

β線吸収法と蛍光X線法の組合せによる自動計測技術の紹介

水野 裕介

(株)堀場製作所 環境プロセス開発部

1. はじめに

粒子状物質は大気汚染物質の1つとして注目されており、発生源の特定・発生メカニズム解明のためには、どのような物質から構成されているかを把握することが効果的な対策を行う上で重要とされている。しかし、質量濃度とそれを構成している内容成分を関連付けるためには大量の試料を手分析する必要がある。これを解決する手段として、β線吸収法による質量濃度の連続計測と蛍光X線分析法による元素濃度の連続計測を組み合わせる技術の紹介、及びこの計測を可能にした新規のサンプル捕集用フィルタについて紹介する。これらの技術の組み合わせにより、質量濃度および元素濃度を高感度・高時間分解能で測定することが可能になった。

2. 質量濃度計測と元素濃度計測の組合せ技術

発生源の重要指標成分の1つである元素成分と質量濃度を、1台の装置でかつ他の環境大気濃度自動測定装置とほぼ同じ大きさで連続測定を可能にした技術について、詳細を説明する。

元素濃度を測定するための蛍光X線分析は、他の元素分析のための原理と比較すると感度は不足するものの、捕集済の試料を前処理なく分析することができるため、1時間ごとの質量濃度と同じ時間分解能での測定が可能となる。

図1に自動計測装置の外観を、また表1に主な仕様を示す。



図1 質量・元素濃度自動計測装置の外観

表1 質量・元素濃度自動計測装置仕様

質量分析部	
測定原理	β線吸収法
測定レンジ	0-200/500/1000 μg/m ³
最小検出感度 (2σ)	± 4 μg/m ³ (24時間)
試料採取時間	0.5/1/2/3/4/6/8/12/24 時間
フィルタ送り量	20/25/50/100mm
元素分析部	
測定原理	エネルギー分散型蛍光X線分析法
検出可能元素	Al-U
1次X線フィルタ	軽元素 15kV 用, 重元素 50kV 用自動切替
検出器	SDD (シリコンドリフト検出器)
最小検出感度 (2σ)	最小検出感度例 (表2) を参照

3. 自動計測装置の特徴

3.1. 検出可能元素

元素分析部の検出可能元素は、2次ターゲットであるPdを除きAlからUまでとなるが、定量を行うためには標準物質が必要であるため、NISTのSRM2783を用いて15元素(Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb)の検量線を作成し定量をおこなっているが、他の元素についても標準物質を用いて検量線を作成すれば定量が可能となる。表2にはEPA IO 3.3に従い、Micromatter社の標準物質を用いて行った各元素の最小検出感度例(2σ)(EPA IO3.3に従い実施)を示す。

表2 最小検出感度例 (2σ)

元素	分析時間 (秒)		
	100	1000	10000
S	14.7	4.6	1.5
Ti	11.2	3.5	1.1
Cr	1.1	0.3	0.1
Mn	4.9	1.6	0.5
Cu	19.4	6.1	1.9
Zn	14.4	4.5	1.4
Se	1.3	0.4	0.1
Ag	4.4	1.4	0.4
Cd	23.4	7.4	2.3
Sn	15.1	4.8	1.5
Hg	3.1	1.0	0.3
Pb	5.3	1.7	0.5

単位 :ng/m³

3.2. 捕集用フィルタ

一般的に使用されているフィルタ材質として、ガラス繊維やPTFEがあるが、ガラス繊維の場合、不純物が多いことに加えて、物理的強度が高く密度も高いために散乱 X 線強度（バックグラウンド）の増加が起こることで S/N が悪くなる。また、PTFE の場合、粒子捕集時にフィルタがたわまないように、フィルタを支える構造が必要となり、粒子を捕集する有効面積（X 線照射径）が減り、感度が低くなる可能性がある。そのため、不純物が少なくガラス繊維の物理的強度とPTFEの撥水性を持ち合わせた成分分析用フィルタ開発を行い、自動計測装置に採用している。図2にガラス繊維とフィルタの蛍光 X 線スペクトルを示し、表3には各フィルタ材質の特徴を示す。

