

PIXE法による環境大気汚染に関する研究

Study of air environmental pollution by analysis of PIXE

栗田 功^{a)} 平塚 彰^{b)}
Isao AWATA^{a)} Akira HIRATSUKA^{b)}

1. はじめに

公害の代表的なものである大気汚染については、既に多くの研究が行われている。しかし、一般にこの大気汚染は時間による変化が激しく、その汚染物質を捕集するためにかかなりの時間を要することから、その試料採取法や分析法に幾多の改良が望まれている。本研究では、地球温暖化問題に関わる大気汚染の物質の挙動を調べるための一指標としてエアロゾルを取り上げ、その用途として PIXE (Particle Induced X-ray Emission : 荷電粒子励起X線分析) 法を採用した。そして、本手法の特徴を最大限に利用するとともにエアロゾルの特性を考慮して、エアロゾルの捕集に関する新型捕集器を考案試作しその性能試験を行い、その有効性や今後の問題点について考察した。

2. 研究の内容およびその方法

2.1 大気エアロゾルの生成

エアロゾル (Aerosol) とは、「分散相は固体または液体の粒子からなり、分散媒は気体からなるコロイド系である」と定義とされている。これら物質は空中分散粒子系と呼ぶことができるが、物質の存在状態としては不安定である。しかし多くの場合、エアロゾルと言うときには粒径がかなり小さく全体として長時間その状態が持続されるものを示す。エアロゾルはその発生過程やその状態から一般的につぎのように分類される。①粉塵 (ダスト) : 固形物がその化学組成が変化しないままで形、大きさが変わって粒状となり空气中に分散したもので、粉碎、研磨、爆破など主として物理的破壊過程で生じる。従って、球形、針状、薄片状など形、大きさともに不均一で、しかも大きさは $1\mu\text{m}$ 以上のものである。②フェーム : 固体が蒸発しこれが凝縮して粒子となったもの : 金属の加熱溶融、溶接、溶断、スパークなどの場合に生じる。このような粒子の生成過程では一般に、物理的作用に化学的作用が加わり、空气中では多くの場合、酸化物となっており球状か結晶状である。粒径は極めて小さく $1\mu\text{m}$ 以下のものが多い。③煙 : 燃焼の場合に生じる「けむり」に類するもの : 一般に有機物の不完全燃焼物、灰分、水分などを含む有色性の粒子である。粒子の形状は球形に近いが、これらが凝集してブロック状になるものが多い。④ミスト : 一般には、微小な液体粒子を総称して言う。液体が蒸発して凝縮したもの、液面の破碎や噴霧などにより分散したものが全て含まれる。形状は球形であるが、粒径は生成過程の差異によってかなり幅がある。

2.2 エアロゾルの挙動

環境エアロゾルに関する研究では、その発生源と輸送過程が重要である。エアロゾルの発生源には自然発生と人為発生の2種類があり、これらは主に粒径の大小によって区別される。また粒径の大きなものは、小さなものに比べ大気の流れの影響を受けやすく、滞留時間があまり長くならず降下沈着する。従って、大粒径の粒子は近距離から、小粒径の粒子は長距離にある地点から運ばれてきたと考えられる。このように、粒径からエアロゾル

