

石英繊維フィルターに捕集された大気粉じんの PIXE 法による多元素分析

斉藤勝美、世良耕一郎^{*1}、ニッ川章二^{*2}、北川政行^{*3}

秋田県環境センター

010-8572 秋田県秋田市山王三丁目 1-1

^{*1}岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

^{*2}(社)日本アイソトープ協会滝沢研究所

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-1

^{*3}ムラタ計測器サービス(株)

245-0052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町 15

1 はじめに

非破壊多元素同時分析法である PIXE 法は、微量の試料でも分析可能なことから、環境科学分野の他、生物、医学、地質・鉱物、考古学などの自然科学全般の元素分析に幅広く利用されており、環境科学分野では、特に大気粉じんの元素分析に適した分析方法である^{1,2)}。PIXE 法による大気粉じんの元素分析は、ポリカーボネートフィルター上に捕集された大気粉じんを対象に、直接分析により Nuclepore-Br 法³⁾を用いて効率的で精度の高い元素定量が行われている。しかしながら、大気粉じんの捕集では、多くの捕集装置、例えばローボリュームおよびハイボリュームエアサンプラー、アンダーセンエラーサンプラー、カスケードインパクターなどには石英繊維およびテフロンフィルターを用いるのが一般的で、これらフィルターに捕集された大気粉じんを PIXE 法で直接分析することは難しい。石英繊維およびテフロンフィルター上に捕集された大気粉じんの元素分析は、環境科学分野では一般的に ICP-MS 又は ICP-AES が用いられている。これらの場合には、煩雑な化学的前処理を行う必要があるため、分析精度の良い分析結果を得るには熟練度の高い前処理技術が要求される他、大気粉じんでは重要な指標となるイオウを分析することは難しく、ICP-AES の場合には主成分元素による分光干渉、ICP-MS の場合には共存元素の多原子イオンによる同重体などが問題となる⁴⁾。特に、フィルターに捕集する大気粉じん量が微量の場合には、ICP-AES および ICP-MS では多元素を同時に分析することは難しい。こうした状況から、テフロンおよび石英繊維フィルターに捕集された大気粉じんの元素分析は、特定の元素を対象に行われており十分な元素情報が得られていないのが現状である^{5,6)}。

そこで、我々はテフロンおよび石英繊維フィルターに捕集された大気粉じんを PIXE 法で元素分析するために、まず大気粉じんの質量計測と元素および元素状炭素などの分析に用いられている石英繊維フ

フィルターを対象に、小型チャンバー等を用いて NIST 標準物質をフィルター上に捕集し、PIXE 法に適した簡便な前処理を行い、フィルター上からの NIST 標準物質の脱離状況と分析精度を検討した。

2 試料および方法

2.1 試料の作製

試料とした NIST 標準物質は Urban Particulate Matter (SRM 1648)で、これに石英繊維フィルターからの捕集試料の脱離状況を検討するために、Pd-carbon 粉末（和光純薬工業製，5% Pd）をパラジウム濃度が試料に対して 10000 $\mu\text{g/g}$ になるように混入した。ここでは、NIST 標準物質 100 mg に Pd-carbon 粉末 20 mg を、メノー乳鉢ですり潰しながら均一に混ぜ合わせ粒径 5 μm 程度の粉末試料を作成した。NIST 標準物質に混入する物質として、Pd-carbon 粉末を選定した理由は、これが PIXE 法において土壌、岩石などの粉末試料に関しての粉末内部標準法⁷⁾の内部標準として用いられ、大気粉じん中からは Pd が検出されていない^{8,9)}ことなどによる。

石英繊維フィルター（Pallflex Fiber Filter, Model 2500 QAST, 47 mm Φ ）への粉末試料の捕集は、Saitoh ら¹⁰⁾が NIST 標準物質をポリカーボネートフィルター上に捕集させる方法として用いた乾式と湿式の二つの方法によった。つまり乾式による方法は、Fig. 1 に示す内容積 10 L のファン付き小型チャンバーに約 5 mg の粉末試料を入れ、流量 10 L/min の条件で 10 分間、石英繊維フィルターに粉末試料を捕集した。湿式による方法は、200 mL のガラス製ビーカーに超純水（Milli-Q Labo で製造）100 mL を入れ、これに粉末試料を約 5 mg 加えた後、50 mL を石英繊維フィルターでろ過した。乾式と湿式による方法とも、それぞれ粉末試料を捕集したフィルター試料は 5 試料作製した。フィルター試料に捕集された粉末試料の質量は、乾式による方法が 0.2~1.3 mg、湿式による方法が 0.8~1.6 mg であった。なお、粉末試料の質量は、温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 50%の条件で恒量した後に、マイクロ天秤（メトラー・トレド製，MX5）を用いて計量した値である。

