

テーマ：重金属含有土砂の判定・測定技術

## 蛍光X線分析装置による 重金属の迅速分析



応用地質株式会社

エンジニアリング本部

中條邦英

# 目次

1. はじめに 迅速分析の必要性など
2. 測定方法の検討
3. 分析手法の概要
4. 分析結果
5. まとめ
6. おわりに

# 1. はじめに

- ・ **土壤汚染対策法が平成15年に制定され、建設工事や土地売却に伴った土壤汚染調査を行うケースが増加し、重金属による汚染問題が顕在化している。**
- ・ **さらに平成22年4月に土壤汚染対策法の一部が改正され、それまで「自然的原因による有害物質が含まれる土壤」については「法の対象外」とされていたが、改正後「法の対象」となったことから、今後ますます重金属含有土壤の調査および対策が行われる機会が多くなると予測される。**

# 迅速分析の必要性

**汚染調査および対策を行ううえで、試料に重金属が含まれるのか否かを迅速に判断することは、対策費用の低減化と調査期間の短縮化を図るためには重要。**

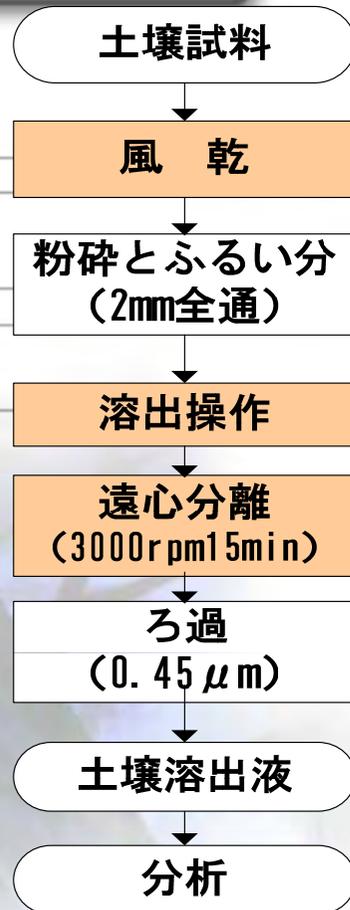


**しかし、土壌汚染対策法の溶出量試験では結果が得られるまで2週間程度を要し工事の進捗に支障を来す。**



**現位置で簡便で正確な値が得られる迅速分析手法が望まれている。**

# 土壤汚染対策法の溶出液の作成



風乾操作 直射日光の当たらない風通しの良いところで乾燥・・・1～2日

6時間連続振とう

検液の作成では土質や地質状況によって溶出傾向が大きく異なる。そのため、単に振とう時間を短くすることでは公定法との相関がとれないケースが出るため我々は現場毎に振とう時間の短縮を図る予備実験を行い、現場に適した溶出液の作成方法を提案している。

# 迅速分析法の検液の作成

## ★試料の調整

代表性のある箇所を少量採取。  
できるだけ広げて乾燥。

## ★乾燥方法:

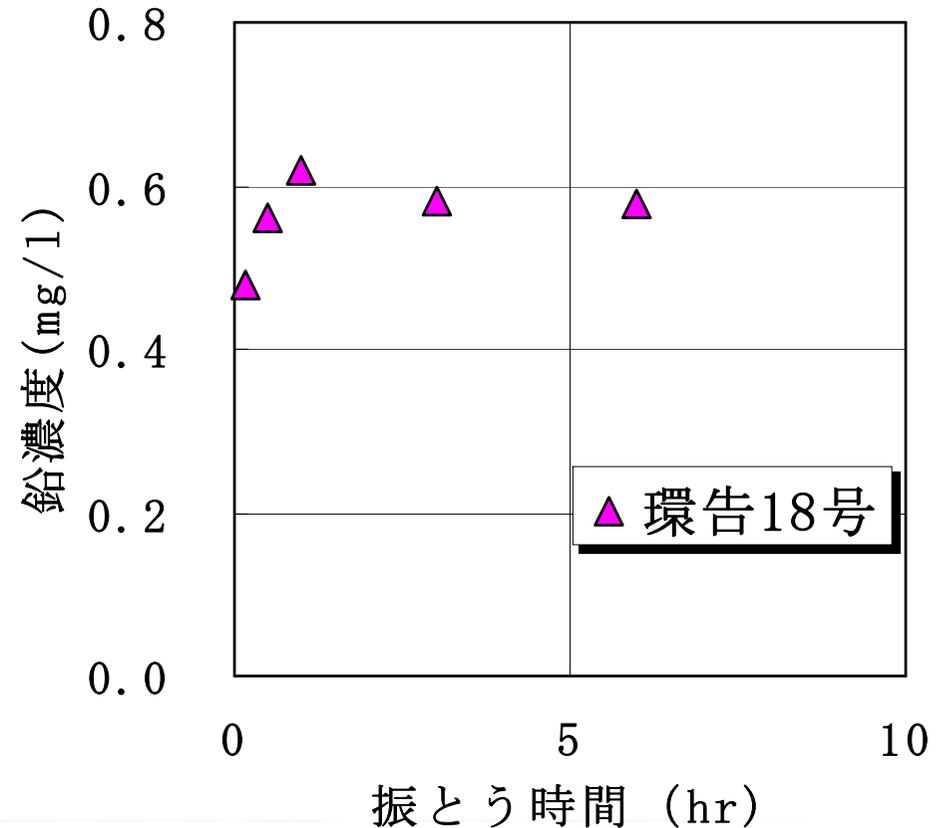
ドライヤー(20分程度)

