011
ISSN 0386－5878
土木研究所資料第1924号

土木研究所資料

粒子状物質の測定法

昭和58年2月

建設省土木研究所
道路部交通環境研究室

Copyright © 1983 fiscal year by P.W.R.I

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Directer of P.W.R.I.

この報告書は，土木研究所長の承認を得て刊行したものである。したがって，本報告書の全部又は一部の転載，複写は土木研究所長の承認を得ずしてこれを行ってはならない。

まえがき

わが国におけるモータリゼーションの進展に伴う自動車の急速な増加などの原因により，自動車排出ガスによる大気汚染が社会問題のひとつとしてとりあげられている。

その中で，一酸化炭素，窒素酸化物などのガス状物質については，従来より少しずつ研究が進められて知見の蓄積がなされており，発生源対策もその効果が着実に表われている。それに対して，粒子状物質については，研究も緒についたばかりである。

そこで，ここでは粒子状物質について調査研究に着手するための第一段階として，質量濃度，粒径分布，化学的組成などのデータを収集するのに必要な，測定方法に関するこれまでの基礎的知識を把握するために，既存の文献，資料を収集し，これをもとに整理を行い，内部資料として道路事業に携わる関係者にわかりやすくとりまとめたものである。

粒子状物質の特性を把握するための測定法に限らず，粒子状物質の概要，環境行政の現状などについても記述してあるので，今後の粒子状物質を調査していくための資料として役立つものと考えている。

文献の収集は，㈱環境技術研究所に依頼して行い，それをとりまとめたものである。

この資料作成にあたっては，参考文献などに記載されている図表等は正確を期するためそのまま引用した。詳細については原論文に立ちかえって再度調査していただきたい。

昭和58年2月

交通環境研究室　足立義雄
吉川良行

目　　次

まえがき
§1　粒子状物質の基礎 …… 1
1.1　粒子状物質の概念 …… 1
1.2　粒子状物質の工学的分類 …… 1
1.3　粒子状物質の性質 …… 1
1.4　粒子状物質に対する環境行政の現状 …… 2
1.5　浮遊粒子状物質の測定法 …… 6

§2　浮遊粒子状物質の調査方法 …… 16
2.1　調査項目と調査方法 …… 16
2.2　サンプリング方法 …… 17
2.3　捕集と気象との関係 …… 18
2.4　サンプリング用の沪紙 …… 19

§3　浮遊粒子状物質の質量濃度測定法 …… 21
3.1　ローボリウムエアサンプラ法（ＬＶＳ法） …… 21
3.2　光散乱法（デジタル粉じん計） …… 26
3.3　圧電天秤法（ピエゾバランス法） …… 28
3.4　ベータ線吸収法 …… 31

§4　浮遊粒子状物質の質量濃度測定方法の比較 …… 35
4.1　ＬＶＳ法（標準測定方法）との比較 …… 35
4.2　等価測定方法間の比較 …… 39

§5　浮遊粒子状物質の粒度分布測定方法 …… 44
5.1　顕微鏡法 …… 44
5.2　アンダーセンサンプラー法 …… 46

§6　浮遊粒子状物質の粒径分布測定方法の比較 …… 49
6.1　アンダーセンサンプラー法の評価 …… 49
6.2　粒径分布測定法の今後の展望 …… 50

§7　浮遊粒子状物質の組成分析 …… 51
7.1　分析の意義と方法 …… 51
7.2　試料の前処理 …… 55

7.3　無機元素類の分析法 …… 57
7.4　有機成分の分析法 …… 78
7.5　構造・形態の分析法 …… 84

§8　解　　析 …… 86
8.1　解析－I　粒径分布の検討 …… 86
8.2　解析－II　ＣＥＢ法；元素濃度間の相関性 …… 87

§9　浮遊粒子状物質の測定・分析法のまとめ …… 93
9.1　浮遊粒子状物質の濃度（質量濃度）測定 …… 93
9.2　浮遊粒子状物質の粒径分布測定 …… 93
9.3　浮遊粒子状物質の組成分析 …… 93
9.4　解 析 手 法 …… 94

参 考 文 献 …… 95

1　粒子状物質の基礎

1.1　粒子状物質の概念[1)～3)]

大気中には，ガス状物質の他に，浮遊する粒子状物質があり，大きさは分子程度の大きさである10^{-3} μのものから，肉眼でも識別しうる数100 μの大粒径のものに至るまで，広い粒径範囲にわたっている。

固体または液体が気体中に微粒子の状態で浮遊しているものを，煙霧質（Smog）またはエアロゾル（Aerosol）と呼んでいる。一般に，煙は固体分散質，霧は液体分散質を示していることから，両者を併せて煙霧質と呼ばれるようになった。また気体を分散媒としているところからエアロゾルと呼ばれる。

このような，固体および液体の浮遊状態にある粒子を指す場合に，次のように各種の呼称がある。例えば，大気粒子物質（Airborne particulate Matter）大気懸濁粒子状物質（Air Suspended Particulate），浮遊粒子状物質（Suspended Particulate Matter）である。

本報告書では，粒径10 μ以下の浮遊状態にある粒子を総称して浮遊粒子状物質（以下ＳＰＭと呼称する）に統一して扱うこととする。

1.2　粒子状物質の工学的分類

粒子状物質は，その生成過程および物理状態からいくつかの種類に分類されているので，表－1.1に工学的に分類した結果を記した。

表－1.1　粒子状物質の工学的分類[2)]

種　　別	状　態	生　成　過　程	備　　考
粉塵（dust）	固　体	機械的破砕，風化，工業的発塵	数μ～数100μ
フューム（fume）	固　体	金属および酸化物蒸気の凝縮	煙の一種とも考えられる
ミスト（mist）	液　体	液体の破砕懸濁，蒸気の凝縮	5μ以上
霧（fog）	液　体	水蒸気の凝縮	高濃度のミストとも言える
煙（smoke）	固体・液体	未燃焼物質（炭素など），燃焼蒸気の凝縮	
灰（ash）	固　体	不燃性物質（ケイ酸塩など）	
スモッグ（smog）		大気の逆転時に都市部で発生しやすい。	smoke と fog からなる

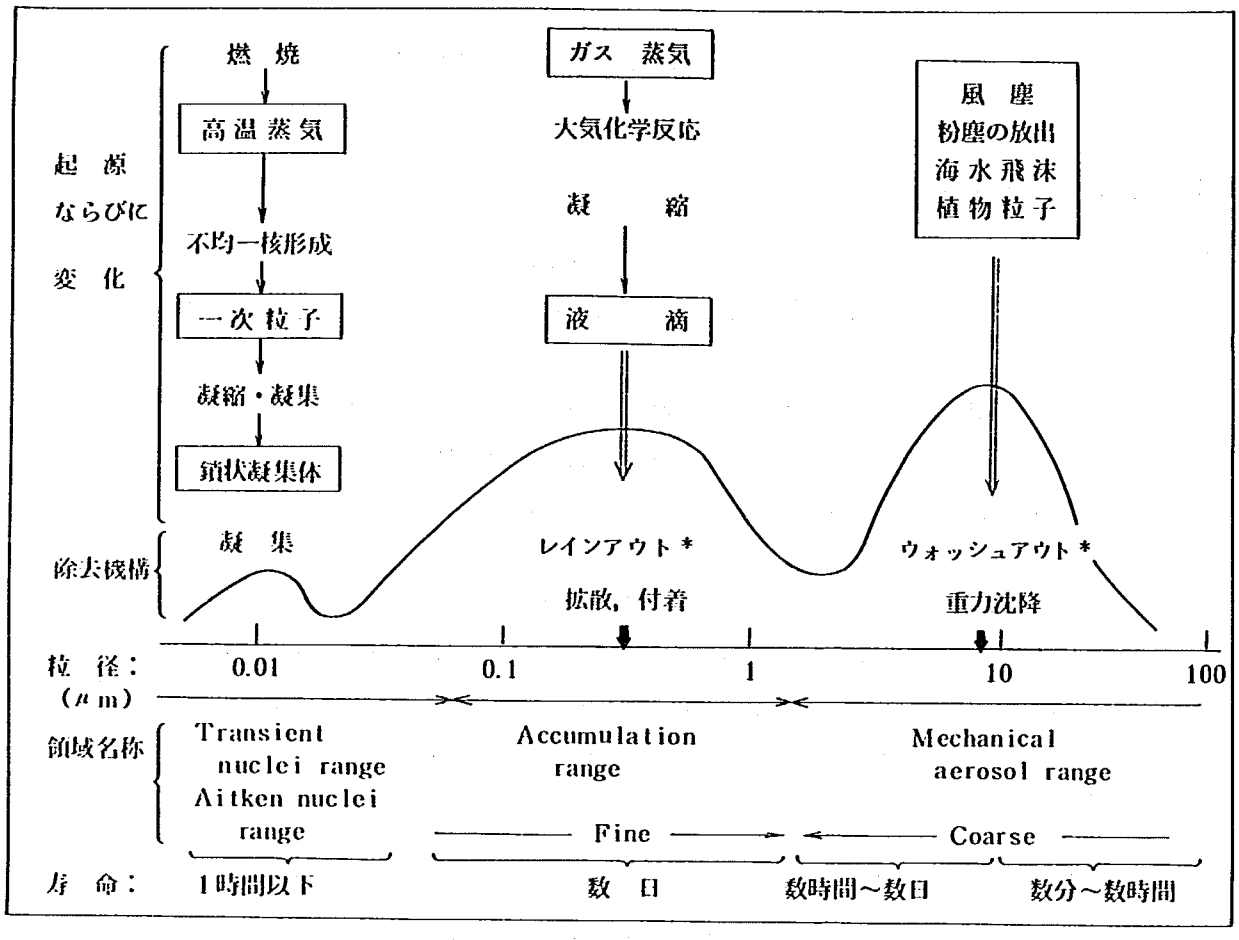
1.3　粒子状物質の性質

粒子状物質は，その粒度に応じて異なる物理的性質を示す。

極く微細な粒子は，気体とはとんど同じ挙動を呈し，分子の熱運動の影響を受けてブラウン(Brown)運動を行なう。そのため発生後短時間の間に凝集をくり返し，粒径の大きな粒子に成長していく。

大きな粒子は，固体の性質を呈し，重力の影響を受けて，ストークス（Stokes）の法則に従って沈降する。巨大粒子は，大気中から除去され易い。

このような粒子状物質の粒度範囲による分類と特性を図－1.1に示した。



図－1.1　粒子状物質の粒度範囲による分類と特性値[2)]

＊ウォッシュアウトとは，下層大気において，雨滴が粒子状物質を主として慣性衝突によりトラップする機構である。

レインアウトとは，上層で雲核の形成時に粒子状物質がとりこまれる機構である。

1.4　粒子状物質に対する環境行政の現状

1.4.1　浮遊粒子状物質の環境基準[2),3)]

わが国における粒子状物質対策は，固定発生原の排出規制を中心に昭和38年から始まる。昭和47年1月には浮遊粒子状物質の環境基準が設定された。

1）浮遊粒子状物質の定義

昭和47年の「浮遊粒子状物質に係る環境基準」の設定に先だち，当時厚生省に設けられていた委員会[注)]は，昭和45年12月25日付の「浮遊粒子状物質による環境基準に関する報告書」および昭和46年6月付の「浮遊粒子状物質による大気汚染の環境基準設定のための資料」を発表した。

これらの報告書の中で，浮遊粒子状物質の名称が初めて発表された。最初は「大気汚染の原因となる浮遊粉塵は，これまでは固体物質が破砕された微粒子をさしていたが，今後は生成過程を問わず，空気中に微細な粒子状で，浮遊しているものを総称するようになってきた」。しかし「大気汚染を引き起す微粒子は，固体の破砕にとどまらず，燃焼過程からのものが多く，フューム，ミストも微粒子と

注）生活環境審議会公害部会浮遊粉塵環境基準専門委員会

して大気中に存在している」ことなどを指摘し，始めて浮遊粒子物質という名称が提起された。

「浮遊物質とは分子の直径が0.002 μ～500 μの範囲の直径を有する粒子状，または粒子状として解釈すべきものをすべて含み，固体または液体の状態で存在するものとして考える」こととし，最終的に『浮遊粒子状物質とは，その化学的性質を考慮することなく，また生成過程を問わず，粒径10 μ以下の粒子状物質をいう』と定義され，現在に至っている。

2）環 境 基 準

「浮遊粒子状物質に係る環境基準」は，昭和47年1月に設定され，昭和48年5月8日の告示25号で改定されたが，内容は次の4点からなる。

(1) 対 象

大気中に浮遊する粒子状物質であって，この粒径が10 μ以下のものについて適用される。

その理由としては，

① 粒径10 μ以下の粒子は，沈降速度が小さいため，大気中に比較的長期間滞留すること。

② 粒径10 μ以下の粒子は，そのほとんどが気道または肺胞に沈着し，人の健康上有害な影響を与えるおそれがあると考えられること。

があげられている。

(2) 基準値

呼吸器系器官に対する長期的影響および短期的影響を考慮し，次の2つの値のいずれをも満すものとする。

① 1時間値の1日平均値が0.10 mg／m^3以下

② 1時間値が0.20 mg／m^3以下

(3) 大気汚染の評価

昭和48年6月12日の環境庁大気保全局長通達「大気汚染に係る環境基準について」で環境基準による大気汚染の評価の方法が次のように述べられている。

① 短期的評価

環境基準が，1時間値または1時間値の1日平均値についてという条件のもとに定められているので，測定を行なった日，または時間についてその評価を行う。

この場合，異常と思われる測定値が得られた際は，種々の検討を加え，地域の大気汚染状況を正しく反映していない場合は，評価対象としない。

なお，1日平均値の評価にあたっては，1時間値の欠測（前記の評価対象としない測定値を含む）が1日（24時間）のうち4時間をこえる場合には，評価対象としない。

② 長期的評価

当該地域の大気汚染に対する施策の効果などを適確に判断するうえからは，年間にわたる測定結果を長期的に観察したうえで評価を行うことが必要であるが，測定時間・日における特殊事情が直接反映されること等から，次の方法により長期的評価をする。

方法としては，WHOの考え方を参考として，浮遊粒子状物質に係る年間にわたる1日平均値である測定値につき，測定値の高い方から2％の範囲内にあるものを除外して評価する（98％値）。

ただし，人の健康の保護を徹底する趣旨から，1日平均値につき，環境基準をこえる日が2日以上連続した場合には，このような取扱いを行なわずにその評価を行なう。

3）測 定 方 法

(1) 規定の経過

浮遊粒子状物質の環境基準に係る測定方法は，次の経過を経て，現在4種類の方法が規定されている。

◦昭和46年6月の環境庁大気保全局長通知になる「浮遊粒子状物質に係る測定方法について」によって小容量法（ローボリウムエアサンプラー法）および光散乱法の2種類が規定されている。

◦昭和56年6月には「浮遊粒子状物質に係る測定方法の改定について」によって，圧電天秤法とベータ線吸収法の2方法が追加され，先行2法と併せ，現在では4方法が告示されている。

なお，大容量法（ハイボリウムエアサンプラー法）については，小容量法に規定する性能が得られれば使用することが出来る。

(2) 測定方法の概要

次に測定方法の概要を示す。

① 沪過捕集による質量濃度測定方法（小容量法）

大気中に浮遊する粒子状物質から，10μ以下のものを分離捕集するために，多段型分粒装置またはサイクロン式分粒装置を装着した沪過捕集による重量測定法（小容量法）で，ローボリウムエアサンプラー法という。

② 光 散 乱 法

粒子による光の散乱の強さを測定することにより，粒子の量を相対値として自動連続的に検出する方法である。

この測定法は，同時に測定した沪過捕集法の測定値との比〔F値〕を求める。このF値により質量濃度に換算する（相対－連続測定法）。

③ 圧電天秤法（ピエゾバランス法）

標準測定方法による測定値と等価な値が得られる測定方法として，昭和56年に追加採用された測定方法である。水晶発振子の振動数が，その上に付着した物質の質量に比例して減少することを利用して，浮遊粒子状物質の質量濃度を求める（相対－連続測定法）。

④ ベータ線吸収法

圧電天秤法と同じく等価な値が得られる方法として，追加採用された方法である。エネルギーの低いベータ線が物質の質量に比例して吸収されることを利用したものであり，大気中の浮遊粒子状物質を沪紙上に捕集してからベータ線の強度を測定し，質量濃度を求める（相対－連続測定法）。

4）浮遊粒子状物質に係る環境基準関係の告示，通達

次に記した通達類があるが，ここでは表題だけを記す。

(1) 「浮遊粒子状物質に係る環境基準について」

昭和47年1月11日 環境庁告示第1号

昭和48年5月8日 環境庁告示第25号により廃止。

(2) 「浮遊粒子状物質に係る環境基準の設定について」

昭和47年2月14日 環大企第27号 環境事務次官

(3) 「浮遊粒子状物質に係る環境基準の設定について」

昭和47年2月14日 環大企第28号 環境事務次官

(4) 「浮遊粒子状物質に係る測定方法について」

昭和47年6月1日　環大企第88号　環境庁大気保全局長

(5) 「大気の汚染に係る環境基準について」

昭和48年5月8日　環境庁告示第25号

(6) 「大気汚染に係る環境基準について」

昭和48年6月12日　環大企第143号　環境庁大気保全局長

(7) 「浮遊粒子状物質に係る測定方法の改定について」

昭和56年6月25日　環大企第277号　環境庁大気保全局長

1.4.2 我が国における浮遊粒子状物の環境濃度の現況

1）測定局の現況

常時監視局における"浮遊粒子状物質の測定法"は，標準測定法である沪過捕集による質量濃度測法では1時間平均濃度を連続的に測定することが困難なため，光散乱法で行っている。しかしこの方法では沪紙捕集法との比（F値）を用いて質量濃度に換算しなければならない煩雑さがある。そのためにSO_2や$NO-NO_2$等に比べると，浮遊粒子状物質を連続測定している測定局は少なく，55年度で比較するとSO_2測定局1,611局，$NO-NO_2$測定局1,206局等に対し，浮遊粒子状物質測定局は276局である。

49年度から55年度の間の測定局数の推移は表－1.2に示す通りである。

表－1.2　浮遊粒子状物質測定市町村数及び測定局数の推移[4)]

項目＼年度		49	50	51	52	53	54	55
総数	市町村数	55	73	98	84	92	108	131
	測定局数	92	145	187	179	207	231	276
有効数	市町村数	54	71	94	84	91	105	128
	測定局数	88	139	177	177	201	226	271

2）環境基準の達成状況

長期評価に基づく環境基準の達成状況は表－1.3に示した通りであり，その達成率は55年度において29.2％で，前年度までに比べ若干の改善はみられるが，依然として低い達成率にとどまっている。

表－1.3　環境基準の達成状況（長期的評価）[4)]

項目＼年度	49	50	51	52	53	54	55
測定局数	88	139	177	177	201	226	271
達成局数	16	22	50	43	45	46	79
達成率(%)	18.2	18.2	28.3	24.3	24.4	20.4	29.2

54年度と55年度の2年間の継続測定局の年平均値の増減状況を表－1.4に示したが，これからは55年度も前年度に対し横ばいの測定局が大部分であることがわかる。

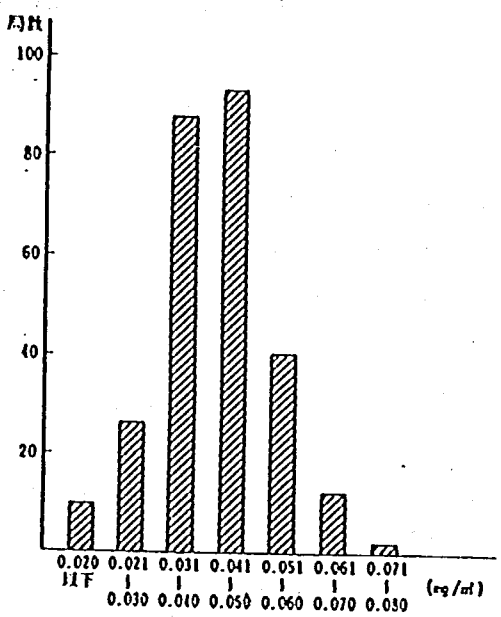
表－1.4　54，55年度継続測定局における年平均値の推移[4)]

区　　分	測定局数	割合(%)
浮遊粒子物質濃度が，増加している測定局	11	4.8
〃　横ばいの　〃	198	87.2
〃　減少している　〃	18	7.9
合　　計	227	100.0

(注)　54年度と55年度との差が年平均値で0.009mg／m³以内の場合を「横ばい」とし，0.010mg／m³以上の差がある場合を「増加」又は「減少」とした。

(3)　55年度年平均値の濃度分布

55年度における浮遊粒子状物質の年平均値の濃度分布を表－1.5と図－1.2に示した。これらをみると，0.051mg／m³以上の測定局の比率は19.9％（54局）で前年度の30.1％（68局）に比べ減少している。



図－1.2　浮遊粒子状物質の年平均値の濃度分布[4)]

表－1.5　浮遊粒子状物質の年平均値の濃度分布[4)]

項目＼濃度区分(mg/m³)	0.020 以下	0.021～0.030	0.031～0.040	0.041～0.050	0.051～0.060	0.061～0.070	0.071～0.080	合計
測定局数	10	26	88	93	40	12	2	271
割合(%)	3.7	9.6	32.5	34.3	14.8	4.4	0.7	
累積(%)	3.7	13.3	45.8	80.1	94.9	99.3	100.0	

1.5　浮遊粒子状物質の測定法

浮遊粒子状物質の質量濃度および粒径分布を測定する方法の改良工夫は種々実施され，現在では多数の方法が発表されている。

これらの方法の中から，(A)現在でもまだ使用されている。(B)現在広く使用されている。(C)今後広く使用されると考えられる方法等について，概要を述べる（各測定法の右肩にⒶ，Ⓑ，Ⓒで示す）。

環境基準に制定された4方法は，3章以降に詳しく記した。

1.5.1 浮遊粒子状物質の質量濃度測定法

ＳＰＭ濃度の測定法は，大きく次の2つに分類することができる。

Ⅰ 質量濃度法；ＳＰＭの質量濃度を直接測定する方法。

1）沪紙質量測定法；沪紙に捕集したＳＰＭの質量濃度を天秤で秤る。

2）等価質量測定法；天秤以外の物理方法で，捕集したＳＰＭの質量濃度を求める方法であるが，検出方法によって圧電天秤法（ピエゾバランス法）およびβ線吸収法に分れる。

Ⅱ 相対濃度法

1）光散乱法（デジタル粉塵計法）；粒子状物質が光路を通過する時に起る光量の変化からＳＰＭ量を測定する方法である。直接ＳＰＭの質量濃度をはかる方法ではないから相対濃度法といわれる。

2）朧度法（ネフェロメータ法）；光散乱法と同一原理によるが，光源にフラッシュランプ（クセノン管）を使用する。

Ⅲ その他の方法

ＳＰＭの濃度測定法には，採取時間については1時間値濃度を連続して自動的に測定する方法から，長時間かけてＳＰＭを捕集し，後で濃度を算出する方法等様々な方法がある。しかし，質量濃度法，相対濃度法の何れの装置による場合でも，環境基準が1時間値で定められていることから，これに対応して連続して1時間値を測定する装置には次の性能を必要とする。

① 測定される物理量が質量と一定の関係にあること。

② 1時間値の自動連続測定が可能であること。

③ 質量濃度の0～5㎎／m^3の範囲の濃度を1時間値で測定できること。

④ 校正粒子を使用し，標準測定方法との同時測定によって目盛を校正するための技術的手法が確立していること。

⑤ 複数の同種測定機の同時測定による1時間値の差が一定の範囲にあること。

⑥ 校正用粒子を用いずに，日常の校正が可能な技術的方法が確立していること。

⑦ 大気中のＳＰＭを標準測定法と同時に測定したときの指示誤差が一定の範囲にあること。

⑧ この他の性能としてＪＩＳ-Ｂ-7954（「大気中の浮遊粒子状物質の自動計測器」）に記載されている各項目に準拠すること。

以下に，上記のⅠ，Ⅱ，Ⅲの分類に従い，それぞれの方法から代表的なものを選び，概要を記した。

Ⅰ 質量濃度法

1）沪紙質量測定法

原理；捕集材として沪紙を使用し，一定時間，大気等の可検試料を吸引して，沪紙上にＳＰＭを捕集する。捕集前後の沪紙重量を0.1㎎まで化学天秤を用いて秤量し，その差を吸引気体容量で除してＳＰＭ濃度を求める方法である。単位は㎎／㎥として表示する。

この場合10μ以上の粗大粒子を除くために分粒器を使用する。この分粒器には種々の型式があるが，代表的なものは，①粒子の重量沈降を応用した多段型分粒器，②粒子の慣性力を応用したサイクロン式分粒器，インパクター分粒器等がある。

捕集用沪紙としては，ガラス繊維沪紙がよく用いられたが，SO_2，HNO_3などが吸着し，粒子成分が変化することが見出され，現在では妨害成分の少ない石英繊維沪紙が多用されている。テフロンの膜沪紙は重金属の中性子放射化法用の試料の採取に用いられる。

種類；この測定方法を吸引流量の大きさから次の３方法に分類する。

(1) ローボリウム・エアサンプラー法（ＬＶＳ法）Ⓑ Ⓒ

吸引流量は 10 ～ 30 ℓ／分である。本法がＳＰＭ濃度の基準法とされている。分粒器には多段型または，サイクロン式のものが用いられ，実際上にも10μ以上の粗大粒子の除去効果は理論的にも高く，平均して90％以上とされている。

この方法の欠点は，吸引流量が少ないため，秤量誤差をさけるため10mg以上の粒子を捕集するには，通常の大気測定においては１～３日間の連続吸引が必要であることである。

(2) ハイボリウム・エアサンプラー法（ＨＶＳ法）Ⓑ

吸引流量は 500 ～ 1,500 ℓ／分であり，大量の大気を採取することが出来る。捕集用沪紙は25.4 cm × 20.3 cmの大型沪紙を使用する。吸引装置には真空ブロワータイプを，分粒装置にはサイクロン式，またはインパクター式を用いる。