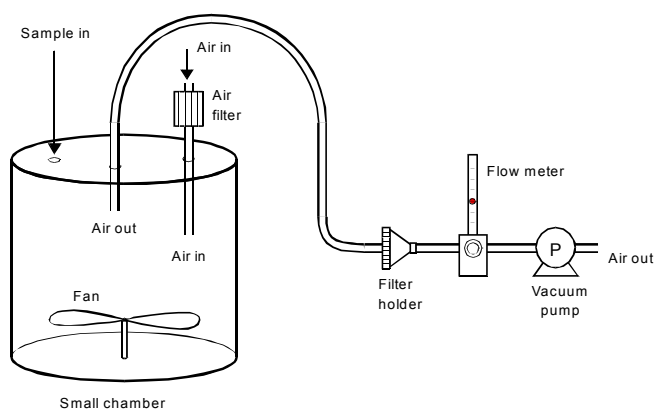


Fig. 1 Powder sample collection onto a quartz-fiber filter using a small chamber.

2.2 前処理法

乾式と湿式による方法で粉末試料を捕集させたフィルター試料の前処理は、Fututugawa ら¹¹⁾の硝酸—マイクロウェーブ法を用いた。ここでは、フィルター試料の 1/4 をテフロン製の小型容器に入れ、これに濃硝酸（林純薬工業製，硝酸 70%含有）1 mL と内部標準物質として In 1000 mg/L 標準液（関東化学製，原子吸光分析用）を硝酸に対して 10 $\mu\text{g/mL}$ になるように加えた。これを専用のベッセル内に固定し、

マイクロウェーブ (O.I.アナリティカル社製, Model 7295) により出力 300W, 10 分間加熱, 1 時間放置, 10 分間加熱の条件で分解およびフィルターから粉末試料の脱離を行った。また, フィルター試料を押さえつけるために, テフロン製の重しを用いた。

PIXE 分析用の照射試料は, 4 μm のポリプロピレン製のバックリングフィルムを貼り付けたポリエステル製のターゲットフレームに, 分解およびフィルターから粉末試料を脱離した硝酸 20 μL を滴下し, 室温で自然乾燥させて作製した。この操作は, クリーンベンチ内で行った。なお, ブランクフィルターについても同じ前処理を行い, 照射試料を作成した。

2.3 PIXE 分析

PIXE 分析は, (社)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で行った。スモールサイズのサイクロトロンからの 2.9MeV のプロトンビーム (6 mm Φ) を真空チャンバー内で照射試料に照射し, これにより発生した特性 X 線を低エネルギー用と高エネルギー用の 2 台の Si (Li) 検出器で同時に測定してスペクトルを得た。これらのスペクトルを取得した際のビーム電流値は 11-12 nA, 電荷量は 22-74 μC , また照射は 5~10 分であった。スペクトルから検出元素のピーク面積を解析するには解析プログラム "SAPIX"¹²⁾, ピーク面積から定量値を求めるには内部標準法¹¹⁾によった。

3 結果と考察

3.1 フィルター試料中の Pd 存在量と PIXE 分析の Pd 定量値との比較

PIXE 法の場合, ICP-MS 又は ICP-AES 法とは異なり大気粉じんを捕集したフィルターまで酸による分解をする必要がなく, フィルターから大気粉じんを脱離さえすれば十分である。それゆえ, 簡易な前処理法である小型容器を用いた硝酸—マイクロウェーブ法で, フィルター上から大気粉じんを脱離さえさせればよい。小型分解器の中でフィルター試料をテフロン製の重しで押さえつけられない場合には, フィルターの繊維が解れ, 硝酸を吸ってペースト状になり, そこから硝酸をピペットで吸い上げることは難しく, また捕集された NIST 標準物質も解れたフィルター繊維に絡みついていた。テフロン製の重しでフィルター試料を押さえつけた場合には, フィルターから NIST 標準物質がきれいに脱離しているのが目視された。

Table 1 に, 乾式と湿式による方法で粉末試料を捕集させたフィルター試料中の Pd 存在量と PIXE 分析の Pd 定量値を示した。乾式による方法で粉末試料を捕集させたフィルター試料では, PIXE 分析の Pd

Table 1 Pb contents in the powder sample collected on the quartz-filter and values determined by PIXE

