

図 7.2.4 バーチャルインパクトの概要図(U.S.EPA (2004)より引用和訳)

また、 $PM_{2.5}$  ローボリュームサンプラ以外にもさまざまなサンプラがある。例えば、スーパーサス(Super Speciation Air Sampling System, 以下 S/SASS という)がある。S/SASS は、サイクロン式分級器を装着した 8 チャンネル成分分析試料採取用サンプラで、比較的小型、軽量である。チャンネルごとに捕集条件を個別に設定出来る。その結果、 $PM_{2.5}$  サンプリングにおける様々な影響を個別に解消することができる装置であるが、流量が 6.7L/分と少なく、長時間のサンプリングとならざるを得ない点が欠点である。

発生源の推定を行う場合、成分の粒径別濃度分布情報が非常に重要となるため、 $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  の分離では不足で、ローボリュームアンダーセンエアサンプラ等を用いた採取が行われる。ローボリュームアンダーセンエアサンプラは、(8 段+バックアップフィルタ)が基本タイプである。50%分離径は、11.0 $\mu m$ 、7.0 $\mu m$ 、4.7 $\mu m$ 、3.3 $\mu m$ 、2.1 $\mu m$ 、1.1 $\mu m$ 、0.65 $\mu m$ 、<0.43 $\mu m$  (バックアップ) である。さらに 4 段追加すれば微小粒子域 0.06 $\mu m$  まで分級が可能となるが、微小粒子域の捕集段は著しい減圧状態での捕集となるため二次粒子の消失などの恐れがある。また、多段型カスケードインパクトの MOUDI があり、0.056~18 $\mu m$  まで 11 段の粒径区分のサンプリングが可能であるが、ナノサイズの粒子捕集を対象とするステージが減圧状態になるのは同じである。

### 7.3. PM<sub>2.5</sub>測定方法に関する動向

現在、諸外国においてPM<sub>2.5</sub>標準測定法として定められている方法は、米国EPAのFRMの規定に代表されるフィルタ法による質量濃度測定のみである。なお、米国において定められているPM<sub>2.5</sub>の環境基準値は日平均値及び年平均値であり、1時間値の基準値は設定されていない。

わが国においてはSPM濃度の環境基準が1時間値及び1時間値の1日平均値で定められており、1時間毎の測定が可能なβ線吸収法、光散乱法、圧電天秤法が環境基準を評価する方法として定められている。PM<sub>2.5</sub>を測定する場合にはフィルタ法による質量濃度測定が最も信頼性が高い測定法であるが、1時間値の測定ができないことその他、フィルタの測定にあたっては温度、湿度のコントロールが可能な計測環境が必要である。また、我が国においてはフィルタ法によるPM<sub>2.5</sub>の測定実績も十分ではないため、フィルタ法の評価を行うためには、さらなるデータの蓄積が必要である。

また、PM<sub>2.5</sub>の測定においても現行のSPMと同様、時間変動をリアルタイムに確認できる自動測定機は有用であると考えられており、わが国を含む諸外国において、PM<sub>2.5</sub>自動測定機、特にTEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance)、β線吸収法及び光散乱法による各種自動測定機の開発・改良が活発に行われている。TEOM、β線吸収法では水分や半揮発性成分の影響を受けやすく、特に日本では米国に比べ湿度が高い傾向にあることから湿度影響の程度を把握するとともに影響の低減を図るための改良を行う必要がある。

以下に各手法別にPM<sub>2.5</sub>自動測定機器の特徴と現在の動向を記述する。

#### 7.3.1. β線吸収法

β線吸収法はSPM質量濃度測定機としてわが国において広く使われており、メンテナンスについても十分熟知されている。この方法によるPM<sub>2.5</sub>自動測定機は開発途上のものであり、保守管理基準等については諸外国にも規定はないが、β線吸収法はSPM質量濃度測定機としてわが国において広く使われてきたことから、この手法による機器の潜在的需要は高く、近年、PM<sub>2.5</sub>測定専用機が国内外で新たに開発され、市販されるようになっている。β線吸収式自動測定機の基本構成は図7.3.1に示すように試料大気導入部、分粒装置、PM<sub>2.5</sub>検出機構（フィルタ供給機構、β線源、検出器等からなる）、流量計及び流量制御器、吸引ポンプ、演算制御器、表示部及び記録部等からなる。