この方法の欠点である，流動変動があるため，吸引流量がやや不正確であること，分粒効率がLVS法より劣ること等のために，現在では基準法にはなっていない。

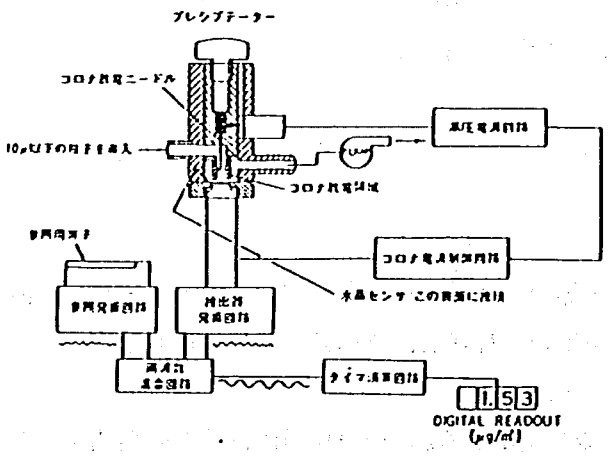
しかし，捕集能力が大きいので，短時間（例えば１～２時間）での測定が可能であること，ＳＰＭの成分分析用の試料を多量に採取できること等の長所がある。流量調節，分粒性能等も環境基準の規定を満足するように調整できるので，現在でも広く利用されている。

(3) ミドルボリウム・エアサンプラー法（ＭＶＳ法）

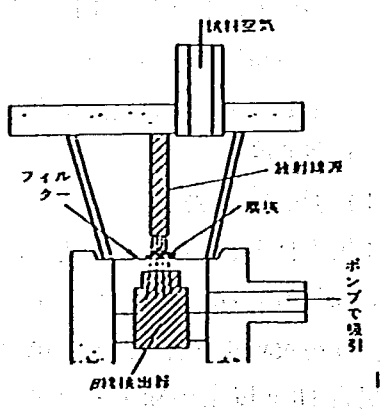
吸引流量は 50 ～ 500 ℓ／分である。HSV法，LVSﾌﾟﾛｾｽ中間の機能をもっているが，広くは使用されていない。ただし，現況の詳細は不明である。

２）等価質量測定法

捕集したＳＰＭの質量を求めるために，天秤を使用せず，天秤と全く同じ結果が得られる物理的な方法を用いる方法をいう。使用する物理手法によって，次の３方法がある。



図－1.3 ピエゾーバランス法・ブロック・ダイヤグラム[12)]



図－1.4 β線法原理図[6)]

これらの方法では，捕集と質量換算を交互に行い，自動的にＳＰＭの１時間値を算出する。

(1) 圧電天秤法（ピエゾバランス法）Ⓑ Ⓒ

水晶の振動子上にＳＰＭを捕集すると，加わった質量に比例して水晶の振動数が変化する。この変化量を測定してＳＰＭ濃度を求める方法である。分粒器にインパクター法を用い，水晶上にＳＰＭが捕集されやすくするために粒子に電荷を与える静電捕集法を利用している。ある量以上のものが水晶上に堆積すると測定値がずれてくるので，一定時間毎か，ある量以上堆積した時に水晶上の堆積物を自動的に洗浄する機構を備えている。ＳＰＭ濃度を１時間毎または数分単位で比較的精度よく測定できる装置であり，環境基準に定める測定方法に昭和56年に採用された。図－1.4にブロックダイヤグラムを示した。

(2) ベータ線吸収法ⒷⒸ

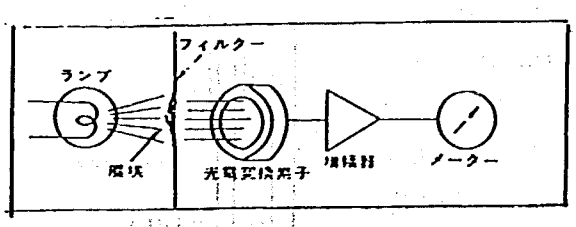
^{14}Ｃのような放射性同位元素から放出されるベータ（β）線は，物質中を通過すると物質の質量に比例した減衰を示す。沪紙上に捕集したＳＰＭの質量を測定するには，捕集前後の質量を測定し，その差を求めれば良いので，ベータ線の透過度を捕集の前後で測定し，その差よりＳＰＭ濃度を求める。捕集用の沪紙はテープ状になっており，測定終了後は，ずらして未捕集の部分を捕集部にセットするようになっている。分粒器には，サイクロン法，多段型などが用いられている。この方法も圧電天秤法と同じく環境基準に対する測定法になっている。

しかし，同一原理の装置ではあるが，機構の異なるものがあり，測定感度の低いものもあるので，選択にあたっては注意を要する。

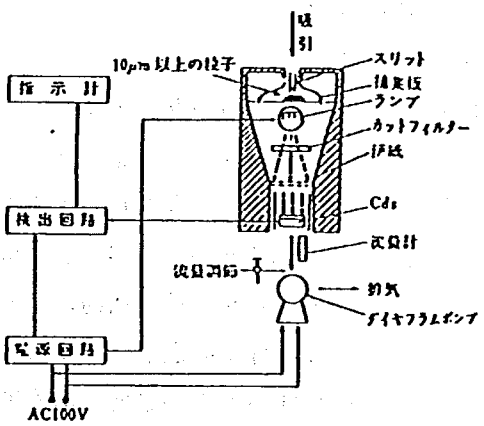
(3) 通過光量法（O. D法）

物質に光をあてたときに通過する光量が，質量に逆比例して減少する原理から，光量を測定してＳＰＭの質量を求める方法である。ベータ線吸収法と同一機構の装置であるが，質量検出源にベータ線法では^{14}Ｃを用いるのに対し，O. Ｄ法では光を使用する点が異なる。

透過光量は，ＳＰＭの光学的性質，粒度，比重などの影響を強く受けるので，この方法によってＳＰＭの質量濃度を算出するためには，光散乱法と同じく基準になる重量法を平行して行い，換算係数を求めることが望ましい。



図－1.5　O. D法原理図 6)



図－1.6　O. D計構成図例 6)
〔ダスター－2000Ｅ〕

Ⅱ 相対濃度法注)

この方法はＳＰＭを含む大気を光路中に導入すると，粒子によって照射した光が散乱する。この散乱光の強度はＳＰＭ濃度と相関することを用い，光の強度からＳＰＭ濃度を測定する方法である。

注）相対濃度法を狭義に利用し，「ＳＰＭによる光強度の変化度を測定する連続法」として説明した。

ＳＰＭの粒径，組成（水滴等もＳＰＭと同様の挙動をする）によって結果が異なるから，標準法である質量濃度法との並行分析を行い，それらとの比を求め（Ｆ値），質量濃度に換算する必要がある。

本法は，連続して１時間平均値を測定し，これをプリンターに年・月・日・時間と共に打出すことが出来る。

(1) 光 散 乱 法

デジタル粉塵計と呼ばれる装置がこの方法によるものである。

粒子による散乱光量を積算し，基準散乱光量（0.3μのステアリン酸粒子1/1.5μg/m³が1cphに相当）注）に達すると，パルスが１箇発生するように設計され，１時間のカウント数は，ＳＰＭのμg／m³・時に相当する。

この方法は，測定時の応答速度も速く，測定値の処理も容易なことから現在広く使用されているが，質量濃度への換算が煩雑であることと，粒径その他のＳＰＭ組成の影響が多いことなどのため，現在利用されている１時間値の連続測定装置としては徐々に使用されなくなるものと考える。

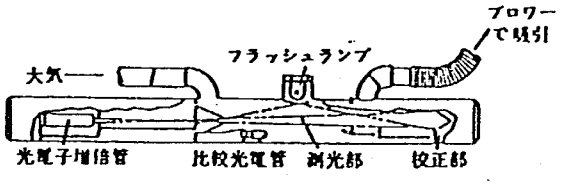
(2) ネフェロメーター法[9)]

視定，光散乱による減衰係数，ＳＰＭ濃度間には，湿度70％以下のときに定量関係があることを応用して，ＳＰＭ濃度を求める方法である。

光源にはフラッシュランプ（クセノンを使用する）を用い，光の散乱角度を大きくして，粒径による散乱強度の影響を抑える。

こうして得た光散乱量から視程に換算した後，らに変換してＳＰＭ濃度を求める。湿度を70％以下に抑えるため，空気導入パイプにヒーターが取りつけてある。装置図を図－1.7に示した。

測定結果は連続出力されるので，出力を平均して１時間値を求める。

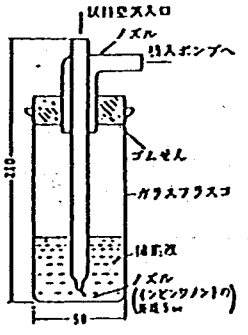


図－1.7　ネフェロメーター構造図[9)]

Ⅲ　その他の方法

(1) インピンジャー法

図－1.8に示すような構造のガラスびんの中に，無塵の蒸留水〔防腐と耐発泡のために，アルコールを加えることもある〕を入れておく。粒子状物質を含んだ試料空気を吸入してノズルからびんの底に吹きつけ，粒子を衝突させて捕集する。この方法では数10μの粗大粒子まで捕集することができる。しかし粒子状物質の種類によって捕集効率が異なることがあるうえ，作業の点からも煩わしいことがある。例えば秤量するために蒸発することが必要である等がある。そのため現在ではあまり用いられていない。



図－1.8　インピンジャーの構造[9)]

(2) 温度差（勾配）捕集法〔サーマル・プリシピテーター法〕

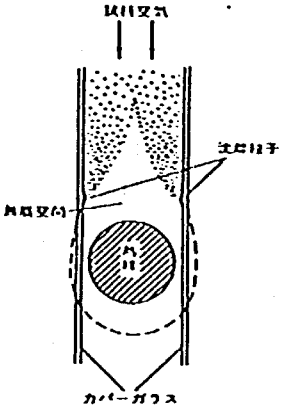
温度差によって得られる力のモーメントを利用して粉じんを捕集する方法である。

注）ＣＰＨはCounter Per Hourの略語

図－1.9に示すように2枚の顕微鏡用カバーグラスを平行にたて，その間隙に抵抗線を張っておく。この抵抗線に強い電流を通して発熱させると高温側から低温側へ向う力のモーメントが発生し，粒子はガラスに押しつけられて付着する。一定量の試料空気を流した後，ガラスに付着した粒子数を顕微鏡で計数し，この結果から付着総質量を求める。

この場合重い粒子程，下方に付着するので，測定中静かにガラスを動かして，ガラス面へ一様に捕集できるように工夫された装置もある。

この方式の長所は，広い粒径範囲にわたって，捕集効率が高いことであり，短所は熱で変質するものや，可燃性のもの，爆発するものがある場合には測定できないことである。



図－1.9　サーマル・プリシピテーターの捕集原理図[9)]

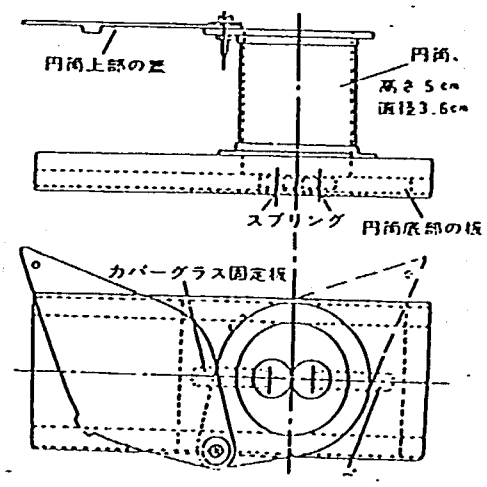
③　沈降捕集法

図－1.10に示すように，約50mlの円筒容器の底に，清浄で平担なガラスかステンレスの捕集板をおき，試料空気を入れたあと密閉する。その後動かしたり，温めたりしないように注意しながら，数時間静置してＳＰＭを沈着させる。

そのあとで，清浄な環境で捕集板をとりだし，顕微鏡を用い粒子数を数えた結果から粒子総量を求める。

この方法は，衝突捕集のように激しい連動を粒子に与えないので，物理的に不安定で変形しやすい粒子の観察や測定に適している。図－1.10に装置の一例を示した。

沈降法には，その他デポジットゲージ法がある。この方法は屋外の沈降性粉塵を捕集するものであるが，粗大粒子が主な対象であるから，ＳＰＭの調査には用いられない。



図－1.10　沈降法による測定装置[9)]

1.5.2　浮遊粒子状物質の粒径分布測定方法

大気中の粒子状物質の特徴，性状を調査する場合には粒子の大きさやそれらの分布状態の調査からも，大きな情報が得られる。

このような粒度分布（粒径と粒径別の分布を併せて粒度分布と云う）を測定する方法は，Ⅰ：同時測定法，Ⅱ：分離測定法に分類することができるので，以下では2つの分類法に従い，それぞれの方法から代表的なものを選び概要を説明する。

いずれの方法にも得失があるからそれを考慮し，測定に際しては目的に合った方法を選択しなければならない。

Ⅰ　同時測定法

大気中のＳＰＭを粒度別に分類しながら捕集する方法で，ＳＰＭの捕集と粒径分類が同時に行なえる。

1）分粒捕集－質量法

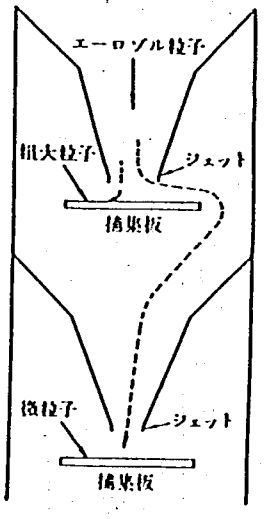
粒子の慣性力の差を利用して分粒捕集するインパクター方式によるが，使用する装置によって方法が異なる。

(1) カスケードインパクター法〔Cascade Impactor〕

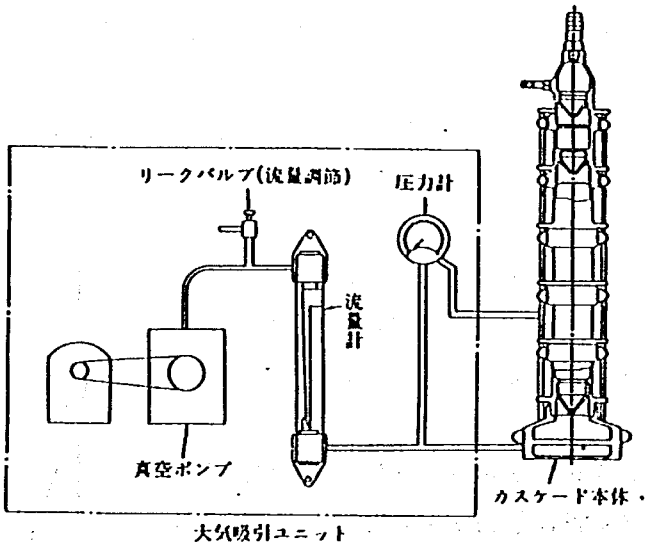
ＳＰＭを含む気流をある風速でノズルから吹き出し，障害物(例えば平板)に衝突させると，流れは平板のため方向をかえるが，粒子は慣性力のため流線から外れて平板に衝突し，平板上に付着，捕集されるので，平板（捕集板）上のＳＰＭの重量を秤りＳＰＭ質量を求める。細かい粒子は気流と共に流れて平板上には捕集されない。

カスケード・インパクターは，慣性力によって微粒子（0.1～30 μ程度）を分離捕集する機構を直列に２段以上連結したものである。後段程ノズル孔径が小さくしてあるので，同じ気体流量でも下ほどノズル部の気体速度は早くなるため，粒径の大きいＳＰＭは上段でとれ，小粒径になるほど下段でとれる。

捕集板に，粘着性の油膜をうすく塗った顕微鏡のスライドガラスを置き，捕集した粒子を顕微鏡で直接目で見ながら計測する方法もある。



図－1.11　原理図[24)]



図－1.12　装置概略図[24)]

流速 175ml／s では 0.3～4 μの範囲の粒径範囲，流速 50ml／s では 1.1～5.3μの範囲の粒径で，ＳＰＭの粒度分布を測定することが可能である。

この方法での欠点は，捕集時に平板面からの粒子の剥離が大きく，粒径分布測定値の誤差因になることと，サブミクロンの微少粒子に対しては捕集効率が低いことである。

(2) アンダーセンサンプラー法

捕集原理は，カスケード・インパクターと同じく，粒子の慣性力の差で分級しながら捕集する方法である。

装置の構造は，カスケード・インパクター法の捕集板の代りに図－1.13 に示した 400 箇の孔のあいた円板（ノズル板）が重箱の様に重ねられており，上段から下段になるに従い孔径も小さくなっている。ノズル板に対向してステンレスなどの捕集板かまたはステンレス板の上に沪紙をのせた捕集板がおかれている。

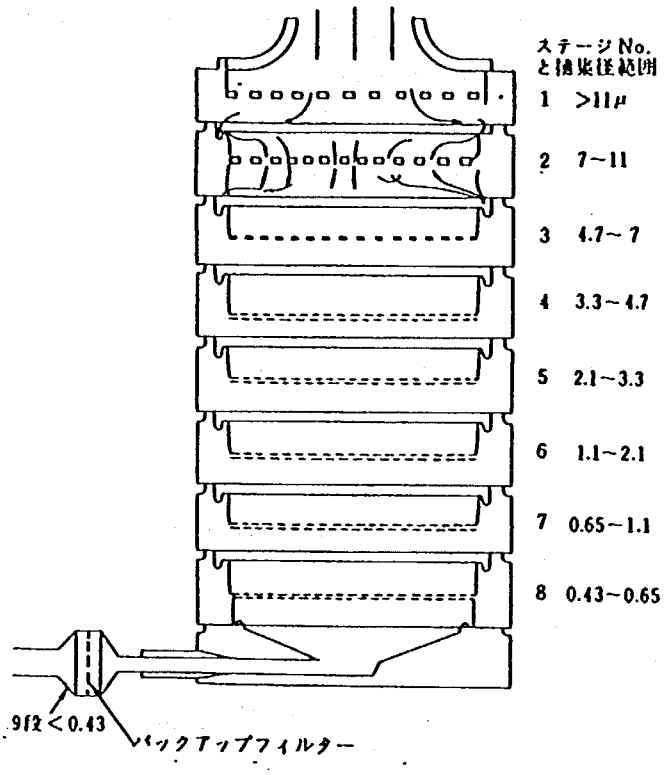
吸引粉塵気流の流速は，ノズル孔が下へ行く程小さくなっているから，下段に行く程流速が増加し，

上から順次粒径の小さい粉塵を捕集する。

なお，アンダセン・サンプラー法での粒径とは一般的な粒径ではなく，粒径×粒子密度＝質量と規定される動力学的な粒径であり，顕微鏡で観察する径とは異なることに注意する必要がある。

捕集量は各段毎に捕集前後の捕集板または沪紙の重さを天秤で秤って求める。8段の分級段をもつ装置を使用されることが多く，基準流量で測定した場合0.4～10 μの範囲の分級捕集が可能である。

微生物の捕集用として，捕集部分に黴菌培養地としての寒天を使用するものもある。



図－1.13　カスケード・インパクター断面図 [24]

アンダーセン・サンプラー法は，ＳＰＭの粒径分布測定装置としてすぐれており，広く使用されている。しかし粒径別に捕集したＳＰＭの質量を秤る方法であるために，捕集のため3～7日を必要とするのが欠点である。

(3)　ＨＶＳ－アンダーセン・サンプラー法

通常のアンダーセン・サンプラーでは流量が28.3ℓ／分（1cfm）※と少ないため，566ℓ/分（20cfm）と大流量にしたのがこの方法である。分粒は4段であり，1～7 μの粒径範囲の分粒捕集ができる。

吸引流量が大きいため，短時間の測定ができることと，捕集物の成分分析の試料採取法としても有効である。

※ 1 cfm＝1 cubic feet／min＝28.3 ℓ／分

2）分粒捕集－相対的な定量法による連続測定法

ＳＰＭの粒子1箇ずつの粒径を，粒径と相関性のある物理量として検出し，ある瞬間または短時間のＳＰＭの粒径別濃度を連続して測定する方法をいい，検出素子の物理量によって，光散乱法（光量を検出素子とする），静電電量法（電気量を検出素子とする）等がある。

(1)　光散乱法

ＳＰＭが同一成分からなる物質から構成され，しかも球形である場合，1個の粒子からの光散乱量は，その粒子の幾何学的粒径と比例関係にある。この現象を利用して浮遊状態での粒径を測定する方法である。

測定方式は，ＳＰＭをパイプを通して光照射室に吸引し，個々の粒子から発生した散乱光を光電管で電気信号に変換し，その出力信号の強度を粒径の関数として表わしている。

光源には普通白熱電球が使用されているため単位面積当りの光度に限度があり，0.3 μ程度が測定下限であるが，レーザー光を使用したものが最近作られており，0.1 μ前後の粒子まで検出できる

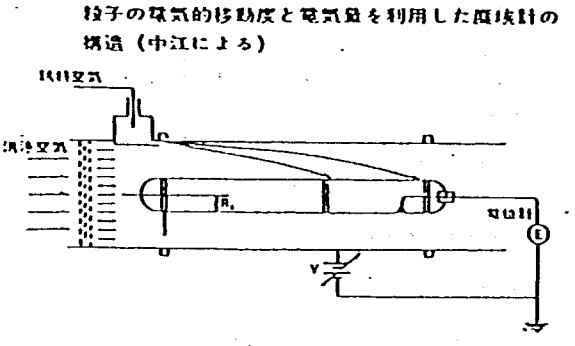
ようになっている。

しかし，粒子からの散乱光量は粒径だけでなく，屈折率や形状によっても変動するため，ＳＰＭのような性質の異なる集合体の粒径は正確には計測できない。

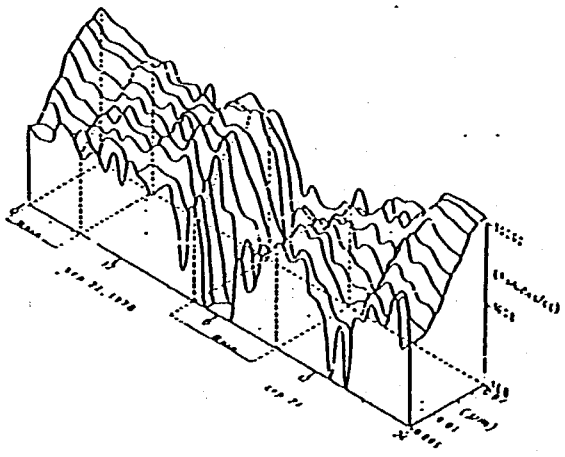
このような欠点はあるが，浮遊状態の粒径を求めることができ，それもきわめて短時間で結果が得られ，連続測定が可能なことから，現状においては利用度が高い。

(2) 静電電量法[6)]

浮遊状態の粒子をコロナ放電により帯電させると，電界の作用により金属箔などに吸着，捕集することができる。さらにコロナ放電領域で強制的に帯電された粒子のもつ電気量は粒子の大きさに比例する。電気量は電界の強さ，粒子の帯電量，動力学的な粒径（粒径，粒子密度，質量から求めた粒径）などによってきまる。



図－1.14　静電電量法の構造図[6)]



図－1.15　サブミクロン粒子の粒径別個数濃度を長時間連続した例[6)]

この性質を利用して，粒子を自動的に粒径別に捕集し，その電気量の総和から個数を求める。

その後，粒子の強制帯電を行なわなくとも，自然のままの帯電で粒径分布と個数の自動計測が可能であることが分っている。

この方法によった装置を図－1.14に，測定結果を図－1.15に記した。

この方式の特徴は，超微小領域（0.005～0.01 μ）でのＳＰＭの粒度分布測定の連続測定ができることである。

Ⅱ　分離測定法

汚紙捕集法，インパクター法，静電法などにより捕集した後でＳＰＭの粒径とその分布を求める方法であって顕微鏡法，コールターカウンター法等がある。

本法は，Ⅰに記した同時測定法とは異なり，ＳＰＭの捕集－粒径分布の測定のステップに分けて測定する方法である。

(1) 顕 微 鏡 法

捕集したＳＰＭを拡大して，粒径，形状，分布を観察する方法である。使用する顕微鏡によって光学顕微鏡法と電子顕微鏡法に区分する。観測できる粒径は，光学顕微鏡で１㎜位まで，電子顕微鏡法で0.0001 μm 位まで，走査型電子顕微鏡法では0.01 μm位までである。

顕微鏡法は，粒子の形状と大きさを直接観測することができるので，多くの粒度測定法のうちで最も基本的なものとされ，他の相対測定法の基準と考えられている。

また粒子の大きさ，形状，組成に影響されずに粒径毎の粒子数を高い精度で測定することができる。さらにサンプル量がきわめて少量でも測定可能なこと，簡便であること，直接観測と写真観測が可能であることなど多くの利点をもっている。

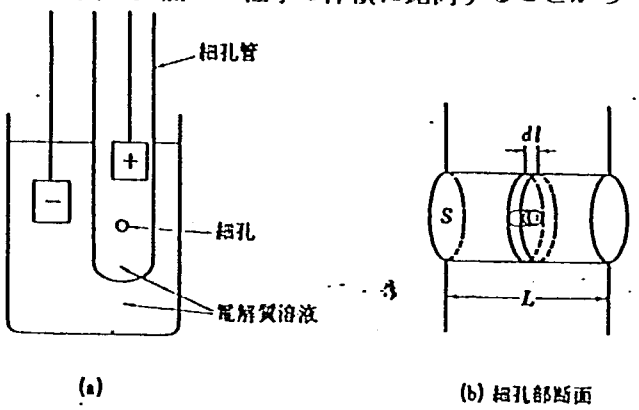
しかしＳＰＭを捕集する時や検鏡用試料の作成時に，粒径の分布状況が不適切である試料を選ぶおそれがあるので，これらの操作時には細かい注意が必要である。顕鏡ー計測に煩些な手数がかかることも欠点のひとつである。

(2) コールターカウンター法

捕集したＳＰＭを，食塩（NaCl）のような電解質溶液中に分散懸濁させて，その溶液を細孔管〔Aperture Tube〕を通して吸引したとき，細孔部分の電気抵抗は瞬間的に増加する。このときの電気抵抗の変動を電圧パルスの変化として求める。パルス高は，個々の粒子の体積に比例することからパルス高の分布を求めて，粒子の粒度分布を求める方法である。

