

(2) 蛍光×線分析による土壤中の バナジウム測定法の検討

大気課 山口満秀

1. 緒言

バナジウムは広くかなりの濃度で自然界に分布し、その人体影響については古くから知られていたところである。¹⁾

従来、バナジウムは地球化学的考察のために、岩石・生物・海水・重油等中の分析が数多く行われており、その分析法も比色分析法・原子吸光分析法、発光分析法、蛍光X線分析法、放射化分析法等多岐にわたっている。

バナジウムは、燃料油中に数10 ppmのオーダーで含まれており、その燃焼による煤塵中のバナジウムは数%にのぼる。近年、他の重金属とともにろ紙法蛍光X線による浮遊粉塵中のバナジウム測定が行なわれているが、重油・原油等を多量に消費する企業の周辺ではバナジウム濃度も高いと報告されている。

蛍光X線分析法は他の分析法に比べて迅速に測定でき、また非破壊のため、試料の物理状態・結合状態に無関係であり、精度も高い。しかし、X線的に有効な試料の量が限られているために定量感度がおちる。感度を上げるために、化学分離操作を併用した測定も行われているが、有機物分解に要する試薬投入量が多くなるため、試薬中の不純物の混入も増加し、分析誤差をまねきやすい。また、有機物分解時間は長時間を要する。

蛍光X線分析法による岩石中のバナジウムの定量は Z. H. Kalman²⁾らによって行われ、試料のマトリックス効果による変動は散乱線との強度比をとることによって補正されている。

本実験では、スカンジウムを内部標準元素として³⁾ 田中ら⁴⁾が行った補正法をバナジウムに準用し併せてTiの影響を補正し、分析変動・検出限界などを検討した。その結果を用い、実試料について得られたバナジウムの測定値を比色分析(BPA)

法と比較検討した結果、良好な分析法であることがわかった。

分析操作を要約すると、次のとおりである。まず、採取した土壌は、乳鉢で軽く粉碎した後、乾燥器を使用して乾燥した。

バナジウムのX線強度は基質構成元素の違いにより影響をうけると考えられたので、内部標準試料としてスカンジウム(Sc)を添加し、 10 t/cm^2 で加圧成型し、蛍光X線分析法により測定を行った。

マトリックス効果の補正法として、モデル標準試料($\text{SiO}_2:\text{H}_3\text{BO}_3=3:2$)の基質に一定量のスカンジウムを添加した測定元素の蛍光X線強度を単位として、種々の基質における測定元素とのX線強度の関係を検討することにより

$$I_V/I_{V(3:2)} = a \cdot I_{Sc}/I_{Sc(3:2)} + b$$

を得た。

また、土壌試料中のバナジウム(V)の $K\alpha$ の線はチタン(Ti)の $K\beta$ 線との重なるために、精度および定量感度を上げるには、何らかの補正を必要とした。

そこで、Ti $K\beta$ 線のピークの検討を行なうことにより、経験的に基質を無関係な式 $I_{Ti}/I_{Ti(凹)} = K$ が得られた。

これらの関係式を用いて、被測定元素(バナジウム)の強度補正を試みた。本実験における再現性は約0.5%、チタンを含む $100\text{ }\mu\text{g/g}$ の濃度におけるバナジウムの場合、標準偏差(σ) $=4.4\text{ }\mu\text{g/g}$ であり、変動係数(C.V.) $=4.4\%$ であった。

2. 装置および試薬

2-1. 装置

○ 蛍光X線分析装置：理学電機社製KG-X型
 ○ 蛍光X線分析装置に Philips 社製X線管球

(タングステン対陰極：2.7 kW) を装着したもの
 ○ボールミル：吉田製作所製ボールミル
 ○加圧成型器：MAEKAWA TESTING MACHINE Co., TYPE. M

	V-K α	Ti-K β	Sc-K α
回折角	76.96°	77.33°	97.75°
バックグラウンド補正角	76.86°	77.23°	97.40°
	77.06°	77.43°	98.10°

2-2 試薬

メタバナジン酸アンモニウム (NH₄VO₃)、酸化スカンジウム (Sc₂O₃)、酸化チタニウム (TiO₂)、ホウ酸 (H₃BO₃)、ケイ酸 (SiO₂)

3. 分析方法

3-1 X線分析条件

測定条件は表1のとおりである。クロム (Cr) 対陰極、分光結晶 EDDT でプロポーショナル計数管を使用した場合、検出感度がよくなるが、内部標準物質 Sc (K α) と Ca (K β) が重なるために、内部標準物質として Sc は適当でない。

また、内部標準としての散乱線の選択も困難である。測定には波高分析器を使用し、定時計数法によった。なお、検出強度はそれぞれの元素についてバックグラウンド補正を行った。

表1 X線分析条件

X線管	タングステン対陰極
管電圧電流	50 KV - 40 mA
分光結晶	LiF
検出器	シンチレーション計数管 (S.C)
X線通路	真空
計数時間	100. sec

