

報 文

L殻選択励起法による米中カドミウムの蛍光X線微量分析

杉原 優子¹, 早川慎二郎^{®1}, 生天目博文², 廣川 健¹

米中のカドミウムについてCd-L α 線を用いる蛍光X線分析の最適化を行った。米中に多量に含まれるカリウムのK α 線による妨害を防ぐため、K吸収端下の励起条件を用いて、カドミウムの選択励起を行った。選択励起法によりカリウム由来のバックグラウンドは大きく低減することができるが、非弾性共鳴散乱(RIXS)によるバックグラウンドが検出限界を支配していることが明らかになった。最適な励起X線エネルギーの検討を行った結果、3580 eV励起で最適化された。さらに、試料の保持方法についても検討を行い、6 μ m厚のポリプロピレン膜上に米粉末を固定化する方法によりバックグラウンドを低減した。最適条件での米中カドミウムの検出限界として0.34 ppmを実現した。

1 緒 言

カドミウムは鉱物中や土壌中など天然に広く存在し、毒性をもつ重金属である。カドミウムは主に亜鉛鉱石中の副成分として含まれ、鉱山開発などによって環境中へ排出され、一部地域の土壌に蓄積されてきた。人体へ過剰に摂取すると、腎臓障害や骨軟化症を引き起こすことが知られている¹⁾。イネはカドミウムに対して耐性を持ち、カドミウム汚染土壌でもカドミウムを吸収、蓄積しながら発育することができるため、カドミウムを蓄積しやすい植物の一つである²⁾。

現在、国内の米中カドミウムの規格基準値は玄米および精米中0.4 ppm未満と定められている。米中カドミウムの定量方法として、AAS (Atomic absorption spectrometry)³⁾やICP-AES/MS (Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry/mass spectrometry)⁴⁾⁵⁾が主に用いられているが、分析精度は高いものの、酸分解による試料の溶液化が必要である。簡便で迅速なカドミウムのスクリーニング分析において、蛍光X線分析は大きな役割を果たしている。適切なフィルターを用いて低バックグラウンドの測定を実現することで、市販の蛍光X線分析装置を用いてK殻励起によるカドミウムの微量分析が実現しており、米中カドミウムの分析への応用も報告されている⁶⁾⁷⁾。また、SPring-8などの放射光施設においてK殻励起により腎組織中のカドミウム⁸⁾や植物組織中のカドミウム⁹⁾などの分析が報告されている。SPring-8では30 keV近くの高エネルギー

X線のマイクロビームを用いて空間分解能を持った測定も実現している。

本研究では、広島大学放射光科学研究センターの軟X線放射光を用いて、Cd-L α 線による米中カドミウムの蛍光X線分析に取り組んだ。K殻励起で使用する高エネルギーX線に対してはX線のマイクロビーム化が困難である上に、試料との相互作用が小さい。従って高輝度な放射光を用いても、薄い試料から得られる蛍光X線信号強度は低い。一方、L殻励起に必要な4 keV付近のX線についてはマイクロビーム化も比較的容易であり、植物組織中のカドミウムの分布測定なども報告されている¹⁰⁾。また、植物中の必須元素であるリン、硫黄、カルシウムなどと同時に測定を行うこともできる。一方、L α 線を用いる分析においてカリウムやアルゴンの妨害を受けることが知られている。本研究では放射光の入射エネルギー可変性を利用したカドミウムの選択励起を行い、測定の最適化を検討した。

2 実 験

2.1 X線分析装置

蛍光X線(XRF)およびX線吸収微細構造(XAFS: X-ray absorption fine structure)測定には広島大学放射光科学研究センターのビームラインであるBL11を用いた¹¹⁾。Si(111)2結晶モノクロメーターにより単色化された2 keVから5.5 keVの軟X線放射光を用いて、He置換したチャンパー内に設置された試料からの蛍光X線および転換電子を同時測定することができる。BL11では蛍光X線の検出に、Si PIN検出器(Amptek社, XR-100CR, 有効径13 mm²)を用いていたが、広い有効面積でもエネルギー分解能の点で優れ、高い計数率まで対応できるSilicon drift detector(SDD)(Amptek社, XR-100SDD, 有効径25 mm²)へ更新