a) 大阪桐蔭高等学校 b) 大阪産業大学工学部

〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1

粒子の発生地点の推測をすることができる。このことからわかるように、エアロゾルは、発生量が多くても早く沈降すれば、つまりエアロゾルの粒径が大きければ、その影響は発生源付近だけに限定される。しかし、エアロゾルが長く大気中に漂っている場合、すなわち、エアロゾルの粒径が小さければ、空気中に次第に蓄積され、その間に風による輸送等によって、広範囲にエアロゾルが拡散し、その量が少なくても影響は大きくなる。一般に、エアロゾルが大気中に放出されるか、または大気中で生成されてから除去されるまでの時間のことを、滞留時間 (Residence Time, Transit Time) という。実際には、粒子の滞留時間は粒子ごとに異なっているので、一般には多くの粒子の滞留時間の平均値を滞留時間としている。これら大気中に滞留していた粒子は、滞留後重力沈降、拡散沈着および降雨によるウォッシュアウトにより地表に降下する。またこれらは降雨の頻度および湿度に支配されている。大気中のエアロゾルの滞留時間は、地表からの距離に依存している。主に、温度差が原因で、地表付近の大気混合相から対流圏へ、また成層圏へと上昇すると、エアロゾルの滞留時間は長く、移送距離は地球規模となる。各層における滞留時間は、混合層では10時間から数日、10Km以下の上部対流圏では数ヶ月から数年、そして成層圏では1~10年に及ぶ。このエアロゾルの平面的な広がりを調べしかも人間の呼吸器系への影響、また有害物の分布やその移動を観察するためには、膨大な量の資料の分析を短時間に行わなければならない。本研究における予備調査の結果、その用途にはPIXE (荷電粒子励起X線分析) 法が最適であるという結論に至った。

2.3 PIXE分析原理

陽子、 α 粒子、重荷電粒子を加速して原子に照射すると、原子は内殻電離を起こして特性X線を発生する。この過程を元素分析に利用する分析法がPIXE法と呼ばれるもので、極めて微量の試料にも適用できることから多くの応用が考えられる。PIXE分析法は、蛍光X線分析法よりもX線発生断面積が大きくバックグラウンドも低いので、検出感度が良く精度の高い分析が可能である。X線発生断面積の関係から、低原子番号の元素ほど原理的には感度が良く、通常の装置でも原子番号12以上の元素に対し10-9~10-12gの測定ができる。試料は入射粒子ビームの照射部分について数 μ mの厚さしか必要ないことから、試料量は数mgで十分である。分析しようとする元素の重量Wは、試料より発生する特性X線のカウント数Nから絶対法により次式で求められる。

$$W = 4\pi M N A Q \Omega \sigma \epsilon f \quad \dots(1)$$

ここでMは原子量、Aはアボガドロ定数、Qは入射粒子の数、 ϵ はX線検出器の効率、fは試料から検出器までのX線の透過率、 Ω はX線測定の際の立体角および σ はX線発生断面積である。この絶対法によって求められるのは試料中の重量であるが、一般の分析法としては濃度を求める場合が多い。しかし、そのためには照射部分の試料の重量を知る必要があるが、エアロゾルはその量が微小であることからその量を求めるのが難しい。したがって、絶対法によって濃度を測定することは困難である。このため、絶対法は均一な厚さのカーボン薄膜上に集めた浮遊塵中の元素の重量を測定するなど特殊な場合に用いられる。濃度と重量を絶対法よりも簡単に定量できる方法に内部標準法がある。これは、既知量の内部標準元素WSを均一に試料に添加することによって、求める元素の重量Wを次式で算出するものである。

$$W = M N \sigma S \epsilon S f S W S M S N S \sigma \epsilon f \quad \dots(2)$$

ここで、添字のSは内部標準元素に関する値を示す。絶対法に比べて内部標準法では入射粒子数Qや立体角 Ω などの因子が除かれて、数多くの試料を取り扱う分析法としては有利になる。また σ 、 ϵ およびfを入射粒子エネルギーと測定装置について求めておく

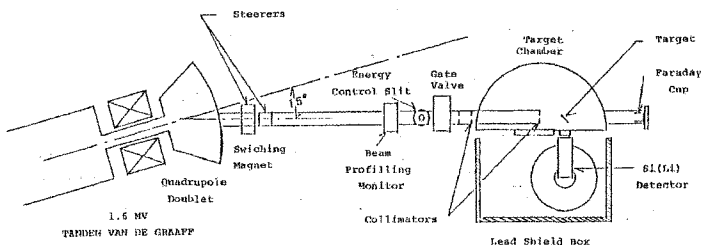


Fig 2.4.1. Schematic diagram of PIXE analysis chamber in conjunction with the TANDEN VAN DE GRAAFF accelerator.