表2 基質変化による Sc, V の強度変化

SiO ₂ : H ₃ BO ₃ バナジウム濃度	×10 ² count					
	I _{Sc}			I _V		
	0 : 1	2 : 3	3 : 2	0 : 1	2 : 3	3 : 2
50 μ g/g	78	61	56	130	72	50
250 "	80	60	52	514	318	278
500 "	76	61	49	1080	754	575
800 "	81	58	50	1804	1067	856
1,000 "	80	60	50	2150	1491	1100

3-2 試料処理

土壌は採取する場所によって含まれる元素の組成がかなり変化することから、マトリックスが変動し、X線絶対強度は基質組成により大きく左右されると予想された。土壌はケイ酸 (SiO₂) がほとんどを占めることから、ケイ酸とホウ酸 (H₃BO₃) の種々混合によるモデル標準基質を調製して内部標準法による検討を行った。内部標準元素としては、一般に土壌中に含有されず、しかも、被測定元素に近い元素であるスカンジウム (Sc) を 100 ppm になるように添加した。

土壌試料は乳鉢で軽く粉碎した後、乾燥機 (105 °C) で約 2.4 時間乾燥させてデシケータ中で放冷した。この試料を 4 g 分取し、あらかじめホウ酸で 500 μ g/g に調製したスカンジウムを 1 g 加え、ボールミルで 3 分間混合微粉碎し、10t/cm² で加圧成型した。

4. 実験および結果

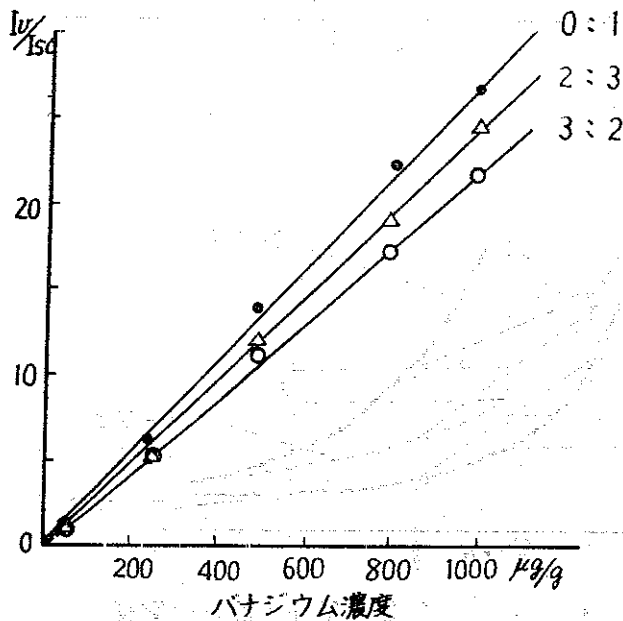
4-1 基質変化

スカンジウムを一定濃度 (100 μ g/g) に保った各基質中での Sc-K α と V-K α の X線強度を測定した結果は表2のとおりである。ただし V-K α のバックグラウンド補正角は 76.80° - 77.12° である。

表 3. Sc, V強度の比

バナジウム濃度 SiO ₂ :H ₃ BO ₃	I _V / I _{Sc}		
	0 : 1	2 : 3	3 : 2
50 μg/g	1.67	1.18	0.89
250 "	6.43	5.30	5.35
500 "	14.21	12.36	11.74
800 "	22.27	18.40	17.12
1,000 "	26.88	24.85	22.00

図 1. 基質変化による検量線



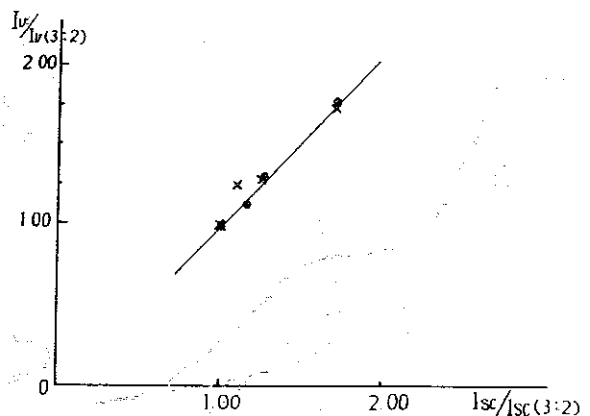
この結果、バナジウムのX線強度 (I_V) は同一濃度でも、基質組成に大きく左右された。そこで、補正法として I_V / I_{Sc} をとりバナジウム濃度との関係を示したのが表 3、図 1 である。しかしながら、この補正法では基質変化により検量線は明らかな差を生じ、十分でないと考えられた。

そこで、スカンジウムおよびバナジウムをそれぞれ 100 μg Sc/g および、100 μg V/g、25 μg V/g に保った各基質中での蛍光X線強度を測定し、SiO₂:H₃BO₃ = 3 : 2 との強度比を調べた。回折角とバックグラウンド補正角は前測定と同一である。(表 4)

