

けい光X線による浮遊粉じん中の重金属分析の検討

瀬戸義久 日野康良 小坂紀生
久保正弘 納田徹也

諸 言

浮遊粉じん中の重金属の分析は、従来からガラスファイバーフィルター上に捕集した粉じんを、有機物灰化後、酸抽出し、原子吸光分析法で測定されている。また試料を非破壊で迅速に分析できるけい光X線分析法についても種々検討されており、標準試料の作成には真空蒸着法、金属キレート沈殿法²⁾³⁾等が用いられ、それぞれ良好な結果が報告されている。

今回、同一試料についてけい光X線強度測定後、原子吸光分析法で測定し、この両者の測定値間に良い相関が得られた。このことから、けい光X線による浮遊粉じん中の重金属分析の検量線として、両測定値間の回帰式を用いれば良いことがわかった。また未知試料について、今回のけい光X線分析法と原子吸光法とにより測定した結果、両測定値間に有意の差が無いことが確認された。

実験方法

1. 使用機器

けい光X線分析装置 東芝製AFV-777型
原子吸光度計 パーキンエルマー 603型
フレームレスアトマイザー装置
パーキンエルマー HGA-2200型

2. けい光X線強度比の測定

1個の特定試料と分析試料とのけい光X線強度を測定

し、その比を求めるretio法でけい光X線強度比を測定した。けい光X線強度は図1のようにバックグラウンド補正をして測定した。測定条件は表1に示すとおりである。本分析に使用したけい光X線分析装置は、下面照射であり、かつ試料挿入時に予備排気室で急速な排気をするため、試料フィルターが振動し、破損、付着粉じんの落下等が認められたので図2のようなネットを張った試料容器を作成し、また試料フィルターの上に厚さ10mmの高純度アルミニウム(99.99%)板と厚さ10mmステンレ

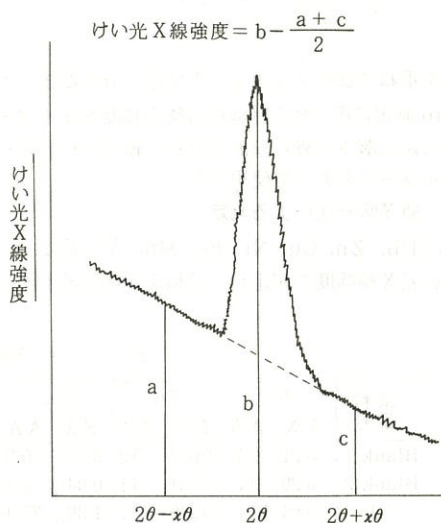


図1. バックグラウンド補正方法

表1. けい光X線測定条件

	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V	
X線管球	W管球								
KV-mA	50KV-40mA								
X線経路	真空系								
分光結晶	LiF								
検出器	S.C								
計測時間	40sec								
測定X線	Lβ	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	
PHA	base	300	200	200	250	200	200	250	250
	window	550	700	700	600	700	700	550	550
2θ-xθ	28.060	41.450	44.690	48.350	57.000	62.480	68.920	76.660	
2θ	28.250	41.768	44.990	48.630	57.485	62.938	69.310	76.900	
2θ+xθ	28.440	42.086	45.290	48.910	57.970	63.396	69.700	77.140	

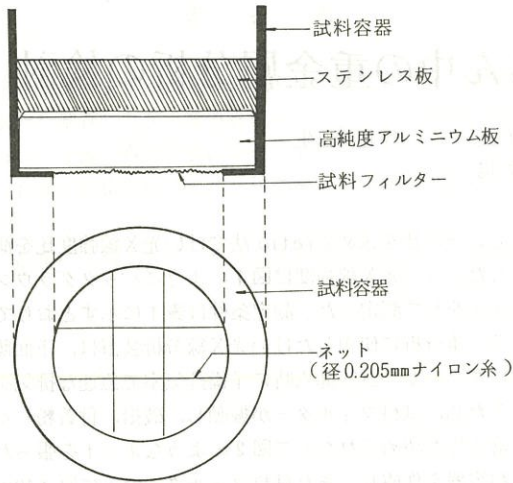


図2. 試料の装着方法

ス板を重ねて試料フィルターを個定させて測定した。
retio 測定に用いた特定試料は使用頻度が多くなると付着粉じんの落下の恐れがあるため、粉じん付着面に6 μ のマイラーでおおって使用した。

