

ノ ー ト

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置による清涼飲料水、 環境水、プラスチック製玩具の浸出水中の微量元素分析

国村 伸祐^{®1}, 渡辺 大輔¹, 河 合 潤¹

1 はじめに

平滑な面をもつ物質に対して全反射臨界角度以下の視射角 ($90^\circ - \text{入射角}$) で X 線を入射すると、X 線は内部に数 nm しか侵入せずほぼすべてが反射する。この現象を用いた全反射蛍光 X 線分析法では、シリコンウェハーのような平滑な面をもつ基板上に滴下、乾燥した μL 量の希薄溶液の残査などが試料となる。臨界角度以上の視射角で X 線を入射し試料を分析する場合と比較して蛍光 X 線スペクトルのバックグラウンドの原因となる散乱 X 線の強度が下がり、信号対バックグラウンド強度比が大きくなるので検出下限が下がる。1971 年に Yoneda ら¹⁾は全反射蛍光 X 線分析法を最初に提唱し、 $0.1 \mu\text{g}$ のニッケルの測定において信号対バックグラウンド強度比が高いスペクトルを示した。1975 年に Wobrauschek ら²⁾はそれぞれ $5 \mu\text{L}$ の 1 ～ 数 100 ppm の遷移金属元素を含む溶液を測定し、これらの濃度範囲で蛍光 X 線強度と濃度の関係が直線的になることを示した。1984 年の Iida ら³⁾による報告では、最大負荷電力 12 kW の回転対陰極 X 線管から発生する X 線を単色化することにより数十 pg の検出下限が得られている。1997 年の Wobrauschek ら⁴⁾による報告では、単色化したシンクロトロン放射光を用いることにより 13 fg (10^{-15} g) の検出下限が達成されている。また、2002 年の Sakurai ら⁵⁾の報告においては、シンクロトロン放射光を用いて試料を励起し、ヨハンソン型分光器を用いて蛍光 X 線を分光することにより 0.31 fg の検出下限が得られている。このように全反射蛍光 X 線分析法を用いて、平滑な基板表面近傍の微量元素を検出できる。また、試料の厚さが十分に薄く、他の元素による蛍光 X 線の吸収及び他の元素の蛍光 X 線による励起の影響を無視できるので、内標準元素を試料に加えることにより複数元素を同時に定量することができる⁶⁾⁷⁾。

現場で微量元素を検出、定量することによって、食品、飲料の安全性評価、工業排水の水質評価などを迅速に行うことができる。ベルリンの当時の INTAX 社はモノクロメ

ーターと空冷式 X 線管を組み合わせ約 40 kg の卓上型全反射蛍光 X 線分析装置を開発し、2000 年に Waldschläger⁸⁾が報告した。マイアミの Fisichem 社は X 線導波路と空冷式 X 線管を組み合わせた卓上型装置を開発し、2004 年に Ayala⁹⁾が報告した。また、Rigaku¹⁰⁾はモノクロメーターと空冷式 X 線管を組み合わせた卓上型装置を開発し、2007 年に報告した。これらの装置に用いられている X 線管の最大負荷電力は 40 ～ 50 W であるが、空気中の測定において数～数十 pg の検出下限が達成されている。X 線管ターゲットの冷却水が不要なので、現場にこれらの装置を持ち運び試料を分析することが可能である。

著者らは 1 W X 線管、X 線導波路を用いて A4 用紙サイズのハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を設計、開発し、クロムにおいて 1 ng の検出下限を達成した¹¹⁾。また、土壌浸出水モデル試料¹²⁾に数 ppm 含まれる硫黄、カルシウム、ペットボトル飲料水¹³⁾に数十 ppb、その乾燥残査中に数 ng 含まれるバナジウムを検出した。本稿では清涼飲料水の代表例としてウーロン茶、環境水の代表例として砂利道上の水たまりの水、日用品の代表例としてめっきされているプラスチック^{がん}玩具の浸出水を分析し、これらに含まれる微量元素の検出、定量における本装置の有効性を検討したので報告する。清涼飲料水には製造に用いた水や他の原材料由来の微量元素が含まれている。鉛のような有害元素の摂取及び必須元素の過摂取は健康に悪影響を及ぼすので、製品管理のために微量元素を検出、定量することは重要である。環境水を分析することにより産業活動による自然環境の汚染状況を調査することができる。有害元素が日用品に含まれていれば、子供がなめることにより健康が害される可能性がある。したがって、日用品の浸出水を分析し安全性を確認することは重要である。