定量分析の計算が容易になる。

2.4 PIXE分析装置

PIXE分析は、タンデム型ファン・デ・グラープ加速器(米国NEC社製、ペレトロン5SDH)を用いて行った(Fig.2.4.1.)。ターミナル電圧は、最高1.6MVまで印加でき、陽子ならば3.2MeVまで加速することができる。過去の実験記録から、フィルター試料に対しては2.0MeV、カスケード・インパクターと新型2段分別サンプラーの試料に対しては厚い試料も含まれることを考慮して2.5 MeVで照射した。加速された陽子は、スィッチング・マグネットで15度偏向され、-15°

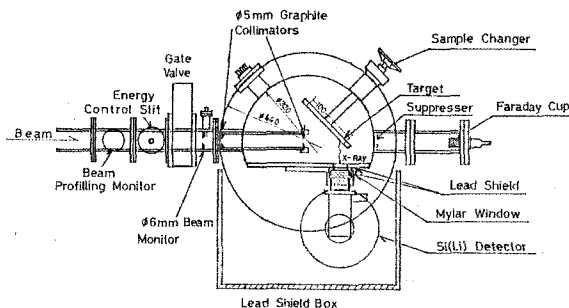


Fig.2.4.2. Horizontal section view of PIXE analysis chamber along beam axis.

ラインのPIXE分析用チェンバーへ向かう(Fig.2.4.2.)。ターゲットに照射されるまでに、XYステアラー、ビーム・プロファイルモニターを通過し、直径5mmの均一なビームに成形されターゲットに照射される。さらに2次電子の逸脱を軽減するためのサプレッサー・グリットを通り、そして通過した陽子ビームは黒鉛製ファラデーカップで捕集され、電流積分器によって照射電荷量が測定される。一方、ターゲットから発生した特性X線は、ビームに対し水平方向に90度の位置に置かれたSi(Li)半導体検出器(ORTEC社製、有効面積 200mm²、厚さ5mm、Be窓、窓の厚さ50μm、エネルギー分解能 5.9KeV、Mn-Kαに対して半値幅200eV)で測定される。ターゲットと検出器の距離は約85mmで、真空保持のために38μmのマイラー膜がその間にあり、その後方に約15mmの空気層及びAlの吸収体がある。本実験では、検出器前面に、3.90mg/cm²のAl箔に直径1mmの穴をあけたものを2枚、直径3mmの穴をあけたものを5枚、併せて7枚重ねて吸収体として取り付けた。PIXE分析チェンバーの詳細図をFig.2.4.5.に示す。検出器からの出力パルスは、プリアンプ、リニア・アンプ、パイルアップ・リジェクターを通した後(増幅回路はできるだけ分解能を上げるため処理時間が長く、短い時間間隔で2つのパルスが入ってくると重なってパイルアップを起こす。103count/s ぐらいが上限である。)、マルチチャンネル・アナライザー(CANBERRA社製、SE-RIES 35 PULS)で測定し、結果はコンピュータを用いて記録した(Fig.2.4.6.)。このデータは、後述する解析プログラムで使用する。ここで使用したデータを記録するための操作プログラムは、1個の試料の照射に対し規定の照射量を照射したときのスペクトルだけでなく、ちょうど半分照射完了したところで一旦照射を中断し途中経過を記録するので、この2つのスペクトルを比較し照射位置ズレをチェックする機能を持たせた。

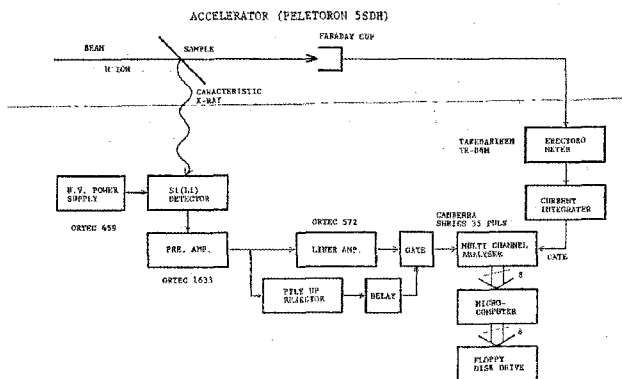


Fig.2.4.6. PIXE analysis Block Diagram.

