

# 重金属降下量計測における基礎的検討(第4報)

## — 中性子放射化分析法等による標準試料の分析 —

小野塚 春 吉 渡 辺 武 春 伊 瀬 洋 昭

(助成指導部)

朝来野 国 彦

### 1 はじめに

大気降下物の計測は、都市土壌を含めた汚染連鎖を長期的に評価・予測するうえで、基礎的な情報(データ)を与えるとともに、汚染状況の指標としても有用である。

筆者らは、大気降下物計測における諸問題について、基礎的な検討を加え報告してきた<sup>1)~3)</sup>。

本報では、各種発生源の汚染寄与率を解析するひとつの方法であるCEB法(Chemical Element Balance method)などにおいて、指標元素として使用されているアルミニウム、カルシウム、ケイ素について、また微量有害元素としてベリリウムについて、標準試料を用い分析実験的検討をおこなったので、その結果を報告する。

### 2 試 料

分析に供与した試料は、表1のとおりである。

NIES-No.2, JG-1, JB-1, AS-1, NBS SRM1571については、それぞれ保証値又は推せん値等が決定されているものである。<sup>4)~6)</sup>

JP-1, JG-1a, JB-1aについては、1983年に工業技術院地質調査所で調製発行したもので、現在分析データを集積中のものである。JG-1aは、JG-1と同一の母岩ではあるが異なった位置から新たに採取し調製したもので、JB-1aは、JB-1の作製時に採取していた同一の原岩から調製されたものである。

表1 分析供与試料

№	試 料	調 製 機 関	発行年	試 料 説 明
1	NIES-No.2	国立公害研究所		池底質, 東京大学, 三四郎池
2	JG-1	地 質 調 査 所	1967	花こうせん緑岩, 群馬県, 沢入
3	JB-1	地 質 調 査 所	1968	玄武岩(アルカリ玄武岩), 長崎県, 佐世保
4	AS-1	慶応大学工学部		空調フィルター捕集粉じん, 東京都, 大蔵省
5	NBS SRM 1571	アメリカ標準局		Orchard Leaves(果樹葉)
6	JP-1	地 質 調 査 所	1983	かんらん岩, 北海道, 幌満
7	JG-1a	地 質 調 査 所	1983	花こうせん緑岩, 群馬県, 沢入
8	JB-1a	地 質 調 査 所	1983	玄武岩, 長崎県, 佐世保
9	TDF-1	東京都環境科学研究所		屋上堆せき粉じん, 東京都公害研究所(有楽町)
10	TDF-2	東京都環境科学研究所	1986	大気降下物, 東京都公害研究所屋上(有楽町)
11	YM-1	東京都環境科学研究所	1985	駐車場堆せき粉じん, 東京都, 大和町交差点
12	YO	東京都環境科学研究所	1985	屋根上堆せき粉じん, 東京都, 大和町交差点
13	YF	東京都環境科学研究所	1985	フェンス付着粉じん, 東京都, 大和町交差点

(備考) 試料1~5は、保証値, 推せん値等が決定されているもの。

試料6~8は、現在工業技術院地質調査所において分析データを集積中のもの。

試料9~13は、東京都環境科学研究所において採取調製したもの。

JG-1a, JB-1aの分析データはすでに一部発表されている。<sup>7)</sup>

TDF-1は、東京都公害研究所(千代田区有楽町)庁舎屋上の堆積粉じんを集め、 $4.4\mu\text{m}$ のふるいを通して調製したもので、TDF-2は、ポリタライを用い大気降下物を捕集調製したものである。(TDF-2は $100\mu\text{m}$ のふるいを通して調製)。

YM-1, YO, YFは、大和町交差点(東京都板橋区、中仙道と環7が交差)で堆積粉じん等を採取したものである。(いずれも $4.4\mu\text{m}$ のふるいを通して調製)

