

[21019]

放射化分析法による環境試料の元素組成定量

Elemental Compositions of Environmental Samples by Activation Analysis Methods

大浦泰嗣^{#A)}, 杉崎史都^{A)}, MD. Sultanur Reza^{A)},
Yasuji Oura^{#A)}, Sugisaki Fumito^{A)}, MD. Sultanur Reza^{A)}
^{A)} Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University

Abstract

Elemental composition of PM2.5 particulates collected in Hachioji, Tokyo, was determined by neutron induced prompt γ -ray analysis and neutron activation analysis methods. The elemental composition of samples collected in 2020 was almost the same as that of PM2.5 samples collected in 2018 and 2019.

Keyword: PM2.5, PGA, INAA, elemental composition

1. はじめに

放射化分析法は、様々な分野で元素濃度定量に用いられているが、特に環境試料や地球科学試料の非破壊多元素分析によく利用されている。環境試料では、大気浮遊塵の元素組成定量によく利用されてきた。最近、大気中に浮遊する微小粒子、PM2.5 が注目され、しばしばその大気中濃度が話題になる。これらは様々な起源を持つが、元素組成はその起源を推定する目安になる。我々は、2002 年から 2009 年に PM10 粒子を東京都八王子市内と山形県酒田市内で、2005 年から 2009 年に PM2.5 粒子を八王子市内と都心部で捕集し、その元素組成を中性子即発 γ 線分析法と中性子放射化分析法を用いて調べてきた。その後、2018 年より八王子市内で PM2.5 粒子の捕集を再開した。しばらく捕集を継続し、元素組成をモニタリングする予定である。

昨年度までは、京都大学原子炉 KUR を用いて中性子放射化分析法(INAA)により、PM2.5 粒子の元素組成を調べてきた。2021 年度は、JRR-3 を用いて即発 γ 線分析(PGA)と INAA による分析を実施した。JRR-3 の利用は久しぶりのため、まずは、以前の実験条件を確認しつつ、基礎的な検討を中心に、PM2.5 試料の元素組成を求めた。

2. 実験方法

大気微小粒子状物質(PM2.5)の捕集は、東京都立大学南大沢キャンパス 8 号館屋上で実施した。NIEL フィルタホルダーに、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子を通過させるインパクター、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子を通過させるインパクター、ならびに孔径 $0.2\mu\text{m}$ のポリカーポネート製ニュークリポアメンブレンフィルターをカスケードで設置し、流速 6.7L/min で大気を吸引し、PM2.5 粒子をフィルター上に捕集した。2021 年 8 月から、2022 年 3 月まで、原則として火曜日から金曜日朝までの約 3 日間の捕集を毎週実施した。一定流速で捕集する機構がポンプに備わっていないので、毎朝、流速を 6.7L/min に調節した。捕集の後でフィルターを秤量し、その秤量値の差から捕集

した PM2.5 粒子の質量を得た。

ホウ素定量のための中性子即発 γ 線分析(PGA)は、次のように行った。PM2.5 粒子を捕集したフィルターを 1/2 に切断し、その一方の 1/2 片を捕集面を内側にして 1cm 四方に折りたたみ、FEP フィルム製の袋に密封した。これを、JRR-3 実験ホール内の PGA 装置にて、熱中性子を約 6 時間照射しながら、 γ 線を測定した。既知量のホウ素水溶液を滴下乾燥した濾紙 ($1\text{cm}\times 1\text{cm}$)をホウ素定量の比較標準試料として、毎朝に、約 10 分間測定を行った。

ホウ素以外の元素定量のための中性子放射化分析は、次のように実施した。PGA と同様に折りたたんだ 1/2 片を高純度ポリエチレンフィルムで作製した袋に密封した。これを JRR-3 PN3 にて中性子を 300 秒間照射した後、ただちに γ 線を測定した。硫黄の定量にはアミド硫酸を比較標準試料とし、PM2.5 試料と同様に 300 秒間焼死した。硫黄以外の元素は、認証標準物質 NIST SRM1632c(瀝青炭)、NIST SRM1648(都市浮遊粒子)、NIES CRM No.8(自動車排出粒子)を比較標準試料として 10 秒または 30 秒間照射した。これらの標準物質は元素によりコントロール試料としても利用した。各試料と一緒に中性子束モニタを照射しなかったため、各実験 run 内での中性子束の変動を評価するために、既知量の金溶液を滴下乾燥させた濾紙($16\text{mm}\phi$)を各実験日で最初と最後、ならびに中間時点でそれぞれ 300 秒間照射した。

この短時間照射による分析の後、一部の試料は、JRR-3 PN1 で 20 分間照射した。照射した試料は、東京都立大学 RI 研究施設へ搬出し、冷却時間を変えて複数回 γ 線を測定した。比較標準試料は短時間照射と同様であるが、NIES CRM No.28(都市大気粉塵)も使用した。

