

大気浮遊粉塵の PIXE 分析

青木 敦・春山 洋一・片山 幸士*・吉田 紘二**

PIXE Analysis of Airborne Dust

ATSUSHI AOKI, YOICHI HARUYAMA, YUKIO KATAYAMA*
and KOJI YOSHIDA**

要 旨

大気浮遊粉塵をローボリウムサンプラーおよびカスケードインパクターを用いて採取し、PIXE（荷電粒子励起X線法）で元素分析を行ない、Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn および Pb の大気中濃度とその粒径分布を求めた。ローボリウムサンプラーで採取した試料についてはさらに INAA（中性子放射化分析）を行ない、PIXE の結果と比較検討して両者の一致が良好であることを示した。

はじめに

大気浮遊粉塵は大気汚染物質の一つであり、その中に含まれる重金属元素成分は大気汚染の状況を知る上で重要な意味を有している。一般にこれらの元素の量は極く微量で、その分析には高い検出感度と精度が要求され、また、多元素が能率よく分析できることが望ましい。中性子放射化分析（INAA）法はこの要求に沿っており、著者等は INAA 法を用いて大気浮遊粉塵や樹木等の環境試料について測定を行ってきた¹⁻⁵⁾。しかし、INAA 法では環境汚染を考える上で興味のある、Pb, Cd, Sr, Ni, Cu 等については検出不能か、検出されても感度が不足で十分な結果が得られなかった。そこで、著者等はこれらの元素まで含めて分析が可能な PIXE（荷電粒子励起X線分析法）により大気浮遊粉塵の元素分析を試みた。この方法は1964年に Birks 等によりその可能性が示唆され⁶⁾、1970年に Johansson 等によりその実証がなされてから⁷⁻⁸⁾ 急速に発展し、環境科学、医学、生物学、材料科学から考古学、犯罪科学に至る広範囲に適用が試みられている。PIXE は、(1)元素濃度に対する分析感度が高い；(2)最小検出絶対

量が 10^{-12} から 10^{-15} g と非常に小さく、少量の試料でも、ppm まで分析できる；(3)非破壊のまま多元素同時分析が行える；(4)検出感度が INAA のように元素により極端に変化しない；といった長所をもっているが、荷電粒子を用いるために数 MV の加速器が必要なことや、利用する特性X線のエネルギーが 1.5 keV (Al)~15 keV (Y) と低いことで試料中での荷電粒子やX線の吸収が問題となり、測定結果の解析が複雑になる短所をもっている。著者等はこれらの点に配慮して大気浮遊粉塵の PIXE 分析を実行し、INAA 法との比較検討を行ったので、以下にその結果について報告する。

測定および分析

1. 試料の採取

大気浮遊粉塵の採取には、ローボリウムサンプラーとカスケードインパクターを用いた。ローボリウムサンプラーには孔径 1.2 μm 、直径 47 mm のミリポアフィルターを用い、ダイヤフラムポンプ（ULVAC DA-15S）により平均流量 15 l/min で吸引し、通気量はガスメータで測定した。この装置は既に報告した INAA

京都府立大学生活科学部応用物理学講座
Laboratory of Applied Physics, Faculty of Living Science, Kyoto Prefectural University

* 京都大学農学部 Faculty of Agriculture, Kyoto University

** 京都大学工学部 Faculty of Engineering, Kyoto University

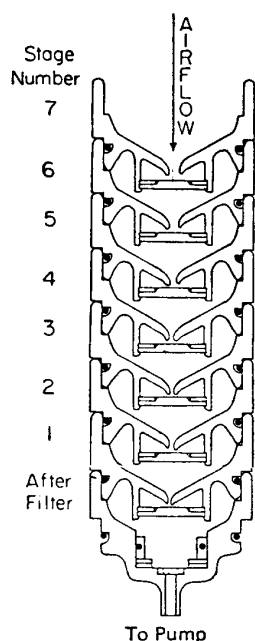


図1. カスケードインパクトの断面図

実験用のものと同様である¹⁾。大気浮遊粉塵の分級採取には PIXE 用に特に設計された米国のピクシーインターナショナル社製のカスケードインパクトを用いた(図1)。この装置は浮遊粉塵を空気動学的遮断粒径が $16\ \mu\text{m}$ から $0.25\ \mu\text{m}$ までの7段階に分けて採取することができる。さらに、アフターフィルターを使用すると $0.25\ \mu\text{m}$ 以下の粒子も採取できる(表1)。カスケードインパクトによるサンプリング装