SPM質量濃度測定機以上に高感度性能が要求されるため、各社とも以下に示す改良点が施されている。

- (1) 計数時間の延長、β線の照射位置の改良及び適切な線源量の設定等により感度上昇が図られている。
- (2) 石英繊維製フィルタの厚みの従来品より薄いものへの変更及び、フィルタ材質のPTFE製への変更。これらの改良により、バックグラウンドの低減を図ることが可能となり感度が

上昇した。

- (3) (1)と(2)を組み合わせることにより、従来機に比べて数倍(約 3~5 倍) 感度が上昇した。これに伴い、低濃度域での再現性について改良が図られている。
- (4) 測定粒子を直接直管を通してフィルタに導入する構造に統一され、サンプリング時のロスが最小限となるよう改善されている。

しかし、PM<sub>2.5</sub> 測定機は機械的な構造改良の途上であり、低濃度域における測定精度の確認が必要であること、PTFE 製フィルタの吸湿性は低い、高温多湿であるわが国の夏季において、測定値に正の誤差を生じやすいこと、また、気温や PM<sub>2.5</sub> の組成等により程度の差はあるが、試料採取時の半揮発性物質の揮散による負の誤差を生じることから、これらの測定値に与える影響の把握、ならびに正確な濃度を測定するため、誤差の解消に向け、測定機器の改良等が今後の課題と言える。

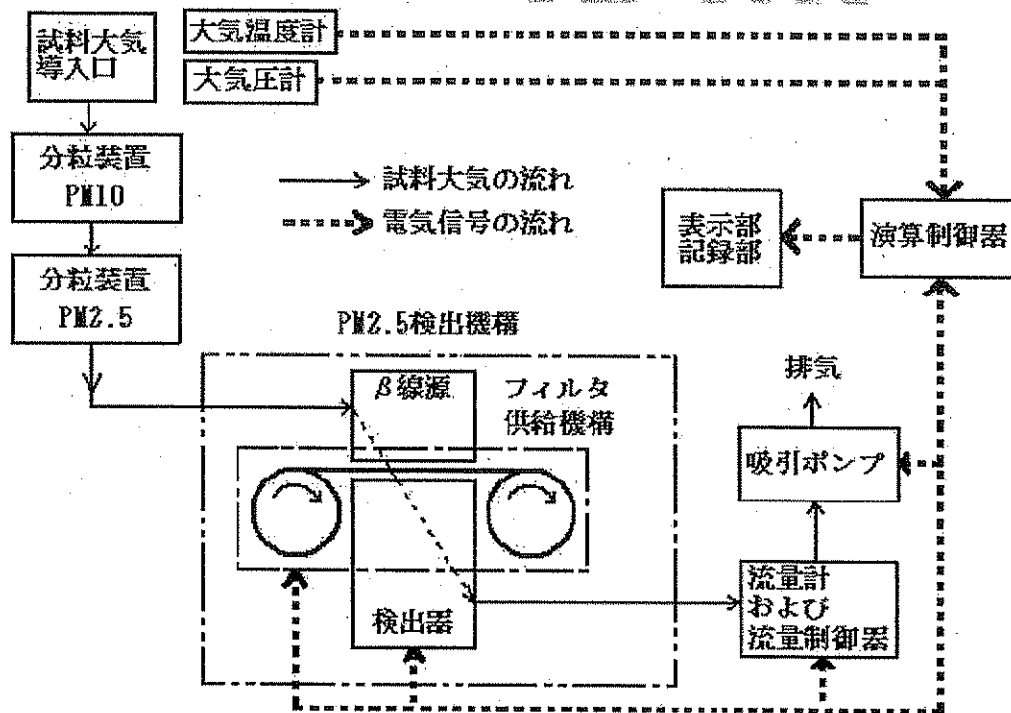


図7.3.1 β線吸収法自動測定機の構成例(環境省 (2007))

### 7.3.2. TEOM

TEOM は図 7.3.2 に示すように試料大気吸引部、PM<sub>2.5</sub> 捕集・検出機構 (センサー部)、コントロールユニット等から構成されている。

