総説と解説

大気浮遊粉じんの分光分析

杉前 昭好・長谷川 利雄*

(昭和46年9月30日受理)

Spectroscopic Analysis of Air-borne Particulates

Akiyoshi SUGIMAE and Toshio HASEGAWA

Environmental Pollution Control Center, Osaka Pref.
(1-chome, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka)

1. はじめに

浮遊粉じんは、いおう酸化物、チッ素酸化物、一酸化炭素などとともに大気汚染の一大要因であり、人体、生活環境に著しい影響をあたえている。すでにさまざまな見地からの影響調査も行なわれており、たとえば Tomashefski ら¹⁾は、一般成人において、1日約450 ft³の大気を呼吸によって吸入し、この体積の空気中には10,000億個、重量に換算して、1~2 mgの粉じんが含まれると報告している。吸入された粉じんのうち、粒径5~6 μ 以上の粒子は気道に沈着し、1~2 μ , 0.2 μ 以下の粒子は肺胞に侵入、沈着するといわれる²⁾。粉じんに発ガン性物質が含まれる場合、肺ガンの発生も考えられ、また各種金属中毒の原因ともなる。その上粉じんは視程を悪化させ、動植物の生長に必要な太陽エネルギーをさえぎるなど生活環境におよぼす影響も著しい。粒子濃度の視程におよぼす影響については種々の研究があり、Charlson ら³⁾は

粒子濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) $\times$ 視程距離 (km) = 1800
なる実験式を報告している。

粉じんの組成は金属成分、炭素質および有機成分に大別され、粉じんの組成把握のための測定項目としては、水溶性物質、ベンゼン可溶性物質、金属元素があげられる⁴⁾。以下に浮遊粉じん中の金属成分について、分析法を中心にその現況を述べたい。

2. 浮遊粉じん中の金属成分の分析

浮遊粉じん中には、石油系燃料の燃焼にともなって排

出される鉛、マンガン、バナジウム、ニッケル、各種製造工場からの鉄、マンガン、鉛、銅、アルミニウム、カドミウム、ベリリウムなど種々の成分が混在しており、さらに風によってまきあげられたケイ素、アルミニウム、カルシウムなどの土壌成分も多量に含まれている。

これら金属成分を分析するための粉じん試料の採取には、一般にハイボリューム・エアー・サンプラー法が用いられる。すなわちガラス繊維フィルター(8in. $\times$ 10in.)を通して、試料大気を吸引流量約1 m³/minで吸引、フィルター上に粉じんを捕集するものである。試料採取時間は24時間であり、フィルターは0.3 μ 粒径粒子について、99.9%以上の捕集効率をもつものである。しかしガラス繊維フィルターには不純物・金属元素の含有量が高いことから、亜鉛、バリウム、ケイ素の分析にはメンブラン・フィルターが用いられる⁵⁾。このほか汙紙による粉じん捕集例もあるが粉じん捕集効率が低く、通気抵抗が大きいなど問題点が多い⁶⁾。

このほか測定目的によってはテープ・エアー・サンプラー(汚染濃度の時間変化の測定)、カスケード、セントリピーター、アンダーセンサンプラー(粒径分布の測定)、ローボリューム・エアー・サンプラー、パーソナル・サンプラーなど種々の測定器が市販されている。

捕集した粉じん中の金属成分分析には、発光分光分析法が活用されている。Table I に Hochheiser らがまとめた、標準的な粉じん試料採取法と分析方法の組合せを示し⁵⁾、以下分析法各論を述べる。

2.1 発光分光分析

発光分光分析法による浮遊粉じん中の金属成分の代表的分析法として NASN 法があげられる⁴⁾。この方法は

* 大阪府公害監視センター(大阪市東成区中道1丁目)

Table I 汚染質のサンプリングおよび分析法

Pollutant	Sampling method	Analytical method
Hg	Gas bubbler	Flameless atomic absorption
	Hg amalgamation	UV absorption
Be	Hi-vol*	Emission spectroscopy
		Atomic absorption
Asbestos	Membrane filter sampler	Electron microscopy
Pb	Hi-vol*	Emission spectroscopy
Cd	Hi-vol*	Atomic absorption
		Emission spectroscopy
As	Hi-vol*	Colorimetric
		Newtron activation
Ni	Hi-vol*	Atomic absorption
		Emission spectroscopy
V	Hi-vol*	Emission spectroscopy
Mn	Hi-vol*	Emission spectroscopy
Cr	Hi-vol*	Emission spectroscopy
Se	Not developed	Not developed
Cu	Hi-vol*	Emission spectroscopy
		Atomic absorption
Zn	Membrane filter sampler	Emission spectroscopy
		Atomic absorption
B	Not developed	Not developed
Ba	Membrane filter sampler	Emission spectroscopy
Sn	Hi-vol*	Emission spectroscopy
P	Not developed	Not developed

* High volume air sampler によりガラス繊維フィルター上に捕集.

