

大気浮遊ふんじん中の金属成分分析法の検討

Notes on analytical method of metals contained in
atmospheric particulate matter

興嶺清志* 楠谷義和*

Kiyoshi Okimine and Yoshikazu Kusuya

1 はじめに

大気浮遊ふんじん中の金属成分の分析は、一般にハイボリュームエアサンプラーでろ紙上に捕集したふんじん試料を灰化し、酸で分解抽出した後原子吸光度法により定量する方法が用いられている。この分解抽出における酸には硝酸が多用されているが、環境庁の国設大気測定網 (NASN) では塩酸が使用されている¹⁾。また米国 NASN では逆王水が用いられているが²⁾、この分解抽出に用いる酸の違いによる測定値の差異は十分には知られていない。本実験は、この酸の違いによる測定値の差を調べることを目的とし、並置した3台のハイボリュームエアサンプラーでふんじんを捕集したろ紙試料を用いて上記3種類の酸により分解抽出を行い、得られた測定値を比較した。また得られた結果から分析精度、サンプラーの違いによる差、および分割におけるふんじん量のばらつき等を検討した。

2 実験操作

2-1 サンプルング

日環センター5階屋上(地上23m)に、ハイボリュームエアサンプラー(紀本製120型)3台を図1のように設置し、24時間ごとに4日間同時サンプルングを行い、11枚の試料ろ紙を得た(第3日目のサンプラーAの試料は風のため破損)。サンプルング期間の天候は晴れ、およびくもりであり、主風向は南~南西であった。ふんじん捕集用のろ紙は、GB-100R(東洋ろ紙、ガラス繊維製、捕集面7×9インチ)を使用した。

2-2 試料

ふんじんを捕集したろ紙を用いて分析法を比較する場合、一般に試料ろ紙を必要数に分割して用いる。しかし

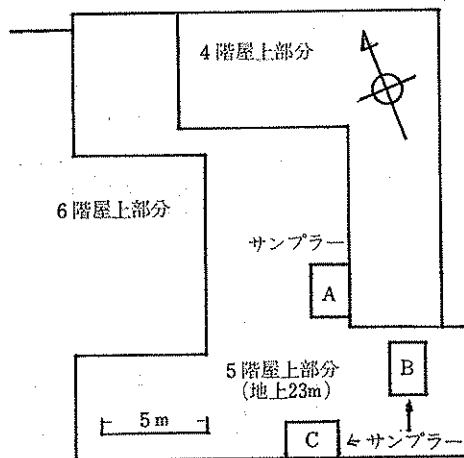


図1 サンプラーの配置

サンプルング条件によっては、ろ紙の捕集面において、ふんじん量が均一でない場合があり³⁾、単に必要な数に分割した試料では精度のよい比較ができない。本実験ではハイボリュームエアサンプラーでふんじんを捕集した試料ろ紙を36分割し、3行3列のラテン方格により作成した3種のパターン(図2)を用いてa, b, cの3グループに分け、それぞれaグループを塩酸、bグループを硝酸、cグループを逆王水を用いた酸分解抽出のための供試料とした。

2-3 サンプラーと分割パターンの組合わせ

サンプルングに用いたハイボリュームエアサンプラー(A, B, C)と分割パターン(I, II, III)は表1の組合わせに従った。

2-4 試料の分解抽出

2-2によりカットし、分割した試料ろ紙を酸素プラズマで灰化(75W・15分)した後、酸抽出装置⁴⁾にセットし、それぞれaグループを塩酸(20%)、bグループを硝酸(60%)、cグループを逆王水[塩酸(20%)と硝酸(60%)を1:3の割合で混合]30mlで3時間加熱分解抽出

* 日本環境衛生センター公害部大気課

Air Pollution Laboratory, Department of Environmental pollution, Japan Environmental Sanitation Center.

