

放射化分析法による粒子状物質の測定

—サブミクロン領域の粒径分布—

朝来野 国彦 舟島 正直 広野 富雄
大平 俊男

1. 緒言

大気汚染物質として亜硫酸ガス、一酸化炭素、窒素酸化物、オキシダントなどのガス状物質とともに、粒子状物質も注目されている。大気中に浮遊する粒子状物質は多くの成分から構成されており、その起源も多様にわたっている。汚染物質として注目され解明が行われているのは、重金属、多環性芳香族中の発ガン性成分、酸性粒子等である。

東京都では、昭和44年以来、定期的に浮遊粒子状物質を採取し、原子吸光法による重金属の分析を続けている。その結果、江東地区や大田地区等で Pb, Fe 等の高濃度汚染が把握された。しかし、発生源に対する規制の強化により、汚染度も改善されてきた¹⁾。微量重金属の呼吸器からの取り込みによる人体影響は不明確な部分が多く、恕限量とも言える環境基準も、総重量に対して示されているにすぎない。粒子状物質の人体影響は、化学的組成とともに粒径分布も重要な要素である。直径が10ミクロンを越える大きな粒子は、鼻等で除去され肺の内部までは侵入しないとされている。

粒径分布については、Hi-Vol サンプラーにC.P.S.型の粒径分離装置をつけて分球捕集した試料について、原子吸光法で分析する方法により測定したが、Pb, V 等の燃焼によって排出される成分は、サブミクロン(1.0ミクロン以下)領域に含まれる率の多いことがわかった²⁾。

しかし、Hi-Vol による方法は、 $1.6\mu\text{m}\phi$ 以下は分離できないので、人体影響との関連では、必ずしも十分な情報とは言えない。原子吸光法は、検出感度と単元素分析のために多くの試料を必要とする。われわれは、改良型の小容量カスケードインパクターを用いて、 $1.0\mu\text{m}\phi$ 以上、 $0.1\mu\text{m}\phi\sim 1.0\mu\text{m}\phi$ 、 $0.1\mu\text{m}\phi$ 以下の3段階に分離捕集した。分析は感度が高く多元素同時分析ができる放射化分析法を用いて、サブミクロン領域の粒径分布を測定し、地域分布や経時変化から重金属粒子の大気での

動態について解析した。

2. 放射化分析

物質に中性子を照射すると、核反応を起して放射線を出し他の物質に変化する。この性質を利用して放射する放射線(この場合は γ 線)のエネルギーと量から、物質の定性、定量を行うのが放射化分析である。

最近、分解能の高い半導体検出器の開発により、 γ 線スペクトロメーターが飛躍的に進歩し、多種の元素が混入した試料について、化学的な前処理をまったく省略して元素の同定、定量を行うことが可能となった³⁾。放射化分析の手順は、図1に示すように、中性子線による放射化とそれによって発生する元素固有の γ 線スペクトル分析、核種の同定と定量計算の三段階に分けられる。中性子照射は、目的とする元素を核反応によって放射性同位元素に変換する操作で、この分析法の基本をなすものである。中性子源としては実験室用の小規模なものもあるが、大気汚染関係のように、微量分析を目的とする場合は、感度の点で原子炉に限定される。元素の放射化は陽子、重陽子、 α 粒子でも可能であるが、通常は中性子が用いられる。