表1. カスケードインパクトの分級値

ステージ番号	空気動学的遮断粒径 (μm)
F*	<0.25
1	0.25
2	0.5
3	1
4	2
5	4
6	8
7	16

* アフターフィルター

置の構成図を図2に示す。流量調節弁はダイヤフラムポンプ (ULVAC DA-15D) により吸入される空気の流量を $1\ \text{l/min}$ に調節するものである。各ステージの採集用には厚さ $1.5\ \mu\text{m}$ のポリカーボネートフィルム (Kimfol) を、またアフターフィルターには孔径 $0.4\ \mu\text{m}$ 、直径 $25\ \text{mm}$ のニュクリポァフィルターを用

いた。Kimfol の表面には採集された粉塵試料の飛散を防止するためにパラフィン (1~3ステージ) またはワセリン (4~7ステージ) を薄く塗布した。

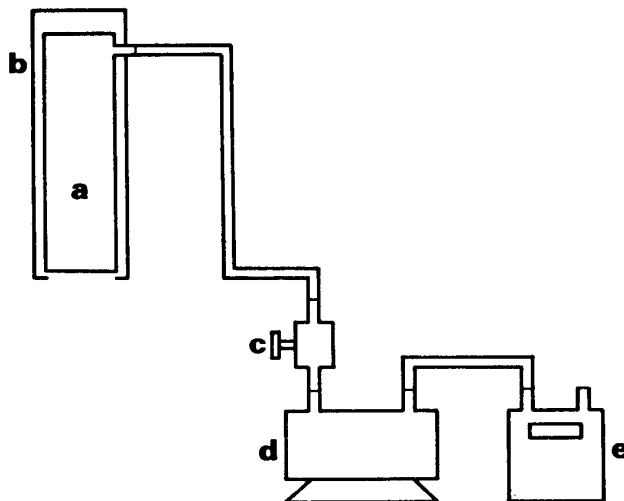


図2. カスケードインパクトの構成図

- a カスケードインパクト本体
- b 防雨覆
- c 流量調節弁
- d ダイヤフラムポンプ
- e ガスメーター

大気浮遊粉塵のサンプリングは京都市東山区の泉涌寺と北区の金閣寺(鹿苑寺)で1984年8月から9月にかけて行った。

2. PIXE分析

採取された浮遊粉塵試料の PIXE 分析は京都大学工学部原子核工学教室の van de Graaff 静電加速器を用いて行った。実験配置図を図3に示す。加速された陽子ビームは分析磁石で 90° 曲げられた後スリットでビーム径 $6\ \text{mm}$ に整形されてターゲットチェンバーの中心に置かれた試料に入射角 45° で入射する。試料より放出された X 線は陽子ビームと直交する方向でターゲットの中心から $5\ \text{cm}$ の位置に置かれた Si (Li) 半導体検出器 (掘場製作所製、有効面積 $10.5\ \text{mm}^2$ 、厚さ $3\ \text{mm}$ 、 $5.9\ \text{keV Mn-K}\alpha$ での半値幅 $154\ \text{eV}$) で検出され、マルチチャンネル波高分析器 (MCA) で X 線スペクトルが測定される。なお、低エネルギー部での計数を抑制するため、Si (Li) 検出器の前面に厚さ $10\ \mu\text{m}$ の Al 箔を吸収体として挿入した。

ビーム電流が過大となるとターゲットは焼損を受ける。エネルギーが $2\ \text{MeV}$ の陽子ビームに対するテストの結果、ニュクリポァフィルターでは約 $50\ \text{nA}$ 、ミリポァフィルターでは $100\ \text{nA}$ で焼損を生じた。一方、Kimfol フィルムは約 $100\ \text{nA}$ 以上のビーム電流に耐えることができた。試料の照射に際しては、ビーム電流