表 4. 基質変化による I_{Sc} / I_{Sc(3:2)} と

SiO ₂ :H ₃ BO ₃	I _{Sc} / I _{Sc(3:2)}		I _V / I _{V(3:2)}	
	含100μg V/g	含25μg V/g	100μg V/g	25μg V/g
0 : 1	1.67	1.64	1.76	1.73
1 : 4	1.23	1.23	1.33	1.31
2 : 3	1.17	1.09	1.08	1.22
3 : 2	1.00	1.00	1.00	1.00

図 2. 基質変化による I_{Sc} / I_{Sc(3:2)} と I_V / I_{V(3:2)} の関係



この結果より、基質組成が SiO₂ と H₃BO₃ の場合は、実験的に

$$\frac{I_V}{I_{V(3:2)}} = a \cdot \frac{I_{Sc}}{I_{Sc(3:2)}} + b$$

と表わすことができる。

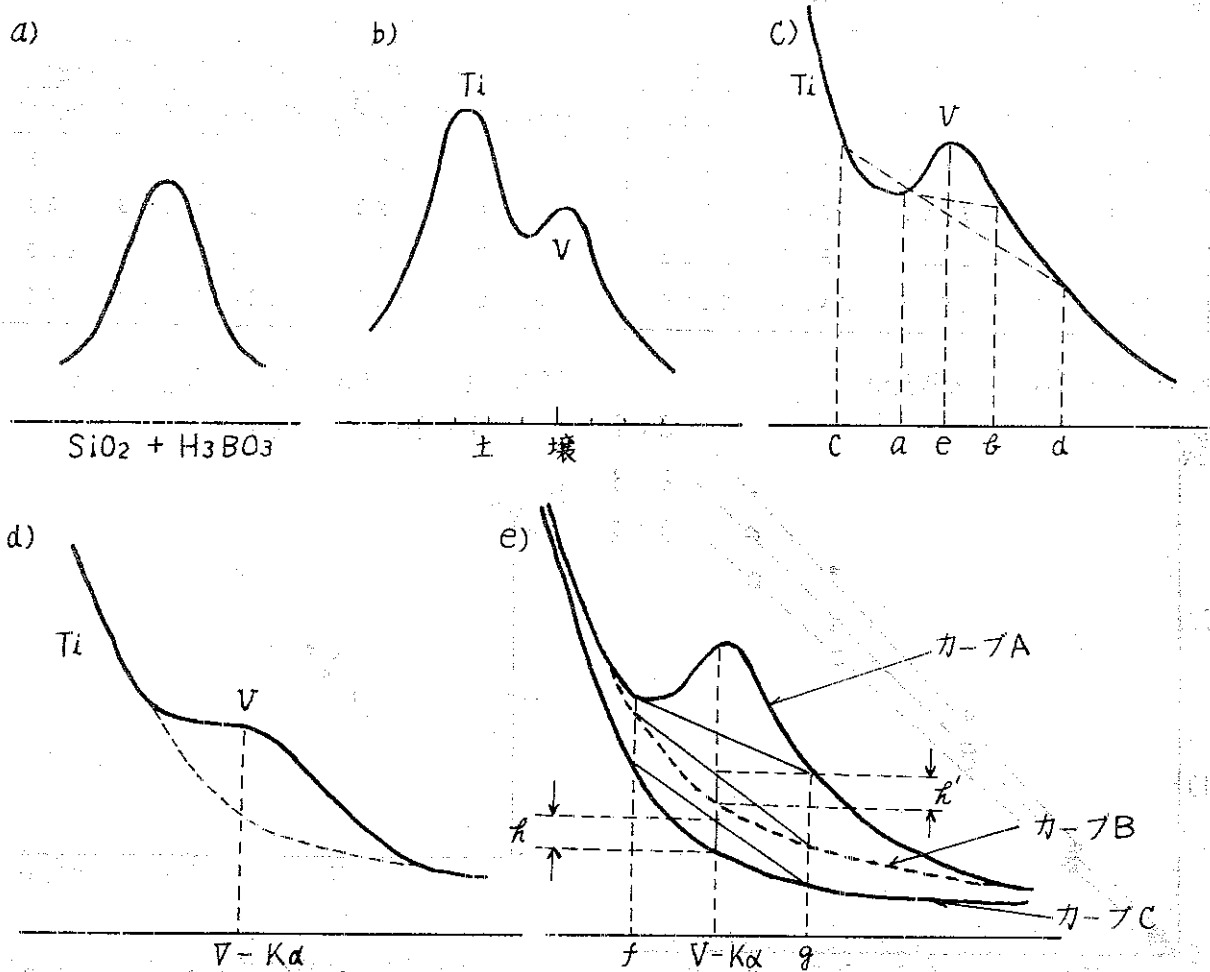
すなわち、このことは種々の基質組成によって得た被測定元素の蛍光X線強度を SiO₂:H₃BO₃ = 3 : 2 におけるモデル標準基質で得た蛍光X線強度に変換することによって、試料中のバナジウムの定量ができることを示している。

