

[技術資料]

石英繊維製フィルターに捕集した 大気エアロゾル試料中のアルミニウム分析法の検討

Determination of Aluminum in aerosol
samples collected on quartz fiber filters

大歳恒彦^{*}, 泉川泰三^{*}, 井野修^{**}

Tsunehiko OTOSHI, Yasumi IZUMIKAWA and Osamu INO

1. 緒言

アルミニウムは土壌中に約8%含まれることから土壌起源の粒子の指標元素として利用されており¹⁾, また, 最近では人工起源のアルミニウムも注目されている²⁾ことから, 環境大気の動態を調査研究するにあたって, エアロゾル中のアルミニウムの正確な定量分析を行うことは重要である。

環境庁が実施している国設大気測定網 (National Air Sampling Network, NASN) の全国の測定局で採取されたエアロゾル試料についてもアルミニウムの分析が行われており, 毎年春季に中国大陸から黄砂が訪れる際には同時にアルミニウムの高濃度が観測される^{3,4)}。また, 北日本の測定局においては, 冬季にスパイクタイヤのまき散らす道路粉塵から, やはり高濃度のアルミニウムが検出されている。NASNの測定法はローボリウムエアサンプラー (吸引流量 20 l/min, 10 ミクロンカット) に装着したニトロセルロース製メンブラン・フィルターにエアロゾルを採取し, 熱中性子放射化分析法によって定量するものである。放射化分析によるアルミニウムの定量は²⁸Al (半減期 2.3 分, γ 線ピークエネルギー 1,778 keV) を用い, 高感度で行われる⁵⁾。

従来から, 化学分析のためのエアロゾルの採取はハイボリウムエアサンプラー (Hi-Vol, 吸引流量 1,000 ~ 1,500 l/min) によって行われることが多く, 特に電源供給の不安定な地域においては, 短時間に比較的少量の

試料が採取可能な Hi-Vol は有効なエアロゾル採取機器として今後も活用されると考えられる。Hi-Vol はその吸引流量が大きいため, メンブラン・フィルターのように初期圧力損失の高いフィルターは一般的に使用が難しく, 繊維状フィルターが主に用いられる。現在のところ, SO₂ などの酸性ガスの吸着量及び重金属のブランク量が少ない石英繊維製フィルターが, エアロゾル採取用フィルターの中心的位置を占めている。

熱中性子放射化分析を石英繊維製フィルターに適用し, アルミニウムの分析を行う場合, 石英繊維製フィルターの主成分である珪素と主に速中性子の反応 - ²⁸Si (n, p) ²⁸Al - によってアルミニウムの分析値に正の誤差が生じることが問題である。この正の誤差については, 未使用フィルターのブランク値を差し引くことで, ある程度の補正は可能であるが, 熱中性子放射化分析法だけではアルミニウム自身から生じた ²⁸Al と珪素から生じた ²⁸Al の分離は不可能であり, 他の分析法による確認が必要となった。

また, アルミニウムと珪素の分別定量は, カドミカプセルに試料を入れて熱中性子を除いて照射する方法⁶⁾と従来の熱中性子放射化分析との併用によって可能であるが, これをルーチン的な分析に適用するには制限が多い。そこで, 本報告では石英繊維製フィルターに捕集したエアロゾル中のアルミニウムを原子吸光法で定量するために塩酸, 硝酸, フッ酸, 過塩素酸などのいくつかの酸を組み合わせた前処理法を開発した。この前処理法は従来行われているアルカリ融解法⁷⁾と比較すると, 簡便な方法である。この方法によって試料を湿式分解し, 原子吸光分析法によってアルミニウムの定量を行ったところ, 都市大気粒子状物質標準試料について分析値は保証値とよく一致した。また, 石英繊維製フィルターのアルミニウムのブランク値について検討を行った。さらに, 石英繊維製フィルターに採用したエアロゾルについても原子吸光分析を行い, 分析値を放射化分析による分析値と比較

* (働) 日本環境センター東日本支局環境科学部

Dept. of Environ. Science, East Branch, Japan
Environmental Sanitation Center

** 慶応義塾大学理工学部応用化学科

Dept. of Applied Chem., Faculty of Science and
Technol., Keio Univ.

