

## 1 浮遊粉じん中の金属分析について

—原子吸光法と蛍光X線法—

### Comparison of Atomic Absorption Spectrometry and Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Method for Determination of Metals in Suspended Particulate

早坂孝夫	Takao	HAYASAKA
柴田幸雄	Yukio	SHIBATA
井上康明	Yasuaki	INOUE
林久緒	Hisao	HAYASHI
黒沢芳則	Yoshinori	KUROSAWA

#### 1 はじめに

川崎市では、1972年より環境大気中の浮遊粉じんの濃度及び成分組成についてモニタリングを行ってきた。

浮遊粉じん中の金属分析は、塩酸一過酸化水素分解による原子吸光法で行っている。この方法は、浮遊粉じんの性状によって試料からの金属元素の抽出効率が十分でない場合<sup>1)2)</sup>である。そこで、非破壊で全量分析できる蛍光X線法を用いて浮遊粉じん中の金属分析を行った。また、これら両分析法での浮遊粉じん中の金属分析結果について比較検討を行ったので報告する。

#### 2 方法

##### 2.1 試料採取地点及び期間

試料採取地点は、川崎市内3ヶ所（公害研究所3階屋上：川崎区田島町，中原区役所3階屋上：中原区小杉町，生田浄水場：多摩区生田）である。期間は、1981年12月の1年間であり、この間1カ月に2回24時間サンプリングを行った。

##### 2.2 試料採取方法

シェルター付ハイボリューム・エアー・サンプラー（以下Hi-Volとする）に、石英繊維ろ紙（Pallflex 2500 QAST, 8×10 inch）を装置し、吸引流量1.5 m<sup>3</sup>/minで、1回につき24時間連続してサンプラーを稼働させ浮遊粉じんを採取した。

##### 2.3 分析方法

###### 2.3.1 原子吸光法

ろ紙上に捕集された浮遊粉じんの1/4面積（2×2.5 inch）の試料を、酸素プラズマ低温灰化装置（IPC社製、プラズママシン1001B/1003B型、灰化条件RF出力100W，O<sub>2</sub>流量150 ml/min）を用いて、有機物を灰化除去する。試料をコニカルビーカー（300 ml）

に移し、塩酸（20%）100 ml、過酸化水素水（30%）5 mlを加え、水浴上で2時間加温抽出する（この間過酸化水素水（30%）5 ml追加）。試料をろ過後、残渣については、塩酸（20%）50ml、過酸化水素水（30%）5 mlを加え、水浴上で1時間加温抽出し、ろ過する。ろ液を合わせて、ホットプレート上で数mlまで濃縮したのち、水浴上に移し乾固状態とする。試料を0.5 N硝酸で溶解し、25ml定容とする。使用した原子吸光装置は、日本ジャレルアッシュ製A-1である。分析した元素は、Mn・Fe・Ni・Cu・Zn・Pbである。Vについては、比色法（ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン法）で行った。

### 2.3.2 蛍光X線法

蛍光X線法に供する試料として、ろ紙上の浮遊粉じん捕集面から任意に30 mmφでカットしたものを用いた。使用した蛍光X線分析装置は、理学ウルトラトレースエネルギー分散型蛍光X線分析装置である。蛍光X線法の分析条件は、表1に示す。試料を定量するための標

表1 蛍光X線法の測定条件

元 素	2次ターゲット	電圧——電流	測 定 時 間
V, Mn, Ni	Ge	40 kV — 20 mA	500 秒
Fe, Cu, Zn, Pb	Mo	50 kV — 30 mA	500 秒

準試料は、セルロース製ろ紙（東洋ろ紙No.5 A）上に、元素の標準溶液（1,000 ppm）を0.1 ml滴下し、一様に分散させ乾燥したものを用いた。実際の浮遊粉じん試料における測定元素の蛍光X線強度は、共存する種々の元素によって影響を受ける。これを是正するため、蛍光X線の発生と吸収効果についての補正を行った。今回行った補正法は、Giauque<sup>2)</sup>、富永<sup>3)</sup>、溝畑<sup>4)</sup>等が用いた方法と同様である。