乾燥機・ホットプレート

電子レンジ・金属が多いと線光する

## ★遠心分離

遠心分離を行わない場合はろ紙が  
目詰まりをしない程度に交換する。



## ★溶出時間の短縮

## 2. 測定方法の検討

### 迅速分析に用いられている主な測定法

1. 吸光光度法
2. ストリッピングボルタンメトリー分析法
3. 蛍光X線分析法

以下に各測定法の特徴を示す。

# 吸光光度法



**原理:** 化学反応により目的成分を発色させ光の吸収量から濃度を測定する。

**測定試料:** 液体

**測定元素:** As, Pb, Cd, CN, F, Se, Cr<sup>6+</sup>

**測定時間:** 10～60分程度。前処理で2～3時間程度かかるものもある。

濁りや着色する溶出液には適用できない。シアンや六価クロムやフッ素は公定法として採用されている。元素によっては感度が低い物質もあるため濃縮等で時間が掛かるものもある。同時分析は不可。

# ボルタンメトリー法 (ASV)



**原理:** 試料溶出液に電位をかけて重金属等を電極上に析出させ、あわせて濃縮させる。その後、電位を解放する時に発生する電流を測定する。

**測定試料:** 液体

**測定可能元素:** As, Pb, Cd, Hg, Se

**測定時間:** 10~20分程度。

**検出限界値:** 溶出量基準値の  $1/5 \sim 1/10$

Pb, Cdの同時分析は可能。AsとPbの同時分析は不可能。非常にコンパクトで持ち運びができ操作性も良好。

# 蛍光X線分析法



**原 理**：試料にX線を照射することで発生する蛍光X線を分光して検出する装置

**測定試料**：固体

**測定元素**：As, Pb, Cd, Se, Hg

**測定時間**：10分程度。

**検出限界値**：含有量基準値の1 / 10

**同時分析が可能。**

**迅速分析で最も効率的に時間短縮が図れる方法は、多元素同時分析が出来ることと我々は考えており、蛍光X線はそれが可能であるため、その適用について検討した。**

**具体には既存技術としてキレートディスクを用いた蛍光X線分析がありますが、このディスクが高価でさらに陽イオンと陰イオンを使い分けなくてはならないため、我々はキレートを安価に生成させ陽イオンと陰イオンを同時にキレート化合物としてトラップできる方法を検討した。**

**その結果、キレート試薬にジベンジルジチオカルバミン酸塩を用いることで安価で陽イオン陰イオン同時分析が可能となった。**

# 3. 蛍光X線分析法の概要

溶出液中の重金属にキレート試薬を入れ、難溶性の化合物を作成した後、ろ過をしてろ紙上の化合物を蛍光X線分析計で測定する

## 使用装置と測定条件

蛍光X線分析計・・・アワーズテック(株)  
製OURSTEX120型

管球 : モリブデン

管電流 : 1.25mA

管電圧 : 40kV

測定時間 : 300sec

分析線

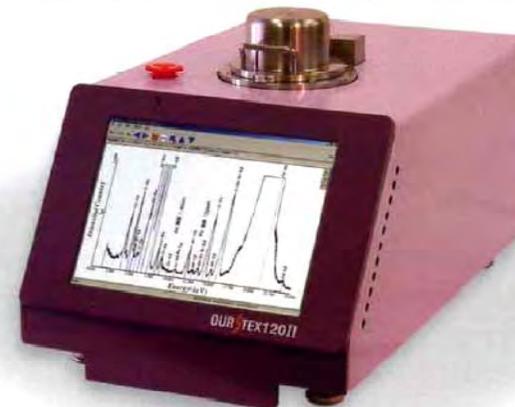
ヒ素 : K $\alpha$ 線 (鉛のL $\alpha$ 補正)

