BUNSEKI KAGAKU Vol. 57, No. 6, pp. 477–483 (2008) © 2008 The Japan Society for Analytical Chemistry

アナリティカルレポート

蛍光 X 線分析用有害金属含有土壌標準物質の開発

柴田 康博¹, 巣山潤之介¹, 濱本 亜希², 吉 原 登², 鶴 田 暁², 中野 和彦³, 中村 利廣^{®1}

1 緒 言

近年,都市及び近郊では工場跡地の再開発に伴い.工場 で使用していた重金属による土壌汚染が数多く発生してい る.環境省によると,1991~2004年の間で土壌環境基準 値又は土壌汚染対策法の指定基準を超過した事例 1906 件 のうち,重金属汚染は約60%¹⁾を占めている。汚染重金属 の分析は土壌を酸分解してから原子吸光光度法や誘導結合 プラズマ発光法を用いることが多い²⁾.これらの方法は, 感度と正確さは高いが、前処理に時間がかかり迅速分析に は不向きである. 土壌汚染が発生しているエリアは広範囲 な場合が多く、汚染範囲の把握と絞り込みのために、数多 くの試料を迅速に分析できる方法の確立が望まれている. ストリッピングボルタンメトリー³⁾⁴⁾は高感度で選択性が 優れているだけでなく、装置がコンパクトで安価であるこ となどから広く用いられている.しかし、検液及び土壌サ ンプルを少量しか用いなくてよいというメリットは、代表 値を得られないという欠点を内包している.

蛍光 X 線分析法は,化学的前処理を加えることなく固 体試料を非破壊で元素分析でき,定量範囲も広いので,土 壌中重金属の簡易分析には最も適していると考えられる. ファンダメンタルパラメーター法(FP法)と組み合わせ た汚染土壌中の Cr, As, Cu, Zn, Cd, Pbのスクリーニ ング分析⁵⁾,エネルギー分散型蛍光 X 線分析による原油産 出地周辺の土壌・底質の分析⁶⁾,ベンチトップ型全反射蛍 光 X 線装置を用いた汚染土壌・底質中の V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg, Pbのオンサイト分析⁷¹ など,蛍光 X 線分析法の応用例は多い.土壌は複雑なマ トリックスを持つ上に測定対象となる重金属が低濃度なの で,理論計算による定量⁵⁾⁶⁾⁸⁾よりも,試料に類似したマト リックスの標準を用いて定量を行ったほうが分析値の信頼 性は高いと考えられる.現在入手可能な汚染土壌分析用の 標準物質としては日本分析化学会が頒布している JSAC 0461~0466⁹⁾がある.汚染土壌は重金属を局所的かつ高 濃度に含有しているため,分析には~数千 mg kg⁻¹の広 い濃度範囲の標準物質群が必要である.標準の作製は,ベ ース材に金属溶液を添加する方法が簡便なためによく用い られていて,Wilsonら¹⁰⁾は耐火物粉末に,Ostachowicz ら¹¹⁾は土壌のベース材に重金属を添加することで標準を作 製した.しかし,これらは定量範囲が数百 mg kg⁻¹まで であり,高濃度の汚染土壌分析には適用できない.

この研究では清浄な土壌をベース材に用いて研究室レベ ルで調製可能で、500~3000 mg kg⁻¹ 程度の高い濃度範囲 (Hg は 50~300 mg kg⁻¹) をもつ蛍光 X 線分析用の土壌 標準の開発を目指した.作製した土壌標準が蛍光 X 線分 析用に使用できるか否か、均質性と耐 X 線性、保存性を 評価した.

2 実 験

2.1 装置

蛍光 X 線分析装置は Rigaku Rix 3100 を用い, Rh 管球 を管電圧 50 kV, 管電流 80 mA で動作させた. 測定径は 20 mm ϕ である. その他の測定条件を Table 1 に示す. 結 晶相の分析には X 線回折装置 Rigaku Rint 1200 を用いた. Cu 管球を管電圧 40 kV, 管電流 20 mA で動作させた. 測 定条件は連続測定でステップ幅 0.010°, スキャンスピード 毎秒 2.00° とした. 重金属溶液添加後の土壌の均質化には 容量 50 mL の V 型混合機 S-3 (筒井理化学器械製) に直径 10 mm ϕ のメノウボールを 3 個入れたものを用いた. 土壌 の乾燥には電気炉 FS-320 (Advantec 製) を用いた.

