

蛍光 X 線分析法を用いた PM_{2.5} の成分測定

大橋英明 内藤季和 石井克巳 市川有二郎

1 目的

環境省が公表している PM_{2.5} の成分測定マニュアルが平成 25 年 6 月 28 日付けで改訂され、これまで分析方法として ICP-MS のみが定められていたが、新たにエネルギー分散型蛍光 X 線分析法が追加された。それに先立って平成 24 年度夏季より各季節 2 週間の採取を行っていた PM_{2.5} 試料について、元素成分を蛍光 X 線分析装置により定量することを試みた。また、市原と勝浦の両試料で分析結果の比較を行った。

2 調査方法

2・1 調査期間

平成 24 年度

夏季：7 月 25 日～8 月 7 日（市原のみ）

秋季：10 月 23 日～11 月 5 日

冬季：1 月 22 日～2 月 4 日

平成 25 年度

春季：5 月 8 日～5 月 21 日

夏季：7 月 24 日～8 月 6 日

それぞれ 2 週間ずつ、午前 10 時～翌午前 10 時の 24 時間連続採取を行った。

2・2 調査地点

環境研究センター本館屋上と、勝浦市小羽戸の勝浦市立北中学校敷地内にある大気汚染常時監視測定局の屋上の、2 地点で同時に試料採取を行った。

2・3 試料採取・秤量・分析方法

試料採取には米国連邦規格(FRM)準拠の装置(サーモフィッシャー・サイエンティフィック 2025i FRM サンプラー)を用いた。ただし、市原のみ実施した平成 24 年度夏季の採取では、SUPER SASS(Met One Instruments)を使用した。2025i は 2 台隣接させて同時に稼働し、一方には石英製、他方にはテフロン製のフィルターをセットした。石英フィルターは秤量せず炭素成分・水溶性イオン・WSOC の分析に使用した。テフロンフィルター(PALL Teflo)については試料採取

の前後に秤量を行い、PM_{2.5} の質量濃度の算出を行った。秤量にはマイクロ天秤(A&D BM-20)を使用し、室温 21.5°C±1.5°C湿度 35.0%±5%の環境に曝した状態でフィルターの秤量を行った。秤量したテフロンフィルターをエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(PANalytical Epsilon5)により元素分析した。標準試料として、アメリカ国立標準技術研究所(NIST)のフィルター標準試料(NIST SRM2783)を用いて、検量線法により元素を定量した。また、カナダの MicroMatter 社の薄膜標準を用いた検討も行ったが、NIST の標準試料とはフィルターの材質が異なる上、環境試料の検量線に使用するには試料の蒸着濃度が高く、両者を同時に用いた検量線を作成することが困難であったため、直線性の良かった一部の元素の使用に留めた。測定元素は標準試料に含まれる元素のうち、Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb の 13 元素を選択した。

3 結果

3・1 PM_{2.5} 濃度

試料採取前後の秤量値から求めた PM_{2.5} 濃度と、常時監視測定局の自動測定による濃度とを重ねたグラフを図 1、図 2 に示した。市原では常時監視とよく一致した結果を得た一方、勝浦ではグラフの概形は合っているが、常時監視のほうが 2～5 μg/m³ ほど高い値を示している。この点については、常時監視の機器との整合性を取るために調査・調整を行う必要がある。市原の季節毎の平均濃度は 12.4～15.0 μg/m³ で、勝浦は 8.8～10.6 μg/m³ と、両者に差が認められた。季節毎の平均値の地域差は最大で 4.9 μg/m³ であり、勝浦のほうが、大気中 PM_{2.5} 濃度が低いことを確認した。季節変動については、明確な傾向は現れなかった。