中性子照射によって、安定な元素は固有の半減期とエネルギースペクトルを持つ放射性同位元素に変換され

図1 放射化分析の操作

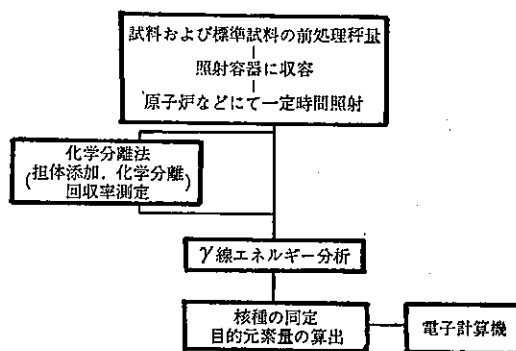


表1 熱中性子放射化物理定数

生成核種	半減期	おもな γ 線エネルギー(MeV)と100 β 崩壊あたりの放出割合
Na-24	14.97hr	1.37(100)2.75(100)
Mg-27	9.45 min	0.84(70)1.02(30)
Al-28	2.30 min	1.76(100)
Si-31	2.62hr	1.26(0,07)
Cl-38	37.3min	1.60(31)2.15(47)
K-42	12.4hr	1.53(18)
Ca-45	160days	none
V-52	3.77 min	1.44(100)
Cr-51	27.8days	0.32(10)
Mn-56	2.58hr	0.82(99)1.77(23)2.06(14)
Fe-59	45days	1.10(56)1.29(44)
Co-60	5.27years	1.73(100)1.333(100)
Cu-64	12.9hr	1.34(1)0.51(A N)
Cu-66	5.1min	1.04(9)
Zn-65	245days	1.12(50)0.51(A N)
Se-75	120days	0.12(15)0.14(54)0.27(56) 0.28(23)
Se-83	25min	0.35
Br-80	18min	0.62(13)0.51(A N)
Br-82	1.5days	0.62(64)0.77(80)1.03(26)
Zr-95	65days	0.72(55)0.76(43)0.77(99)
Zr-97	17hr	0.75(96)

る。表1に大気汚染に関係の深い元素の γ 線エネルギーと半減期を示した。表から明らかなように γ 線エネルギーはかなり接近しており、高い分解能を持った測定器を必要とする。Ge(Li)半導体 γ 線検出器が開発されて以来、エネルギー分解能が向上し、化学的分離をまったく行わずに元素の定量が可能となってきた。

γ 線スペクトルのピークの検出と面積の計算には電子計算機が用いられる。 γ 線ピークの単位時間当りのカウント $A(t)$ は(1)式で示される。

$$N = 6.02 \times 10^{23} \cdot W \cdot Ab / M$$

$$A(t) = G \cdot D \cdot \epsilon \cdot \phi \cdot \sigma \cdot N [1 - \exp(-\lambda T)] \exp(-\lambda t) \quad (1)$$

- G: Ge(Li) 検出器の測定効率 (幾何学的)
- D: 波高分析器の不感時間の補正項
- ϵ : Ge(Li) 検出器の光電ピーク検出効率
- ϕ : 中性粒子束
- σ : 放射化断面積
- W: 含有量
- Ab: 存在比

M: 原子量
 λ : 崩壊定数
 T: 照射時間
 t: 照射後測定までの時間

測定を t_1 から t_2 まで行ったとすれば、(1)式から

$$W = M \cdot \lambda \int_{t_1}^{t_2} A(t) dt / \{6.02 \times 10^{23} \cdot G \cdot \phi \cdot \epsilon \cdot D \cdot \sigma \cdot Ab [1 - \exp(-\lambda T)] [\exp(-\lambda t_1) - \exp(-\lambda t_2)]\} \quad (2)$$

(2)式で定まらないのは $G \cdot \phi \cdot \epsilon$ である。これらは既知量の標準試料を、分析しようとする試料と同じカプセルに入れて照射し、同一条件で測定することにより求めることができる。

3. 放射化分析の精度

添加量と測定値の関係は図2に示す如く良い対応を示している。試料は、47mm ϕ のMembrane Filter上に0.2ml~0.3mlの溶液を滴下し風乾させたものである。

図2 添加量と計算値

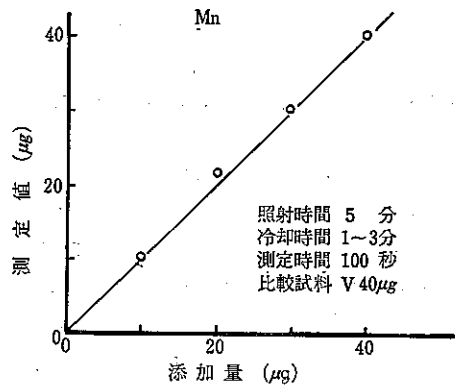
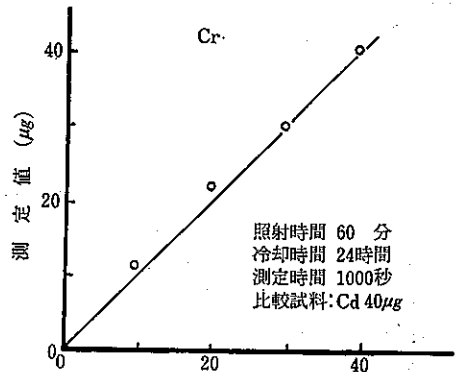