¹ 広島大学大学院工学研究科: 739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

² 広島大学放射光科学研究センター: 739-0046 広島県東広島市鏡山2-313

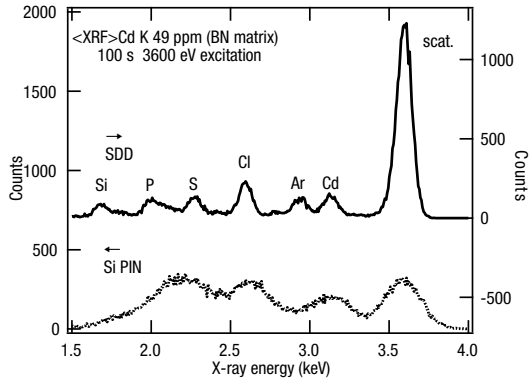


Fig. 1 XRF spectra of a BN pellet containing various elements measured with a Si PIN detector and a SDD. Incident X-ray energy was 3600 eV, and the data acquisition time was 100 s.

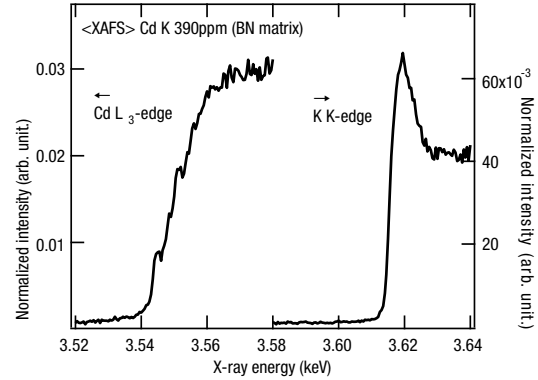


Fig. 2 Cadmium L_{3} -edge and potassium K-edge XAFS spectra of $CdBr_2$ and KBr in a BN pellet. Measurements were carried out with the X-ray fluorescence yield (XFY) mode.

した。チャンパー由来の蛍光 X 線の検出を抑え、試料からの蛍光 X 線のみを検出するために 4 mm Φ のコリメーターを用いた。入射 X 線のエネルギーを走査しながら蛍光 X 線または転換電子の収量を測定することでカリウムおよびカドミウムについての XAFS スペクトルを得た。空気パスのイオンチェンパーを用いて、入射ビーム強度をモニターし、XAFS スペクトルとしては入射ビーム強度で規格化を行ったものをデータとした。 K_2SO_4 について得られる硫黄の K 殻 XAFS スペクトルのピークエネルギーを 2481.6 eV としたが、カリウムおよびカドミウムの吸収端においては特にエネルギー校正を行っていない。

2・2 測定試料

米試料として、国立環境研究所 (NIES) 頒布の玄米粉末標準試料 NIES CRM No.10-a (Cd Low 0.023 ppm), c (Cd High 1.82 ppm) を用いた。また、共存元素の影響を調べるため、市販の試薬を混合してカドミウム、カリウムを等重量分率で含有する窒化ホウ素 (BN) マトリックス試料を作製した。 $CdBr_2$ 10.1 mg, KBr 12.8 mg, $PbCl_2$ 5.4 mg, NiO 5.3 mg に BN 500.0 mg を混合し、カドミウム、カリウムをそれぞれ 7.82×10^3 ppm 含有する粉末を調製した。その粉末を BN で希釈し、カドミウムを 390 ppm, 200 ppm, 98 ppm, 49 ppm, 24 ppm, 13 ppm 含有する粉末を調製した。それぞれの濃度の粉末 200.0 mg について錠剤成型器を用いて面積 1.33 cm^2 のペレットを作製し、測定試料とした。

3 結果と考察

3・1 検出器のエネルギー分解能による蛍光 X 線スペクトルの変化

カドミウム、カリウムをそれぞれ 49 ppm 含む BN マトリックス試料の蛍光 X 線スペクトルを Fig. 1 に示す。測定

条件は 3600 eV 励起、100 s 積算である。Cd- L_{α} 線ピークの半値幅 (FWHM: Full width at half maximum) は、Si PIN 検出器で約 250 eV であるのに対して、SDD で約 120 eV であった。SDD を用いることで、大きくエネルギー分解能が向上し、チャンパー内の置換が不十分で残存しているアルゴンによるピークと明確に分離されている。リンや硫黄は試料調製時の汚染に由来すると考えられるが、Si PIN 検出器では分離されたピークとして検出できていないのに対して、SDD では明瞭なピークとして検出できた。検出器のエネルギー分解能は S/B に大きく影響しており、SDD を用いることで検出限界が大きく改善されたため、以後は SDD で得られたデータを示す。

