蛍光 X 線分析法による大気浮遊粒子状物質中の 金属の定量

土井妙子^①， 柴田恵子， 切刀正行， 溝口次夫*

(1986 年 10 月 20 日受理)

大気浮遊粒子状物質中の金属成分の分析を行うため、3 種類のローボリウムエアサンプラーで捕集を行った。この試料を非破壊分析法である XRF 法に適用するため試料の均一性について調べた。多段型とサイクロン型のローボリウムエアサンプラーは、試料が不均一であり XRF 用の試料としてそのままでは適さない。ダイコトマスサンプラーは均一な試料が得られるので適当と思われる。XRF 用標準試料としてジエチルジチオカルバミン酸錯体フィルターケーキを作製し定量を試みた。ダイコトマスサンプラーで捕集した筑波の大気浮遊粒子状物質中の金属成分について約 1 年半観察し、春の黄砂の影響による Fe, Ca, Ti の増加と、冬の接地逆転時の Pb, Zn, Cu, V, Br など、人為発生源元素の増加が観測された。

1 緒 言

大気浮遊粒子状物質の重量濃度測定法は、粒子状物質の重量濃度や粒度分布及び組成を明らかにすることを目的として用いられ、我が国でも基準測定法に定められている。この広く用いられている測定法を利用し、簡便に大気浮遊粒子状物質の金属成分分析を XRF 法により行う方法について検討した。XRF 法は多元素を同時に分析することができ、しかも試料の前処理を必要としない非破壊分析法であるという優れた特徴をもっている。この分析法を大気中の浮遊粒子状物質中の金属成分の分析に応用するには、標準試料や試料のマトリックス効果の補正の問題のほかに、濾紙に捕集した粒子状物質をそのまま測定試料とするので、試料中の分析に供する部分が試料全体を代表しているかどうかという点を考慮しなければならない。

ハイボリウムエアサンプラーで捕集した試料については、フィルター上の金属元素の位置による変動は少ないという報告がある¹⁾²⁾。一方、サイクロン型のローボリウムエアサンプラーでは、フィルターの中心部と周辺部とでは中心部の濃度が低く、20～50% の面密度の差がみられ³⁾、フィルターの径が大きくなるとこの傾向は更に大きくなると言われている²⁾。又、ハイボリウムエアサンプラーではシリースモーターからの銅の汚染のあること

が報告されている⁴⁾。

本報告では、はん用されている多段型とサイクロン型のローボリウムエアサンプラーについて、捕集された試料の各金属元素の均一性と汚染について調べ、ダイコトマスサンプラーで得られた試料についても同様の検討を行った。更に XRF 用の標準試料を作製し、これを用いて筑波の国立公害研究所における粒子状物質中の金属成分について観察を行った。

2 方 法

2.1 装 置

XRF 装置は ORTEC 製 TEFA6111 エネルギー分散型を用いた。X 線管球は Mo 対陰極管球 (50 kV, 200 μ A)，X 線強度測定は Si(Li) 半導体検出器で行い、X 線スペクトルの解析はスペクトルを分離するプログラムを用いた。

2.2 試料の採取

粒子状物質は 10 μ m カット型の 3 種類のローボリウムエアサンプラーにより捕集した。捕集期間は大気中の濃度によっても異なるが、多段型、サイクロン型とも 5～7 日間 150～200 m³ 程度、ダイコトマスサンプラーでは 3 日間で 72 m³ である。各サンプラーともメンブランフィルター上に捕集された粒子状物質をそのまま XRF 用測定試料とした。