鉛 : L $\beta$ 線

標準試料は関東化学の原子吸光分析用  
(ヒ素は亜ヒ酸ナトリウムで3価)

## 土壌試料の有害重金属

(カドミウム・鉛・クロム・砒素・水銀・銅・セレン等)分析に最適

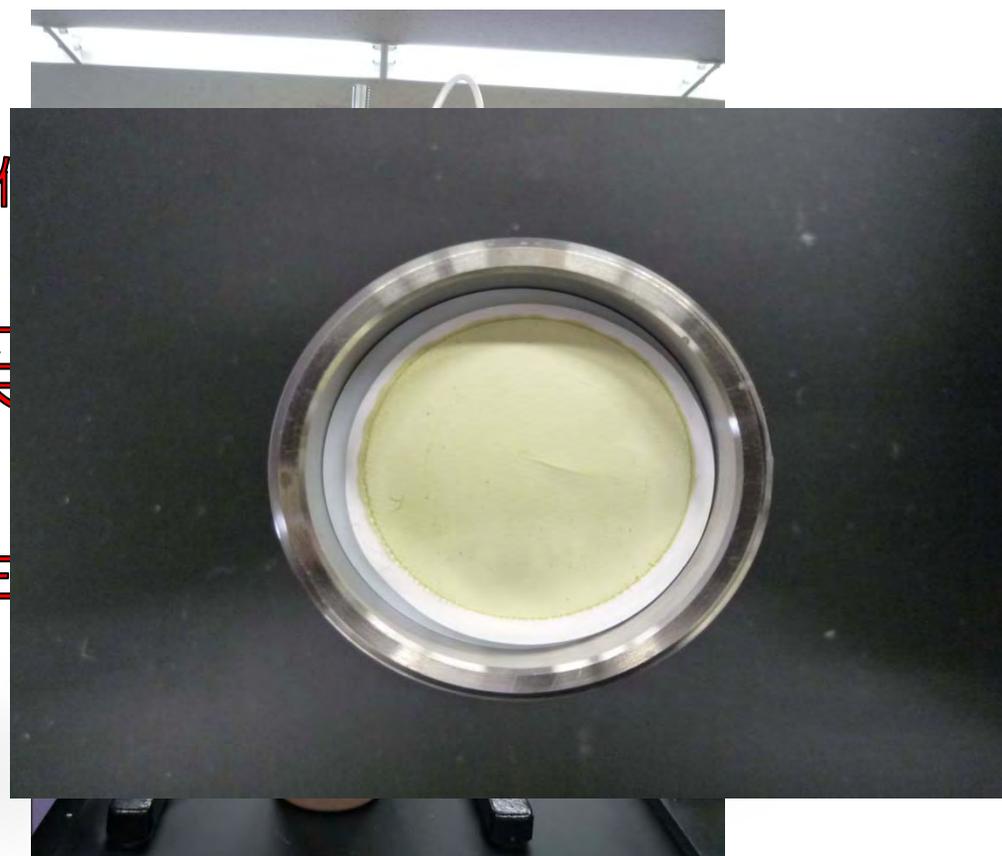
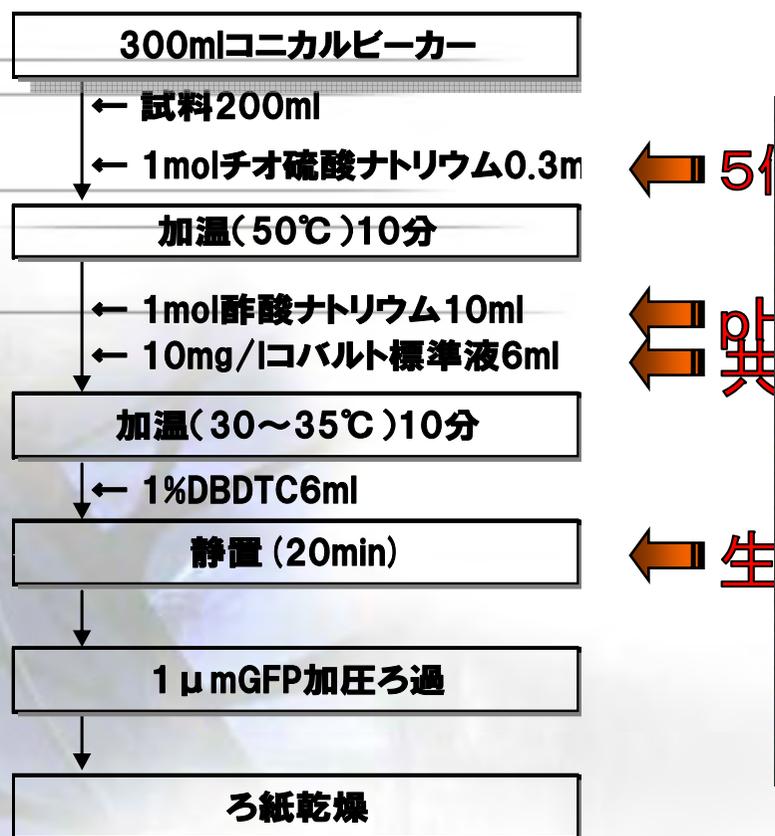