したところ、フィルター表面のエアロゾル試料の不均一性のためにデータがばらつく傾向がみられたものの、両者の値は比較的よい一致をみた。これらの結果から、石英繊維製フィルターによって採取したエアロゾル試料の分析は放射化分析及び原子吸光のいずれにおいても実施することが可能であることが確認できた。

2. 実験方法

2.1 アルミニウム抽出のための前処理方法の検討

1) 使用する酸の種類

エアロゾル試料を湿式分解し、アルミニウムを酸抽出—原子吸光分析するための前処理方法の検討を行った。検討用の試料は横浜市港北区で Hi-Vol によって 24 時間、石英繊維製フィルター (Pallflex Tissue Quartz 2,500 QAST, 8×10 inch) に捕集したものである。フィルターを面積で 16 等分に分割し、この分割試料のうち 2 個をそれぞれ 1 回の実験に用いた。はじめにすべての試料フィルターを酸素プラズマ低温灰化装置 (柳本製 LTA-152 型) により、約 15 分間有機物の低温灰化を行った後、試料の酸分解—抽出に用いる酸の検討を行うため、それぞれ次に示す 3 つの手順により実験を行った。

手順 1: 試料フィルターをビーカーに入れ、12% 塩酸 10 ml を加え、ホットプレート上で約 3 時間加熱抽出する。

手順 2: 試料フィルターをテフロン製ビーカーに入れ、60% 硝酸 3 ml 及び 40% フッ化水素酸 3 ml を加えて、ホットプレート上で約 2 時間加熱し、珪酸塩を分解、抽出する。

手順 3: 試料フィルターをテフロン製ビーカーに入れ、60% 硝酸 3 ml 及び 40% フッ化水素酸 3 ml を加え、珪酸塩を分解し、さらに 50% 過塩素酸 3 ml を加えて、ホットプレート上で約 2 時間加熱し、分解、抽出する。

手順 1~3 による試料溶液は、いずれもホットプレート上で乾固直前まで蒸発濃縮した後、0.1 N 塩酸で 25 ml にメスアップし、原子吸光分析用試料溶液とした。

2) 低温灰化による損失の有無

低温灰化による損失の検討のために、エアロゾル試料を採取した同一 Hi-Vol フィルター 10 枚から 1) と同様に分割試料を 2 種類づつ用意し、一方は低温灰化を実施し、もう一方は低温灰化を実施せずにそれぞれ「手順 3」に従って実験を行い、結果を比較した。

2.2 原子吸光分析

原子吸光分析は次に示す条件で行った。

装置: 日立製 Z-6100 型偏光ゼーマン原子吸光分光光度計

フレーム: 亜酸化窒素—アセチレン

分析波長: 309.3 nm

標準溶液: 原子吸光分析アルミニウム用標準溶液 1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を 0.1 N 塩酸で希釈し、それぞれ 5, 10, 20, 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液を調製し、検量線を作成した。

2.3 熱中性子放射化分析

放射化分析は次に示す条件で行った。

原子炉: 立教大学原子力研究所 TRIGA II 型原子炉 (熱中性子束密度 $f = 1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

中性子照射: 2 分間

γ 線測定: 数分間冷却後、300 秒間測定

測定器: 4096 チャンネル波高分析装置付高純度 Ge 半導体検出器 (分解能 2 keV)

標準試料: 濃度既知の標準溶液を Toyo 5 A フィルター上に滴下乾燥し、アルミニウム含有量としてそれぞれ 50, 100, 200 μg となるような標準試料を調製し、検量線を作成した。

2.4 都市大気粒子状物質標準試料の分析

米国国立標準局 (NIST) で調製、配布している「都市大気粒子状物質標準試料」(Urban Particulate Matter, SRM 1648)⁹⁾ の分析を原子吸光法及び放射化分析法で行い、アルミニウム定量値を比較した。標準試料の秤量にあたっては、手引きの指示に従って電気乾燥器にて 105 $^{\circ}\text{C}$ 、8 時間の乾燥を行った後、精秤した。それぞれの分析法について 1 回の分析に数十 mg の試料を使用した。