米国 National Air Sampling Network において標準的分析法としてとりあげられたものであり、1957年より全国 157 ケ所のサンプリング地点において定期的に捕集した浮遊粉じん中の鉄、鉛、亜鉛、銅、マンガン、スズ、ニッケル、バナジウム、チタン、モリブデン、アンチモン、コバルト、クロム、カドミウム、ビスマス、ベリリウムの定量に利用されている。わが国でもこの方式に準拠して国設大気汚染測定網において、各種金属元素を測定している。定量操作の概略を以下に示す。

浮遊粉じんをハイボリューム・エアー・サンプラーにより、ガラス繊維フィルター上に捕集する。フィルターを 500°C に加熱し、粉じん中の有機物を灰化したのち、硝酸 (1+1) 40 ml で 1 時間、沸点近くの温度で加熱し、金属成分を抽出する。これを汙過し、汙液を 3~4 ml に濃縮したのち正確に 8.8 ml に希釈し、これを試料溶液とする。この溶液 0.05 ml はフィルター全体の 1/800 に相当する。センターポスト形黒鉛電極を 80°C に加熱、パラフィン-ベンゼン溶液に浸漬、乾燥し、電極表面を

パラフィンコート処理する。電極凹孔部の隅まで、緩衝剤粉末 (塩化リチウム、黒鉛粉末混合比 1:2.5) を充填する。この上に試料溶液 0.05 ml を滴下したのち、溶液が電極内で均一にひろがるように、メタノールを 1 滴滴下する。乾燥したのち、この電極を直流アーク 7A で放電発光し、予備放電なし、露光時間 30 秒で、Eastman 103-0 乾板上に撮影する。Table II に示す分析線を用いて Line/Background より、検量線を作成、各種金属元素を定量する。

この方法には種々の問題点がある。すなわち有機物焼却時における揮発性金属元素である鉛、カドミウム、アンチモン、亜鉛などの飛散、あるいは硝酸による金属成分抽出効率などである。また Line/Background により検量しているため分析精度もよくない。これに対処すべくわが国の NASN では低温灰化装置の導入、あるいは湿式灰化法の検討が行なわれはじめている。また試料溶液に内標準元素として、インジウム、ストロンチウム、パラジウムなどを添加し、黒度比較法による分析精度の

Table II 分析線

Cd	2288.0 Å	
Be	2348.6 Å	
Fe	2457.6 Å	
Pb	2663.2 Å	
Cr	2677.2 Å	
Cu	2824.2 Å	3274.0 Å
Sn	2840.0 Å	
Sb	2877.9 Å	
Mn	2933.1 Å	
Ni	3003.6 Å	
Bi	3067.7 Å	
Mo	3170.3 Å	
V	3183.4 Å	
Ti	3199.9 Å	
Zn	3345.0 Å	
Co	3453.5 Å	

向上も試みられている。

このほか粉じんを湿式灰化したのち、回転電極法^{7),8)}、バキュームカップ法⁹⁾などの溶液法により定量する方法、または粉じんを捕集した濾紙を乾式灰化したのち、緩衝剤、黒鉛粉末と混合し、充填法により定量する方法^{10),11)}が報告されている。

しかしいずれも NASN 法と同様の欠点をもち、また公害分析に必要な迅速性に欠ける。これらの問題点を解消するためには、汚染空気中の金属元素を前処理することなく直接放電発光し、定量するのが理想である。すでにベリリウムについては Webb ら¹²⁾によって汚染空気を直接アーク間隙に導びき励起発光するベリリウム・モニターが報告されている。Fig. 1 に発光部の概略図を示す。

Fig. 1. Arc Chamber

吸引空気流量は 40 l/min, 白金を被覆した銅電極を用い、断続アークで励起し、分析線 Be(I)3131.7Å により、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 空気の感度を得ている。またモニター指示