3・2 カリウム共存下でのカドミウム L 殻の選択励起

3・2・1 選択励起条件での Cd- L_{α} 線検出限界の評価
 $CdBr_2$ および KBr について蛍光 X 線収量法 (XFY: X-ray fluorescence yield method) により得られたカドミウム L_{3} -edge およびカリウム K-edge の XAFS スペクトルを Fig. 2 に示す。XAFS 測定には、カドミウム、カリウムをそれぞれ 390 ppm 含む BN マトリックスペレットを用い、カドミウム L_{3} -edge については 0.5 eV ステップ、各点 10 秒の積算を 3 回繰り返す、カリウム K-edge については 0.5 eV ステップ、各点 10 秒の積算を行った。 $CdBr_2$ は潮解性を示すが、試料は測定直前に作製されたものであり、He 雰囲気中の測定であるため、測定中の試料の変質は観測されなかった。カリウムの影響を除き、カドミウムの選択励起を行うためにはカリウムの吸収端よりも下の励起 X 線エネルギーを用いる必要がある。一方、カドミウムの XAFS スペクトルに大きな構造が現れる励起 X 線エネルギーを用いるとカドミウムの化学状態により蛍光 X 線収量が変化する可能性がある。カリウムの吸収端よりも下で 3580 eV 以上の励起エネルギーが適していると考えられる。カドミウム、

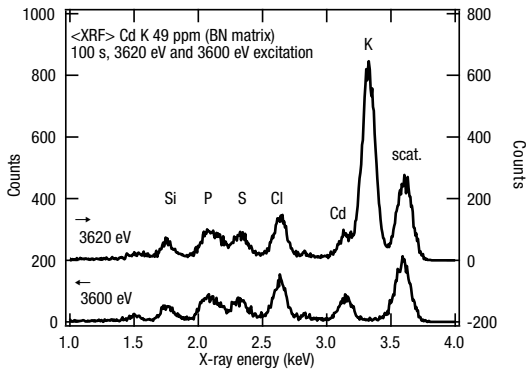


Fig. 3 XRF spectra of a BN pellet containing Cd and K. Incident X-ray energies were above (3620 eV) and below (3600 eV) the absorption edge of potassium.

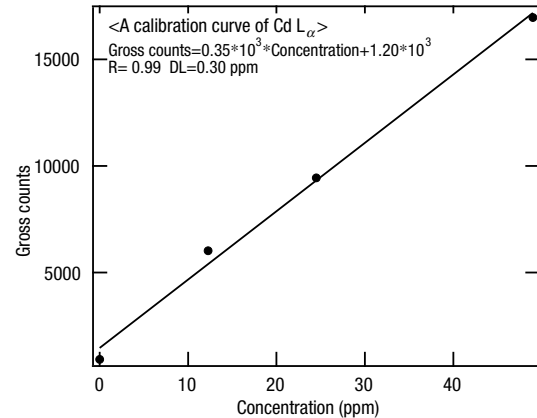


Fig. 5 A calibration curve of Cd-L α from BN pellets containing various concentration of Cd.

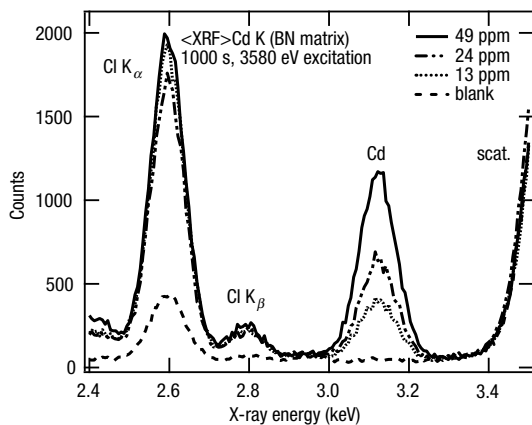


Fig. 4 XRF spectra of BN pellets as a function of the concentration of Cd. Data acquisition time was 1000 s for each spectrum.