2.5 石英繊維製フィルター採取エアロゾル中のアルミニウム分析

中国において Hi-Vol によって石英繊維製フィルター (Pallflex Tissue Quartz 2,500 QAST, 8×10 inch) に採取したエアロゾル試料についてフィルターの中央部分から直径 42 mm の部分をカットし、それぞれ原子吸光分析及び放射化分析に使用した。ブランクのフィルターについても同様にカットして分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 アルミニウム抽出の前処理方法

同一 Hi-Vol 試料についてアルミニウム抽出効率の比

較を行った。結果は図-1に示すように「手順3」とした(硝酸+フッ化水素酸+過塩素酸)が最も抽出率がよく、この平均値を100%とすると、「手順2」とした(硝酸+フッ化水素酸)が平均値で71%、「手順1」とした(塩酸のみ)が平均値で54%となった。塩酸のみではエアロゾルの珪酸塩中に含まれるアルミニウムを抽出できなかったものと、また、(硝酸+フッ化水素酸)では有機物の分解が充分でなかったものと考えられる。そこで、本報告では、(硝酸+フッ化水素酸+過塩素酸)をアルミニウム抽出のための前処理法として採用した。

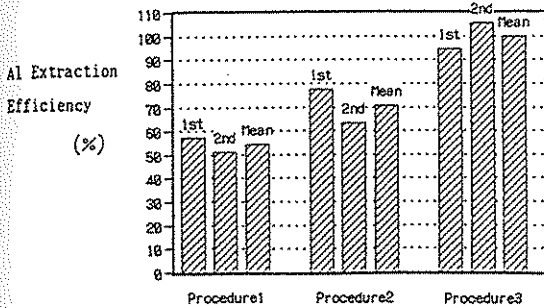


図-1 石英繊維製フィルターに捕集したエアロゾル試料からのアルミニウム抽出率の比較 (Procedure 1: 塩酸, Procedure 2: 硝酸+フッ化水素酸, Procedure 3: 硝酸+フッ化水素酸+過塩素酸)

次に低温灰化による損失を検討するために同一Hi-Vol試料を分割し、一方には低温灰化を施し、もう一方には低温灰化を施さずに分析値を比較した。結果は図-2に示すようにほぼ1:1 ($y = 1.02X - 35$, $r = 0.83$)の関係となり、低温灰化によるアルミニウムの損失は認められなかった。しかしながら、低温灰化では

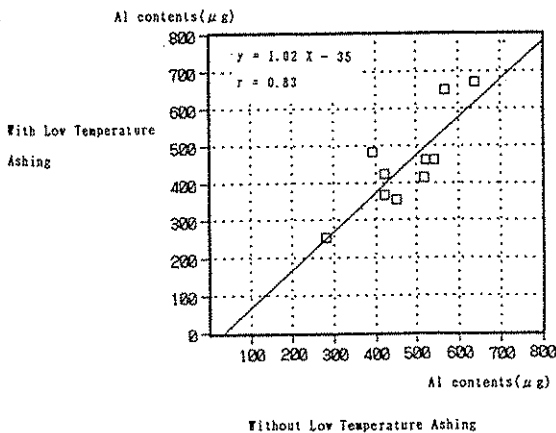


図-2 低温灰化 (Low Temperature Ashing) 処理とアルミニウム回収率の関係

試料チャンパーを吸引・減圧する操作があるため粉体試料については飛散への注意が必要である。また、フィルター試料については酸処理のみによる有機物の分解には低温灰化を施した際よりも長い時間を必要とするため、効率のよい分析のためには低温灰化法を有効に利用することが望ましい。

3.2 都市大気粒子状物質の分析結果

都市大気粒子状物質 (Urban Particulate Matter, SRM1648) の分析結果を表-1に示す。標準試料の保証値 3.42 ± 0.11 (Wt%) に対して原子吸光による分析値 3.47 ± 0.09 (Wt%), 放射分析による分析値 3.50 ± 0.19 (Wt%) であり、放射分析によるデータのほうが少しばらつきが大きいが、両方による分析値は保証値と比較してもほぼ満足できるものといえる。

表-1 都市大気浮遊粒子状物質標準試料の原子吸光分析 (AAS) 及び放射化分析 (NAA) による分析結果

(Urban Particulate Matter, SRM1648)