4-2. チタンの影響

SiO₂ と H₃BO₃ のモデル標準基質においてはバナジウムのピークと重なる元素は含まれていなかったが、実際の土壌中には 1,000 ~ 10,000 ppm 程度の多量なチタンが含まれており、しかも、チタンのピークはバナジウムのピークと重なるために測定が非常に困難である。

(図 3 - a), b))

図 3



また、 $V-K\alpha$ の近隣にタングステン ($W L\beta_2$, $W L\beta_3$) のピークがあるため、そのピークの影響をうけないバックグラウンドの選択はほとんど不可能である。したがって、みかけの $V X$ 線強度から $V-K\alpha$ に重なった $Ti-K\beta$ の強度をさしひいて純 $V-K\alpha$ を求める常法は適当でない。

バナジウムが多量に含まれていれば、図 3-c) の a, b, c を測定することによって定量はできるが、チタン量に比べれば極めて少ないために d) のような形になっているものがほとんどである。バックグラウンド補正角 a, b を $V-K\alpha$ ピーク e に近づければ、精度および定量感度がおちる。一方、バックグラウンド補正角を e より遠ざけて c, d を測定しても、真のバナジウム強度は得られず、負になりかねない。

そこで、上図(e)の Ti の凹部(h)が無視できないので、その検討を行った。

4-2-i Ti 量と Ti (凹) 量との関係

図 3-e) のカーブ C はチタンのピーク曲線であり、この試料にバナジウムを添加するとカーブ A となり、このときのベースラインをカーブ B とすれば、バナジウム量がチタン量に比べて極小ならば $h \approx h'$ とみなすことができる。

そこで $SiO_2:H_3BO_3 = 0:1$ および $3:2$ において、 Ti 量を種々変化させて h の測定を行った。(表 5)

表 5 Ti 量変化による I_{Ti} と $I_{Ti(凹)}$ の関係
×10²count

$SiO_2:H_3BO_3$	$I_{Ti(凹)}$		I_{Ti}		$I_{Ti} / I_{Ti(凹)}$	
	0:1	3:2	0:1	3:2	0:1	3:2
0.05 %	8	2	102	40	128	200
0.10 "	10	4	162	75	162	188
0.30 "	35	16	469	237	134	148
0.50 "	68	28	819	389	120	139
0.70 "	89	34	1090	555	122	163

平均 133 168

この結果、Ti 量変化による $I_{Ti} / I_{Ti(IV)}$ は一定と考えられ、平均からの誤差は $I_{Ti(IV)}$ に換算して 0 : 1, 3 : 2 ともに $5 \times 10^2 \text{ count}$ 以内であった。

また 0 : 1 より 3 : 2 の方がバラつきが大きい、これは $I_{Ti(IV)}$ の絶対強度が小さいために、

若干のカウント誤差が Ti / Ti へこみの値に大きく影響するためと思われる。

次に、基質組成の変化による $I_{Ti} / I_{Ti(IV)}$ を検討するため、Ti 量を一定 (0.3%) に保って、X線強度を測定した。(表 6) ✓

表 6. 基質変化による I_{Ti} と $I_{Ti(IV)}$ との関係

SiO ₂ :H ₃ BO ₃	×10 ² count		$I_{Ti} / I_{Ti(IV)}$	×10 ² count	
	$I_{Ti(IV)}$	I_{Ti}		$\frac{I_{Ti}}{153}$	$I_{Ti(IV)} - \frac{I_{Ti}}{15.3}$
0 : 1	33	496	15.0	32	+1
1 : 4	21	386	18.4	25	-4
2 : 3	20	306	15.3	20	±0
3 : 2	18	237	13.2	15	+3
4 : 1	13	188	14.5	12	+1

この結果、 $I_{Ti} / I_{Ti(IV)}$ は測定装置のカウント誤差を $5 \times 10^2 \text{ count}$ とみても十分一定であるとみることができる。すなわち、Ti 量の変化および基質変化に関係なく Ti 量を測定することによって $Ti(IV)$ の定量ができることを示している。

4-2-ii $Ti(IV)$ による検量線の検討

Ti 量を約 0.3% に保った SiO₂ : H₃BO₃ = 3 : 2 の基質において、バナジウムを測定を行った。このときの $Ti(IV)$ の測定角はバナジウムの測定角と同じである。

添加 バナジウム量	×10 ² count		
	σ $I_V - \left(\frac{I_{Ti}}{-17.8}\right)$	η $S(n) - S(1)$	$\sigma - \eta$
S(1) 0 mg/g	0	0	-
S(2) 25 "	14	15	-1
S(3) 50 "	28	29	-1
S(4) 100 "	69	68	+1
S(5) 250 "	139	140	-1
S(6) 500 "	307	311	-4