値はベリリウム-銅合金をスパーク放電し、発生したベリリウム、エアロゾルをアーク間隙に導き補正している。

この方式のベリリウム以外の金属元素への応用は感度不足のため、ほとんど見あたらない。しかし粉じんをフィルターなどの濾材の上に捕集したのち、これを直接放電発光する方法については 2, 3 の報告例があり、以下に紹介する。

Rosza ら¹³⁾ はアスベスト-ガラス製のテープ状濾紙を通して、吸引流量 50.7 l/min で 60 秒間試料空気を吸引、9 mm φ のスポット状に粉じんを捕集し、これを自動的にスパーク間隙に導き、放電発光し、ベリリウムについて $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 空気の感度を報告している。露光時間は 12 秒、電極には 5 mm φ, 8 mm φ の白金を被覆した銅電極を用いている。

Wheeler ら¹⁴⁾ はプラットホーム型・銀回転電極に粉じんを捕集した濾紙 (Whatman, No. 40) を載せ、これを直接スパーク放電し、ベリリウムで $1\mu\text{g}$ の検出感度を報告している。回転電極は直径 $1\frac{1}{8}$ in., 厚さ $\frac{1}{8}$ in. 対極は直径 $\frac{5}{16}$ in. の銀電極を使用し、電極間隙 2 mm, 露光時間 60 秒である。なお分析線対は Be 3130.42 Å, Be 3131.07 Å/Mo 3132.59 Å を使用し、内標準元素モリブデンはあらかじめ濾紙上に添加しておく。

Fig. 2. Schematic of push-up electrode system

Lander ら¹⁵⁾ は Fig. 2 に示す push-up electrode system を作成し、汙紙 (Schleicher and Schuell type 589-1 H) 上に捕集した粉じん中のアルミニウム、カドミウム、カルシウム、クロム、銅、鉄、鉛、マグネシウム、ニッケル、ケイ素、スズ、亜鉛の直接励起による方法を報告している。

粉じんを捕集した汙紙を円筒状に巻き、これを内径 $\frac{1}{8}$ in., 外径 $\frac{1}{4}$ in., 長さ $1\frac{1}{2}$ in. の円筒形の黒鉛電極に入れる。cardioid cam により 2 in./min の速さで汙紙を電極間隙に押しあげ、酸素雰囲気 (ガス流量 30 ft³/hr) 中で高圧交流スパークにより放電する。なお分析間隙は 2 mm, 露光時間は 30 秒である。分光器は Baird-Atomic Research direct reading spectrograph GX-1 を使用し、14チャンネルの digital clock readout system により測光し、IBM S/360 model 65 computer に検量線を記憶させ、各種金属元素を定量している。検量線の 1 例として亜鉛濃度と digital clock counts の間の関係式を示す。

$$\log y = 0.81667 - 6.8743(10^{-3})x - 9.0793(10^{-8})x^2 \\ - 1.6890(10^{-9})x^3 + 9.6591(10^{-2})x^4 - 1.3634(10^{-14})x^5$$

但し y : 濃度 (μg) x : カウント数

なお標準列試料はブランク汙紙に標準列溶液を滴下して作成したものである。また金属元素を鉄、銅、亜鉛-スズ-鉛、カルシウム-マグネシウム-ケイ素、クロム-ニッケルの 5 つのグループにわけ、各グループ元素の総量に対する割合を算出し、汚染の profile を同時に記録している。

著者らも、ガラス繊維フィルター (Whatman GF-81)¹⁶⁾、汙紙 (東洋汙紙 No. 5c)¹⁷⁾ 上に捕集した浮遊粉じん中の金属成分の直接励起を報告しており、以下にその概略を示す。

ガラス繊維フィルター上に捕集した粉じん中の金属元素の定量——6 mm ϕ 黒鉛電極のカップ深さ 4 mm, 内径 4 mm に成形する。これをパラフィン-四塩化炭素溶液に浸漬、乾燥し、電極表面をパラフィンコート処理する。電極凹孔部に緩衝剤として、フッ化ナトリウムと黒鉛粉末 (混合比 1:4) を充填し、この上に 4 mm ϕ にうち抜いた試料ガラス繊維フィルターを載せる。インジウム、パラジウム濃度がそれぞれ 30 ppm の内標準元素溶液を 50 μl 滴下する。フッ化ナトリウムの加水分解によって生成したフッ化水素酸によりガラス繊維フィルターを分解したのち、乾燥しこれを試料電極とする。標準列試料電極は同様の処理をした黒鉛電極にブランクのガラス繊維フィルターを載せ、標準列溶液を滴下して作成す