(unit: wt%)

Element	AAS Method (n=5)	NAA Method (n=11)	Certified Value ^{a)}
Al	3.47 ± 0.09	3.50 ± 0.19	3.42 ± 0.11

3.3 石英繊維製フィルター中に含まれるアルミニウムの不純物濃度

原子吸光分析によって測定した石英繊維製フィルター (Pallflex Tissue Quartz 2,500 QAST) 中に含まれるアルミニウムブランク値を表-2に示した。7枚のHi-

表-2 石英繊維製フィルター中の不純物濃度

(Pallflex Tissue Quartz 2500 QAST)

Element	Concentration ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Al	$1.52 \pm 0.53^*$

* AAS

Vol用(8×10インチ)フィルターから分割した7検体についてのアルミニウム分析値は最大2.53 μg/cm², 最小0.62 μg/cm², 平均1.52 ± 0.53 μg/cm²であった。いま, Hi-Volの標準捕集面積を約406 cm²(7×9インチ), エアロゾル採取を1,500 l/minで24時間行って2,160 m³の総吸引量が得られると仮定すると, このブランク値は約0.29 ± 0.10 μg/m³の大気中アルミニウム濃度にあたる。これは我国の低濃度地域・季節の大気中アルミニウム濃度に匹敵するものであり, 石英繊維製フィルターを使用してアルミニウムの分析を行うにあたっては, フィルターのブランク値の管理が重要であることを示すものと考えられ, ブランク試験は同一製造ロットのものか, 採取フィルターの外側の未ろ過部分について行う必要がある。

Hi-Volフィルター1枚の重量の平均値は約4.5 gであり, 全面積を約516 cm²とすると, フィルター重量あたりに含まれるアルミニウム濃度は約170 μg/gとなる。

3.4 アルミニウムの熱中性子放射化分析への珪素の影響

アルミニウムの熱中性子放射化分析に利用される²⁷Al(n, γ)²⁸Alへの妨害反応である²⁸Si(n, p)²⁸Al反応の影響を調べるためにSiO₂試薬をエアロゾル試料と同様の条件で照射測定したところ, 今回の実験条件では珪素1 gあたりAl約7.7 mgに相当する²⁸Alが生成し, 正の誤差となることが確認された。この誤差についてはブランク試料をサンプルと同様の条件で照射測定することにより補正可能であるが, ブランクフィルターの慎重な管理が必要である。また, SiO₂試薬中のアルミニウム不純物については, 事前に原子吸光分析によって測定し, 補正を行った。

3.5 石英繊維製フィルター採取エアロゾルのアルミニウム分析結果

中国において採取したHi-Vol, 36試料について原子吸光分析及び放射化分析によってアルミニウムの定量を行った結果を図-3に示した。中国におけるエアロゾルの特徴として, 我国で得られる濃度よりは大幅に高く, 大気中アルミニウム濃度として数~数十 μg/m³レベルであった。両分析法による分析結果は回帰分析の結果, 原子吸光分析値と放射化分析値とのあいだには次のような関係が得られた。相関係数 $r = 0.81$ であり, 若干ばらつきが大きい両法の分析結果はほぼ一致したといえる。なお, データのばらつきの原因はHi-Volフィルターの分析位置による濃度の変動などと考えられる。

$$\text{原子吸光分析値} = 0.94 \times \text{放射化分析値} + 0.47$$

(単位: 大気中Al濃度, μg/m³)

以上の結果より, 石英繊維製フィルターに捕集したエアロゾルの分析はブランク値の問題などはあるが, 原子吸光分析及び放射化分析のいずれかでも定量が出来, 特に比較的高濃度地域での調査に有効であると考えられる。

