

◎ 2 螢光 X 線による浮遊粒子状物質中の 重金属分析について

大気科 竹内青二
川田常人
原田浩平

1 緒言

大気中浮遊粒子物質中の重金属分析法については、原子吸光法、発光分析法、放射化分析法等があるが、本法では、試料の保存および分析の迅速性で優れている螢光 X 線による方法を試みた。また標準試料作成上容易なブリケット法（ガラス繊維口紙を粉碎混合した後、アルミリングに入れプレス成型する方法）で行った。また合わせて原子吸光分析法との比較も行った。

2 装置

理学電機 KG-X型螢光 X 線装置

T.M社 加圧成型器

吉田製作所 Shaking Mill

I.P.C社 I.P.C-1000型低温灰化装置

Y.H.P社 MODE4-20計算機

3 試料の作成

1) 標準試料はまず市販の特級試薬 MnO , Fe_2O_3 , PbO , ZnO , CuO , Ni_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 を必要に応じて SiO_2 で 2~3 回希釈し、 SiO_2 1g 中所定の濃度となるよう標準試料のベースを作った。次にガラス繊維口紙（東洋口紙 GB-100R）2.5g と標準試料のベース 1.000g を一緒に粉碎混合し、更にバインダーとしてステアリン酸 0.5g を加えて粉碎混合し、これを直径 40mm のアルミリングに入れ 30t でプレス成型し、標

準試料とした。

2) 実際の試料は口紙 $\frac{1}{2}$ の重さを計り、 SiO_2 を 1g 加えて 3 分間粉碎混合し、更にステアリン酸 0.5g を加えて 2 分間粉碎混合したものをプレス成型した。

4 測定条件

濃度範囲によって管球条件を $Mo\ 50\ KV-50\ mA$ と $50\ KV-25\ mA$ の二通りに選び、すべて微分定時計数法で行った。各元素の測定条件を表-1に示した。

表-1

管球条件	元素	濃度範囲 (ppm)	2θ (°)	計数時間 (sec)
Mo 50kv-50mA	Fe	0-1250	(注)57.52	20
	Pb	0-250	28.24	20
	Cu	0-250	45.04	20
	Ni	0-250	48.66	20
	Zn	0-500	41.83	20
	Mn	0-250	62.98	100
	Cr	0-500	69.38	100
Mo 50kv-25mA	V	0-500	76.94	100
	Fe	0-10000	57.52	10
	Pb	0-1000	(注)28.24	10
	Zn	0-2000	41.83	10
	Mn	0-10000	62.98	20