3. 原子吸光法による測定

1) Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Vの測定

けい光X線強度を測定した試料を、低温灰化後、塩酸・

過酸化水素分解し、そのろ液を蒸発乾固直前まで濃縮したものを硝酸溶液(2+98)に溶解して、Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mnは空気-アセチレンフレームで、Vはフレームレス原子吸光法で測定した。

2) Crの測定

けい光X線強度を測定した試料を白金皿に入れ、ふっ化水素酸処理の後、炭酸ナトリウム・硝酸ナトリウムを加え、加熱溶解し、放冷後、温水で溶解してフレームレス原子吸光法で測定した。

結 果

検量線作成用に供した試料は、昭和53年4月から昭和54年3月まで、坂出保健所屋上に設置したハイボリュームエアサンプラーを用いて、毎月1回48時間連続捕集して得られた試料12枚とブランクろ紙2枚の計14枚を用いた。またretio測定法の基準とした特定試料には、浮遊粉じん量が多い高松市役所の屋上でハイボリュームエアサンプラーを用いて連続48時間捕集したものを使用した。けい光X線強度比は、同一試料から径47mmの円型に3枚切りとり、個々に測定して平均値を求めた。その後、この3枚の試料を原子吸光分析で測定した。結果は表2に示すとおりである。また試料フィルターの固定に用いた4枚の高純度アルミニウム板に含まれる測定目的の重金属のけい光X線強度比も、表2の下段に示すとおりで、

表2. けい光X線強度比と原子吸光分析値の結果

試料 番号	Pb		Zn		Cu		Ni		Fe		Mn		Cr		V	
	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA
Blank 1	0.21	0.7	-0.001	0.2	0.03	0.3	0.25	0.0	0.045	9	0.04	0.3	0.29	0.16	-0.01	0.0
Blank 2	0.20	0.7	-0.001	0.1	0.04	0.2	0.25	0.0	0.046	17	0.03	0.2	0.27	0.16	-0.02	0.0
1	0.64	12.7	0.249	28.7	1.30	35.9	1.13	3.7	0.554	222	0.46	9.1	-	-	0.62	4.5
2	1.15	26.0	0.258	36.7	1.47	41.3	0.83	2.9	0.704	315	0.57	12.1	-	-	0.53	4.2
3	1.07	24.7	0.294	37.3	1.04	30.6	0.75	3.0	0.502	248	0.34	7.9	-	-	0.51	4.0
4	0.38	5.3	0.061	7.3	0.18	4.7	0.40	0.8	0.482	212	0.32	5.9	0.63	0.70	0.07	0.7
5	0.76	16.0	0.280	43.3	0.34	9.9	0.73	2.6	1.102	565	0.82	16.3	-	-	0.46	3.9
6	1.10	25.7	0.396	50.3	0.33	9.9	1.00	3.7	0.658	325	0.64	13.9	1.23	1.93	0.68	4.8
7	0.60	12.0	0.118	15.3	0.49	13.7	0.53	1.6	0.352	172	0.22	4.7	0.62	1.27	0.35	3.0
8	0.59	12.0	0.206	24.7	0.74	21.3	0.51	1.6	0.710	382	0.56	11.3	0.75	1.10	0.15	1.1
9	2.26	60.3	0.832	103.7	0.71	22.6	1.10	4.9	1.160	672	1.14	25.7	1.83	3.70	0.89	6.8
10	0.58	13.7	0.187	22.3	0.69	19.3	0.65	2.1	0.287	122	0.30	6.1	0.74	1.00	0.51	3.3
11	0.80	16.0	0.241	27.3	0.79	22.6	0.56	1.9	1.049	525	0.67	13.2	1.01	1.37	0.20	1.7
12	0.96	23.3	0.280	40.0	1.06	33.3	0.95	3.5	0.662	342	0.49	11.0	-	-	0.81	5.3
相関係数	r=0.998		r=0.993		r=0.996		r=0.977		r=0.989		r=0.995		r=0.976		r=0.989	
高 純 度 ウ ア ル 板	1	0.08		-0.004		0.033		0.020		0.007		0.012		0.020		0.003
	2	0.09		-0.005		0.031		0.018		0.007		0.014		0.024		-0.015
	3	0.09		-0.004		0.033		0.018		0.007		0.014		0.020		-0.007
	4	0.09		-0.002		0.034		0.018		0.007		0.012		0.020		0.000