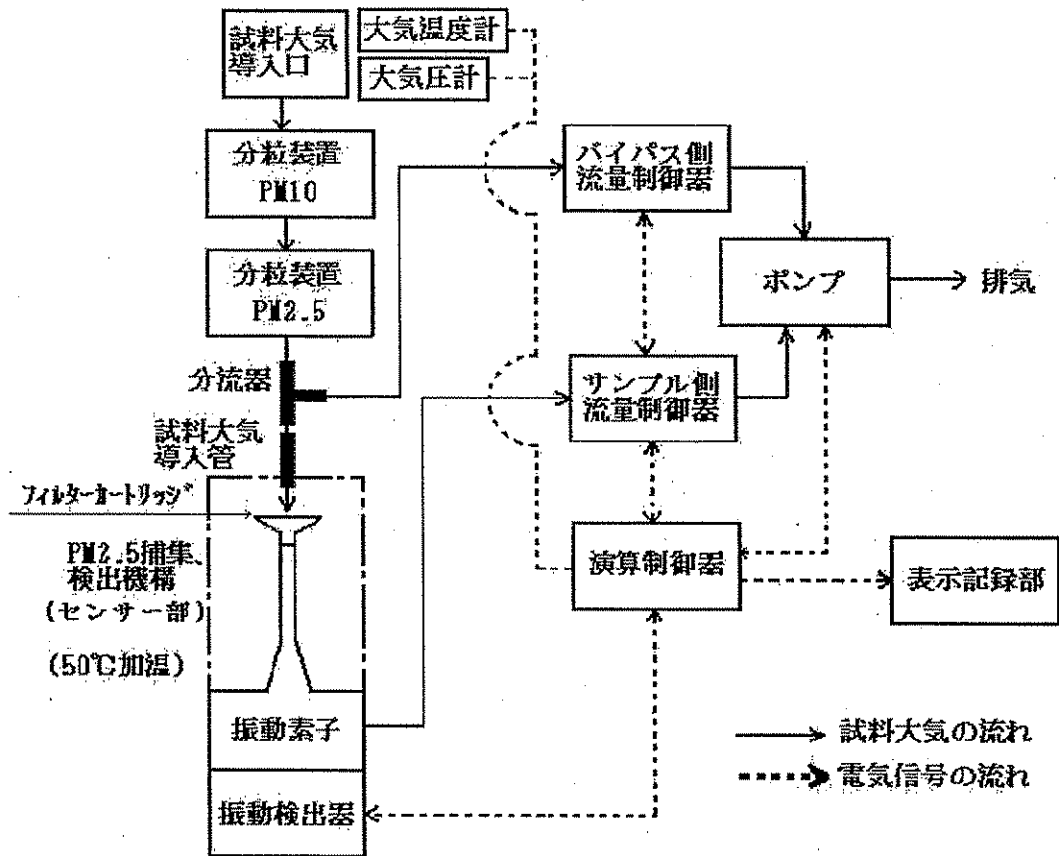


図 7.3.2 TEOM 自動測定機の構成例(環境省 (2007))

TEOMによる質量測定は分解能は $0.01\mu\text{g}$ と非常に高感度であり、粒子状物質の粒径、形状、比重などに影響されず連続測定が行えるという特徴を持つ。現在 TEOM 自動連続秤量機能については米国サーモエレクトロン社が特許権を有しており、市販されている機器は同社製のみである。

現在、環境濃度測定用として市販されている機種は Series 1400a Ambient Particulate Monitor (以下、1400a という) で、フィルタ設定温度は $50^{\circ}\text{C}$ である。

また 1400a に除湿ユニットとして拡散式除湿管(パーマピュアドライヤ)を取り付け、フィルタ温度を $30^{\circ}\text{C}$ に設定した SES (Sample Equilibration System) TEOM も市販されている。SES TEOM では拡散式除湿管による除湿を行うことにより水分影響を取り除き、かつフィルタ部の温度を $30^{\circ}\text{C}$ とすることにより半揮発性物質の揮散を抑制しているが、設定温度 $30^{\circ}\text{C}$ であっても、揮散の影響は無視できない。半揮発性物質の揮散による負の誤差要因について改善するためのシステムも近年開発されている。