注：ただしPbについては検量線が曲るため、バックグラウンドを2点とり（ $2\theta = 28.75^\circ$, 27.60° ）ピーク値を補正した。

5 検量線および測定限界

1) 各元素の検量線を図-1~図-5に示した。

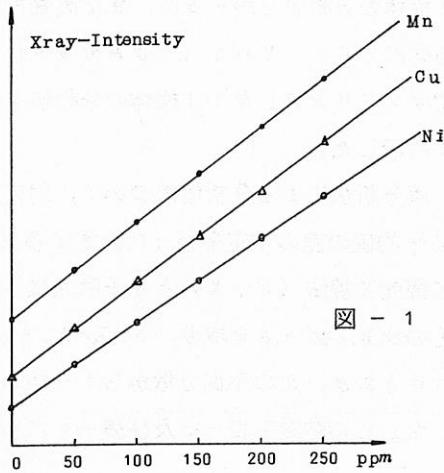


図-1

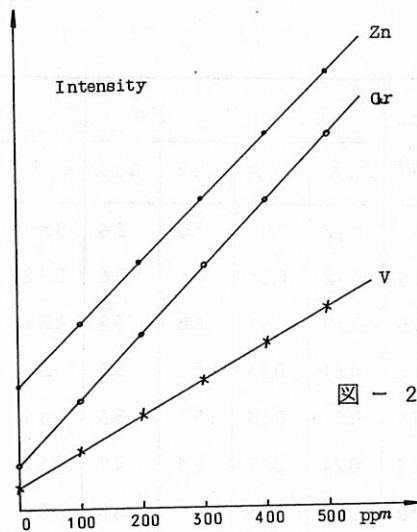


図-2

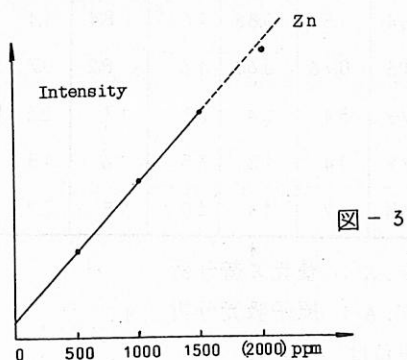


図-3

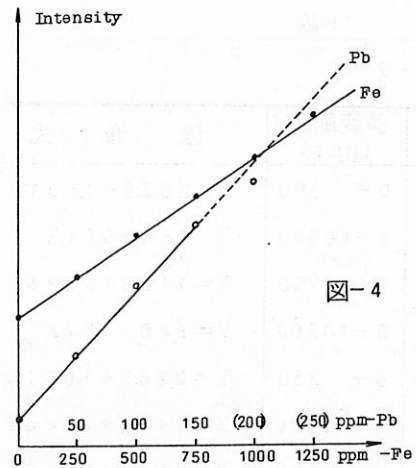


図-4

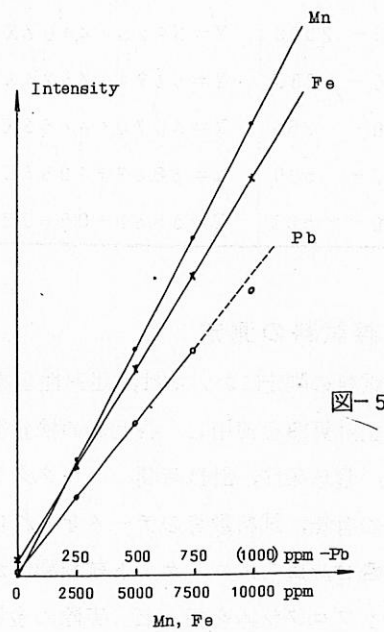


図-5

2) 各元素の検量線の回帰式及び検出限界を表-2に示した。ただし検出限界はハイポリウムエアサンプラーで2000 ml 吸引したものとして次式を使って計算した。

$$\text{検出限界 (ppm)} = \frac{3}{m} \times \sqrt{\frac{XB}{tB}}$$

XB: バックグラウンドのカウント数 C.P.S

tB: 計数時間 (sec)

m: 1% 濃度包配に対する1秒当りのカウ

ント数

表-2

元素	濃度範囲 (ppm)	回帰式	検出限界 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Mn	0 - 250	$Y=203.8+1,501X$	0.005
	0 - 10000	$Y=134+0.74X$	0.05
Fe	0 - 1250	$Y=1182+2,596X$	0.025
	0 - 10000	$Y=640+1.27X$	0.1
Pb	0 - 250	$Y=226.5+10.81X$	0.005
	0 - 1000	$Y=144.5+4,840X$	0.01
Zn	0 - 500	$Y=951.4+9,812X$	0.005
	0 - 2000	$Y=592.5+4,406X$	0.02
Cu	0 - 250	$Y=569.1+7,324X$	0.005
Ni	0 - 250	$Y=307.0+6,653X$	0.005
Cr	0 - 500	$Y=68.69+1,053X$	0.005
V	0 - 500	$Y=35.60+0.560X$	0.01

を追加し、3時間分解した。

PbについてはMIBKで抽出し、Mn、Fe、Zn、Cuについては HNO_3 (2:98)で抽出し原子吸光にかけた。

- 高知市自動車幹線道路上にてHi-Vo1 (10 μ カットなし)でサンプリングした12検体の分析値を表-3に、また高知市棧橋地区にてHi-Vo1 (10 μ カット付き)でサンプリングした11検体の分析値を表-4に示した。
- 両分析法による分析値について、対応のある平均値の差の検定を行った。まず各試料毎に蛍光X線法(F.X)と原子吸光法(A.A)との比 $F.X/A.A$ を取り、 $F.X/A.A-1.00=d$ とおき、dの不偏分散からt-検定を行った。この結果を表-5及び表-6に示した。

6 実際試料の測定

- 試料の測定においては、迅速性を高めるため小型計算機を使用し、各元素の検量線を記憶させ、管球条件、計数時間、バックグラウンド補正の有無、試料数等のデータを入れ自動的に計数させ、直ちにブリケット試料濃度が得られるようプログラムを組んだ。実際の金属濃度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)は次式で得られる。

$$C = 2c(w + 1.5) / N$$

c: ブリケット試料濃度 (ppm)

w: 試料口紙 $\frac{1}{2}$ の重さ(g)

N: 吸引空気量 (m^3)

1.5: SiO_2 1gとステアリン酸0.5g

- 原子吸光分析については、サンプルNo.21~No.31は低温灰化装置で焼いた後、サンプルNo.1~No.12はそのまま HNO_3 (1+1) 30ml, 30% H_2O_2 10mlを加えて加熱分解し、以後1時間ごとに HNO_3 10ml, H_2O_2 10ml