上表の $Ti(IV)$ は、バナジウムを添加した試料については、つまりバナジウムの X線強度である。通常添加法において真のバナジウム量を出すためには、それぞれのバナジウム添加 X線強度からバナジウム無添加 X線強度を差し引けばよい。それが、 η の値である。

また一方、バナジウムを添加しない $Ti(IV)$ の定量と Ti 量の関係から $I_{Ti} / I_{Ti(IV)} = -17.8$ の係数を算出し、これによって他のサンプルの Ti へこみを Ti 量から換算し、その補正を行った真のバナジウム量が σ の値である。 $I_{Ti} / I_{Ti(IV)}$ は測定のたびに行うべきである。

この結果、 σ , η はかなりいい精度で一致した。

表 7. $Ti(IV)$ による検量線の検討

添加 バナジウム量	×10 ² count		×10 ² count	
	$I_{Ti(IV)}$ (I_V)	I_{Ti}	$I_{Ti} / I_{Ti(IV)}$	$\frac{I_{Ti}}{-17.8}$
S(1) 0 mg/g	-14	249	-17.8	-14
S(2) 25 "	1	223	-	-13
S(3) 50 "	15	232	-	-13
S(4) 100 "	54	270	-	-15
S(5) 250 "	126	240	-	-13
S(6) 500 "	297	175	-	-10

したがって、 $I_{Ti} / I_{Ti(四)}$ の係数を定めること
 によって、実際の土壤中の Ti 量の変化にかかわ
 らず、 $I_{Ti(四)}$ の補正をすることによって Ti の影
 響を解消することができ、定量感度も $25 \mu\text{g/g}$ 以
 下に行うことができると考えられた。↗

4-3 測定角の検討

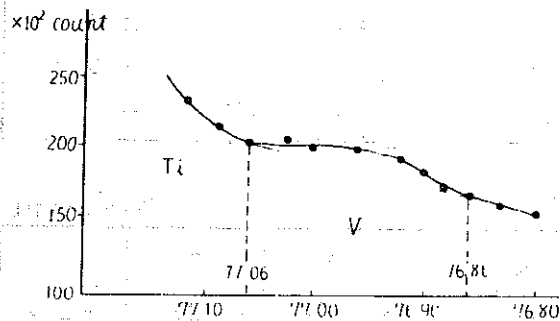
バナジウム の回折角は 7696° としてバックグラ
 ウンド補正角をいろいろと変化させて絶対強度を
 調べてみた。試料として土壌を使用した。↙

(表 8.9)

表 8 バックグラウンド強度

						$\times 10^2 \text{ count}$
7680°	7683°	7686°	7688°	7690°	7692°	7696°
153	157	167	173	181	188	196
7700°	7702°	7704°	7706°	7709°	7712°	
199	205	201	201	213	230	

図 4 バックグラウンド



この結果、バックグラウンド補正角が 76.86°
 -77.06° の場合、バナジウムの絶対強度は最も
 大きくなった。なお、バックグラウンド補正角を
 76.96° に近づけると絶対強度が小さくなり、ま
 た遠ざけると Ti ピークの影響によりバックグラ
 ウンドラインがバナジウムのピークの下になり、
 強度が負になると予想された。すなわち、バック

表 9. バックグラウンド補正角変化による V の絶
 対強度

バックグラウンド補正角	I_v
$76.80^\circ - 77.12^\circ$	4
$76.83^\circ - 77.09^\circ$	11
$76.86^\circ - 77.06^\circ$	12
$76.88^\circ - 77.04^\circ$	9
$76.90^\circ - 77.02^\circ$	3
$76.92^\circ - 77.00^\circ$	2

グラウンド補正角 $76.86^\circ - 77.06^\circ$ の場合が
 最も精度がよいと考えられた。

さらに、この土壌にバナジウムを $50 \mu\text{g/g}$ 、
 $250 \mu\text{g/g}$ 、 $500 \mu\text{g/g}$ 、 $800 \mu\text{g/g}$ 、 $1000 \mu\text{g/g}$
 増加するように保って、上記測定と同様の操作を
 行った。(表 10)

表 10. バックグラウンド補正角変化による V の絶対強度

バックグラウンド 補正角	添加バナジウム量					
	$0 \mu\text{g/g}$	50	250	500	800	$1000 \times 10^2 \text{ count}$
$76.80^\circ - 77.12^\circ$	4	50	255	543	836	1,092
$76.83^\circ - 77.09^\circ$	11	37	197	413	634	834
$76.86^\circ - 77.06^\circ$	12	24	128	267	408	549
$76.88^\circ - 77.04^\circ$	9	15	89	184	282	375
$76.90^\circ - 77.02^\circ$	3	10	50	114	162	223
$76.92^\circ - 77.00^\circ$	2	4	25	53	72	103