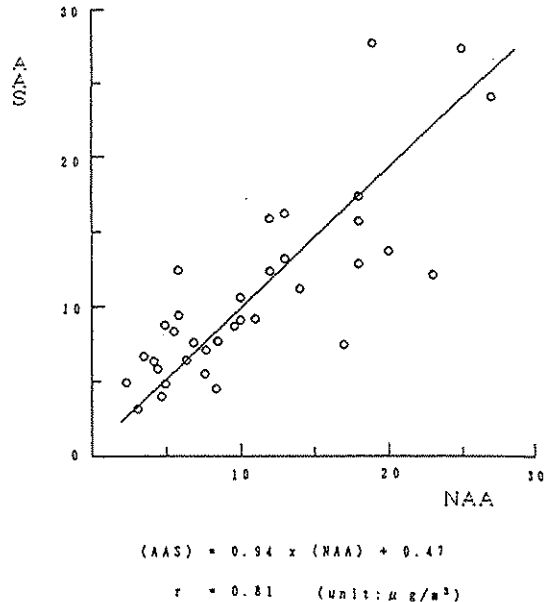


図-3 石英繊維製フィルターに捕集したエアロゾル試料中のアルミニウムの原子吸光及び放射化分析による分析結果の比較

4. まとめ

本研究報告により次の事が明らかとなった。

- 1) 石英繊維製フィルターに採取したエアロゾル中に含まれるアルミニウム抽出には硝酸, フッ化水素酸, 過塩素酸を組み合わせた前処理法が最も高い抽出効率となった。
- 2) エアロゾル試料を低温灰化処理した際のアルミニウム損失は観察されなかった。しかし, 粉体試料については減圧時の試料の飛散に注意が必要である。
- 3) 都市大気粒子状物質標準試料 (Urban Particulate Matter, SRM 1648) の分析値は原子吸光法及び放射化分析法のいずれの分析値も保証値とよく一致したが, データは放射化分析法のばらつきが大きかった。
- 4) 石英繊維製フィルターに含まれるアルミニウムのブランク値は1.52 ± 0.53 μg/cm²であった。
- 5) 高濃度地域においてHi-Volで石英繊維製フィルター上に採取したエアロゾル試料の分析を原子吸光

及び放射化分析で行ったところ、両法の分析値の間には次の関係が得られた（相関係数 = 0.81）。

$$\text{原子吸光分析値} = 0.94 \times \text{放射化分析値} + 0.47 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

謝 辞

本報告の一部は、当センター研究奨励金（平成3年度）の公布によって行われたものである。なお、ご指導いただいた慶応義塾大学工学部橋本芳一教授に深く感謝申し上げます

参考文献

- 1) R. K. Stevens and T. G. Pace : Overview of the Mathematical and empirical receptor models work-shop (QUAIL ROOST II : Atoms. Environ. 18 (8) 1499-1506 (1984).
- 2) Y. Hashimoto, Y. Sekine and T. Otoshi : Atmospheric aluminum from human activities : Atmos. Environ. 26B, (3), 295-300 (1992).
- 3) 財団法人日本環境センター：環境庁委託「国設大気測定網収集浮遊ふんじん及び浮遊粒子状物質試料分析」結果報告書，昭和49年度～平成2年度。
- 4) 田中茂，田村定義，橋本芳一，大歳恒彦：黄砂現象によるアジア大陸からの土壌粒子の移動とわが国に及ぼす影響（NASNデータによる考察）：大気汚染学会誌，18，263-270（1983）。
- 5) R. Dams, J. A. Robins, K. A. Rahn and J. W.

Winchester : Nondestructive neutron activation analysis : Anal. Chem., 42, 861-867 (1970).

- 6) 戸村健児：原子炉速中性子による分析：原子力工業，11，(12)，14-18（1965）。
- 7) 角脇怜：大気浮遊粉じん中のケイ素およびアルミニウムの粒度分布と濃度比：日本化学会誌，12，1911-1916（1977）。
- 8) National Bureau of Standards : Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1648, Urban Particulate Matter.

Summary

Atomic absorption spectrometry and neutron activation analysis of aerosol samples collected on quartz fiber filters were discussed. One problem in the application of neutron activation analysis is the interference of silicon, which is the main ingredient of quartz fiber filter. To resolve the problem, a pretreatment procedure for aluminum analysis was developed. After adopting this procedure, standard samples of urban particulate matter and aerosol samples collected on the quartz fiber filters were analyzed for aluminum by both the above mentioned methods. Results obtained by both these methods were nearly identical. The experiment showed the possibility of aluminum analysis for aerosol samples collected on quartz fiber filters, which are widely used for high-volume air sampling.