FX: けい光X線強度比

AA: 径47mm円型試料1枚当りの原子吸光分析値 μg

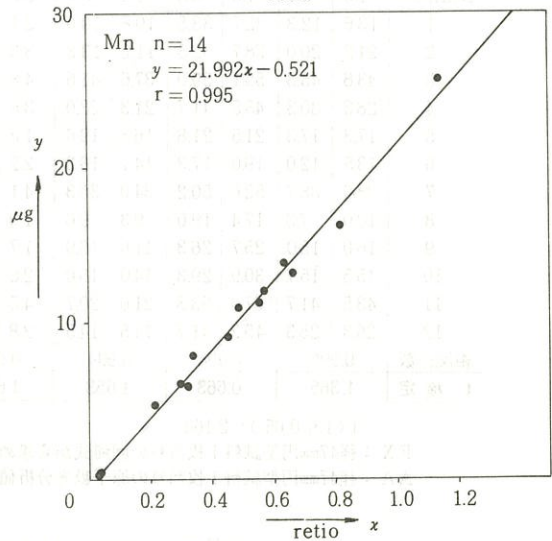
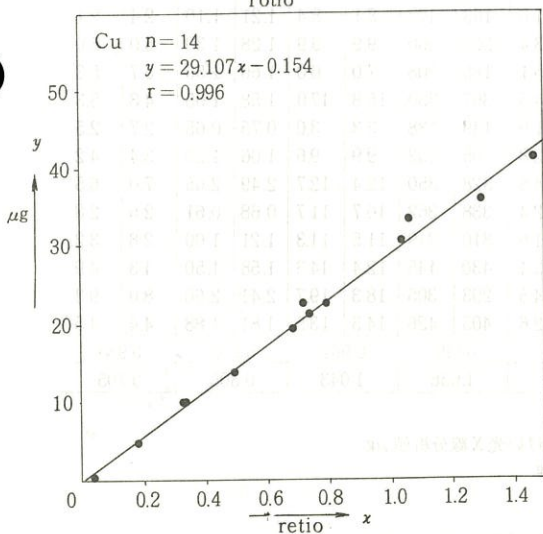
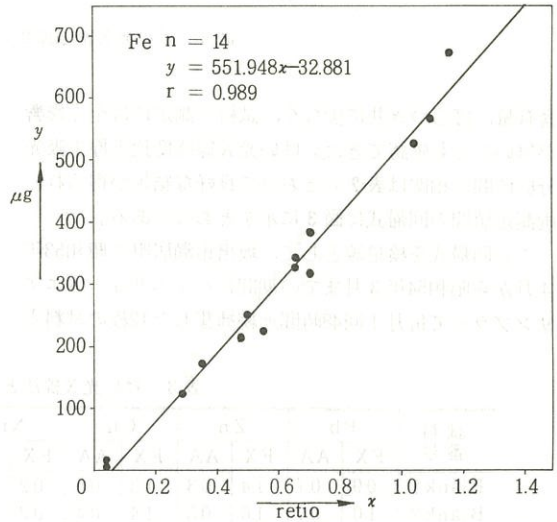
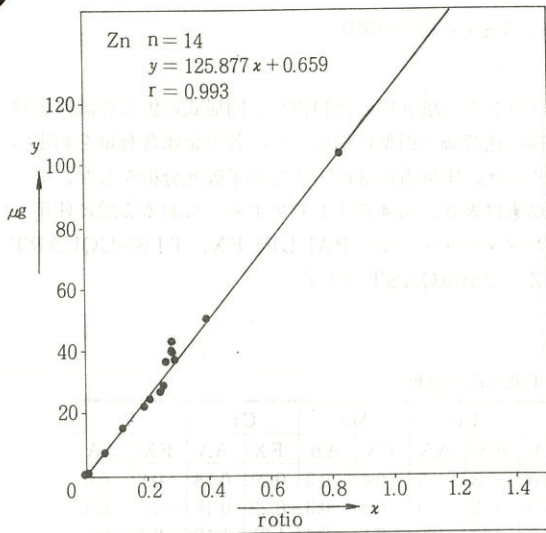
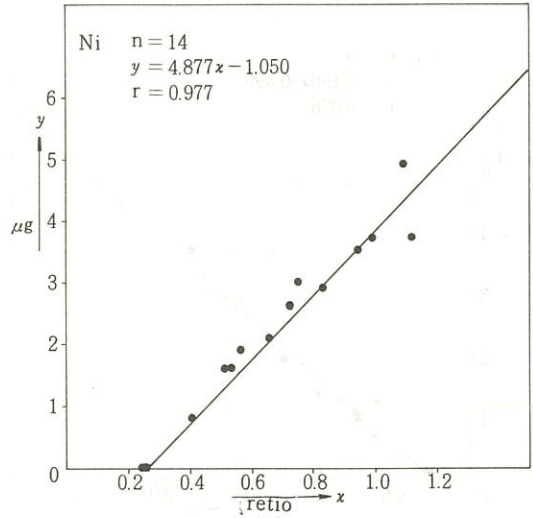
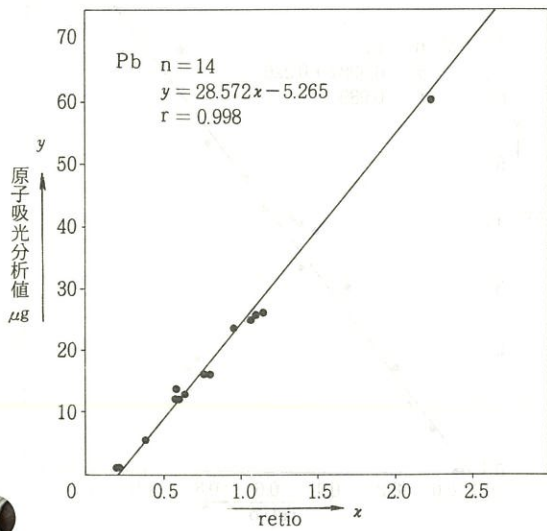