基質が一定の場合、バナジウム量 m とバナジウムの X 線強度 I_V の間には

$$I_V = K \cdot m \quad K: \text{定数} \quad \nearrow$$

の式が成り立つ。

そこで、上記測定の妥当性をみるために K を求めてみた。(表 1 1) \checkmark

表 1 1. バックグラウンド補正角変化による K 値

バックグラウンド補正角	バナジウム添加量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)					平均
	50	250	500	800	1,000	
$7680^\circ - 7712^\circ$	1.00	1.02	1.09	1.05	1.09	1.05
$7683^\circ - 7709^\circ$	0.74	0.79	0.83	0.79	0.83	0.80
$7686^\circ - 7706^\circ$	0.48	0.51	0.53	0.51	0.55	0.52
$7688^\circ - 7704^\circ$	0.30	0.36	0.37	0.35	0.38	0.35
$7690^\circ - 7702^\circ$	0.20	0.20	0.23	0.20	0.22	0.21
$7692^\circ - 7700^\circ$	0.08	0.10	0.11	0.09	0.10	0.10

この結果、50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以上のバナジウムを含むものについては、 K は一定であり、いつれの測定角においても、測定は可能であった。

精度は、 K の値が大きいほうがよい。しかしながら 50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下のバナジウムを含むものについては、無添加バナジウムの土壌で検討したとおり、 $7686^\circ - 7706^\circ$ が最良であることから、以後の測定は $V - K\alpha$ (7696°)、バックグラウンド補正角 ($7686^\circ - 7706^\circ$) とした。

4 - 4. 検量線の作成

バナジウムとスカンジウムをそれぞれ 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ V/g 、100 $\mu\text{g}/\text{g}$ Sc/g に保った各基質での測定を行い、4 - 2 の項における $I_V / I_V^{3:2} = a \cdot I_{\text{Sc}} / I_{\text{Sc}}^{3:2} + b$ の a 、 b の値を求めた。

表 1 2. $a \cdot b$ を求めるための基質変化による Sc 、 V の強度

$\text{SiO}_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$	I_{Sc}	I_V	$\times 10^2 \text{count}$	
			$\frac{I_{\text{Sc}}}{I_{\text{Sc}}^{3:2}}$	$\frac{I_V}{I_V^{3:2}}$
0 : 1	91	115	1.75	1.89
1 : 4	70	85	1.35	1.39
2 : 3	61	71	1.17	1.16
3 : 2	52	61	1.00	1.00

この結果、

$$\frac{I_V}{I_V^{3:2}} = 1056 \cdot \frac{I_{\text{Sc}}}{I_{\text{Sc}}^{3:2}} - 0.056 \quad \text{--- (A)}$$

を得た。

また、 $\text{SiO}_2 : \text{H}_3\text{BO}_3 = 3 : 2$ における検量線は 4 - 2 - ii) より

$$I_V^{3:2} = 0.600 \cdot m \quad \text{--- (B)}$$

m : バナジウム濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)

$I_V^{3:2}$: 10^{-2} count

(B) を (A) に代入して整理すると

$$m = \frac{I_{\text{Sc}}^{3:2}}{0.600 (1056 I_{\text{Sc}} - 0.056 I_{\text{Sc}}^{3:2})}$$

となる。

4 - 5. 検量線の検討

土壌試料の組成変化によるマトリックスの変動が X 線強度に影響を及ぼすため、その補正法として、ケイ酸とホウ酸のモデル標準試料を調製し、スカンジウムによる内部標準法をとってきた。しかし、土壌中には他の元素が多種多様に混入しており、それらの元素による影響も無視できないと考えられた。そこで、土壌 3 g を分取し、スカンジウムを 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ に保って、バナジウムを種々の濃度に変化させて、その X 線強度を測定した。

(表 1 3)

表 1 3 添加法による Sc, V の強度

添加バナジウム量 (m)	I _{Sc}	I _V	添加 I _V	K = $\frac{\text{添加 I}_V}{m}$
0 $\mu\text{g/g}$	49	13	0	
100 "	48	74	61	0.61
250 "	48	161	148	0.59
500 "	50	298	285	0.57
800 "	51	485	472	0.59
1,000 "	52	647	634	0.63

平均 50

この結果,

$$I_V = 0.599 \cdot m$$

m : バナジウム濃度 ($\mu\text{g/g}$)

を得た。

これは、4-5 の(B)式とほぼ一致し、両試料のスキャンジウム X 線強度は、モデル標準試料が $52 \times 10^2 \text{ count}$ 、土壌資料が $50 \times 10^2 \text{ count}$ であった。

