

B-42 蛍光X線分析による大気環境試料中 金属濃度測定を試み

○紙谷 淳^{1*}・山田 浩司²・米田 稔¹・森澤 眞輔¹

¹京都大学工学研究科都市環境工学専攻（〒615-8540京都市西京区京都大学桂）

²環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部（〒100-8975東京都千代田区霞が関1-2-2）

* E-mail: kamiya@risk.env.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

大気中粒子状物質をフィルター上に捕集した試料を、金属類濃度の簡易な測定法である蛍光X線分析法(XRF)で測定する場合、測定試料としてはフィルター表面に試料が均一に分布していなければならないという条件がある^{1,2)}。しかし、カスケードインパクター型の装置では捕集された粒子はフィルター上に写真1に示すように点で捕集され、試料が均一に分布していないことが多い。このためXRFの測定試料とするためには均一試料に再構成する必要がある。さらに、捕集される粒子が非常に微量と考えられるため、測定精度を上げるためには全量を分析することが望ましい。このための解決方法の一つは捕集試料全量を溶解してから、プレート上で乾燥させる方法³⁾であるが、このためにはやはり熱硝酸やフッ化水素酸などの危険な溶液を使用する必要がある。本研究では大気中微粒子をインパクターを用いて不均質に分級採取する場合に、通常のXRF分析装置にて測定する方法について検討を加え、フッ化水素酸などによる試料の完全溶解無しに試料を均質化する方法について検討する。

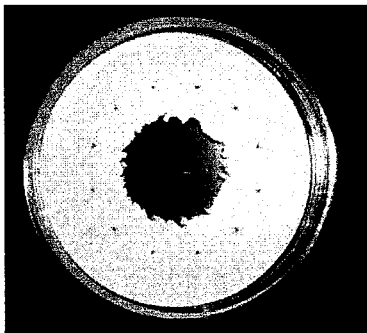


写真1 カスケードインパクターで捕集された粒子（東京ダイレック製、ニールフィルターホルダーでの捕集例）

2. 測定方法

(1) 捕集用フィルターの選択

本研究ではインパクター型の装置で捕集された試料を均一試料に再構成するため、捕集したフィルターを溶解し液体状にした後、溶媒を揮発させ固体化し、XRFで分析する方法を検討した。

そのためのフィルターとしてセルロース混合エステルタイプメンブレンフィルター（直径 47mm ADVANTEC 社製）を使用した。このフィルターはニトロセルロースとセルロースアセテートを混合したタイプで、有機溶媒、特にアセトンに溶解しやすいという特性を持つ。

アセトン、エタノール、ヘキサン、トルエンの4種類でこのフィルターの溶解性を調べたところ、フィルターはアセトンには溶解し、エタノールとヘキサンについては表面上に溶解が見られたがフィルターの形状を崩すほど溶解はしなかった。またトルエンはフィルターが透明になったが溶解はしなかった。以上の点から、フィルターを溶解させるためにはアセトンが最適であるといえる。

(2) 試料成型

塩ビ製の試料成型リング（ブリケットプレス用試料成型リング Shimadzu製）の片面に薄膜として食品包装用ラップフィルム（旭化成製、サランラップ）2枚を重ねて接着剤で接着し、底が薄膜でできた高さ5mmの円柱状容器を作成した。そこに空気を捕集したフィルターを入れ、できるだけ少量のアセトンでフィルターを溶解し、試料が均一になるよう混合した後、これをドラフト中での窒素吹きつけにより乾燥し、XRF用測定試料とした。試料成型リングに貼る膜としては、様々な厚さ、材質を試みて、バックグラウンドのX線強度が最も小さかったサランラップを用いた。

(3) 分析方法

分析対象の元素としては OMB 法¹⁾への利用などを考慮して、Na, Al, K, V, Zn, Sb, Pb を選択した。各元素は主要発生源の特に良好な指標元素と見なせるとして分析対象元素を選定した。Na は海塩粒子, Al は土壌粒子, K と Zn は都市廃棄物焼却, V は石油燃焼, Pb はガソリンエンジン車などに主として起因すると考えられる。なお, Sb については、筆者らがその環境中の挙動を研究対象としているため、測定対象元素に加えた。