TEOM 法は高感度であるがゆえに、周辺条件があまり変化しない場所に設置する必要がある。また、温度依存性があることから、フィルタ捕集部を含む振動子等を一定の温度条件に設定し、

気温変化による影響の抑制が必要である。一方、湿度変化による影響も受けやすいため湿度変化についても留意が必要である。これらの課題の解消に向け、さらなる機器の改良が必要である。

1400a ではフィルタ補集部及び試料大気導入管部を 50℃に加温し、粒子状物質中に含まれる水分やフィルタカートリッジに付着した水分を蒸発させるシステムを持つため、加温により浮遊粒子状物質中に含まれている水分以外の半揮発性物質も同時に揮散することから、一般に 1400a による質量濃度の測定値は標準測定法に比べてやや低めの値を示す傾向が見られる。

SES TEOM では半揮発性物質の揮散が抑制されているが、高温多湿であるわが国の夏季においては十分な性能を得られない可能性があるため、使用条件について検討が必要である。

また、TEOM は電源電圧の変動の影響を受けやすい機器である。電源電圧の衝撃ノイズ(エアコン、モーター等の ON-OFF による電圧の急激な変化)によって周波数出力にノイズが発生し長く残留するため、実際とは異なる測定値を出力する場合があることにも留意が必要である。

### 7.3.3. 光散乱法

機器構成が単純であり高感度であるが、原理的に霧や雪などの影響を強く受ける測定法である。他の方式の測定機と比べて低コストであり、一般的に小型軽量で内蔵バッテリーを用いた測定が可能な機種が多く、容易に可搬できる特徴がある。視程と光散乱法の測定値は比較的良好に一致すると言われており、このような目的に特化して測定するのも一方法と考えられる。

最近、試料採取部に PM<sub>2.5</sub> 分粒装置を装着し、PM<sub>2.5</sub> のみが検出部に導入されるように改良した装置が実用化され市販されている。また、粒径別に区分してそれぞれの粒子数を計測し、あらかじめ粒径区分別に設定した F 値を掛けることにより、測定精度の向上を図った装置が実用化され市販されている。粒径別測定方法は今後期待できる方法と考えられるが、光散乱法としては比較的高価であり、β線吸収法や TEOM などと比べて価格のメリットは減少する。一部の実測例では FRM との一致性も比較的良好であるが、詳細なデータがまだ取られておらず、わが国における有効性の検証が今後の課題である。

光散乱法は試料大気を光散乱式測定機の検出部に導入したときに例えば雪や霧のような PM<sub>2.5</sub> 以外の粒子も散乱光を発生し、粒子状物質として測定されることから注意が必要である。また F 値は測定する地域、季節によって異なることから、校正頻度も重要である。

### 7.3.4. その他自動測定機の動向

現在米国では、PMc(PMcoarse)の自動測定機の開発が行われている。これは、分粒装置として PM<sub>10</sub> インパクタの後段に PM<sub>2.5</sub> パーシャルインパクタを装備し、PM<sub>2.5</sub> 及び PMc(PM<sub>10-2.5</sub>) を同時に測定するものであり、現在は β線吸収法及び TEOM において開発が進行している。β線吸収法、TEOM 及び光散乱法以外の質量測定法として、CAMM(Continuous Ambient Mass Monitor) がある。CAMM 法は、メンブランフィルタに PM が付着捕集されることに

よる圧力損失を測定する方法で、標準に対するキャリブレーションが必要となる。ただし、現状では詳細なデータが取られておらず、わが国における有効性の検証が今後の課題である。

#### 7.4. PM2.5の成分濃度測定方法

##### 7.4.1. 成分濃度測定のための捕集方法

環境大気中に浮遊するPM<sub>2.5</sub>は、PM<sub>2.5</sub>分粒器付きのローボリュームエアサンプラを用いて捕集される。捕集にあつては、各目的成分の分析に適したフィルタを用いる。必要によりデニューダ等で妨害ガス成分を除去する場合もある。