この土壌試料による検量線をモデル標準試料の検量線に変換すると $I_V = 0.575 \cdot m$ となった。

このことより、土壌試料中では土壌成分のマトリックス効果による Sc X 線強度の減少のため、実際の添加バナジウム量より若干高い値となった。

(表 1 4)。ただし、モデル標準試料の検量線に変換した土壌中への添加バナジウム量は、ほぼ 10% 内の高い値であった。

表 1 4 土壌中への添加バナジウム量の本実験法の補正值

添加バナジウム量 ($\mu\text{g/g}$)	本実験法によるバナジウム量の算出 ($\mu\text{g/g}$)
100	106
250	257
500	496
800	821
1,000	1,103

すなわち、土壌中の他の元素の影響は、ホウ酸で土壌試料を希釈することにより緩和することができ、当実験のモデル標準試料による補正法でバナジウムの測定は可能であると考えられた。

4-6. 再現性の検討

約 0.5% Ti, 100 $\mu\text{g/g}$ V, 100 $\mu\text{g/g}$ Sc を含むモデル標準基質 ($\text{SiO}_2 : \text{H}_3\text{BO}_3 = 3 : 2$) における Ti, V, Sc の X 線強度を測定し、本実験の補正により添加したバナジウム量を求めた結果を表 1 5 に示した。

表 1 5. 本実験法による測定精度

サンプルNo.	添加バナジウム量 ($\mu\text{g/g}$)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)
1	100	102
2	100	95
3	100	100
4	100	105
5	100	105

この結果、標準偏差 (σ) = 4.4 $\mu\text{g/g}$ 、変動係数 (C. V.) = 4.4% であった。

4-7. 結果

表 1 6. 土壌中のバナジウム測定結果

サンプルNo.	バナジウム濃度 (ppm)	測定回数
Na-1	30	2
Na-2, 3 (表層)	84	2
Na-2, 3 (表層下 20cm)	82	2
Na-4	59	2
Na-5	31	2
Na-6	30	2
Na-7	89	2
Na-100	48	2
Na-101	57	2
Na-103	71	2
Na-104	95	3
Na-105	150	2
Na-107	39	2
Na-110	30	2
Na-111	33	2
Na-113	72	2

岩石中のバナジウムは主として発光分析法、吸光光度法、原子吸光光度法などによって定量されている。ここでは、吸光光度法によるBPA法(ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン法)との比較検討を行った。BPA法における前処理は次のとおりである。乾燥試料5gを分取し、これに硝酸を加え、亜硝酸ガスの発生が終わったら、冷後30%の過酸化水素10mlを滴加し、さらに60分間加熱する。冷後、水を加えてろ過し、250mlとする。これを水浴上で蒸発乾固し、硫酸2mlを加え、加温して溶かし、水を加えて250mlの試験試料とした。

BPA法による測定結果は表17のとおりである。

表17. 蛍光X線分析とBPA法による比較

サンプルNo.	BPA法		蛍光X線法
	測定値 ppm	測定回数	測定値 ppm
No. - 2, 3 (表層下20cm)	81	7	82
No. - 4	54	4	59
No. - 5	29	1	31
No. - 6	39	6	30
No. - 100	50	4	48
No. - 101	49	1	57
No. - 107	27	4	39
No. - 111	26	1	33

この結果、バナジウムの蛍光X線分析法とBPA分析法との差はほぼ10ppm以内であり、BPA法の分析時間は、25~30時間/検体であった。

4-8. マトリックス効果

本実験ではモデル標準試料としてケイ酸とホウ酸の種々混合試料を調製したが、実試料中には、数%にのぼるFe, Al, Mn, Mg, Ca, Na, K等が含有されているため、これらの元素のマトリックス効果(吸収効果および励起効果)は無視できないと考えられた。ことに内部標準物質Scと被測定元素Vの吸収端波長はTiおよびCaの吸収端

波長に近接するためFe, Alとともにそのマトリックス効果を検討した。

4-8-i Ca

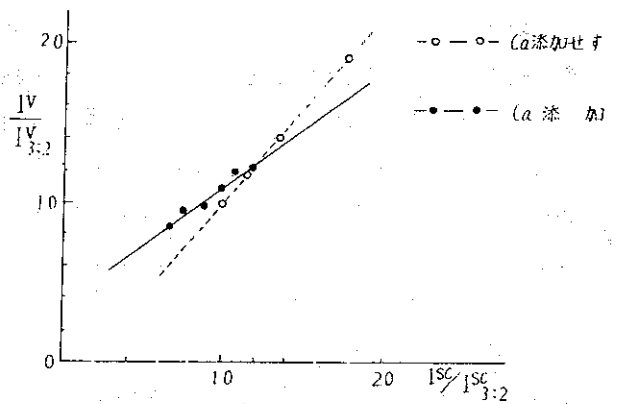
基質SiO₂:H₃BO₃=2:3でSc, Vを100ppmに保ち、CaO(酸化カルシウム)を0, 1, 3, 5, 7, 10%になるように添加してScとVのX線強度を測定した。

