

蛍光X線分析法による大気浮遊粒子中の金属成分の測定

Determination of Metals in Airborne Particulates by
X-Ray Fluorescence Spectrometry

瀬戸 義久
Yoshihisa SETO

久保 正弘
Masahiro KUBO

大気中浮遊粒子を石英繊維フィルター上に捕集し、その中に含有されている鉛、亜鉛、銅、ニッケル、鉄、マンガン、クロム、バナジウムの8金属成分について、蛍光X線分析法による分析を試みた。検量線には、上記の8金属成分を含有するガラスビードをRatio測定の基本として、実試料フィルターの各金属の蛍光X線強度比を測定し、その後、同一試料フィルターを原子吸光分析法により金属含有量を求め、この両者の値の回帰式を検量線に用いれば、精度よく分析できることがわかった。本分析法による検出下限値を調べるために、同一試料を繰返し5回測定し、その標準偏差の3倍を求めたところ、 $\mu\text{g}/47\text{mm}\phi$ の単位で、鉛は3.45、亜鉛は1.38、銅は0.72、ニッケルは0.15、鉄は2.4、マンガンは0.16、クロムは0.15、バナジウムは0.36であり、この値はすでに報告されている各金属の大気中濃度から考えて、本分析法は十分大気汚染調査に使用できる分析法であることが確認できた。また本分析法は、試料フィルターの一部分を切り取って分析するため、試料フィルターの位置による均一性が重要である。一般に大気浮遊粒子の捕集にはハイボリュームエアサンプラー、ローボリュームエアサンプラーが使用されている。そこで、ハイボリュームエアサンプラー（以後、Hi-Volと略す）、 $10\mu\text{m}$ カットリングシュート式インパクト付ハイボリュームエアサンプラー（以後、 $10\mu\text{m}$ カットHi-Volと略す）、 $10\mu\text{m}$ サイクロン式ローボリュームエアサンプラー（以後、 $10\mu\text{m}$ カットLow-Volと略す）の3種のサンプラーで捕集した試料フィルターについて位置による均一性を調べたところ、Hi-Volと $10\mu\text{m}$ カットLow-Volで捕集した試料は位置による差異は少なく、本分析法に適した試料であることがわかった。また、 $10\mu\text{m}$ カットHi-Volで捕集した試料フィルターは、位置による差異が大きく、かつ平均値濃度の位置を決定することが困難であり、本分析法には、適さない試料であることがわかった。

はじめに

大気中浮遊粒子に含有される金属成分は、従来から、ハイボリュームエアサンプラー、ローボリュームサンプラー等を用いて、ガラス繊維フィルター、石英繊維フィルター、メンブランフィルター等のフィルター上に捕集した浮遊粒子を、酸分解又はアルカリ溶融等により試料を溶液化し、吸光光度法、原子吸光光度法、発光分光法により測定されている。大気汚染の調査においては、多地点で同時に長期間の測定がおこなわれるため、膨大な数の試料を分析することが多く、上記の分析法では、試料の前処理等に多大な時間が要され、また破壊分析であるため環境試料の保存の面からも問題である。そこで非破壊分析で操作が簡単な蛍光X線分析法が注目され、既に多数の報告^{1~9)}がなされている。しかしながら蛍光X線分析法についても、標準試料の作成、および従来の化学分析と比べての分析精度、検出限界濃度等にまだ問題が残されているように思われる。検量線用の標準試料の

作成には、真空蒸着法¹⁾、金属キレート沈澱法^{3,4,5,6,8)}、実試料の化学分析値の利用^{7,9)}等があり、それぞれ良好な結果が報告されているが、まだそれぞれ問題が残されているように思われる。たとえば、真空蒸着法は、真空蒸着装置が必要であり、かつ蒸着量は化学分析法で決定しなければならない。また金属キレート沈澱法は多種類の金属を同時にキレート化し再現性のあるフィルターケーキを作成するには、まだ不完全のように思われる。今回、大気中浮遊粒子に含有される鉛、亜鉛、銅、ニッケル、鉄、マンガン、クロム、バナジウムの8金属成分について実試料フィルターの蛍光X線強度測定後、同一試料フィルターを酸分解又はアルカリ溶融により溶液化し、原子吸光光度法で測定し、この両者の測定値の回帰式を検量線に用いて、未知試料を精度よく分析することができた。またRatioの測定の基本には長時間のX線照射にも変質せず安定な、8金属成分を含有するガラスビードを作成し、そのガラスビードに含有される同一金属の蛍光X線強度を用いた。

実験方法

1. 使用機器

次の機器を使用した。

蛍光X線分析装置：東京芝浦電気KK製AFV-777型

ガラスビード作成装置：日本サーモニクスKK製高周波誘導自動溶融装置

試料捕集装置：紀本電子工業KK製ハイボリウムエアサンプラー，紀本電子工業KK製10 μ mカットリングジェット式インパクト付ハイボリウムエアサンプラー，新宅機械製作所製FKS型10 μ mカットサイクロン付ローボリウムエアサンプラー

低温灰化装置：INTERNATIONAL PLASMA CORPORATION製 PLASMA MACHINE 1001 B型

原子吸光光度計：日立製作所製180-50型

2. ガラスビード作成方法

ガラスペースはLi₂B₄O₇12gを用い，これに分析目的元素8種類を表1のとおり溶液で加え，130℃で乾燥後，乳鉢で粉砕し白金皿に入れ，これにはく離剤としてLiBr 0.2gを加え，ガラスビード作成装置を用いて表2の条件で作成した。