2・2 試 薬

重金属添加用の標準溶液は試薬特級の K_2CrO_4 (Junsei), As₂O₃ (Junsei), SeO₂ (Wako), CdCl₂·2.5H₂O (Kanto), HgCl₂ (Kanto), Pb(NO₃)₂ (Kanto) で調製した. K₂CrO₄, SeO₂, CdCl₂·2.5H₂O, HgCl₂, Pb(NO₃)₂ は純水に, As₂O₃ は水酸化ナトリウム水溶液に溶解してから硝酸で酸性 (pH 2) にして保存した. Cr, As, Se, Cd, Pb は 1000, 5000, 10000, 20000 ppm を, Hg は 100, 500, 1000,

¹ 明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻: 214-8571 神奈川 県川崎市多摩区東三田 1-1-1

² 環境テクノス株式会社ひびき研究所: 808-0002 福岡県北九州 市若松区向洋町 10-21

³ 大阪市立大学大学院工学研究科: 558-8585 大阪府大阪市住吉 区杉本 3-3-138

478

BUNSEKI KAGAKU

	Cr	As	Se	Cd	Hg	Pb
Instrument			Rigakı	1 Rix 3100		
Target			0	Rh		
Analytical line	Κα	Κα	Κα	Кα	Lα	Lβ
Crystal	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)
Tube voltage/kV	50	50	50	50	50	50
Tube current/mA	80	80	80	80	80	80
Detector	SC ^{a)}	SC	SC	SC	SC	SC
Filter	—	—	—	Zr	—	
Peak angle/degree	69.35	34	31.89	15.32	35.91	28.28
Counting time/s	60	60	60	60	60	60
Bg ^{b)} angle/degree	64.42-70.30	33.43-34.74	31.39-32.53	14.51-14.90-15.87	35.11-36.80	27.05-29.50
Counting time/s	60-60	60-60	60-60	60-60-60	.60-60	60-60

Table 1Instrumental conditions of X-ray fluorescence analysis of Cr, As, Se, Cd, Hg, and Pb in soil

a) Scintillation counter; b) Background



Fig. 1 Sample preparation of soil standard containing heavy metals

2000 ppm 標準溶液を準備した.

2·3 土壤試料

重金属溶液を添加する土壌には福岡県北九州市戸畑区で 採取した褐色森林土を用いた.風化の化学指標を示す CIW (chemical index of weathering)¹²⁾は96であり,風化 が進んだ土壌である.褐色森林土は日本に広く分布してい る土壌であり,平均的な土壌マトリックス組成をもつため 標準に用いるのに適当である.土壌は枯葉や異物を取り除 いてから風乾し,106 µm 目開きの篩に通るまで精粉砕し てから,100℃の電気炉で2時間以上乾燥した.

2·4 標準の作製

土壌標準はベース土壌に重金属溶液をホールピペットで 直接滴下する方法で作製した.滴下量と溶液濃度を変える ことで添加量を制御した. 滴下量は添加した重金属が秤量 瓶内面に付着するのを防ぐため、 $1 \sim 4 \text{ mL}$ とした. 40 mm $\phi \times 30 \text{ mmH}$ の秤量瓶に土壌試料を 20 g入れ, Cr 溶 液を滴下して 100℃で 2 時間乾燥した. 次いで As と Se, Cd, Pb 溶液の滴下と乾燥を同様に繰り返した. 最後に Hg 溶液を滴下し, 熱による分解・揮発を避けるために 40℃で 24 時間乾燥した. 6 元素を添加後、V字型混合機 で 80 分間混合して均質化を図った. この土壌を 4.5 g程 度正確に分け取り, 23 mm $\phi \times 10 \text{ mmH}$ の Al 製のリング に充填し, 油圧プレス機で 300 kgf cm⁻²の圧力で 1 分間 加圧成型して粉末ブリケットを作製し, 蛍光 X 線分析に 供した. 以上の操作のフローチャートを Fig. 1 に示す. アナリティカルレポート 柴田,巣山,濱本,吉原,鶴田,中野,中村:蛍光X線分析用有害金属含有土壌標準物質の開発 479