カリウムをそれぞれ 49 ppm 含む BN マトリックス試料について、カリウムの吸収端上下の励起条件で得られた蛍光 X 線スペクトルを Fig. 3 に示す。カリウムのピークの裾野に現れていたカドミウムのピークが選択励起により明瞭に得られている。カリウム吸収端下、3580 eV の励起条件で 49 ppm, 24 ppm, 13 ppm のカドミウム、カリウム共存 BN マトリックス試料およびブランク (BN ペレット) について得られた蛍光 X 線スペクトルを Fig. 4 に示す。Cd-L α 線の ROI (Region of interest) として 3068 eV から 3196 eV の範囲を積分したグロスカウントを用いて検量線を作成した (Fig. 5)。バックグラウンドの標準偏差の 3 倍の信号を与える濃度 (3 σ 値) を検出限界とし、得られた検量線の傾きと切片より算出した。これより、Cd-L α 線を用いる場合の検出限界は 1000 s 積算で 0.30 ppm であった。

3.2.2 カリウムの非弾性共鳴散乱に起因する Cd-L α 線に対するバックグラウンド 前節ではカドミウム、カリウムが等重量分率で共存する場合について検出限界を算出

したが、実際の米には約 2500 ppm のカリウムが含まれている。このため、3580 eV での励起でもカリウム由来のピークが検出された。これは KCl の非弾性共鳴散乱 (RIXS: Resonant inelastic X-ray scattering) のためである。RIXS については Sparks¹²⁾, 宇田川ら¹³⁾ によってラマン散乱として報告されており、Jaklevic らは重元素マトリックスでは蛍光 X 線測定におけるバックグラウンド源となることを指摘している¹⁴⁾。一方、軽元素マトリックスでの RIXS が微量分析に与える影響についてはこれまでに報告がない。従って、KCl を試料として RIXS の励起 X 線エネルギー依存性を測定し、Cd-L α 線測定に対するバックグラウンド源としての影響を調べた。RIXS は吸収端下では信号強度が大きく低下する。従って、K-K α 線および RIXS が現れる ROI (3.149 keV-3.420 keV) について、10000 カウントの信号が得られる積算時間で測定を行った。得られた RIXS スペクトルを Fig. 6 に示す。吸収端上の励起条件では通常の K-K α 線のスペクトルであるが、吸収端下の励起条件では RIXS によるピークは幅広になり、低エネルギー側にシフトしている。励起 X 線エネルギーを下げることにより RIXS 由来の信号は低下するが、RIXS ピークが低エネルギー側へとシフトするために、Cd-L α 線領域のバックグラウンドとなる。この RIXS 由来のバックグラウンドが最小となる最適励起エネルギーについて検討を行った。Fig. 6 に示したデータについて、各励起エネルギーにおける RIXS ピークの半値幅 (FWHM) およびピーク位置を決定し、RIXS ピークを 1 本のガウス関数でフィッティングした。RIXS ピーク位置に応じて等しいエネルギー幅の ROI を設定し、その積分強度を Live time で割った値を Gross counts とした。ガウス関数のピーク半値幅は 2.35 σ に相当することから、RIXS ピークとカドミウム ROI の高エネルギー側終端のエネルギー差を σ で表し、RIXS ピーク中のカドミウム ROI に重なる部分の割合を算出し、Fraction と

した。Gross counts と Fraction の積がバックグラウンドであり、計算結果を Fig. 7 および Table 1 に示す。バックグラウンドは励起エネルギーの低下に伴ってほぼ単調に減少し、3590 eV 以下の励起条件ではほぼ一定となった。Cd-L α 線を測定する場合には、カドミウムに対する励起効率が化学状態の影響を受けにくいことが望ましい。従って、最適励起エネルギーは 3580 eV であるとした。

3.3 試料保持方法によるバックグラウンドの低減

散乱 X 線由来などのバックグラウンドを低減するために試料の保持方法について検討を行った。Fig. 8 には試料保持に従来用いていた両面テープ（ニチバン製、ナイスタック NW-K15S）と 6 μ m 厚のポリプロピレン（PP）膜（リガ