表18. Caによるマトリックス効果

添加CaO	×10 ² count			
	I _{sc}	I _v	I ^{sc} /I _{3:2} ^{sc}	I ^v /I _{3:2} ^v
0%	62	73	1.19	1.20
1	56	72	1.08	1.18
3	51	66	0.98	1.08
5	46	60	0.89	0.98
7	38	56	0.73	0.92
10	35	51	0.67	0.84

この結果、CaOの添加によって、ScおよびVのX線強度はCaの吸収効果により、減少した。しかしながら、そのマトリックス効果はScとVに対してそれぞれ違った影響を及ぼすため、I^v/I_{3:2}^v ~ I^{sc}/I_{3:2}^{sc}の直線の傾きはモデル標準基質の場合と異なった結果が得られた。(図5)

図5. Ca添加によるI^{sc}/I_{3:2}^{sc}とI^v/I_{3:2}^vの関係



4-8-ii Al

Caと同様に基質SiO₂:H₃BO₃=2:3で、

ScおよびVを100ppmに保ち Al₂O₃を0, 1, 3, 5, 7, 10%になるように添加して Sc, VのX線強度を測定した。

表19 Alによるマトリックス効果

添加Al	I ^{Sc}	I ^V	I ^{Sc} /I _{3:2} ^{Sc}	I ^V /I _{3:2} ^V
0 %	59	73	1.13	1.20
1	56	72	1.08	1.18
3	57	72	1.10	1.18
5	54	74	1.04	1.21
7	51	72	0.98	1.18
10	50	73	0.96	1.20

この結果、Al₂O₃の添加によって、Sc X線強度は減少したが、VのX線強度は一定とみなされた。

4-8-iii Fe, Ti

基質SiO₂・H₃BO₃=2:3でSc, Vをそれぞれ100ppmに保ち、Fe粉末を0, 1, 3, 5, 7, 10%となるように添加した。また、Tiについても、Ti濃度が0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7%となるように添加して Sc, およびVのX線強度を測定した。その結果、これらの濃度範囲では、Fe, Tiともにマトリックス効果は認められなかった。

5. 結論

一般にマトリックス効果の補正法として、内部標準法あるいは散乱線法が適用されるが、本実験によるモデル標準試料のマトリックス効果の検討により、一般土壌においては、V以上の重元素の励起効果は無視できるが、Sc以下の元素による吸収効果の補正は不可能であると考えられた。ことにCaのマトリックス効果が大きいことから、モデル標準試料はSiO₂, H₃BO₃に加えてCaO, およびK₂Oを添加すると実試料の測定精度が増すと予想される。

また、Caのマトリックス効果よりCaはVよりもScに対して強い吸収効果を及ぼすことから、

本法による分析法による分析値は真の値よりも高い分析値を与えられられた。

被測定元素Vの濃度が高い場合、実試料をH₃BO₃で適当に希釈すればマトリックス効果による影響はある程度緩和することができる。

本法では内部標準添加法によるマトリックスの補正を行ったが、内部標準物質Scを500 μg/gに調製する際の不均一性、および秤量誤差による測定精度の低下も又見逃せない。したがって、内部標準としてV-Kαに近接する対陰極物質W-Lβ(2)を使用することも検討する余地があろう。

なお、本法によるバナジウムの検出限界は、バックグラウンドのX線強度N_Bから求めた標準偏差の3倍(3N_B)をμgに換算して求めた結果22 μg/gであった。実試料は4/5倍に希釈するので、実試料中の28 μg/g以下のバナジウムは検出できなかった。

0.3%Tiを含む場合、Tiの本補正を行わないと、定量限界は50 μg/gであり、Tiの本補正法により、かなり定量感度がよくなった。

また、計数値の標準誤差3σ(%)は2.2%以下であり、100秒の計数時間で十分であった。測定時間は1検体あたり15~20分を要した。

今後の課題として

- (1) 測定精度を高めること
 - (2) 経年変化
- が大きなポイントである。

土壌中のバナジウム含有量は母岩自体に相当な上下の幅があり、1例として下表の測定結果が報告されている。⁵⁾

単位: ppm

蛇紋岩	槽斑攪糲岩	安山岩	花崗岩	石母英片雲岩	頁岩	砂岩	砂岩	珪岩
100	200	100	20	250	200	200	60	250

このように、バナジウム含有量は土壌成因に基づく地域性が高く、本測定の結果30~150ppmの範囲でバナジウムが検出されたが、今後バナジウムを燃料油燃焼による煤塵の影響を知る一つの指標と考え、経年調査を実施していく。

参 考 文 献

- 1), 6) 多田 治：有害物管理のための測定法，第1部，無機編下，P149 (1972)
- 2) Z. H. Kalman, L. Heller : Anal. Chem 34, 946 (1962)
- 3) R. H. Heidel, V. A. Fassel : Anal. Chem. 33, 913 (1961)
- 4) 田中英樹，尾崎富生，森口祐三，北村弘行，橋詰源蔵：分析化学，23, 333 (1974)
- 5) 小林 隆：公害と対策，11, 1300 (1975)