### 3 分析方法

#### (1) 中性子放射化分析法によるアルミニウム、カルシウムの分析

##### ア 照射試料の調製

試料(粉体)  $20\sim 30\text{mg}$  マイクロ天秤を用い正確に秤量し、ポリエチレンの袋に封入した。

##### イ 比較標準試料の調製

Al: Al 粉末, 約1, 2, 5 mgを正確に秤量し、ポリエチレンの袋に封入した。

Ca:  $\text{CaCO}_3$  粉, 約1, 2, 4, 10 mgを正確に秤量し、ポリエチレンの袋に封入した。

ウ 原子炉照射およびガンマー線スペクトロメトリー  
原子炉 武蔵工業大学原子力研究所 TRIGA-II型

最高熱出力  $100\text{kW}$

熱中性子束  $7.5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$

(気送管)

照射時間 5分

冷却時間 約10分

スペクトル収集時間 300秒

検出器  $\text{Ge(Li)}$  半導体検出器

#### (2) 重量法による二酸化ケイ素の分析

試料約0.5 gを秤量びんにとり、 $110^\circ\text{C}$ 、2時間乾燥後精秤し分析試料とした。

分析試料を磁製ルツボに移し、 $500^\circ\text{C}$ 、2時間電気炉で加熱後、白金ルツボに移し替え、溶融剤( $\text{K}_2\text{CO}_3$ :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:1$ ) 3 gを混合し、その上にさらに溶融剤1 gをのせ、直火で約15分加熱融解した。

放冷後、200 mlビーカーに白金ルツボごと入れ、時計皿をかぶせHCl (1+1)を滴下し、試料を溶解後

白金ルツボを取り出し、ホットプレート上で蒸発乾固した。

HCl 10 ml加え、時計皿をかぶせ約20分加熱溶解した後、蒸留水を約50 ml加え再び約10分加熱した。

炉紙(5種B)で炉過し、残渣を炉紙ごと $105^\circ\text{C}$  1時間乾燥し、電気炉( $650^\circ\text{C}$ )で灰化後直火で15分更に加熱灰化した。

デシケータ中で約30分放冷後秤量した。(W<sub>1</sub>)

秤量後、HF 10 ml加えホットプレート上で加熱し乾固した。直火で5分加熱後デシケータ中で放冷し、秤量した。(W<sub>2</sub>)

前後の重量差(W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub>)からSiO<sub>2</sub>量を求めた。

#### (3) 溶媒抽出-原子吸光法によるベリリウムの分析

分析試料は、(2)のSiO<sub>2</sub>の分析に用いたものを使用した。すなわち、アルカリ融解後の溶液と、残渣をHF処理し溶解したものを合わせ、100 mlにメスアップしたものを試料溶液とした。(試料溶液の一部は、他の元素を分析するため使用)。