図 3. けい光 X線強度比と原子吸光分析値との関係

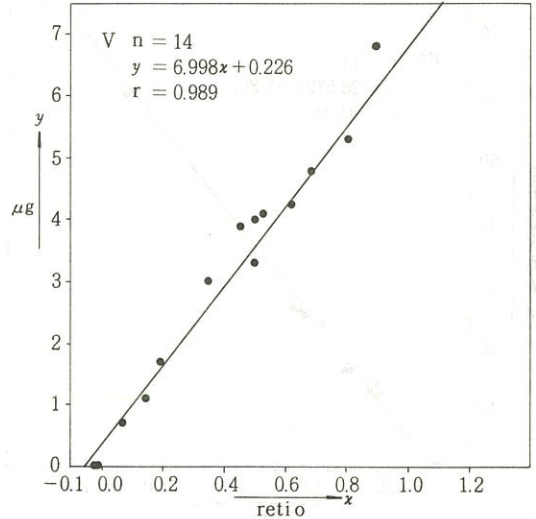
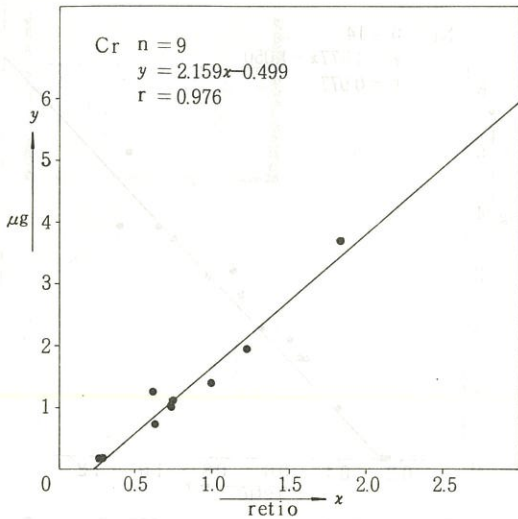