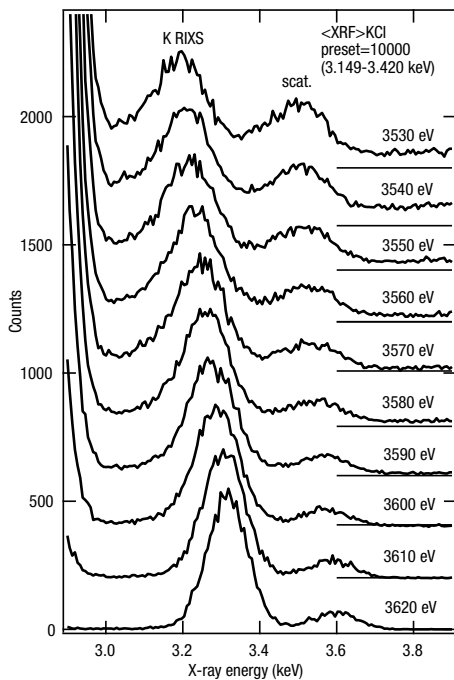


Fig. 6 Excitation energy dependence of RIXS spectra of KCl.

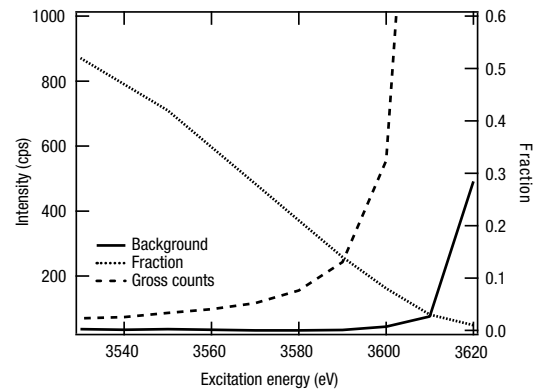


Fig. 7 RIXS intensities from KCl and the background contributions for Cd-L α region as a function of the excitation X-ray energy. The background was calculated as the product of the RIXS intensity and the fraction of the RIXS in the Cd region.

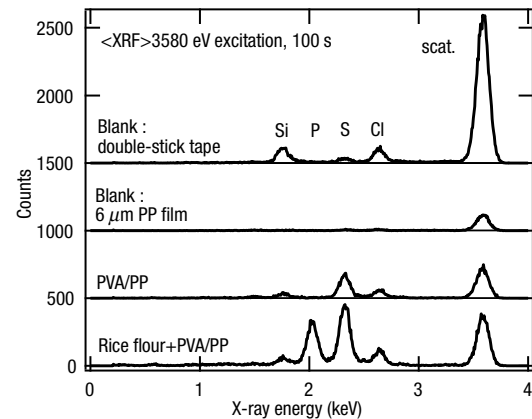


Fig. 8 A comparison of XRF spectra from a double stick tape used for sample supports and a film of 6 μ m thick polypropylene (PP). Rice flour was fixed with the polyvinyl acetate (PVA) onto the film of 6 μ m thick polypropylene. The incident X-ray energy was 3580 eV, and the data acquisition time was 100 s.

Table 1 RIXS intensities from KCl as a function of the excitation X-ray energy, and the evaluated background for Cd-L α region calculated as the product of the RIXS intensity and the fraction of the RIXS

Excitation energy (eV)	FWHM (eV)	peak position (eV)	RIXS ROI start (eV)	RIXS ROI end (eV)	Live time (s)	Grosscounts (cps)	Fraction	Background (cps)
3620	120	3318	3149	3469	0.21	49138	0.009	442
3610	126	3305	3136	3456	4.11	2509	0.030	75
3600	133	3285	3116	3436	18.69	555	0.076	42
3590	140	3268	3099	3419	43.53	243	0.137	33
3580	147	3257	3088	3408	70.20	156	0.210	33
3570	153	3244	3075	3395	98.08	116	0.282	33
3560	160	3231	3062	3382	119.30	98	0.352	35
3550	167	3217	3048	3368	141.13	86	0.416	36
3540	173	3203	3034	3354	172.73	74	0.474	35
3530	180	3190	3021	3341	188.72	70	0.523	37