2.5 分析例

つぎに、加速器による陽子の照射によって得られた特性X線スペクトルから、各々の元素から発生した特性X線スペクトルを分離し、それぞれの特性X線のピーク面積を求める。既知量の標準試料のピーク面積との比較から試料中の含有量を求め、更に試料の捕集時のデータである吸引量から単位容積当りの大気中の元素の存在量を

求める作業を行う。しかし、照射によって得られた特性X線スペクトルには、試料を保持するバックキング材中に含まれる物質からの特性X線スペクトル、及びバックキング材、試料の両方から放出される制動放射線が含まれている。これらの不要なバックグラウンドを差し引いた後、ピーク面積を求める作業に入る。分析例として、後述する新型2段分別サンプラーで捕集した試料のPIXE分析結果を示す(Fig.2.5.1.)。これは、512チャンネルのマルチチャンネル・アナライザーから得られたデータである。X線スペクトルは、①低エネルギーの制動放射線によるバックグラウンド、

②高エネルギーX線による水平バックグラウンドおよび③～⑤特性X線のピークから成っており、BrK β とRbK α のX線のエネルギーの差は104eVであり、Si(Li)検出器の分解能以下のためピークは重なる。定量分析を行うには、式(1)または(2)のN(正味の特性X線カウント数)を求めるために、X線スペクトルからバックグラウンドを差し引いて重なるピークの分離をする。定量分析を迅速に行うために、コンピュータによるX線スペクトルの解析を行った。プログラムの主な流れは、先ずバックグラウンドの差し引きのため、試料のX線スペクトルからバックキング材のみのX線スペクトルを差し引く。この操作によってブランク試料のバックグラウンドを除去する。しかし、まだ試料自体から発生する制動X線が依然残っている。そこでこれらが多く存在する12KeV前後までを3次スプライン関数を用いてフィッティングし、バックグラウンドを決定する。12KeV以上では、ピークが現れていない17KeVから21KeVまでの計数の平均した値をバックグラウンドとみて試料から差し引く。これらの操作によって正味のピークのみを求め、非直線型最小自乗ガウス近似によって各ピーク面積を求める。このピーク面積と感度、吸引空気容量から単位容積当りの各元素濃度を算出する。結果はプリンターによる印字とともに、磁気テープにも記録される。これは、濃度分布の表を作成するためのデータ、そして解析結果のバックアップのため行なった。

2.6 エアロゾル捕集装置

エアロゾルを粒径別に捕集できるように分別機能を持たせた捕集装置として、カスケード・インパクト方式捕集器が挙げられる(Fig.2.6.1.)。カスケード・インパクト方式は ①粒子の空気力学的直径が大きいと、慣性力もそれに比例して大きくなる、②同じ空気力学的直径を持つ粒子でも、その流速が早くなるにつれて慣性力が大きくなる、という2つの性質を応用し分別を行う。元々カスケード・インパクト方式で捕集された試料は顕微鏡などで観察されていたため、試料面(衝突面)は顕微鏡用のガラス製であった。カスケード・インパクト方式の他に分別機能を持っている捕集装置にフィルター方式がある。原子炉内で薄いポリカーボネイトシートを中性子照射し、この照射でできた微小な穴をエッチングによって広げ、希望の孔径の穴をあける。このフィルターの孔径の異なったものを組み合わせて分別機能を持たせた捕集装置がある。カスケード・インパクト方式と比べると、①分別の閾値が、フィルターの方はある程度の幅をもっている。②長時間の捕集実験ではフィルターが目づまりを起こし、捕集効率が