表-3

サンプル No.	Dust ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mn		Fe		Pb	
		F.X	A.A	F.X	A.A	F.X	A.A
1	151	0.17	0.08	7.0	2.6	0.31	0.28
2	110	0.12	0.09	5.4	2.6	0.22	0.22
3	185	0.15	0.11	6.8	3.2	0.54	0.51
4	336	0.31	0.14	13	5.0	1.3	0.92
5	351	0.57	0.38	13	5.3	0.89	0.73
6	263	0.24	0.17	9.1	4.9	0.54	0.47
7	320	0.84	0.55	13	6.0	0.59	0.57
8	464	1.3	0.88	17	8.4	1.1	0.91
9	413	0.76	0.60	16	8.2	0.72	0.74
10	1099	3.4	2.4	37	17	2.5	2.1
11	1099	1.4	1.2	35	1.6	1.8	1.7
12	944	1.7	1.4	30	1.5	2.7	2.5

F.X: 蛍光X線分析

A.A: 原子吸光分析

単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$

表-4

単位は $\mu g / m^3$

サンプル No	Dust ($\mu g / m^3$)	Mn		Fe		Pb		Cu		Zn	
		F.X	A.A	F.X	A.A	F.X	A.A	F.X	A.A	F.X	A.A
21	80.6	1.1	0.82	2.4	1.5	0.24	0.18	0.10	0.07	0.26	0.28
22	39.2	0.38	0.30	0.90	0.80	0.19	0.14	0.08	0.06	0.06	0.14
23	103	1.5	1.4	3.0	1.9	0.34	0.27	0.11	0.07	0.26	0.28
24	87.8	0.22	0.16	2.1	1.6	0.28	0.18	0.29	0.21	0.21	0.26
25	48.8	0.29	0.22	0.87	0.61	0.22	0.12	0.07	0.05	0.14	0.19
26	66.8	0.19	0.12	1.2	0.91	0.19	0.13	0.19	0.14	0.21	0.25
27	63.5	0.64	0.45	1.5	1.0	0.32	0.23	0.09	0.06	0.60	0.61
28	71.3	0.58	0.46	1.3	1.2	0.25	0.16	0.11	0.07	0.25	0.31
29	66.2	0.11	0.08	0.66	0.52	0.17	0.14	0.16	0.12	0.15	0.18
30	43.7	0.35	0.22	0.77	0.54	0.13	0.11	0.07	0.05	0.24	0.24
31	34.1	0.31	0.18	0.36	0.28	0.15	0.11	0.07	0.05	0.15	0.15

表-5

Sample No 1よりNo 12まで

n = 12 to (11, 0.05) = 2.20

元素	Mn	Fe	Pb
\bar{d}	0.51	1.19	0.12
s	0.33	0.26	0.11
t	5.27	15.9	3.77

表-6

sample No 21よりNo 31まで

n = 11 to (10, 0.05) = 2.23

元素	Mn	Fe	Pb
\bar{d}	0.39	0.36	0.41
s	0.18	0.17	0.19
t	7.19	7.02	7.16

元素	Cu	Zn
\bar{d}	0.42	-0.15
s	0.09	0.16
t	16.2	-3.11

7 考察

- 1) X線分析と原子吸光分析との比較では、Mn, Fe, Pb, Cu, Znともすべて5%の危険率で、有意差があった。両法の分析値の差についてはまず第一に、酸による加熱溶出では完全に抽出されない成分がある。第二に高濃度範囲(μオーダー)ではマトリックス効果(濃度が同じであっても組成の違いにより蛍光X線強度が変化する。)も考えられるが、それよりも原子吸光法との比較ではなく、放射化分析法との比較を行えばより差は縮まるであろう。
- 2) ガラス繊維口紙は不純物としてZn, Feなどを多量に含んでおり、またロット間の差もあるのでブランクを多く取る必要がある。
- 3) 一次X線の変化など、X線装置の変動に対しては、サンプル分析時に常にスタンダードを1個同時測定することによって監視している。
- 4) ブリケット法は感度の点でV, Cr, Niの定量には問題があった。メンブランフィルター等を使用してサンプリングし、そのまま表面分

析すればより迅速性が高まり、感度も十分であろう。この場合標準試料はDDTCで沈澱を作り口紙上に口過して作ればいだろう。

8 結 論

X線分析法と原子吸光法の両分析法には、有意の差が認められたが、本法は個人差がなく、試料の作成も10分程あればよく、感度の点を除いて十分に耐えうるものと思われる。

参考文献

1. 光木偉勝, 中川吉弘, 高田亘啓, 兵庫県公害研究所報告, 5号, 1973
2. 野上祐作, 森分良方, 森山暢孝, 大気汚染研究, 233P, №2 Vol.9. 1974
3. 浅田栄一他著, X線分析, 共立出版