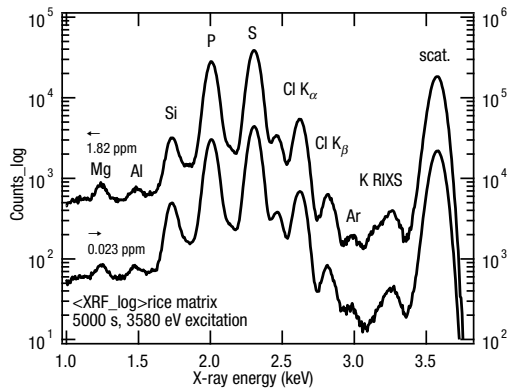


Fig. 9 XRF spectra of NIES CRM No.10-a (Cd Low) and c (Cd High) fixed on to a film of 6 μm thick polypropylene. Excitation X-ray energy was 3580 eV and the data acquisition time was 5000 s.

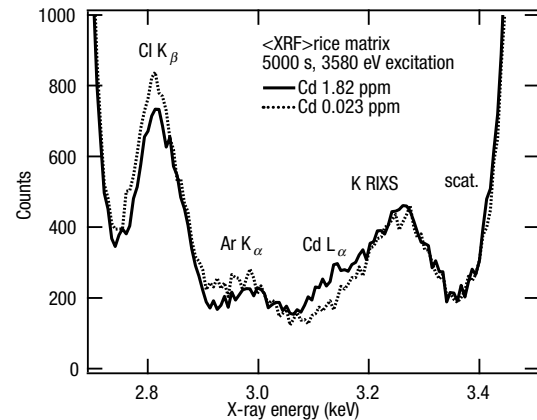


Fig. 10 XRF spectra (close up to 3 keV) of NIES CRM No.10-a (Cd Low) and c (Cd High)

ク製, Cat. No. 3377P5) についての蛍光 X 線スペクトルを示す。両面テープは保持膜として厚いために散乱 X 線ピークが大きく現れている上に、シリコン、リン、硫黄、塩素などのピークが観測された。一方、PP 膜については散乱 X 線強度が小さく、不純物の寄与も少ないため保持膜として利用した。米試料を固定するために、市販の木工用ボンド（コニシ）を用いた。木工用ボンドの主成分は酢酸ビニル樹脂水溶液であるが、6 μm PP 膜へ 10 wt% 溶液 20 μL を滴下した場合には硫黄由来のピークがわずかに増大した。実際に米試料 0.5 mg を固定した場合と比較すると、硫黄および塩素では影響が現れているが、バックグラウンドの低い測定が期待できることが明らかになった。前述の BN マトリックス試料は Cd-L α 線測定において無限厚であるため、カドミウムの蛍光 X 線信号を発生する深さよりも深い領域から散乱 X 線由来のバックグラウンドが生じる。本試料調製法により散乱 X 線由来のバックグラウンドは低減するために S/B が改善し、検出限界の向上が期待できる。

3・4 最適条件における米試料 XRF 測定

最適化された励起 X 線エネルギーおよび試料保持方法を用いて、NIES CRM No.10-a (Cd Low 0.023 ppm), c (Cd High 1.82 ppm) の蛍光 X 線測定を行った。log 表示でのワイドスペクトルおよび、3 keV 付近の拡大図を Fig. 9, 10 に示す。カドミウム汚染米試料のスペクトルにおいて、RIXS が Cd-L α 線に対する支配的なバックグラウンド源となっているが、RIXS ピークの裾野に Cd-L α 線が検出されている。カドミウム非汚染米試料 (NIES CRM No.10-a) をブランクとみなし、カドミウム汚染米試料 (NIES CRM No.10-c) とブランクについての Cd-L α 線の ROI 範囲の差分をカドミウム由来の信号とした。ブランクより求めた σ を用いて 3σ 値での検出限界を算出すると、L α 線を用いる場合の米中カドミウムの検出限界は 0.34 ppm (5000 s 積