細孔管の孔径を変えることにより，0.3～600 μ の粒径を測定することができる。

ＳＰＭ中の成分に電解液に可溶な成分が含まれているときには誤差が生ずる。また細孔を２箇以上の粒子が通過するケースも起ることが考えられるが，こうした場合には分布に歪が生ずることになる。このような欠点があるのでこの方法でＳＰＭの粒度分布を調べるときには事前の適不適調査が必要となる。



図－1.16　コールターカウンターの原理図[8)]

2　浮遊粒子状物質の調査方法

2.1　調査項目と調査方法

1）調 査 項 目

調査目的によって調査項目が決定されるのであるが，ＳＰＭの調査ではおよそ次のような項目を明らかにする目的で調査することが多い。

①　ＳＰＭの質量濃度を求める。

大気１m^3中に含まれるＳＰＭの質量を測定する。得た結果は㎎／m^3で表示する。

②　ＳＰＭの粒度分布を調査する。

ＳＰＭの粒径とその質量分布を調査する。粒径はμで分布は全量に対する比率（％）で示す。

③　ＳＰＭの組成を分析する。

ＳＰＭ中に含まれる無機物（金属類，酸の類），有機物（すす，タイヤ，アスファルト，油類等の炭化水素類）の成分濃度を分析する。μg または濃度が高いときには㎎で表示する。

④　ＳＰＭの特性を明らかにする。

以上の各成分を総合し，ＳＰＭの地域特性，ＳＰＭの発生源とそれらの寄与率等を検討する。これにはCEB〔Chemical Elements Balance〕法と称される方法がある。

2）採取方法の目的別選択

ここでは，調査目的に対して，適切なＳＰＭ採取方法の選択基準について概略を示す。

Ⅰ　ＳＰＭ質量濃度の調査に使用する採取法

濃度の測定方法を採取時間の面から選択基準を示すと以下のように分けることができる。

(1)　回分法：多量（10㎎以上）のＳＰＭを採取する時に使用する。

沪紙捕集－質量法があり，「環境基準」では小容量法（LVS＝Low Volume Sampler）が規定されている。

しかしＳＰＭ質量濃度が低い（0.01㎎／m^3以下）環境大気中では，１～３日の連続運転が必要であるから，運転中のトラブル発生のおそれがあるときには大容量法（HVS＝High Volume Sampler）の短期間使用で補う必要がある。

(2)　連続法[2)]：１時間平均値，瞬時値等を連続して測定するときに使用する。

質量以外の量を連続的に検知しながら，濃度（質量値）に換算して表示する方法であって，ピエゾバランス法，β線吸収法，光散乱法などがあり，何れの方法も「環境基準」[2)]に認められているが，管理面からβ線法の使用度が増加している。

Ⅱ　粒度分布の調査に使用する採取法

(1)　同時測定法

ＳＰＭの粒度別に捕集した，各粒度毎に質量を秤る方法で，これにはアンダーセンサンプラー法，カスケードインパクター法がある。

実用的な方法として使用されているのは，アンダーセンサンプラー法である。

(2) 分離測定法

ＳＰＭを捕集した後，捕集ＳＰＭについて粒度分布を測定する。基準となっているのは顕微鏡法である。コールターカウンター法は溶液中での測定であるために問題はあるが，連続的に粒度分布が積分曲線または微分曲線として求められる利点が大きい。

2.2 サンプリング方法

1）サンプリング地点の選定

調査目的を満足させる地点であることが最も重要であるが，それ以外にも次の各項目を考慮しておく必要がある。

(1) 予定地周辺における大気汚染の平均的濃度を示す地点であること。

代表的な地点であるかどうかを知るためには，周辺に設置されている常時監視局，気象台，消防署，自治体庁舎等の経年測定値について整理したうえ判定する。

(2) 影響の大きい発生源が存在しないこと。

事前調査，供用後の調査の何れを対象にするかによって他の発生源をどの程度問題にすべきかが変わってくるが，理想的には，調査対象発生源以外の発生源は出来る限り存在しない方がよい。

(3) 出来る限り平担な土地であって，測定予定地点周辺に建物などが存在しないこと。

構築物によるＳＰＭの拡散乱れは無視出来ないものと考えられる。

2）サンプラー設置点の高さ

(1) 大気取入口の高さは地上３～10ｍにおくことが大気汚染防止法[2)]に定められている。

この高さは地表面付近で生ずる土壌の巻返しをさけるため配慮されたものであるが，実際にはこの高さに測定装置を設置することは大変むずかしい。

特にＨＶＳの様に重く，容積の大きな装置では規定の高さに設置するには工夫が必要であり，しっかりした高い台を設けてその上に設置するように設備をしなくてはならない。

実際の扱いでは，直接路面とか，ある程度の高さにある建物の上に設置するなどの方法が講じられている。

(2) 高さとＳＰＭ濃度の関係については明らかになっていない。

3）サンプリング期間

(1) 調査の目的，対象地域，測定項目，測定装置によって画一的に定めることはできないが，次に基準調査期間を記した。

表－2.1 基準調査期間

測定項目	装置名 注1)	単位時間
質量濃度	ＨＶＳ	24Ｈｒ，1Ｈｒ 注2)
	ＨＶＳ－Cut	－〃－
	ＬＶＳ	24Ｈｒ，3Ｈｒ 注2)
	圧電天秤法	1Ｈｒ
	ベータ線吸収法	〃
	光散乱法	〃
粒度分布	アンダーセン・サンプラー	24Ｈｒ
	カスケード・インパクター	〃

注1）HVS＝ハイボリウム・エア・サンプラー
LVS＝ローボリウム・エア・サンプラー
HVS Cut …ハイボリウム・エア・サンプラーで10μ以上の粒子径をカットするもの。

注2）原則として24時間以上，場合によっては1時間又は3時間も可能。

4）サンプリング時間

(1) 調査目的と使用する装置によって異なる。

(2) ＳＰＭの質量濃度を測定する時のサンプリング時間の設定は次の通りである。

① 沪紙捕集法：この場合秤量精度から逆算して求める。即ちＨＶＳ沪紙上のＳＰＭを秤量するとき，ＳＰＭの重量は沪紙の重量の３％以上が必要とみなされる。沪紙１枚の目方はほぼ３ｇであるから，ＳＰＭの捕集量は90㎎が精度上から見て必要となる。

また同様にしてＬＶＳの沪紙の重量は200㎎程度であるから，その３％として約60㎎程度のＳＰＭが必要となる。

吸引流量は，ＨＶＳ＝1.5 m³／分，ＬＶＳ＝20 ℓ／分である。

ＳＰＭ濃度を測定する場合の吸引時間は次のように表わされる。

$$\text{吸引時間（時）} = \frac{\text{ＳＰＭの捕集量（沪紙の重量×0.03）(mg)}}{\text{環境大気中の仮定ＳＰＭ濃度（mg／m}^3\text{）}} \times \frac{1}{\text{吸引流量（m}^3\text{／分）}} \times \frac{1}{60}$$

環境大気中のＳＰＭを0.100㎎／m³と仮定すれば，各法で必要なＳＰＭ量と吸引時間はつぎの通りである。

$$\text{ＨＶＳ法} \quad \frac{90}{0.1} \times \frac{1}{1.5※} \times \frac{1}{60} = 10\text{時間}$$

$$\text{ＬＶＳ法} \quad \frac{6}{0.1} \times \frac{1}{0.02※} \times \frac{1}{60} = 50\text{時間}$$

環境大気中のＳＰＭが0.05㎎／m³ 捕集予定ＳＰＭが6㎎の時はつぎのとおりである。

$$\text{ＬＶＳ法} \quad \frac{6}{0.05} \times \frac{1}{0.02※} \times \frac{1}{60} = 100\text{時間} \fallingdotseq 4\text{日}$$

※吸引流量（m³／分）

ＨＶＳ法，ＬＶＳ法の作動時間は，各種の要因を組合せて目安の時間を設定することができる。

② 相対法一連続測定法

光散乱法，ピエゾバランス法，ベータ線吸収法のような，周期的に測定値を連続して表示する装置では，規定された周期時間がサンプリング時間である。

したがって対象にした環境中の濃度が，装置の感度以下の低濃度の時には，濃度を表示しない。

(2) 粒度分布を測定するときのサンプリング時間は次の通りである。

アンダーセンサンプラー，カスケードインパクターの両法とも流量毎分28～30 ℓとして24時間以上捕集する。

2.3 捕集と気象との関係

気象条件はＳＰＭの拡散に影響をおよぼす大きな要因の一つであるので，測定期間中の(1)風向風速，(2)気温，湿度，(3)日射量，雲量について綿密な測定を行い，解析の際の参考とする必要がある。

2.4 サンプリング用の沪紙

沪紙は次のようなことを考慮して選定する必要がある。

① 粒径 0.3 μのステアリン酸微粒子に対する捕集効率が 99 %以上のものがよい。

② 沪紙単体，捕集堆積時の吸引圧力損失が少ないものがよい。

圧力損失が大きいと大型の吸引装置が必要なうえ，流量変動が大きくなるため，流量調整，圧力補正が必要になる。

③ 沪紙の脱装着時と秤量時に破損すると誤差を生じるため，丈夫で取扱いが容易であるものがよい。

④ 吸湿性，ガス吸着性が低く，沪紙の質量変化が少ないものがよい。

このことは質量測定における誤差を小さくするために必要である。

⑤ 質量測定の精度をよくするために沪紙の単体質量のばらつきが小さいことが必要である。現在現在市販されている主要沪紙についての特性を表－2.2，表－2.3に示す。

表－2.2 主要沪紙の捕集効率（%）[12)]

沪紙の種類	沪紙の銘柄	圧力損失 mmH$_2$O 面速（cm／s）	粒径 (μ)	面速（cm／s） 2.7	13	27	40	49
セルロース	東洋 NO. 5C	76	0.1 0.3	93.0 95.2	97.4 99.4	99.6 99.84	99.85 99.93	99.91 99.95
	東洋 NO. 5AU	7.8	0.1 0.3	65 69	69 74	79 86	88 93.3	91.6 95.0
	ワットマン# 41	6.3	0.1 0.3	58 64	53 61	61 75	65 86	69 90
グラスファイバー	東洋 GB-100	8.0	0.1 0.3	99.98 99.99	99.97 99.99	99.94 99.98	99.92 99.95	99.80 99.95
	東洋 GA-100	3.4	0.1 0.3	98.4 98.5	94.9 96.3	93.7 96.4	93.6 97.1	93.8 97.4
	東洋 GH-100	9.9	0.1 0.3	99.96 99.99	99.54 99.97	99.24 99.98	99.23 99.99	99.21 99.99
	ミリポア AP-200	7.6	0.1 0.3	99.96 99.99	99.78 99.98	99.67 99.99	99.66 99.99	99.79 99.99
アスベストセルロース	東洋 HE-40	10.1	0.1 0.3	98.8 99.47	98.0 99.61	98.1 99.66	98.7 99.77	98.8 99.79
	東洋 HE-45	8.2	0.1 0.3	99.96 99.99	99.87 99.99	99.84 99.99	99.85 99.99	99.87 99.99
メンブラン	東洋 TM-1 (0.65μ)	56	0.1	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99
	東洋 TM-2 (0.45μ)	90.5	0.1	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99
	ミリポアAA (0.8μ)	31	0.1	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99
	ミリポアSS (3.0μ)	14.7	0.1	99.99	99.98	99.99	99.99	99.99

表－2.3　主要沪紙の特性値[12)]

沪紙の種類	直径55㎜円形沪紙1枚の重量(㎎)	厚さ(㎜)	充填密度(%)	吸湿率(%)
セルローズ	172～216	0.24 ～0.29	23～30	8.4～11.1
グラスファイバー	135～299	0.36 ～0.97	6～ 8	0.1～ 0.4
アスベストセルロース	164～250	0.42 ～0.50	13～17	3.0～ 8.3
メンブラン	60～103	0.053～0.091	18～40	1.3～ 1.8

ＳＰＭの質量測定用として，一般的に使用されている沪紙は，グラスファイバーフィルターであり，使用例の大部分をしめている。このグラスファイバーフィルターは，吸湿性が少ない，捕集効率が高い，圧力損失も低いというような長所に富んでいる。しかし，ガラス繊維がはがれ易いという短所もあるので取扱いに注意を要する。最近ではテトロン系のメンブランフィルターの使用が増えてきている。

3　浮遊粒子状物質の質量濃度測定法

以下に10 μ以下の浮遊粒子状物質を測定の対象とする4つの方法についてその装置を詳しく説明する。

1. 沪過捕集による質量濃度測定法（ローボリウム・エアサンプラ法）
2. 光散乱法による相対濃度法（デジタル粉塵計法）
3. 圧電天秤法による質量濃度法（ピエゾバランス法）
4. ベータ線吸収法による質量濃度法（ベータ線吸収法）

3.1　ローボリウム・エアサンプラ法（LVS法）[5,9,10,11,12,13]

本測定法は，JIS－Z8814/1981「ロウボリウム・エアサンプラ及びロウボリウム・エアサンプラによる空気中浮遊粉じん測定法」中に詳しく規定されている。

ローボリウム・エアサンプラを使用する沪過捕集法による質量測定法は，SPMの質量をはかる絶対測定法のひとつである。現行「環境基準」に定める各種方法のなかで基準となる方法でもある。

1. 原　理

測定対象の大気を沪過材（直径47～110 ㎜の沪紙）を通して，一定流量Q（20～30 ℓ/min），測定時間T（1日～2週間）で連続吸引し，沪紙上に粒子状物質を捕集する。

捕集した粒子状物質の質量〔C〕は，捕収前後の沪紙を天秤で秤量し，前後の質量差から求める。

質量〔C_M〕は次式から求める。

$$C_M = \frac{M}{QT} \times \frac{1}{1{,}000}$$

ここに，

C_M：質量濃度（㎎/m³または μg/m³）

M：粉じんの質量（㎎またはμg）

Q：流速（ℓ/min）

T：吸引時間（min）

この方法の信頼性は，大気試料の吸引速度の安定性と粉塵量の秤量精度によって決まる。

2. 測定装置の構成

ローボリウム・エアサンプラの装置図を図－3.1に示す。

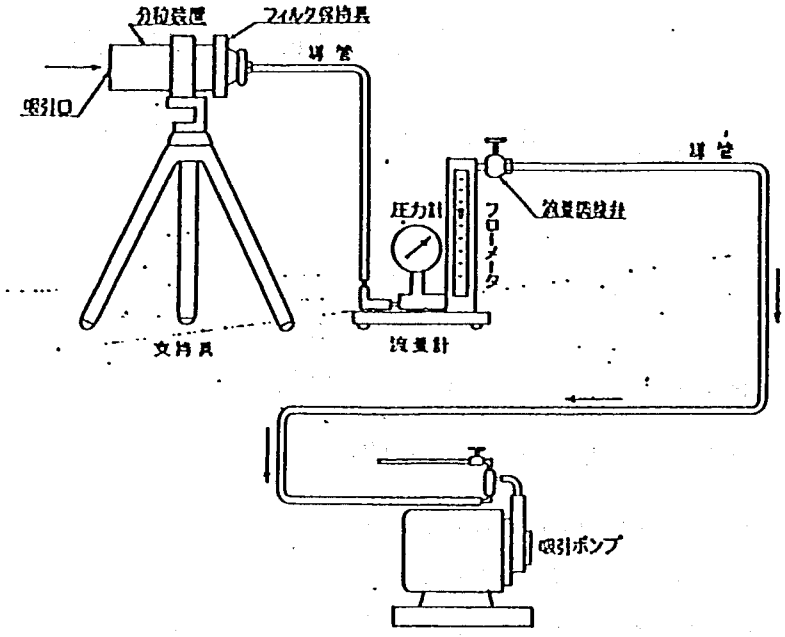
装置は，次の4部分から構成されている。

Ⅰ　分粒装置部－粗大粒子の除去部

Ⅱ　SPM捕集部

Ⅲ　流量調節部

Ⅳ　吸引部（ポンプ）



図－3.1　ローボリウム・エアサンプラの構成例[14)]

3.　構成部の機能

〔1〕　分粒装置部

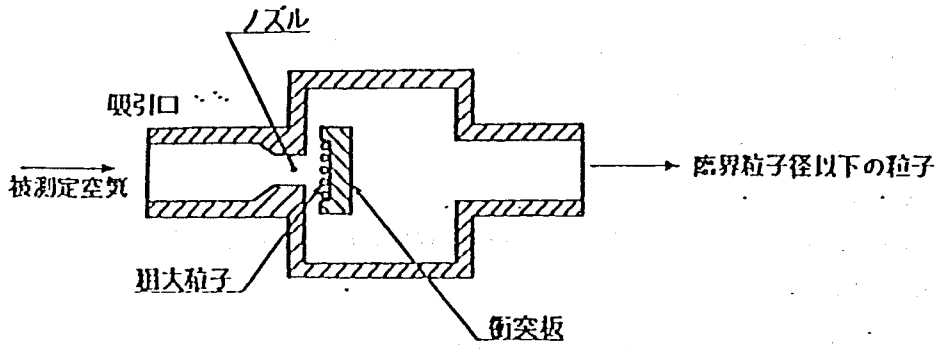
〔1〕－i　ＬＶＳには，次の何れかの分粒装置が付属し，10μ以上の大粒を除去する。

これには次の3方法がよく用いられている。

(1)　インパクター法（慣性衝突型）

模型図を図－3.2に記した。

粒子を加速し，その際に生ずる粒子の慣性力の差を利用して，衝突板上に粗大粒子を捕集する方法。



図－3.2　慣性衝突型分粒装置，模型図[13)]

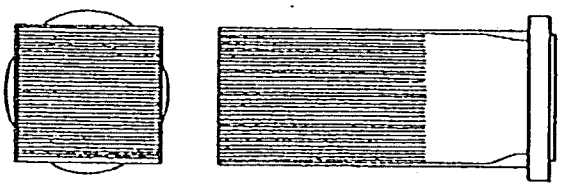
(2)　エリュトリエータ法（重力沈降型）

粒子の大きさによって重力沈降に差が出ることを利用し，多段平行板に粗大粒子を捕集する方法である。

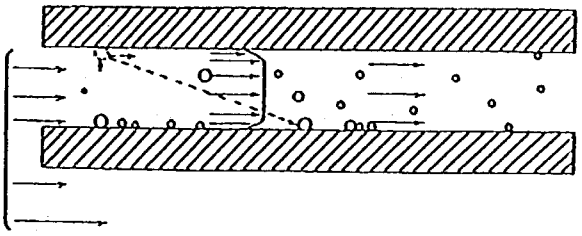
エリュトリエータ法の模型図を，図－3.3，3.4に記した。

(3)　サイクロン法（遠心分離型）

粒子に旋回力を与えた時，粒径によって生ずる遠心力の差を利用して，粗大粒子を気流中から除外する方法である。



図－3.3　分粒用多段平行板[12)]



図－3.4　エリュートリエータ法（重力沈降法）模型図〔Elutriator〕[2)]

サイクロン法の模型図を図－3.5に示した。

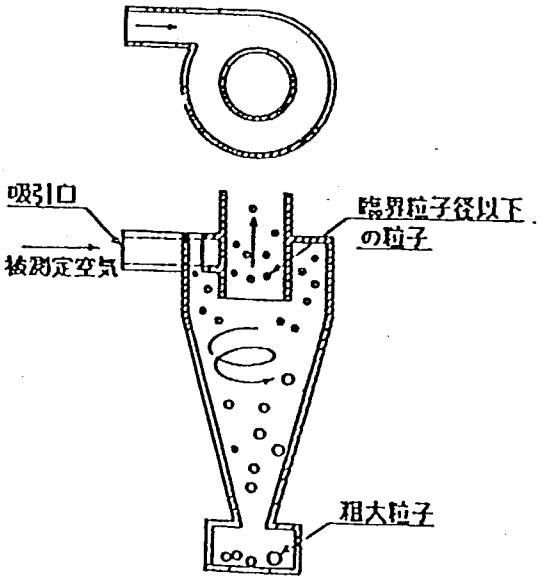
〔I〕－ii　各法の比較

以上3法の分粒特性を比較して，図－3.6に示した。

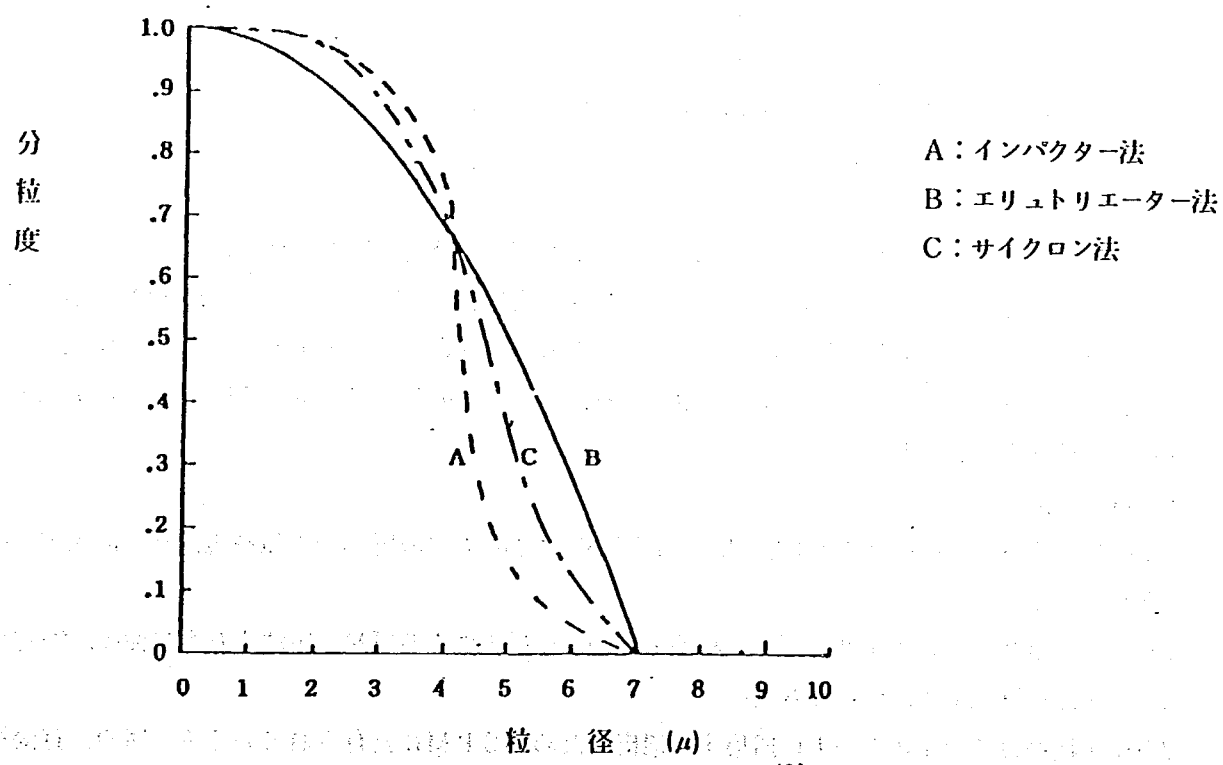
A：インパクター法

B：エリュートリエーター法

C：サイクロン法



図－3.5　サイクロン法の模型図[13)]



図－3.6　分粒特性の比較図[12)]

分粒特性曲線を比較すると，インパクター法が優れているが，捕集した粒子の再飛散が生じ易いから，衝突板を改良して再飛散を防止する対策が必要である。

実用的に見ると何れの方法も，効率の差は認められない。

〔Ⅱ〕 粒子状物質の捕集部（フィルタ）

分粒部の直後に捕集材としてフィルタを装置し，粒子状物質を捕集する部分である。

フィルタには，直径 47 ～ 110㎜ の円形グラスファイバー沪紙を使用する。最近ではテトロン系のメンブランフィルタの使用が増えて来ている。

〔Ⅲ〕 流量測定部，圧力測定部（流量計，圧力計）

この部分では，吸引流量の監視と調節，および吸引ガス全量の算出などを行なう。

流量測定法には，ⅰ瞬時流量計測法，ⅱ積算流量計測法がある。瞬時流量計測は面積流量計（ロータメーター）を用いることが多く，積算流量の計測には，積算流量計が用いられる。積算流量計には乾式と湿式の両形式があり，安定作動の点から湿式を用いる場合が多い。

問題になるのは，長時間の大気の吸引に伴ない，フィルタ上にＳＰＭが堆積すると共に流量が低下することである。各種の分級器のカット特性は，流量の平方根に比例して変化するのであるから，必要によっては測定中にも圧力変動の状態を記録し，圧力変化がある場合には補正しなければならない。そのために，吸引流量の監視，調整用に瞬時流量計測法のひとつである面積流量計（ロータメータ）を使用し，圧力損失による流量の圧力補正用に圧力計の指示値を用いるのが一般的仕様である。従って積算流量計は，大きな圧力変動が予想される時には使用できない。

〔Ⅳ〕 吸引部（ポンプ）

浮遊粒子状物質を一定吸引流量でフィルター上に捕集するためには，安定した吸引装置が必要である。戸外で長期間測定するためには次の条件を満たしていなくてはならない。

① 小型，軽量で持ち運びができること。

② 吸引流量の３～５倍程度の吸引能力を有していること。

③ 圧力損失（圧力変化）が小さく，吸引流量が安定していること。

④ 吸引気流に脈動がないか小さいこと。

⑤ 消費電力が小さいこと。

これらの条件をほぼ満足するものとして，回転式ポンプが一般的に使用されている。

回転式ポンプとは容量形ポンプの一種で，ケーシング内に設けた特殊な形状の回転体の回転により気体を吸引するポンプであり，形状がコンパクトであるが，大容量の気体を吸引することができる。

吸引流量の調節にはニードルバルブが用いられ，ニードルの前後で発生する圧力差により，流量を安定かつ精度よく調節している。

4. 特　　徴

大気の吸引流量が 20 ～ 30 ℓ/分と少量であるため，測定装置の周囲の大気を撹乱せずに測定を行うことができる。

また，ハイボリュームエアサンプラー法等の他の沪過捕集による質量測定法よりも軽便に，安定した状態で測定が継続でき，信頼度も高い。

浮遊粒子状物質をフィルター上に捕集する機構のため，ＳＰＭに含有されている重金属や，有機物の分析の試料捕集法としても使用でき，質量濃度測定後，分析用試料として利用できる。この場合は，