3. 結果と考察

3.1 即発 γ 線分析

2021 年度は 3 運転サイクル計 8 日間利用したが、毎朝のホウ素標準試料の計数率は、 $0.71\text{cps}/\mu\text{g}\sim 0.77$

[21019]

cps/ μg の変動であり、以前と同様に中性子束はほぼ一定であった。

以前に捕集した PM2.5 試料も分析対象とし、2008 年、2009 年、2019 年、2 および 2020 年の冬に捕集した試料、2018 年から 2021 年の夏に捕集した試料、ならびに、2020 年 2 月から 9 月と 2021 年 9 月の毎月に捕集した試料を分析に供した。しかしながら、いずれの試料も明瞭なホウ素の即発 γ 線ピークは観測できず、今後詳細なスペクトル解析を行う。

3.2 中性子放射化分析

2021 年度は PN-3 を 3 日使用した。Au 中性子束モニタの計数率は、各日で 10.1 cps/ μg ~10.4 cps/ μg 、10.2 cps/ μg ~10.3 cps/ μg 、10.9 cps/ μg (照射 1 回のみ)であった。以前と同様に、分析試料の計数誤差を考慮すると、一定と見なすことができた。また、Au 溶液の管理のため、以前に調製した Au 溶液を用いたモニタ試料の照射も行ったところ、15 年前に調製した Au 溶液は濃度が約 13%減少したことがわかった。一方、9 年前と 3 年前に調製した Au 溶液の濃度には変化が見られなかった。5 年間ほどは適切に保管していれば、使用可能であることがわかった。

以前は、KAYZERO/SOLCOI ソフトウェアを利用した k_0 法により定量していたが、今年度は PN-3 実験室の Ge 検出器の計数効率を求めるための標準線源が準備されていなかったため、比較法による定量を行った。今後、標準線源が準備されれば、IAEA- k_0 ソフトウェアを利用した k_0 法による定量を試みる予定である。比較標準試料とした認証標準物質は、PM2.5 試料よりも絶対量が多いため、PM2.5 試料よりも照射時間を短かくした。PM2.5 試料と同じ照射時間とするには、標準物質を 10 倍程度希釈しなければならない。希釈材としてセルロースを考えたが、INAA による分析により、特に Ca, Cl, Mg, Na の不純物が無視できず、セルロースによる希釈は断念した。不潤物が無視しえる適切な希釈剤がないか探していきたい。

以前に短時間照射による k_0 法で定量した PM2.5 試料、ならびに京都大学原子炉 KUR にて長時間照射による比較法で定量した PM2.5 試料を再び分析し、定量値を比較した。定量できたほとんどの元素で、不確かさの範囲内でほぼ一致した。ただし、塩素の定量値が最大で 2 倍ほど異なることがあった。今後、この原因について追及する。

2020 年に捕集し、未分析の PM2.5 試料の分析を行い、2020 年捕集分については、短時間照射による定量をすべて終えた。Figure 1 に 2020 年に捕集した PM2.5 試料の短時間照射で定量できた元素の箱ひげ図を示す。2020 年 1 月から 7 月は捕集を実施せず、8 月から 12 月の平日に捕集した試料の結果で、4 ヶ月間における元素濃度(ng m^{-3})の中央値が大きい元素から小さい元素の順に並べた。14 元素が定量でき、これらの中では硫黄が最も濃度が高く、インジウムが最も濃度が小さかった。これらの濃度は、2018 年並びに 2019 年に捕集した PM2.5 試料の元素組成とほぼ同じであった。

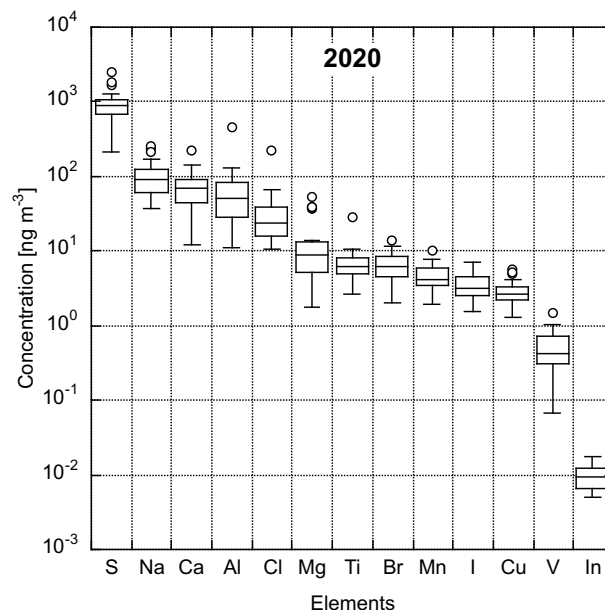


Figure 1. Boxplots of elemental concentrations in PM2.5 particulates collected at Hachioji in 2020.