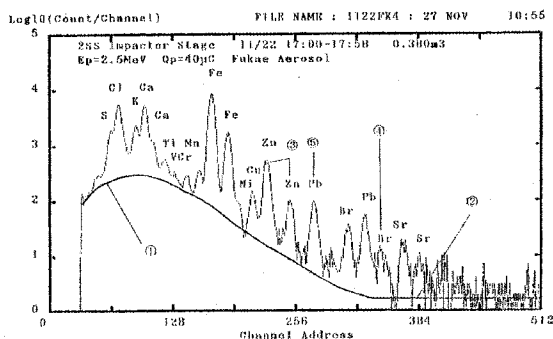


Fig. 2.5.1. X-ray spectrum of the New type 2 stages discrete sampler for protons of 2.5 MeV.

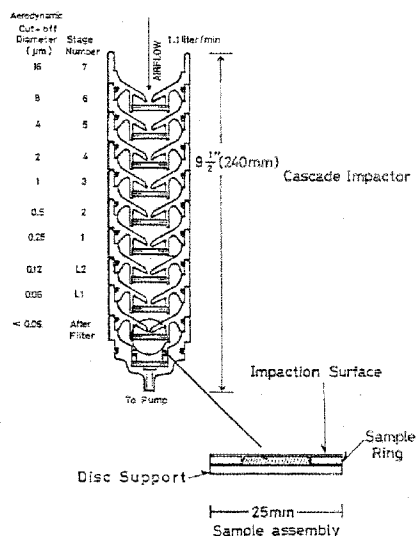


Fig. 2.6.1. Sectional views of the 10 stages Battelle type Cascade Impactor and the Sample assembly.

一定ではない。③フィルターは吸引した空気を全量通過させるため、捕集効率が高い。④カスケード・インパクト方式に比べ、空気の流路が簡単のため、大粒径の粒子の試料面以外のところへの付着が少ない。⑤フィルターは構造上、空気と試料の接触面積が多く、Clは空気中の水分と化学反応を起こし揮発しやすい、という特徴をもっている。エアロゾル捕集装置としては、粒径別にエアロゾルを捕集するため粒径分別試料採集装置として、10段カスケード・インパクト方式の捕集器を用いた。これと並行して、エアロゾルの全粒径の捕集のためポリカーボネートの薄膜に一定の直径の穴を全面に開けたフィルターを用いた。これは主に、カスケード・インパクト方式の動作チェックのため使用した。それぞれの流量は、フィルターの方は毎分20l、カスケード・インパクト方式の方は毎分1.1lにできるだけ保った。これは、流速が変わるとサンプラーの粒子の捕集特性が変化するためである。特にカスケード・インパクト方式の場合は、その分別原理が流速によって粒子の空気力学的直径の大小に起因する慣性力が変化する性質に頼っているためで、流速の変化がそのまま分別範囲の変化となり、各分別範囲のしきい値の不鮮明さの原因となる。