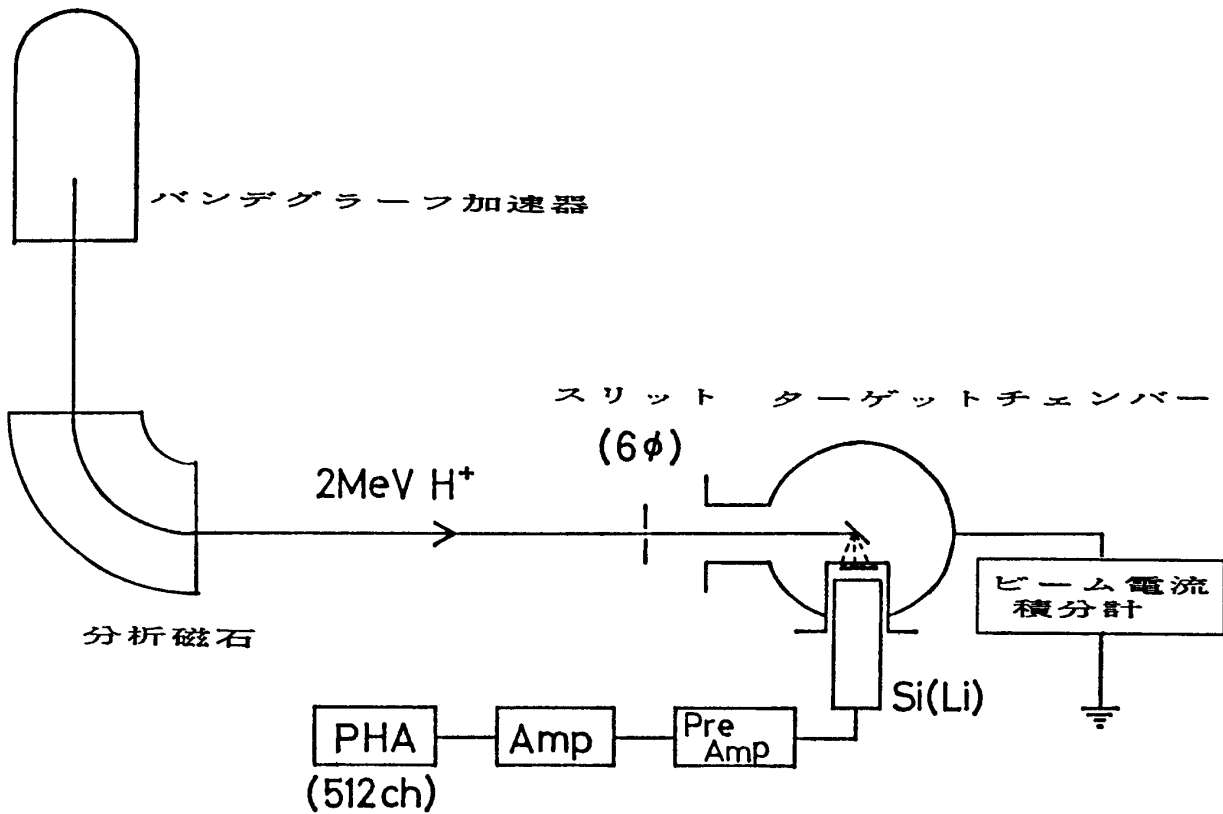


図3. PIXE実験配置図

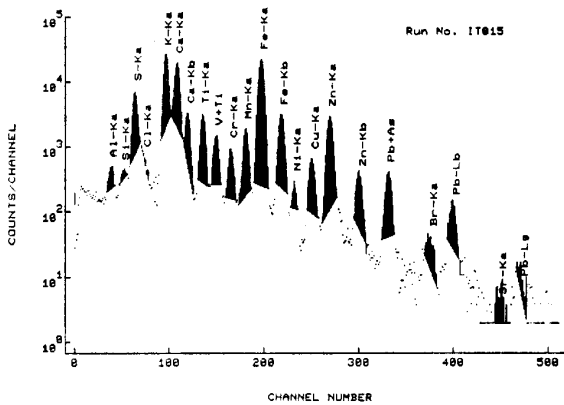


図4. ローボリウムサンプラー試料のX線スペクトル

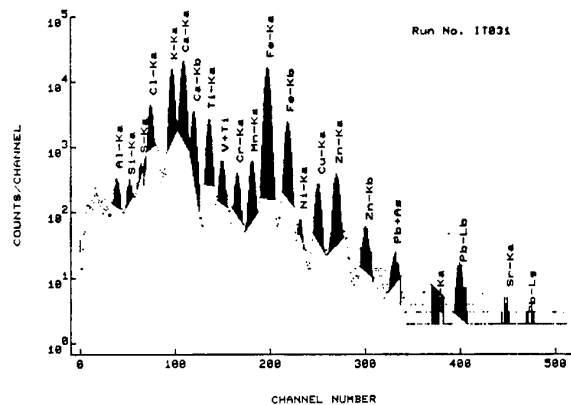


図5 (B). カスケードインパクター試料のX線スペクトル：ステージ番号5

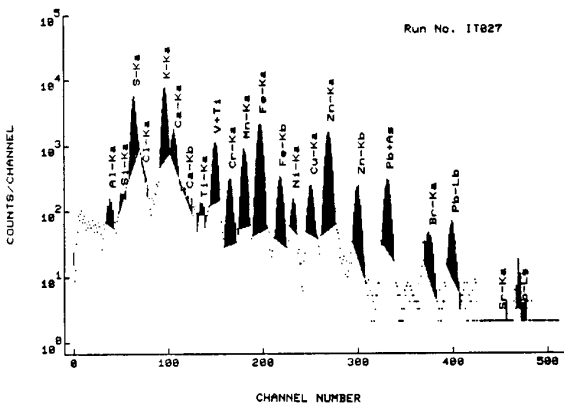


図5 (A). カスケードインパクター試料のX線スペクトル：ステージ番号1

およびビーム量はローボリウムサンプラー試料ではそれぞれ 30 nA および 50 μC, カスケードインパクター試料では 50 nA (ただしニュクリポェフィルター試料は 25 nA) および 100 μC で行った。

ローボリウムサンプラー試料およびカスケードインパクター試料のX線スペクトルの測定例を図4～図5 (A), (B)に示す。Al から Sr に至る元素の K-X 線および Pb の L-X 線ピークが検出されている。また、カスケードインパクターでは粒径の相違によりスペクトルのパターンが変化し、粒径の大きいステージでは V の Kα ピークに対する Ti の Kβ ピークの妨害が