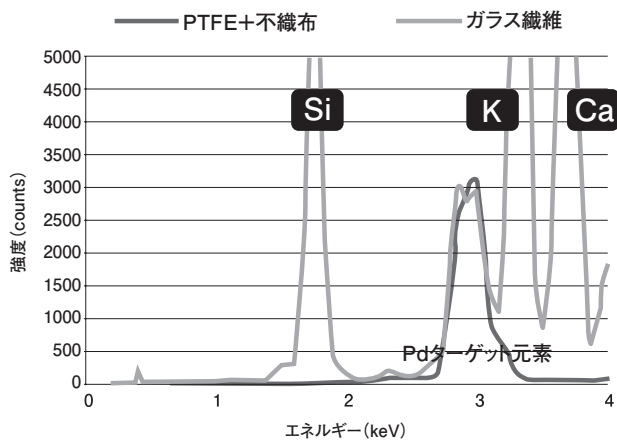


図2 蛍光 X 線スペクトル結果例

表3 各フィルタの特徴

材質	特徴
ガラス繊維	フィルタの厚みと不純物が多いため、微量分析は困難
PTFE	捕集時にたわみが生じるため、標準試料測定時の計測誤差となる可能性がある
PTFE+ 不織布	物理的強度があるため、捕集面積に対するフィルタを支える面積がPTFEと比較して少なく X 線照射面積を大きくすることができる

3.3. 測定フロー

測定フローは、分粒装置（TSP・PM10・PM2.5）を用いて分粒された粒子を捕集フィルタに捕集しながら質量濃度の計測を行い、質量濃度の時間平均値を計算する。次に、フィルタを既定量移動させて、元素分析部にて X 線分析を 15kV,50kV でそれぞれ行い、元素濃度を計算する。例えば、粒子捕集時間が1時間（14:00-15:00）の場合、15:00 にフィルタが送られ 15:05 に元素分析が開始される。分析時間が標準では 2000 秒（15kV,50kV 各 1000 秒）であるため、15:40 には質量濃度と元素濃度の測定結果が揃うことになる。フィルタ送り量は 20/25/50/100mm と設定が可能であるため、設定により測定結果が揃う時間も異なる。図3に測定フローを示す。

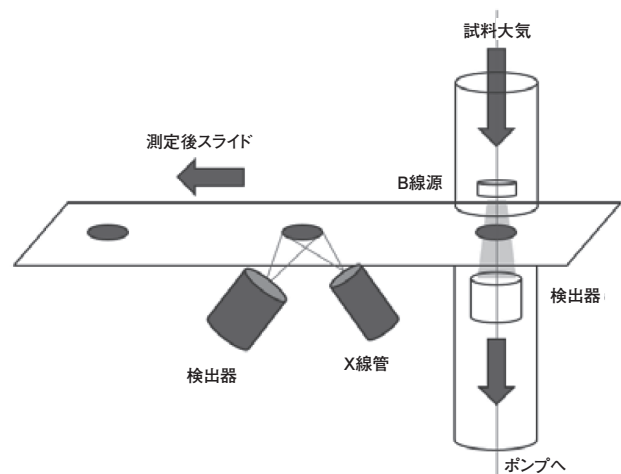


図3 測定フロー

4. おわりに

PM2.5 などの大気汚染問題は、国境を越えた広域的な問題であることから、アジア諸国の共通課題として認識されている。PM2.5 の効果的な対策を行うためには、質量濃度だけでなく、その詳細な解析が重要になってきている。これからは、環境分野の技術だけでなく、自動車・科学・半導体・医用など様々な分野の分析技術をうまく組み合わせ、その問題解決のきっかけに貢献していく必要があると考える。