る。直流アーク 10 A, 電極間隙 3 mm, 予備放電なし、露光時間 60 秒で放電し、粉じん中の鉄、鉛、マンガン、バナジウム、スズ、ニッケル、銅を定量する。

汙紙上に捕集した粉じん中の金属元素の定量——カップ深さ 5 mm, 内径 4 mm に成形した 6 mm ϕ 黒鉛電極をシリコン-四塩化炭素溶液に浸漬、乾燥し、電極表面を防水性にする。電極凹孔部に 4 mm ϕ にうち抜いた汙紙を充填する。内標準元素溶液 (インジウム濃度 10 ppm) を 50 μl 滴下、乾燥する。この上に炭酸ナトリウム-黒鉛粉末 (混合比 1:6) の緩衝剤粉末をカップレベルまで充填する。この電極を直流アーク 10 A, 予備放電 15 秒, 露光時間 30 秒で放電し、粉じん中の鉛、マンガン定量する。分析線対は Pb(I) 2833.069 Å/In(I) 3256.090 Å, Mn(I) 2798.271 Å/In(I) 3256.090 Å である。

2.2 原子吸光分析

アメリカにおける浮遊粉じん中の金属元素の分析はそのほとんどが前述の発光分光分析法によって実施されているため、原子吸光分析法による定量例は数少ない。しかし最近増加の傾向にあり、とくにわが国の公害関係機関においては、相当活用されている。

汙紙、ガラス繊維フィルター、メンブラン・フィルターなどに捕集された粉じんについて、まず有機物を焼却したのち、金属元素を酸抽出し、濃縮などの前処理をしたのち、原子吸光分析するのが一般的である。Table III に現在までに報告された前処理操作の概略を示す。

一方これらの前処理操作をせず、試料空気を助燃剤として、直接バーナーに導入する大気中の金属元素の定量例が報告されている。

Thilliez²⁰⁾ は Fig. 3 に示す石英製 T 字型長吸収管を用い、 $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ -空気炎により大気中の鉛を直接定量し、 $1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^3$ 空気の感度を報告している。なお吸収管は horizontal part 長さ 1050 mm, 内径 10 mm, perpendicular part 長さ 200 mm, 内径 21 mm であり、この法は大気中の水銀の定量にも充分応用できる。一方 Edward²⁰⁾ はアセチレン-空気炎による大気中銀の直接定量を試み、 $3 \mu\text{g/m}^3$ 空気の感度を報告している。

汚染空気を直接バーナーに導入する方法には、既知量の金属元素を含む標準空気の調製に困難さがある。前述の鉛の直接定量法では四メチル鉛-トルエン溶液をバブリングし、蒸発する四メチル鉛蒸気を空気希釈し、標準空気を調製している。なお標準空気の標定は I_2 -四塩化炭素溶液に吸収させたのち、原子吸光法により行なっている。銀の直接定量では、Fig. 4 に示す Smoke generator によりヨウ化銀を蒸発させ、標準ガスを調製し