2.7 予備実験

本実験に先立って、捕集されるエアロゾルの量の見当をつけるため、5月13～15日の期間に2種類の捕集器を用い同時捕集実験を行った。実験前日から当日にかけて降雨があった。このため大気中のエアロゾルは大部分洗い落とされていると判断、フィルター法は1日を午前と午後の2つに分けて捕集、カスケード・インパクト方式はその捕集効率の低さを考慮にいれて、実験期間中(2日間)連続捕集した。分析の際、フィルターに対する照射条件は、2.0MeVのエネルギーの陽子を80 μ C、電流は平均30～40nA、照射に要する時間は平均15分前後であった。カスケード・インパクト方式に対する照射条件は、2.5 MeVのエネルギーの陽子を40 μ C、電流は平均30～40nA、照射に要する時間は平均7～8分前後であった。半導体検出器からの計数率は、60～300cpsで、パイルアップの心配はなかった。この照射により得られた特性X線スペクトル線から、前述のプログラムを用い各元素ごとの単位容積当りの濃度を求めた。フィルター法によるエアロゾルの各元素ごとの単位容積当りの濃度の時間的変化のグラフをFig.2.7.1.に示す。このグラフから、1日のうち午後の方が各元素とも濃度が高く、午前中は低い値を示すことがわかる。この中で、5月14日の午後の捕集分の濃度が低いのは、5月14日の午後は降雨があり、このため、午後の捕集分の大気中のエアロゾルは、雨に洗い落とされたためであろうと考えられる。2日間連続捕集したカスケード・インパクトの試料から各ステージごとの各元素ごとの単位容積当りの濃度を表したグラフをFig.2.7.2.に示す。各ステージは空気力学的直径の違いを表しており、このグラフから粒径の小さな元素S、Pb、Zn及び粒径の大きな元素Fe、Clの2群に分けることができる。2群の閾値は、カスケード・インパクトの段数で2段～3段で、これは空気力学的直径にして1 μ mの粒子に当たる。よって、この元素によって1 μ mを境として分かれる2つの粒子群は、「粗大粒子」及び「微少粒子」に分けられることがわかった。Fig.2.7.3.は、1 μ mを境として各元素の粗大粒子/微少粒子の相関関係をプロットしたものである。a群は、Fe、Clの4～5 μ mにのみ分布のピークを持つもので、主として土壌の巻き上げ粒子として大気中に放出されたものと考えられ、

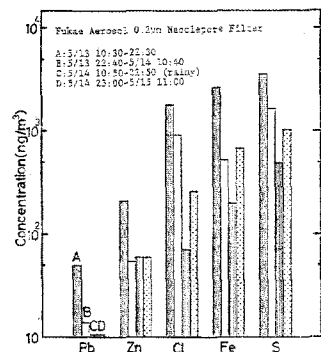


Fig. 2.7.1. Concentrations various of Pb, Zn, Cl, Fe and S at Fukae during 13-15 May

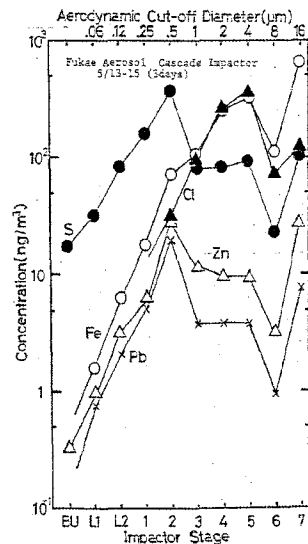


Fig. 2.7.2. Concentration S, Cl, Zn and Fe as a function of particle size.

一方、c群はS、Pbなど微少粒子のピークが支配的で、4~5 μ mのピークが存在しないか、あるいは明らかでないもので、燃焼、焼却の過程から放出されるものと思われ、人為的な大気汚染に関係の深いものが多い。b群のZnは、4~5 μ mとさらに小さな粒子にピークを持つもので、上記a及びc群双方の発生機構に関係するものと考えられる。このように粗大粒子は主として土壌成分、または機械的発生によるものであり、微少粒子は主に燃焼過程を経て発生し、大気汚染にも関係深いものであった。したがって、エアロゾルの測定、濃度評価の際には、この2群を分けて取り扱うことによって発生機構の大まかな分類が可能となり、発生源との関連を解析するうえで非常に有効なデータとなりえる。予備実験の結果から、①捕集時間は、フィルターの場合2時間、カスケード・インパクターの場合7時間以上、それぞれ検出限界から考えて必要であること。②降雨のあった場合は、エアロゾルの量が極端に減少すること。またこの影響は、降雨後、約半日は残ることなどがわかった。