(操作)<sup>8)</sup>

試料溶液の残液量を計り、蒸留水を加え100 mlとした。

300 mlのビーカーに移し、HCl 1 ml EDTA-4Na 5 gを加え、スターラ上で攪拌しつつHClによりpHを1.5に調節した。

次いでアセチルアセトン1 ml加え、その後アンモニア水でpHを7に調節した。

200 mlスキップ型分液ロートに移し、MIBKを正確に5 ml加え、振とう器で5分間振とう抽出した。

静置後、水層を捨てMIBK層を遠心分離管に移し、遠心分離器にかけ、上澄液を原子吸光法により定量した。

検量線は、ベリリウム標準液( $0.5\mu\text{g/ml}$ )を0~10 ml段階的にとり、同様の操作により作成した。

分析操作のフローシートを図1に示した。

#### 原子吸光分析の条件

装置 島津AA-610 S型原子吸光光度計

条件 波長  $2349\text{\AA}$

ランプ電流 14 mA

ガス  $\text{C}_2\text{H}_2$  6 l/min

$\text{N}_2\text{O}$  7 l/min

バーナ 高温バーナ 5 cm

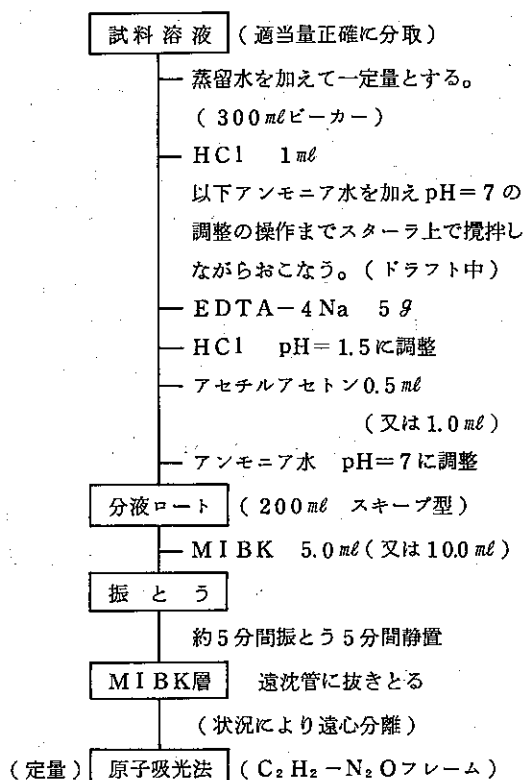


図1 アセチルアセトン-MIBK 溶媒抽出・原子吸光法による Be 分析フローシート

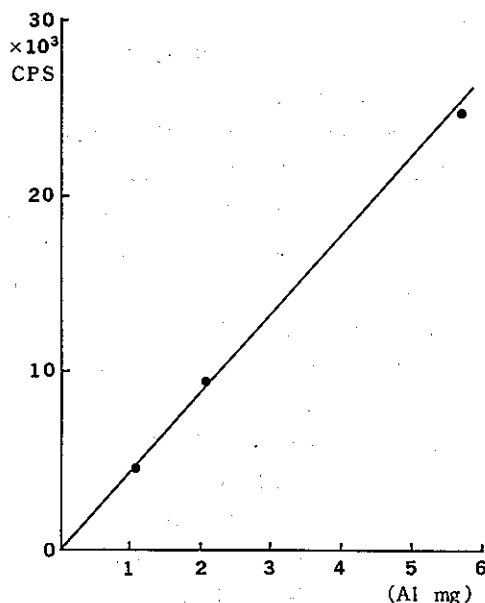


図2 中性子放射化分析におけるアルミニウムの検量線  
(5分照射 300秒スペクトル収集)

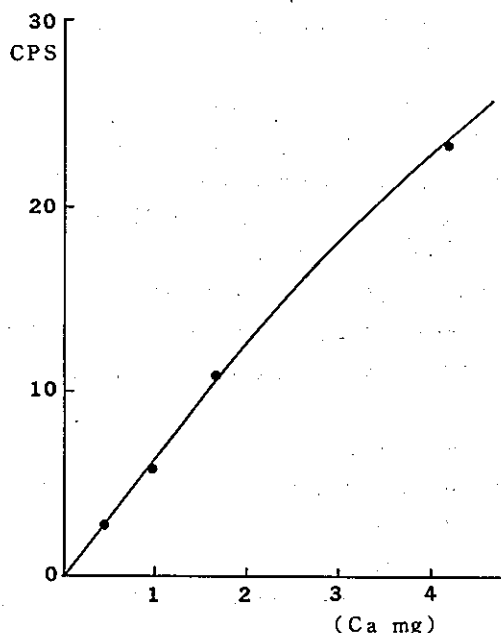


図3 中性子放射化分析におけるカルシウムの検量線  
(5分照射 300秒スペクトル収集)

#### 4 結果及び考察

##### (1) 中性子放射化分析法によるアルミニウム、カルシウムの分析

中性子放射化分析法による Al, Ca の分析結果を表2に示した。また、検量線を図2, 図3に示した。

Al, Caとも推せん値等と良い一致を示し満足できる結果を得た。

<sup>27</sup>Al の熱中性子断面積は、 $0.232 \pm 0.003$  barn で放射化され易い。通常試料中の含有率も高いことから十分な感度を得られる。 $1\text{ mg}$  の Al で  $4.5 \times 10^3$  CPS のカウントが得られていることから、Al として  $100\text{ }\mu\text{g}$  程度存在すれば十分分析が可能と思われる。

Ca については、天然存在率 0.18% の <sup>48</sup>Ca を n, r 反応によって放射化し、3,085 KeV の r 線 エネルギーにより計測する。<sup>48</sup>Ca の熱中性子断面積は  $1.1 \pm 0.1$  barn で放射化はされ易いのであるが、<sup>48</sup>Ca の天然存在率が低いことから感度はあまり高くない。 $1\text{ mg}$  の Ca で 6 CPS 程度のカウントであることから、 $1\text{ mg}$  程度が定量下限界と思われる。