2 実 験

本実験で用いたハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の詳細は文献¹¹⁾に報告されており、以下に概略を示す。X 線発生源としてタングステンターゲット X 線管 “N6601” (浜松ホトニクス製) を用いた。管電圧 9.5 kV、管電流 150 μA の条件で X 線を発生させた。タングステンの L_{11}

¹ 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

L_2 , L_3 吸収端エネルギーはそれぞれ 12.1, 11.5, 10.2 keV である。したがって、タングステンの L 特性 X 線は発生しない。平行な入射 X 線を得るために X 線導波路 [開口サイズ: 50 μm (高さ) $\times$ 10 mm (幅)] を用いた。検出器として Si-PIN フォトダイオード検出器 “XR-100CR” (検出有効面積: 7 mm^2) (Amptek 製) を用いた。増幅器 “PX2CR” (Amptek 製) を用いて検出器からの信号を増幅し、マルチチャンネルアナライザー “MCA8000A” (Amptek 製) を用いて X 線をエネルギーごとに 512 チャンネルで選別した。計数するチャンネル番号の下限値を 40 チャンネルとし、1 keV 以上のエネルギーをもつ X 線を計数した。試料台として直径 3 cm, 厚さ 1 cm, 反射波面精度 $\lambda/20$ ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) の石英オプティカルフラットを用いた。試料台に対する入射 X 線の視射角を 0.13° とし、すべての試料を大気中で 1000 秒間測定した。9.5 keV X 線の石英上での全反射臨界角度は 0.20° であり、X 線エネルギーが下がるにつれて臨界角度は大きくなる。

ペットボトルウーロン茶 (試料 1), 砂利道上の水たまりの水 (試料 2), めっきされているプラスチック玩具の浸出水 (試料 3) を分析した。ポリプロピレン製容器に各試料を採取した。ガラスビーカー中で沸騰させた蒸留水を 2 mL とり玩具に注ぎ、 25°C の大気下で一時間浸すことにより試料 3 を作製した。各試料に含まれる元素を定量するために内標準元素としてスカンジウムを添加した。スカンジウムのクラーク数は 0.0005% であり試料に含まれている可能性が低いので、内標準元素としてスカンジウムは最適な元素の一つである。9 : 1 の割合で各試料と 100 mg/L Sc 標準溶液を混和し、それぞれ 20 μL を石英オプティカルフラットに滴下、乾燥した。試料 1, 2, 3 の乾燥残渣の直径は約 8, 4, 8 mm であった。ガラスビーカー中で沸騰させた蒸留水 (試料 4) を試料 3 の空試験試料とした。試料 4 と 100 mg/L Sc 標準溶液を 9 : 1 の割合で混和した溶液 50 μL を滴下、乾燥した。

各元素の相対感度係数を決定するために、1 mg/L の Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe を含む混合標準溶液 20 μL を滴下、乾燥し、測定試料とした。1000 mg/L の各元素の標準溶液 (Sc 標準溶液は 100 mg/L) から混合標準溶液を調製した。各元素の相対感度係数は以下の式を用いて導かれた。

$$S_i = S_{\text{rf}} \left(\frac{C_{\text{rf}} I_i}{C_i I_{\text{rf}}} \right) \quad (1)$$

ここで、 S_i , S_{rf} , I_i , I_{rf} , C_i , C_{rf} は、検出元素 i と内標準元素 rf の相対感度係数、蛍光 X 線面積強度 (counts/s), 濃度 (mg/L) である。また、式 (1) を用いて元素を定量した。

