

PIXE 法を用いた凍結乾燥アジサイ中 Al の絶対濃度測定

(環境計測) 柳川昌逸

1. はじめに

Al は植物にとって必須元素である P の吸収阻害をおこしたり、Al イオンが根に吸着し根の伸長を阻害するなど植物にとっては有害な作用を生じる。しかし、アジサイは他の草花と比較して Al に耐性があり、また吸収した Al の存在が花の発色と関係していると言われている。

昨年度の研究では、アジサイ中の Al の蓄積量や分布を測定すること、さらに種類や色別での比較を行うことを目的として PIXE 測定による微量元素分析を行った。その結果、青いアジサイ中に Al が多く含まれていることは確認し、大まかな濃度は算出したが、定量にはいたらなかった。本研究では、アジサイ中の Al 濃度の絶対値を測定することを目的とした。絶対値を測定するための試料作りは、測定したい元素が試料外部に抜け出し濃度が変化しないように注意が必要である。従来の押し花法での乾燥ではその可能性があると考えられるため、今回新たな乾燥の手段として凍結乾燥法 (フリーズドライ) を用いた。また、Al の濃度を測定するための内部標準として Co 標準液を使用した。

PIXE [Particle Induced X-ray Emission (粒子線励起 X 線放射)] は、加速器を用いた元素分析法の一つで、加速器から荷電粒子やイオンビームを試料に照射すると、試料中の原子の軌道電子が放出され、生じた空孔を外殻電子が転移して埋める。その際に放出される原子固有の特性 X 線の測定により非破壊で多元素同時分析を行うことができる。

2. 実験

2.1 試料の作成

PIXE 測定を行う際に Al の特性 X 線の減衰を防ぐために真空中で行う。そのため植物を試料として扱うときに乾燥させて測定する。押し花にして乾燥させると乾燥に 2 週間程度かかり大量の試料作りには適さない。また、水分とともに植物に含まれている元素が流れ出てしまうことが考えられ、濃度

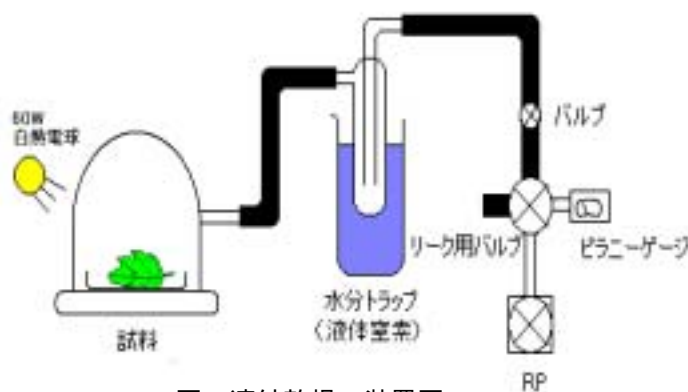


図 凍結乾燥の装置図

の絶対値測定には適さない。凍結乾燥法は、水の昇華を使い短時間でほとんど内部構造を壊すことなく試料中の水分を取り除くことができる。また、試料から抜け出した水分の分析もでき、その水分を分析することで外部に測定したい元素が抜け出していないことを確認できる。

凍結乾燥は上図のような装置で行った。ガラスチャンパー内に液体窒素で凍結させた試料を入

れ、ロータリーポンプで真空を引き、真空度 $0.8 \sim 1.0 \times 10^{-2}$ Torr 程度の環境下で行った。この時、試料から抜け出した水分をトラップするために、チャンパーとの間に試料から抜け出した水分を取り除くために液体窒素で冷却した水分トラップを用意した。

試料の厚さや形状により乾燥時間は異なるため、乾燥前と乾燥後に試料の質量を測定し、それぞれの部位毎に質量の変化がなくなる時間を予備的に測定し最適な乾燥時間を設定した。凍結乾燥は花と茎では 6 時間、葉では 2 時間行った。植物に含まれている水分の割合は植物の種類や部位により様々ではあるが、除去された水分質量の割合は 80 ~ 85% であった。

濃度の絶対値を測定するにあたり、試料 8 mg 程度に内部標準として 1,000 ppm(mg/L) の Co 標準液を 40 μ l 用いて実験を行った。他に Ti や Al の標準液も試みたが、金属を溶かすための溶媒として HCl や H₂SO₄ などの酸が用いられている場合、溶媒中の Cl や S は特性 X 線のエネルギーが Al と近く、微量元素である Al よりも含有量が非常に多いため、Al のピークが隠れてしまい使用することができなかった。そのため、溶媒として HNO₃ を用いている Co の標準液を用いた。

2.2 PIXE 実験

実験は、京都大学のタンデム型加速器を用いて 2.5 MeV の He²⁺ ビームで電流量 7.5 nA、サンプル当たりのビーム積分量は 0.25 C で、測定時間はおよそ 15 分程度であった。通常 PIXE で用いる 2.5 MeV 程度の H⁺ ビームの場合、検出器への散乱ビームを遮断するためには 80 μ m 厚のダイヤホイルが必要となる。この膜中では、Al 等の軽元素は特性 X 線の減衰が大きく、およそ 10 万分の 1 に減衰してしまい検出できなくなる。そのため、薄い膜でも散乱ビームが通過しにくいよう入射ビームに He²⁺ を使い、検出器の入り口には散乱ビームを遮断するため 9.4 μ m 厚のダイヤホイル膜を貼り付けた。

3. 結果

検出器の分解能が 250 eV と悪く Al のピークが分離しづらいが、解析ソフト PIXAN を用いてピークエリアを求めた。Al 濃度の絶対値は、スペクトル中の既知の濃度の Co と Al それぞれのピークエリア、両元素の内殻電離断面積や蛍光収率、発生した X 線のダイヤホイルの透過率などを考慮して求めることができる。

その結果を右の表に示す。誤差は $\pm 10\%$ 程度である。アジサイ中に含まれている Al の濃度は、Al が発色に関係していると思われる花でみると、赤い花のロシタが 250 ppm 程度であるのに対して、青い花である城ヶ崎が 900 ppm と青い花のほうが多く含まれていることがわかった。青い花として採取したホンアジサイは、花の発色も悪く Al は多く含まれていなかった。

表 アジサイの濃度 [ppm(μ g/g)]

	花	葉	茎
城ヶ崎 (青)	910	956	180
ホンアジサイ (青 + 白)	229	352	78
ロシタ (赤)	278	194	