3 結果と考察

3・1 ベース土壌の元素組成と結晶組成

土壌は様々な組成と構造をもっている.日本の土壌では 主成分のSiO₂とAl₂O₃,Fe₂O₃の濃度範囲は約35~75, 15~40,2~30 mass% でそれぞれ広範である.ベース土 壌として使用した褐色森林土の主成分を1:10ガラスビー ド/蛍光X線分析法¹³⁾¹⁴⁾で定量した結果をTable 2に示す. 主成分のSiO₂とAl₂O₃,Fe₂O₃濃度は61.7,22.1,9.44 mass% であり,日本産土壌の平均的な組成であることが 分かった.X線回折図形上(Fig. 2)からはquarts (α -SiO₂), corrensite {(Mg,Al)₉(Si,Al)₈O₂₀(OH)₁₀·4H₂O}, halloysite {Al₂Si₂O₅(OH)₄·2H₂O}, illite {KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂} が同

Table 2	Analytical results of major elements (in
	mass%) in brown forest soil

	Concentration	RSD ^{a)}
Na ₂ O	0.302	2.4
MgO	0.712	0.2
Al_2O_3	22.1	0.2
SiO_2	61.7	0.1
P_2O_5	0.274	0.4
K ₂ O	1.88	0.2
CaO	0.528	0.5
TiO_2	1.41	0.2
MnO	0.07	0.8
Fe_2O_3	9.44	0.1
Total	98.5	0.1

a) Relative standard deviation, % (n = 5)

定できた. また, ベース土壌が Cr, As, Se, Cd, Hg, Pb を含んでいるか蛍光 X 線の定性分析により評価した. その結果, CrK α , AsK α , PbL β のピークを確認した. 標 準添加法によって求めたベース土壌中の濃度は Cr, <200 mg kg⁻¹; As, <30 mg kg⁻¹; Pb, <30 mg kg⁻¹であった.

3.2 均質性

重金属溶液をベース材土壌に添加・混合する方法が均質 な標準の作製法として適当であるか否か、2種類の測定径 で蛍光 X 線強度を測定して均質性を検討した. X 線計測 時の理論的な変動(統計変動)σは平均強度 I_{AVE} (kcps) と計数時間 t (s) で次式のように表される.

 $\sigma = (I_{\rm AVE} \times t \times 1000)^{1/2} / (t \times 1000)$

平均強度が統計変動内に収まれば均質と判断できる. Cr と As, Se, Cd, Pb を各 2000 mg kg⁻¹になるように添加した褐色森林土のブリケット 10枚(測定径 20 mm ϕ)の測定結果と,同一ブリケットの裏表で片面 20 点,合計 40 点(測定径 1 mm ϕ)測定した結果を Table 3 に示す. 強度の標準偏差はすべて統計変動とほぼ同程度であり,作製した土壌標準は十分均質であった.

3·3 耐 X 線性

作製した標準は金属イオンの溶液をベース土壌に添加・ 混合・乾燥しているだけのため、金属は土壌粒子表面に付 着している状態にあると考えられる.X線照射に対する耐



Fig. 2 X-ray diffraction pattern of brown forest soil Q: quartz, C: corrensite, H: halloysite, I: illite

uon a						
Irradiation area		20 mmφ ^{a)}			1 mm¢ ^{b)}	
	Intensity/kcps	RSD ^{c)} , %	Statistic error, %	Intensity/kcps	RSD ^{c)} , %	Statistic error, %
СгКа	4.81	0.3	0.15	0.0168	4.8	3.2
AsKα	47.2	0.3	0.05	0.123	1.9	1.2
SeKa	52.9	0.1	0.05	0.141	1.2	1.1
CdKa	6.81	0.3	0.13	0.0144	2.7	3.4
PbLβ	22.9	0.2	0.07	0.0571	2.3	1.7

Table 3 Fluorescent X-ray intensities (in kcps) of CrKα, AsKα, SeKα, CdKα, and PbLβ in soil with 2 different irradiation area

a) 10 briquettes; b) 40 spots on both sides of same briquette; c) Relative standard deviation, %



Fig. 3 Variations in the X-ray intensities of 1000 mg kg⁻¹ of Se(▲) in briquette with 15 min of irradiation (50 kV, 80 mA) times for 45 min intervals in vacuum Line : Intervals of statistic error of X-ray measurements

久性を蛍光 X 線強度の繰り返し測定で評価した. Cr と As, Se, Cd, Pb を 1000 mg kg⁻¹になるように添加した 褐色森林土のブリケットに出力 50 kV-80 mA の一次 X 線 を真空雰囲気で 15 分間ずつ 45 分の間隔で合計 240 分照 射した. Cr, As, Cd, Pb の蛍光 X 線強度の標準偏差は, 最初の蛍光 X 線強度から算出した統計変動(Cr 6.71 cps, As 20.2 cps, Cd 8.05 cps, Pb 14.4 cps)内に収まっており, 照射による強度変化は認められなかった. Se は照射 75 分 以降で統計変動(21.6 cps)から算出した強度を超えて 徐々に低下していき(Fig. 3), 240 分照射で約 1% 低下し た. 一定期間ごとに標準試料を使った装置の校正を行うこ とを考慮すると, 耐 X 線性は十分といえる.