3. 蛍光X線分析装置の分析条件

蛍光X線分析装置の分析条件は表3に示すとおりである。

表1 ガラスビードに加えた金属の添加量

	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V
標準液濃度 ppm	100	1,000	1,000	100	1,000	1,000	1,000	1,000
標準液添加量 ml	2	2	1	2	12	1	0.5	1
添加量 μ g	200	2,000	1,000	200	12,000	1,000	500	1,000

表2 ガラスビード作成装置の作成条件

高周波出力	PLATE		GRID
	5.3kV	5.8A	87mA
加熱時間 (秒)	1. 静止	2. SHAKE	3. 静止
	120	180	30

表3 蛍光X線分析装置の分析条件

		Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V
X線管球		W管球 (3kW)							
使用KV-mA		50 kV -- 40 mA							
X線経路		真空系							
分光結晶		LiF							
検出器		SC							
測定 X線	L β	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α
PHA	base	300	200	200	250	200	200	250	250
	window	550	700	700	600	700	700	550	550
2 θ -x	°	28.080	41.500	44.740	48.390	57.030	62.680	68.950	76.700
2 θ	°	28.240	41.770	45.010	48.650	57.495	62.950	69.330	76.910
2 θ +x	°	28.400	42.040	45.280	48.910	57.960	63.220	69.710	77.120
計測時間	sec	100	40	40	100	40	40	100	100

また蛍光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。バックグラウンドの角度設定には，ガラスビードと，実試料の両方のスペクトルを比較して設定した。特にMn K α 線と，V K α 線の測定には注意を要することがわかった。ガラスビード作成にははく離剤としてLiBrを用いているため図2のようにMn K α 線に近接してBr K α ₁₋₂線，Br K α ₂₋₂線のピークがみられ，その影響を受けない程度にバックグラウンドの幅を狭くする必要がある。またV K α 線は図3のようにW管球からのWL β ₂₋₂線，WL β ₃₋₂線が近接し，実試料では試料中に含有されるチタンのTi K β 線が近接し，その両方の影響をさけるため，バックグラウンドの幅をできるかぎり狭くする必要がある。

4. 蛍光X線強度の測定方法

この実験に用いた蛍光X線装置は，下面照射型でありまた試料挿入時には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4のようにネットを張った試料容器を作成した。ネットは従来はナイロン糸を使用していた⁹⁾が長時間のX線照射でナイロンが変質し破損がみられたのでX線の影響を受けない0.05mm ϕ Pt-Ph 10%線を用いた。また試料フィルターは図4に示すように，フィルターの上に分析に影響を与えない厚さ10mmの高純度アルミニウム(99.99%)板⁹⁾と厚さ10mmのステンレス板で固定して測定した。Retio 測定の基準とする ガラスビード

$$\text{蛍光X線強度} = b \cdot \frac{a+c}{2}$$

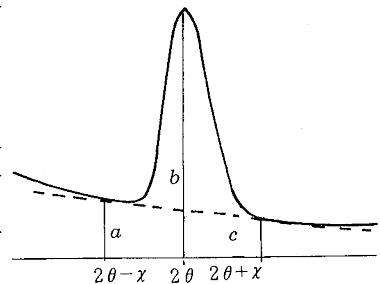


図1 バックグラウンド補正方法

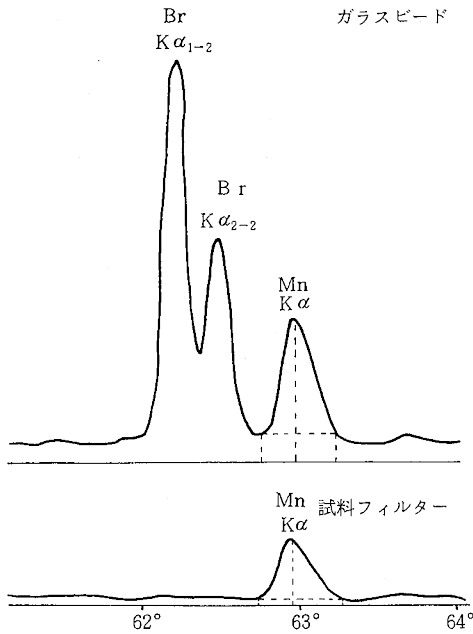


図2 Mn K α 線のスペクトル

は図5のようにガラスビードをシリコン樹脂でステンレス板に固定して測定した。なお試料容器のX線照射面は34mm ϕ である。

5. 試料の採取

大気中浮遊粒子は、Hi-Vol, 10 μ mカットHi-Vol, 10 μ mカットLow-Volの3種のサンプラーを用いて当公害研究センター屋上で採取した。試料捕集に用いたフィルターは、PALLFLEX TISSUQUARTZ 2500QAS TとWHATMAN QUARTZ MICROFIBRE FILTER QM-Aである。

6. 原子吸光度法による試料中金属成分の分析方法

分析方法は、昭和53年3月、環境庁編、環境測定分析参考資料に準じた。Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Vは低温灰化後、塩酸・過酸化水素法で加熱分解し、原子吸光度法で、Crは電気炉(500 $^{\circ}$ C)で灰化後、炭酸ソーダを用いてアルカリ溶解し、原子吸光度法で測定した。なお試料はHi-Volで捕集した同一試料フィルターから47mm ϕ を3枚切りとり、これの蛍光X線強度を測定後、3枚を合わせて原子吸光分析に供した。これは微量元素については、原子吸光分析の検出下限濃度から考えて、47mm ϕ 1枚では分析精度が悪くなることを考慮したからである。