この方法によると、励起X線と蛍光X線が共に試料面に対して垂直であるとすると、蛍光X線分析法を用いて測定する元素の単位面積当りの質量mは、次式によって求まる。

$$m = \frac{I}{K \cdot M} \dots\dots\dots (1)$$

I：測定する元素から放出される蛍光X線の強度（c. p. s）

M：マトリックス補正項（吸収効果のみ）

K：測定する元素が単位面積当りに単位質量だけ存在する時に検出器系によって得られる最大の蛍光計数率（M=1）である（標準計数率）。

マトリックス補正項（M）は、次のように求める。図1に示すように、測定する元素が主成分である物質の板を、ろ紙捕集した実際試料のろ紙面のうしろに付けておき、板から放出される。測定元素の蛍光X線強度（I<sub>d</sub>）を計測する。同様にブランクロ紙についても行う。その時の測定元素の蛍光X線強度（I<sub>s</sub>）を計測する。I<sub>d</sub>とI<sub>s</sub>から、Mは次式で求まる。

$$M = \frac{1 - R}{-1 \ln R} \quad (R = I_d / I_s) \dots\dots\dots (2)$$

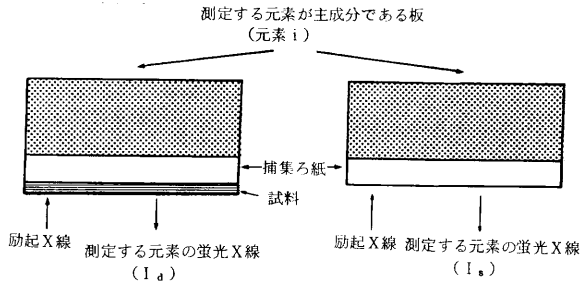


図1 マトリックス補正項の求めかた

計測する。前述と同様にマトリックス補正項(M')を求める。これからKは、次式で求まる。

$$K = \frac{I'}{m' \cdot M'} \dots\dots\dots (4)$$

### 3 結果及び考察

#### 3.1 標準計数率とマトリックス補正項

前項に従い、標準試料から求めた各金属元素の標準計数率を表2に示した。マトリックス補正項及び全実効質量吸収係数は、公害研究所屋上で捕集した浮遊粉じん10試料(面密度平均0.643mg/cm<sup>2</sup>)について、2.3.2で示した方法により求め、その平均値を表3に示した。

表2 金属元素の標準計数率

元素	計数 エネルギー域 (KeV)	標準計数率 (c.p.s.cm <sup>2</sup> /μg)
V	4.86 ~ 5.06	11.1
Mn	5.80 ~ 6.02	18.1
Fe	6.26 ~ 6.56	5.96
Ni	7.36 ~ 7.60	39.5
Cu	7.90 ~ 8.20	9.76
Zn	8.50 ~ 8.78	12.0
Pb	10.40 ~ 10.70	8.85

表3 浮遊粉じん中の金属元素のマトリックス補正額

(m = 0.643 mg/cm<sup>2</sup>, n = 10)

元素	エネルギー (keV)	μ (cm <sup>2</sup> /mg)	M
V	Kα 4.95	0.281	0.919
Mn	Kα 5.89	0.201	0.941
Fe	Kα 6.40	0.170	0.950
Ni	Kα 7.47	0.127	0.962
Cu	Kα 8.04	0.109	0.967
Zn	Kα 8.63	0.093	0.972
Pb	Lβ 12.6	0.062	0.981

(μ = 全実効質量吸収係数, M = マトリックス補正項)

Fe・Ni・Cu・Zn・Pbのマトリックス補正項は、0.95以上であるので、マトリックスの影響がほとんど無視できると考えられる。

実際の分析に際して、蛍光X線法を用いて試料ごとに各金属元素のマトリックス補正項を算出するのは複雑である。環境大気中の浮遊粉じん中の各成分比は、年間を通してほぼ一定

また、全実効質量吸収係数μは、次式から算出される。

$$\mu = \frac{-1 \ln R}{m_0} \dots\dots\dots (3)$$

m<sub>0</sub> : 単位面積当りの浮遊粉じん試料の質量 (μg/cm<sup>2</sup>)

標準計数率Kの求め方は、単位面積当りの元素の質量m'が分っている標準試料について、測定する元素の蛍光X線強度(I')

していることから、浮遊粉じん中の各金属元素の全実効質量吸収係数も変動が小さい。そこで、表3に示した全実効質量吸収係数と試料の単位面積当りの粉じん量から、その試料のマトリックス補正項を求めた。