認められる。試料中に含まれる元素量はX線スペクトルのピーク面積（図の黒く塗られた部分）から求められる。このピーク面積の計算は著者等が新たに開発したX線データ自動解析プログラムを用い、パーソナルコンピューター（富士通 FM11-EX）で行った。ピーク面積から元素量を求めるために必要な検出効率、 $K\beta$ ピークの妨害をさけるため原子番号が1つ置きになっている元素を組合せた標準試料を作り粉塵試料と同じ条件で PIXE 分析して決定した。標準試料は溶液をミリポアフィルター上に一定量滴下して作成したため、その広がり照射ビーム径より大きくなりビーム中の絶対量を正確に求めることが困難であったので、同じローボリウムサンプラー試料を PIXE 法と INAA 法で分析し、両者に共に出現する元素について INAA 法で決定された元素量を用いて PIXE の検出効

表2. ローボリウムサンプラー試料中の元素濃度

試料番号	A-1		D-1	
	PIXE	INAA	PIXE	INAA
Ti	300	580	210	250
Cr	6.4	5.4	1.4	1.2
Mn	16	30	9.2	10
Fe	260	250	140	88
Ni	2.3	—	1.1	—
Cu	14	30	4.9	10
Zn	90	85	43	36
Pb	64	—	20	—