図3 けい光X線強度比と原子吸光分析値との関係

含有量，ばらつき共に少なく，試料の測定には全く影響が無いことも確認できた。けい光X線強度比と原子吸光分析値間の相関は表2のとおりで良好な結果が得られ，両測定値間の回帰式は図3に示すとおりである。

この回帰式を検量線として，坂出市瀬居町で昭和53年4月から昭和54年3月までの期間にハイボリュームエアサンプラーで毎月1回48時間連続捕集した12枚の試料と

ブランクろ紙2枚の計14枚を，回帰式に供した試料と同様に径47mmの円型に切りとり，各重金属含有量を測定し，その後，実験方法3の方法で原子吸光分析をした。その結果は表3，図4のとおりである。なお本実験に使用したフィルターは全てPALLFLEX，TISSUQUART Z，2500QASTである。

表3. けい光X線法と原子吸光法の分析結果

試料 番号	Pb		Zn		Cu		Ni		Fe		Mn		Cr		V	
	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA
Blank 1	0.9	0.7	1.4	0.3	1.3	0.5	0.2	0.0	-3	5	0.4	0.3	0.20	0.18	-0.1	0.0
Blank 2	1.0	0.7	1.6	0.5	1.4	0.4	0.2	0.0	-2	9	0.4	0.3	0.22	0.18	-0.1	0.0
1	13.6	12.3	32.7	33.5	10.8	10.0	2.1	1.6	163	172	8.1	8.4	1.21	1.10	2.4	2.1
2	21.2	20.0	28.7	32.5	11.2	13.3	3.3	3.4	263	260	9.9	9.9	1.28	1.30	5.0	5.0
3	43.8	45.3	55.1	59.0	37.6	41.6	4.8	5.1	185	208	7.0	6.0	1.66	1.50	5.7	5.3
4	28.3	30.3	43.5	41.7	21.3	23.0	3.6	4.5	367	330	15.8	17.0	1.58	1.65	4.8	5.3
5	17.3	17.3	21.5	21.8	16.3	19.6	1.8	1.9	149	138	3.3	3.0	0.75	0.65	2.7	2.5
6	13.5	12.0	19.0	17.3	14.1	13.3	2.2	2.8	205	202	9.9	9.6	1.06	1.20	3.4	4.2
7	38.0	38.7	52.6	50.2	34.0	36.3	4.1	4.5	328	350	12.4	12.7	2.49	2.65	7.0	6.5
8	10.0	7.3	17.4	19.0	9.3	9.0	1.9	2.4	338	362	10.7	11.7	0.68	0.61	2.5	2.8
9	16.0	15.0	25.7	26.3	11.6	10.9	1.7	1.6	310	319	11.5	11.3	1.21	1.00	2.8	3.2
10	15.5	15.7	30.9	29.3	14.0	16.0	2.6	3.4	430	445	12.4	14.3	1.58	1.50	4.3	4.9
11	43.5	41.7	67.0	63.3	21.0	20.7	4.5	4.5	293	305	18.3	19.7	2.41	2.60	8.0	9.3
12	26.3	25.3	45.2	41.7	14.5	14.5	2.8	2.6	403	426	14.3	13.5	1.81	1.88	4.4	4.5
相関係数	0.996		0.994		0.994		0.971		0.992		0.991		0.990		0.980	
t 検定	1.365		0.663		1.653		1.601		1.638		1.043		0.305		0.705	