多段型やサイクロン型のローボリウムエアサンプラーは流量校正を頻繁に行うことにより器差を減らすことが

* 環境庁国立公害研究所：305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16-2

でき⁵⁾、正確な流量で捕集されるが、短時間のうちに粒子状物質濃度が高くなったときには流量も低下しフィルターも目詰まりを起こす可能性がある。

一方、ダイコトマスサンプラー⁶⁾(SIERRA Model 245)は吸引流量自動制御装置が付き、自動試料交換型であるため、フィルター交換は(1)タイマー設定時間と(2)圧力損失 35 cmHg を超えたときの両方の場合に自動的に行われるので、短時間に粒子状物質濃度が増加した場合もその変化を正確に観察できる。初めにプレセパレーターで 10 μm 以上の粒子を除去し(米国製品であるため米国環境基準の 10 μm 50% 除去)、次の virtual impactor で 2.5~10 μm の粗大粒子と 2.5 μm 以下の微小粒子に分級捕集する構造である。この装置には圧力損失時にフィルターが交換したとき、その時刻をグラフで読みとる方式であるが、正確な時刻を読みとることができないので、タイマーの出力をプリントアウトできるように改造し、正確なサンプリング時刻と吸引流量を知ることができるようにした。

2.3 XRF 用標準試料の作製

測定する試料はフィルター上に均一な薄膜として捕集されるが、数百 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度の薄膜試料の分析にはこれ

Fig. 1 Preparation of diethyldithiocarbamate (DDTC) chelate filter cake standard

Fig. 2 Calibration curve for each element in the DDTC filter cake

Cr: $Y = 0.1017X - 0.0636$, $r = 0.9987$; Cu: $Y = 0.3408X - 0.0131$, $r = 0.9998$; Mn: $Y = 0.1345X - 0.0512$, $r = 0.9988$; Zn: $Y = 0.3986X - 0.1215$, $r = 0.9998$; Fe: $Y = 0.1914X + 0.3256$, $r = 0.9999$; Se: $Y = 0.6195X - 0.1502$, $r = 0.9994$; Ni: $Y = 0.3247X - 0.0591$, $r = 0.9996$; Pb: $Y = 0.4967X - 0.1003$, $r = 0.9999$

と形状の似た標準試料を作ることにより定量できるので, ジェチルジチオカルバミン酸(DDTC) 錯体フィルターケーキを作製した⁷⁾.

フィルターケーキには Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Pb の 8 元素を各元素の含有量は実際捕集される試料の組成を参考にして調整し, 金属成分総量を同じにするため共沈剤として Co や Cd 又は Fe などを, 被測定元素のスペクトルに影響しない元素を選んで過剰に入れた. DDTC で錯塩を形成する pH が元素により異なるため Fig. 1 に示すような pH 7~8 で共沈させる方法 (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb) と pH 4 で共沈させる方法 (Cr, Fe, Cu, Se) を試みた. 生成した錯塩をメンブランフィルターで汙過し乾燥させた後, 試作したホルダーに装着し標準試料とした. 各元素の検量線は Fig. 2 のとおりで各元素とも高い相関係数が得られた. 標準試料の金属回収率は同様に作製したフィルターケーキを酸で溶解して, AAS と ICP-AES によって分析を行い各元素とも 95~100% の回収率が得られた.

3 結果及び考察

3.1 捕集試料の均一性

捕集した試料についてフィルター上の均一性について調べた. XRF 装置では X 線の照射部分が長径約 15 mm 短径約 10 mm の楕円形状であるため, フィルターを動かすことによりその分布を調べた.

多段型 (柴田化学 LT-20) で捕集した試料は Fig. 3 に示すようにフィルターの周辺に Ni, Cu, Zn が多く数枚のフィルターを調べても一定ではない. そこで分粒器内壁を汙紙を用いてふき取り, この汉紙を XRF 法で分析した結果, Ni, Cu, Zn が大量に採取された. これは十分にめっきのできていない黄銅製分粒器内壁からの汚染であることが分かった. なお Ni はクロムめっきの下めっきとして使われているものでこれがはく離してくると思われる. 多段型で捕集した試料について

Fig. 3 Variation of metal concentration on the filter (Settling type)

▽ K, □ Ca, ◇ Mn, ● Fe, ▼ Ni, ◆ Cu, △ Zn, ■ Br, ▲ Pb

NAA を行った. その結果を Table 1 に示す. Ni, Cu, Zn について NAA のほうが大きい値を示している. XRF では通常フィルターの中心部を測定しているのでこのような汚染の影響は少ないが, NAA など試料全体を分析する分析法では注意する必要がある.