単位 ng/m^3

A-1 泉涌寺 1984年8月27日～8月30日

D-1 金閣寺 1984年9月3日～9月6日

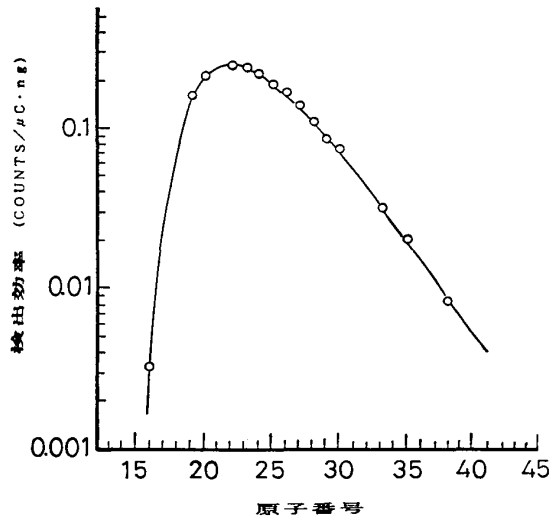


図6. PIXE検出効率

率を規格化した。得られた検出効率を図6に示す。

3. INAA

ローボリウムサンプラー試料については、PIXEの外に京都大学原子炉実験所の研究用原子炉の共同利用を利用して中性子放射化分析 (INAA) を実行した。

結果と考察

ローボリウムサンプラー試料の PIXE 分析値の例を表2に示す。なお、INAAでも分析できた元素については同表に示した。これより、両者は概して良く一致することがわかる。

カスケードインパクト試料の PIXE 分析結果は元素濃度の粒径分布が、(1)粒径が $2\sim 3\mu m$ にピークをもつもの (Ti, Fe, Ca); (2) $0.5\mu m$ 附近にピークをもつもの (Pb, Zn, Cu 等); (3) はっきりしたピークを示

