

第4章 蛍光 X 線分析装置を用いた水銀・砒素簡易分析の実施検証の結果について

4.1 目的

POPs 廃農薬の埋設場所のうち、いくつかのサイトでは水銀剤や水銀（砒素）を含む POPs 等農薬と一緒に埋設されたことが報告されている。我が国では、水銀や砒素を高濃度で含む廃棄物を処理できる施設が限られていることから、POPs 等農薬の掘削・回収時にこれら成分の濃度を把握し、濃度に合わせて適切な処理先を決定する必要がある。

そこで、平成 17 年度に簡易分析手法として選定した蛍光 X 線分析法を対象として定量下限値付近の分析精度を確認し、埋設農薬掘削現場における水銀・砒素の簡易分析の活用のための検討を行った。

4.2 実験方法

日時	10月16日（月）～17日（火）
場所	農薬メーカー A 工場の敷地内にある埋設農薬の掘削現場
使用機器	エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 平成 17 年度実証試験時と同じ



表 4-1 実施検証に使用した蛍光 X 線分析装置の仕様

測定原理	エネルギー分散型蛍光 X 線分析法	
測定対象	電子材料、プラスチック、土壌	
測定元素	^{20}Ca ~ ^{92}U	
試料形状	最大 80mm ~ 80mmH	
試料室雰囲気	大気	
X 線定格出力	48kV、1mA	
検出器	電子冷却式シリコンドリフトディテクタ	
計数回路	デジタル処理方式	
使用条件	温度	5 ~ 27
	湿度	20 ~ 75%
	電源 (電源口)	AC 100V、5A (50 / 60Hz) バッテリー、発電機、商用電源は使用可能。 2 口必要 (分析機器と PC 用)
	接地	D 種接地
寸法	580 (W) × 490 (D) × 390 (H) mm	
質量	約 44kg	
コンピュータ (オプション)	<ul style="list-style-type: none"> ・ データ整理、データ印字に使用。 ・ PC/AT 互換機 (Windows XP) ・ インクジェット式カラープリンタ 	

分析対象成分	水銀 (Hg)、砒素 (As)
対象試料	掘削・回収した埋設農薬 (特に低濃度のもの) その他夾雑物 (コンクリートガラ)

実施検証の概要

表 4-2 実施検証の概要

	平成 17 年度調査	平成 18 年度調査
試料調整方法 (簡易分析)	基本的に、ラベルを見て分別できた埋設農薬を、それぞれ分析用セルに採取。	滞留水により泥状になった埋設農薬を、10～15 倍程度の土壌で希釈したものを分析用セルに採取。
(公定法)	基本的に、ラベルを見て分別できた埋設農薬(簡易分析用と同じ袋)から、公定法用に採取。	分析用セル内の試料、および、セルに入れる直前の試料(乳鉢で攪拌したもの)を公定法分析用に採取。
試料の性状	・粘土状 	・湿った土状 
測定回数	2 回 / 1 試料	1 回 / 1 試料
測定時間	300s / 1 試料	300s / 1 試料
検量線	1%付近にあわせた	20ppm 以下の濃度範囲にあわせた

【試料の調整方法】

埋設農薬の採取

【コンガラ】

- 1) 埋設ピットで滞留水中に沈んでいたコンクリートの破片(10cm 程度)を複数採取
それぞれジップロックに入れて、コンガラ、コンガラ、コンガラ とした。

【埋設農薬】

- 1) 埋設農薬を埋設ピットからバックホーで回収してドラム缶に移したあと、ドラム缶の中から埋設農薬をスコップですくい、ジップロックに採取。
- 2) または、ドラム缶に入れる際にバックホーからこぼれ落ちてしまった埋設農薬をスコップですくってジップロックに採取。
- 3) 1本のドラム缶から3サンプル程度採取した。