Table III 粉 じ ん 試 料 の 前 処 理

著 者	粉じん捕集法	分 析 元 素	前 処 理 法	文献
Hwang ら	Low air sampler membrane filter	Cr, Ni, Mn, Cu	1 ml アセトン (フィルター分解)→アセトン蒸発→550°C, 1 h 加熱→5 ml HNO ₃ 15 min 抽出→希釈 (25 ml)	18)
Burnham ら	Hi-volglass fiber filter	Pb	450~500°C, 1 h 加熱→(1+1) HNO ₃ 100 ml 抽出→濃縮 (30 ml)→希釈 (50 ml)	19)
Thompson ら	Hi-volglass fiber filter	As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn	低温灰化→19% HCl 8 ml+40% HNO ₃ 32 ml 3 h 抽出→濃縮 (1~2 ml)→希釈	20)
Sachdev ら	Ashless filter paper	Mn, Fe, Co, Ni	600°C 灰化→HCl 溶解	21)
Bokowski ら		Be	HClO ₄ 3.2 ml + HNO ₃ 26.8 ml 抽出 → HClO ₄ fume→希釈(5 ml)	22)
Kneip ら	glass fiber filter	Pb, V, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, Ag, Be, Ga, Hg, Mo	低温灰化→40 ml HNO ₃ 1½h 抽出→乾固→希釈 10 ml→遠心分離→上澄液 5 ml を 50 ml に希釈	23)
及 川	Hi-volglass fiber filter	Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ca	(1+1) HNO ₃ 30 ml 抽出→濾過→希釈 (100 ml)→ APDC-MIBK 抽出	24)
Daines	Membrane filter	Pb	70% HNO ₃ 40 ml+72% HClO ₄ 10 ml 抽出→HClO ₄ fume→希釈 (100 ml)	25)
田 口	Hi-volglass fiber filter	Pb, Cu, Cd	蒸溜水 20 ml→抽出→濾過→希釈 (50 ml)	26)
Allan	Membrane filter	Zn	2~3 ml HNO ₃ 添加 → 500°C 加熱 → 10% HNO ₃ 溶解	27)
Delaughter	1N HCl bubbling	Hg	pH 調整 (2.5~4.0)→APDC-MIBK 抽出	28)

Fig. 3. Burner, silica combustion and measuring tube

ている。標定はガラス繊維フィルターに蒸発したヨウ化銀を捕集，これを KI-アセトン，硝酸により溶出，原子吸光法により定量し，標準空気中の銀濃度を算出している。

Moffitt ら³¹⁾ は Fig. 5 に示すサンプリングチューブ

を通して試料空気を吸引し，活性炭に大気中の水銀を吸着捕集し，この活性炭をタンタル製ポートに入れ，スロットバーナー，アセチレン-空気炎を用いて水銀を定量している。サンプリングチューブは内径 4 mm，長さ 6 in. であり，20~40 mesh 活性炭 180 mg が充填されている。

この方法の検出感度は 0.02 µg/10 l 空気であり，TLV (Threshold Limit Value of Airborne Contaminants)

Fig. 4. Silver iodide smoke generator

Fig. 5. Schematic diagram of charcoal sampling tube

Section A: Total particulate-bound mercury

Section B: Total Hg as vapor

Section C: Blank

が水銀蒸気、アルキル水銀についてそれぞれ 0.05, 0.01 mg/m³ 空気であることから充分有用であるとしている。

2.3 炎 光 分 析

Crider ら³²⁾ は Fig. 6 に示す burner housing を作成、汚染空気を直接空気-水素炎に導き、酸化第2鉄を定量し、0.3 μg/m³ 空気の感度を得ている。この時の分析条件は試料空気流量 625 ml/min、水素流量 410 ml/min、測定波長 568 mμ である。なお標準空気の標定は酸化第2鉄をガラス繊維フィルターに捕集、化学分析により定量して行なっている。この方法の精度は 0.1~10 mg/m³ 空気、1.1~5 mg/m³ 空気の濃度範囲でそれぞれ ±12%, ±14% 以下である。

Fig. 6. Burner housing

同様のバーナーにより、大気中の塩化ナトリウム、塩化カルシウム、酸化カルシウム、酸化第2鉄、水酸化カリウム、水酸化リチウム、二酸化マンガ、酸化マグネシウムの粒径分布を測定しており³³⁾、本法は Spectro-

Fig. 7. Block diagram of SEAPA

Table IV SEAPA による粉じん測定例

Aerosol	Wavelength $m\mu$	Flowrate, ml/min			No. of pulses ^a having voltage greater than ^b						Min. diam. detectable, μ
		air	O ₂	H ₂	0.064	0.12	0.18	0.30	0.75	1.90	
NaCl	530	180	70	410	2,011	1,644	1,367	1,078	500	133	<0.10
CaCl	554	180	70	410	172	122	88	67	17	0	0.60
CaO	554	180	70	410	122	78	44	22	6	0	0.56
Fe ₂ O ₃	568	180	70	410	462	455	444	405	294	144	0.54
Fe ₂ O ₃	568	652	—	410	120	102	94	82	61	16	0.83
KOH	768	180	70	410	117	111	111	83	61	22	0.87
LiOH	761	180	70	410	13,890	10,520	9,245	8,300	4,277	283	0.10
MnO ₂	402	180	70	410	1,500	1,472	1,361	1,244	905	468	0.14
MgO	380	625	—	410	447	413	357	333	277	193	1.22

a: Per liter of sample air.