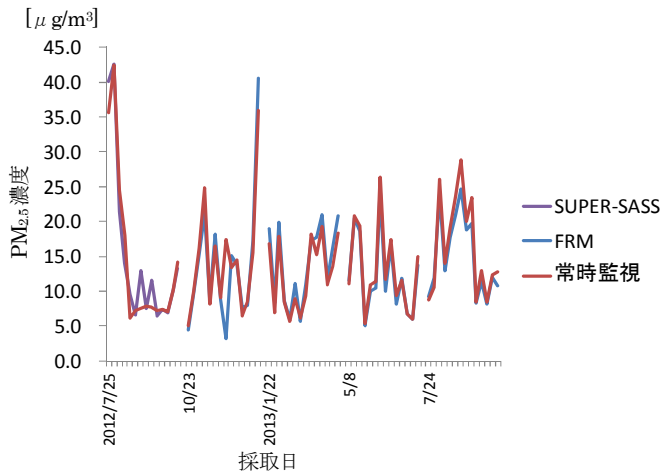


図1 PM_{2.5}濃度(市原)

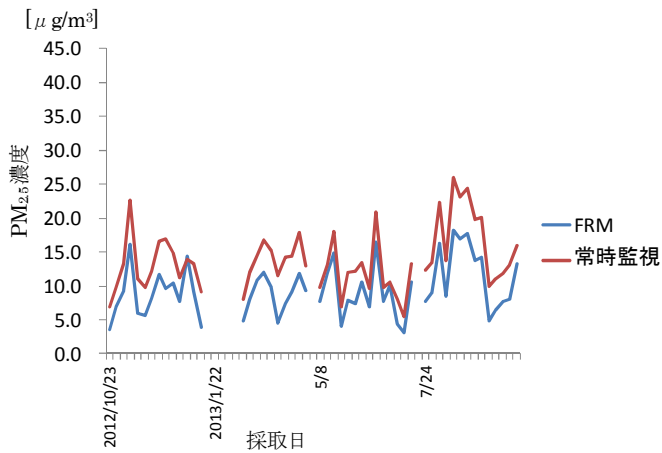


図2 PM_{2.5}濃度(勝浦)

3・2 元素分析

蛍光 X 線分析法による元素分析結果のうち、比較的高濃度であった Si, K, Ca, Fe, Zn を抜き出し、図 3, 図 4 に示した。前節で示した粒子濃度の差が元素濃度にも影響しており、全体的に勝浦のほうが濃度は低い。元素の種類を見ると、市原では Fe のピークが目立ち、発生源の影響が見られるのに対し、勝浦ではそのような傾向は見られず、土壌由来と考えられる Si の濃度が高めに検出された。季節変動については粒子濃度の変化とは傾向が異なり、夏季に低濃度であった。比較的低濃度であった残りの 8 元素について図 5, 図 6 に図示した。多くの元素では大きなピークは見られなかったが、市原の Mn については比較的大きなピークが見られ、V も他の元素よりはやや濃度が高めであり、発生源の寄与が示唆された。一方、勝浦では原因不明の高濃度 Mn が検出された日を除いて、ほとんどが 20ng/m³ 以下であった。

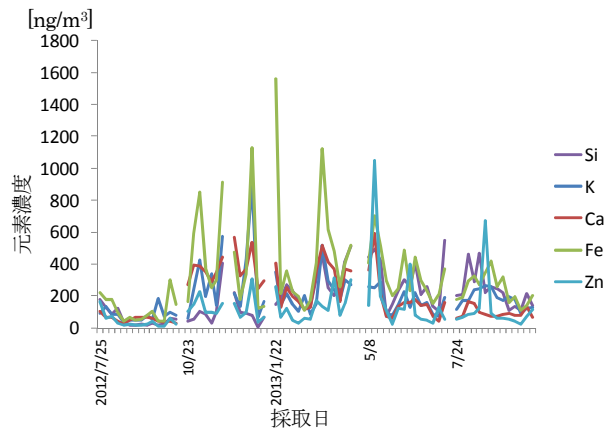


図3 高濃度元素(市原)