同様に Hg の耐 X 線性を, Hg が 500 mg kg⁻¹ になるように添加した褐色森林土で検討した結果を Fig. 4 に示す. 一次 X 線の出力は 50 kV - 80 mA で, 12 分間隔で 4 分間 ずつ合計 120 分照射した. X 線強度は, 大気雰囲気では 120 分の照射でも変化せず Hg の揮発は抑えられていた. 真空, He 雰囲気では照射後すぐに 20% 程度減少した. これは, 土壌表面に析出している HgCl₂ が X 線を照射し た際に発生する熱で分解・揮発したためである. 以上のこ



Fig. 4 Variations in the L α X-ray intensity of Hg in briquette with 4 min of irradiation (50 kV, 80 mA) times for 12 min intervals in air (\bigcirc), He(\bigcirc) and vacuum(\blacktriangle)

とから, Hgの分析は大気雰囲気下で行った. また, Hg のみは他の分析成分とは別に標準を作製したほうがよいこ とも明らかになった.

3·4 保存性

作製した土壌標準を用いて蛍光 X 線強度の経時変化を 検討した. Cr と As, Se, Cd, Hg, Pb を 1500 mg kg⁻¹ に なるように添加した土壌で、ブリケットを 36 枚作製した. デシケーター内に保管しておき、作製日から1,2,4,8, 16,32日後に6枚ずつ測定し、相対X線強度の変化を観 察した. すべて He 雰囲気で測定した. Cr と As, Se, Cd, Pb では 32 日経過後でも X 線強度の変化は 1% 以内 であった.1日後の強度と32日後の強度の間には有意な 差(5%水準)はなく、添加した重金属が土壌中で安定な 状態で固定されていることが分かった. Hg では 32 日後 に強度が2% 増加し、1日後の強度と比べてわずかに有意 差が認められた.以上のことから、Hg以外の重金属でこ の方法で作製した土壌標準は、作製した日から相当時間が 経過しても十分使用に耐えうるものであると考えられる. この試験は現在も継続中である.また,Hgの安定化につ いても検討中である.

アナリティカルレポート 柴田,巣山,濱本,吉原,鶴田,中野,中村:蛍光X線分析用有害金属含有土壌標準物質の開発 481



Fig. 5 Mutual interferences of fluorescent X-ray spectra of As, Se, and Pb $(1000 \text{ mg kg}^{-1})$ in brown forest soil generated at various tube voltages

3・5 重なり補正

分析スペクトルに他元素のスペクトルが重なる場合,妨 害スペクトルの強度を差し引く重なり補正を行う必要があ る. AsKαには PbLαのスペクトルが重なるため PbLβで, PbLβには更に SeKβ が重なるため SeKαで補正を行った. 補正係数は褐色森林土に Pbのみ添加したものと Seのみ 添加したものを用意し,それぞれ AsKαのエネルギーでの PbLαと PbLβの強度比, PbLβのエネルギーでの SeKβと SeKαの強度比から算出した.土壌は微量の Pbを含むた め,補正係数を算出する際には Pb 未添加土壌(blank) の PbLα,とLβの Net強度を差し引いた.

PbLαとLβの強度比は、同じL殻電子でも励起効率の 加速電圧依存性が異なるといわれている¹⁵⁾. そこで、電流 を 80 mAにして加速電圧を 20, 30, 40, 50 kV に変化さ せたときに補正係数がどのように変化するか調べた (Fig. 5). AsKαのエネルギーでの PbLα 強度と PbLβ 強度 の比は 0.988, 0.711, 0.641, 0.611 となり、加速電圧によ って補正係数が異なることが分かった. PbLβ が検出され るエネルギーでの SeKβ 強度と SeKα 強度の比は 0.0217, 0.0224, 0.0232, 0.0234 で変化は小さかった. 重なり補正 を行う場合、加速電圧を一定にして装置、測定条件ごとに 補正係数を算出する必要があることが分かる.