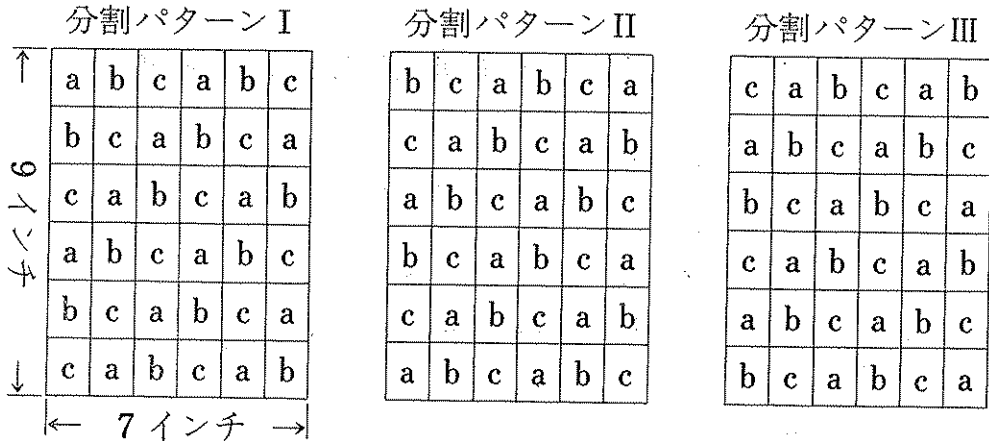


図 2 3行3列のラテン方格によるろ紙試料の分割パターン
aを塩酸, bを硝酸, cを逆王水のための分析試料とした

表 1 3種のサンプラー(A, B, C)と3種の分割パターン(I, II, III)の組合わせ

サンプリング日	サンプラー		
	A	B	C
1 日目	III	II	I
2 日目	II	III	I
3 日目	欠測	II	III
4 日目	III	I	II

表 2 分解抽出に用いた酸の種類と測定値の大小関係平均値の差の検定の結果 ($\alpha=0.05, n=11$)

金 属	定量値の大小関係
V	a, c > b
Cr	a, c > b
Mn	a > b, c
Fe	a > b > c
Co	a, b > c
Ni	a > b, c

a: HCl, b: HNO₃, c: HCl+HNO₃

出した。放冷後、抽出液をろ紙(東洋 No. 7)でろ過した。抽出残渣は水で洗浄し、洗浄液は抽出液と同じろ紙でろ過して抽出液と合わせた。ろ液は水浴上で加熱乾固させた後、少量の硝酸(2+98)を加えて固形物を加温溶解し、メスプラスコ25mlに移した。硝酸(2+98)を標線まで加え、定量のための試料溶液とした。

2-5 定量操作

定量のための試料溶液について、バナジウムは亜酸化窒素-アセチレン炎、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムおよび鉛は、空気-アセチレン炎を用いる原子吸光度法(日立製208型原子吸光度計使用)により定量を行った。

3 結果および考察

3-1 酸の違いによる測定値の差

定量の結果得られた各金属の測定値を、サンプリングの通気量で補正した値には、分解抽出に用いた酸の違いによる差や分析誤差以外に、サンプリング日による差、サンプラーおよびサンプリング位置による差、分割における差等が含まれる。これら日、サンプラーおよびサンプリング位置による差を消去するため、測定値をろ紙ご

との平均値に対する相対濃度(%)に変換し、各酸抽出における平均値および変動係数を求めた(図3)。ここに相対濃度への変換の一例を示せば、ある金属に関し、 a_{ij} を第i日目にサンプラーjでサンプリングした試料ろ紙の、塩酸抽出による測定値、 b_{ij} , c_{ij} を同様に、硝酸および逆王水による測定値とすれば、 a_{ij} に対する相対濃度(%)は $100 \times 3a_{ij} / (a_{ij} + b_{ij} + c_{ij})$ により求めた。また表2には、分解抽出における酸の異なる測定値について、平均値の差の検定を行った結果、平均値の差が有意($\alpha=0.05, n=11$)であった金属について、その大小関係を示した。図3および表2より、塩酸抽出による測定値は、硝酸および逆王水の測定値に対し、同等かまたは高い値を示すことがわかった。

3-2 分析精度

本実験で用いたろ紙試料は、日による濃度の差が大きく、測定値から直接分析精度を求めることはできない。ここでは、本来の分析精度とは多少異なるが、3-1で求めた相対濃度の変動係数(図3)をもって分析精度とし