フィルターの組成，含有物等のため，使用フィルタの選択が必要である。

5. 保　守

ローボリューム・エアサンプラーの保守上の留意点は以下の通りである。

① 連続して使用した場合には1月毎に分粒器の掃除を行い，付着した粗大粒子を除去する。

② 吸引ポンプについては，1年毎に摩擦部の交換かチェック，モーター部のチェックを実施する。

③ 使用の都度，流量計のローター部に汚れ，水分の付着がないかをチェックし，汚れがある場合は，ローター，浮子をきずつけないよう注意して取り除く。

ローボリュームエアサンプラーの一般的仕様について述べる。

① 吸引流量；20 ℓ／分，30 ℓ／分又は1 cfm※（28.3 ℓ／分）

② 分　粒　器；多段型分粒器（環境庁，労働省の測定基準）
サイクロン分粒器（アメリカACGIHの測定基準）

③ 捕集沪紙；55 ㎜φが標準であり，他に47, 80, 110 ㎜φで使用するものもある。沪材としては濃度測定のみではグラスファイバー製が標準であり，捕集対象物によって他のものも使用されている。

④ 吸引ポンプ；回転式ポンプで0～30 ℓ／分，0～60 ℓ／分等の能力のものが使用されている。最大吸引圧は300～400Torr。

⑤ シェルター；屋外に設置する場合に使用する。全天候タイプがよい。

⑥ 使用電力量；AC 100 Vで，1～5 A（ポンプの仕様で異なる）

※ cfm＝Cubic feet／min

6. 適用範囲

〔対象〕：環境大気中に浮遊する粒子状物質で，粒径10μ以下のものを対象とする。粒径7μ以下の作業環境の粉じん類も対象とする。

〔測定範囲〕：測定濃度範囲は次式によって求めることができるが，精度よく測定するため最も必要なことは，沪紙上のＳＰＭ重量を沪紙質量の3～5％捕集する事である。沪紙1枚の目方を平均250 ㎎とすれば捕集すべきＳＰＭは7.5 ㎎～12 ㎎の範囲とするのがよい。

$$\frac{W}{C_E} \times \frac{1}{V_L} \times \frac{1}{24} = \text{所要日数} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

ここに，

C_E　大気中のＳＰＭの予想濃度（㎎／m³）

W　捕集すべきＳＰＭ量（㎎）

V_L　ＬＶＳの吸引流量（m³／h）

24　1日換算値（h）

例：

C_E ＝0.05 ㎎／m³

W ＝10 ㎎

V_L ＝1.2 m³（20 ℓ／min×60）

$$所要日数 = \frac{10}{0.05} \times \frac{1}{1.2} \times \frac{1}{24} = 6.9\,(日) \fallingdotseq 7.0\,(日)$$

このケースでは，7日間連続して吸引することを必要とする。

〔屋外使用〕：屋外で放置して使用する時には，シェルター内に格納して作動させる。このシェルターは装置を保護する一方，ＳＰＭの捕集は妨害しない様に設計されている。

〔精度〕：精度よく測定するためには，0.01 ㎎程度の天秤を使用することと，ＳＰＭの捕集量は5～10 ㎎とする。またＳＰＭを捕集したフィルターは，水分の影響を除いた状態で天秤によりその秤量値の差から求めるため，測定値を得るためには実測後2日程度は必要である。

3.2　光散乱法（デジタル粉じん計）[5,9,10,11,14]

光散乱法（デジタル粉じん計）は昭和47年に浮遊粒子状物質の環境基準が設定された時から，全国において「ＳＰＭ」の1時間値の連続測定装置として使用されて来たものである。

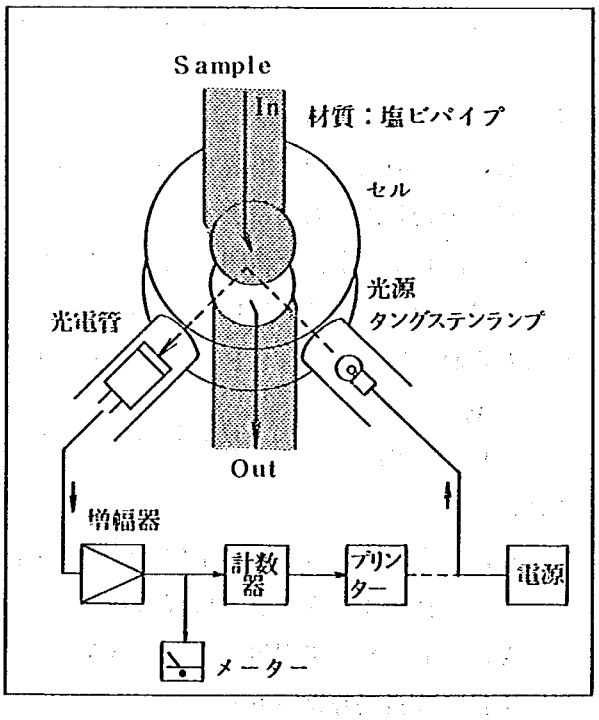
1. 原　理

粉じんの物理的性質（光の反射率，粒度分布，比重…）が同一である場合には，浮遊粉塵による散乱光の量は質量濃度に比例する。この原理を応用して大気中に浮遊している粉塵による光の散乱の強さを測定し，質量濃度として表示する方法である。

粉塵の物理的性質が異なっている場合には正しい値を与えない。しかし最近では内蔵した計算機により補正することも可能になっている。

2. 測定装置の構成

デジタル粉じん計の構成図を図－3.7に示した。



図－3.7　デジタル粉じん計構成図

3. 作　動

(1) セル室内の安定化された光ビームの中に可験空気を流入すると，粉塵により光が散乱し電流値が変動する。

この光による電流値と時間の積が一定になった時，1パルスを発生するような積分回路を使用し，散乱光量に比例したパルス量に変換する。[注-1)]

注-1）この時の単位は，次のような表示をする。

平均粒径0.3 μ（幾何標準偏差0.15 μ）の単分散ステアリン酸粒子1 μg/m³ の濃度を1.5 cph（Counts per hour）とする。また1 cphは1 μg/m³のＳPMに相当する。

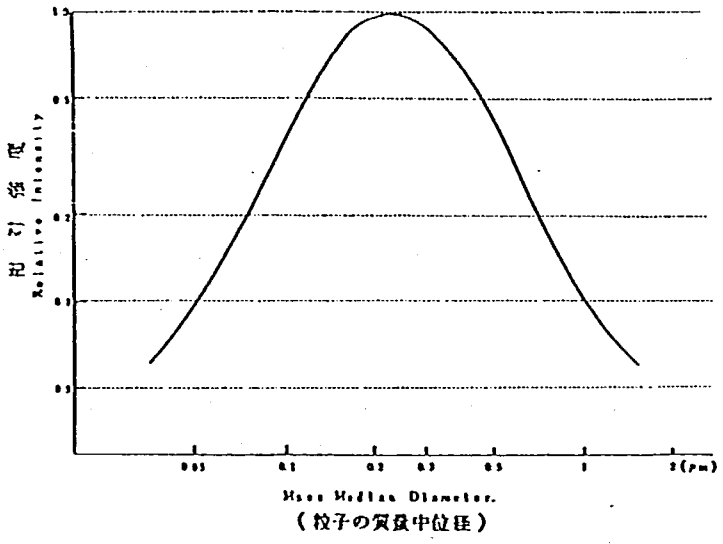
(2) 大気の導入：大気を長さ5 mの塩化ビニール製のチューブにより，35 ℓ/分の流量でセル部へ導入する。吸引にはシロッコファンを用いるが，ファンはセル部のあとに設置されている。導入した大気はセル部を通過した後に大気に排出される。

(3) 光の散乱：光源にはタングステン電球を使用する。光源からの光をレンズを通して平行光線として粉じん流を照射する。粒子により散乱された散乱光量を増幅回路を通して計測する。

(4) 計数：計測した散乱光の光量から粉じんの質量濃度に換算し，1時間の積算値をＳＰＭ質量濃度として，$\mu g/m^3$によって表示する。

4. 特　　徴

光散乱法は0.2～0.3 μの粒子に対する感度が最大であり，0.05～1 μの粒径粒子では最大感度粒子の1/10である。つまり1 $\mu g/m^3$であっても0.1 $\mu g/m^3$としか検出できない（図－3.8）。



図－3.8　粒径と光散乱強度との関係[5)]

このように散乱特性は，粒径によって大きく相違するが，その他粒子の形状，色などによる影響も大きいものといわれる。[2)]

（気象の影響）：温度，湿度の影響があることも指摘されているが，特に湿度の影響は大きく，相対湿度85%を越えると過大値を示すことが多い。この原因はＳＰＭの成分のうち，吸湿度の高い粒子(例えば硫酸塩，硝酸塩）が湿度によって粒径が大きくなり散乱面積を増すこと，凝縮した水分が固体粒子のような挙動を示すことなどによるものと考えられる。

この様な湿度等気象にもとづく誤差を指摘されて来たが，現在ではＩＣ化と光電子増巾管を40℃の恒温槽内等に設備するなどの改良がされてきた。そのためこれ等の誤差もなくなり，環境庁が昭和51年に行った調査でも，作動の安定性はよく，機差も認められないとの結論が出されている。[5)]

（測定値の補正）：光散乱法は，光量を測定し，質量を測定するものではないから，基準法（ＬＶＳ－質量濃度法）による測定も同時に実施し，その結果と比較して光量値を質量に換算する。これをＦ値換算という。

（Ｆ値換算法）[2)]

環境庁通達（昭和47年6月，環大企88号）に示されている。

$$F_t = C_n / R_n$$

F_t ＝Ｆ値指数

C_n　ＬＶＳでの測定値（mgまたは$\mu g/m^3$）

R_n　デジタル粉じん計の測定値（mgまたは$\mu g/m^3$）

n　測定値の数で，同時測定値を20箇以上

例えば，C_nが3日間測定値1箇ならば，同時に測定したR_nも1時間値を算術平均して3日間測定値にまとめて1箇とする（この場合24×3＝72箇を1箇とする）。

（実用性）：デジタル粉じん計は相対値法であるため，環境基準のＬＶＳ法との適合性を確認するためにＦ値検定をするなどの煩些な点はあるが，装置の保守が容易であること，故障が少ないこと，運転経費が僅かであること，使い易いこと，応答性が速いことなど，実用上の利点が多いので，モニターとしてはすぐれた装置である。

5. 適用範囲

（特徴）：環境大気中のＳＰＭ濃度を連続測定し，ＳＰＭの1時間値を連続して求めることができる。これまで繰返し述べて来たように，光散乱法は質量そのものを測る方法ではなく，基準値との比較から求める相対法であるから，正式な質量値を求めるためには，基準測定法であるＬＶＳ法の結果により補正し，質量濃度に換算する必要がある。

（濃度範囲）：測定可能濃度範囲は，0～10 mg/m³であるが，0.01 mg以下の濃度では精度が悪い。また散乱光量を連続的に測定しているので，1時間値だけでなく，分単位の測定も可能であるから，地域における濃度変動を細かく追跡することができる。

（校正）：一般的な使用の際には，静的校正法である“標準散乱板”を用い，連続測定時には1ケ月に1度，短期間の使用時には，使用の前後に校正を実施する。

6. 保守管理

この装置は，連続測定が主目的であるから，次の表－3.3に従って調査・交換等を実施する。

表－3.3　光散乱法粉じん計の管理項目[5)]

項　　目	頻　　度
ランプ表面の汚れをふき取り光軸を調整する。	1ケ月に1回
検出器の入口及び内部の清掃	〃
被検空気吸引用ビニールパイプの清掃	〃
標準散乱板による感度調整	〃
ランプの交換	6ケ月に1回
ビニールパイプの交換	〃
電気回路の清掃及び点検	〃

基準散乱板についても年に1回，原器によるチェックを必要とする。

3.3　圧電天秤法（ピエゾバランス法）[5,9,12,15,16)]

圧電天秤法は，ＳＰＭの等価測定法として，ベータ線吸収法とともに，昭和56年，環境中のＳＰＭの1時間値の測定法として環境基準に定める測定法となった。

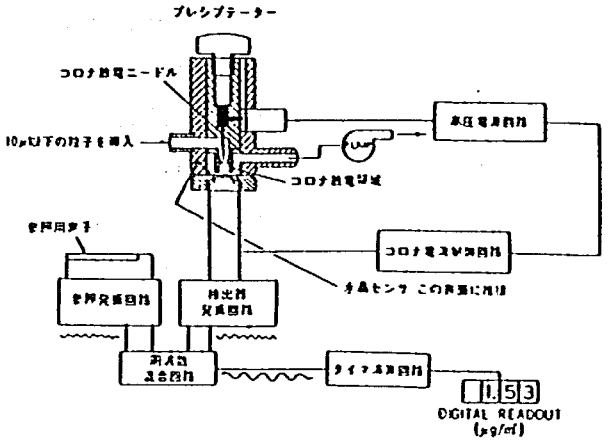
1. 原　理

圧電天秤法は圧電結晶振動を利用した質量濃度の測定方法である。静電捕集等により水晶発振子の上に付着させた粒子状物質の質量に比例する振動数の変化量を測定し，理論的に与えられた質量感度定数を用いて試料大気中の粒子状物質の質量濃度を得るものである。この測定原理については，既に理論的な裏付けがなされており，また，実験結果からも立証されている。ただし，質量と振動数との

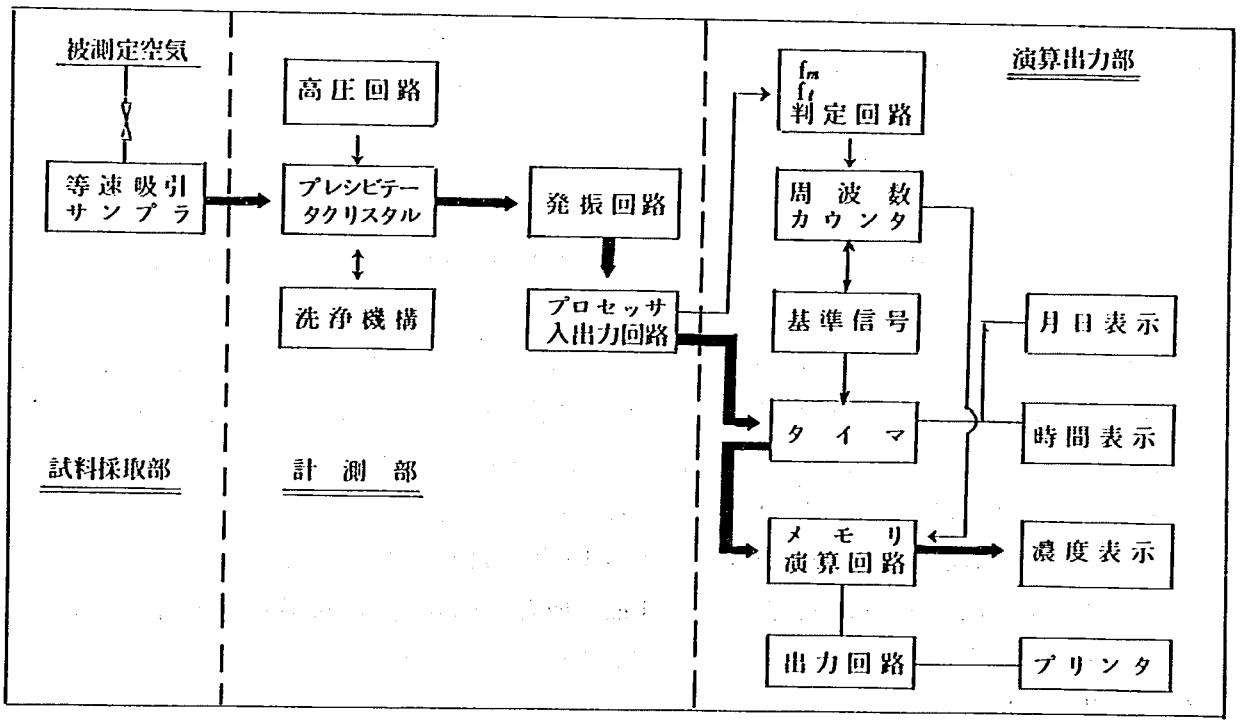
関係が直線性を有する範囲には限界があり，これまでの試験結果から2,000 Hz（約10 μgに相当）前後といわれている。したがって，この限界を超える場合は測定誤差が大きくなるので，水晶発振子上に付着した粒子状物質を洗浄除去し，新たに直線性を有する範囲内で測定ができるようにしなければならない。このため洗浄機構を設け，連続測定と高濃度の測定を可能にしている。

なお，捕集にあたっては，分粒装置を用いて10 μ以上の粒径を有する粒子を除去している。

装置の構成図，ブロックダイヤグラムを図－3.10，3.11に示した。



図－3.10　基本ブロック・ダイアグラム 12)



図－3.11　ブロック・ダイアグラム

2. 測定装置の構成

ピエゾバランス式測定装置は，試料採取部，ピエゾバランス測定部，演算出力部からなる。各々について解説する。

(1) 試料採取部

測定部で必要な流量は1 ℓ／分であるが，試料採取管内で管壁に粒子が付着し，誤差を生じるため，22 ℓ／分で吸収している。試料採取部の概要図を図－3.12に示した。

採取管より導入された大気はインパクタ方式の分粒器で10 μm以上の粗大粒子を取除いている。インパクタ部に沪紙をおき1 ℓ／分で吸引している。分粒器を通過したのち1 ℓ／分の流量で測定部に

吸引されるが，残りの20 ℓ／分の大気は沪紙でＳＰＭを取除いた後排出される。この沪紙で捕集したＳＰＭの質量を計測するとＬＶＳ法と同じく質量濃度を求めることができる。

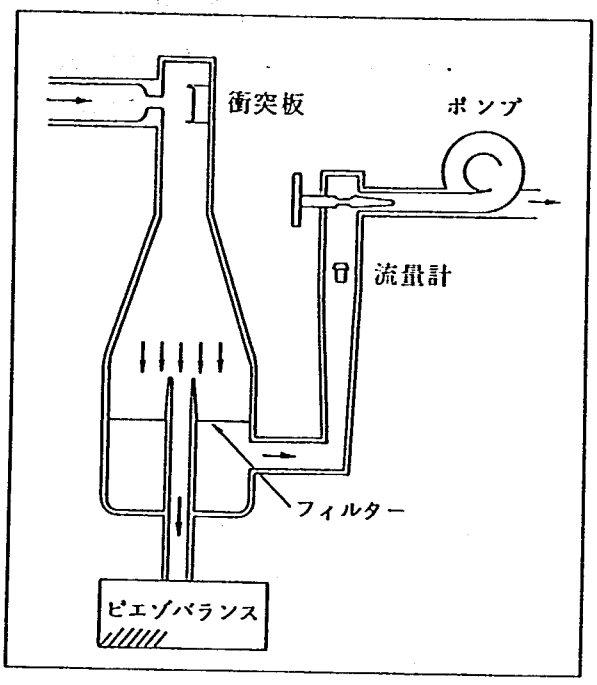
(2) ピエゾバランス計測部

計測部へ導入されたＳＰＭはニードルからのコロナ放電電流で荷電され，静電的に素子（水晶）上の電極に捕集される。捕集されたＳＰＭの質量に比例して素子の発振周波数が変化する。この捕集用素子と参照用素子の発振周波数のずれから捕集ＳＰＭ量を算出する。捕集質量／発振周波数の変動は0.005 μg／1 Hz に相当する。

検出素子に捕集されたＳＰＭは一定量以上付着した時か，28分経過した時に，洗剤と水で自動的に洗浄され，乾燥を行う。

(3) 演算出力部

検出素子の発振周波数を2分毎に読みとり，ＳＰＭ質量濃度を算出し指示する。28分経過時に14個の平均より30分間平均値を算出し，58分経過後に求める30分間平均値との平均より，1時間平均濃度を算出しプリントアウトする。



図－3.12　試料採取部の構造図 [12]

また，自動チェック回路が付いており，高圧電流（ニードルの寿命），真空圧（1ℓ／分の定流量），基本周波数（洗浄）のチェックが行なわれる。

3. 特　　徴

ピエゾバランス法では，理論感度としては0.2 μg／m³ という高い測定感度を持っており，これに諸々の誤差要因が加わるとしても他方法に比べ相当に高い検出限界を持っている。54年度の環境庁の委託調査によると，変動係数が50％以下で測定できる下限値は10 μg／m³であった。調査当時に比べ，採取部分の改良により，より精度が高くなっていると報告されている。

基準法であるＬＶＳ法とも高い相関を示し，回帰係数も1に近くなっている。

このように高い検出感度，精度を有している半面，捕集素子の洗浄等の操作機構とか，静電捕集装置の電極交換等，保守管理を頻繁に実施する必要がある。

4. 適 用 範 囲

採気量を大きくした分粒装置をそなえた測定装置では，相当の低濃度（数μg／m³）から，5 mg／m³の濃度範囲のＳＰＭ濃度を質量測定法と等価に測定できるので，一般環境大気のＳＰＭ濃度を測定する連続自動測定装置として使用することができる。

5. 保守・管理

日常の保守管理の主要な項目を表－3.4に示した。

表－3.4　ピエゾバランス式自動測定装置の保守・管理項目[5)]

項　　目	頻　　度
放電電極の交換（放電電流の点検）	10日～2週間に1回
洗浄液及び水の補給	2週間に1回
インパクターの点検・清掃	〃
初期周波数の点検・クリスタル清掃	〃
洗浄装置の作動点検・清掃	1カ月に1回
ソニックノズルの圧力点検・清掃	〃
記録装置作動点検，テープ等の補給	〃
校正用発振子による電気的な検出素子の感度確認	〃
吸引ポンプの作動点検・分解・清掃	6カ月～1年に1回

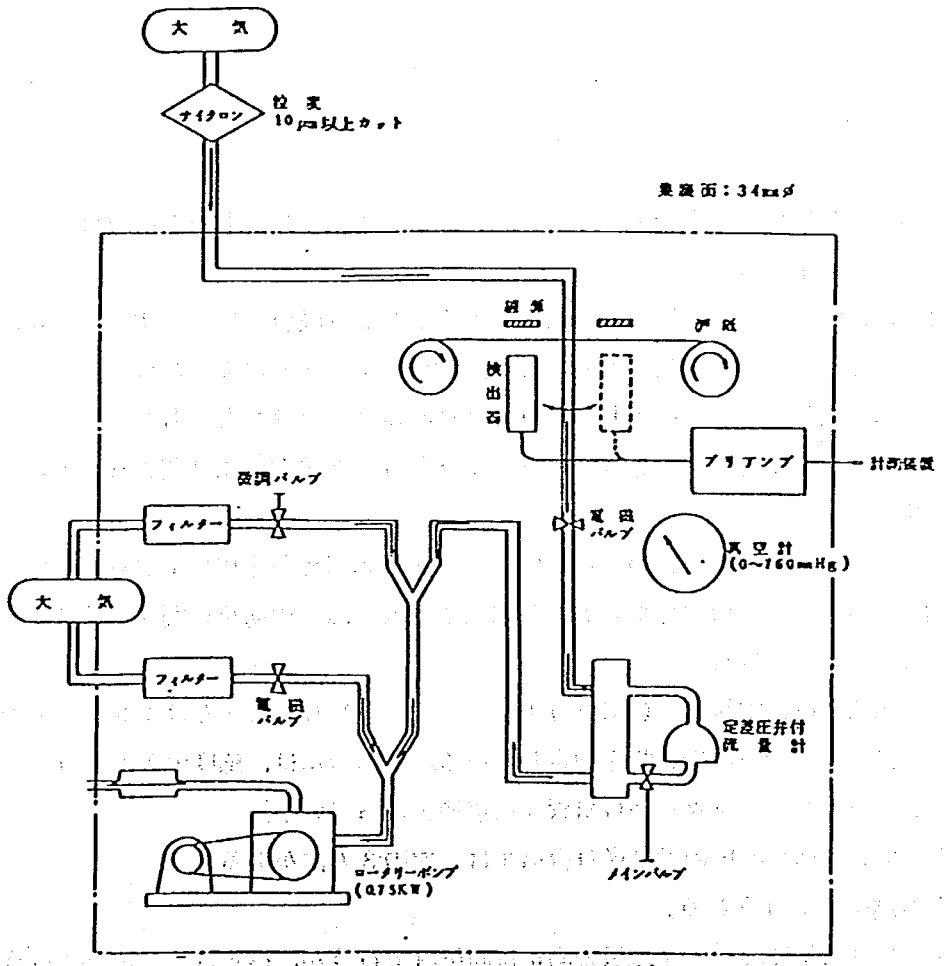
3.4　ベータ線吸収法[5,12,16)]

ベータ線吸収法は，圧電天秤法とともにＳＰＭ濃度の等価測定方法として環境基準に合致した1時間値の測定装置となっている。

ベータ線吸収法では数種の装置が市販されており，仕様により精度に差がみられる。

1. 原　　理

ベータ線吸収法は，低いエネルギーのベータ線を物質に照射した場合，その物質の質量に比例してベータ線の吸収量が増加することを利用した測定方法である。沪紙上に捕集した浮遊粒子状物質に所



図－3.13　試料採取部構造図[12)]

定の強度のベータ線を照射し，透過ベータ線強度を測定することにより浮遊粒子状物質の質量を知ることができる。ベータ線透過強度と粒子状物質の質量との関係は次式のとおりである。

$$I = I_0 \exp(-\mu m \cdot Xm)$$

I ：沪紙＋粒子状物質で透過したベータ線強度

I_0 ：沪紙のみによる透過ベータ線強度

μm ：質量吸収係数（cm^2/g）

Xm ：粒子状物質の質量（g/cm^3）

これから，$Xm = \frac{1}{\mu m}\{\log I_0/I\}$ となる。μmは，エネルギーの低いベータ線では，物質によらずほぼ一定の値をとることから，ベータ線の吸収量がその物質の質量と比例する。

自動測定機は，分粒装置を通して 15 ℓ／分～70 ℓ／分程度の一定流量で試料大気を吸引し，沪紙上に浮遊粒子状物質を捕集し，ベータ線を照射してその吸収量より浮遊粒子状物質の質量を測定する。