成分分析を目的として試料採取を行う場合、分析方法、前処理方法、フィルタの目的成分含有量等を考慮して選択する必要がある。また、下記についても考慮する。

- (1) 0.3 $\mu$ mの粒子に対して99.7%以上の捕集効率を有すること。
- (2) 化学的な反応性が少ないこと。特に、SO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>等の酸性ガスの吸着が少ないこと。
- (3) 取扱上十分な強度を持つこと。

質量濃度も測定する場合は吸湿性、帯電性等についても考慮しなければならない。一般に用いられているPTFEフィルタ及び石英繊維フィルタの特徴について表7.4.1に示す。

表 7.4.1 PTFEフィルタ及び石英繊維フィルタの特徴

フィルタ種類	PTFE	石英
分析可能成分	金属成分 イオン成分 PAH Si 質量濃度	金属成分 イオン成分 PAH 炭素成分 質量濃度
フィルタの扱い易さ	サポートリング付きは使い勝手がよい。サポートリング無しは、フィルタが薄いこと、静電気を帯びやすいことから扱いにくい。	フィルタがもろく、くずれやすい。
質量濃度測定	静電気の影響を受け、測定精度が上がりにくい。 静電気除去が必要。	比較的静電気の影響を受けにくい。
圧力損失	高い。 10~20mmHg程度 (面速 1cm/sec)	低い。 5mmHg程度(面速 1cm/sec)
不純物	比較的少ない。	多い。
吸湿性	小 石英フィルタの1/3~1/4程度	大
フィルタ強度	大	小
フィルタ厚み	薄い。 20~30 $\mu$ m	厚い。 0.5mm程度

a) 金属元素分析用フィルタ

金属元素分析用試料採取に用いられるフィルタには石英繊維製フィルタ、ニトロセルロース製フィルタ、PTFE製フィルタなどがあるが、採用する分析法に応じて、適切なフィルタを選択する必要がある。例えば、蛍光X線分析法においては非破壊分析であり、フィルタの分解操作が無いことから、質量濃度測定に用いたフィルタ(PTFE製フィルタなど)を分析に供することができる。

b) イオン成分分析用フィルタ

粒子状物質中のイオン成分の測定では試料採取中に受けるガス状成分の吸着や、一旦フィルタ上に捕集されたイオン成分の揮散によって正や負の誤差を生じる可能性がある。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の採取にあたっては、ガス状成分を除くためのデニューダを使用すると正のアーティファクトによる過大評価を防ぐことができる。

また、フィルタ上に捕集したイオン成分の揮散による損失は、後段に吸着用試薬を含浸させたバックアップフィルタを使用することにより補正することができる。フィルタとデニューダ、バックアップフィルタとの組み合わせの一例を表 7.4.2 に示す。

表 7.4.2 デニューダ、フィルタ材質及びバックアップフィルタの組み合わせ例  
(環境省 (2007))

粒子中の対象成分	デニューダ	フィルタ材質	バックアップ フィルタ
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、 Na <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、 Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup>	—	石英繊維 ニトロセルロース PTFE	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MgO 製デニューダ	ナイロン	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 塗布デニューダ	石英繊維 ニトロセルロース PTFE	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 含浸フィルタ
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	クエン酸 塗布デニューダ	石英繊維 ニトロセルロース PTFE	クエン酸 含浸フィルタ

c) 炭素成分分析用フィルタ

炭素成分 (有機炭素(OC、Organic Carbon)、元素状炭素(EC、Elemental Carbon)、炭酸

塩炭素(CC、Carbonate Carbon)分析用試料採取フィルタには前もって900℃-3時間の加熱処理した石英繊維製フィルタを用いる。

#### d) 多環芳香族炭化水素(PAH)分析用フィルタ

粒子状 PAH の分析用試料採取フィルタには、ガラス繊維製又は石英繊維製フィルタ等を用いる。

### 7.4.2. イオン成分測定法

大気微小粒子中のイオン分析方法は、多成分同時分析法としてイオンクロマトグラフ法(IC)が広く使用されている。ICは別々のカラムを使って、陰イオン(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>他)と陽イオン(K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>他)への適用が可能である。すべてのイオン分析法は、試料採取したフィルタを脱イオン蒸留水で抽出する必要があり、その後、ろ過を行って不溶性残渣を除去してから分析を行う。アンダーセンエアサンプラのような捕集面がスポット的な捕集試料は、スポットごとに均一捕集が保証されることを確認できない場合が多く、捕集試料を丸ごと分析試料とすることが望ましい。