## 応用例

- 土壌中の有害重金属の分析  
(市街地土壌の汚染対策、新制度対応)
- 排水・河川水などの分析
- 大気粉塵の分析
- 汚泥・焼却灰の分析
- ……その他、固体・粉体・液体の形態を問わず分析が可能。

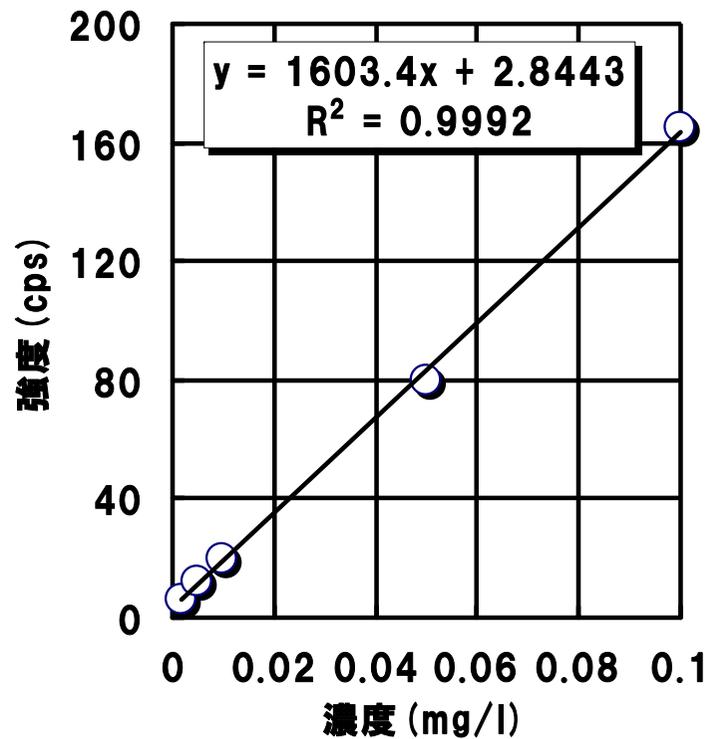
# 測定方法(前処理)