b: Equivalent diameters are 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0 and 4.0 μ respectively.

thermal Emission Aerosol Particle Analyser (SEAPA) と呼ばれる。装置のブロックダイアグラムを Fig. 7 に示す。

この方法は空気-水素炎での各粒子からの発光のパルス電圧のパルスに変換、増巾し、オシロスコープあるいは6チャンネルの pulse height analyser により各電圧パルス高き別のパルス数をデジタルでうちだし、大気中の金属元素の粒径分布を測定するものである。Table IV に測定波長、試料空気流量、酸素流量、水素流量および測定結果を示した。一般に酸素過剰炎が用いられ塩化ナトリウムの場合直径 0.1 μ 以下の粒子まで分別可能であり、酸化カドミウム、四三酸化鉛についても高濃度域においては充分応用出来る。また有機性エアロゾル 4 μ 粒子、350,000 particles/l 共存下においてもほとんど影響を受けない。

2.4 蛍光 X 線分析

粉じんを捕集した沱紙をそのままの状態 で直接分析し、工場労働環境における銀³⁴⁾、チタン、マンガン、亜鉛³⁵⁾、大気中の亜鉛、鉛³⁶⁾などが定量されている。この場合標準列試料の作成法に問題点があり、2, 3 の方法が報告されている。

沱紙上に一定量の標準列溶液を滴下する方法³⁷⁾、標準列溶液に沱紙を浸漬、乾燥したのち秤量し、沱紙に付着した金属元素を算出し、標準試料とする方法³⁸⁾、一定量の金属元素の懸濁液を沱過、沱紙上に標準試料スポットを作成する方法^{34), 36)}、一定量の標準列試料粉末を吸引、フィルター上に捕集する方法³⁸⁾などである。

2.5 その他

放射化分析による粉じん中の金属成分の定量例も相当報告され、レーザーレーダーによる上層大気中のナトリ

ウムの測定なども研究されているが、ここでは割愛する。

3. 粉じん成分の構造解析

浮遊粉じんの人体への影響については、その形状、粒径、比重、化学結合形（吸湿性、水溶性）などが大きな因子となる。粒径についてはかなりの研究が進められているが^{39), 40)}、構造解析については相当立ちおくれており、今後の問題点といえる。しかし試料採取絶対量が微量であり、各種成分が混在していることから、種々の困難さがつきまとう。以下に現在までに報告された構造解析例について、その概略を述べる。

3.1 赤外線吸収スペクトル法

1935年頃よりアスベスト吸入による肺ガンが職業病の一つとして報告されている。アスベストは自動車タイヤの摩耗などにより、一般都市大気中にも浮遊しているものと考えられ、その濃度は Gadsden らの報告によると⁴¹⁾ 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、地域によっては 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であるとしている。赤外線吸収法による大気中アスベストの測定例を以下に示す⁴²⁾。

メンブラン・フィルターに捕集した粉じんを 450°C で 1 時間加熱、フィルターなどを灰化したのち、臭化カリウムと混合、ブリケットを作成し、2.72 μm の吸収により Chrysotile asbestos を定量するものである。Fig. 8 に赤外線吸収スペクトルを示す。

光化学スモッグ時に発生する粉じんの構造解析にも利用されている。Groblicki⁴³⁾ はプロピレン-NO₂-SO₂ を含む、試料ガスに紫外線を照射し、硫酸塩を検出し、これは大気中でアンモニヤと結合し、硫酸アンモニウムとして存在すると報告している。Fig. 9 にエアロゾルおよび硫酸アンモニウムの赤外線吸収スペクトルを示す。

Fig. 8. Infra-red spectrum of chrysotile

3.2 X 線回折法

本法においても大気中アスベストの定量例が報告されている。Goodhead ら⁴⁴⁾は cellulose acetate 製のフィルターにより粉じんを捕集し、フィルターを温アセトンに溶解、粉じんを分離したのち、chrysotile, amosite asbestos をそれぞれ $3.66 \text{ \AA}$, $8.3 \text{ \AA}$ の回折像より定量している。