### 3.2 検出限界

石英繊維ろ紙上に捕集した浮遊粉じん中の各金属元素を蛍光X線分析したときの検出限界は、その蛍光X線ピークの下バックグラウンドの計数率の平方根の3倍であるときの金属存在量とした。ろ紙上での浮遊粉じんの表面密度が $0.613 \text{ mg/cm}^2$  であるときの検出限界を表4に示した。

表4 蛍光X線法による金属元素の検出限界

( $m = 0.613 \text{ mg/cm}^2$ )

元 素	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
検出限界	0.02	0.02	0.05	0.01	0.03	0.03	0.05

(単位:  $\mu\text{g/cm}^2$ )

### 3.3 試料の均一性

蛍光X線法による浮遊粉じん中の金属分析は、Hi-Volを用いて、ろ紙上に捕集した試料の約 $\frac{1}{120}$ 程度の面積について行うため、予め浮遊粉じんが均一な状態でろ紙上に捕集されているかを調べる必要がある。公害研究所屋上で捕集した2試料(A試料:  $0.701 \text{ mg/cm}^2$ , B試料:  $0.536 \text{ mg/cm}^2$ )を径30mmφのサンプルカッターを用いて任意に20ヶ所(図2)カット

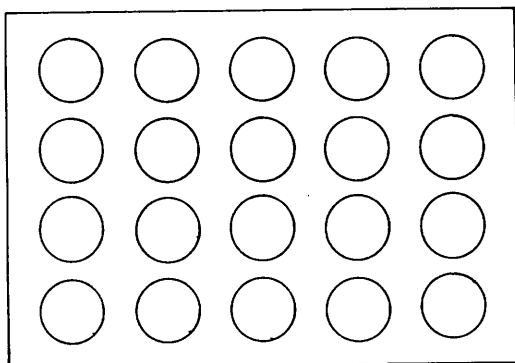


図2 ろ紙上での蛍光X線分析部位

し、各部位での金属元素(Mn・Fe・Ni・Cu・Zn・Pb・V)濃度を分析した。これらの元素のろ紙上での分布状態のバラツキをみるため、各元素濃度のろ紙上での変動係数(C, V%)を計算し表5に示した。変動係数は各元素ともほぼ10%以内であった。

表5 ろ紙上での浮遊粉じん試料中の金属元素の均一性

(n = 20)

元 素	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	
A 試料	平均濃度 ( $\mu\text{g/cm}^2$ )	1.64	40.7	0.123	1.00	1.72
	変動係数 (%)	4.5	3.9	9.5	6.2	8.4
B 試料	平均濃度 ( $\mu\text{g/cm}^2$ )	1.44	32.5	0.095	1.08	1.63
	変動係数 (%)	7.8	8.8	10.8	8.9	4.6

### 3.4 原子吸光法と蛍光X線法との比較結果

浮遊粉じん中の各金属元素を原子吸光法（Vは比色法）と蛍光X線法で分析した測定値の結果を付表1に示した。両法の分析結果の比較を表6に示した。また、x軸に原子吸光法の測定値（ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ）、y軸に蛍光X線法の測定値（ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ）をとったときの散布図を図3～図9に示した。Mn・Fe・Ni・Cu・Zn・Vの分析結果は、蛍光X線法とくらべて原子吸光法が低い値となった。この原因として、浮遊粉じんを塩酸一過酸化水素分解したとき浮遊粉じん中に30～40%存在するといわれている不溶性成分<sup>6)</sup>に金属が含まれているためと考えられる。

表6 原子吸光法と蛍光X線法との比較結果

分析項目	分析法	測定数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	最小値 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )
Mn	原子吸光法	35	0.550	1.40	0.157
	蛍光X線法	35	0.876	2.00	0.257
Fe	原子吸光法	35	15.8	41.6	5.33
	蛍光X線法	35	21.0	47.2	9.22
Ni	原子吸光法	35	0.0586	0.198	0.0158
	蛍光X線法	35	0.0923	0.286	0.0232
Cu	原子吸光法	35	0.705	3.73	0.226
	蛍光X線法	35	0.844	4.58	0.212
Zn	原子吸光法	35	1.64	4.30	0.434
	蛍光X線法	35	2.00	5.54	0.609
Pb	原子吸光法	35	0.615	0.914	0.215
	蛍光X線法	35	0.523	0.926	0.252
V	原子吸光法	6	0.127	0.182	0.0866
	蛍光X線法	6	0.197	0.283	0.137