$t(13, 0.05) = 2.160$

FX : 径47mm円型試料1枚当りの回帰式から求めたけい光X線分析値 μg

AA : 径47mm円型試料1枚当りの原子吸光分析値 μg

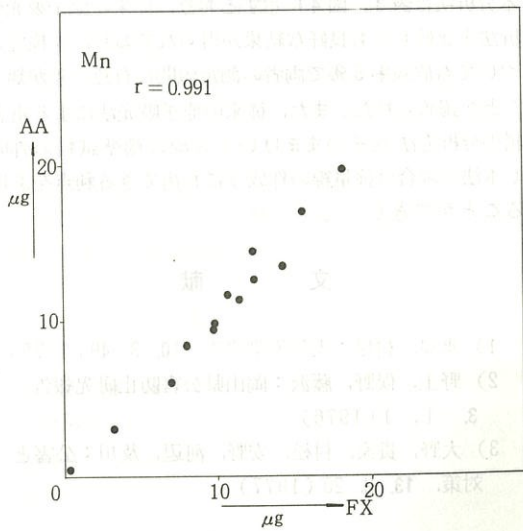
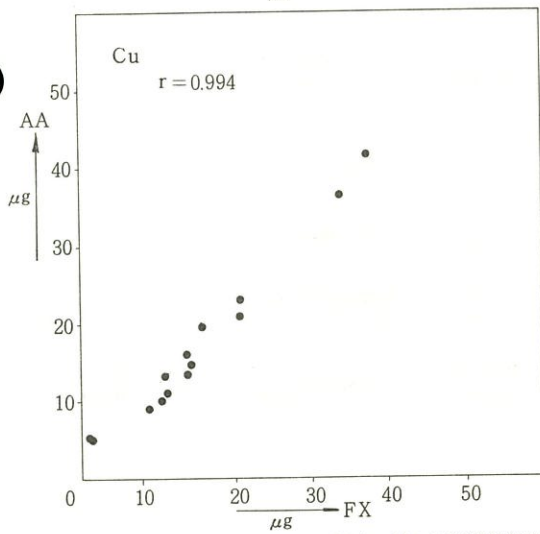
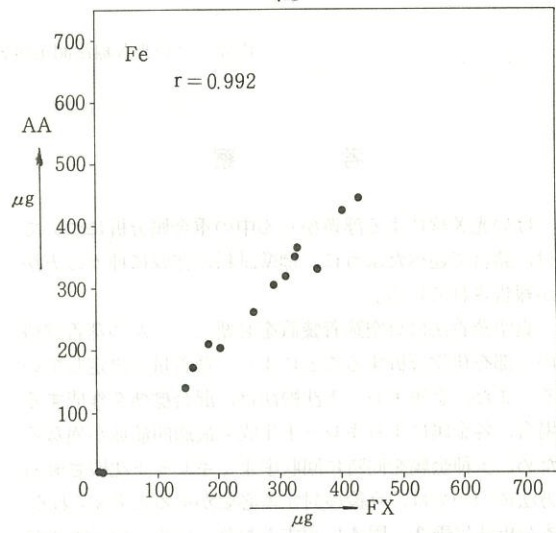
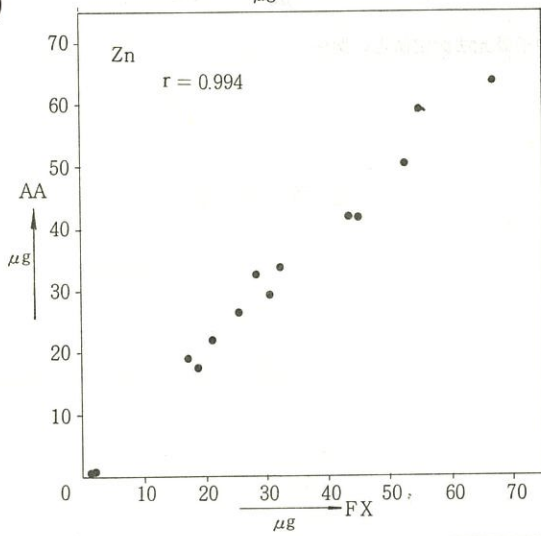
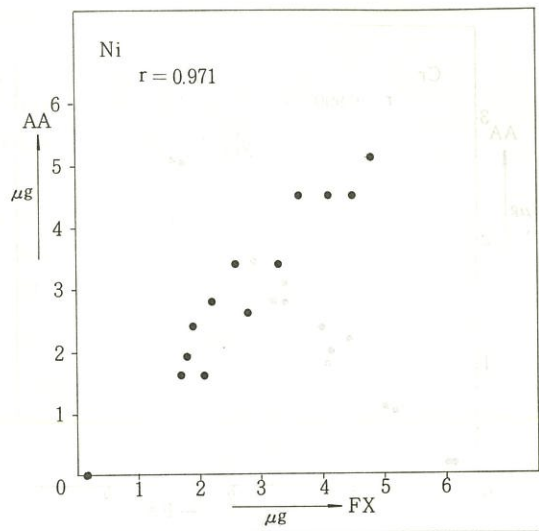
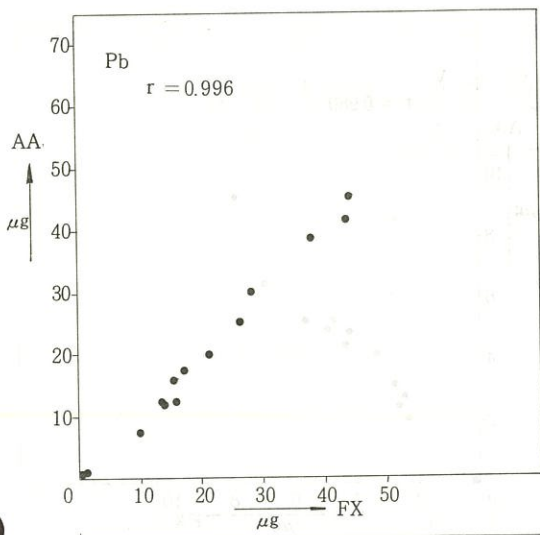