いくつかの試料について、放射化分析と原子吸光分析の分析値の比較をおこなった。(表3)

表2 中性子放射化分析によるAl, Caの分析

試料	Al		Ca		備考
	分析値	保証値又は推せん値	分析値	保証値又は推せん値	
NIES-No.2	10.6%	10.6±0.5	0.81%	0.81±0.06	} Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO の値から換算 ※水分未補正
JG-1	7.23	7.52	1.61	1.56	
JB-1	7.41	7.69	6.01	6.64	
AS-1	4.85※	5.3	5.34※	5.9	
NBS SRM 1571	0.037		1.99	2.09±0.03	
JP-1	5.53				} 地質調査所においてデータ集積中
JG-1a	7.59	7.49	1.49	1.52	
JB-1a	7.74	7.67	6.30	6.61	
TDF-1	6.82	—	1.81	—	
TDF-2	5.92	—	3.44	—	
YM-1	5.49	—	6.83	—	
YO	5.84	—	5.26	—	
YF	3.93	—	5.21	—	

表3 放射化分析法と原子吸光法のAl分析値の比較

試料	放射化分析		備考
	分析値	保証値又は推せん値	
NIES-No.2	10.6%	10.6%	保証値10.6±0.5
TDF-1	6.82	7.0	
YM-1	5.49	5.5	
YO	5.84	5.8	
YF	3.93	4.6	

原子吸光法：試料分解 HF-HNO<sub>3</sub> 分解  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O フレーム, 3093 Å°

表4 重量法によるSiO<sub>2</sub>の分析結果

試料	重量法によるSiO <sub>2</sub> の分析結果		備考
	分析値	保証値又は推せん値	
NIES-No.2	45.0%	(参) 45%	Si 21%から換算
JB-1	52.2	(推) 52.17	
JP-1	41.9		データ集積中
JG-1a	71.0	(集) 72.19	
JB-1a	51.7	(集) 52.16	
YM-1	41.7	—	
YO	38.6	—	
YF	27.7	—	

(参) 参考値, (推) 推せん値, (集) 工業技術院地質調査所においてデータ集積中。

原子吸光分析の試料溶液は、HF-HNO<sub>3</sub> 分解により調製したものである。両者の値は良い一致を示した。

#### (2) 重量法による二酸化ケイ素の分析

重量法による二酸化ケイ素の分析結果を表4に示した。NIES-No.2については、Siの参考値21%から次の換算式を用いてSiO<sub>2</sub>に換算した。

$$Si = SiO_2 \times \frac{28.1}{28.1 + (16 \times 2)}$$

全体的に、標準試料の推せん値、参考値等と良い一致を示した。

大気降下物中のSiO<sub>2</sub>を分析する場合

① 捕集試料を直接アルカリ融解-HF処理により求める方法。

② 捕集試料をHNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>等で酸分解し、炉過残渣をアルカリ融解-HF処理により求める方法が考えられる。

①の方法は、簡便ではあるが、ろ液を用い他の元素についてもデータを得ようとする場合、Cd等沸点の低い元素の揮散損失が危惧され、また塩濃度が高いため原子吸光分析においては、バックグラウンドの補正等も必要である。

東京都公害研究所(千代田区有楽町)屋上で、1984年9月3日から1985年6月4日まで採取した試料を②の方法で分析したところ、SiO<sub>2</sub>の含有率は21.7%

( $n=9$ )であった。

試料中の $\text{SiO}_2$ が20~30%と推定した場合、200 mg程度以上の捕集試料量があることが望ましいと考える。

(3) 溶媒抽出—原子吸光法によるベリリウム（Be）の分析結果を表5に示した。（検量線図4）

表5 溶媒抽出—原子吸光法によるBeの分析結果  
乾重量ベース( $\mu\text{g/g}$ )

試料	分析値	推せん値	備考
NIES-No.2	1.29	1.6	JG-1: 3.0 JB-1: 1.6
JB-1	1.45		
JG-1a	2.99		
JB-1a	1.52		