沪紙はテープ式ロール状で1回の測定ごとに沪紙を移動させることにより連続的に測定できるようになっている。

図－3.13に測定装置の概要の例を示した。

2. 構　成

ベータ線吸収法によるＳＰＭ濃度測定装置は次の構成からなる。分粒器 → 沪過捕集部 → 捕集量検出部 → 演算出力部である。

① 分 粒 器

多段型またはサイクロン式のどちらかを使用しており，分粒装置の取付位置は採気口直後のものと検出器入口直前のものの2方法がある。

② 沪過捕集部

ガラス繊維沪紙またはフッ素樹脂製沪紙をテープ式ロール状にしたものを沪過材として使用し，1時間毎に移動させて捕集する。

大気の吸引には，回転式ポンプまたはダイヤフラム式ポンプ（吸引容量 80～150 ℓ／分）が使用され，吸引流量は 15 ～ 20 ℓ／分が一般的である。また，沪紙による圧力損失のため，流量が変動するのを防ぐために定流量機構付流量計を使用しており，積算流量計を設けたものもある。

沪紙への捕集時間は，1時間につき 54 ～ 55 分で残り 5 ～ 6 分が計測時間となっている。

③ 検 出 部

ベータ線源としては，半減期の長い ^{14}Cまたは ^{147}Pmの密封線源を用いており，線量はいずれも 100 μCi 以下であるため，「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律」の対象とならず，取扱いに法的制限を受けない。

ベータ線の検出器には，電離箱，ＧＭ（ガイガーミュラー）計数管またはシンチレーションカウンターを使用して透過ベータ線の強度を測定している。検出器には，感度の差があり，感度の高い順から，シンチレーションカウンター＞ＧＭ管＞電離箱となっている。

検出器の設置位置と捕集沪紙の沪紙送り機構には，次の3方法がある。

(I) 3つとも同位置で行うもの。

(II) ブランク及び捕集後のベータ線量の測定は同位置で行うが，捕集は別の位置で行うもの。

(III) 3つとも別の位置で行うもの。

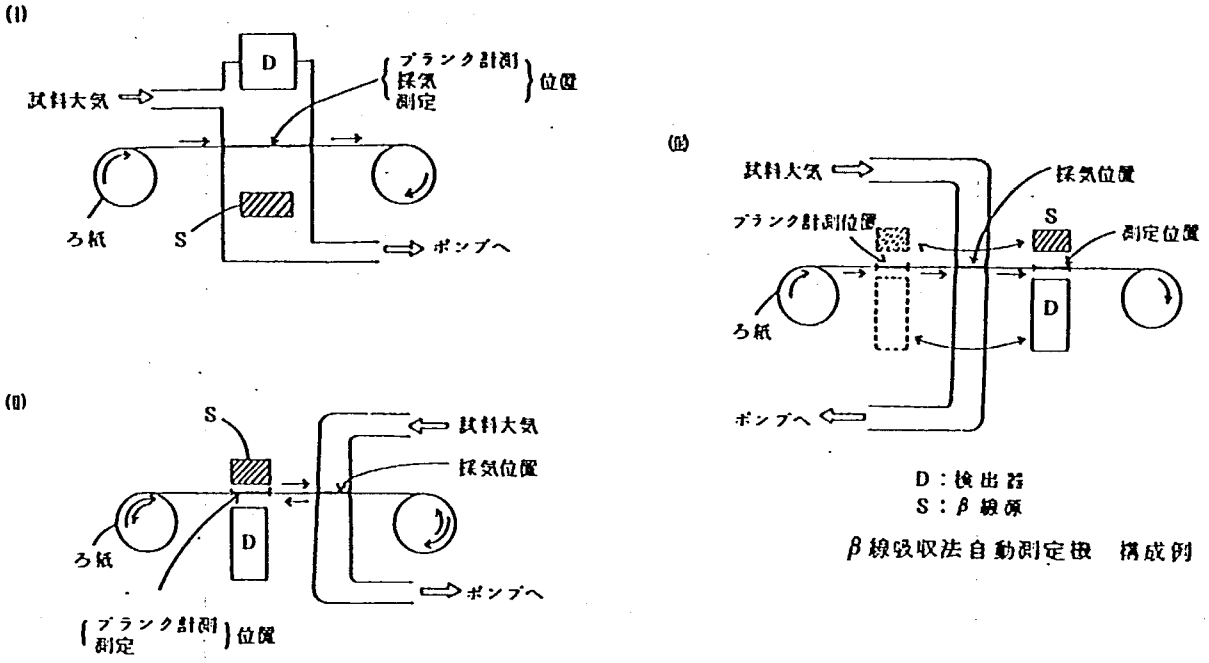
(I)のタイプでは，沪紙送りは1回の測定で1回行えばよい。

(II)のタイプでは，まずブランク値を測定し，沪紙を捕集する位置に送り捕集した後，再び測定位置に戻して測定を行った後沪紙を送り次の測定にはいる。実際には，次回分のブランク値の測定と捕集を同時に行うため，沪紙送りは1回の測定で2回行う。

(III)のタイプでは，沪紙は順次それぞれの位置に送られるが，ブランクまたは捕集後の測定と捕集とを同時に行うことが可能なため，沪紙送りは1回の測定につき1回で済む。

なお，ブランクと捕集後の測定を同一の検出器と線源で行うため，それらを移動させる機構が付いている。

3方法の機構図を図－3.14に示した。



β線吸収法自動測定機　構成例

図－3.14　β線吸収法，自動測定機構成例[5)]

④　演算・出力部

沪過捕集前後のベータ線の透過強度から捕集したＳＰＭによる吸収量を算出し，質量吸収係数を乗じてＳＰＭの捕集質量を求め，吸引大気量で除してＳＰＭの質量濃度を算出する。測定結果は，1時間毎に1時間値として印字出力される。

また，トラブル表示をするようになっており，測定中に故障が生じた時に故障箇所を印字表示する。

3.　特　　徴

ＳＰＭ濃度の1時間値を連続測定できる等価測定方法として，特に低濃度（0.02㎎／m³以下）でない限り，十分に測定できる。

また，高濃度側の精度は沪紙の材質，圧力損失や吸引装置の吸引流量の安定性等が影響するが，2～5㎎／m³であれば十分な精度をもって測定が行なえる。

ベータ線検出器の違いによる検出感度には大きな差があり，理論値を求めてみるとシンチレーションでは2～3μg／m³，ＧＭ管では約9μg／m³となり，これらを使用した機器では他の要因による誤差の増加があるので注意を要する。電離箱を用いた装置では，この変動は濃度換算で40μg／m³と大きくなっている。

ベータ線吸収法を用いた装置は，日常の保守点検が比較的簡単であり，長期観測に使用するモニターとしては十分にその目的にかなったものであると考えられる。

4. 適用範囲

環境大気のＳＰＭ濃度の１時間値を測定する方法として使用できる。ＳＰＭ濃度が非常に低い場合は誤差が大きくなることに注意を要する。一部の装置では，１時間値だけでなく低濃度のＳＰＭを測定するために８時間程度まで時間単位で捕集時間を長くできる。

装置の静的校正には，一様な厚さを持つ既知重量の標準物質のフィルム（等価膜と呼ばれ，マイラーフィルム，ルミナーフィルム，アルミニウムフィルム等）を用いる。

5. 保守・管理

日常の保守管理の主要な点は，沪紙の交換，静的校正及び流量のチェック等である。保守管理の項目を表－3.5に示した。

表－3.5　β線吸収法自動測定機の保守管理項目[5)]

項　　目	頻　　度
分粒装置及び大気吸引口の清掃	2週間に1回
吸引流量の確認	1週間に1回
空気漏れ試験	1カ月に1回
記録紙，インクリボン等の交換	必要に応じ
等価膜による感度の確認	1カ月に1回
ろ紙の交換	必要に応じ （1カ月～半年に1回）
ポンプのダイアフラムの交換	1年に1回
サンプラー部分パッキング（Oリング）交換	〃
検出器の交換	2～3年に1回

4　浮遊粒子状物質の質量濃度測定方法の比較

ここでは，ＬＶＳ法と各等価測定方法の比較を行い，現状で考えられる範囲内で，各測定方法の適用範囲を示すものである。

4.1　ＬＶＳ法（標準測定方法）との比較 [5,9,10,12,15,16]

ＳＰＭの測定では，標準測定方法と等価測定方法の併用が不可欠である。その標準測定方法であるＬＶＳ法と等価測定方法を同一条件で比較し，ＬＶＳ法より得た質量濃度との合致性をここに示す。

1.　光散乱法とＬＶＳ法

光散乱法はＳＰＭの質量濃度を直接測定していない相対濃度測定方法であり，質量濃度測定方法であるＬＶＳ法の測定結果との関係から，相対濃度 → 質量濃度への換算（Ｆ値換算）をすることがＳＰＭ濃度として取扱う時に義務づけられている。このため，各地の常時監視局，自治体等で行なっているＦ値から，光散乱法とＬＶＳ法の関係を検討する。

(1)　Ｆ値からみた両法の比較

神奈川，長野で測定されたＦ値を例として表－4.1，表－4.2に示した。また，Ｆ値算出前のＦｔ値の月毎の変動を表－4.3に示した。

表－4.1　季節別Ｆｔ値の幾何平均値（1975～1979年）[11]

測定地点＼年	1975		1976		1977		1978		平　均	
月	6-11	12-4	5-11	12-4	5-11	12-4	5-11	12-3	5-11	12-4
A	0.86	1.13	0.97	－	1.14	1.36	0.92	1.11	0.94	1.16
B		1.18	0.68	1.35	0.71	1.11	0.60	1.20	0.68	1.25
C		1.67	0.88	1.96	0.83	1.18	0.71	1.56	0.87	1.57
D	0.76	1.37	－	－	1.00	1.57	1.01	1.73	0.94	1.56
E	0.81	1.32	0.91	－	1.06	1.64	1.51	2.42	1.05	1.79
F		0.99	0.96	－	1.20	－	0.78	2.34	0.93	1.50
G			1.01	1.30	0.82	1.13	0.79	0.93	0.87	1.11
H					1.02	1.09	1.05	－	1.04	1.09
I					1.26	1.71	1.35	2.50	1.31	2.04
J					1.06	1.40	0.95	－	1.00	1.40

Ｆｔ値とは，日単位で測定したＬＶＳ法のＳＰＭ質量濃度（Ｃ）を，同期間の光散乱法の１時間値の平均値（Ｒ）で除した値（Ｃ／Ｒ）であり，Ｆｔ値の20個の幾何平均値がＦ値である。

これらのＦ値，Ｆｔ値をみると，測定場所，時間等による差や変動が大きく，両方法による整合度が低いことがわかる。この原因としてはＳＰＭの粒径の組成が，地域，時間により大きく異なっているためと考えられる。

表－4.2　地点・年度別のＦ値 [10]

	地　点	年　度	Ｆ　値
L／D	県　庁	1976	0.84
		1977	1.12
		1978	1.01
	藤　沢	1976	0.69
		1977	0.56
		1978	0.70
	小田原	1976	0.41
		1977	0.59
		1978	0.65
L／P	県　庁	1977	0.85

表－4.3　相対濃度を質量濃度にする変換係数[9)]

地　区	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
大　師	1.44			1.25			1.15			1.05		
	1.82	1.15	0.949	1.13	1.05	1.24	1.58	1.05	0.943	1.26	1.28	1.45
田　島	1.35						1.00			0.755		
	1.66	1.07	1.03	1.04	0.927	0.983	1.31	0.750	0.582	0.902	0.824	0.738
川　崎	1.52			1.66			1.12			0.897		
	1.94	1.12	－	1.92	1.38	1.30	1.55	1.18	1.05	0.981	0.935	－
幸	1.59			1.19			1.30			1.34		
	1.97	1.40	0.963	1.14	－	－	1.66	1.17	2.36	1.40	1.27	1.39
中　原	3.18			0.957			0.901			0.616		
	2.15	0.893	0.750	0.952	0.808	0.788	1.00	0.544	0.570	0.588	0.667	0.845
高　津	1.46						1.03			0.836		
	1.76	1.26	1.18	1.19	0.714	－	1.27	0.800	0.862	0.911	0.988	0.920
多　摩	1.68			1.73			1.34			1.05		
	1.82	1.55	1.48	1.53	1.40	－	1.63	1.13	1.22	1.03	1.05	1.15

(2)　ＳＰＭ濃度の比較

光散乱法によるＳＰＭ質量濃度の測定と，同時に行ったＬＶＳ法による測定の両測定方法から得た結果を，相関分析，回帰分析することにより，次のような結果が得られた。

(1)と同じく，長野，神奈川の両県で測定された結果を表－4.4，図－4.1に示した。

これらの分析結果からは両方法の相関は余り高いとはいえないし，回帰式の傾きも全て1より小さく，0.4～0.5のあたりに多い。また，Y切分も0とはならず，長野県の報告では20～50 μg／m³，神奈川県では5～10 μg／m³ となっている。

この原因としては，ＳＰＭの粒径が大きく寄与していると考えられる。光散乱法が0.3 μを基準にしているのに対し，大気中のＳＰＭの粒径が数μのものが多いとＬＶＳ法に対し低くなってしまう。

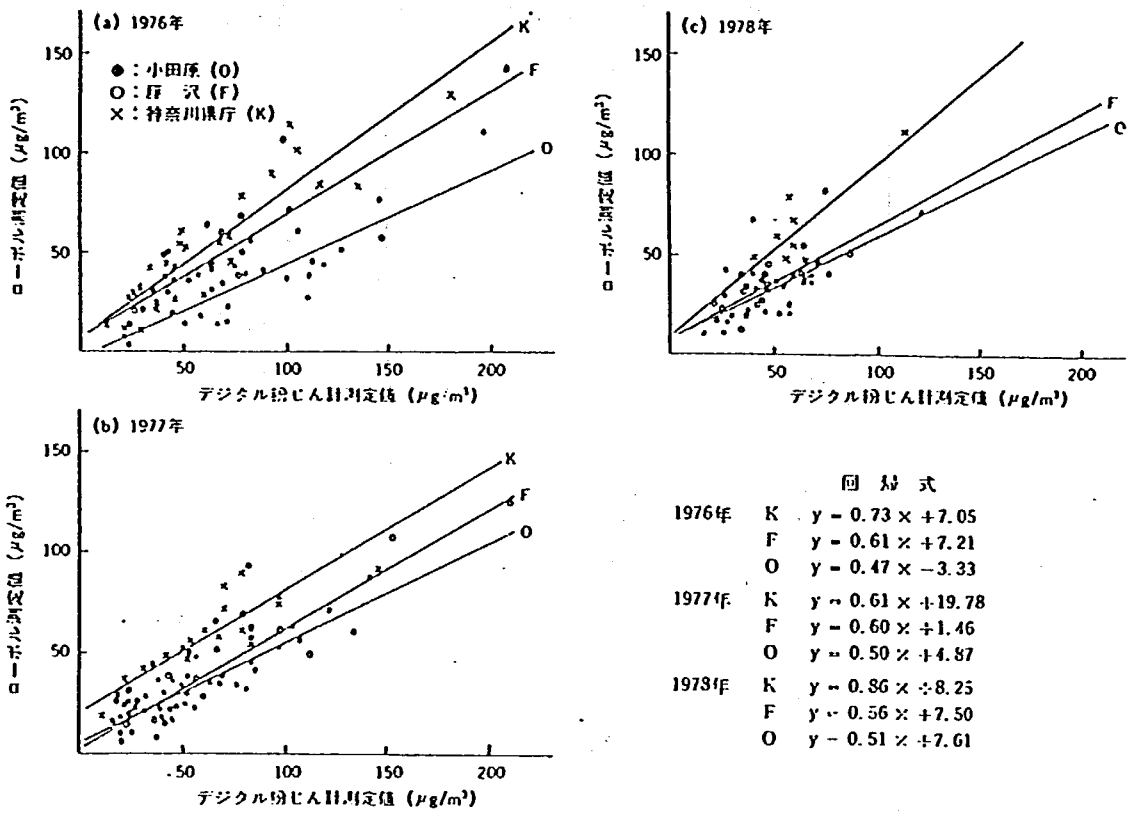
しかし，他の報告によると，相関係数，回帰式の傾きも1に近いという結果もあり，測定を実施した地域特性，季節特性，気象条件等が複雑にからみあっていることにより生じていると考えられる。

表－4.4　測定地点別のＬＶＳ法の測定値とデジタル粉じん計の測定値の相関係数
（1975～1979年）

測定地点	5月～11月	12月～4月	年　間
A	r＝0.41　(35) y＝0.37 x ＋ 28.4	r＝0.74　(28) y＝0.61 x ＋ 25.6	r＝0.54　(61) y＝0.52 x ＋ 25.1
B	r＝0.22　(46) y＝0.17 x ＋ 34.0	r＝0.47　(37) y＝0.46 x ＋ 35.4	r＝0.18　(83) y＝0.13 x ＋ 58.1
C	r＝0.49　(36) y＝0.32 x ＋ 32.0	r＝0.13　(36) y＝0.16 x ＋ 61.2	r＝0.05　(71) y＝0.06 x ＋ 55.6
D	r＝0.28　(39) y＝0.21 x ＋ 35.9	r＝0.78　(22) y＝0.75 x ＋ 27.2	r＝0.35　(61) y＝0.28 x ＋ 35.8
E	r＝0.13　(39) y＝0.13 x ＋ 34.2	r＝0.38　(26) y＝0.86 x ＋ 23.5	r＝0.13　(64) y＝0.16 x ＋ 36.1
F	r＝0.44　(40) y＝0.41 x ＋ 19.7	r＝0.19　(22) y＝0.20 x ＋ 59.3	r＝0.06　(62) y＝0.07 x ＋ 38.2
G	r＝0.47　(34) y＝0.23 x ＋ 23.0	r＝0.40　(24) y＝0.18 x ＋ 29.1	r＝0.37　(57) y＝0.17 x ＋ 26.9
H *	r＝0.61　(23) y＝0.33 x ＋ 34.9	r＝0.27　(16) y＝0.21 x ＋ 40.0	r＝0.46　(39) y＝0.21 x ＋ 40.0
I *	r＝0.49　(22) y＝0.78 x ＋ 17.0	r＝0.40　(13) y＝0.54 x ＋ 58.1	r＝0.05　(35) y＝0.06 x ＋ 41.5
J *	r＝0.34　(12) y＝0.15 x ＋ 40.6	r＝0.30　(14) y＝0.47 x ＋ 31.0	r＝0.33　(26) y＝0.18 x ＋ 39.6

* 1977～1979年　　x：デジタル粉じん計の測定値　　y：ＬＶＳ法の測定値
（　）内は測定数

以上より光散乱法によるＳＰＭ濃度の測定結果を，そのまま，環境大気中のＳＰＭ濃度と考えることは危険である。



図－4.1　ローボリュームエアサンプラーとデジタル粉じん計の測定値の関係[10)]

2. 圧電天秤法とＬＶＳ法

圧電天秤法は，ＳＰＭ濃度を質量濃度として等価で測定できる方法として新しく登場してきた測定方法である。

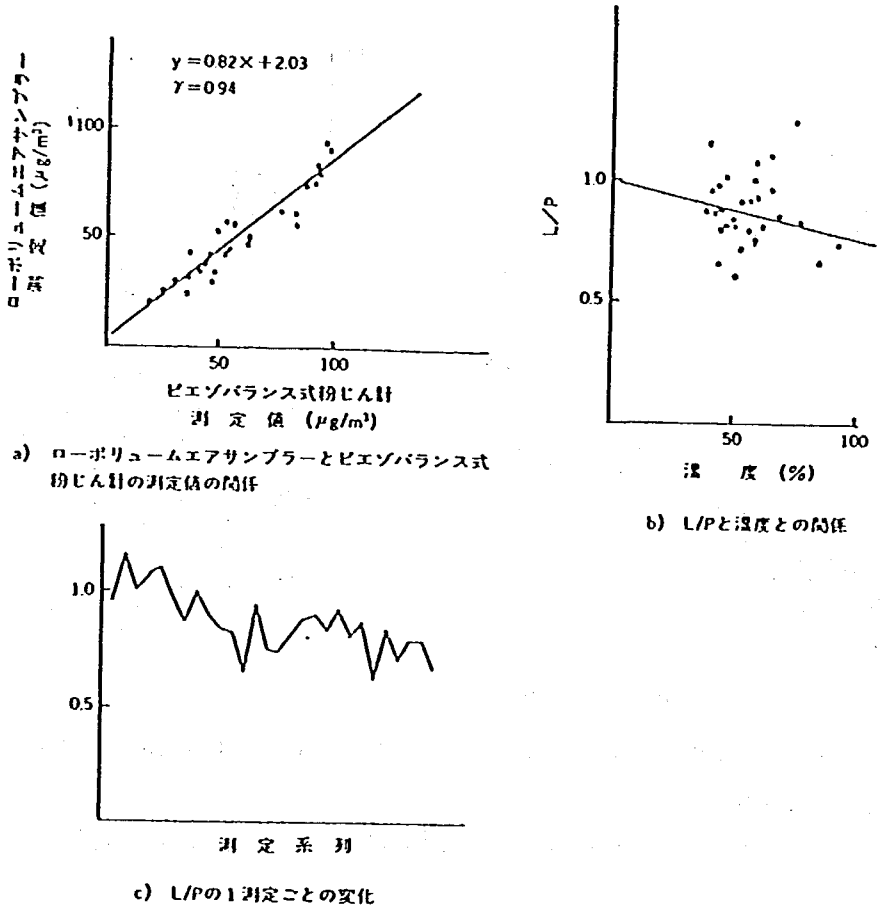
昭和５４年度の環境庁委託調査の結果を表－4.5に示したが，これをみると，いずれの結果も高い相関性を示している。回帰式では，傾き（回帰係数）が１よりやや小さい傾向を示している。これは採気系において粗大粒子が除去されているものとみられ，各地域の粒径分布の相異によるものと考えられる。この調査時には採気量が１ℓ／分と小さいものであったが，現在では22ℓ／分と大きくし，１ℓ分を分取する方法がとられている。この分取方法により，回帰系数が１に近くなるという結果が得られている。

表－4.5　圧電天秤法(Y)とローボリウムエアサンプラー(X)との[5)]
測定結果の相関係数及び回帰式

札　幌	八　戸	川　崎	横　浜	大　阪
N＝20 R＝0.925 Y＝0.510 X−0.39	N＝22 R＝0.805 Y＝0.719X＋0.23	N＝24 R＝0.994 Y＝0.795X−14.1	N＝27 R＝0.994 Y＝0.870X−3.40	N＝7 R＝0.868 Y＝0.834X＋5.27

昭和54年度環境庁委託調査

神奈川県で行った調査でも同様な結果が報告されているので，図－4.2に示した。この調査における相関係数，回帰係数とも環境庁調査とほぼ同一である。また，圧電天秤法の結果と大気中の相対湿度の関係も検討しているが，結果からみる限り湿度の影響はほとんど受けていないと考えられる。千葉県ではＬＶＳ法のかわりにＨＶＳ法を使用して検討しているが，この結果も前記の結果とほぼ同一である。



図－4.2　ピエゾバランス式粉じん計測定結果[10)]

3. ベータ線吸収法とＬVS 法

ベータ吸収法によるＳＰＭ濃度の測定方法は，圧電天秤法と同じくＳＰＭの質量濃度を測定することができる等価測定方法である。この方法を応用したＳＰＭ濃度の１時間値を自動連続測定する装置は数種類が発売されており，各機種により構造が若干異なるため特性に差が認められる。

環境庁委託調査で実施した，ベータ線吸収法の各機種とＬＶＳ法との比較結果を表－4.6に示した。いずれの測定装置でも相関係数は高く，相関性が良いことが分る。回帰係数をみると多くは１に近く0.8～1.0程度を示しているが，１機種のみに地域差がみられ，回帰係数がやや小さいものがある。

表－4.6　各β線吸収法(Y)とローボリウムエアサンプラー[5)]
(X)との測定結果の相関係数及び回帰式

(A)

札幌	川崎	岡山
N=19	N=24	N=17
R=0.838	R=0.987	R=0.907
Y=0.223X+2.06	Y=0.637X−0.17	Y=0.894X+0.77

(B)

八戸	横浜	岡山
N=24	N= 26	N=17
R=0.913	R= 0.992	R=0.935
Y=0.774X+4.70	Y= 0.889X−7.40	Y=0.881X−4.36

(C)

八　戸	横　浜浜	東　京
N=14	N=11	N=14
R=0.950	R=0.994	R=0.994
Y=0.752X+24.0	Y=0.847X+9.94	Y=0.757X+16.7

(D)

札　幌	川　崎	東　京
N=20	N=24	N=14
R=0.948	R=0.994	R=0.979
Y=1.01X+6.32	Y=1.00X−7.92	Y=0.962X+8.13

(昭和54年度環境庁委託調査)

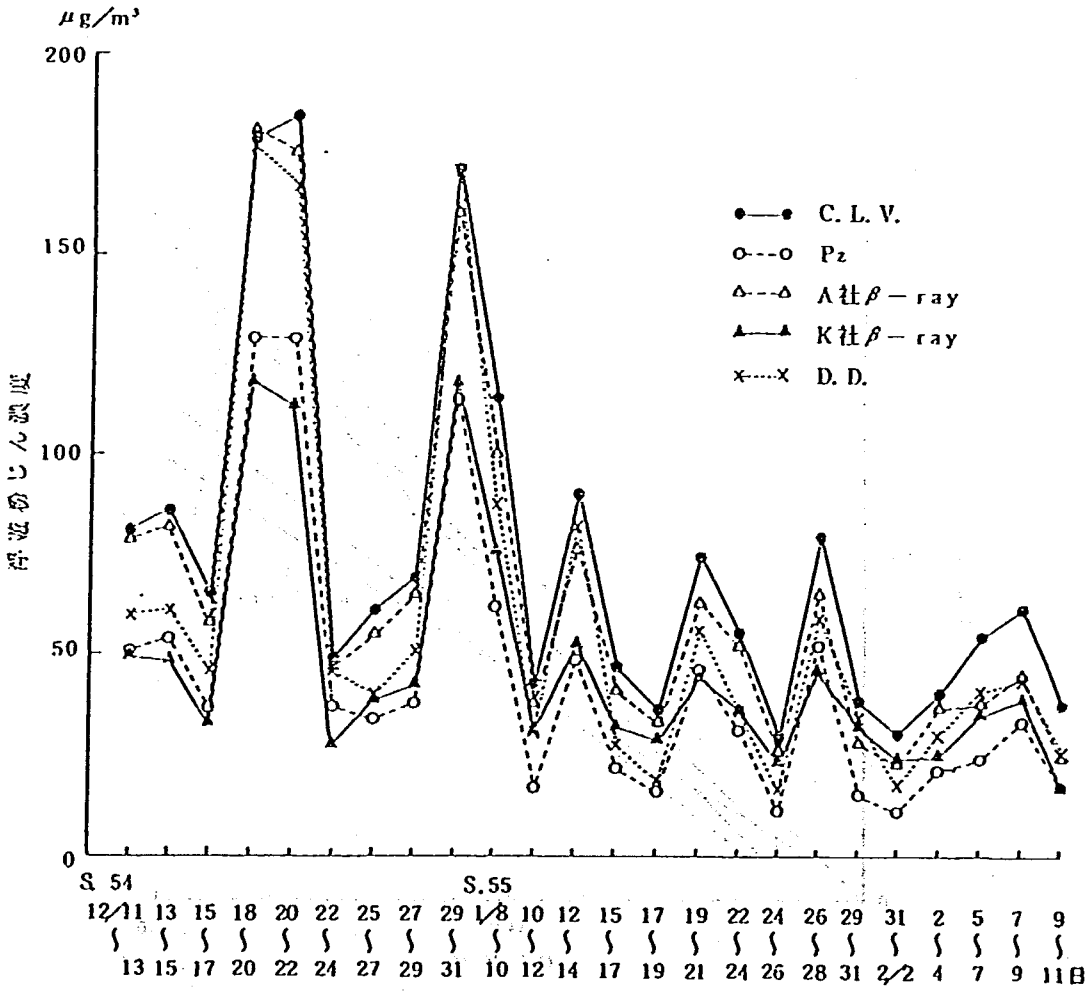
また，Y切片も1機種で大きくなっている。このように機種により差はあるが，機構等の改善により影響を小さくできると考えられるので，ベータ線吸収法は，SPM濃度の等価測定法としてLVS法との差は小さいといえる。