① - 1、1 - ② などと番号付け

ドラム缶

2 個目という意味

分析用セルの調整

採取した埋設農薬は水銀、砒素濃度が高く、そのままでは今回の試験目的にあったデータが得られないため、土壌で希釈して試験に用いることとした。作業手順は以下の通り。

<p>【コンガラ】</p> <p>1)ハンマーで0.1~1cm程度の大きさになるまで粉碎。</p> <p>2)砕いたものを乳鉢に入れて、さらに細かくすり潰す。</p>	
<p>3)砂状になったものを分析セルに入れる。乳鉢の中に余ったものは、ジップロックの中に戻す。</p>	
<p>【埋設農薬】 -</p> <p>1)中身ができるだけ均一になるように、埋設農薬をジップロックの上からよく揉み込む。</p> <p>2)サンプル番号1-1~7-3まではジップロックの中身をそのまま薬さじで分析セルに入れ、蛍光X線分析にかけた(分析後、セルはジップロックの中に戻した)</p>	
<p>【埋設農薬】 -</p> <p>3)サンプル番号8-1以降のものは、埋設農薬を土壌で希釈して蛍光X線分析にかけた。サンプル番号8-2以降の埋設農薬の中から、柔らかく土壌とよく混ざりそうな性状のものを選定して使用した。</p>	
<p>4)土壌は、A工場敷地内から採取した。 ドラム缶置き場の後ろ側の、砂利等が積んである付近から採取した。埋設ピットから20m程度離れているところ。</p>	
<p>5)ビニール袋に、埋設農薬を少量(薬さじ一杯程度)入れる。その中に土壌を少しずつ振り混ぜてよく混合。最終的に、埋設農薬の10倍~15倍程度の土壌を投入した。</p>	
<p>6)上記5)の試料を乳鉢に数10g程度移して試料が均一になるようにさらに混合。できあがったものを分析に用いた。 混合に用いた薬さじや乳鉢は、試料を入れ替えるごとに、アルコールでよくふき取ってから使用した。</p>	

4.3 結果

平成 17 年度、18 年度の調査で得られた測定結果を以下に示す。

表 4-3 水銀の測定結果一覧

分析方法 サンプル番号	水銀の測定値 (mg/kg)		
	蛍光 X 線分析法	底質調査方法 .5	環境庁告示第 59 号 付表 1
		全含有量	有効含有量
S2()	N.D.	2.5	0.8
S4()	N.D.	1.6	0.73
S12()	N.D.	0.76	0.17
S6()	N.D.	3.6	0.46
13-1	5.6	2.6	1.4
土	6.7	0.06	0.03
13-2	6.9	1.7	1.2
12-1	7.1	8.2	3.6
9-1	8.2	1.1	0.60
11-3	10.6	7.6	4.8
8-2	11.4	5.0	5.6
12-2	14.2	4.1	0.87
C-2	15.2	4.6	1.2
10-1	15.2	4.4	1.6
S10()	24	25	4.5
C-1	35.6	15	3.0
11-2	38.8	21	12
8-3	46.1	35	11
10-4	48.1	33	15
S11()	67	45	29
C-3	101.1	44	7.3
S5()	131	110	32
S13()	486	190	81
S7()	1,953	2,000	1,100
S8()	2,518	1,900	110
S3()	2,521	3,100	1,000
S9()	7,560	11,000	450
S1()	22,819	11,000	220

() : 平成 17 年度のデータ。蛍光 X 線分析結果は、1 サンプルにつき 2 回測定した平均値

表 4-4 砒素の測定結果一覧

分析 方法	砒素の測定値 (mg/kg)		
	蛍光 X 線分析法	底質調査方法 .13	JIS K 0102 61.2
サンプル 番号	全含有量		有効含有量
13-2	0.9	3.5	2.1
12-1	2.8	3.4	2.2
土	3.2	3.1	1.9
12-3	6.3	7.9	5.9
11-3	6.5	4.9	4.0
13-1	7.1	5.3	2.1
10-4	8.1	4.2	4.1
11-2	8.5	6.8	4.5
9-1	8.7	4.7	3.3
C-1	9.6	10	8.7
10-1	13.4	5.1	2.5
C-2	14.4	6.9	7.1
8-2	22.7	12	16
C-3	35.6	19	20
8-3	36	17	17
2-2	134.6	61	83
7-2	241.8	130	140
2-1	289.3	74	68
7-3	296.7	100	200

() : 平成 17 年度は砒素の分析を行っていない。

次に、蛍光 X 線分析法と公定法の分析結果を比較する。蛍光 X 線分析ではあらゆる形態の水銀・砒素を評価する。そのため、分析結果の比較には底質調査法の分析結果（全含有量）を用いることとする。（有効含有量は酸などで溶解しやすい形態の水銀・砒素のみを分析するため、化合物の形態によって蛍光 X 線分析の方が高く評価される可能性がある。）