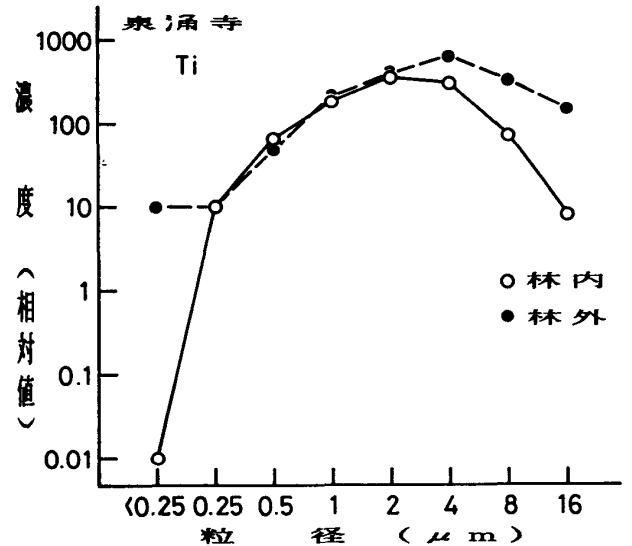


図7 (A). 浮遊粉塵中のTiの粒径分布

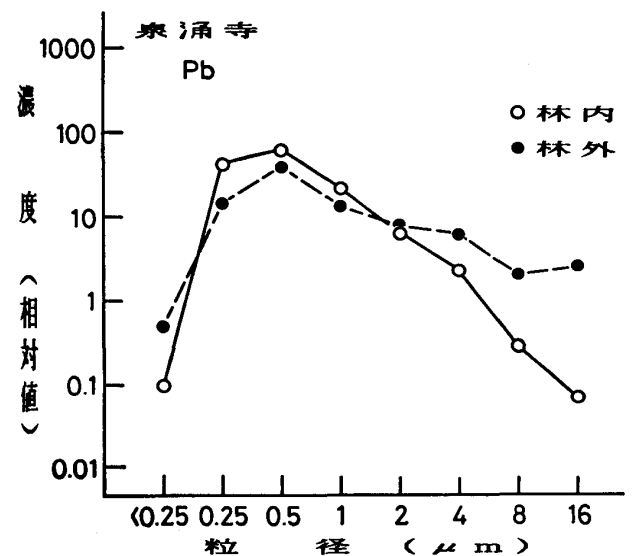


図7 (B). 浮遊粉塵中のPbの粒径分布

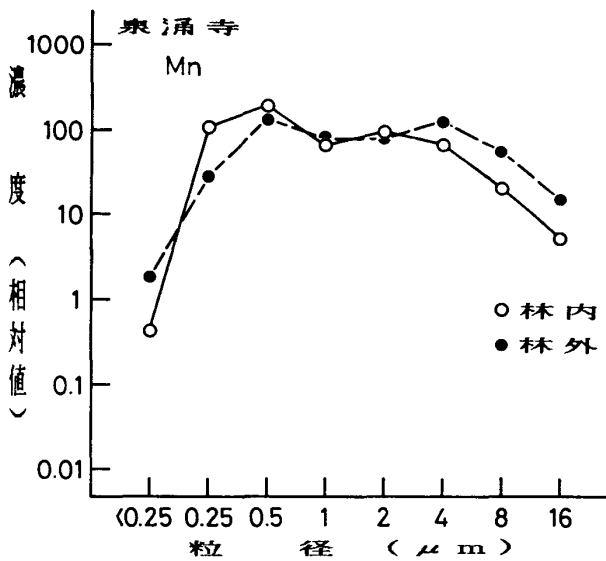


図7 (C). 浮遊粉塵中のMnの粒径分布

さないもの (Mn 等) に大別された。これらは、それぞれ、土壌粒子に起因するもの、大気汚染物質によるもの、両者の混合したものと考えられる。このことは先に報告したアンダーセンサンプラーを用いて分級採取した大気浮遊粉塵の INAA 分析の結果と一致する⁴⁾。

表3. 元素濃度の粒径依存性

試料番号	元 素	粗大粒子 ($\geq 2 \mu\text{m}$)	微細粒子 ($< 2 \mu\text{m}$)	全 粒 子
I	Ti	270	90	300
	Cr	2.8	3.4	6.2
	Mn	5.9	12	18
	Fe	200	91	290
	Ni	0.6	1.7	2.3
	Cu	6.4	7.7	14
	Zn	16	70	86
	Pb	4.1	57	61
II	Ti	250	31	280
	Cr	0.74	0.94	1.4
	Mn	4.6	5.4	9.2
	Fe	140	37	140
	Ni	0.3	0.9	1.1
	Cu	1.9	2.9	4.9
	Zn	12	37	43
	Pb	2.6	18	20

単位 ng/m^3

I 泉涌寺 1984年8月27日～8月30日

II 金閣寺 1984年9月3日～9月6日

粒径分布の代表例を図7(A)～(C)に示す。また、カスケードインパクターの結果を粗大粒子 ($2 \mu\text{m}$ 以上) と微細粒子 ($2 \mu\text{m}$ 未満) および両者の合計 (全粒子) にまとめた例を表3に示す。これより、Ti, Feは粗大粒子に、また、Zn, Pbは微細粒子に多く含まれることが見られる。また、全粒子濃度と前述ローボリウムサンプラーによるPIXE分析の一致が良いことがわかる。

PIXE分析ではAsのK α ピークとPbのL α ピークとが重なるので、判定には注意を要する。本実験では、PbのL β , L γ ピークが認められ、またINAAの結果から、Asが微量であることが確認されたので、PIXEスペクトルはPb-L α として解析した。また、VはTi-K β の妨害を受けるので、VはINAAの値を採用することとし、PIXE分析は行なわなかった。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、サンプリングについてお世話になった泉涌寺および金閣寺 (鹿苑寺) の方々に厚くお礼を申し上げます。また、放射化分析を行なうに当っては京都大学原子炉実験所の方々に世話になったことを感謝します。結果の解析には一部京都大学大型計算機センターを利用した。本研究は一部文部省の科学研究費により行なわれたものである。

(1985年8月13日受理)

文 献

- 1) 青木 敦, 京府大学報 (理学・生活科学) 第23号, (1972), 55
- 2) 青木 敦, 京府大学報 (理学・生活科学) 第24号, (1973), 17
- 3) 青木 敦, 石井 孝, 富山 毅, 山本 勲, 京府大学報 (理学・生活科学), 第25号, (1974), 37
- 4) 青木 敦, 石井 孝, 富山 毅, 山本 勲, 京府大学報 (理学・生活科学), 第26号, (1975), 53
- 5) 青木 敦, 石井 孝, 富山 毅, 山本 勲, 京府大学報 (理学・生活科学), 第27号, (1976), 39
- 6) L. S. Birks, R. E. Seebold, A. P. Batt and J. S. Brosc, J. Appl. Phys., **35** (1964), 2578.
- 7) T. B. Johansson, R. A. Ksclsson and S. A. E. Johansson, Nucl. Instr. and Meth. **84** (1970), 141.
- 8) S. A. E. Johanssen and T. B. Johanssen, Nucl. Instr. and Meth. **137**, (1976) 473.