Filter sample	Collected mass (mg)	Determined value of Pd (b) ($\mu\text{g/g}$)	Pd content in sample (a) ($\mu\text{g/g}$)	b/a (%)	
The powder sample was collected on the glass-fiber under dry condition.	No.1	1.312	9980	9914	100.7
	No.2	0.729	11400	9914	115.0
	No.3	0.501	9530	9914	96.1
	No.4	0.400	9670	9914	97.5
	No.5	0.231	10700	9914	107.9
The powder sample was collected on the glass-fiber under wet condition.	No.1	1.525	9660	9914	97.4
	No.2	1.577	8540	9914	86.1
	No.3	1.184	10400	9914	104.9
	No.4	0.848	9060	9914	91.4
	No.5	1.238	8600	9914	86.7

定量値はフィルター試料中の Pd 存在量に対して、96~115%，湿式による方法では 86~105%であった。したがって、簡便な小型容器を用いた硝酸—マイクロウェーブ法によりフィルターから粉末試料がほぼ脱離されていると考えられる。

3.2 PIXE 定量値と NIST 認証値の比較

PIXE 分析によるフィルター試料中の元素定量値と NIST 標準物質の認証値および参考値を、Table 2 に示した。乾式による方法で粉末試料を捕集させたフィルター試料では、PIXE 分析の元素定量値は Fe, Ni, Br を除いて、NIST 標準物質の認証値および参考値に対して 80~110%であった。一方、湿式による方法で粉末試料を捕集させたフィルター試料では、Al, S, Ti, Zn, Br を除いて、70~110%であった。乾式による方法では Fe は 63%，Br は 45%，湿式による方法では Al と Zn は約 65%，Ti は 47%，S と Br は約 15%と低くなっている。乾式による方法の場合は、粉末試料が小型チャンバー内の壁面への付着および底部に沈降しているのがみられたので、質量の大きい粒子又は粒子サイズの大きい粒子が石英繊維フィルター上に上手く捕集されていないことが疑われる。湿式による方法の場合は、粉末試料を超純水中で分散させながらのろ過による捕集なので、Al, S, Ti, Zn, Br が超純水中に溶出した可能性が考えられる。

Table 2 Elemental quantity for NIST urban particulate matter collected on the quartz-filter*¹

Element	Determined value				Certified value and/or non-certified value (a)
	Filter sample A * ² (b)		Filter sample B * ³ (c)		
	Mean ± SD	b/a ± SD (%)	Mean ± SD	c/a ± SD (%)	
Na (%)	0.453 ± 0.028	106.6 ± 6.5	0.470 ± 0.021	110.6 ± 5.0	0.425 ± 0.002
Mg (%)	0.806 ± 0.087	100.8 ± 10.9	0.850 ± 0.084	106.2 ± 10.5	(0.8) * ⁴
Al (%)	2.72 ± 0.26	79.5 ± 7.8	2.29 ± 0.28	67.0 ± 8.4	3.42 ± 0.11
Si (%)	17.4 ± 1.21		17.9 ± 1.31		
P (%)	0.464 ± 0.040		0.441 ± 0.041		
S (%)	4.99 ± 0.50	99.8 ± 10.1	0.659 ± 0.062	13.2 ± 1.2	(5.0)
K (%)	0.884 ± 0.098	84.2 ± 9.3	0.780 ± 0.054	74.3 ± 5.2	1.05 ± 0.01
Ca (%)	4.70 ± 0.55		2.17 ± 0.28		
Ti (%)	0.354 ± 0.035	88.5 ± 8.7	0.187 ± 0.005	46.8 ± 1.2	(0.40)
V (µg/g)	<LOQ* ⁵		105 ± 20	75.0 ± 14.8	140 ± 3
Cr (µg/g)	394 ± 15	98.7 ± 3.8	366 ± 27	90.8 ± 6.8	403 ± 12
Mn (µg/g)	751 ± 93	87.3 ± 10.8	693 ± 26	80.6 ± 3.0	(860)
Fe (%)	2.47 ± 0.17	63.2 ± 4.6	3.70 ± 0.24	94.6 ± 6.2	3.91 ± 0.10
Ni (µg/g)	104 ± 9	126.8 ± 10.6	84 ± 7	102.4 ± 8.4	82 ± 3
Cu (µg/g)	672 ± 29	110.3 ± 4.7	626 ± 61	102.8 ± 10.1	609 ± 27
Zn (%)	0.410 ± 0.065	86.1 ± 13.7	0.301 ± 0.039	63.2 ± 8.2	0.476 ± 0.014
Br (µg/g)	224 ± 37	44.8 ± 7.4	82.6 ± 3.3	16.5 ± 0.7	(500)
Sr (µg/g)	201 ± 33		171 ± 57		
Pb (%)	0.697 ± 0.038	106.4 ± 5.7	0.683 ± 0.068	104.3 ± 10.4	0.655 ± 0.008

*¹: Mean and SD of five measurements. *²: The powder sample was collected on the glass-fiber filter under dry condition.