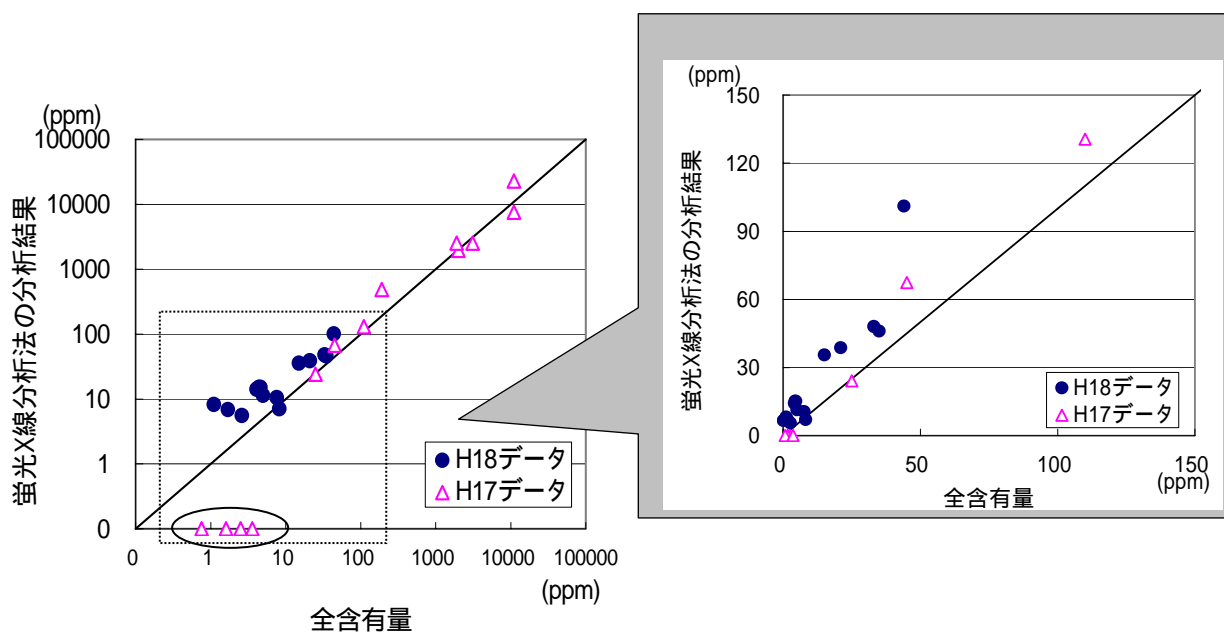
水銀

【相関関係】

- ・全含有量と蛍光 X 線分析法の水銀分析結果を両対数グラフにプロットする(図 4-1)。
- ・平成 17 年度調査でデータが不足していた 20ppm 以下の濃度範囲についてはデータを補足することができた。
- ・両対数グラフで見ると、1 対 1 の相関関係に近いデータが得られている。

【低濃度付近の相関】

- ・比較的 low 濃度付近のデータについて、水銀の含有量基準値の 10 倍の 150ppm の濃度範囲を目安にグラフを作成した。
- ・全含有量に比べて蛍光 X 線分析法の方が高い値が出る傾向があるが、全含有量よりも低い値が出たサンプルも複数あり、値にはばらつきがみられる。
- ・平成 17 年度調査では、5ppm 以下の濃度範囲は蛍光 X 線では N.D.になるという結果だったが、平成 18 年度調査では蛍光 X 線分析でも水銀を感知することができた。この理由としては、平成 18 年度調査で 1 サンプルにつき 1 回の測定であること、および、試料の性状が異なること（粒径と水分量）による測定値のばらつきの影響や、検量線の適切な設定による分析感度の改善、などの理由が考えられる。
- ・なお、水銀の土壌含有量基準は 15mg/kg、溶出量基準は 0.0005mg/L である。



：蛍光 X 線分析で N.D.（公定法で 0.8～3.6ppm）だったデータ。

図 4-1 公定法（全含有量）と蛍光 X 線分析法による水銀濃度の比較

150mg/kg の濃度範囲のデータについて、平成 17 年度と平成 18 年度のデータをそれぞれ分けて相関関係をとると、図 4-2 のとおりになる。

平成 18 年度のデータは、平成 17 年度のデータと比較すると相関係数が小さく、傾きにも差がある。この理由としては、平成 18 年度の実施検証においては、試料の調整作業が必要であったり、1 試料あたり 1 回の測定に限られてしまったりしたことが、複合的に影響していると考えられる。しかしながら、個々の因子が、値のばらつきにどの程度影響しているかを個別に考察することは難しい。