た。
と人
で
ウ

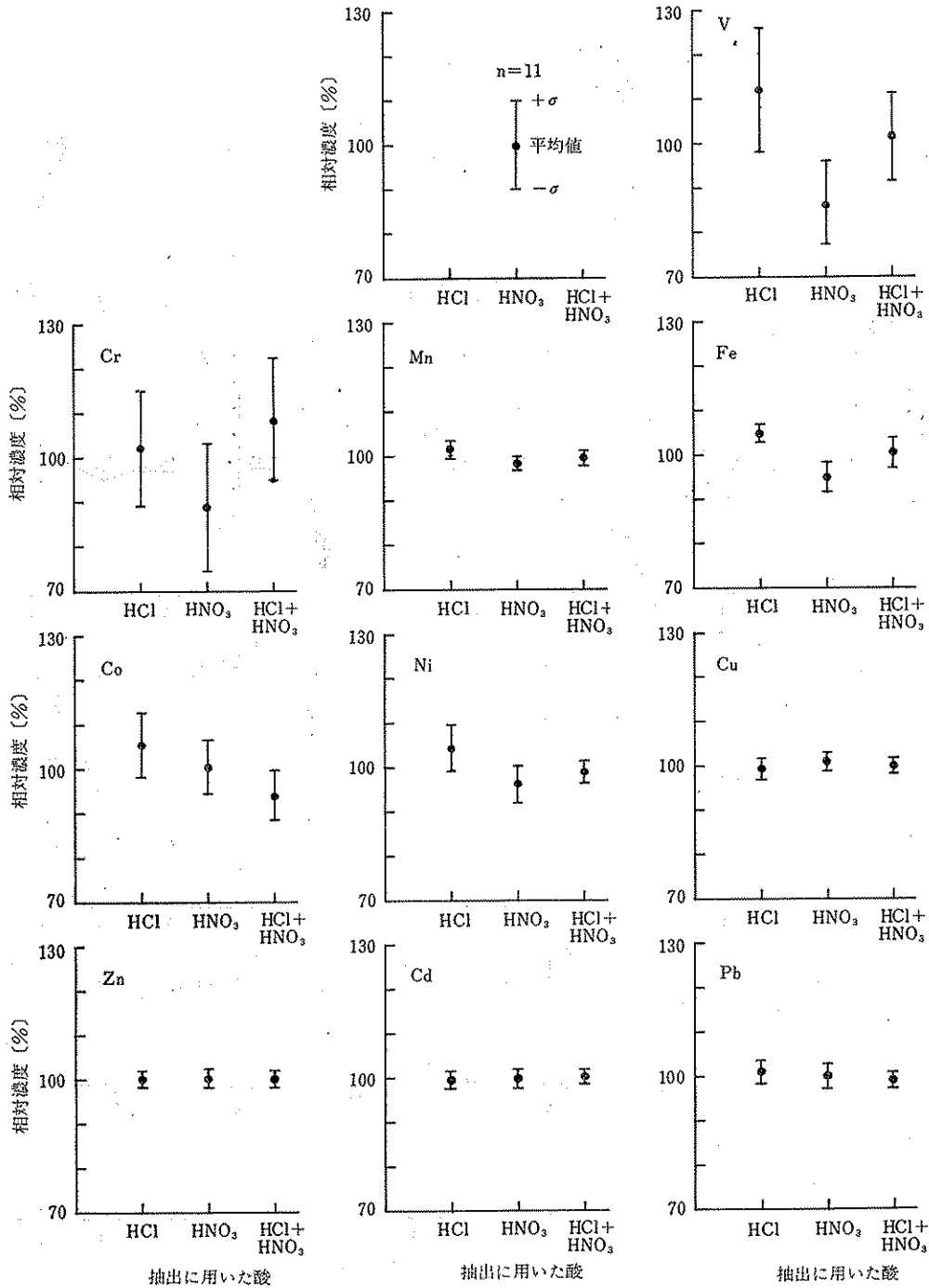


図 3 分解抽出に用いた酸と測定値 (相対濃度) の関係

た。分析精度は、図 3 によれば、酸の違いによる差はほとんどなく、マンガン、鉄、銅、亜鉛、カドミウム、鉛では 2~3%、ニッケル、コバルトは 3~7%、バナジウム、クロムでは 10~15%であった。バナジウムおよび

コバルトにおいて、測定値がばらつく原因は、ふんじん中におけるこれらの金属の存在量が少なく、原子吸光分析において、定量限界に近い範囲で定量を行ったためと思われる。クロムについては、酸分解では十分抽出され