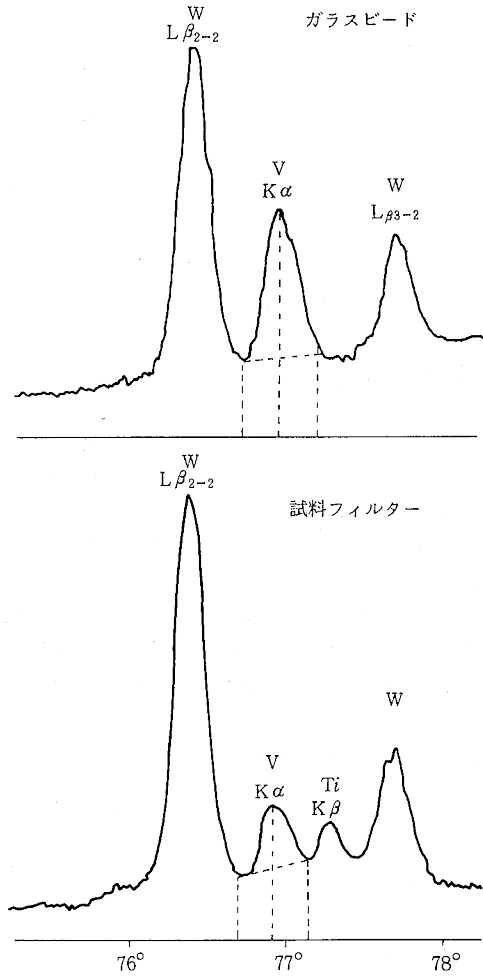


図3 V K α 線のスペクトル

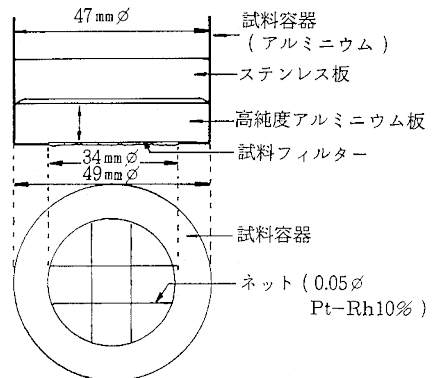


図4 試料フィルターの装着方法

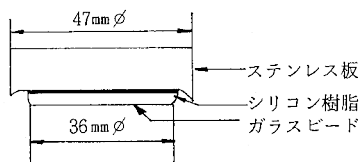


図5 ガラスビードの装着方法

実験結果

1. 検量線の作成

ブランクフィルターと20枚の試料フィルターについて、各元素のガラスビードの蛍光X線強度に対するRetio値と、原子吸光分析値を表4に示した。各元素とも0.98以上の非常によい相関関係があり、この両者の回帰式は表4の下段のとおりであり、その5%信頼幅も図6に示すようにバラツキが小さいことが確認できた。

そこでこの2つの測定値から求めた回帰式を検量線にすれば、試料フィルターの各金属の蛍光X線強度を測定して金属成分の精度よい分析が可能であることがわかった。

また、Retio測定のための基準としたガラスビードを同一線

件で5個作成し、各金属の蛍光X線強度を測定し、表4の回帰式を用いて試料47mmφ1枚に相当する金属量を求めた。その測定値と変動係数は表5に示すとおりであり、5個のガラスビードの金属含有量のバラツキはC.V%でPbが5.6%、それ以外の7金属は2.0%以内であり、精度よく再現性のあるガラスビードを作成できることが確認できた。また検量線の変化をチェックするには、あらかじめ、金属含有量の違う数種の実試料について、ガラスビードに対する蛍光X線のRetio値を測定して含有量を決定して保存しておき、時々この試料の含有量を測定するか、又は、金属含有量の違う数種のガラスビードを作成し、実試料の場合と同様の方法で、検量線のチェックをおこなうことができる。

2. 検出下限値と大気中濃度

本法による蛍光X線分析法の検出下限値を求めるために、金属成分を多量に含有する実試料の47mmφ1枚について繰返し5回の測定をおこないその標準偏差(S.D)を求めた。その結果は表6のとおりである。S.DでみるとPb, Feが大きく、C.V%でみるとPbが大きく次いでCr, Ni, Vの微量金属が大きい傾向がみられる。PbのS.D, C.V%の値が大きいことは、蛍光X線測定