2.8 捕集器設計

大気中のエアロゾルの捕集に要求される事項は、①短時間で分析に十分な捕集量を得ること。②試料交換に要する時間ができるだけ短いこと。③エアロゾルの起源を推測するのに必要な最低限度の粒径分別機能を備えていること、の3つである。従来から用いられてきたPIXE分析のためのエアロゾル捕集器には、フィルター方式とカスケード・インパクト方式が考えられる。実験結果及び過去の実験記録から、具体的に数値を算出した。1個の試料に対し、必要な捕集時間は3時間となり、1日を8等分することになった。そのため、流量は毎分6L必要である。1回の連続捕集期間は最大1日とし、試料の交換は、あらかじめ円盤上に8個の試料を乗せ、この円盤を回転させてターレット式に試料を交換することにし、この円盤の回転は手動で行った。分別機能は初段(大粒径を捕集)にインパクト方式を、2段目にはフィルター方式を用いた。インパクト方式は、小さなスリットまたはノズルから捕集板に向かってエアロゾルを吹き付け、慣性力によって粒子を捕集板上に沈着させるものである。ノズルから吹き出す粒子の慣性衝突による捕集効率については多くの研究があるが、 Re (レイノルズ定数) = 3000 のときの計算値(Stk)と2つの実験例とをFig.2.8.1.

に示す。ただし、ノズルはFig.2.8.2.に示すように円形(直径 D_c)または矩形(幅 W)であって、

$$Stk = \rho_p C_d p 2u_0 / 18\mu (W/2)$$

である。ここで、 ρ_p は粒子密度、 C_d はカニンガム補正項、 μ は粘性系数、 u_0 は流速であって、円形ノズルでは、 W を D でおき換える。捕集効率が50%となるような粒径は、ECD(Effective Cut-off Diameter)、通称50%捕集径と言い、このときの Stk を Stk_{50} と書く。そして、その値はTable 2.8.1.に示すように $S/D > 1$ 、 $S/W > 1$ ではほぼ一定となる。また、 Re 数に関しても、矩形ノズルでは500~5000、円形ノズルでは100~3000の範囲ではほとんど一定である。

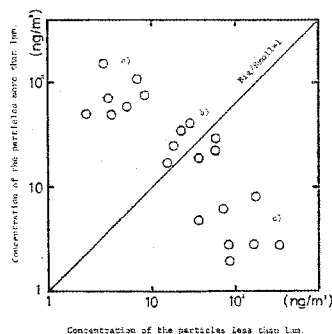
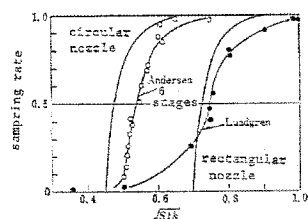


Fig.2.7.3 Distribution ratio of Aerosol.



calculation value : $S/W, S/D=1, T/W=1, T/D=2, Re=3000$
Experimentation value : (●) $Re=250, S/W=1$, (○) $Re=450, S/D=10$

Fig.2.8.1. Sampling effect of Cascade Impactor.

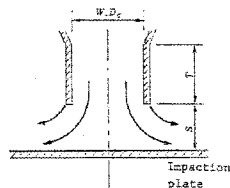


Fig.2.8.2. Nozzle of Impactor.

Table 2.8.1. Calculation value of $\sqrt{Stk_{50}}$

	S/D, S/W	(T/W=1~2)			
		0.25	0.50	1.0	2~6
Circular nozzle (Re=3000)		0.59	0.45	0.42	0.48
Rectangular nozzle (Re=500)		0.42	0.57	0.70	0.73