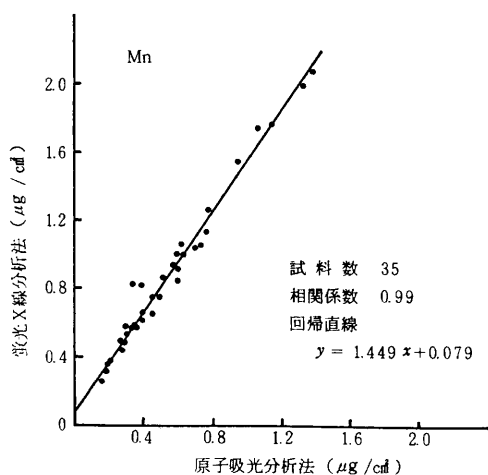


図3 原子吸光分析法と蛍光X線分析法によるマンガン分析値の散布図

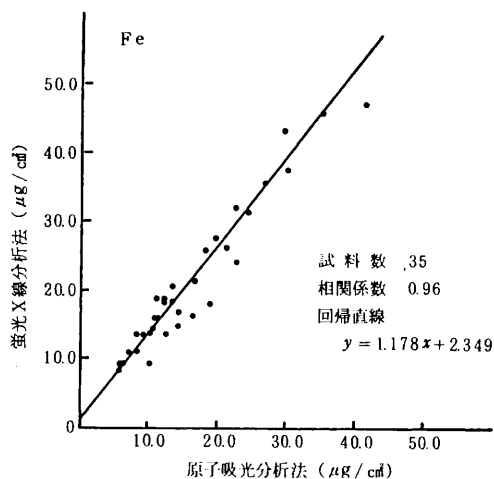


図4 原子吸光分析法と蛍光X線分析法による鉄分析値の散布図

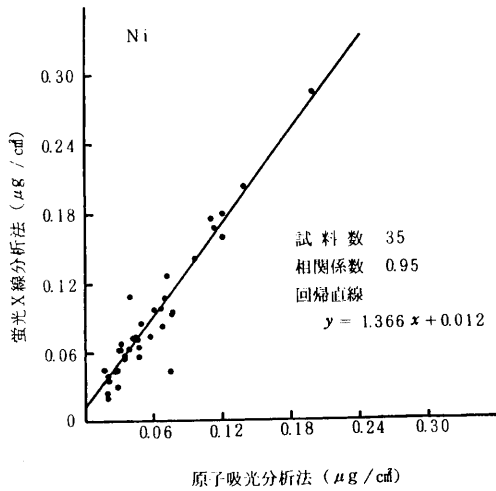


図5 原子吸光分析法と蛍光X線分析法による分析値の散布図

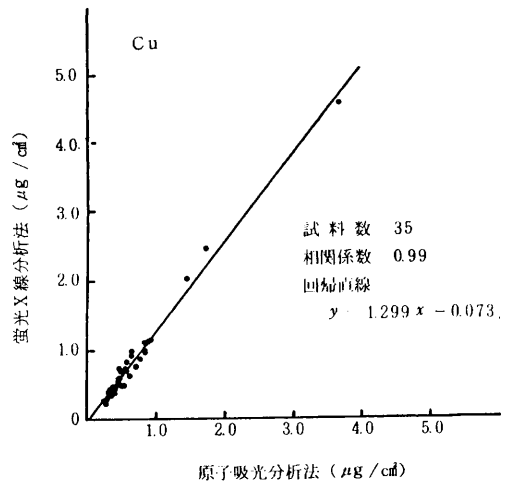


図6 原子吸光分析法と蛍光X線分析法による銅分析値の散布図

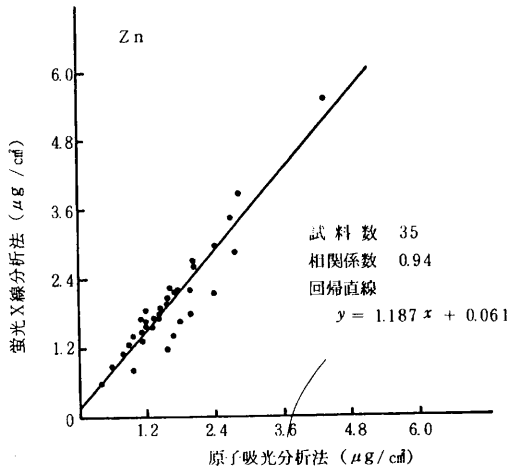


図7 原子吸光分析法と蛍光X線分析法による亜鉛分析値の散布図

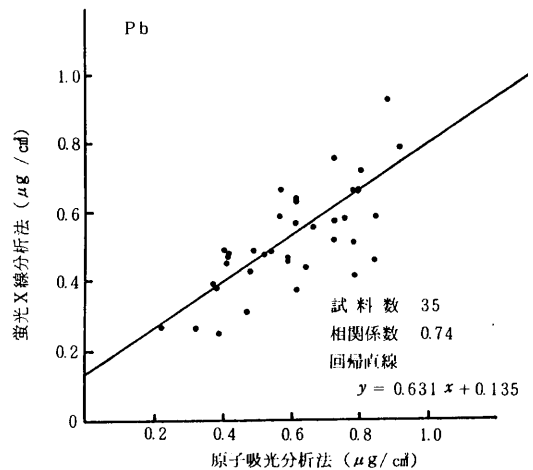


図8 原子吸光分析法と蛍光X線分析法による鉛分析値の散布図

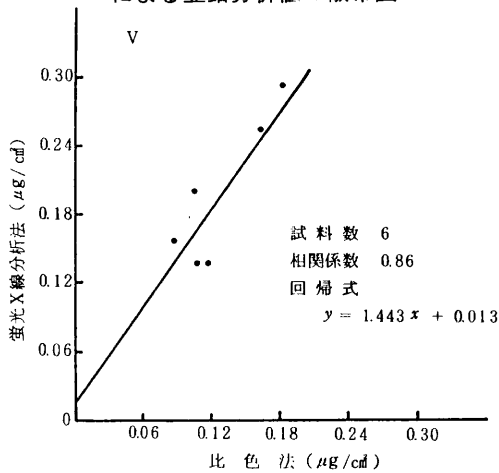


図9 比色法と蛍光X線分析法によるバナジウム分析値の散布図

## 文 献

- 1) 小重隆也：原子吸光法による大気粉じん中の鉄，マンガン，亜鉛，銅，カドミウム，ニッケルの定量におけるフッ化水素酸分解法と酸抽出法の比較検討，分析化学，32，169～173（1983）
- 2) 中村清治他：原子吸光法によるばいじん中の金属元素分析法の研究，川崎市公害研究所年報，10，24～29（1983年）
- 3) R. D. Giaque， F. S. Goulding， J. M. Jaklevic and R. H. Pehl：Anal. Chem.，45，671（1973）
- 4) H. Tominaga：Nucl. Instr. and Method，114，65（1974）
- 5) 溝畑朗，真室哲雄；エネルギー分散型蛍光X線法による大気浮遊粉塵の多元素分析：Radioisotopes，23，35（1974）
- 6) 深沢力，岩附正明：大気粉じんの化学処理とキャラクターゼーション：大気汚染学会誌，20(1)，23～32（1985）

付表 - 1 浮遊粉じん中の金属元素分析結果

(μg/cm<sup>3</sup>)