4.2　等価測定方法間の比較[5,12,15,16]

環境大気中のSPM濃度を1時間単位で連続測定できる装置として，光散乱法，圧電天秤法およびベータ線吸収法の3方法が，現在等価測定法として用いられている。この3測定方法の性能について比較検討してみる。

1.　3測定方法によるSPM濃度の測定値の比較

神奈川県で行った野外実験で3測定方法とLVS法の4方法について2カ月間にわたり，各測定方法を比較した実験結果を紹介する。



図－4.3　5機種の経日変化（48時間値，24回）[16]

実験機種としては，サイクロン付ＬＶＳ法（C. L. V）光散乱法（D. D），圧電天秤法（Pz）を各１台づつと，ベータ線吸収法（β-ray）を２台（A. Kの２社）の計５機種で行っている。各測定時間はC. L. V. が48時間値である以外は全て１時間値である。測定結果の比較表を表－4.7に，48時間値の変化図を図－4.3に示した。この結果からみるとPzとK社のβ-rayが他の機種よりも低い濃度を示していることが分る。

C. L. V. と各測定機との相関分析と回帰分析の結果を表－4.8と図－4.4に示した。これからは各測定機とも相関係数が0.99前後と高く，濃度の変化に対しては，測定機間の差は認めにくいが，回帰係数Aをみると，K社のβ-rayが0.64と低く，次にPzが0.79と低いが，他はほぼ1.0である。しかし，K社のβ-rayを除く機種ではY切分が－7～－16とちがい大きく，C. L. Vより低い濃度を示す原因となっている。

表－4.7　測定結果の比較[16)]

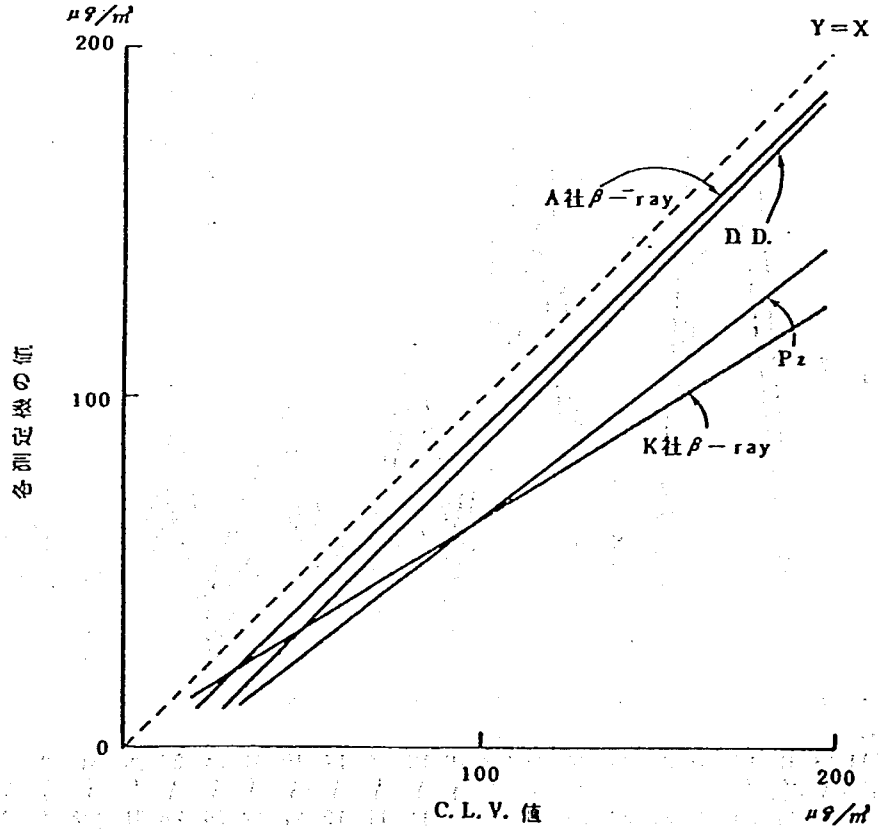
単位：μg/m³

対象測定機	MEAN	S. D.	MAX.	MIN.
C. L. V.	73.8	44.4	184	28.8
P_z	44.7	35.8	139	11.4
A社 β-ray	66.0	44.6	181	23.1
K社 β-ray	47.2	28.6	118	17.1
D. D.	59.4	46.1	178	17.4
多段式L.V.	74.2	44.1	184	30.4

表－4.8　C. L. V 値と各測定機の値との関係[16)]

Y＝A（C. L. V. 値）＋B

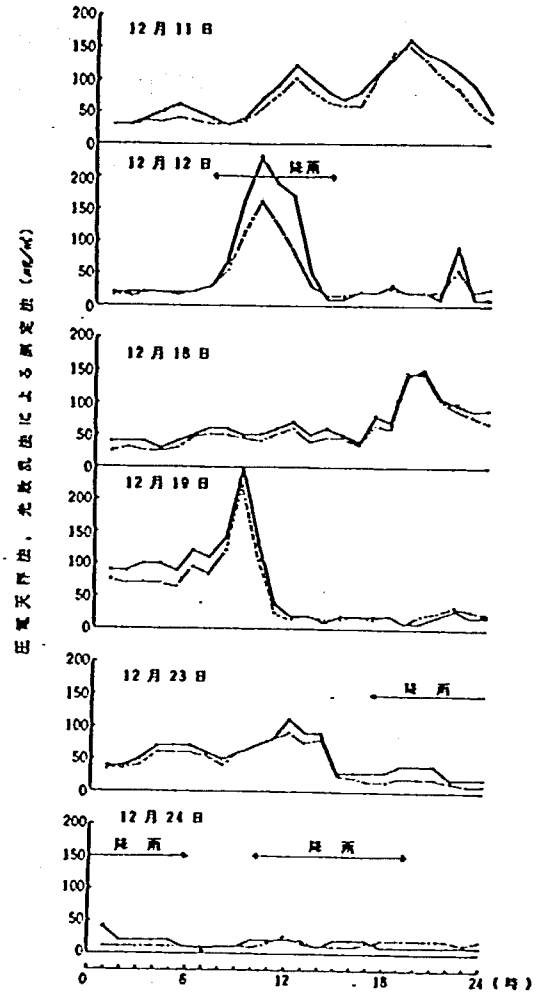
C.L.V./Y	N	r	A	B
/P_z	24	0.988	0.796	－14.1
/A社 β-ray	24	0.994	0.998	－7.61
/K社 β-ray	24	0.987	0.636	0.265
/D.D.	24	0.989	1.03	－161
/多段式L.V.	24	0.997	0.989	1.20



図－4.4　C. L. V 値と各測定機の値との相関[16)]

しかし，Pz について多量の大気を採取したのち，分取するタイプでは回帰係数が1に近づくことも確かめられている。またβ-ray の機種の違いによる差は，ＳＰＭの捕集部の差によるものと考えられるので，この点の改良により機種差は小さくなるであろう。

また，千葉県では，圧電天秤法と光散乱法との比較をしている。その結果の一部に降雨の影響に関するものがあるのでここで紹介する。時間変動図を図－4.5に示した。この結果をみると，圧電天秤法と光散乱法との差は降雨の一時期を除いてほとんど認められず，また，降雨時に光散乱法の値が高くなる現象が必ず生じるものではないことが出ている。この両方法のみではなく，沪過捕集法でも同様な結果であった。この報告でも，光散乱法と圧電天秤法との相関性は高く，両方法の回帰係数も1に近い結果であった。



図－4.5　圧電天秤法，光散乱法による大気中[15]粉じん濃度の継時変化（1980市原）
——— 光散乱法　－·－ 圧電天秤法

2.　測定装置の保守点検内容の比較

保守管理内容は，３章の各測定方法の項で述べたが，その作業の繁雑さ，測定装置の操作内容の難易性を検討する。

(1)　光散乱法

比較的メンテナンスフリーであり，月に1度の静的校正，採取管等の掃除の外は記録紙の交換，光源ランプの交換（6月毎）等で，ほとんど手をかけずに連続測定を行うことができる。相対値ではあるが，ＳＰＭの質量濃度変化を連続して追求する目的には極めて有効な装置である。

(2)　ベータ線吸収法

光散乱法に対して増えるものは，吸引流量の確認（1週間毎），分粒装置の掃除（2週間毎）と沪紙の交換であり，光散乱法に比べてそれ程保守作業量の増加はない。しかし，流路のうち沪紙部が可動式のため，空気もれを生じていないかのチェックは慎重に行なわなければならない。

β線源として^{14}Cを使用しているものはまず交換不要であるが，^{147}Puを使用しているものは2～3年毎に線源を交換しなければならない。

(3)　圧電天秤法

前記の2方法に比べ，連続測定中の保守管理に十分な手間をかける必要がある。これは圧電天秤法の高感度な検出部分が非常に微妙な部分であり，汚れの除去や部品の交換を比較的頻繁（1～2回／月）に行う必要があるためである。例えば，放電電極の交換，クリスタルの清掃，初期周波数の確

認，洗浄液及び水の補給，インパクターの清掃等であり，長期にわたる無人測定を行うには複雑な機構を持っていることにより生じる保守管理作業である。

このように光散乱法とベータ線吸収法は比較的保守管理作業量，交換部分が少ないが，圧電天秤法では，これらの作業量，交換部品量が多く，この点からみると扱いにくい装置ということになる。

表4,9にＳＰＭの濃度測定方法の比較を一覧表として示した。

表－4.9　浮遊粒子状物質（ＳＰＭ）の質量濃度測定方法の比較

項目＼方法	ＬＶＳ法	光散乱法	圧電天秤法	ベータ線吸収法
測定対象	10 μm以下のＳＰＭ	浮遊状の粒子状物質	10 μm以下のＳＰＭ	10 μm以下のＳＰＭ
分粒方法	サイクロン法，多段型法	—	インパクター法	サイクロン法
捕集方法	沪紙による沪過捕集法	—	静電捕集法	沪紙による過捕集法
計測濃度範囲	0～10 mg／m³（0～1 g／m³）	0～10 mg／m³	0～5 mg／m³	0～5 mg／m³（0～1 mg／m³）
計測時間	任意（1日～1週間）	1時間	1時間（28分×2回）	1時間（56～58分）
吸引流量	10 ℓ／分～30 ℓ／分	約　30 ℓ／分	22 ℓ／分（うち測定用1 ℓ／分）	15 ℓ／分～20 ℓ／分
導入管	—	塩化ビニル管（18 mmφ　5 m）	ポリエチレン管（10 mmφ 4 m）	塩ビ，ポリエチレン管（15mmφ 7m）
使用沪紙	ガラス繊維沪紙，メンブランフィルター	ガラス繊維沪紙（光源，受光部の保護用エアフィルター）	ガラス繊維沪紙（1週間毎交換）（インパクターと等速吸引のバイパス用）	ガラス繊維沪紙，テフロン沪紙（1～3カ月毎交換）テープ状
検出器	天秤（0.01 mgの感量のもの）	光電子増倍管	圧電結晶素子	シンチレーションカウンター，GM管，電離箱
光源又は線源	—	タングステン状，（6ヶ月交換）	—	^{14}C（100 μCi以下）（半永久） ^{147}Pm（100 μCi以下）（2.5年交換）
校正方法	—	標準散乱板（静的）	内蔵の標準検出素子（静的）	等価膜（静的）
表示	—	デジタルプリンター又は平衡型記録計	デジタルプリンター	デジタルプリンター
吸引装置	回転式ポンプ	シロッコファン	回転式ポンプ	回転式ポンプ，ダイアフラムポンプ
湿度の影響	—	85％以上で大	ほとんどなし	ほとんどなし
重量換算	—	ＬＶＳ法とのＦ値による重量換算	—	—
粒子の形状等の影響	粒子の形状，性状による影響なし	0.2～0.3 μmの粒子での感度が最大，粒径，形状，色等の影響は大きい	粒子の形状，性状による影響は小さい	粒子の形状，性状による影響は小さい
保守・管理（上記以外）	流量のチェック，調整 圧力損失の確認 分粒器等の清掃（使用毎）	チューブ，光散乱セルの清掃（1月毎）	放電電極の交換（10日～2週間毎） 洗浄水，洗剤の補給（2週間毎） 圧電素子の清掃　（　〃　）	空気もれ試験（2週間毎） 分粒器の清掃（　〃　）
測定精度	フィルター重量の数％台のＳＰＭを捕集することにより測定精度が良くなる	相対測定法のため粒子組成の影響が大きく，Ｆ値で0.3～3.0程度の変動あり	精度は測定値の±10％	精度は±10％（0.1 mg/m³以上） ±10 μg（0.1 mg/m³以下）
感度・分解能	0.1 mg	0.001 mg／m³（1 cph）	0.001 mg／m³	0.01 mg／m³以下 （装置によっては0.02 mg／m³）
メーカー名	柴田化学器械工業㈱ 多段式 日本科学工業㈱　〃 紀本電子工業㈱　サイクロン式等	柴田化学器械工業㈱	日本科学工業㈱	柴田化学器械工業㈱ 近畿車輛㈱ 電気化学計器㈱
評価	ＳＰＭの質量濃度の測定方法の基準法として種々の測定装置，結果の標準とされる。	今後徐々に使用範囲は，狭くなるものと考えられる。	非常に良い方法，装置であるが，保守に手がかかりすぎるきらいがあり，無人測定には若干の不安が伴なう。	低濃度における感度が良くないが，保守が容易であり，環境モニターの主流になると考えられる。

5　浮遊粒子状物質の粒度分布測定方法

第１章で紹介した浮遊粒子状物質（ＳＰＭ）の粒度分布測定方法から，将来とも汎用的に用いられると考えられる方法を選択し，各測定方法の原理，構成，特徴を詳しく説明するとともに，測定方法間の性能，特徴を比較検討する。

本章では，次の２方法について比較考察した。

1. 顕微鏡法による目視計数法
2. アンダーセンサンプラー法

なお，ＳＰＭの粒度分布測定方法には法的に定められたものはなく，調査目的に応じた方法を各自選択する。

5.1　顕微鏡法 [6,7,8,)]

顕微鏡法は，粒子の形状と大きさを直接観測することができるので，多くの粒径測定法のうちのもっとも基礎的なものとされ，古くから他の間接測定法の基準と考えられている。

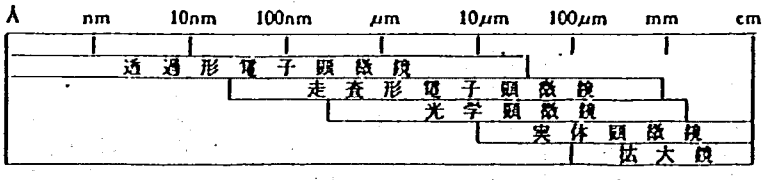
1. 原　　理

光学顕微鏡または電子顕微鏡を使用してＳＰＭを拡大し，直接または写真により粒経毎の粒子数をカウントする方法である。

顕微鏡では，粒子の立体面ではなく粒子の投影図について測定を行い，平面図より粒径をみることになる。そのため，球型でなく，いくつかの平面を有した粒子や角の多い粒子では付着のし方により形状が変わる。

そのため，次のような径の測り方をする。それらは，ある方向からみた時の径とするもの（Green径），目分量で平均粒径を求めるもの（Martin径），粒子の投影面積を求め，等面積の円の径として求めるもの（投影面積径）の３方法であり，目的により使い分けている。

使用する顕微鏡により測定できる粒径は異なり，その目安となる分解能（構造が識別できる限界であり，誤差と考えることもできる）は，光学顕微鏡では 0.4μm，走査型電子顕微鏡では 0.01 ～ 0.02 μm透過型電子顕微鏡では 0.0001 ～ 0.0002 μmである。適用範囲を図 5.1 に示した。



図－5.1　顕微鏡の種類と適用範囲 [8)]

2. 測 定 装 置

原理の項で示したように光学顕微鏡と電子顕微鏡の２装置が用いられ，測定対象の粒子径により使い分けがなされている。

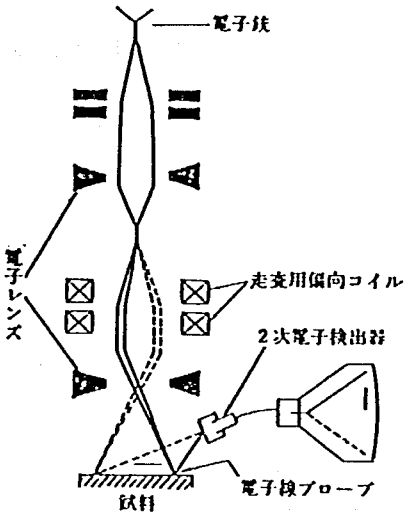
光学顕微鏡は可視光を使用して，対物レンズと接眼レンズの組合せによりガラス板（スライドグラス）等の上に付着させたものを拡大してみるものである。通常のものでは可視光の波長により区分できる大きさが数μまでであるが，チンダル現象を利用した限外顕微鏡では 0.1 μm程度のもの

を検出する能力がある。

通常のＳＰＭは，0.01～10 μの粒径であり，これらの粒径のものをみるためには走査型の電子顕微鏡が良く使われている。

電子顕微鏡では電子線を利用し，レンズ系には磁力を応用した電子レンズを使用している。走査型電子顕微鏡は図－5.2に示したような構造をしており，電子レンズ系によって細く絞った電子線を試料表面に走査し，照査された部分からの反射電子を検出してその変化を信号に変え，試料面の走査と同期させてブラウン管に映像としてとらえるものである。

また，この方法では試料面で電荷が集積するのを防ぐために試料にカーボン，金などを真空蒸着しておかなければならない。



図－5.2　走査形電子顕微鏡原理図[8)]

3.　検鏡試料の作成

顕微鏡法によりＳＰＭの粒径分布を求める場合，まず第1に注意しなければならないことは，できるだけ大気中に浮遊している時の状態と近い状態に固定することである。通常サンプリングは，慣性衝突式サンプラー，熱沈着式サンプラー，静電捕集式サンプラー，沪過捕集式サンプラー等が用いられているが，これらのいずれでも同一の結果が求められるとは限らない。

捕集には，粒径の広い範囲にわたって十分な捕集効率が得られ，捕集後の粒子が凝集しない方法を用いなければならない。これには沪過捕集法が最良と考えられる。

大気中のＳＰＭは，1 μ以下の粒径のものが多いため，光学顕微鏡は不適であり，走査型電子顕微鏡の使用が適している。以後，走査電子顕微鏡で測定するための試料作成法を述べる。

グラスファイバーフィルターまたはメンブランフィルターで粒子が重さなり合わない程度に捕集した試料から，代表的と思われる3㎜×3㎜程度の部分を切り取り，試料の支持台に張りつける。次に真空蒸着装置に入れ，カーボンまたは金を真空蒸着させ，検鏡試料とする。

4.　特　　徴

顕微鏡法により粒径分布を求めることには次の利点がある。

① 粒子の形状と大きさを直接観測できる。

② サンプル量がきわめて少量でも測定が可能である。

③ 測定がカウント法であり簡単である。

④ 写真が利用でき，記録が可能である。

しかし，反面次のような欠点もある。

① 浮遊状態の粒子の測定ができない。

② 粒子の密度の違いによる差が測定できない。

③ 電子顕微鏡を使用する場合は次の問題がある。

電子顕微鏡ではサンプルが真空中におかれ，しかも電子の照射で発熱をともなうため，もともと液体のものや，蒸気圧の高い物質は観察不可能である。また熱によって変形しやすい物質の場

合には粒径が変わる。

しかし利点が欠点を上回っており，今後もＳＰＭの粒径測定法の基準として十分使用される方法であると考えられる。

5.2　アンダーセンサンプラー法[6,7,12,16]

環境大気中のＳＰＭを粒径別に捕集し，粒径分布を求める方法として現在一般的に使用されているのがこのアンダーセンサンプラー法である。

1. 原　　理

この方法は基本的には空気力学的方法を用いている。すなわち大気を装置内に吸引し，大気中に含まれている粒子を加速し，その際生じる粒子の慣性力により衝突板上に粒子を捕集する方法である。この方法はインパクターと呼ばれており，この原理を利用して粒子の大きさ別に分級捕集する方法がアンダーセンサンプラー法である。（同一原理の方法にカスケードインパクター法がある。）

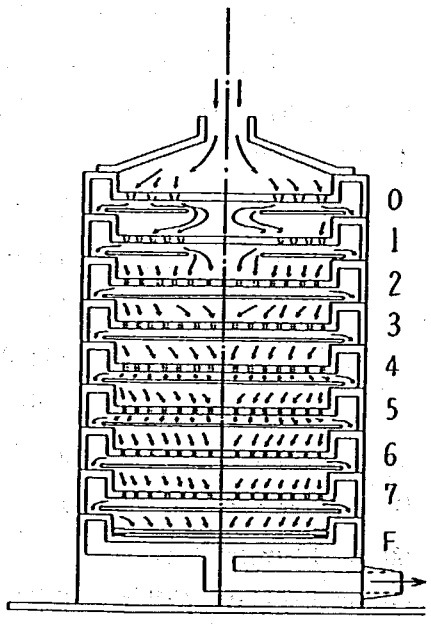
その構造は図－5.3に示したように，カットオフ径の異なったインパクターをカットオフ径の大きな順に直列に継ぎ合わせたもので，それぞれの段の衝突板上に堆積したＳＰＭ量を質量測定するものである。

インパクターによる粒子の分級はＳＰＭの粒子径が小さくなるに従って粒子の拡散運動が大きくなって行くので拡散運動が無視できる範囲の粒子径に限られる。また，インパクターのカットオフ径が小さければ，ノズルのジェット径が非常に小さくなり，ノズル部分の圧力損失が増大する。一方，ノズル径が大きくなれば，ノズルの中心を通過する粒子と端を通過する粒子の間でカット特性が変わってくる割合が大きくなる。それを防ぐため，アンダーセンサンプラーでは各段において複数のノズルを設けている。また，それにより粒子が衝突板の全面に捕集されるため，再飛散も小さくおさえられている。

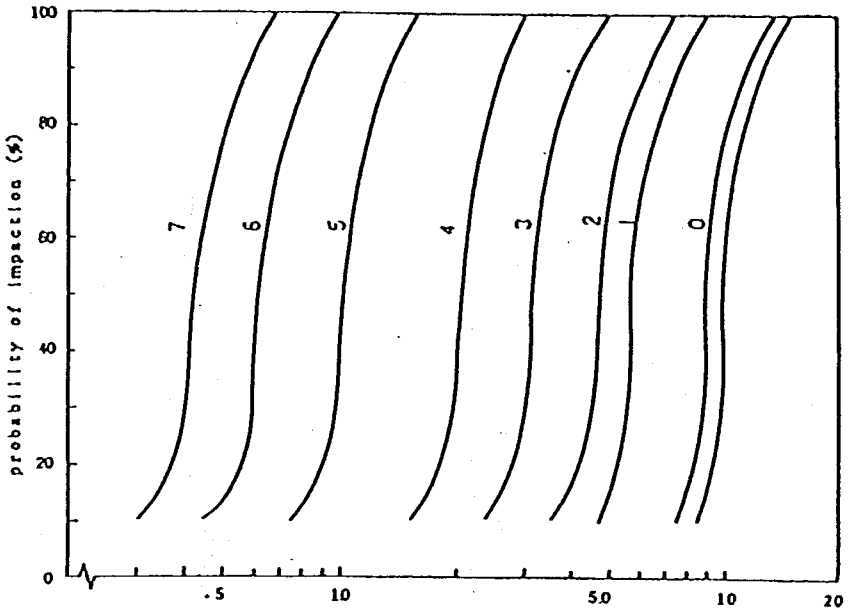
アンダーセンプラーの分級仕様を表－5.1に，分級特性を図－5.3，5.4に示した。

表－5.1　アンダーセンサンプラーのステージ別捕集粒径例[12]

	Hole dia. (Rc)	Numder (N)	分級径 (Rso)
0 stage	1.17 mm	800	9.94 μm
1 stage	1.14	400	6.76
2 stage	0.88	400	4.58
3 stage	0.67	400	3.05
4 stage	0.48	400	1.85
5 stage	0.32	400	1.01
6 stage	0.23	400	0.61
7 stage	0.23	216	0.45
Backup Filter			0.45以下



図－5.3　アンダーセンサンプラの縦断面図[12]



粒　径 (μ)

図－5.4　分級特性図[12)]

2. 構　　成

アンダーセンサンプラーは，捕集部 → 流量調整部 → 吸引部からなり，屋外にセットする場合は専用の格納庫（シェルター）がある。

① 捕 集 部

分離部と捕集部が交互にセットされ，構造は前出の図－5.3の通りである。捕集部の衝突板上にはガラスプレート又は沪紙がセットでき，捕集後のＳＰＭの利用の方法により使い分けができる。