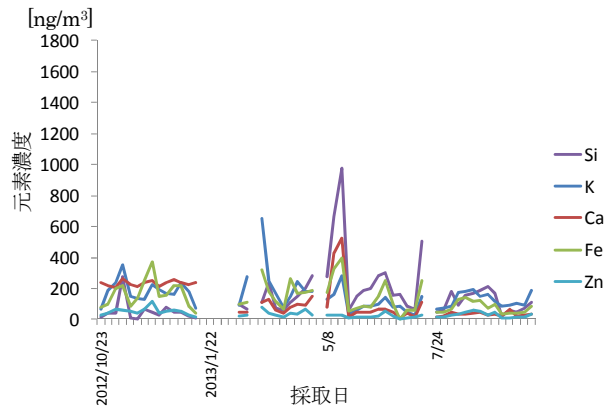


図4 高濃度元素(勝浦)

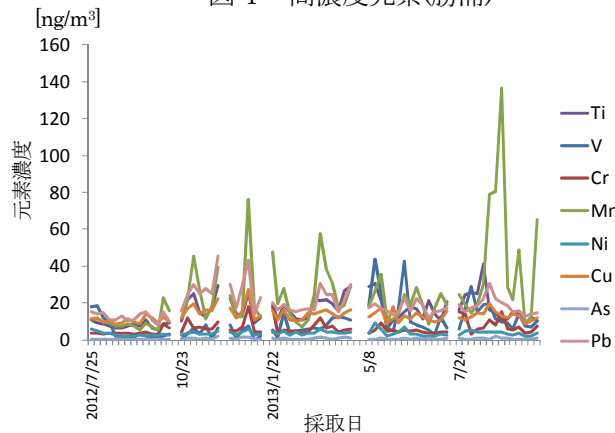


図5 低濃度元素(市原)

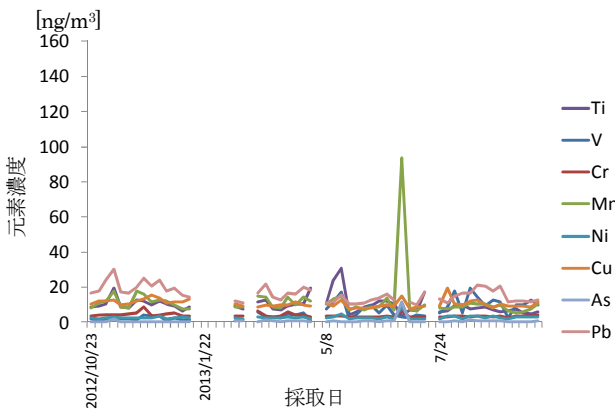


図6 低濃度元素(勝浦)

高濃度の5元素に関して、粒子の重量あたりの元素の比率を図7～図10に示した。吸引した大気の体積あたりの濃度では全体的に勝浦の濃度が低かったが、換算の結果、含有率では勝浦も市原と遜色ないレベルの濃度であった。ただし、季節によっては自然由来と思われるKやCa等の一部の元素で勝浦が市原より高濃度であり、特に冬季のKでは顕著であった。低濃度元素についても同様で、含有率は両者同等か勝浦がやや低いという程度であった。しかし、勝浦ではPbの含有率が市原より高くなりがちで、他の元素と比較しても含有率が高いことがわかり、その原因を探るためにも、また、今後の全体の推移を見るためにも、引き続きの調査が必要である。

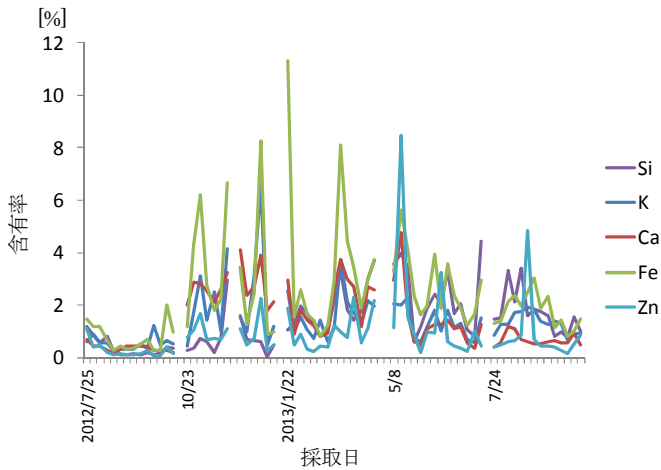


図7 高濃度元素の含有率(市原)