キレート試薬はジベンジルジチオカルバミン酸塩(DBDTC)を使用・・・沈殿物の難溶性が高い

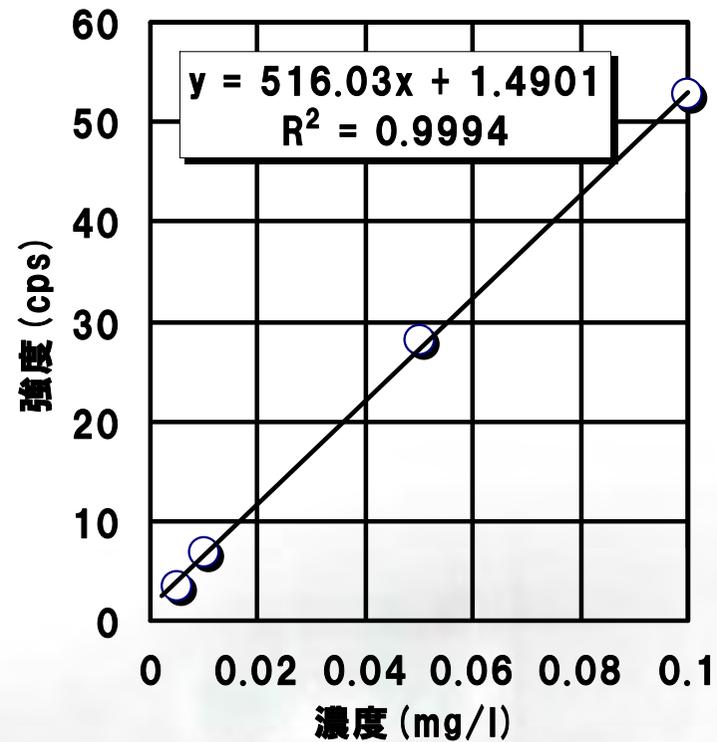


# 4. 分析結果

## DBDTC-XRF法によるヒ素と鉛の検量線

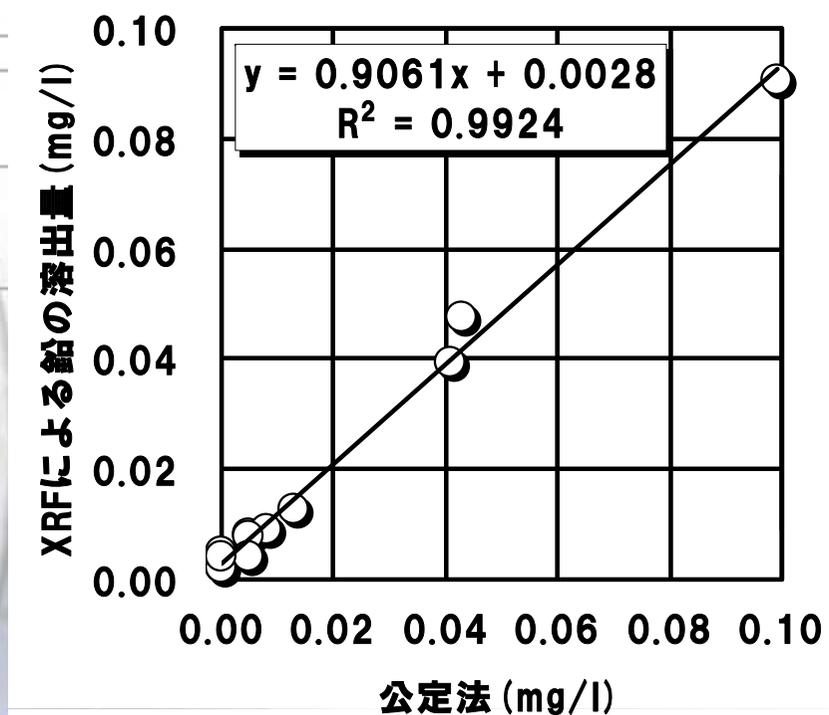


ヒ素検量線



鉛検量線

## 公定法と迅速分析の比較（15試料）



- ・ 試料は砂質試料（砂礫から砂質シルト）
- ・ ヒ素はXRFで検出されず、公定法でも検出されなかった
- ・ 鉛は相関係数0.99、直線回帰の傾きが0.9とほぼ1:1の関係にあった
- ・ DBDTC-XRF法で結果が得られるまでの所要時間は1時間であった。

鉛の公定法とDBDTC-XRF法との相関図

## 5. まとめ

今回、得られた結果を以下にまとめる

1. DBDTC-XRF法によるヒ素と鉛の検量線は0.005～0.1mg/lの範囲で良好な直線性が得られた。
2. 試料量200mlで環境基準を下回る定量下限値を得ることができた。ヒ素0.002mg/l 鉛0.005mg/l
3. 分析は約1時間で試験結果を得ることが出来た。  
DBDTCによる前処理に50分 測定10分
4. ヒ素については検出されないことを確認し公定法との整合を取ることが出来た。

## 6. おわりに

蛍光X線分析法はヒ素と鉛以外にもカドミウムや水銀等の重金属も同時に測定できる方法であるため、今後データを蓄積して報告したいと考えている。また、本方法は毒劇物を使用しないため、現場での試薬の管理を必要としないことも特徴である。

おわりに環境分析は試料の粒径や土質・岩質の違いや、試料の保管状態などにより測定結果が大きく異なることがある。そのため試料の外観や溶出液の色や濁りやpHや電気伝導率などの情報が非常に重要になる。このような情報を見逃すことなく分析技術の向上を図ることが重要と考える。