次にサイクロン型 (新宅機械 S-2 型) で捕集した試料について同様の検討を行った. フィルターの周辺部分に Fe と Ca が増加している様子が見られた. この試料を NAA で分析してみると Table 1 に示すように Fe について NAA 値のほうが大きい値を示した. 多段型とサイクロン型のサンプラーを使い, 同時に同期間捕集した試料について粒子状物質濃度と主な 8 元素についてそれぞれ単回帰分析を行った. 回帰直線と相関係数を Fig. 5 に示す. 存在量の大きい元素については比較的高い相関が得られた. この 2 台の場合には, 粒子状物質濃度はサイクロン型のほうが大きい値を示しているが, 各元素では粒子状物質濃度の傾きより大きい. このこと

Table 1 Comparison of the analytical results of suspended particulate matters (SPM) by XRF spectrometry with those by NAA

Sample			Cr	Mn	Fe	Ni ng/m ³	Cu	Zn	Pb	SPM μg/m ³
Settling type	1	XRF	0.7	11	250	3	6	45	18	16.3
		NAA	1.1	7.1	270	14	18	80	—	
	2	XRF	33	130	3200	18	64	510	160	88.3
		NAA	27	95	3300	52	130	600	—	
Cyclone type	3	XRF	3	23	380	4	9	100	37	35.4
		NAA	2.2	19	660	6.8	8	110	—	
	4	XRF	0.6	18	450	5	8	68	39	37.4
		NAA	0.97	20	610	<3	<9	59	—

Fig. 4 Variation of metal concentration on the filter (Cyclon type)

▽ K, ◇ Mn, ◆ Cu, △ Zn, ■ Br, ▲ Pb, ● Fe, □ Ca

Fig. 5 Correlation of SPM and concentration of metals in SPM between settling type and cyclone type low-volume air sampler

Element	Regression line	Correlation coefficient
K	$Y=1.013X+0.006$	$r=0.884$
Ca	$Y=1.075X+0.009$	$r=0.922$
Mn	$Y=0.929X+0.023$	$r=0.866$
Fe	$Y=1.260X+0.257$	$r=0.888$
Cu	$Y=1.033X-0.033$	$r=0.924$
Zn	$Y=1.048X-0.295$	$r=0.938$
Br	$Y=0.927X-0.024$	$r=0.990$
Pb	$Y=0.968X-0.095$	$r=0.958$
SPM	$Y=0.809X+1.364$	$r=0.985$

Table 2 Comparison of the analytical results of SPM which were collected on the 20 mm diameter filters with cyclone type low-volume air sampler by XRF spectrometry with those by ICP-AES

Sample		V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
No. 1	XRF	10	7	17	310	9.8	100	22
	ICP	6	7	17	330	7.0	95	20
No. 2	XRF	7	9	20	220	7.5	110	33
	ICP	6	8	23	260	7.0	110	40

Figures are expressed in ng/m^3 .

からサイクロン型の場合、遠心力によりサンプラー内で分級されてフィルターに均一に捕集されていないため³⁾、特に粒径の大きい粒子の多い Fe, Ca ではこの傾向が著しい。このためサイクロン型では捕集面を従来の 43 mm 径から 20 mm 径に縮小して、XRF 装置の X 線照射部に捕集面ができるだけ入るように捕集を行い測定した。Table 2 はその測定結果であり、比較のために ICP-AES による分析値も示している。Fe についても比較的良く一致している。このためサイクロン型で捕集された試料を XRF に用いるためには捕集面を小さくする方法が有効と思われる。

ダイコトマスサンプラーで捕集したフィルターについても同様に均一性について調べた。その結果を Fig. 6 に示す。各元素ともほぼ均一であることが分かった。材質もアルミニウム製であり汚染もないことから金属成分の分析を行うためには適当なサンプラーであることが分かった。

3.2 粒子状物質濃度の季節変動

ダイコトマスサンプラーで 1982 年 10 月から 1984

Fig. 6 Variation of metal concentration on the filter (Dichotomous sampler)