ICにおいては、無機の陰イオン及び有機酸の同時分析が求められているが、保持状態が類似している成分が多く分析が難しい。特に無機イオンと酢酸、乳酸などの有機酸の分離には、グラジエント溶離法(溶離液の濃度を分析中に変化させる手法)や有機酸分離用の分離カラムを用いて別に測定するのがよい。

近年普及してきたオートサブレッサはサブレッサに連続自動再生機能を付加したもので、再生液を流す方式(化学的サブレッサ)のほか、電気透析形や電解形の再生液を用いない方式(電氣的サブレッサ)のものもある。溶離液ジェネレータは閉鎖系にて電氣的に溶離液を生成する装置で、カートリッジ化された溶離液原液を用い、超純水を供給するだけで任意の濃度(0~数百mmol/Lの範囲で任意に変更できる)の溶離液を自動生成する。また機器制御プログラムを用いて生成濃度を自動変化させることも可能で、容易にグラジエント分析を実施できるように改良されている。溶離液原液カートリッジには、KOH、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H(メタンスルホン酸)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>等がある。溶離液の作成に掛かる操作が省略され、濃度も任意に変更可能であり、且つ汚染も少ないことから、現在急速に普及している。

精度管理においては、試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するため、同一条件で採取した2つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度の測定対象物質について、両者の差が30%以下であることを確認する(個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する)必要がある。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等、種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。二重測定は、その必要性に応じて、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行うとよい。



イオン成分測定において分析結果を用いたイオンバランス値の確認は、異常値判定の1手法として有効である。一般環境では、ほぼイオンバランスが成り立つことから、代表的なイオン(陰イオン( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )、陽イオン( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ))についての分析結果より、陰イオン、陽イオンの当量濃度の合計比は以下のようになる。

$$\text{陰イオン当量濃度合計} / \text{陽イオン当量濃度合計} = 0.8 \sim 1.2$$

合計比が上記範囲内にある場合、大凡代表性のある結果であると判断して良い。但しすべてのイオン成分を用いているわけではないため、未測定成分( $\text{CO}_3^{2-}$ など)が多量に存在する場合などは範囲から外れる可能性があるため留意したほうがよい。

#### 7.4.3. 無機元素の測定方法

無機元素の分析に適用可能な方法は、大別すると次の2種類に分けられる。一つは、PM<sub>2.5</sub>など大気粉じん試料を湿式分解処理し、ICP発光分析法(ICP/AES、Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry)およびICP質量分析法(ICP/MS、Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry)で測定する方法である。もう一つは、前処理操作をほとんど必要としない非破壊分析法であり、蛍光X線法(波長分散型、エネルギー分散型)、中性子放射化分析法、PIXE法(Particle Induced X-ray Emission: 荷電粒子線励起X線分析法)等がある。まずこれらの方法について概要を述べ、後にこれらの手法における精度管理の留意事項を記す。

##### a) ICP/MS法

フィルタに捕集された微小粒子の分解法には、酸分解法、アルカリ分解法等があり、その分解溶液中の元素分析方法には、原子吸光法、ICP/AES法、ICP/MS法等がある。本来、元素ごとに最適な前処理法、分析法を選択すべきではあるが、通常は分析にかかる時間と経費、要求される精度等を勘案して選択される。

試料の前処理分解法としては、操作が手軽で多くの元素に適用できる圧力容器による酸分解法が普及している。しかし、試料量や使用する酸の種類、使用量に制限が多い欠点もある。特に微量試料の分析に向かない。分析対象試料量と目的成分、測定法の全体を考慮して前処理法を選択すべきである。また分析法については、多元素を同時にかつ高感度で測定できることからICP/MS法が特に普及してきた。ただし、質量数80以下の元素の分析において様々な干渉があること、10ppm以上の主成分が多量に入っている複雑なマトリックス溶液では精度の良い結果を得ることが難しいことから、結果の解析に相当の熟練を要する。測定溶液や目的元素によっては、原子吸光法あるいはICP/AES法を用いるか、ICP/MS法とそれらの方法を併用した方が安心である。