沪紙の材質は使用目的により，ＬＶＳ法による捕集と同様に変えることができるが，通常はグラスファイバーフィルター（80 mmφ）が用いられている。特にバックアップフィルター（最終段の後）にメンブランフィルターを用いると圧力損失が大きくなるので流量設定時に注意しなければならない。

② 流量調整部

分離部は，28.3 ℓ／分（1 cfm）で吸引した時に設定した分粒効果を得ることができるので，流量に変化のないように注意しなければならない。また，バックアップフィルター上の捕集量が多くなると圧力損失が大きくなるため，設定流量も変わってくるので注意すること。

③ 吸 引 部

28.3 ℓ／分で数日間（1～7日間程度）連続吸引する必要があるため，吸引流量が大きく負荷に強い回転式ポンプが使用されており，1～60 ℓ／分程度の吸引能力を持っている。

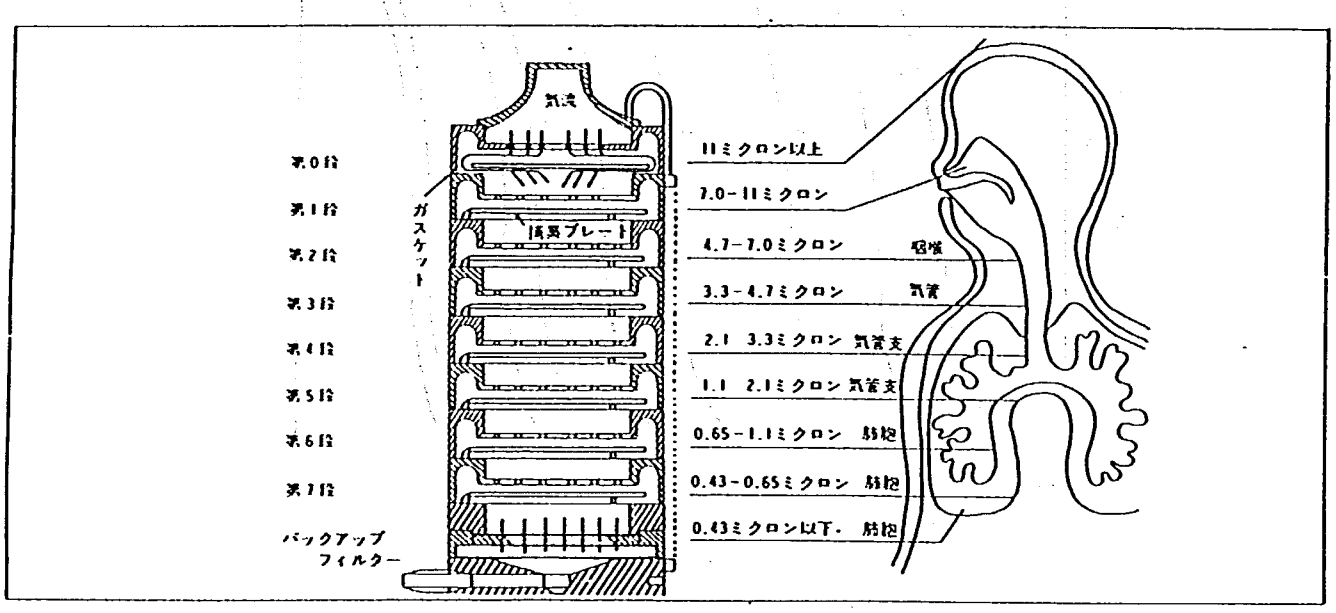
3. 特　　徴

環境大気中のＳＰＭを浮遊した状態でそのまま分粒捕集できることと，分粒特性が安定していることが特記できる。

また，分粒したＳＰＭを沪紙等の上に捕集できるため，カスケードインパクター等の他の方法に比べ，各分粒段の質量濃度を精度よく測定できる。

アンダーセンサンプラーはインパクターのカットオフ径を人の呼吸器管の捕集特性に合わせ，人

の呼吸器管の粉塵捕集の仮想モデルを成している。従ってＳＰＭの粒子径別の分布を調べ，その粒子を分析してその性質を知ればＳＰＭが人の呼吸器管に与える健康障害の程度を知る事ができる。ＳＰＭの粒径と呼吸器管への吸着の関係を図－5.5に示した。



図－5.5　アンダーセン・ノンバーブルサンプラーの構造と粒度分布[39)]

また，アンダーセンサンプラー法は空気力学的方法を用いているため，0.43 μ以下の微粒子を分粒することができない。0.43 μ以下の微粒子の個数比は非常に高いと考えられるが，質量比でみるとそれほど多くない（10～20％前後）ので，ＳＰＭの分粒採取装置としては十分であると考えられる。

4. 適用範囲

アンダーセンサンプラー法による粒径分布測定は，環境大気中のＳＰＭの粒径組成を求める方法として有用であり，また現在における同測定の装置としても非常に優れたものである。

しかし，吸引流量が28.3ℓ/分であるため，一般環境で十分な結果を得ようとすると1週間程度の連続採取が必要となり，単時間での測定が困難である。これをカバーする方法として光散乱法による連続測定システムがあるが，相対濃度法であるため，精度的に不十分である。

6. 浮遊粒子状物質の粒径分布測定方法の比較

SPMの粒径分布を測定する方法としては，顕微鏡によるカウント法とアンダーサンプラーによる粒径別捕集後の質量測定による方法が主で，他の方法はすでに使用されなくなっているか，いまだ開発途上のものであるため，5章で解説した2方法を中心に進める。

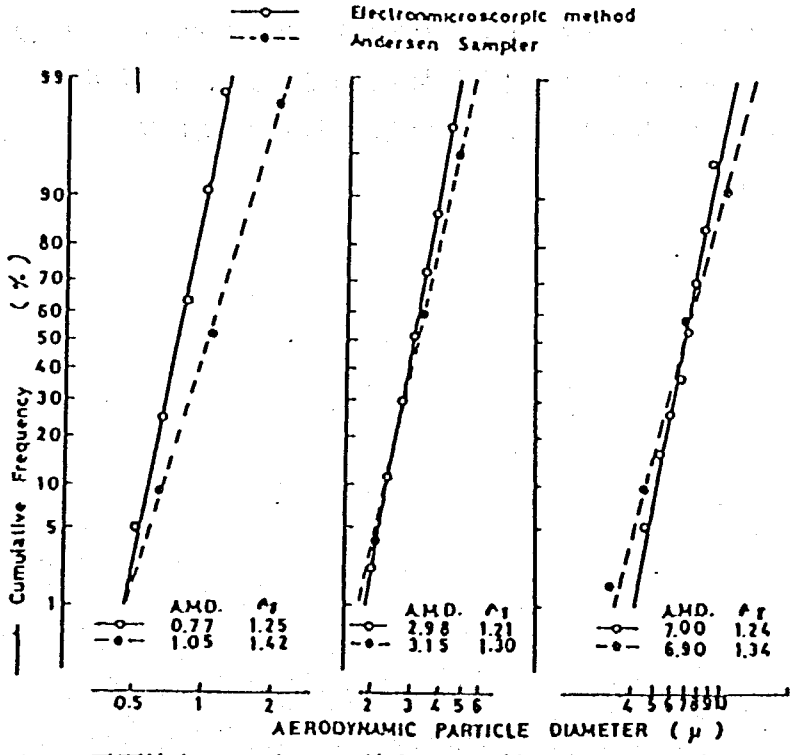
6.1 アンダーセンサンプラー法の評価

現在の段階で実用化され，使用頻度の高まってきたアンダーセンサンプラー法を，基準法である顕微鏡法と比較し，性能についての評価をする。

標準エアロゾルを高周波加熱式ヒューム発生装置より発生させ，アンダーセンサンプラーで分粒捕集後，質量濃度を測定するとともに，アンダーセンサンプラーの各段の捕集物を電子顕微鏡法で粒径の大きさを測定し，両方法による差を検討している。この検討結果を図－6.1と図－6.2に示した。この検討ではエアロゾルとして鉛ヒューム（比重11.34）を使用している。図－6.1は，この結果のうちメディアン径（中央径50%とも呼ばれる）が，7μ，3μ，1μ，付近で測定したものを示し，図－6.2では，両方法のメディアン径の相関図を示したものである。

これらの結果をみると，2μ以上の粒径では両方法の粒径の差が10%未満でありほぼ一致しているが，1μ付近では，電顕法が0.77μに対しアンダーセン法が1.05μとアンダーセン法が比較的大きな数値を示している。この原因としては高風速でノズルを通過する時に断熱凝集が生じ，微粒子が団粒となるためと考えられる。

このようにアンダーセンサンプラーの分級特性には若干の問題はあるが，実用上は十分利用できる粒径分布が求められる。また，分粒捕集した試料が，成分分析，組成分析用の検体になることも大きな利点である。



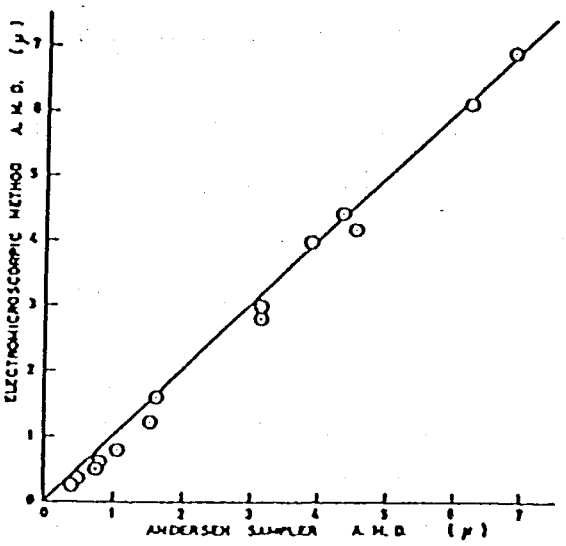
図－6.1　電顕法とアンダーセン法とによる船ヒュームの粒度分布の対比[7)]

6.2 粒径分布測定法の今後の展望

アンダーセンサンプラー法は，SPMの粒径分布を測定する方法としては非常に有用な方法であり，今後も粒径分布を求める方法として中心となって使用されると考えられるが，次の様な欠点もある。

① 吸引流量が28.3 ℓ/分と多くないため，SPM濃度の高い地域を除いては24時間以内の時間では測定は精度的に難かしく，通常は3日間～1週間程度の長時間の平均的な状況をつかむことしかできない。

② 分粒捕集した試料を質量測定して分布を求めるため，作業が非常に繁雑である。



図－6.2 電顕法とアンダーセン法とによる空気動力学的中央径の相関[7]

以上のような欠点を補なう方法としては次の様な方法があるが，分級特性，濃度の精度としては，アンダーセンサンプラー法より悪いことを念頭に入れておくことが必要である。

① 測定時間を24時間より短くする方法としては，同じアンダーセンサンプラー法であるが，吸引量を566 ℓ/分（20cfm）と20倍に多くしたハイボリューム法がある。しかし，現在使用されているものは分粒段数が4段であり，分粒径の範囲も1～7 μとせまくなっている。

② 短時間の粒径分布を測定する方法としては光散乱法を使用した装置がある。これは粒径により散乱光強度が異なることを利用して粒子毎に粒径を選別していくものであるが，SPMの質，形状や屈折率の差等の誤差要因も多い。またアンダーセンサンプラーと圧電天秤法を組合せ，短時間で粒径分布を測定できる装置も最近開発されているが，まだ実用化はされていないようである。圧電天秤法は光散乱法よりも，粒子の質，形状の差を受けないため，実用化されれば有用な方法になると考えられる。

7. 浮遊粒子状物質の組成分析

7.1 分析の意義と方法

7.1.1 分析の意義

SPM（浮遊粒子状物質）中には，無機物および有機物が複雑な形で存在している。このようなSPMの元素成分を分析し，組成を明らかにすることは，次のような意義がある。

1) SPMの地域特性を知る。

どの様な地域からSPMが発生したかを判定することが可能である。例えばSPM中にV(バナジウム)が多い場合には石油系工業地域を主たる発生地域とするものと考えてよく，また，Mnが多い場合には石炭系工業地域が主たる発生源と考えられるのである。

実際には，このように単純に判断することはできないであろうが，地域特性を求める手法としてSPM中の元素分析値をもとに発生源の地域特性を判断することができる。

2) 複数の汚染源が混在する場合，発生源を分離して推定すると同時に，それぞれの汚染への寄与率（有責率とも称される）を計算して求めることができる。

複数の汚染源によりSPM汚染を受けている地域にあっては，SPMを分析して得た元素の種類と質量濃度等との組合せからSPM汚染を構成する発生源の種類と寄与率が求められる。このような解析方法をCEB法〔Chemical Elements Balance法〕と呼ぶ。これはReceptor法によって数学的に解いて求める方法である。詳しくは，別項に記した。

発生源として対象になるのは，前に述べた地域の他に，土壌，海塩，自動車排ガス，燃料，セメント，タイヤ破片類などのように，発生物質もあり，それぞれに分別して寄与率を求めた報告もある。[22)]

7.1.2 分析法の選択

SPMの分析には，表－7.1に記した方法が用いられる。どの分析法を適用するかは，分析実施の目的，分析すべき元素と濃度と処理数，必要な分析法の信頼性，試料前処理の難易度，試料中の他の各種元素の種類，分析の迅速度，処理能力，経費等の他にもいろいろな条件を考慮した上決定すべきものであろう。

分析の意義の項に記したような，発生源の推定，寄与率などの項目を解析する場合には，対象元素とデータ数は出来るだけ多い方がよい。しかし漠然と，成分項目と分析表を多くしても，情報量がそれに応じて何時の場合にも増えるとは限らない。分析費が大きくなるだけに終る危険を伴なう場合もあろう。

7.1.3 利用されている分析法

国設の大気汚染監視網（NASN＝National Air Sampling Network）では，捕集されたSPMについて，代表成分として次の項目を分析してそる。

A．無機酸根：（硫酸根，硝酸根）

B．元素成分：（金属を主体とした元素分析35項目）

C．有機成分：ベンゼン抽出物の総量を有機成分と見做す。

これ等の成分によって，分析法も使い分けをされる。

表－7.1　浮遊粒子状物質の分析方法

試　料	分析法の種類	試料処理	分析法の分類	
			原　理	方　法
試　料	元素分析（金属類）（酸　類）	非破壊分析	X　線　法	蛍光X線分析法
				X線，マイクロアナライザー
			放射線法	放射化分析法
		破壊分析	光分析法	可視吸光光度法
				紫外吸光光度法
				原子吸光光度法
				炎光分析法
				発光分光法
			分離分析法 1)	ペーパー，クロマトグラフ法
				薄層クロマトグラフ法
				液体クロマトグラフ法
				ガスクロマトグラフ法
	構造解析（状態分析）	非破壊	X　線　法	X線回折法
			電磁波分析法	核磁気共鳴法
				質量分析法
			熱的分析法	示差熱分析法
				熱分析法
			光分析法	赤外分光光度法

1) イオンクロマトグラフ法も含まれる。

無機酸根には，吸光光度分析法（単に比色分析法と称することもある）イオンクロマト分析法が利用される。

元素成分分析法は，現在ではまだ原子吸光光度法（ＡＡ法と略称される）が主流であるが，放射化分析法，蛍光Ｘ線分析法，発光プラズマ法による発光分光分析法（ＩＣＰ法の名称の方が一般的）等も利用されている。

これらの方法の中で，吸光光度法，原子吸光光度法，ＩＣＰ法等の方法では，試料を前処理が必要であり，溶液にして分析しなければならないが，放射化分析法，および蛍光Ｘ線法ではそのような処理の必要はなく，感度も原子吸光光度法程度に高感度でもある。

前者（吸光光度法，原子吸光光度法，ＩＣＰ法）が破壊分析であるのに対し，後者（放射化分析法，蛍光Ｘ線法）は非破壊分析法である。

これ等の方法を併用すると，現在SPM中に含まれている元素はもとより，将来各種の発生源から混入の予想される微量金属に至るまで，すべて分析することが可能になる。

分析可能濃度限界は金属によって異なるため，分析法の各論において表記した。

現在分析可能な主な元素を表－7.2に示す。

有機物もまた重要であるが，種類が極めて多いので，特別な試料を除き普通はベンゼン抽出物量を測定して代表することになっている。

最近では，催倚性物質として，多環芳香族を分析することが一般化するようになって来た。多環芳香族の中でもベンツ(α)ピレン（または単にベンツパイレンと称することもある），ピレン，ニトロピレン

表－7.2　分析可能元素一覧表

元素種類＼項目	金　　属　　名	備　　考
典　型　元　素	(Li, Na, K) (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) (B, Al)	
	(Si, Ge, Sn, Pb) (N*, P*, As, Sb)	
	(S*, Se, Te)*** (F, Cl**, Br**)	
遷　移　元　素	(Cu, Ag, Au), (Zn, Cd, Hg), (Ti, Zr)	
	(V), (Cr, Mo, W), Mn	
内部遷移元素	(La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu) (Tn)***	

注－1）*　は吸光光度法を用いた方がよい。　　〔計44元素〕 2)

**　蛍光X線法を用いた方がよい。

***　放射化分析法を用いた方がよい。

注－2　ここには，現在実用化されている元素を書き出したものであって，その他の金属についてもほとんど分析可能と考えてよい。

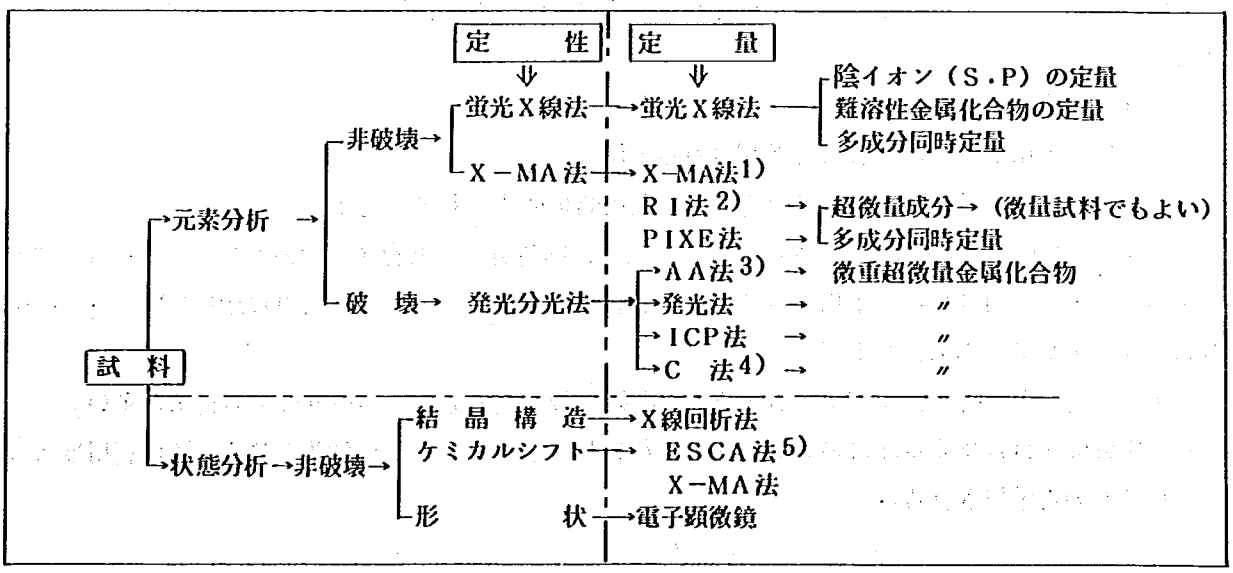
等が，特に催倚度の大きいものとして選択的に分析される。

有機物量を簡単に求めるためには，800℃以上に熱灼したのちの残量を無機物，揮発した分を有機物と見なす方法も用いられるが熱灼温度は試料によって異なる場合がある。従って適切な熱灼温度を設定することのむずかしさがある。

7.1.4　浮遊粒子状物質中の金属分析実施上の手順

SPM中の金属が未知である場合を想定して，SPM中の金属をどのようにして分析するか，基本的な手順を表示した。

SPM 中の金属の種類，濃度が未知の場合に，まず最初は定性分析を行って金属の種類を確認し，つぎに確認した元素について定量分析する。定性分析と同時に，どのような結晶構造で含まれているか，状態分析を行って構造または化合形態を検討する。



1. X－MA＝X線マイクロアナライザー法
2. RI法＝ 放射化分析法
3. AA法＝ 原子吸光光度法
4. C　法＝吸光光度法
5. ESCA法＝X線光電子スペクトロメトリー。

図－7.1　金属分析手順図

7.1.5 浮遊粒子状物質分析法の利用

1) 現　　況

(1) 元素分析法の現況

① 汎用的に使用されている分析方法

重金属分析には，原子吸光分析法（ＡＡ法）が主流であり，ＡＡ法のできない項目を補足する方法として，吸光光度法が利用される。

② 有用ではあるが，特殊な方法として一般化されていない分析法

蛍光Ｘ線分析法（ＦＸ法）は，非破壊，簡易性，迅速性，感度が高いなどの長所があり，研究所等では広く利用されているが一般的な方法としては利用されていない。性態としては放射化分析法（ＲＩ法）に匹敵する。

発光分光光度法も同様である。

放射化分析法（ＲＩ法）は，高い性能をもっているが，制約条件が多い（例えば，原子炉が必要。ライセンスが必要などである。）ので一般に何処でも利用できる方法ではない。特殊な項目の調査研究には不可欠であるが，ＲＩ法ですべてが解決できることでもない。

(2) 有機化合物分析法の現況

① 汎用的に使用されている方法

ＳＰＭにおいては，未だ有機分析が詳細に実施されておらず，現在では，ベンゼン可溶物で有機化合物を代表させている程度である。

② 特殊な項目の分析法

催奇性物質としてベンツ（α）ピレンが重要項目としてとりあげられている。分析法としては，クロマト分離－蛍光分光光度法が最も利用されている。ガスクロマトグラフ分析法の利用は充填剤などの試薬に未解決の点があり，広く利用されているにいたってない。

2) 将　　来

分析値からできるだけ多くの情報が得られるような分析の方法に集約されていくのではないかと考えられる。

(1) 元素分析法の将来

① 汎用的に使用されると予想される方法

原子吸光分析法，吸光光度分析法は将来とも汎用的に使用されると考えられる。

次にＩＣＰ法（発光分光分析法）が簡易性，高感度，同時分析，共存イオンの影響が少ないなどの利点から今後多く利用されると予想される。しかし装置が高価であるから（3,000万円程度）一般への普及はむずかしいことも考えられる。

蛍光Ｘ線法も潜在的に広く利用されようし，非破壊分析法として，実用分析上の長所が多い。

放射化分析法は普及する性質の分析方法ではないが，ＣＥＢ法の研究が深くなるに従い利用度は大きくなるものと予想される。

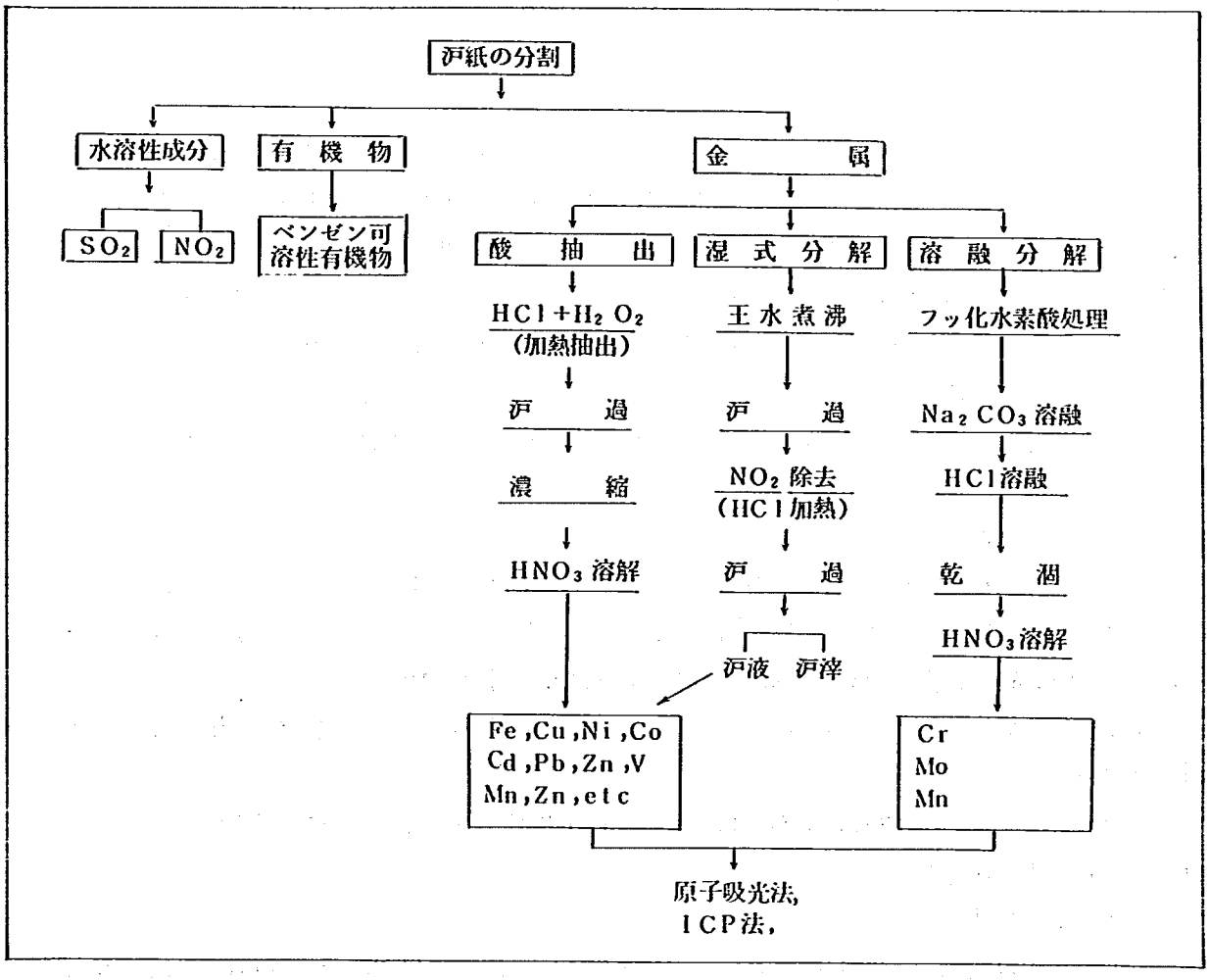
7.2　試料の前処理

破壊分析値の正確さを左右する重要な因子の一つは「前処理操作」である。"分析値の信頼性は「前処理操作」によって決る"と云われる程に，前処理工程は重要な操作である。

1）捕集用沪紙の処理

必要なSPMは，採取用沪紙に捕集，付着しているから，沪紙からの剥離又は抽出を最初の操作で実施する。

実施内容は，図－7.2のとおりである。



図－7.2　試料溶液の調製手順

2）試料の処理

(1)　有機物の分解法

SPM中に含まれている有機物の量は，採取場所，採取時刻，採取量等によって一定していない。SPM中の金属を分析する場合には，有機金属化合物，或いは有機物に包摂されている金属元素は，酸との煮沸分解，または酸抽出等では容易に抽出されないことがある。エチル鉛等はその一例である。