表4 蛍光X線強度比と原子吸光分析値

試料No	Pb		Zn		Cu		Ni		Fe		Mn		Cr		V	
	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA
ブランク	0.029	0.3	0.003	0.7	0.061	0.4	0.046	0.3	0.016	7	0.030	0.9	0.041	0.20	-0.018	0.3
1	0.322	18.1	0.598	119.0	0.410	28.9	0.140	1.3	0.452	225	0.227	8.0	0.097	1.05	0.066	2.3
2	0.308	16.5	0.547	111.1	0.365	21.7	0.173	1.7	0.417	208	0.201	7.3	0.098	1.05	0.058	2.0
3	0.202	11.0	0.118	23.6	0.370	25.8	0.171	1.7	0.538	275	0.228	7.8	0.102	1.15	0.105	3.3
4	0.188	10.0	0.106	21.9	0.435	31.1	0.162	1.7	0.478	233	0.205	7.3	0.097	0.95	0.089	2.8
5	0.543	30.7	0.576	129.0	0.708	52.6	0.287	3.3	0.951	500	0.507	17.1	0.213	2.55	0.252	7.1
6	0.374	20.2	0.371	73.3	0.637	46.6	0.223	2.3	0.905	475	0.423	13.3	0.140	1.65	0.156	4.6
7	0.404	19.3	0.353	69.5	0.775	56.2	0.223	2.1	0.867	408	0.403	12.9	0.135	1.65	0.162	4.3
8	0.239	13.3	0.154	30.9	0.347	23.3	0.182	1.8	0.690	325	0.393	12.9	0.109	1.30	0.116	3.3
9	0.253	12.5	0.146	28.8	0.443	30.3	0.172	1.7	0.668	317	0.393	12.5	0.106	1.05	0.117	3.3
10	0.145	6.1	0.074	14.0	0.166	8.8	0.102	0.8	0.325	145	0.160	5.0	0.067	0.80	0.032	1.3
11	0.108	5.3	0.063	12.4	0.148	7.1	0.093	0.7	0.251	108	0.127	3.8	0.064	0.55	0.023	1.0
12	0.254	12.7	0.243	48.1	0.312	19.6	0.157	1.5	0.583	293	0.316	10.4	0.084	0.85	0.096	2.8
13	0.306	16.0	0.421	81.4	0.461	30.5	0.169	1.6	0.355	165	0.198	5.7	0.104	1.00	0.127	3.6
14	0.543	26.4	0.109	20.7	0.281	17.5	0.109	1.0	0.304	142	0.164	4.8	0.075	0.85	0.049	1.5
15	0.481	28.2	0.736	154.7	0.976	74.3	0.299	3.4	0.581	320	0.371	12.9	0.175	2.00	0.244	6.6
16	0.092	3.8	0.055	11.9	0.332	21.3	0.071	0.7	0.148	72	0.105	3.5	0.075	0.65	0.007	0.8
17	0.163	7.3	0.071	13.8	0.463	31.5	0.115	1.0	0.191	95	0.138	4.3	0.075	0.55	0.049	1.5
18	0.113	6.1	0.067	13.3	0.268	16.1	0.095	0.9	0.196	95	0.115	3.5	0.065	0.45	0.028	1.0
19	0.169	8.2	0.085	15.9	0.364	23.1	0.109	0.9	0.258	123	0.166	5.2	0.072	0.55	0.043	1.5
20	0.198	10.6	0.385	78.3	0.383	24.5	0.168	1.6	0.332	143	0.190	5.1	0.100	1.05	0.113	3.1
相関係数	0.990		0.998		0.998		0.991		0.994		0.993		0.984		0.996	
回帰式	y=55.7x-1.0		y=208.6x-1.4		y=80.6x-5.3		y=12.08x-3.6		y=517x-11		y=33.5x-0.3		y=13.7x-0.3		y=25.3x+0.5	

FX：ガラスビードのケイ光X線強度を1.000とした時の試料のケイ光X線強度：x

AA：原子吸光分析値 単位 μg/47mmφ：y

表5 同一条件で作成した5個のガラスビードの
各種金属含有量測定結果

ガラスビード No	Pb		Zn		Cu		Ni		Fe		Mn		Cr		V	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
No. 1	41.89	54.7	559.8	207.2	184.5	75.4	114.8	11.7	1143	505	50.08	33.2	35.27	14.4	27.15	25.8
No. 2	37.96	49.4	562.8	208.3	184.5	75.4	117.2	12.0	1174	519	52.18	34.6	36.35	14.8	27.95	26.5
No. 3	38.59	50.3	551.6	204.6	184.4	75.4	114.7	11.7	1140	504	49.78	33.0	34.89	14.3	27.24	25.8
No. 4	41.34	53.9	551.1	203.9	181.5	74.1	113.6	11.6	1133	501	49.57	32.9	34.42	14.1	26.68	25.3
No. 5	45.97	57.6	575.4	213.8	186.3	76.3	117.3	12.0	1173	518	52.33	34.7	35.98	14.8	27.82	26.6
平均	41.15	53.2	560.1	207.6	184.2	75.3	115.5	11.8	1153	509	50.79	33.7	35.38	14.5	27.37	26.0
S D	2.85	3.0	8.9	3.5	1.5	0.70	1.5	0.17	17	7.6	1.21	0.80	0.70	0.28	0.46	0.49
C V %		5.6		1.7		0.9		1.4		1.5		2.4		1.9		1.9

A : X線強度 単位Pb, Ni, Cr, Vは 10^3 カウント/100sec, Zn, Cu, Fe, Mnは 10^3 カウント/40sec
 B : 試料47mm ϕ 1枚に相当する μg (No.1のガラスビードのカウント数を1.0として表4の回帰式のxに代入して求めたyの値)
 CV%はBの値から求めた。