最近、微量試料の直接分析法としてレーザーアブレーション-ICP/MS法が注目されている。

直径 1mm 前後のスポットサンプリング試料で十分測定が可能であるが、ルーチン分析への応用にはまだかなりの時間がかかる。

b) 中性子放射化分析法(機器中性子放射化分析 (INAA、Instrumental Neutron Activation Analysis) 法

原子炉において、安定な原子核(安定核種)に中性子を照射することによって不安定な原子核(不安定核種=放射性核種)に変換(放射化)する。この放射性核種は放射壊変を生じて再び安定核種に壊変するが、壊変により、始めに存在した放射性核種の個数が半分になるのに要する時間を半減期と呼び、核種により固有の値をとる。また放射壊変に伴って放出される放射線(壊変ガンマ( $\gamma$ )線)のエネルギースペクトルも核種により固有の値となる。従って半減期や壊変 $\gamma$ 線のエネルギースペクトルを測定することにより核種を同定することができ、壊変 $\gamma$ 線のエネルギー強度を測定することにより核種の存在量(個数)を求めることが可能となる。このような手法により、放射化前の安定核種からなる試料の元素成分を分析する方法を中性子放射化分析(NAA、Neutron Activation Analysis)法という。1960年代までは試料の放射化後、化学的分離操作を行い、放射性核種を放射化学的に目的元素別に精製した後に測定する手法が主流であったが、1970年代以降、高感度な半導体検出器( $\gamma$ 線測定用ゲルマニウム半導体検出器)が開発され、また多チャンネル波高分析器の性能が向上し、エネルギー分解能が飛躍的に向上した結果、計数機器のみを用いての高精度な分析が可能となった。機器中性子放射化分析(INAA)法は試料の放射化後、目的元素の化学的分離操作を必要とせず、分析化学の経験がなくとも測定が可能であり、また非破壊分析であることから急速に普及した。現在では中性子放射化分析法とは INAA 法を指し、目的元素の化学的分離を行う手法は RNAA(Radiochemical Neutron Activation Analysis)法と呼ばれ区別されている。

INAA 法の特徴は以下のようなものである。

- (1) 高感度(ppm より高い感度で分析できる)
- (2) 微量の試料でも分析できる(数 mg で分析可能)
- (3) 化学的状态に影響されない
- (4) 照射時間、冷却時間を調整することにより、多数の元素について同時分析できる
- (5) 現在国内にある研究炉は少なく、炉の運転スケジュール(管理スケジュール及び施設利用の予約等)、地理的条件等の制約を受ける
- (6) 非破壊分析ではあるが、照射後の試料は放射線管理区域のみでしか取り扱えず、一般の実験室での試料の再利用は不可能
- (7) 照射を受ける試料、器具等の取り扱いは放射線管理規定に従う。分析後の廃棄物(試料、器具等)についても同様

c) PIXE 法

PIXE 法とは 1970 年に S.A.E.Johanson らにより提唱された超微量元素分析法であり、以下のような特徴がある。

- (1) 高感度(ppm より高い感度で分析できる)
- (2) 微量の試料(数  $\mu\text{g}$  の試料)でも分析できる(mg オーダーの試料に対して ng オーダーの微量分析も可能)
- (3) 化学的狀態に影響されない
- (4) 多元素同時分析(Na からウラン(U)までの元素を同時に定量分析できる)
- (5) 大型設備 (加速器) が必要
- (6) 大氣中の微小粒子状物質の分析には、専用の採取装置が必要

PIXE 法において現在最も多く用いられている加速器は静電加速器であり、非常に大型、また高価であることから、分析装置を所有している研究(分析)機関は一部に限られているのが現状である。従来高出力( $E_p=10\text{MeV}$  以上)であったサイクロトロンが改良が進んでおり、静電加速器に比べて小型、低価格な PIXE 分析専用極超小型サイクロトロン( $E_p=3.0\text{MeV}$ )も出現しており、今後の普及が期待される分析法である。PIXE 法は一般に真空中で実施されるが、近年大氣中 PIXE 分析法が注目されている。しかし、蛍光 X 線と同じく、粒子内部深くまで組成測定できる方法でないため、定量性が確保できている保証がなく、他方法との分析比較を行う必要がある。