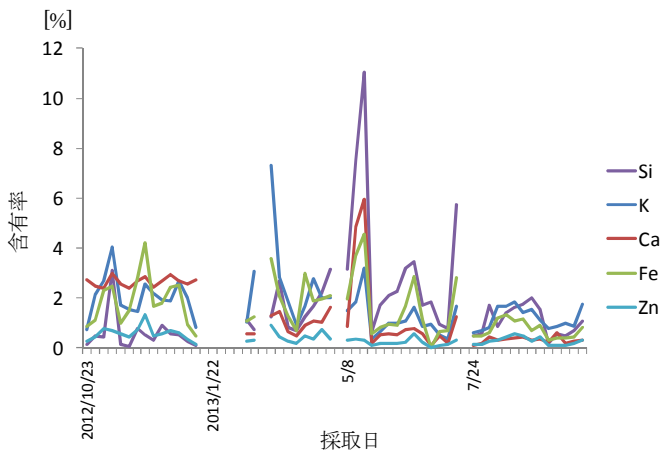


図8 高濃度元素の含有率(勝浦)

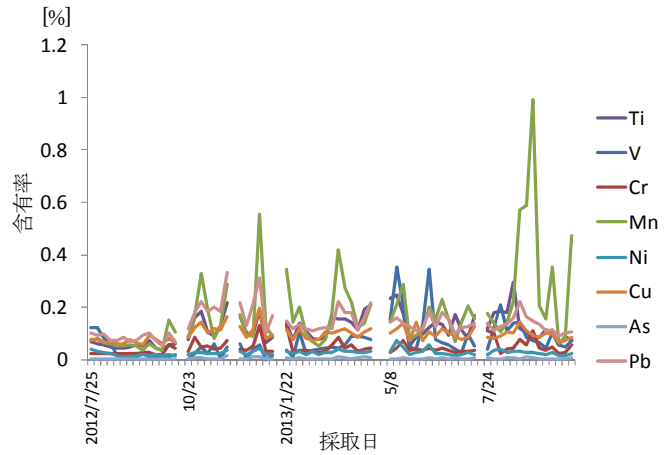


図9 低濃度元素の含有率(市原)

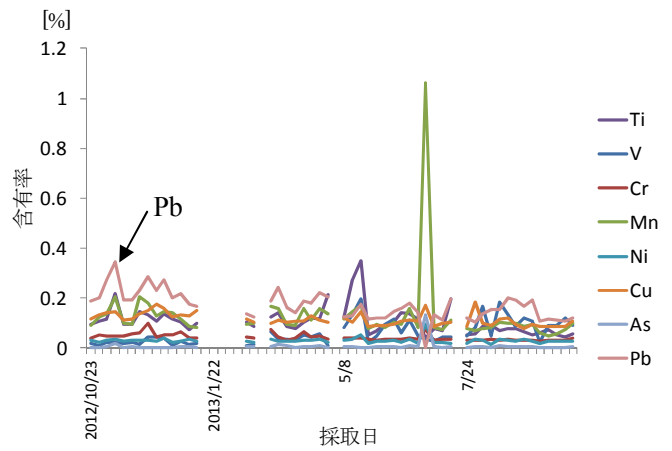


図10 低濃度元素の含有率(勝浦)

4 まとめと展望

FRM サンプラーによるPM_{2.5}の試料採取・秤量を行い、質量濃度を算出した後、蛍光X線分析法による元素分析を行った。2地点の試料を比較して元素の濃度差や組成の違い等から、ある程度妥当であると思われる結果を得た。

低濃度の元素については、近接する高濃度元素のピークの重なりや、バックグラウンドとの差が無い等と、その定量値には検討の余地がある。検量線の点数を増やすために、MicroMatter社の薄膜標準のうち、蒸着濃度の低いものの検証及び標準試料の自作について検討する予定である。