図3 放射化分析法と原子吸光分析の比較

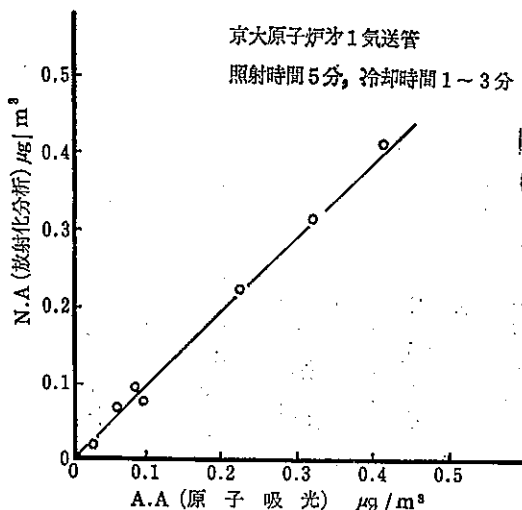
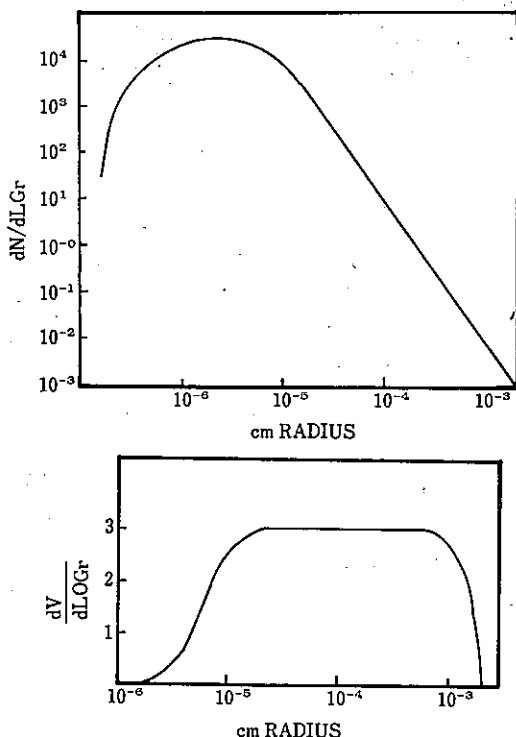


図4 Jungé 分布



γ 線ピークエリアの計算は電子計算機処理によった。また、原子吸光法と放射化分析法の比較を図3に示した。Hi-Volで採取した大気塵について比較したもので、原子吸光法は塩酸+過酸化水素抽出によるものであるが、

良い一致を示している。

照射時間、冷却時間、測定時間等を適当に選べば、多くの元素の同時分析が可能であることが報告されている。

東京都公害研究所では、放射化分析を行う設備はないので、他の設備を借用して行くことになる。

本実験は、京都大学原子炉実験所共同利用として行ったもので、中性子照射、 γ 線測定、電算機処理はすべて上記施設で実施した。

4. 粒径分布測定装置

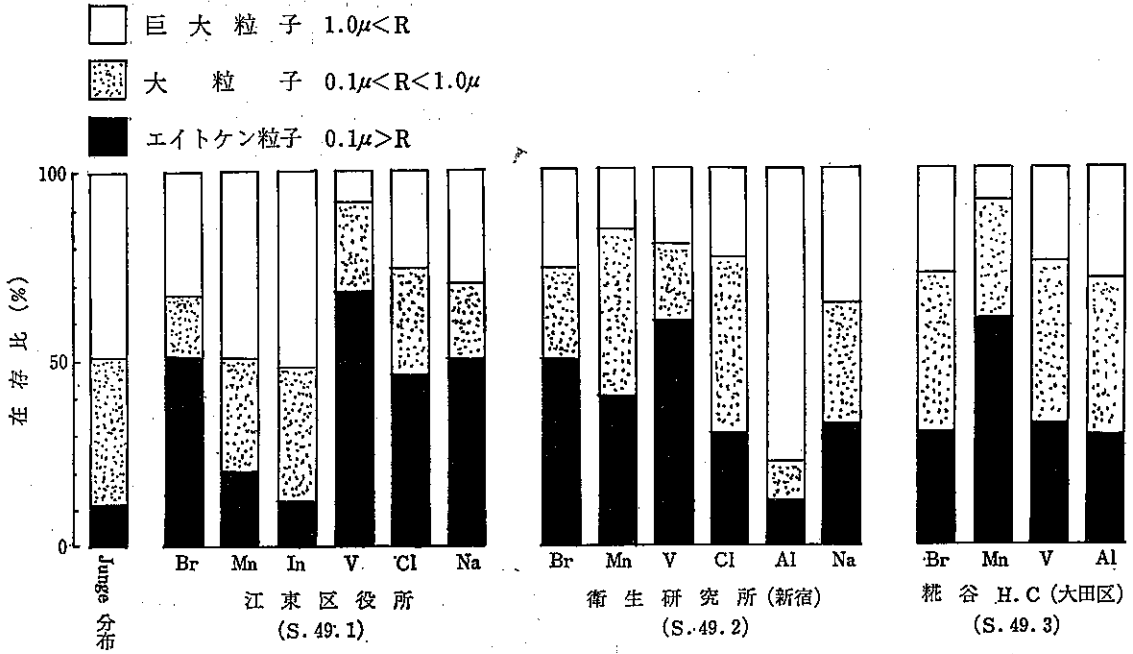
大気中の粒子状物質は凝集と破壊をくりかえしながら、図4に示すような Jungé 分布と呼ばれる一定の分布に収束することが知られている。