#### d) 蛍光 X 線分析法

非破壊分析法の中で、蛍光 X 線分析法(波長分散型、エネルギー分散型)、は設備面、管理面において NAA 法や PIXE 法より手軽であり経費も比較的安価であることから一般に普及している。

蛍光 X 線分析法の測定原理について述べる。元素の原子核の周りにある電子軌道は、そのエネルギー準位がとびとびでかつ元素によって特有の値を持つ。試料中の元素に X 線を照射すると、照射された X 線が元素の電子軌道 (K 殻、L 殻、M 殻等) の電子を飛ばし、この空いた軌道に外殻の電子が落ち、そのエネルギー差が X 線として放出される。L、M 殻の電子が K 殻へ落ちた場合に生じる X 線をそれぞれ  $K\alpha$ 、 $K\beta$  線、M 殻の電子が L 殻へ落ちた場合の X 線を  $L\alpha$  線と呼ぶ。これらの X 線 (蛍光 X 線) は、各元素に特有な波長を持ち特性 X 線と呼ばれ、この特性 X 線の波長により定性分析、その強度により定量分析が可能になる。蛍光 X 線分析計には蛍光 X 線を分光結晶により分光し、X 線の波長と強度を測定する波長分散方式と、分光せず半導体検出器で測定し、波高分析器(マルチチャンネルパルスハイトアナライザ)で波長とエネルギー強度を得るエネルギー分散方式がある。

蛍光 X 線分析法は数 ppm レベルの成分の分析に有効であり、一般的に主成分の分析に用いられる。最近では放射光の利用による蛍光 X 線分析により、微量分析も可能となってきた。PM<sub>2.5</sub>

など微量の大気粉じん試料の分析には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析法が適用できる。エネルギー分散型蛍光 X 線分析法には以下のような長所がある。

- (1) 分析が迅速
- (2) 非破壊分析
- (3) スペクトルは化学的状态に影響されない
- (4) 同族元素の分析が容易
- (5) ホウ素(B)からウラン(U)までの分析が可能
- (6) 定性定量分析が可能である

蛍光 X 線分析法の問題点は、測定する蛍光 X 線がマトリックスの組成により吸収される強度の低下や、別のマトリックスでは共存元素の蛍光 X 線に励起されて強度が増加するマトリックス効果をいかに除去し、補正するかという点である。しかし、このような影響は、試料の厚さがろ紙上のばいじんや粒子状物質のように、数十  $\mu\text{m}$  以下の厚さでは無視できる。そのため、ばいじんや粒子状物質中の成分測定は、蛍光 X 線法により精度よく分析ができる試料の 1 つである。

蛍光 X 線分析法はバルク分析法でないため、試料性状によって定量精度が大きく異なる。標準試料との比較分析や他方法による分析比較を行うことが精度管理において望ましい。

これらの方法による分析結果の精度管理にあたっては、試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するため、同一条件で採取した 2 つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度の測定対象物質について、両者の差が 30% 以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の  $\pm 15\%$  以内であることを確認する）こととされている。差が大きい場合は測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。また、類似標準試料の並行分析による測定値の精度管理を行うことも測定結果の精度管理に有効である。

無機元素に限らず全ての化学成分の分析において必須なことであるが、トラベルブランク試料による全行程の精度管理も重要である。

また、ICP/MS 法においては、ICP/MS 法による分析値は、低質量、中質量、大質量範囲で感度の安定性が異なるため、内標準元素をそれぞれの範囲で 1 成分（試料中に検出限界値以上の濃度で含まれていない成分）を目安として測定結果の補正を行う必要がある。

#### 7.4.4. 有機化学成分測定方法

ローボリュームサンプラなどを用いて石英ろ紙等の上に捕集された大気粉じん中の PAH 類を測定する方法について解説する。大気粉じん中の PAH 類は、有機溶媒による抽出、精製などの前処理操作をへて、HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 蛍光検出法あるいは GC/MS による機器分析を行う。HPLC 法で測定する場合は、測定対象 PAH の適切な励起波長と蛍光波長を設定し、得られたクロマトグラムから検量線法を用いて定量を行う。