浮遊粉じんの排出源の一つである自動車排ガス中の鉛の構造解析が報告されている⁴⁵⁾。排ガス中の鉛は掃鉛剤と反応し、主として $\text{PbCl} \cdot \text{Br}$, $\alpha\text{-NH}_4\text{Cl}$, $2\text{PbCl} \cdot \text{Br}$, $\beta\text{-NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbCl} \cdot \text{Br}$, $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbCl} \cdot \text{Br}$ として排出され、リン系添加剤を含むガソリンの場合、 $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl} \cdot \text{Br}$ も含まれる。また燃焼室、排気管内に付着した鉛の主成分は $\text{PbCl} \cdot \text{Br}$ であり、このほか $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}$ ・

$\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, PbSO_4 などが検出された。

3.3 ESR

Strackee⁴⁶⁾ は ESR によって、浮遊粉じん中に Ferromagnetic particles を検出している。これを主として鉄によるものと考え、ESR シグナルと粉じん中の鉄濃度との関係を検討している。また粉じんを 150°C に加熱した場合、鉄の共鳴吸収曲線がしだいに broad になり、またこの変化が不可逆であることから、大気中鉄はたぶん Ferric oxide hydrate として浮遊しているものと推測している。

3.4 その他

大気中の無機鉛と有機鉛の分離定量法が報告されている⁴⁷⁾。試料空気からガラス繊維フィルターにより、粒子状無機鉛を分離したのち、これを活性炭層に通し、有機鉛を活性炭上に吸着捕集するものであり、有機鉛は発光分光分析法によりポイラー・カップ電極によって定量されている。

4. おわりに

金属成分による環境汚染は大気汚染と水質汚濁に大別され、分析方法の検討の方針にも大きな差異がある。大気汚染分析では長時間の試料採取により、試料を蓄積しこれを分析試料とするため、特定金属元素を除けば、分析感度的には充分である。例えば粉じんでは、24時間サンプリングで 100 mg 以上の試料が採取され、これが分析に供される。これに対し水質汚濁関係試料、特に河川水などでは分析対象元素濃度が低く、河川水的环境基準濃度は $\text{Cd } 0.01 \text{ ppm}$, $\text{Pb } 0.1 \text{ ppm}$, $\text{Cr(VI) } 0.05 \text{ ppm}$ 以下とされている。したがって濃縮あるいは高感度分析が要求され、例えば原子吸光分析の検出感度上昇に対する検討は、そのほとんどが水質汚濁を対象としており、溶媒抽出法、イオン交換濃縮、長吸収管法、加熱グラファイト炉による方法などが報告されている。

Fig. 9. エアロゾルの赤外線吸収スペクトル

しかし大気汚染測定においても短時間サンプリングによる金属汚染のモニタリングの必要性も増加しつつあり、今後種々の測定法が報告されるものと期待される。また公害分析において最もおこなわれている状態分析については ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) などの導入によって、その解明の手がかりが得られる可能性もあり、今後の検討にまちたい。