*³: The powder sample was collected on the glass-fiber filter under wet condition. *⁴: Indication of parenthesis shows non-

certified value. *⁵: Below limit of quantification.

このように、PIXE 分析による定量値が NIST 標準物質の認証値および参考値より明らかに低い元素は、PIXE 分析上の問題というよりは、むしろ粉末試料を捕集させたフィルター試料に起因すると考えられる。また、Saitoh ら¹⁰⁾ が NIST 標準物質を乾式および湿式による方法でポリカーボネートフィルター上に捕

集して行った PIXE 分析でも、同様の結果が得られている。したがって、石英繊維フィルターに捕集された大気粉じんの PIXE 法による元素分析は、簡便な小型容器を用いた硝酸—マイクロウェーブ法により前処理を行うことで、十分に精度の高い定量値を得ることができると考えられる。

4 まとめ

石英繊維フィルターに捕集された大気粉じんの PIXE 法による元素分析の確立を目的に、石英繊維フィルターに小型チャンバー等を用いて Pd-carbon 粉末を混入させた NIST 標準物質をフィルター上に捕集し、PIXE 法に適した簡便な前処理を行い、フィルター上からの NIST 標準物質の脱離状況と分析精度を検討した。フィルター試料からの NIST 標準物質の脱離状況は、PIXE 分析の Pd 定量値がフィルター試料中の Pd 存在量に対して 86~115% で、簡便な小型容器を用いた硝酸—マイクロウェーブ法によりほぼ完全に脱離していることが確認できた。PIXE 分析による元素定量値は、NIST 標準物質の認証値および参考値とほぼ一致する結果が得られた。

簡便な小型容器を用いた硝酸—マイクロウェーブ法により前処理を行うことで、PIXE 法により石英繊維フィルターに捕集された大気粉じんの高い精度の元素分析ができることは、PIXE 法による大気中粉じんの元素分析の幅を拡大するばかりではなく、大気粉じんの挙動や特徴を解析する上での有用な元素情報の取得が飛躍的に増えるものと考えられる。

謝辞

本研究は、(社)日本アイソトープ協会滝沢研究所研究助成(平成 15 年度)を受けたことを記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 笠原三樹夫：大気粉じん中微量元素測定とその意義，*RADIOISOTOPES*, **50**, 51-57 (2001).
- 2) 世良耕一郎：PIXE 法で定量分析可能な試料 —PIXE 全国共同利用 10 年の歩み—，NMCC 共同利用研究成果報文集，**10**, 304-324 (2003).
- 3) K. Sera, S. Futatsugawa and K. Saitoh, “Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nuclepore filter”, *Int. J. PIXE*, **7**, 71-85 (1997).
- 4) 原口紘丞, 稲垣和三：ICP-MS, ICP-AES による堆積物, 河川水, 海水の分析, *ぶんせき*, **1998**, 494-503 (1998).
- 5) 杉前昭好：高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法による大気浮遊粒子状物質中の微量元素の定量, *大気汚染学会誌*, **14**, 389-398 (1979).
- 6) I. Mori, M. Nishikawa, H. Quan and M. Morita, “Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosols at their origin”, *Atmos. Environ.*, **36**, 4569-4575 (2002).
- 7) K. Sera, S. Futatsugawa and D. Ishiyama, “Application of a powdered-internal-standard method combined with correction for self-absorption of X-rays to geological, environmental and biological samples”, *Int. J. PIXE*, **9**, 63-81 (1999).
- 8) K. Saitoh, K. Sera, K. Hirano and T. Shirai, “Chemical characterization of particles in winter-night smog in Tokyo”, *Atmos. Environ.*, **36**, 435-440 (2002).

- 9) K. Saitoh, Y. Iwata, K. Sera, K. Hirano and H. Suzuki, "Characterization of total suspended particulate (TSP) along highway in midsize city in northern Japan", *Int. J. PIXE*, **11**, 133–147 (2001).
- 10) K. Saitoh, K. sera and K. Shimomura, "PIXE analysis of NIST urban particulate matter collected on a polycarbonate membrane filter", *Int. J. PIXE*, **13**, 141–147 (2003).
- 11) S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, S. Saitou and K. Sera, "Present status of NMCC and sample preparation method for bio-samples", *Int. J. PIXE*, **3**, 319–328 (1993).
- 12) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Hutatukawa, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara, "Bio-PIXE at Takizawa Facility (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron)", *Int. J. PIXE*, **2**, 325-330 (1992).