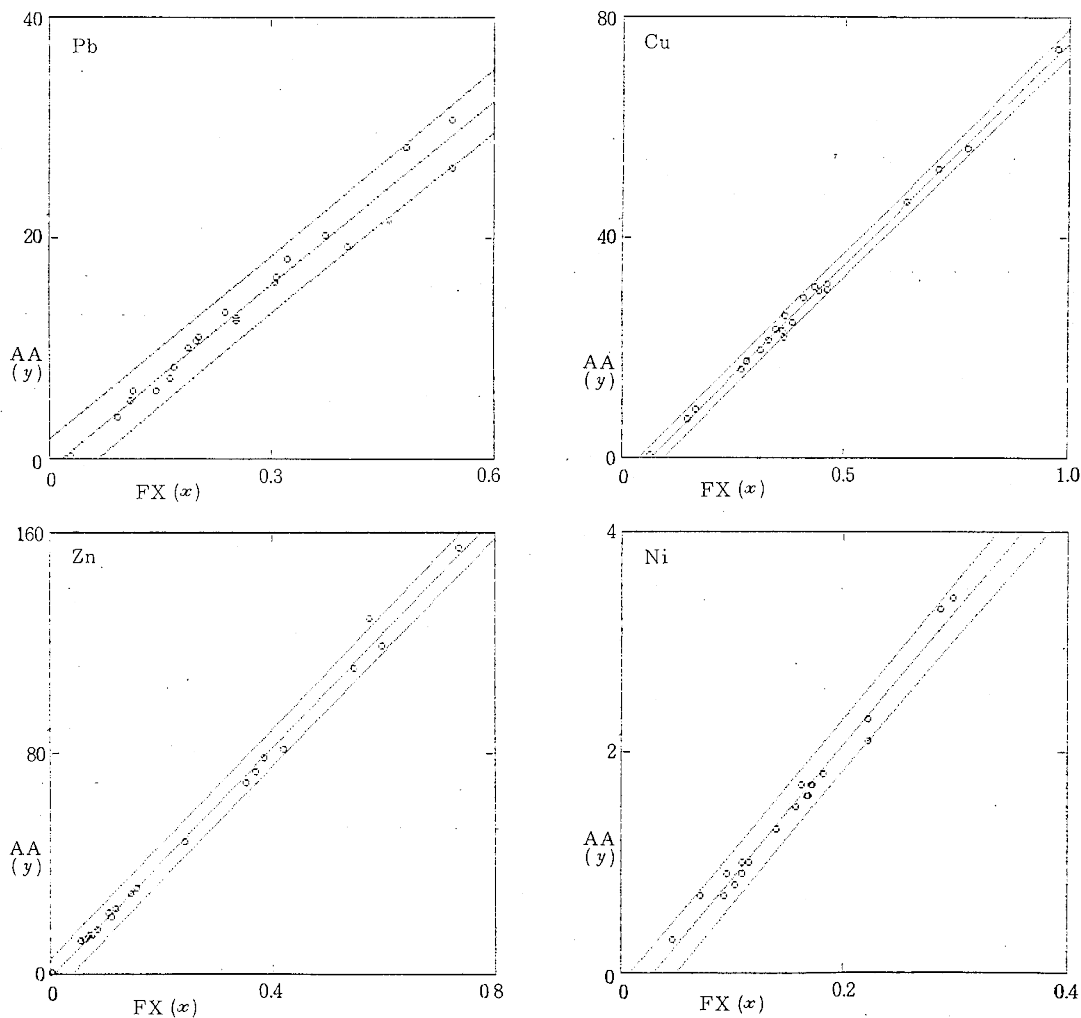


図6 FXとAAとの回帰直線と5%信頼幅(その1)

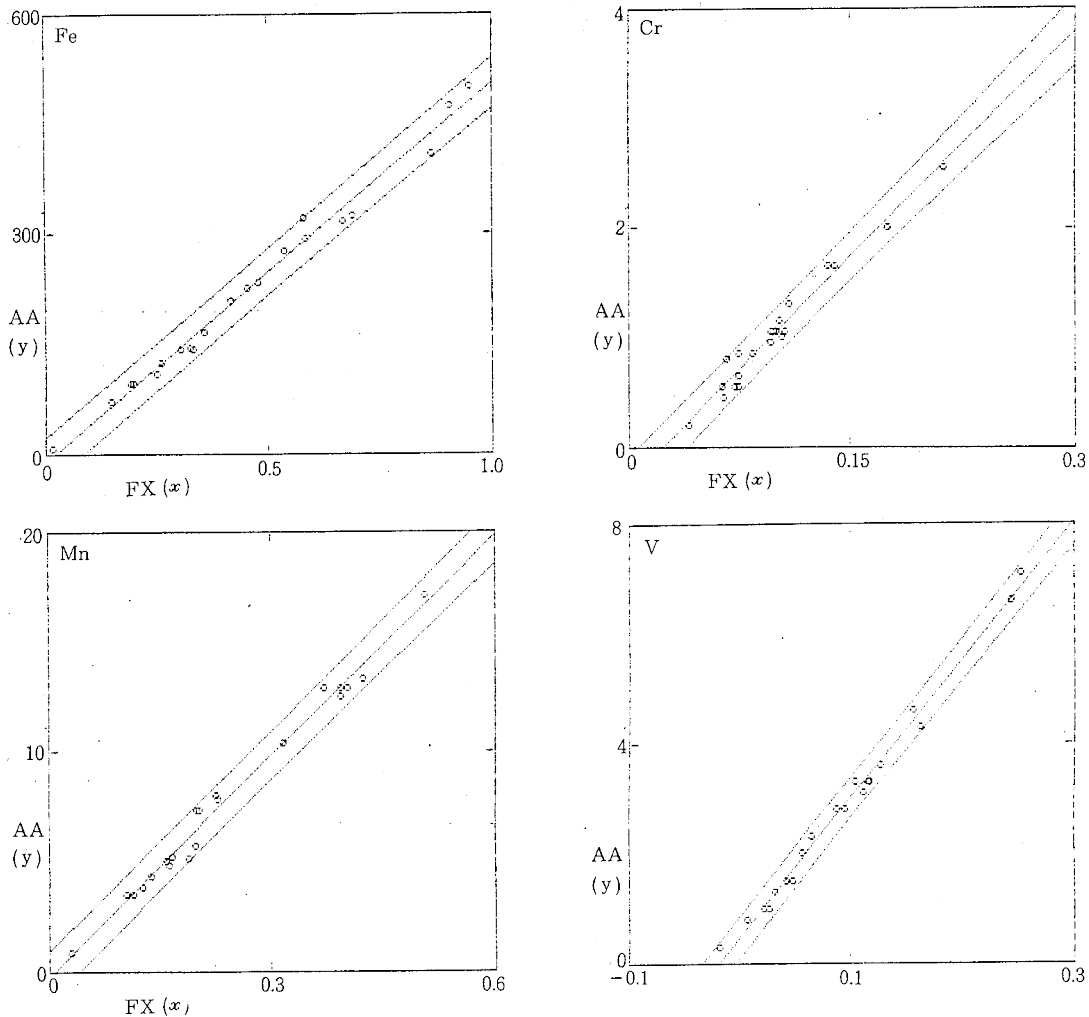


図6 FXとAAとの回帰式と5%信頼幅(その2)