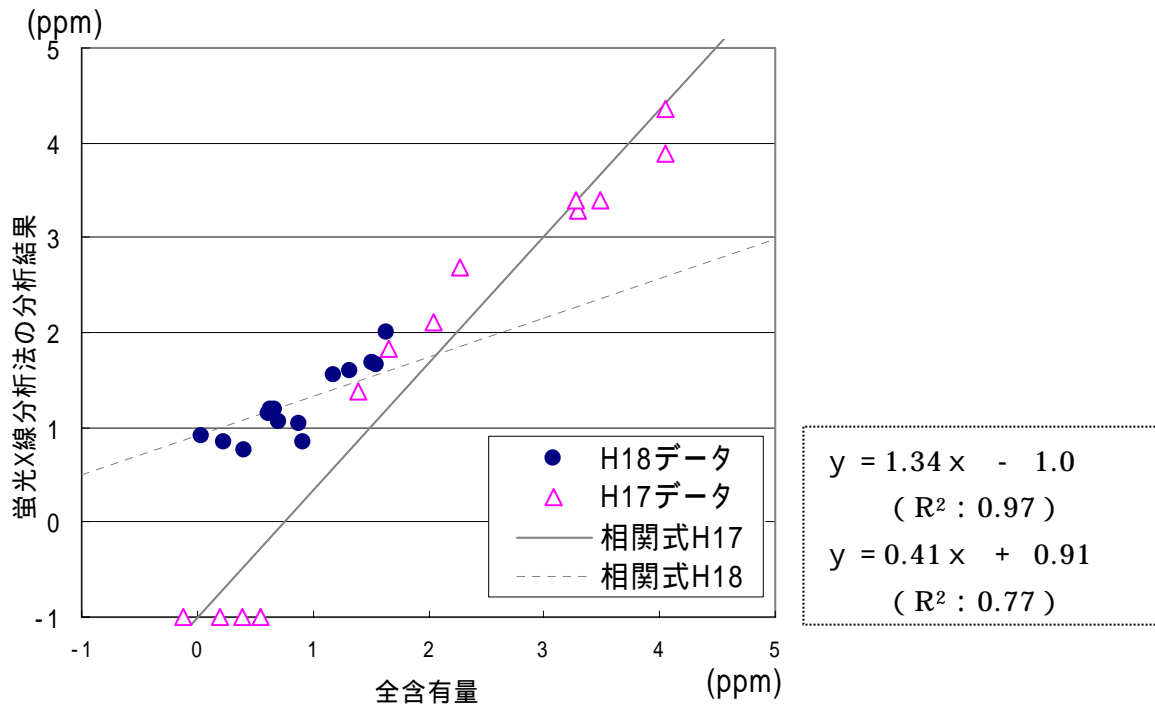


図 4-2 平成 17 年度データと平成 18 年度データの相関関係の比較 (水銀)

砒素

【相関関係】

- ・全含有量と蛍光 X 線分析法の水銀分析結果を実数グラフにプロットする(図 4-3)。
- ・今回使った試料では、蛍光 X 線の分析結果のほうが全含有量よりも大きな値になる傾向があった。
- ・原点 0 を通る近似式を求めると、『 $y = 2.5x$ $R^2 : 0.88$ 』と算出された。

【低濃度付近の濃度について】

- ・データ数が多い 40ppm 以下の濃度範囲に着目して低濃度付近のグラフを作成すると、吹き出しのようになる。
- ・40ppm 以下のデータだけの近似式は『 $y = 2.1x - 3.56$ 』と求められた。このように切片がマイナスになる場合、ごく低濃度の範囲では砒素が含まれていることを蛍光 X 線分析で感知できない可能性がある。
- ・ただし、砒素の土壌含有量基準は 150mg/kg、溶出量基準は 0.3mg/L である。