測定 場所	Mn		Fe		Ni		Cu		Zn		Pb		V	
	AA	EX	AA	EX	AA	EX	AA	EX	AA	EX	AA	EX	ABS	EX
56年 1	0.643	1.040	29.90	37.40	0.0565	0.0759	0.808	0.980	1.660	2.210	0.717	0.569	-	-
2	0.602	1.020	10.40	14.50	0.0674	0.0990	0.824	1.100	2.680	3.500	0.914	0.788	-	-
公 3	0.759	1.140	24.20	31.60	0.0728	0.1250	0.808	0.956	2.050	2.630	0.788	0.656	-	-
4	1.400	1.980	41.60	47.20	0.1110	0.1680	3.730	4.580	1.970	2.220	0.717	0.519	0.1820	0.283
害 5	1.070	1.760	29.50	43.80	0.1380	0.2030	1.700	2.450	1.620	2.270	0.788	0.656	0.1050	0.203
研 6	1.340	2.000	34.90	46.00	0.1980	0.2860	0.775	0.885	2.370	3.030	0.842	0.585	0.1640	0.259
7	0.615	1.080	17.40	26.20	0.1080	0.1780	0.904	1.140	0.947	1.460	0.394	0.252	0.0866	0.159
究 8	0.786	1.260	19.60	27.70	0.1190	0.1810	1.450	2.050	1.580	2.000	0.555	0.598	0.1090	0.141
所 9	0.598	0.836	13.00	18.40	0.0605	0.1000	0.888	1.140	2.020	2.750	0.515	0.480	-	-
10	0.949	1.560	12.60	13.30	0.0978	0.1670	0.686	0.608	2.760	2.890	0.784	0.514	-	-
11	1.150	1.760	20.80	26.60	0.0756	0.0947	0.468	0.516	4.300	5.540	0.806	0.718	0.1180	0.137
12	0.499	0.754	14.10	17.20	0.0647	0.1000	0.404	0.482	2.840	3.880	0.717	0.759	-	-
56年 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.462	0.752	10.00	9.55	0.0435	0.0733	0.565	0.476	1.970	1.800	0.784	0.422	-	-
中 3	0.451	0.651	16.60	16.00	0.0266	0.0441	0.420	0.353	0.947	0.835	0.466	0.302	-	-
4	0.738	1.050	22.80	23.80	0.0756	0.0925	0.517	0.450	1.660	1.460	0.609	0.373	-	-
原 5	0.697	1.050	19.00	17.90	0.0946	0.1430	0.549	0.489	2.370	2.150	0.842	0.460	-	-
6	0.513	0.870	10.20	13.70	0.0484	0.0863	0.468	0.491	1.460	1.800	0.591	0.442	-	-
区 7	0.356	0.570	11.00	19.30	0.0728	0.0439	0.501	0.770	1.180	1.920	0.609	0.559	-	-
役 8	0.282	0.434	5.82	9.44	0.0401	0.0726	0.666	0.920	1.380	1.690	0.493	0.490	-	-
9	0.191	0.293	7.85	11.20	0.0158	0.0438	0.565	0.724	0.631	0.890	0.215	0.274	-	-
所 10	0.314	0.579	7.85	13.80	0.0321	0.0533	0.694	0.980	1.340	1.730	0.573	0.657	-	-
11	0.239	0.498	11.50	16.00	0.0265	0.0293	0.908	1.130	1.130	1.480	0.403	0.492	-	-
12	0.403	0.610	14.60	14.80	0.0348	0.1100	0.662	0.559	1.580	1.220	0.591	0.474	-	-
56年 1	0.598	0.912	27.00	36.00	0.0265	0.0461	0.485	0.611	1.130	1.340	0.537	0.483	-	-
2	0.383	0.825	9.18	13.70	0.0299	0.0621	0.384	0.460	1.820	2.230	0.784	0.656	-	-
麻 3	0.328	0.604	12.90	20.70	0.0185	0.0370	0.275	0.298	0.789	1.120	0.322	0.257	-	-
4	0.602	0.959	22.30	32.90	0.0457	0.0673	0.598	0.709	1.500	1.900	0.752	0.579	-	-
生 5	0.349	0.575	12.20	18.20	0.0457	0.0578	0.420	0.424	1.300	1.540	0.591	0.456	-	-
6	0.205	0.356	5.67	9.22	0.0321	0.0582	0.355	0.331	1.220	1.540	0.484	0.428	-	-
測 7	0.314	0.524	10.70	16.10	0.0348	0.0627	0.468	0.511	1.140	1.720	0.663	0.546	-	-
8	0.219	0.380	5.33	9.77	0.0294	0.0681	0.307	0.366	0.907	1.280	0.412	0.451	-	-
9	0.157	0.257	6.17	9.63	0.0185	0.0391	0.226	0.212	0.434	0.609	0.376	0.379	-	-
所 10	0.294	0.479	7.18	11.00	0.0185	0.0232	0.372	0.395	1.780	1.710	0.609	0.638	-	-
11	0.328	0.586	12.40	19.10	0.0266	0.0641	0.355	0.432	1.220	1.680	0.412	0.471	-	-
12	0.403	0.638	16.40	21.60	0.0429	0.0752	0.485	0.552	1.580	2.100	0.878	0.926	-	-

AA : 原子吸光法, EX : 蛍光X線法, ABS : 比色法