算) であった。

4 結 論

カドミウム L 殻励起による米中カドミウムの蛍光 X 線分析において、Cd-L α 線の妨害となる K-K α 線は吸収端下の励起エネルギーを選択することにより大きく低減することができるが、非弾性共鳴散乱 (RIXS) が Cd-L α 線の検出限界を支配していることが明らかになった。RIXS ピークは入射 X 線エネルギーの減少に伴い低下するが、ピーク位置の低エネルギーシフトによりバックグラウンドとしての寄与が増す。RIXS 由来のバックグラウンドを最小化するには 3580 eV 付近の励起条件が最適であると考えられる。また、6 μm 厚のポリプロピレン膜を試料保持に用いることで散乱 X 線由来のバックグラウンドを低減した。これらの最適化により L 殻励起による米中カドミウムの検出限界として 0.34 ppm (5000 s 積算) を実現した。

謝 辞

本研究で使用した NIES CRM No.10-a, c は東京理科大学・中井 泉先生、東京電機大学・保倉明子先生から提供して頂いたものであり、深く感謝する。広島大学放射光科学研究センターでの測定は共同利用課題 (課題番号 10-B-22) として行われた。本研究は学術振興会、科学研究費補助金 (21550082) の支援のもとに実施された。

文 献

- 1) 木村 優: “微量元素の世界”, p. 122 (1990), (裳華房).
- 2) Y. T. Hsu, C. H. Kao: *Physiologia Plantarum*, **124**, 71 (2005).
- 3) J. G. Liu, J. S. Liang, K. Q. Li, Z. J. Zhng, B. Y. Yu, X. L. Lu, J. C. Yang, Q. S. Zhu: *Chemosphere*, **52**, 1467 (2003).
- 4) E. Vassileva, C. R. Quetel: *Analytica Chim. Acta*, **519**, 79 (2004).

- 5) J. Sucharova, I. Suchara : *Analytica Chim. Acta*, **576**, 163 (2006).
- 6) 永山裕之, 小沼亮子, 保倉明子, 中井 泉, 松田賢士, 水平 学, 赤井孝夫 : X 線分析の進歩, **36**, 235 (2005).
- 7) 村岡弘一, 栗津正啓, 宇高 忠, 谷口一雄 : X 線分析の進歩, **42**, 299 (2011).
- 8) J. Kawai, K. Takagawa, S. Fujisawa, A. Ektessabi, S. Hayakawa : *J. Trace Microprobe Tech.*, **19**, 541 (2001).
- 9) 山岡和希子, 高田沙織, 竹久妃奈子, 林 依子, 保倉明子, 寺田靖子, 阿部知子, 中井 泉 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 463 (2010).
- 10) M.-P. Isaure, B. Fayard, G. Sarret, S. Pairis : *J. Bourguignon, Spectrochim. Acta B*, **61**, 1242 (2006).
- 11) S. Hayakawa, Y. Hajima, S. Qiao, H. Namatame, T. Hirokawa : *Anal. Sci.*, **24**, 835 (2008).
- 12) C. J. Sparks, Jr. : *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 262 (1974).
- 13) Y. Udagawa : *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 101 (1988).
- 14) J. M. Jaklevic, R. D. Giaque, A. C. Thompson : *Anal. Chem.*, **60**, 484 (1988).

Trace Analysis of Cadmium in Rice by the Selective Excitation of L-Shell X-ray Fluorescence

Yuko SUGIHARA¹, Shinjiro HAYAKAWA¹, Hirofumi NAMATAME² and Takeshi HIROKAWA¹

¹ Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, 1-3-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-8527

² Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, 2-313, Kagamiyama, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-0046

(Received 18 March 2011, Accepted 10 May 2011)

The trace analysis of cadmium in rice was carried out by using L-shell excitation of X-ray fluorescence analysis. To reduce the influence of co-existing potassium, the excitation X-ray energy was selected below the absorption edge of potassium. It was found that the remaining background was from resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) from potassium. The excitation X-ray energy dependence of the RIXS spectra from KCl was measured, and the optimized X-ray energy was 3580 eV. Optimization of the sample support was also investigated, and the rice flour was fixed onto a film of 6 μm thick polypropylene with polyvinyl acetate. The detection limit of cadmium in rice was 0.34 ppm under the optimized condition.

Keywords : cadmium ; L-shell ; X-ray fluorescence analysis ; trace analysis ; resonant inelastic X-ray scattering.