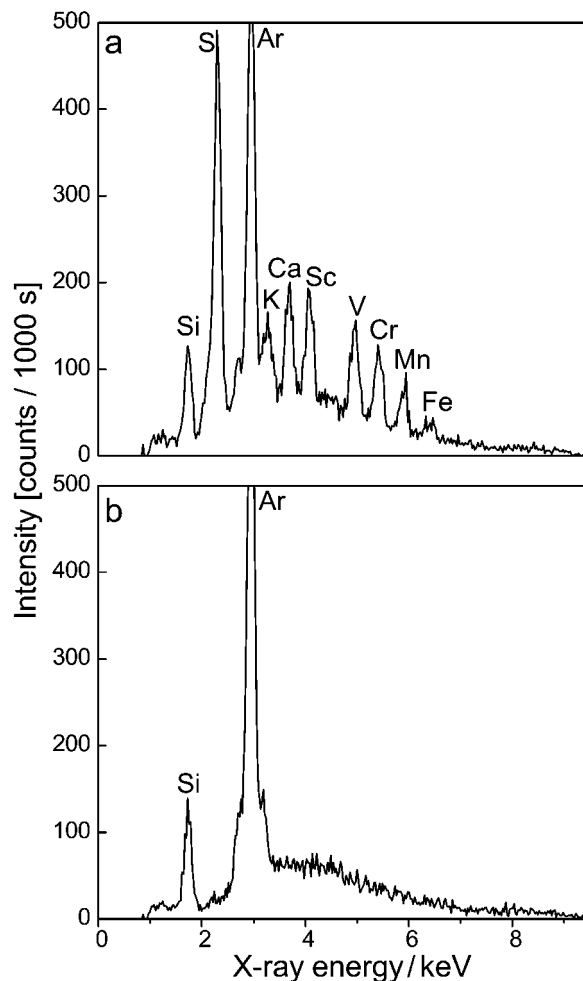


Fig. 1 Representative measured total reflection X-ray fluorescence spectra of (a) a dry residue of a mixed standard solution containing 1 mg/L Ca, Sc, V, Cr, Mn, and Fe and (b) a blank optical flat

3 結果と考察

1 mg/L の Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe 混合標準溶液、溶液を何も滴下していない石英オプティカルフラットの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (a), (b) に示されるように、オプティカルフラット由来のケイ素、空気中に 0.93% 含まれるアルゴンが検出された。Fig. 1 (a) に示されるように、Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe の他 S, K も検出された。バナジウム標準溶液には 0.45 mol/L の H_2SO_4 、クロム標準溶液には $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ が含まれている。したがって、14.4 mg/L の硫黄、0.75 mg/L のカリウムが混合標準溶液中に含まれている。式 (1) より求めた S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe の相対感度係数はそれぞれ 0.21, 0.35, 0.97, 0.82, 0.70, 0.41, 0.18 であった。

Fig. 2 に試料 1~4 の全反射蛍光 X 線スペクトル例を示す。Table 1 に内標準法により得られた定量結果、蛍光 X 線面積強度及び内標準元素に対する検出元素の蛍光 X 線