抽出
ここに
し、
試料
硝酸
相対
ま
ついで
有意
小関
測定
とは

大き
ハ
で求
とし

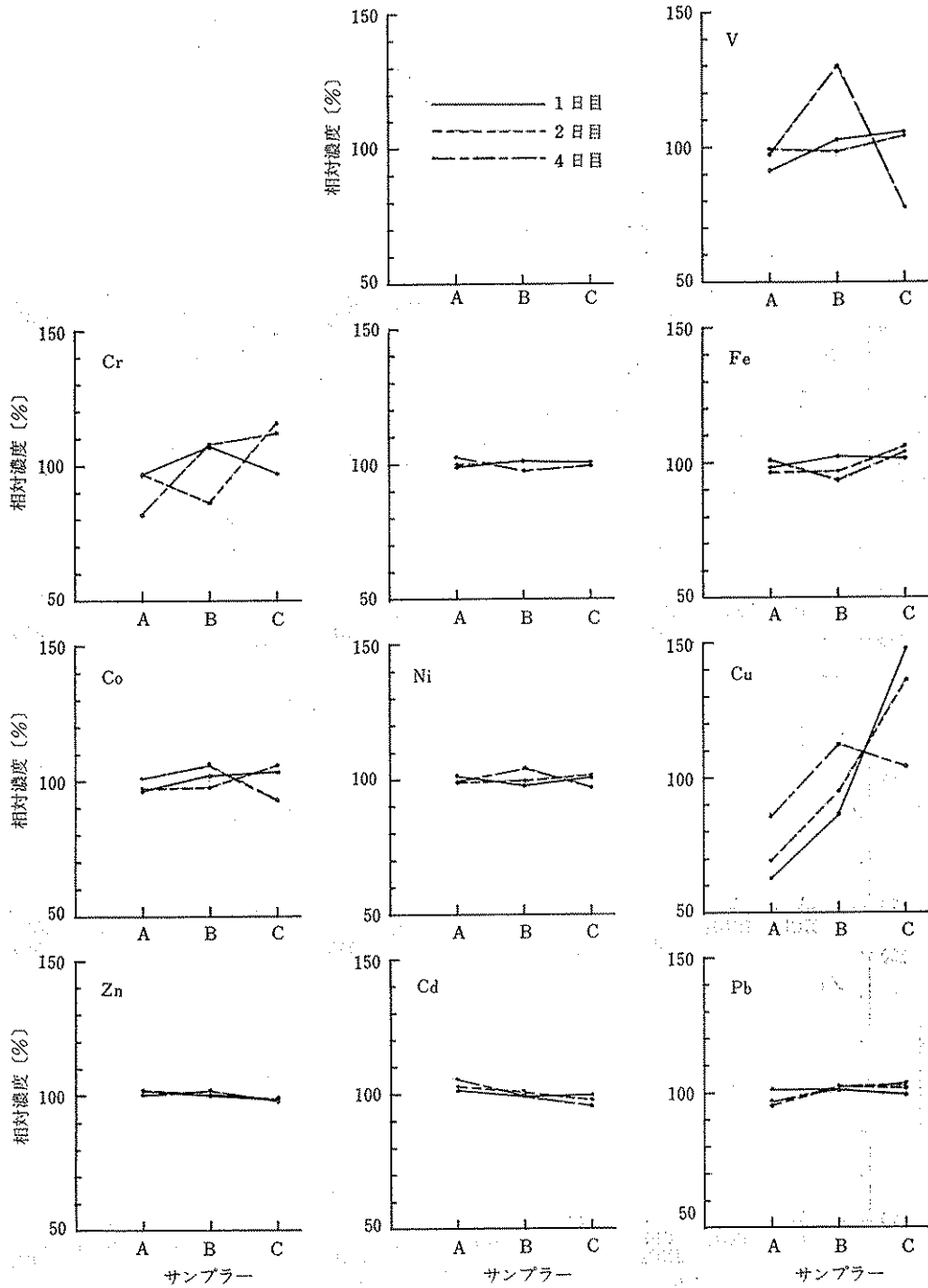


図 4 3種のサンプラーおよびサンプリング位置と測定値(相対濃度)の関係

ず、現在ではフッ化水素酸で処理した後、アルカリ熔融による分解法が用いられている。

3-3 サンプラーによる測定値の差

サンプラーの違いによる測定値の差を調べるために、

各金属について、測定値のろ紙ごとの平均を、各日の縦平均に対する相対濃度(%)で表わし、酸の種類および日による差を消去した(図4)。この場合 a_{ij} b_{ij} c_{ij} を 3-1と同様に定義すれば、ある金属に対し、第 i 目のサ