蛍光 X 線分析には大きく分けて 2 つの分析方法がある。一つは検量線を作成する方法である。これは既知量の標準試料と X 線強度を標準試料の濃度を変えて測定しておき、その関係から X 線強度を利用して未知試料の濃度を求める方法である。もう一つはファンダメンタルパラメーター (FP: Fundamental parameter) 法と呼ばれる方法である。この方法は検量線を用いずに、全測定元素の X 線強度から理論的に濃度 (含有率) を計算する方法である。標準試料を必要としないが一般的に検量線法より精度が劣るとされている。

そこで本研究ではより低濃度まで測定できるとされる検量線法を用いて、検量線の直線性を見ることで、本研究での測定法に対する有効性の検討を行った。

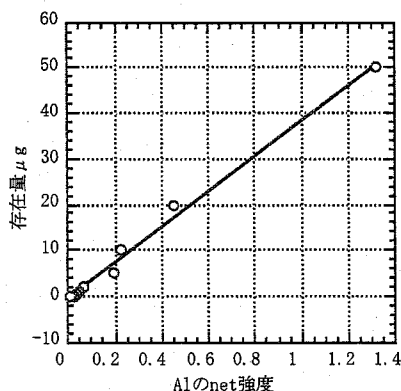
本研究では島津製作所製 XRF-1700 を用い、測定条件として、X 線強度 40kV, 95mA, 定量分析, 絞り 30mm, スピン有り, バックグラウンド補正, 分析開始圧 60Pa で測定した。また, Pb と Zn を測定する際は, X 線源に Ni フィルターを適用した。

3. 本測定法の精度等に関する検討

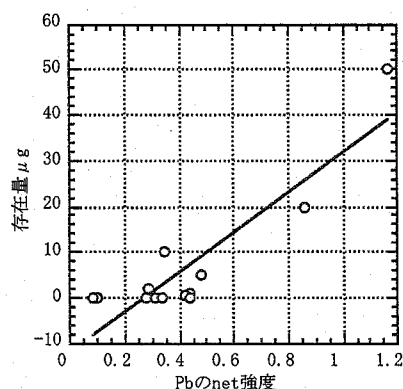
(1) 検量線とブランク

本研究で対象とする各元素の標準試料 (原子吸光分析用標準液) 0 μ g, 0.1 μ g, 0.2 μ g, 0.5 μ g, 1.0 μ g, 2.0 μ g, 5.0 μ g, 10.0 μ g, 20 μ g, 50 μ g ずつをフィルターとともに 2. (2) で作成した容器に入れ、アセトンを追加して 2. (2) に示す試料成型法と同じ方法で検量線用試料を作成した。これら試料の X 線強度の測定結果から検量線を引いた。これらの検量線の例として、Al と Pb の検量線を図 1 に示す。検量線は Pb を除いては全て相関係数が 0.98 以上の良好な値を示していた。

同時に、本研究で対象とする空气中浮遊物質に含まれる金属元素は非常に微量であることが予測されるため、ブランクの把握が重要である。本研究ではブランクの X 線強度の平均に標準偏差の 3 倍を加えたものを検出限界、標準偏差の 10 倍を加えたものを定量限界とした。これを表 1 に示す。



[a] Al の検量線



[b] Pb の検量線

図 1 Al と K の検量線

4. 粒子状物質の定量性について

(1) 実験方法

粒径が 5 μ m にもなると、粒子による自己吸収などのため、20~40% 蛍光 X 線強度が減少するという報告¹⁾から、環境試料中の粒子自身の影響が考えられる。本方法は粒子を完全に溶解させているわけではないので、粒子の影響について検討が必要である。このため本研究では、既知量の 32 μ m 以下の土壌粒子を含んだ試料を作成し、

表 1 各元素の検出限界

元素	検出限界 (μ g)	定量限界 (μ g)
Na	0.56	5.2
Al	0.27	0.87
K	0.1 以下	0.84
V	0	0.49
Zn	1.7	6.4
Sb	0	0.44
Pb	13	52

