goley : *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
 - 23) A. Proctor, P. M. A. Sherwood : *Anal. Chem.*, **52**, 2315 (1980).

Analysis of Valence for Chromium in Soil and Plastic Samples Using Laboratory XAFS Spectrometer

Hiroya MIYAUCHI^{1,2}, Sadahiro NAKANISHI¹, Takashi YAMAMOTO² and Jun KAWAI²

¹ Kyoto Prefectural Technology Center for Small and Medium Enterprises, 134, Chudoji-minamimachi, Shimogyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 600-8813

² Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501

(Received 14 November 2008, Accepted 19 February 2009)

Hexavalent {Cr(VI)} and trivalent chromium {Cr(III)} in environmental materials such as soil and plastics were investigated using a laboratory X-ray absorption fine structure (XAFS) spectrometer equipped a W anode X-ray tube. The Cr-K X-ray absorption edges were observed on the XANES spectra of soil (total chromium 606 ppm) and plastic (213 ppm) samples with a fluorescence mode, while the signal-to-noise (SN) ratios of these spectra were too low to determine the height of pre-edge peak of Cr(VI) and the value of the energy on the Cr-K X-ray absorption edge. The XANES spectra of reference samples prepared by Cr₂O₃ {Cr(III)} and CrO₃ {Cr(VI)} particle reagents were also recorded with the transmission mode. In order to improve the SN ratios of XANES spectra, a smoothing treatment by Savitzky-Golay method was applied to the XANES spectra of the soil and plastic samples. By the smoothing treatment, SN ratios of these spectra were improved, though the height of pre-edge peak on the XANES spectra of Cr(VI) reference sample had decreased less than 5%. The height of pre-edge peak and the value of the energy on the Cr-K X-ray absorption edge of soil and plastic samples were given by smoothed XANES spectra. Using the height of pre-edge peak and the value of the energy on the Cr-K X-ray absorption edge of reference samples, the ratios of Cr(VI)/Cr(III) on the soil and plastic samples were calculated.

Keywords : laboratory XAFS ; XANES ; hexavalent chromium ; soil ; plastic.