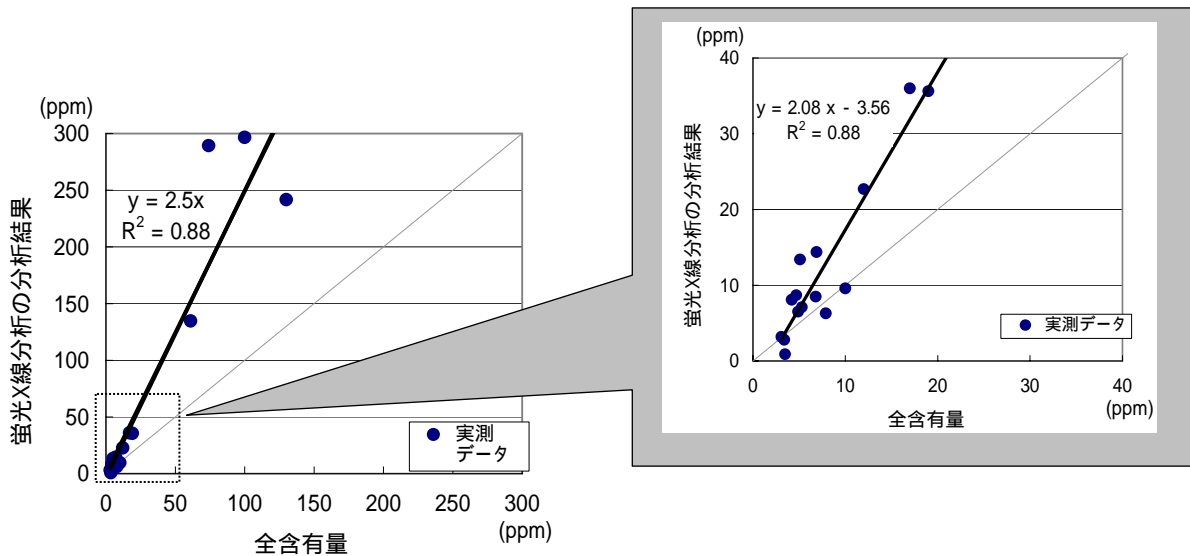


図 4-3 公定法（全含有量）と蛍光 X 線分析法による砒素濃度の比較

4.4 蛍光 X 線分析の精度について

蛍光 X 線の分析結果と、全含有量にどの程度の誤差があるのかを図 4-4 に示した。図 4-4 は横軸に“全含有量（底質調査法の分析結果）”、縦軸に“比（蛍光 X 線分析結果は全含有量の何倍）”をとってグラフに示したものである。

低濃度になるほど蛍光 X 線の分析結果と全含有量とのずれが大きくなるという傾向が得られた。特に、20ppm 以下の濃度のサンプルについては全含有量と 4 倍かそれ以上の差が生じる可能性があると考えられた。また、水銀濃度が 1 % と濃いサンプルであっても全含有量と 2 倍程度の差が生じる可能性がある。

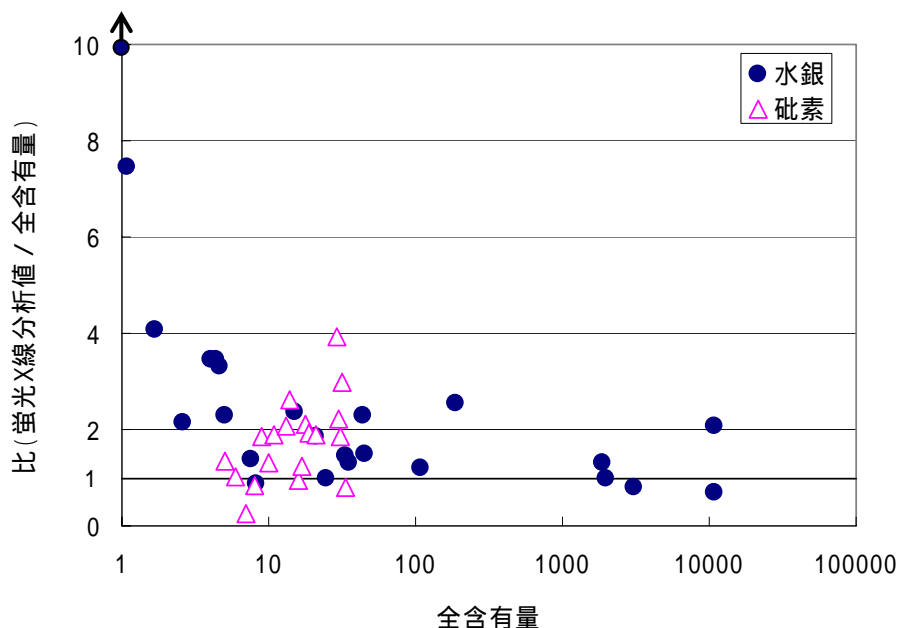
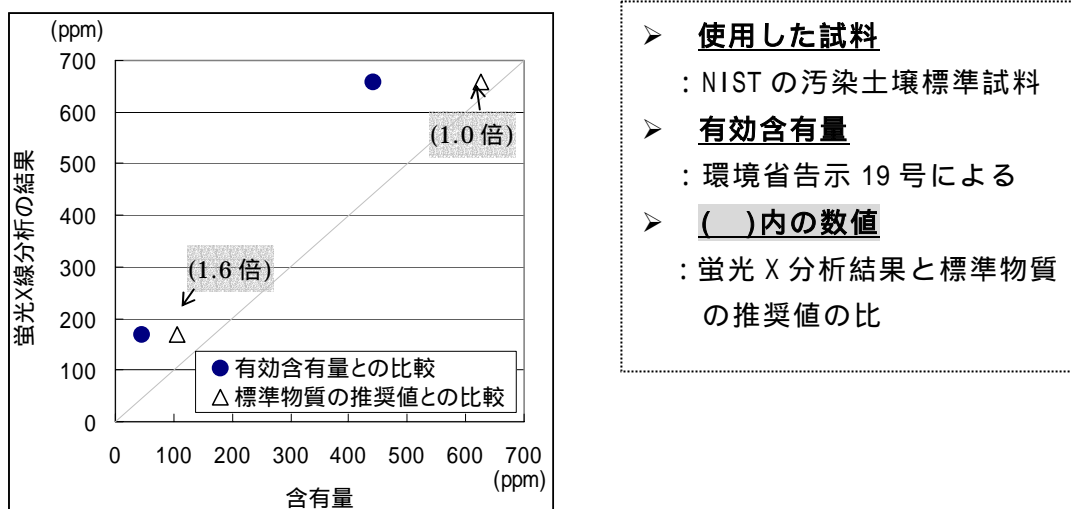