図4. けい光X線法測定値と原子吸光法測定値との関係

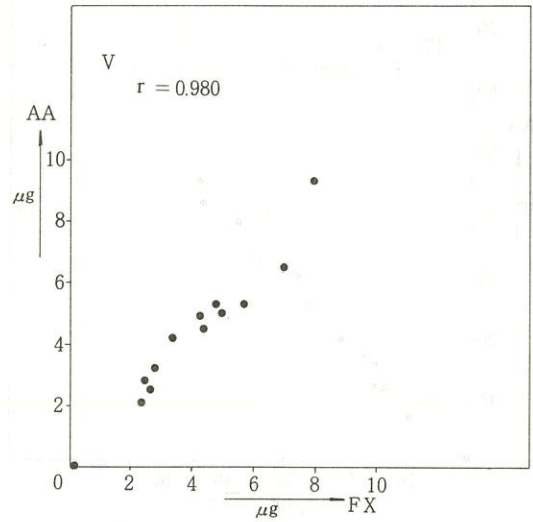
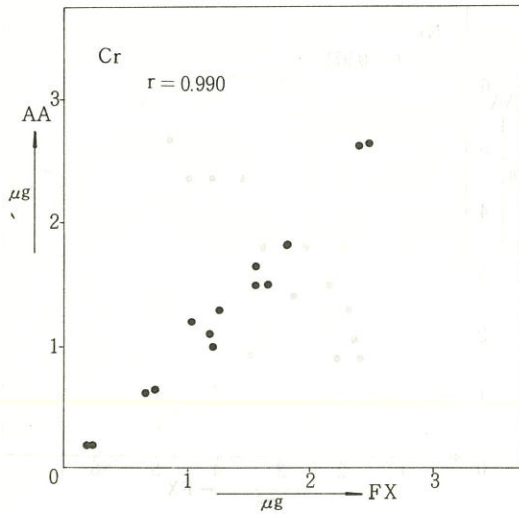


図4 けい光X線法測定値と原子吸光法測定値との関係

考 察

けい光X線による浮遊粉じん中の重金属分析については、諸言で述べたように、標準試料の作成に種々の方法が報告されている。

真空蒸着法は真空蒸着装置を必要とし、かつ蒸着試料の一部を化学分析することにより、蒸着量を決定している。また、金属キレート沈殿法は、混合標準を作成する場合、各金属によりキレート生成の最適pH領域が異なるため、多種金属を同時に回収率よくキレート沈殿させる方法については、今後検討する必要があると考えられる。本分析法は表3、図4に示すとおり、従来の原子吸光分析法と比較しても良好な結果が得られており、t検定においても危険率5%で両者の測定値間に有意の差が無いことが認められた。また、従来の原子吸光法による重金属の分析方法をそのままけい光X線の標準試料の作成(本法の場合は検量線の作成)に利用できる利点をあげることができる。

文 献

- 1) 氷見, 村松: 大気汚染研究, 10, 3, 49 (1975)
- 2) 野上, 俣野, 藤沢: 岡山県公害防止研究報告
3, 1, 1 (1976)
- 3) 大野, 貴家, 村松, 安野, 河辺, 及川: 公害と
対策, 13, 2, 20 (1977)