終りに、この稿の執筆の機会を与えてくださいました大阪府立工業奨励館浜口隆信博士に謝意を表します。

文 献

- 1) J. F. Tomashefski and R. I. Metcalf: *Symposium on Environmental Lead Contamination*, U. S. Department Health, Education and Welfare (1965).
- 2) B. Altschuler, L. Yarmas, E. D. Palmes and N. Nelson: *AMA Arch. Indust. Hyg.*, **15**, 293 (1957).
- 3) R. J. Charlse: *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 913 (1969).
- 4) U. S. Public Health Service: *Air Pollution Measurement of the National Air Sampling Network* (1963).
- 5) S. S. Hochheiser, F. J. Burman and G. B. Morgan: *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 679 (1971).
- 6) A. C. Stern: "*Air Pollution*", Academic Press, Newyork (1968).
- 7) 武者宗一郎, 杉前昭好: *労働衛生工学*, **8**, 27 (1967).
- 8) M. P. Brash: *Appl. Spectroscopy*, **14**, 43 (1960).
- 9) B. R. Depiazza: *Publ. Group. Advan. Methods Spectro.*, 1963 (3) 227.
- 10) R. G. Keenam and J. L. Hoez: *Am. Instr. Hyg. Assoc. J.*, **25**, 254 (1964).
- 11) R. L. O'neil: *Anal. Chem.*, **34**, 781 (1962).
- 12) M. S. W. Webb, R. J. Webb and P. C. Widdy: *J. Sci. Instr.*, **37**, 466 (1960).
- 13) J. T. Rozsa, J. Stone, O. W. Vguccini and R. E. Kupel: *Appl. Spectroscopy*, **19**, 7 (1965).
- 14) G. W. Wheeler, W. A. Ryder and K. R. Arnold: *Appl. Spectroscopy*, **16**, 17 (1962).
- 15) D. W. Lander, R. L. Steiner, D. H. Anderson and R. L. Dahm: *Appl. Spectroscopy*, **25**, 270 (1971).
- 16) 長谷川利雄, 杉前昭好: *分析化学*, **20**, 840 (1971).
- 17) 長谷川利雄, 杉前昭好: *分析化学*, **20**, 1406 (1971).
- 18) J. Y. Hwang and F. J. Feldman: *Appl. Spectroscopy*, **24**, 371 (1970).
- 19) C. D. Burnham, C. E. Moore, T. Kowalski and J. Krasniewski: *Appl. Spectroscopy*, **24**, 411 (1970).
- 20) R. J. Thompson, G. B. Morgan and L. J. Purdue: *atomic Absorption Newsletter*, **9**, 53 (1970).
- 21) S. L. Sachdev, J. W. Robinson and P. W. West: *Anal. Chimica Acta*, **38**, 499 (1967).
- 22) D. L. Bokowski: *Am. Industr. Hyg. Assoc. J.*, **29**, 474 (1968).
- 23) T. J. Kneip, M. Eisenbud, C. D. Strehlow and P. C. Freudenthal: *J. Air Poll. Control Assoc.*, **20**, 144 (1970).
- 24) 及川紀久雄: *空気清浄*, **8**, 13 (1970).
- 25) R. H. Daines, H. Motto and D. M. Chiko: *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 319 (1970).
- 26) 田口圭介: *日本分析化学会第 20 年会講演予稿集* (1971).
- 27) R. E. Allan, J. O. Pierce and D. Yeager: *Am. Industr. Hyg. Assoc. J.*, **29**, 469 (1968).
- 28) B. Delaughter: *Atomic Absorption Newsletter*, **9**, 49 (1970).
- 29) G. Thilliez: *Anal. Chem.*, **39**, 427 (1967).
- 30) H. W. Edward: *Anal. Chem.*, **44**, 1172 (1969).
- 31) A. E. Moffitt and R. E. Kupel: *Atomic Absorption Newsletter*, **9**, 113 (1970).
- 32) W. L. Crider, A. A. Strong and N. P. Barkley: *Appl. Spectroscopy*, **22**, 542 (1968).
- 33) W. L. Crider: *Rev. Sci. Instr.*, **39**, 212 (1968).
- 34) J. W. Cares: *Am. Industr. Hyg. Assoc. J.*, **29**, 463 (1968).
- 35) 庄野利之, 新良宏一郎: *分析化学*, **18**, 1032 (1969).
- 36) 光木偉勝, 高田亘啓, 元山宗之, 赤松信, 橋詰源蔵: *分析化学*, **19**, 1383 (1970).
- 37) R. C. Hirt, W. R. Doughman, J. B. G. Gishard: *Anal. Chem.*, **28**, 1649 (1956).
- 38) J. Leroux: *Staub-Reinhalt. Luft*, **29**, 33 (1969). J. Leroux and M. Mahmud: *J. Air Poll. Control Assoc.*, **20**, 402 (1970).
- 39) E. Robinson and F. L. Ludwig: *J. Air Poll. control Assoc.*, **17**, 664 (1967).
- 40) 長谷川利雄, 杉前昭好: *空気清浄*, **9**, 1 (1971).
- 41) J. A. Gadsden and W. L. Smith: *Warren Spring Lab. Report LR93* (1968).
- 42) J. A. Gadsden, J. Parker and W. L. Smith: *Atoms. Environ.*, **4**, 667 (1970).
- 43) P. J. Groblicki and G. J. Nebel: *GMR Symposium on Chemical Reactions in Urban Atmospheres* (1969).
- 44) K. Goodhead and R. W. Martindale: *Analyst*, **94**, 985 (1969).
- 45) D. A. Hirschler, L. F. Gilbert, F. W. Lamb and L. M. Niebylski: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1131 (1957).
- 46) L. Strackee: *Nature*, **218**, 497 (1968).
- 47) 長谷川利雄, 杉前昭好: *第33回分析化学討論会予稿集* (1971).