図 4-4 蛍光 X 線の分析結果と全含有量の誤差

参考として、以下に蛍光 X 線分析と公定法分析に関する文献報告を紹介する。



出典：エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDXRF)による土壌中の砒素・鉛含有量評価、丸茂克美他

図 4-5 砒素の、蛍光 X 線分析結果と含有量データの比較（文献報告）

図 4-5 では、標準物質を使って、標準物質の推奨値（全含有量）と蛍光 X 線分析の測定値を比較している。また、環境省告示 19 号で得られた“有効含有量”と蛍光 X 線分析の結果についても比較している。

標準物質を使った測定でも、100ppm 程度の試料について蛍光 X 線分析値は推奨値よりも 1.6 倍大きい測定結果となっている。さらに、環境試料を対象とする場合は水分量や試料の粒度が不揃いであるため、蛍光 X 線の分析精度への影響が懸念される。

4.5 まとめ

平成 17 年度、18 年度の実施検証により得られた結果から、蛍光 X 線分析の精度については以下のように整理できる。

- 1) 蛍光 X 線分析で水銀や砒素を測定すると、“全含有量（底質調査法の測定結果）”と同じオーダーの分析結果が得られる。
- 2) しかし、物質の濃度にかかわらず、蛍光 X 線の分析結果と全含有量には $\pm 1 \sim 2$ 倍かそれ以上の差があり、低濃度になるほど差が大きくなる傾向がある。

埋設農薬の掘削現場で蛍光 X 線分析を用いた水銀・砒素の簡易分析を活用する場合には、分析結果が上記のような精度の値であることを念頭に置いたうえで、それぞれの目的に合わせて使う必要があると考えられる。

（参考）各測定法の原理（概要）と特徴

今回、精度を検討した蛍光 X 線分析、及び底質調査法と環境省告示 19 号に示す方法の分析方法は次に示すとおりである。

分析方法ごとに、分析できる対象物がそれぞれ異なっており、これが測定結果の差に影響していると考えられる。

表 4-5 各測定法の原理（概要）と特徴

	蛍光 X 線分析法	底質調査法 (全含有量)	環境省告示 19 号 (有効含有量)
分析方法 (概要)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 試料に X 線を照射 ・ 原子特有のエネルギーが蛍光 X 線として放出される ・ 蛍光 X 線の波長と強度から、物質の種類と濃度を測定する 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 土壌試料を硝酸・硫酸・過マンガンカリウム溶液で反応 ・ 反応した対象成分を検液中に移動 ・ 検液中の成分を原子吸光分析法で分析 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 土壌試料を 1mol/L の塩酸等で反応 ・ 反応した対象成分を検液中に移動 ・ 検液中の成分を原子吸光分析法で分析
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・ 物質の形態によらず、対象成分(原子)の全量を測定する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 強酸で溶出させるため、様々な形態のものを分析することができる。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 1mol 塩酸で溶け出す形態のものだけを分析する。