▽ K, □ Ca, ▼ Ti, ◇ Mn, ● Fe, ◆ Cu, △ Zn, ■ Br, ▲ Pb

Fig. 7 Variation of SPM concentration

—: fine particle, --: coarse particle

年9月までの約1年半粒子状物質の捕集を行い、微小粒子と粗大粒子の元素ごとの濃度変化を Fig. 7 に示す。1982 年 11 月～1983 年 1 月には微小粒子の濃度が特に高いときがあり、これは気象などから検討すると、風の弱い接地逆転の起こったときと一致する。金属元素濃度はこのときには Pb, Zn, Cu, V, Br が高濃度を示した。これらは車走行の影響などの人為発生源の元素である。4 月, 5 月には微小粒子濃度より粗大粒子濃度のほうが高くなるときがあり、粒子状物質濃度は特に高くないにもかかわらず、Fe, Ca, Ti が高濃度を示している。これらの元素は主に土壌起源元素と言われ、粒径が大きい。特にこの時期に高くなるのは、大陸からの黄砂の影響もあると思われる。黄砂エアロゾルには Al や Ca が多く含まれていると言われているが⁹⁾、Fe, Ca, Ti を比較すると Ca が特に増えていることが分かる。K, Cl, Mnなどは、以上二つのどちらの型にも属さない。これらの元素は、季節により微小粒子に多く存在す

る場合と、粗大粒子に多く存在する場合とあり、中でも Cl は冬と夏では粒径分布が大きく変化する。夏には海塩粒子として運ばれてきた NaCl が汚染大気と反応し、「塩素損失」⁹⁾を起こしているためと思われる。

本研究に当たり、NAA に関しては大阪府立放射線中央研究所の溝畑 朗氏に、ICP-AES に関しては国立公害研究所の西川雅高氏に御協力をいただいた。ここに感謝の意を表する。

(1983 年 8 月, 第 1 回エアロゾル科学技術討論会及び 1984 年 11 月, 第 25 回大気汚染学会において一部発表)

文 献

- 1) 氷見康二, 村松富美雄: 大気汚染研究, **10**, 135 (1975).
- 2) 杉前昭好, 茂幾悦治, 先原一也, 松尾 謙: 第 22 回大気汚染学会講演要旨集, p. 533 (1981).
- 3) T. Mamuro, T. Matsunami, Y. Matsuda, A. Mizohata: *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **15**, 10 (1974).

- 4) 氷見康二, 村松富美雄 : 大気汚染研究, **8**, 738 (1973).
- 5) 宮坂恵子, 功刀正行, 溝口次夫 : 第 24 回大気汚染学会講演要旨集, p. 320 (1983).
- 6) J. G. Olin : For Presentation at the 71st Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, paper No-78-75.4 (1978).
- 7) 野上祐作, 藤村 満, 森井博一, 橋本芳一 : 分析化学, **29**, 811 (1980); 大野勝美, 貴家恕夫, 村松富美雄, 安野モモ子, 河辺安男, 及川紀久雄 : 公害と対策, **13**, 144 (1977).
- 8) 溝畑 朗, 真室哲雄 : 大気汚染学会誌, **13**, 289 (1978).
- 9) 溝畑 朗, 松田八束, 坂本和彦, 角脇 怜 : 大気汚染学会誌, **21**, 83 (1986).

☆

XRF determination of trace metals in airborne particulates. Taeko DOI, Keiko SHIBATA, Masayuki KUNUGI and Tsuguo MIZOGUCHI (National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Yatabe-machi,

Tsukuba-gun, Ibaraki 305)

This paper describes a method of measuring trace metals in particulate air pollutants by energy dispersive XRF spectrometry and analysis of measured data. Samples were collected on the filters with three types of low-volume air samplers. Samples collected with a settling type and a cyclone type sampler were not uniform on the filter. Samples collected with a dichotomous sampler were uniform on it. In winter, high concentrations of fine particles containing Pb, Zn, Cu, V and Br had been observed. In spring, high concentrations of coarse particles had been determined because of yellow sand phenomena.

(Received October 20, 1986)

Keyword phrases

trace metals in suspended particulate matters; XRF spectrometry; uniformity of the samples collected with low-volume air samplers.