3·6 検量線

ベース土壌に重金属溶液を段階的に添加した土壌標準で



Fig. 6 Calibration curves of Cr, As, Se, Cd, Hg, and Pb drawn with soil standards of brown forest soil

Table 4	Recovery test of heavy metals in loam soil and weathered granitic soil with calibration curves
	drawn by a suite of the standards of brown forest soil

		$\rm Added/mg~kg^{-1}$	Found/mg kg $^{-1}$	Recovery, %
Loam soil (from Tachikawa)	Cr	1000	1108	111
	As	1000	1036	104
	Se	1000	1000	100
	Cd	1000	978	98
	Pb	1000	1018	102
Weathered granitic soil (from Amabiki)	Cr	1500	1484	99
	As	1500	1489	99
	Se	1500	1499	100
	Cd	1500	1469	98
	Pb	1500	1525	102

検量線を作成した. まず大気雰囲気で Hg を測定し,次に He 雰囲気で他の元素を測定した. 検量線を Fig. 6 に示す. すべての検量線は良好な直線性を示した. 空試験測定の標 準偏差の 3 倍から算出した検出下限値は Cr, As, Se, Cd, Hg, Pb の順に 2.7, 1.3, 0.84, 2.6, 2.3, 1.6 mg kg⁻¹ で あった.

3.7 組成の異なる土壌の定量

空試験値が未知のローム土壌と風化花崗岩質土壌に約 1000, 1500 mg kg⁻¹分の重金属を添加し, 模擬的に高濃 度汚染土壌を調製した. 作成した検量線で定量した結果を Table 4に示す. また, 定量の際には検量線の作成に用い た土壌標準のベース材(褐色森林土)とのマトリックスの 違いを補正するため、散乱線内標準法を用いた. Cr では 土壌の主成分を構成する Fe からの励起効果を補正するた め、バックグラウンド散乱線(2.74 keV)の強度を、As, Se, Cd, Hg, Pbではマトリックスの吸収の影響を補正す るため、コンプトン散乱線(19.1 keV)の強度を内標準に 用いた. 作製した土壌標準で定量した分析値と添加濃度は ±5% 以内の誤差で良い一致を示した. ローム土壌中の Crの定量値は約10%高かった.重金属未添加のローム土 壌を定性分析したところ CrKα のピークを認めた. その強 度は Cr 約 100 mg kg⁻¹ に相当する強度で,約 10%の正誤 差は空試験によるものと考えられる.

4 結 言

蛍光 X 線分析用の有害金属含有土壤標準を開発した. 対象としている重金属は Cr, As, Se, Cd, Hg, Pb である. 土壤標準は清浄な生土壌に重金属溶液を直接添加し,乾燥 後均質混合して作製した. 作製した土壌標準中の添加重金 属の均質性を粉末ブリケットの蛍光 X 線強度で評価した. 強度のばらつきは X 線計測の統計変動内と同程度で,均 質であった. また,4 kW の出力で間欠測定したところ, Hg を除いて良好な耐 X 線性を示した. 真空, He 雰囲気 では X 線を照射すると HgCl₂の分解・揮発により HgLα 強度が低下したので、Hg は大気雰囲気下で測定すること にした. ブリケットを作製して保存性を試験したところ, 作製から 32 日経過しても蛍光 X 線強度の変化は 2% 程度 であった.この方法で作製した土壌標準を用いた検量線 は, Cr, As, Se, Cd, Pb では 3000 mg kg⁻¹ まで, Hg で は 300 mg kg⁻¹まで良好な直線性を示した.空試験測定の 標準偏差の3倍から算出した検出下限値はCr, As, Se, Cd, Hg, Pbの順に 2.7, 1.3, 0.84, 2.6, 2.3, 1.6 mg kg⁻¹であった. ローム土壌,風化花崗岩質土壌に重金属 を一定量添加した模擬試料を、作製した土壌標準を用いて 定量分析したところ、ローム土壌中の Cr 定量値を除き、 添加濃度と分析値は±5%以内の誤差で良い一致を示し た.本方法で作製した標準は均質性・耐 X 線性・保存性 ともに良好であり、 蛍光 X 線分析の使用に十分耐えうる ものであった.研究室レベルでの土壌標準の調製が可能で ある.