ン
100
実
い
は
く
ン
う
プ
銅
粒
の
お
の
3
等
を
果
ほ
一
ら
割
1
解
逆
を
2

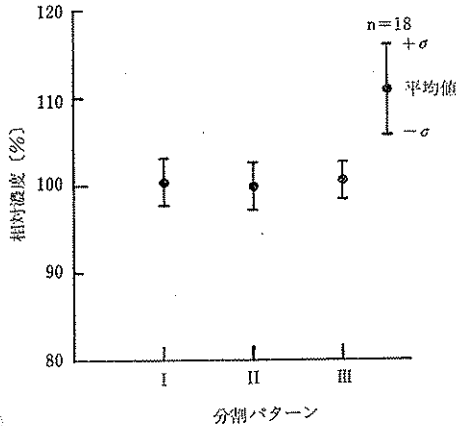


図5 ろ紙の分割パターンと測定値(相対濃度)の関係

ンプラー j (j=A, B, C) に対応する相対濃度 (%) は、 $100 \times 3 \frac{(a_{ij} + b_{ij} + c_{ij})}{\sum_{j=A,B,C} (a_{ij} + b_{ij} + c_{ij})}$ により求めた。本実験において、サンプリング位置 (図1) による差はないと仮定すれば、サンプラーの違いによる測定値の差は、銅および分析誤差の大きいバナジウムとクロムを除くと、ほぼ±5%以下である。しかし銅に関しては、サンプラーによる差が非常に大きいことがわかる。このような現象は従来から指摘されており、その原因は、サンプラーに内蔵されているモーターの回転子から飛散する銅の影響であるとされている⁴⁾。また Wedding ら⁵⁾は、粒径が10 μ m 以上の粒子では、風向きによりサンプラーの捕集効率が大きく変わるとしているが、今回の実験においては、向きの異なるサンプラー A, B と C (図1) の分析値の間に有意の差はみられなかった。

3-4 分割による測定値の差

3-3 で求めた相対濃度の3日間の平均値を、分析精度等に問題のあるバナジウム、クロム、コバルトおよび銅を除く6金属について、分割パターンごとにまとめた結果を図5に示す。図5に示された相対濃度のばらつきはほぼ±3%であるが、この数値には分析誤差やサンプラーによる差も含まれることを考慮すれば、分割によるばらつきは±2%以下であると推測される。また3種の分割パターンの間の差もみられなかった。

4 ま と め

- 1) 大気浮遊ふんじん中の金属成分分析における酸分解抽出において、塩酸を用いた場合の測定値は、硝酸や逆王水を使用した場合と比較して、同等あるいは高い値を示した。
- 2) 塩酸、硝酸および逆王水を用いる抽出法の分析精

度は、バナジウム、コバルトおよびクロムを除いて、いずれもほぼ3%以内であった。

3) ハイボリュームエアサンプラーで捕集したふんじん試料の銅の濃度は、実際より高く見積られる場合があることがわかった。

4) 今回採用した3グループ分割 (図2) における、グループ a, b, c の間のふんじん量のばらつきは±2%以下であり、また分割パターン I, II, IIIの間には、有意の差はなかった。

引用文献

- 1) 日本環境衛生センター：国設大気測定網浮遊ふんじん成分分析結果報告書 (昭和51年度環境庁委託事業), 1976.
- 2) Thompson, R. J., G. B. Morgan, L. J. Purdue: Analysis of selected elements in atmospheric particulate matter by atomic absorption. U. S. Department of Health, Education, and Welfare, 1969.
- 3) 楠谷義和, 五十嵐清志: 大気浮遊ふんじん中の金属成分分析における連続抽出法の検討, 日環セ所報, No. 1: 26~28, 1974.
- 4) 氷見康二, 村松富美雄: 市販ハイボリューム・エアサンプラーによる大気中の銅の定量の問題点, 大気汚染研究, 8(5), 738, 1973.
- 5) Wedding, J. B., A. R. McFarland, J. E. Cermak: Large particle collection characteristics of ambient aerosol samplers. Environ. Sci. Tech., 11, (4)387, 1977.

Summary

For the determination of the air-borne metals, atmospheric particulate matter collected on glass-fiber filters of high volume air sampler has been ashed and extracted with acids.

In the present paper, ten metals of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb were measured with atomic absorption spectrometry, and the influences of acids used, dividing and sampling methods of filter papers and location of samplers were compared.

Compared with nitric acid and the mixture's of hydrochloric acid and nitric acid, hydrochloric acid extraction indicated higher value regarding with V, Mn, Fe, Co and Ni.

The relative standard deviations of analysed values on Mn, Fe, Ni, Zn, Cd and Pb were approximately within ±3%.

No variation of the values, attributed to the dividing and sampling method of filter papers, was presented.

The variation of values among different samplers were not also represented, except value of copper.

日の総
および
c_{ij}を
目のサ