

PIXE を利用したアジア域の大気質広域輸送過程解明への試み

須藤重人¹⁾、二ッ川章二²⁾、斉藤義弘²⁾、世良耕一郎³⁾、
鶴田治雄⁴⁾、白砂裕一郎⁵⁾

¹⁾独立法人農業環境技術研究所
305-8604 茨城県つくば市観音台 3-1-3

²⁾日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター
020-0173 岩手郡滝沢村字留が森 348-58

³⁾岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手郡滝沢村字留が森 348-58

⁴⁾東京農工大学
183-8538 東京都府中市晴見町 3-8-1

⁵⁾横浜市環境科学研究所
235-0012 横浜市磯子区滝頭 1-2-15

1. はじめに

大気中エアロゾルの大気環境への影響は多岐にわたるが、とりわけ、アジア域は急速な人口増加に伴う産業構造の変化によって、多様なエアロゾルの発生源となっている。乾燥地域の過放牧や、灌漑農業は砂漠化をもたらし、ダストとしてのエアロゾルの増加を促進し、都市部での化石燃料燃焼は、すす状炭素成分等の増加をもたらす。また、焼き畑、森林伐採等によるバイオマス燃焼は、有機状炭素成分等を主体としたエアロゾルを放出する。これらの各種のエアロゾルはそれぞれに、対流圏大気中での太陽光に対する放射強制力が異なるため、エアロゾルによる地球温暖化への寄与の評価は複雑であり、未だ解明すべき点が多い。本研究では、2000年から2004年の5カ年にわたる奄美大島を中心とした大気質の集中的観測の一環として、エアロゾル中に含まれる金属成分の含有率を詳細に求めることを目的として、直接照射が可能な、ポリカーボネートフィルタを使用したスポット試料による PIXE 分析方法の開発を試みた。

2. 実験方法

奄美大島笠利町太陽が丘運動公園敷地内の大気質集中観測施設において、2003年3月～4月にかけての約30日間に、ポリカーボネートフィルタを使用した、エアロゾルの3段階採取を実施した。エアロゾル採取には、東京ダイレック社製MCIサンプラーを使用し、大気は毎分20Lの流量で吸引した。得られたエアロゾルフィルター試料は重量測定の後、PIXE分析用にセラミック製のはさみにて分割し、ターゲットフォルダに装着した。標準試料には、NISTの標準岩石と、フライアッシュの二種類の既知濃度試料を使用し、ターゲットフォルダに純水にて展開した。また、数種の金属については、イオンクロマトグラフ用標準溶液（和光純薬工業製）を、ポリプロピレンを貼ったターゲットフォルダに滴下した。それぞれの試料を作成の後、日本アイソトープ協会滝沢研究所のNMCCにて、PIXE照射を行い、金属含有量の分析を行った。



図1 スポットサンプル例

3. 結果と考察

3.1 スポット試料分析の信頼性

MCIサンプラーはエアロゾルの粒径別に、上段(10 μm ～)、中段(2.5～10 μm)、下段(～2.5 μm)の3段階に分級するが、下段が全層試料となる以外は、1試料あたり、12点の反復を有するスポット試料となる(図1)。環境試料の場合、通常、大量の試料を短期間に分析することを要するため、12点のうち、1点の測定結果をもって、代表値とするが、この12点の間のばらつきは、あらかじめ検討する必要がある。

表1には、1点の測定結果における、各元素の測定精度を示した。多くの元素に対し、良好な精度を示しているといえるが、Cr, Ni, Zn, Ga, Y, Pbなど(表中斜線を施した)については、誤差が、2桁となった。原因は、必ずしも明かでないが、スポット試料は元々の試料量が低いのに加え、1ppm以下の濃度の低いものについては、ある程度の精度の降下は避けられないといえる。ただし、統計のよい成分の精度から判断すると、この誤差は、スポット試料としての問題点ではなく、個別の限度の検出効率の差の

表1 PIXEによるスポット状エアロゾル試料の各元素の測定精度

	ug/g	ug/g	error	error%
K	K	1,624.94	51.75	3%
K	K	3,713.21	136.53	4%
Ca	K	2,513.10	76.74	3%
Ca	K	2,385.65	77.12	3%
Ti	K	317.93	10.02	3%
Ti	K	361.79	13.90	4%
Cr	K	4.05	0.92	23%
Mn	K	54.90	2.65	5%
Fe	K	4,030.00	122.43	3%
Fe	K	3,896.81	119.90	3%
Co	K	36.44	3.04	8%
Ni	K	0.99	0.82	84%
Cu	K	5.32	0.75	14%
Zn	K	13.33	1.01	8%
Zn	K	14.64	5.99	41%
Ga	K	0.38	0.99	257%
Br	K	4.13	1.85	45%
Br	K	58.67	7.87	13%
Rb	K	18.64	4.08	22%
Sr	K	27.07	2.10	8%
Zr	K	11.20	3.73	33%
Hg	L	9.39	4.83	51%
Pb	L	3.90	3.60	92%
Pb	L	59.37	7.17	12%
Ca	K	2,738.26	83.47	3%
V	K	7.41	1.47	20%
Mn	K	54.23	2.63	5%
Rb	K	16.20	2.33	14%
Y	K	0.47	0.78	166%
Pb	L	3.90	3.60	92%