文 献

- 環境省: "土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染 調査・対策事例等に関する調査結果について" <http://www.env.go.jp/water/dojo/chosa.html> (2007/10/1 アクセス).
- M. J. Duane, S. Facchetti, G. Pigozzi : Sci. Total Environ., 177, 195 (1996).
- I. Palchetti, S. Laschi, M. Mascini : Anal. Chim. Acta, 530, 61 (2005).
- G. Cepriá, N. Alexa, E. Cordos, J. R. Castillo : *Talanta*, 66, 875 (2005).
- 5) S. Piorek: Adv. X-Ray Anal., 33, 639 (1990).
- E. I. Obiajunwa, D. A. Pelemo, S. A. Owolabi, M. K. Fasasi, F. O. Johonson-Fatokun : *Nucl. Instrum. Methods. B*, **194**, 61 (2002).
- 7) H. Stosnach : Spectrochim. Acta Part B, 61, 1141 (2006).
- G. Custo, S. Boeykens, L. Dawidowski, L. Fox, D. Gómez, F. Luna, C. Vázquez : *Anal. Sci.*, **21**, 751 (2005).
- 9) 有害金属成分分析用汚染土壤認証標準物質(褐色森 林土)認証書,(2007),(日本分析化学会).
- 10) P. Wilson, M. Cooke, J. Cawley, L. Giles, M. West :

アナリティカルレポート 柴田,巣山,濱本,吉原,鶴田,中野,中村 : 蛍光 X 線分析用有害金属含有土壌標準物質の開発 483

X-Ray Spectrom., 24, 103 (1995).

- 11) J. Ostachowicz, B. Ostachowicz, B. Holyńska, W. Baran : X-Ray Spectrom., 24, 81 (1995).
- 12) L. Harnois: Sediment. Geol., 55, 319, (1988).
- 13) K. Nakayama, T. Nakamura : Anal. Sci., 21, 815

(2005).

- 14) K. Nakayama, Y. Shibata, T. Nakamura : X-Ray Spectrom., **36** 130 (2007).
- 15) 塩井亮介, 佐々木宣治, 衣川吾郎, 河合 潤: X線 分析の進歩, **38**, 205 (2007).

Development of Soil Reference Materials Containing Hazardous Metals for X-Ray Fluorescence Analysis

Yasuhiro Shibata¹, Junnosuke Suyama¹, Aki Hamamoto², Noboru Yoshihara², Satoshi Tsuruta², Kazuhiko Nakano³ and Toshihiro Nakamura¹

¹ Department of Applied Chemistry, Meiji University, 1-1-1, Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 214-8571

² KANKYO TECHNOS Co.Ltd., 10-21, Kouyou, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 808-0002

³ Department of Applied Chemistry, Osaka City University, 3-3-138, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, Osaka 558-8585

(Received 7 December 2007, Accepted 2 April 2008)

Soil standards containing hazardous metals (Cr, As, Se, Cd, Hg, and Pb) were developed for X-ray fluorescence analysis (XRF). Standard soil was prepared by adding appropriate amount of aqueous standard solutions to the base soil (brown forest soil ; Fukuoka, Japan) and then drying and homogenizing. The analytical lines were CrKa, AsKa, SeKa, CdKa, HgLa and PbLβ accompanied by the corrections for the overlapping of SeK β to PbL β and PbL α to AsK α . Specimens for XRF analysis were prepared by a powder briquette molded in the 23 mm of an Al ring with 300 kgf cm⁻². The homogeneity and durability of the standards were checked by the fluorescent X-ray intensities and the statistical errors for briquette samples. Each of the intensities varied slightly, and the relative standard deviations of the XRF intensities of Cr, As, Se, Cd, and Pb in 10 briquettes were less than 0.3%. The X-ray resistant performance of the soil standards was checked by the repetitive irradiation of 4 kW X-ray. The fluorescence intensities of Cr, As, Se, Cd, and Pb showed constant values for 240 min of irradiation. The HgL α intensity was almost constant for 60 min of irradiation in air. The calibration curves constructed proposed standards showing good linearity under 3000 mg kg⁻¹ for Cr, As, Se, Cd, Pb, and 300 mg kg⁻¹ for Hg. The lower limits of detection were $0.84 \sim 2.7$ mg kg⁻¹.

Keywords : hazardous metals ; Cr ; As ; Se ; Cd ; Hg ; Pb ; soil standards ; X-ray fluorescence analysis ; powder briquette.