表6 同一試料フィルターの繰返し分析結果

単位 $\mu\text{g}/47\text{mm}\phi$

測定回数	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V
1回目	29.4	120.5	45.8	2.8	452	15.6	2.0	6.7
2回目	30.9	120.2	45.8	2.8	452	15.6	2.1	6.5
3回目	29.4	119.3	45.7	2.8	452	15.6	2.1	6.4
4回目	27.8	119.5	45.6	2.9	454	15.5	2.0	6.6
5回目	30.9	119.5	46.3	2.9	452	15.6	2.1	6.7
平均	29.7	119.8	45.8	2.8	452	15.6	2.1	6.6
S D (σ)	1.15	0.46	0.24	0.05	0.8	0.04	0.05	0.12
3 σ	3.45	1.38	0.72	0.15	2.4	0.12	0.15	0.36
C V %	3.9	0.4	0.5	1.8	0.2	0.3	2.4	1.8
平均値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.165	0.665	0.254	0.016	2.508	0.087	0.012	0.037
3 σ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.019	0.008	0.004	0.001	0.013	0.001	0.001	0.002

資料は表8のTを用いた。 吸引時間: 48時間 吸引流量: 4,240 m^3 捕集面積: 408 cm^2

に使用しているX線管球がW管球であるため測定X線のPb L_β線のバックグラウンドが大きく、かつノイズが大きいことに起因している。またCr, Ni, VはS.Dが小さいにもかかわらず、C.V%が大きいかは、試料中に含まれる金属の絶対量が少ないためである。この試料について、検出下限値(3σ)、および測定値(平均値)について、大気汚染調査に用いられるμg/m³の単位に換算すると表6の下段のとおり、即ち各地域で報告されている大気中濃度から考えると、本分析法は、大気汚染調査に十分利用できるものと考えられる。

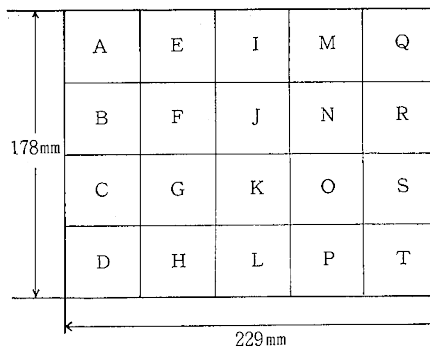


図7 Hi-Vol 試料フィルターの分割方法

3. 未知試料の蛍光X線分析結果と原子吸光分析結果との比較

Hi-Volにより採取した6種の未知試料を1試料から47mmφ3枚を切りとり、これを本法による蛍光X線分析法で測定した後、その試料3枚を合わせて、原子吸光分析法で測定した。その結果は表7に示すとおりで、両分析法による分析値はよく一致した。このことは大気浮遊粒子中の金属成分の測定には、本法による蛍光X線分析法も、従来からおこなわれている原子吸光分析法と同程度の精度で利用することができることを示している。

4. 各種の大気浮遊粒子サンプラーで捕集した試料フィルター上の位置による均一性

4-1 Hi-Volによる捕集フィルター

大気を48時間で4,240m³吸引して捕集した試料フィルターを図7に示すように20分割し、その各々の試料について蛍光X線分析法で測定した。その結果は表8のとおりであり、C.V%で、Cuが6.3%、Crが4.5%その他の金属は3%程度で、ほぼ均一な試料になっていることが確認できた。しかしより精度よく測定するには、試料フィルターの数ヶ所から47mmφを切りとり、その測定結果を平均することも一つの方法であろう。