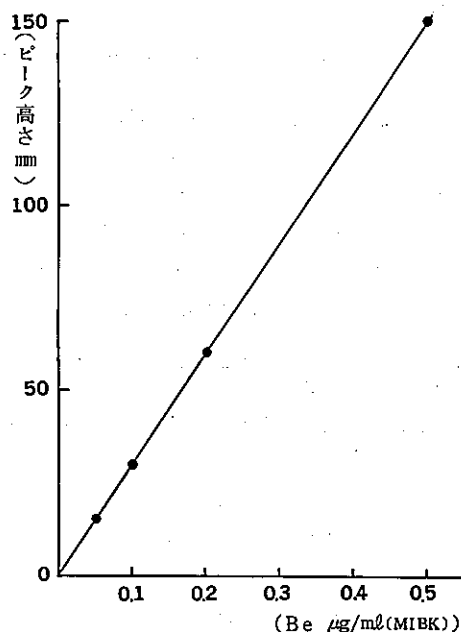


図4 溶媒抽出—原子吸光法によるベリリウムの検量線

推せん値等が決定されている標準試料の分析数は少ないが、良い一致を示しているものと考えられる。

本法による定量下限値は、 $0.02 \mu\text{g/ml}$  (MIBK) 程度と思われMIBKの量を5 mlとし、試料中のBeの含有率を $1 \mu\text{g/g}$ と想定した場合、100 mg程度の試料が必要となる。

茨城大学農学部構内（茨城県稲敷郡阿見町）で、1985

年11月18日から11月21日、ハイボリューム・エアサンプラーで、大気粉じん採取したものを本法を用い分析したところ、Be含有率は $1.66 \mu\text{g/g}$ であった。（大気中Be濃度 $0.18 \text{ ng/m}^3$ ）

## 5 ま と め

標準試料を用いアルミニウム、カルシウム、ケイ素およびベリリウムについて分析実験的検討を行った。

結果を要約すると次のとおりである。

① Al, Caについては、中性子放射化分析によって精度よく分析が可能である。本研究で対象としている土壌成分が多い試料について、熱中性子束 $7.5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、照射時間5分、計数時間5分の条件で同時に分析を行う場合には、Alは100  $\mu\text{g}$ 程度、Caは1 mg程度必要である。

また、Alについて放射化分析法と原子吸光法（試料はフッ酸分解）の分析値は良く一致した。

② Siについては、アルカリ溶融—HF処理による重量法により、精度よく分析が可能である。

③ Beについては、アセチルアセトン—MIBKにより溶媒抽出し、アセチレン—亜酸化窒素フレームの原子吸光法で精度よく分析が可能である。

定量下限値は、 $0.02 \mu\text{g/ml}$  (MIBK) 程度と思われる。

## 6 謝 辞

岩石標準試料、JG-1, JB-1, JP-1, JG-1a, JB-1aについては、工業技術院地質調査所、安藤厚課長から、大気浮遊粉じん試料AS-1については、慶応大学工学部橋本芳一教授からご恵贈いただいた。記してお礼申し上げます。

ベリリウムの分析については、茨城大学農学部浅見輝男教授のご指導をいただいた。深くお礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) 小野塚春吉他：重金属降下量計測における基礎的検討（第1報），東京都公害研究所年報，（1984）
- 2) 小野塚春吉：重金属降下量計測における基礎的検討（第2報）— 捕集口の口径誤差及び縁の形状について —，東京都公害研究所年報，（1985）
- 3) 小野塚春吉：重金属降下量計測における基礎的検討

- (第3報) — 木の葉、昆虫などの異物混入防止策について —, 東京都環境科学研究所年報, (1986)
- 4) 岡本研作, 不破敬一郎: 環境標準試料NIES №2 「池底質試料」について — 池底質試料の調製, 分析および保証値 — 季刊環境研究, №34, 125 (1981)
- 5) 安藤厚: 岩石標準試料の作製, ぶんせき, №8, 597(1984)
- 6) 橋本芳一, 大江俊昭: 放射化分析, ぶんせき, №8, 488(1976)
- 7) 山重隆他: 岩石標準試料(JB-1a, JG-1a)中の主成分及び微量成分の定量, 34, T104 (1985)
- 8) 浅見輝男: 原子吸光法による土壌中の全ベリリウム  
の定量, 日本土壌肥科学雑誌, 46(10), 421 (1975)