効果が支配的であると推定された。また、フィルター素材としてのポリカーボネートについては、ブランク試料の分析を行った結果、いずれの金属成分についても、その含有率は、数 ng レベルであり、全ての成分について、定量分析に耐えうる清浄な状態であることを確認した。

3.2 NIST 標準試料との比較

NIST の既知試料で表示された濃度と、当該試料を純水でスポット状にターゲットに滴下して、PIXE 分析を行った結果を比較した (図 2.1 および図 2.2)。図 2.1 は、NIST63 - 玄武岩試料であり、図 2.2 は、NIST1633a、フライアッシュである。元素比、絶対濃度の値とも、よい一致を示していることから、PIXE 用の試料調製法については、ほぼ問題ないことが示されたと考えられるが、Co, Pb などでは、相違がみられ、測定方法間の値の違いが現れた。NIST の標準試料に関する、分析方法が示されていないため、どのような工程での相違であるかは定かではないが、これらの元素については、検討の余地が残された。今後、ICP-MS など他の分析方法との違いについても検討していきたい。

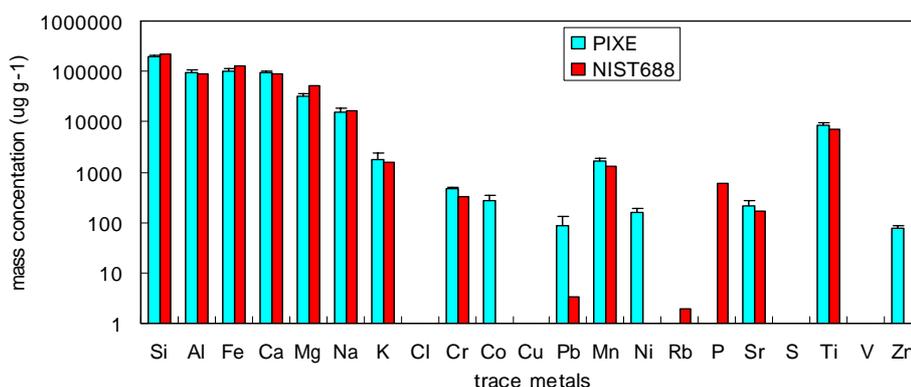


図 2.1 NIST 標準試料中の金属含有量 (NIST63、玄武岩)

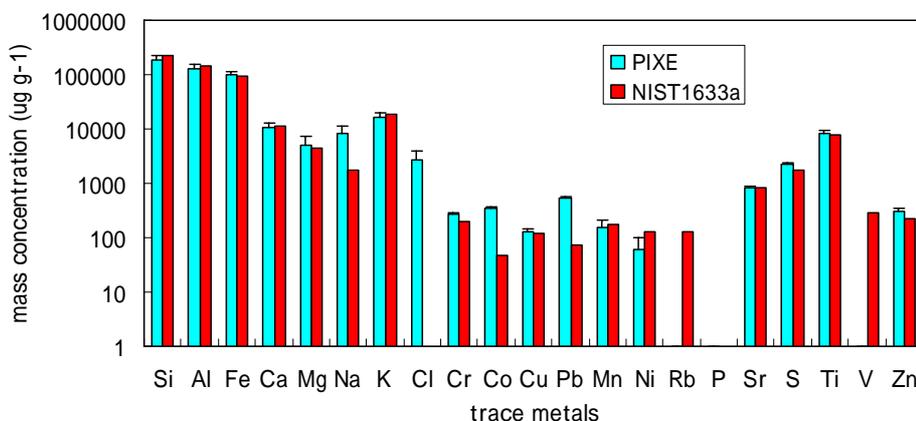


図 2.2 NIST 標準試料中の金属含有量 (NIST1633a、フライアッシュ)

4. まとめ

MCI サンプラーのスポット試料によるエアロゾルの分析方法については、スポット試料の信頼性がある程度示された。今後、補充として、1 試料あたり 12 点のスポット相互の値のばらつきについて検討し、さらに、スポット試料の分析精度に関する知見を確かめたい。

ポリカーボネートフィルターは、試料採取時に圧損の問題から、高頻度でのフィルタ交換を要するなどの問題点もあるが、PIXE 分析においては、非破壊での無調製測定が可能である極めて有利な点がある。また、多段階分級式サンプラは、一台の試料吸引装置で、数段階の各粒径別分析が可能である点が極めて有効である。このため、スポット試料ならではの問題点を克服した上で、エアロゾル観測に積極的に活用していきたいと考える。10 μm 以上の粗大粒子については、スポットの配置を視認することが、困難で、今回の試験的分析においても、いわゆる的はずれとなった測定例が多々生じた。今後、何らかのスポット検出手段が必要といえる。