0.1 $\mu\text{m}\phi$ 以下をエアケン粒子 (Aitken particle), 0.1 $\mu\text{m}\sim$ 1.0 μm を大粒子 (Large Particle), 1.0 μm 以上を巨大粒子 (Giant Particle)と呼んでいるが、改良型カスケードインパクターは上記の三段階に分離捕集できるようになっている。

表2 粒子状物質の放射化分析値 (1974. 3. 1~3. 25 公害研屋上)

ELEMNT	CON. ($\mu\text{g. m}^{-3}$)
Ce	0.0079
Se	0.0188
Hg	0.00043
Tb	0.0118
Cr	0.1005
Ir	0.00005
Sb	0.0221
Ag	0.00312
Fe	4.5
Zn	0.289
CO	0.0029
Br	0.145
Eu	0.0001
Mn	0.65
Na	1.25
Cl	5.2
K	1.35
Sc	0.003
V	0.230
Al	0.82

図5 粒径分布の地域特性



巨大粒子と大粒子は、カスケードにより分球され、円周28cmのドラムに巻かれたマイラーフィルム上に捕集され、それを通過したエイトケン粒子は、バックフィルター (Membrane) 上に採取されるようになっている。

ドラムは外部から、磁石によって回転できるようになっており、1回/24時間と1回/1週間にギヤーによって切換えられるようになっている。

5. 測定結果

測定は、重油燃焼施設の多い大田区梶谷と、金属処理関係の工場の多い城東、商・住宅地域の新宿区 (衛研) で測定した。

照射条件、測定条件を適当に選べば多くの元素が分析できるが、昭和49年3月に公害研屋上で捕集した試料についての分析結果は、表2に示すとおりである。

これらの元素中、制約された条件の中で測定可能な短期照射 (3分~5分) で検出される成分について、粒径分布を測定した結果が図5に示したものである。燃焼によって生成されるV, Br等は0.1μ以下の粒径域に大部分が存在しているのに対して、天然の発生源 (土壌、海洋) からと思われるAl, Na等は比較的大きな粒子が多くなっている。Junge分布との比較をみるとBr, V, Mn

等が、特にエイトケン粒子が多い。自動車排ガス中のBrの粒径分布は、筆者らの測定結果では90%以上がエイトケン粒子となっている⁵⁾ことから考えて、燃焼によって生成される粒子は、大気中でも0.1μ以下の極微粒子領域に50%以上が存在していることが考えられる。C.P.S型Hi-Volによる測定結果では、pbが1.6μ以下に60%程度含有されていることが明らかになっているが、本測定の結果から考えて、その大部分はさらに小さな0.1μ以下に含まれていることが推測される。地域的な特性では、Mnの場合、江東区では1.0μ以上が50%近く存在するのに対して、梶谷では1.0%前後になっている。これは、燃焼による発生源に近い梶谷と、金属処理関係と土壌成分からの寄与の大きい江東との差によるものと考えられる。

6. まとめ

燃焼によって生成される粒子状物質は、0.1μ以下のサブミクロン領域に50%以上含まれている。発生源の粒径分布測定が十分ではないので、大気中での凝集による成長の定量的な検討はできない。Brに関する自動車排ガスと大気中の粒径比から、平均滞空時間は2~3日が

算出されるが、発生源の情報が十分でないので推測の域を出ない。今後、この点について検討を続けたい。

放射化分析は京都大学原子炉実験所の共同利用の一環として行ったものである。ご指導、ご協力を戴いた計測部門の林教授、武内孝之氏に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 永田倫子, 広野富雄, 朝来野国彦ほか: 東京都における重金属汚染について, 東京都公害研究所年報 1972, p. 3~10
- 2) 舟島正直, 朝来野国彦, 広野富雄: 東京都におけ

る重金属汚染について (第2報), 東京都公害研究所年報1974, p. 11~18

- 3) W. H. Zoller and G. E. Gordon: Instrumental Neutron Activation Analysis of Atmospheric Pollutants Utilizing Ge(Li) γ -Ray Detectors, Analytical Chemistry Vol. 42, No. 2 (1970)
- 4) 真室哲雄, 松並忠男ほか: 環境試料の機器的放射化分析の信頼性に関する検討, Radioisotopes Vol. 24, No. 6 (1975)
- 5) 朝来野国彦, 篠崎善治ほか: 放射化分析法による大気汚染の解析, 東京都公害研究所年報1971