4-2 10μmカットHi-Volによる捕集フィルター

大気を24時間で577m³吸引して捕集した試料フィルターから図8に示すように36mmφの試料を5枚切りとりその各

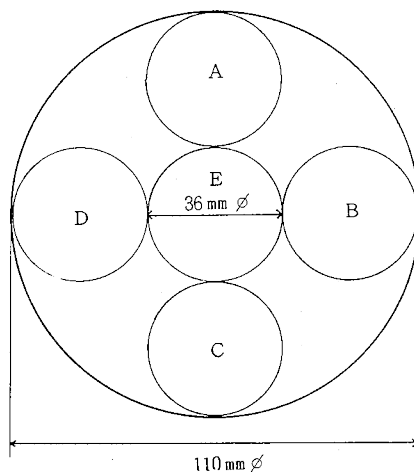


図8 10μmカットHi-Vol 試料フィルターの分割方法

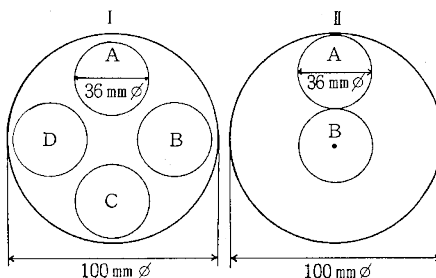


図9 10μmカットLow-Vol 試料フィルターの分割方法

表7 未知試料の蛍光X線分析法と原子吸光分析法とによる分析結果

試料No	Pb		Zn		Cu		Ni		Fe		Mn		Cr		V	
	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA	FX	AA
	21	15.3	16.2	112.1	109.7	25.9	27.3	1.2	1.4	216	243	6.6	7.9	0.6	0.7	1.9
22	31.5	32.9	125.1	121.0	43.0	43.1	3.2	3.3	493	514	17.1	18.6	2.2	2.2	6.9	7.0
23	18.3	20.5	69.8	66.0	52.9	51.9	2.1	2.4	440	447	13.2	14.2	1.2	1.4	4.2	4.3
24	11.4	12.6	30.6	28.1	27.9	27.6	1.6	1.5	344	376	13.1	13.0	0.8	0.8	3.5	3.3
25	4.6	6.1	12.9	12.3	8.0	8.1	0.7	0.7	127	130	4.2	4.8	0.2	0.3	1.1	1.1
26	6.7	7.1	13.9	13.1	26.3	24.5	0.8	0.8	93	97	4.2	4.2	0.4	0.4	1.6	1.6
平均	14.7	15.9	60.7	58.4	30.7	30.4	1.6	1.7	286	301	9.7	10.5	0.9	1.0	3.2	3.2

単位 μg/47mmφ

表 8 各種の大気浮遊粒子サンプラーで採取した同一試料
フィルター面の各部位の分析結果

単位 $\mu\text{g}/47\text{mm}\phi$

		Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V	
Hi-Vol	A	29.4	116.4	52.1	3.0	461	15.6	2.2	6.4	
	B	30.6	121.0	51.0	3.0	471	15.9	2.3	6.8	
	C	30.1	122.1	48.8	2.9	468	15.9	2.2	6.8	
	D	28.6	116.4	45.1	2.9	450	15.1	2.1	6.6	
	E	30.3	118.4	52.9	3.0	464	15.4	2.2	6.5	
	F	29.2	119.4	51.7	3.0	467	15.6	2.3	6.6	
	G	32.4	123.2	50.5	3.0	476	16.1	2.3	6.8	
	H	30.1	120.5	46.0	3.0	456	15.4	2.3	6.6	
	I	30.4	116.3	53.6	2.9	453	14.9	2.2	6.6	
	J	29.6	118.9	52.3	3.0	461	15.5	2.2	6.6	
	K	29.7	116.8	48.7	2.9	455	14.9	2.2	6.7	
	L	27.9	115.1	43.9	2.9	442	15.0	2.1	6.4	
	M	29.4	119.0	54.3	3.0	470	15.9	2.3	6.9	
	N	31.4	120.6	51.9	3.0	471	15.9	2.2	6.7	
	O	30.4	120.7	48.4	2.8	462	15.7	2.1	6.7	
	P	29.5	116.9	44.2	2.7	441	15.2	2.0	6.7	
	Q	27.6	108.6	50.3	2.6	431	14.6	1.9	6.0	
	R	29.8	115.6	49.6	2.8	448	15.2	2.0	6.5	
	S	30.0	121.7	47.7	2.8	462	15.7	2.2	6.6	
	T	29.4	120.5	45.8	2.8	452	15.6	2.0	6.7	
	平均	29.8	118.4	49.4	2.9	458	15.5	2.2	6.6	
	S.D (C.V%)	1.0 (3.3)	3.2 (2.7)	3.1 (6.3)	0.1 (3.4)	11 (2.4)	0.4 (2.6)	0.1 (4.5)	0.2 (3.0)	
10 μm カット Hi-Vol	A	13.4	29.9	4.0	1.0	47.1	3.6	1.0	1.9	
	B	12.3	28.6	4.1	0.9	40.5	3.5	0.8	1.7	
	C	13.9	28.8	4.2	0.9	43.7	3.5	0.8	1.5	
	D	14.2	29.6	4.3	1.0	51.2	3.8	1.0	1.7	
	E	17.0	42.5	6.5	1.2	165.3	6.6	1.5	2.2	
		平均	14.2	31.9	4.6	1.0	69.6	4.2	1.0	1.8
	S.D (C.V%)	1.6 (11.3)	5.3 (16.6)	0.9 (19.6)	0.1 (10.0)	48.0 (69.0)	1.2 (28.6)	0.3 (30.0)	0.2 (11.1)	
10 μm カット Lo-Vol	I-A	18.3	41.5	7.4	1.1	113.7	5.1	0.9	2.7	
	I-B	18.6	42.7	7.5	1.2	116.4	5.1	0.8	2.5	
	I-C	19.5	42.8	7.5	1.2	115.2	5.2	0.9	2.7	
	I-D	17.7	42.0	7.5	1.2	114.2	5.0	0.8	2.6	
		平均	18.5	42.3	7.5	1.2	114.9	5.1	0.9	2.6
		S.D (C.V%)	0.65 (3.5)	0.53 (1.3)	0.04 (0.5)	0.04 (3.3)	1.03 (0.9)	0.07 (1.4)	0.05 (5.5)	0.08 (3.1)
		II-A	7.9	24.7	5.3	0.6	61.3	2.5	0.3	1.6
		II-B	8.1	24.9	5.4	0.6	62.3	2.6	0.3	1.7
		平均	8.0	24.8	5.4	0.6	61.8	2.6	0.3	1.7
		S.D (C.V%)	0.1 (1.3)	0.1 (0.4)	0.1 (1.9)	0.0 (0.0)	0.5 (0.8)	0.05 (1.9)	0.0 (0.0)	0.05 (2.9)