この土壌試料中の Al や K などの測定値から、土壌量を求め、実際の値と比較することで、粒径の影響について検討した。この実験に用いた土壌粒子は、篩いを用いて、まさ土のなかの粒径 $32\mu\text{m}$ 以下の粒子を集めたものである。その成分を FP 法によって、XRF-1700 で測定し、各元素の量から土壌粒子の量を求めるための係数を求めた。FP 法で求めた土壌粒子の主たる成分元素の割合を表 2 に示す。既知量の土壌粒子を含む試料を作成するため、 105°C で 24 時間以上土壌粒子を乾燥機中で乾燥させ、この土壌粒子の適当な量を量りの上に乘せた試料成型用サンプル容器 (2. (2) で説明したもの) の中に乾燥機からすぐに移し、サンプル容器の中に入っている土壌量を測定した。これを 2. (2) と同じ方法で成型し、2. (3) で述べた条件で XRF で測定し、3. (1) で求めた検量線を用いて定量した。

表 2 FP 法で求めた土壌粒子の成分元素割合

元素	成分割合 (%)
O	55.05
Si	21.56
Al	6.96
Fe	5.39
C	3.59
K	3.05
Ru	1.35
Ca	1.08
Na	0.78

(2) 実験結果および考察

XRF の測定結果では Al と K の測定値が全て定量限界以上であったので、Al と K の測定値を元に Al と K の存在量を求め、これと表 2 の元素割合から土壌粒子の量を算出した。この XRF の測定結果から推定した土壌粒子の量と、実測した土壌粒子の量の対応関係を図 2 に示す。Al から推定した土壌量と K から推定した土壌量の差は 2 割～4 割ほどだったが、秤量した土壌量と比較すると、Al からの推定値、K からの推定値、ともに $1/3 \sim 1/11$ という過小評価となっている。これは浮遊粒子状物質対策検討会作成のマニュアル¹⁾にもあるように、粒子の自己吸収などが大きく影響していると考えられる。よって、本研究で検証に用いた $32\mu\text{m}$ 以下の粒子の定量を XRF で行うことは困難であると考えられる。

5. 結論

本研究では XRF を用いて、ろ紙上に不均一に収集された粒子の定量を行う方法について検討した。セルロース

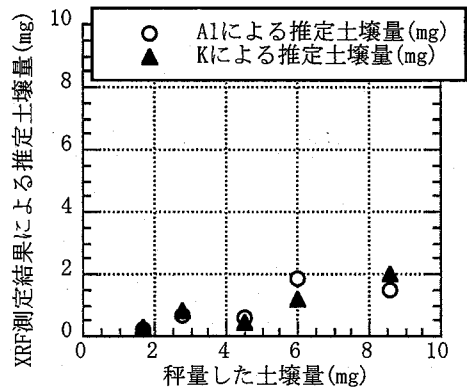


図2 秤量した土壌量とXRFによる推定量の関係

混合エステルタイプのろ紙を用いて、粒子を収集し、このろ紙をアセトンに溶かした後、乾燥して固化し、これを XRF で測定する方法について検討した。その結果、標準液を用いた実験では、Pb を除いた 6 元素で比較的直線性の良い検量線を得たが、粒径 $32\mu\text{m}$ 以下の土壌粒子を用いた測定では、 $1/3 \sim 1/11$ の過小評価となる結果を得た。このことから本研究の測定方法では、粒径 $32\mu\text{m}$ 程度の粒子状物質の測定は困難であると考えられる。なお、標準液のような溶液の測定は可能であると考えられることから、より微小な粒子の場合には、測定可能となる可能性も考えられる。

参考文献

- 1) 浮遊粒子状物質対策検討会：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル環境庁大気保全局大気規制課監修、東洋館出版、p. 352-355, 1996.
- 2) Johnson, D. L. et al.: Chemical and physical analyses of Houston aerosol for interlaboratory comparison of source Apportionment procedures, Atmos. Environ., 18, pp. 1539-1553, 1984.
- 3) B. Schneider: The determination of atmospheric trace metal concentrations by collection of aerosol particles on sample holder for total-reflection X-ray, Spectrochimica Acta. B, vol. 44, pp. 519-523, 1989.