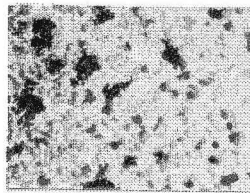
空気の流路が複雑なインパクト方式では、一般に、流れの乱れにより、特に大きい粒子のうちのかなりの部分が捕集面以外の器壁面に沈着することがある。この現象は、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子では40～50%にも及ぶ。また、固形の大きな粒子では、ノズルの吹き出し速度が大きくなると捕集面からの再飛散が生じやすくなる。これを防止するためには、捕集面にグリース類を塗布すると効果的である。ノズルは 加工の精度を考え、円形ノズルとし、口径 1mm の穴、長さ 7mm の大きさの穴を持つノズルで、流量毎分 6l 、衝突面までの距離 0.7mm の寸法とした。この寸法で $1\mu\text{m}$ 付近で分別できることが計算値と顕微鏡による観察で確かめた (Fig.2.8.3.)。第2段のフィルターは孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフィルターを用い、インパクト方式で $1\mu\text{m}$ 以上の粒子を分別捕集した後の空気を捕集し、インパクト方式とフィルターの試料を8個搭載しターレット式に交換が容易にできるようにした。工作の精度を上げるため可能な限り円形を基本とし、旋盤加工が容易に行えるように設計した。

3. まとめ

従来からのフィルターと新型捕集器(フィルター+インパクト方式)で、それぞれ捕集した試料の単位流量当りの捕集量を比較し、それに基づいて新型捕集器の捕集効率特性を調べた結果、小粒径では新型捕集器の方が効率は高いが、大粒径では捕集量にかなりの差が現れた。

時間的な変化について、Feに着目してみると、16時00分～17時00分の間はフィルターに比べ、新型捕集器の特にインパクト方式段の方が急激に変化している (Fig.3.1.1.～3.1.3.)。これは、Feの大粒径の成分が減少したため、新型捕集器の小粒径を捕集するフィルター段ではむしろ増大している。従来のフィルターでは、この大粒径の変化も小粒径の変化も一つのフィルター上にとるため、正確な変化がわからなくなっている。捕集当時の風向きは、15時00分～17時00分にかけて南から吹いており、このことからこの大粒径のFeの発生源は、北側(捕集地が神戸大プールにつながる橋上だったので、おそらく国道43号線、阪神高速、阪神電車等)にあるのではないと思われる。

a) Impactor Stage.



b) Filter Stage.

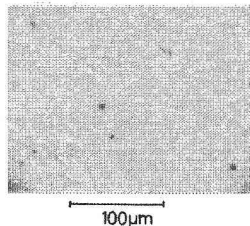


Fig.2.8.3. Photographs of Aerosol Samples collected by the New type 2 stages discreet sampler in Fukae.

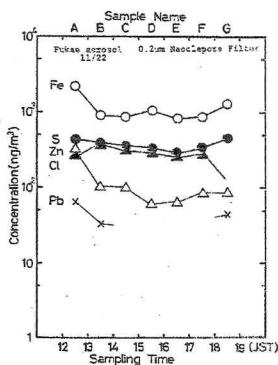


Fig.3.1.1. Concentration of S, Cl, Zn, Fe and Pb as a function of time variation.

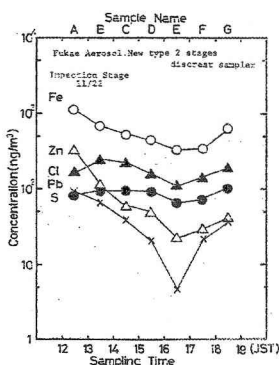


Fig.3.1.2. Concentration of S, Cl, Zn, Fe and Pb as a function of time variation.

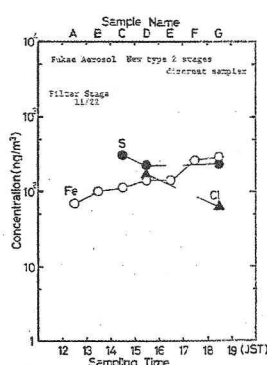


Fig.3.1.3. Concentration of S, Cl, Zn, Fe and Pb as a function of time variation.