々の試料を蛍光X線分析法で測定した。その結果は表8のとおりであり、A, B, C, D間では差が少ないが、中心部のEは全ての金属とも含有量が多くなっており、このことは紙の中心部から外側に向かって濃度が低くなり、同心円上はほぼ同程度の含有量と思われる。よって、本法のように試料から36~47mm ϕ （試料のX線照射面が34mm ϕ であるため）を切りとって測定するには、平均的な値の位置を決定するための詳細な検討が必要である。しかし化学分析による場合は、中心点から扇形に切りとりそれを酸分解又はアルカリ溶融し、原子吸光分光法等により測定し面積補正をすれば正確度の高い結果が得られるものと思われる。

4-3 10 μ mカットLow-Volによる捕集フィルター

試料捕集に使用したサンプラーは10 μ mカット用サイクロンの出口側についているL字型の試料導入管をとりはずして使用した。またフィルターの大きさの関係から、1枚の試料フィルターから36mm ϕ の分析試料を多数切りとることは不可能なため図9のように2枚のフィルターを用いて、一方は4点もう一方は2点を切りとり蛍光X線分析法で測定した。なおIの試料フィルターは大気を31日間で898m³、IIの試料フィルターは21日間で625m³吸引した試料である。測定結果は表8のとおりであり、Iの試料フィルターの4分析試料間もIIの試料フィルターの2分析試料間も分析値の差は小さく、S.D値でも表6の5回の繰返し測定の結果と比べてもほぼ同程度であり、試料フィルターの位置による含有金属濃度の差はほとんどないものと思われる。

ま と め

大気中浮遊粒子に含有される金属類の中で、Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Cr, Vの8金属について、これらの金属類を含有するガラスビードをRetio測定法の基準として実試料フィルターの蛍光X線強度比を測定し、その後、同試料フィルターを原子吸光分析法で金属含有量を求めこの両者の値の回帰式を検量線として、未知試料を精度よく分析することができた。Retio測定法では、その基準とする試料は測定回数が非常に多くなり、X線照射時間が多くなるため、X線により破壊されにくい試料が必要である。実試料フィルターおよび金属キレートフィルターケーキは長時間のX線照射により変質したり、破損する場合があります、X線に対する耐久性の面で、Retio測定法の基準には不向きであろうと思われる。一方、ガラスビードは長時間のX線照射にも耐久性があり、含有金属量の変化もおこらないためRetio測定法の基準に適した試料であると思われる。また金属含有量の違うガラスビ

表9 本蛍光X線分析法による
検出下限値

金属名	Hi-Vol 法 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10 μg カット Low-Vol 法 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Pb	0.037	0.018
Zn	0.015	0.007
Cu	0.008	0.004
Ni	0.002	0.001
Fe	0.026	0.013
Mn	0.002	0.001
Cr	0.002	0.001
V	0.004	0.002

ドを作成し、それに含有される金属の蛍光X線強度を測定し、試料フィルターの47mm ϕ 当りに相当する含有量を決定しておけば、検量線の変化のチェックをすることもできる。ガラスビードの作成においても表5に示すとおり精度よく再現性のあるガラスビードを作成することが確認できた。本法による蛍光X線分析法の分析精度は、同一試料フィルターの5回の繰返し測定結果でみると表6のとおりである。なお一般的な試料採取はHi-Volでは24時間採取で約2,200m³、10 μ mカットLow-Volでは30日間採取で約860m³の大気の捕集がおこなわれている。このことから、表6の3 σ ($\mu\text{g}/47\text{mm}\phi$)を用いて各種金属の同分析法による検出下限値を求めると表9のとおりであり、既に各地域で報告されている大気中濃度からみても、本法は大気汚染調査に十分利用できるものと考えられる。

大気浮遊粒子の調査では、試料採取にHi-Vol, 10 μ mカットHi-Vol, 10 μ mカットLow-Vol等がよく用いられる。

本法による蛍光X線分析法では、試料フィルターを36~47mm ϕ に切りとって分析に供するため、同一試料フィルター面の位置による均一性が要求される。そこで上記の3法により採取した試料フィルター面の均一性を調べた結果は表8のとおりであり、10 μ mカットLow-Vol採取の試料フィルターは位置による差異はほとんどみられず、Hi-Vol採取の試料フィルターも位置による差異は小さく、これらの試料フィルターは、その一部を分割して分析してもよいものと思われる。しかし、10 μ mカットHi-Vol採取の試料フィルターは位置による差異が大きくまた平均的濃度の位置の決定も困難と思われ、本法による蛍光X線分析法には不向きな試料であると考えられた。

文 献

- 1) 氷見康二, 村松富美雄, 大気汚染研究 10, 3, 135 (1975)
- 2) 氷見康二, 村松富美雄, 大気汚染研究, 11, 4, 205 (1977)
- 3) 野上祐作, 俣野顕憲, 藤沢甲子雄, 岡山県公害防止センター研究報告, 3, 1, (1976)
- 4) 大野勝美, 貴家怒夫, 村松富美雄, 安野モモ子, 河辺安馬, 及川紀久雄, 公害と対策, 13, 2, 20 (1977)
- 5) 野上祐作, 藤村 満, 森井博一, 橋本芳一, 分析化学, 29, T 85 (1980)
- 6) 貴家怒夫, 戸田浩之, 中村利広, X線分析の進歩ix, 64 (1977)
- 7) 杉前昭好, 茂幾悦治, 先原一也, 松尾 謙, 大気汚染学会講演要旨集 (1981) 533.
- 8) 佐藤宗一, 田中 茂, 橋本芳一, 大気汚染学会講演要旨集 (1985) 633.
- 9) 瀬戸義久, 日野康良, 小坂紀生, 久保正弘, 納田徹也, 香川県公害研究センター所報, 3, 33 (1978)