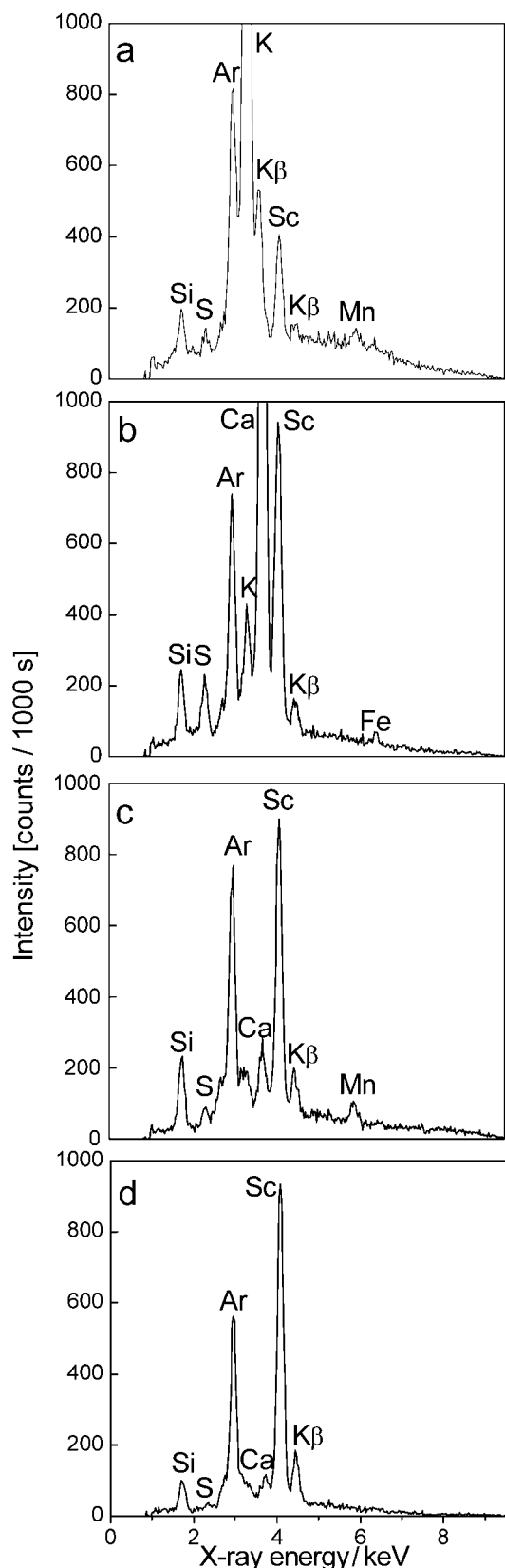


Fig. 2 Representative measured total reflection X-ray fluorescence spectra of dry residues of (a) oolong tea, (b) water in a pool, (c) a leaching solution of a plastic toy, and (d) distilled water boiled in a glass beaker

面積強度の比の理論変動係数 (CV)¹⁴⁾, 理論変動係数から見積もられた定量値の標準偏差を示す. 理論変動係数は以下の式を用いて求めた.

$$CV = \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{N_i}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{N_{ref}}}\right)^2} \quad (2)$$

ここで, N_i , N_{ref} は検出元素, 内標準元素の蛍光 X 線面積強度 (counts) である. 式 (2) で得た値から蛍光 X 線面積強度比の理論標準偏差を導き, それを式 (1) に代入し定量値の標準偏差を見積もった. この見積りにおいて, スペクトルのバックグラウンド強度及び相対感度係数の偶然誤差による影響は無視した. Fig. 2 より各試料から検出された元素は以下の通りであった.

試料 1 ウーロン茶: S, K, Mn

試料 2 水たまりの水: S, K, Ca, Fe

試料 3 プラスチック玩具の浸出水: S, Ca, Mn

試料 4 ガラスビーカー中で沸騰させた蒸留水: S, Ca

Table 1 に示されるように, 元素の定量値は数~数百 mg/L であり, 絶対重量では数十~数千 ng であった. 分析したウーロン茶に含まれるカリウムの濃度は約 200 mg/L である. また, 文献¹⁵⁾によればウーロン茶のマンガン濃度は 2.4 µg/g である. 試料 1 にも同濃度のマンガンが含まれているとすると, 本装置によるカリウム, マンガンの定量濃度はそれぞれ 1.4, 2.4 倍であった. K, Ca, 及び V 濃度が既知のペットボトル飲料水を複数回測定し定量した報告¹³⁾では, 定量濃度の平均値はペットボトルに記載されている濃度の 1.1~1.5 倍であり, 変動係数は 27~49% であった. したがって, 本装置では内標準法により複数元素の概算値を同時に見積もることが可能である. また, 予備濃縮することなしに, 清涼飲料水, 環境水, 日用品からの浸出水中に mg/L 濃度含まれる元素を空气中で検出することができた. Table 1 に示されるように, Fig. 2 (b) のスペクトルにおける Ca K α 線の面積強度は Sc K α 線の約 3 倍であった. K β 線と K α 線の強度比は約 1/10 であり, Ca K β 線と Sc K α 線の重なりの影響が無視できなくなる. したがって, 試料 2 の分析では定量値を小さく見積もっていたと考えられる. このようにカルシウム濃度が高い試料の定量においては, 内標準元素としてランタンのような天然存在比が低くその蛍光 X 線エネルギーが Ca K β 線と重ならない元素を選択する必要がある.

4 結 論

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を用いて清涼飲料水, 環境水, 日用品からの浸出水中を分析した. ウーロン茶から硫黄, カリウム, マンガンが検出された. 水たまりの水から硫黄, カリウム, カルシウム, 鉄が検出された. プ

Table 1 Results of quantification of elements in samples

Sample	Element	Quantified concentration $\pm$ estimated SD/mg L ⁻¹	Net intensity of a fluorescent X-ray peak/counts	CV of a fluorescent X-ray peak to Sc K α peak intensity ratio, %
Oolong tea	S	6.9 $\pm$ 0.5	204	7.4
	K	282.7 $\pm$ 7.6	13913	2.7
	Mn	5.8 $\pm$ 0.3	338	6.0
	Sc (Internal standard)	10.0	1548	
Water in a pool	S	11.8 $\pm$ 0.4	930	3.6
	K	5.3 $\pm$ 0.2	688	4.1
	Ca	37.8 $\pm$ 0.7	13608	1.8
	Fe	2.8 $\pm$ 0.2	181	7.6
	Sc (Internal standard)	10.0	4102	
Plastic toy	Mn	3.1 $\pm$ 0.1	507	4.7
	Sc (Internal standard)	10.0	4277	

プラスチック玩具の浸出水からマンガンが検出された。内標準法を用いてこれらの元素を定量した結果、濃度は数～数百 mg/L であった。得られる定量濃度は概算値であるが、内標準元素を試料に添加するのみという簡単な方法で複数元素を同時に定量できる。また、本装置はハンディサイズであり空気中で微量元素を検出できる。したがって、現場での試料の迅速な分析に本装置を適用可能と考えられる。

本研究は旭硝子財団の助成により始められ、(独)科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業による成果を含むものである。

(2007年9月、日本分析化学会)
第56年会において一部発表

文 献

- 1) Y. Yoneda, T. Horiuchi : *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 1069 (1971).
- 2) P. Wobrauschek, H. Aiginger : *Anal. Chem.*, **47**, 852

(1975).

- 3) A. Iida, Y. Gohshi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 1543 (1984).
- 4) P. Wobrauschek, R. Görgl, P. Kregsamer, C. Strel, S. Pahlke, L. Fabry, M. Haller, A. Knöchel, M. Radtke : *Spectrochim. Acta, Part B*, **52**, 901 (1997).
- 5) K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue, N. Yagi : *Anal. Chem.*, **74**, 4532 (2002).
- 6) R. Klockenkämper : "Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis", p 145 (1997), (Wiley, New York).
- 7) P. Wobrauschek : *X-ray Spectrom.*, **36**, 289 (2007).
- 8) U. Waldschläger : *Adv. X-ray Anal.*, **43**, 418 (2000).
- 9) R. E. Ayala Jiménez : Book of Abstracts, European Conference on X-Ray Spectrometry, Alghero, (2004).
- 10) リガクジャーナル, **38** (1), 34 (2007).
- 11) S. Kunimura, J. Kawai : *Anal. Chem.*, **79**, 2593 (2007).
- 12) 国村伸祐, 河合 潤, 丸茂克美 : X線分析の進歩, **38**, 367 (2007).
- 13) S. Kunimura, J. Kawai : *Anal. Sci.*, **23**, 1185 (2007).
- 14) 西埜 誠 : "蛍光 X線分析の実際", 中井 泉編, p. 214 (2005), (朝倉書店)
- 15) 香川芳子監修 : "五訂増補食品成分表 2007", p 250 (2006), (女子栄養大学出版部).

Analysis of Trace Elements in Soft Drink, Environmental Water, and Leaching Solution of Toy by Using Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer

Shinsuke KUNIMURA¹, Daisuke WATANABE¹ and Jun KAWAI¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

(Received 31 October 2007, Accepted 12 December 2007)

A portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer was applied to the analysis of trace elements contained in commercial bottled oolong tea, water in a pool on unpaved ground, and a leaching solution of a plastic toy coated with a metallic foil in order to discuss the possibility of applying to analyses of soft drinks, environmental water, and leaching solutions of products for daily use by using this spectrometer. Sulfur, potassium, and manganese were detected in the oolong tea. Sulfur, potassium, calcium, and iron were detected in the water. Manganese was detected in the leaching solution. These elements were quantified by an internal standard method. The quantified concentrations were a few mg/L to a few hundred mg/L, which were equivalent to several tens of nanograms to several micrograms of each element in the dry residues of the samples. This portable spectrometer performed multi-elemental simultaneous quantification by the simple method, and it was possible for it to perform quantification approximately.

Keywords : total reflection X-ray fluorescence ; portable spectrometer ; nanogram ; leaching solution ; tea.