そのため有機物を分解して金属を遊離しなければならないが，その目的のために使用される方法は次のとおりである。

① 電気マッフル炉による法〔高温法〕

試料を捕集沪紙と共に電気沪に入れて，500～700℃で有機物を焼却する方法である。

② 低温灰化炉

原子状酸素による酸化分解法である。灰化室に試料を入れ，酸素をボンベから流す。同時にチャンバー内に高周波放電を行うと酸素ガスは励起されて原子状酸素が発生する。この酸素が試料を酸化し，分解を促進するものである。

低温でも揮発し易い元素に対してはすぐれた分解法であることが証明されている。亜鉛，カドミウム，アンチモン，および鉛等は電気炉灰化法では損失が大きく，平均して回収率40％程度であるのに対し，本法では90％以上の回収率を得たとの報告がある。

(2) 浮遊粒子状物質中の無機化合物の分解

① 湿式分解法

この方法は強い鉱酸と共に加熱処理をして分解する方法である。鉱酸には，硫酸，塩酸，硝酸，過塩素酸，弗酸などが用いられる。最も一般的に使用されるのは，王水（硝酸 1 Vol：塩酸 3 Vol の混液）か，硫酸－過塩素酸，硝酸－過塩素酸，硫酸－硝酸の組合せである。

硫酸は脱水と有機物の炭化剤として利用される。ただし，SPM中にCaおよびPb を含む時には，不溶性の硫酸石灰(石膏)や硫酸鉛を作るため，沪別時に沪滓となりすてられる。この様な元素を対象とする時には硫酸は使えない。

このように対象元素によって分解液の種類を変更した方がよい場合もあるから，使用前注意すべきであろう。

② 溶解分解

アルカリ塩と試料とを混和したものをマッフル内で高温（約 900℃以上になる)で熔融して，難溶性の金属類を水にとけ易いアルカリ塩に転化する方法である。クロム，モリブデン，ケイ素，アルミニウム，チタン等，酸にはとけ難い金属等を対象とする分析に用いられる。

アルカリ溶融剤には次のような種類がある。何れも多少組成に差があっても効力に大きな差は認められない。

(Na_2CO_3，K_2CO_3，$CaCO_3$，NaOH)，(Na_2CO_3+K_2CO_3)，(Na_2CO_3 +KNO_3)，
(Na_2CO_3 + $KHSO_4$)

③ ボンブ法

耐圧小型（内容積50ml 程度）のボンブに試料を移し，弗酸＋硝酸の混液を 5 ml 加えた後，密栓したボンブを 110 ℃位の乾燥器に一時間静置して分解する方法である。

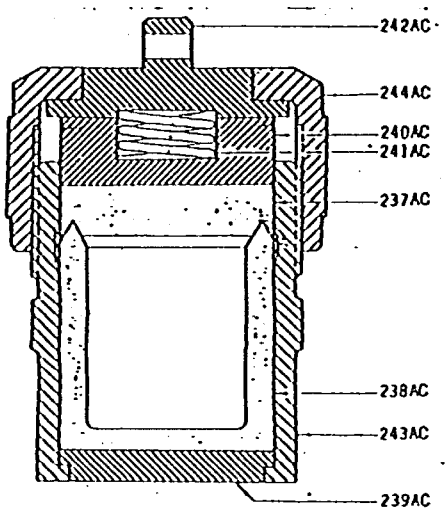
ボンブの耐圧度は 150 気圧であるが，実際の分解時点での圧力は 100 気圧までである。従って高圧反応装置に帰り易い爆発等のおそれはない。

分解は，分解槽で行うのであるが，このものはテフロン製であるから容器から来る金属汚染のおそれはない。

分解所要時間は 1 時間程度である。50×50×75 (cm) の定温乾燥器中で加温するとすれば，一度に約20箇を処理することが可能である。分解ガスのため室内汚染を起すこともなく，効率的な分解を実施することができる。

石炭，褐炭等の石炭系，珪酸塩等の岩石の分解に適している。欠点は，高価である（1箇約10万円

程度）ことと，脂肪類が多い試料は分解中ニトログリセリンが出来るおそれもあるので，軽々しく使用出来ない点等である。



ポンプ寸法

全　　高		8.60 cm
キャップ外側の直径		6.00 cm
テフロンキャップ	内　径	3.00 cm
	深　さ	3.60 cm
	厚　さ	0.50 cm
	内容積	25 ml
ポンプ重量		965 g

図－7.3　分解ポンプ図

7.3 無機元素類の分析法

以下，各分析法毎に分析法の原理，特徴，応用例等の各項に分けて記す。

7.3.1 重量分析法

1) 原　　理

試料から，結晶として取出した元素の質量を秤って試料中の成分濃度を求める。

2) 特　　徴

(1) 質量をはかる方法であるから，管理基準になる方法であるが，試料中の元素そのものをとり出してはかることは難しい。そこで元素を含む分解液を処理して，不溶性の他の化合物に転化したのち沪し分ける。さらに乾燥→熱灼等の操作を経た化合物の重量を量る。この値からもとの元素の濃度を算出するのである。例えば，SPM 中の燐を重量法で測定する時には，燐を燐モリブデン酸アンモニウムの難溶性化合物と考えたのち，このものの重量を量ってSPM 中のP濃度を算出する。

(2) 低濃度成分の分析には適さない。重量分析で最も重要なことの一つは秤量精度を高くすることであるが，そのためには目的元素の秤りとり量を 3.0～30mg とする。この量を得るにはSPM中に 0.3～3.0%の元素が含まれていなければならない。実際のSPM中の元素含有量はシリカのような特別の元素を除き，ppm(μg／g)単位であるから必要な元素量を求めることはできない。

(3) 分析所要時間が長すぎる。1項目について少なくとも3～5時間は必要と見なければならない。このような低い作業能率の方法は好まれない。単に時間がかかることだけではなく，沪過－洗浄－熱灼－秤量といった煩雑な工程も多い。

3) 応　　用

SPM中の元素分析に使用されることはない。特例としてはシリカの様にSPM中 0.3%以上含まれる元素の分析に応用されることはある。

7.3.2　原子吸光分析法

ＳＰＭをはじめとして，その他の個体，液体，気体等に含まれている微量の金属類を容易に精度よく分析する分析法としては現在，原子吸光分析法（省略してＡＡ法ともいう）が最適であり主流と見做されている。

1）原　　理

金属を含む試料をなんらかの方法で原子蒸気化した時，生じた基底状態の原子には，この原子蒸気層を透過する特有波長の光を吸収する性質がある。この様に透過した光量を電気信号に変えて測定する。光源には中空陰極管（ホローカソードランプ）を使用する。

定量分析の原理は，吸光光度法におけるランベール・ベール則に準ずるもので，次の関係式がある。

$$C = K \cdot b \cdot A$$

ここに

C：濃度

K：吸光定数

b：光の方向に測った原子蒸気のフレームの長さ

A：吸光度

2）原子吸光分析法の種類

普通原子吸光分析法と云われている分析法にも，次の様な２種類の方法がある。

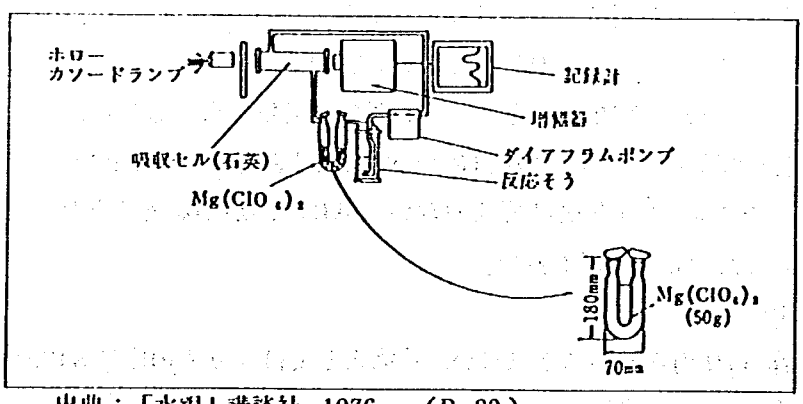
Ｉ法は，燃料としてアセチレン－空気を使うか，または特に高温度の燃料を使用とする時には炎気ガス－アセチレンの混合燃料を使用し，炎の中で原子を燃焼し，基底状態にする方法である。

II法は，フレームを用いない原子吸光分析法であって，フレームレス原子吸光分析法またはカーボンファーネス法（Carbon Furnace Method）などと呼ばれている。

燃焼させて原子化するかわりに，アルゴンガスで置換した黒鉛製の高温炉で2,000～2,500℃の高温で加熱して気化させる方法である。この方法によると微量の試料がすべて測定に供され，また気体，液体，固体の何れの試料にも用いることが出来る。感度はフレーム法に比較して100倍程度の高感度が得られ，分析精度も５％ c.v 程度である。

今後更に利用されることになる方法と考えられる。

III法は，環元気化法と称される方法であるが，Ｈｇのように蒸気圧が高く，常温でも容易に揮散する金属にのみ適用される。即ち水銀塩を還元して金属水銀の状態とし，常温で通気しながら水銀を揮散させる。



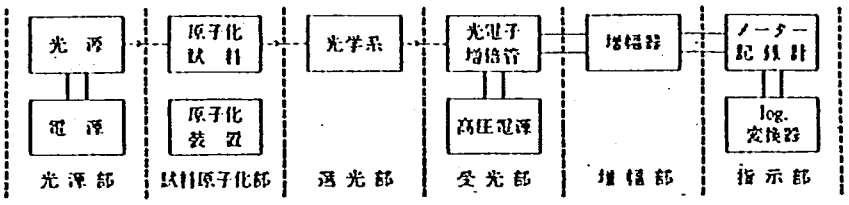
出典；「水銀」講談社　1976　（P－89）

図－7.4　還元気化法概略図[41]

3) 原子吸光分析の装置

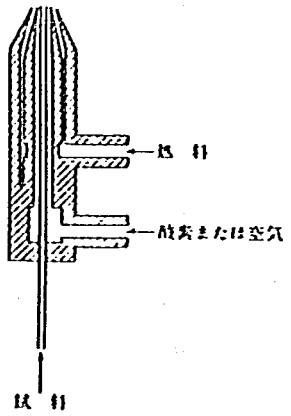
(1) 装置の概略

図－7.5に装置の概略を例示した。



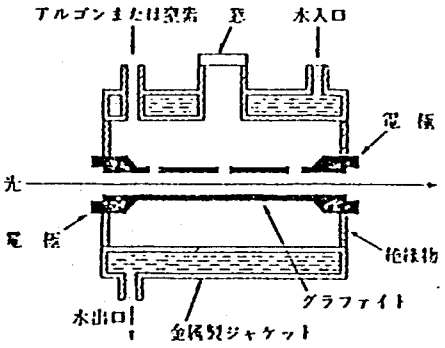
図－7.5　原子吸光分析装置の概略 [25)]

1. 光　源　部：中空陰極管または無電極放電管を使用する。
2. 試料原子化部：〔フレーム法：アセチレン－空気またはアセチレン笑気混合燃料〕
   〔フレームレス法－黒鉛高温炉〕
3. 選　光　部：プリズム又は回折格子



全噴霧バーナーの1例

図－7.6　フレーム型原子化用アトマイザー [25)]



パーキンエルマー社 HGA-70 型
グラファイト炉の概観図

図－7.7　フレームレス用黒鉛炉 [25)]

4) 特　　徴

原子吸光分析法には次の様な特徴がある。

(1) 高　感　度

感度が高く，定量範囲が広い。表－7.3にはフレーム・原子吸光分析法および，フレームレス・原子吸光分析法の感度を記した。フレーム法によっても大多数の金属成分がppb（μg／g）オーダーまで定量出来る事となる。定量下限は検出限界の10倍程度である。また検量線の直線性が成り立つ範囲は，吸光度で0.5程度とされており，測定可能範囲は検出限界のほぼ1,000～2,000倍である。高濃度領域を測定する時には，希釈するか，測定光路の長さを変更する等の方法で対応する。

(2) 分離特性

スペクトル線の幅が小さいことと近接スペクトル線差（Å）が大きいことなどの理由から，多種類の金属が混在していても各々の分離は非常によい。

表－7.3　原子吸光分析法感度表[25)]

元素		波長	フレーム・原子吸光		フレームレス・原子吸光	
元素記号	元素名	(Å)	近接スペクトル線差(Å)	検出限界 ppb	炉温度 (℃)	検出限界 (g)
Ag	銀	3,280.7	102.21	1.5	1,800	5×10^{-12}
Al	アルミニウム	3,092.7	10.55	20	2,100	2.5×10^{-11}
As	ヒ素	1,972.0	17.73	100	1,700	7×10^{-11}
Au	金	2,428.0	40.20	3	2,400	5×10^{-9}
B	ホウ素	2,496.72	0.95	1,100	2,200	1×10^{-10}
Ba	バリウム	5,535.5	7.02	110	2,400	2.6×10^{-11}
Be	ベリリウム	2,348.6	106.95	1	1,800	2.5×10^{-11}
Bi	ビスマス	3,067.0	3.25	50	2,300	2.5×10^{-11}
Ca	カルシウム	4,226.7	56.28	1	1,500	6×10^{-14}
Cd	カドミウム	2,288.0	5.82	1	2,200	7.5×10^{-12}
Co	コバルト	2,407.3	0.89	3	2,200	5×10^{-11}
Cr	クロム	3,578.7	3.89	3	1,900	6.6×10^{-12}
Cu	銅	3,247.5	21.12	1	2,100	6.3×10^{-12}
Fe	鉄	2,483.3	0.9	2	2,100	2.5×10^{-11}
Ge	ゲルマニウム	2,651.6	0.3	1,000	2,100	2.5×10^{-11}
Hg	水銀	2,536.52	44.37	160	700	4.5×10^{-10}
In	インジウム	3,040.0	82.35	8	1,900	8×10^{-12}
K	カリウム	7,664.9	34.07	5	1,800	6.3×10^{-10}
Li	リチウム	6,708.0	604.2	1.5	1,900	5×10^{-11}
Mg	マグネシウム	2,852.1	68.16	0.05	1,800	3×10^{-12}
Mn	マンガン	2,794.8	3.45	1	2,000	2.5×10^{-12}
Mo	モリブデン	3,132.6	3.30	50	2,500	5×10^{-11}
Na	ナトリウム	5,890.0 3,302.6	1.73 0.67	1	2,200 1,900	2.5×10^{-11} 3×10^{-11}
Ni	ニッケル	2,320.0	1.35	3	2,100	5×10^{-11}
Pb	鉛	2,833.0	9.86	8	2,300	2.5×10^{-10}
Pd	パラジウム	2,476.0	28.51	3.5	1,900	7.5×10^{-12}
Pt	白金	2,659.5	1.28	20	2,300	6.3×10^{-11}
Rh	ロジウム	3,435.0	5.64	4	2,000	5×10^{-11}
Sb	アンチモン	2,175.9	3.36	100	1,600	2×10^{-10}
Si	シリコン	2,516.1	1.79	40	2,250	2.7×10^{-12}
Sn	スズ	2,839.9	2.59	140	2,000	1×10^{-11}
Sr	ストロンチウム	4,607.0	114.95	2	2,200	2×10^{-11}
Ti	チタニウム	3,642.6	1.34	40	2,000	7.6×10^{-12}
V	バナジウム	3,184.0	0.57	30	2,500	5×10^{-10}
W	タングステン	2,551.02	0.35	500	1,800	2.5×10^{-12}
Zn	亜鉛	2,138.6	617.89	1	1,500	1×10^{-12}

注－1)　ppb＝10^{-9} g/g

表－7.4　近接スペクトル線差表[25)]

元素記号	元素名	波長（Å）	近接スペクトル線差（Å）	元素記号	元素名	波長（Å）	近接スペクトル線差（Å）
Ag	銀	3,280.7	102.21	Li	リチウム	6,708.0	604.2
Al	アルミニウム	3,092.7	10.55	Mg	マグネシウム	2,852.1	68.16
As	ヒ素	1,972.0	17.73	Mn	マンガン	2,794,8	3.45
Au	金	2,428.0	40.20	Mo	モリブデン	3,132.6	3.30
B	ホウ素	2,496.72	0.95	Na	ナトリウム	5,890.0 3,302.6	1.73 0.67
Ba	バリウム	5,535.5	7.02	Ni	ニッケル	2,320.0	1.35
Be	ベリリウム	2,348.6	106.95	Pb	鉛	2,833.0	9.86
Bi	ビスマス	3,067.0	3.25	Pd	パラジウム	2,476.0	28.51
Ca	カルシウム	4,226.7	56.28	Pt	白金	2,659.5	1.28
Cd	カドミウム	2,288.0	5.82	Rh	ロジウム	3,435.0	5.64
Co	コバルト	2,407.3	0.89	Sb	アンチモン	2,175.9	3.36
Cr	クロム	3,578.7	3.89	Si	シリコン	2,516.1	1.79
Cu	銅	3,247.5	21.12	Sn	スズ	2,839.9	2.59
Fe	鉄	2,483.3	0.9	Sr	ストロンチウム	4,607.0	114.95
Ge	ゲルマニウム	2,651.6	0.3	Ti	チタニウム	3,642.6	1.34
Hg	水銀	2,536.52	44.37	V	バナジウム	3,184.0	0.57
In	インジウム	3,040.0	82.35	W	タングステン	2,551.02	0.35
K	カリウム	7,664.9	34.07	Zn	亜鉛	2,138.6	617.89

(3)　共存物の影響度の除去

分離特性の項で記したように，多くの金属が共存していても他の吸光光度法の様に障害になることは少ないが，全く無視できるものではない。例えばハロゲン化アルカリNacl 等が共存すると，炎の中に不飽和化合物が生成したり，光散乱を起すことがある（光学的な干渉である)。硫酸とか燐酸のような粘性の高い物質があれば噴霧が円滑に進まないため誤差原因になる（物理的干渉と云われる)。さらに致命的な現象は，化学的干渉と云われるものであるが，測定目的元素が炎中で発全に解離しないことから来る低い分析値とか，アルミニウム，チタン，ケイ素等が共存すると炎の中で不揮発生化合物をつくり吸光度が減少する。

このような場合に，溶媒抽出法によって干渉元素や陰イオンを除くことができる。有機溶媒を使用して妨害物を除けば当然影響はなくなるが，同時に有機溶媒のため燃焼条件がよくなり，感度が増加する副次的効果もある。

溶媒抽出法の最も基本的な操作は，測定元素とのみ安定な化合物をつくる試薬を加えた後，生成した化合物を有機溶媒に移し，他の有害な共存物から完全に分離するものである。この操作が有効であるか否かは添加する反応試薬の質，生成した化合物を効果的に移し替えの出来る有機溶媒の種類にかかっている。

個々の元素によって化合条件は異なるが，最も多く使われる反応試薬にはDDTC（ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム)，APDC（ピロリジン・ジチオカルバミン酸アンモニウム）等があり，抽出用有機溶媒にはMIBK（メチル・イソブチルケトン）がある。

5）応　　用

浮遊粒子状物質中の大部分の金属元素は本法によって分析できる。

7.3.3　炎光光度法

1）原　　理

(1) 金属の塩類は，炎の中で溶融し，金属固有の色を示す。これは炎色反応と云われているものである。この時の呈色度が金属濃度と相関していることから，この時の色度を測定して試料中の金属濃度を求める。

2）特　　徴

(1) アルカリ族（Na，K，Mg，Ca）の分析にすぐれている。

(2) 原子吸光光度法程の高感度はなく，1 ppm以上の濃度の試料に適当である。

3）応　　用

(1) SPM中のアルカリ族化合物の分析

試料を鉱酸に分解した後，炎光分析で濃度を求める。

7.3.4　吸光光度分析法

1）原　　理

対象元素または元素の誘導体を，水や有機溶媒の様な液体にとかした時，生成する色度は対象元素の濃度に比例する。これをランベルト・ベールの法則と称し次の式(2)で示される。

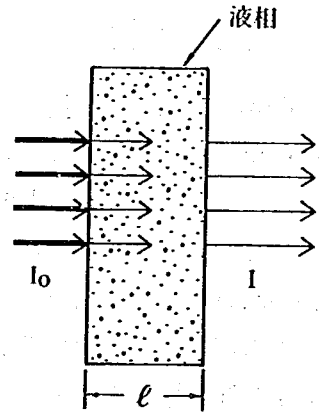
$$I = I_0 \cdot 10^{k \cdot c \cdot l} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

これを変型して

$$\log \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l \quad \cdots (2-1)$$

$$\log \frac{I_0}{I} = A \text{（光の吸収量）} \cdots\cdots\cdots\cdots (2-2)$$

$$\therefore \log \frac{I_0}{I} = A = k \cdot c \cdot l \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-3)$$



ここに

I_0：入射光（単一光）

I：透過光

k：吸光係数（定数）

c：成分モル数（未知）

l：セル層厚み（cm：定数）

A：光の吸収量（Absorbance）

このように，液の呈色度と成分濃度との間には相関があるので，呈色液の濃さを適当な測定装置で測り，この測定値から測定対象元素の濃度を求める方法である。

2) 吸光光度法の分類

吸光光度法は，次の２方法に分類することができる。

(a) 可視吸光光度法（ＶＲ法）注－1）

(b) 紫外部吸光光度法（ＵＶ法）注－1）

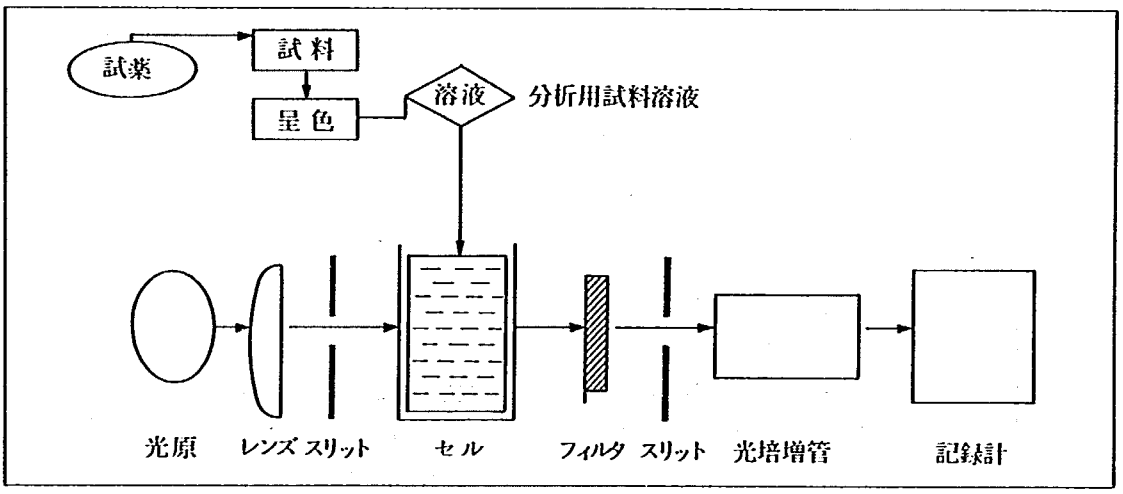
(1) 方法間の差

ＶＲ法は着色液をＵＶ法は透明液を対象とする。

(a)の可視吸光光度法（ＶＲ法）は，着色した溶液の着色度（呈色度とも云う）を測定して，元表の濃度を求める方法である。フローを図－7.8に示した。光源から出た光は，セル層を通過した時，溶質のために吸収され光量が減少する。この透過光を，フィルターを通して必要な波長領域の光を選択して次の光培増管を通し　透過して来た光量を読みとる。

透過光量は元素濃度と対応している（ランベート・ベール則）から，その時の光量から元素・濃度を算出する。算出には検量線方式によることが多い。

透過光量は，前式(1)，(4)にも示されるように色相が濃い時は微量であり濃度が低い時には透過光量は多くなる。



図－7.8　吸光光度法配置図

(2) 波長選択

セル中の溶液層を通って来た光から，必要な波長をとり出すことが必要である。

フィルタを使い，波長を選択する測定装置を光電光度計と称し，プリズム又は回折格子を使用する装置を分光光電光度計と云う。

波長の選択形式が異なっていることは装置の感度と関係する。

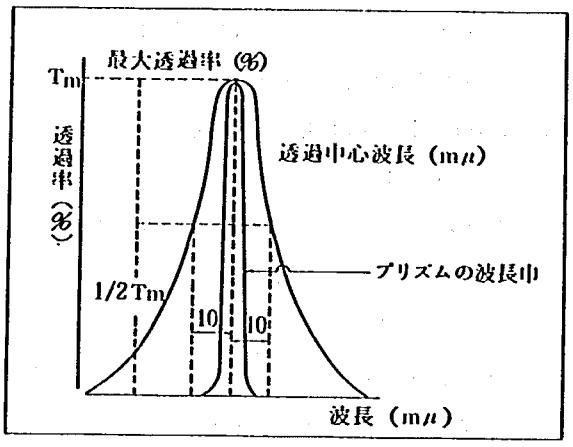
(3) 沪光形式と感度

光電光度計と分光光電光度計とにつき，波長選択の性能を比較すると，透過光線の収斂性に差がある。分光光電光度計のプリズムは中心波長から±2nm程度の分布に対し，光電光度計では中心波長から±10mμ程度の分布がある（図－7.9）。

注－1）ＶＲ法＝可視吸光度法（Visible Region　Spectroscopy）
　　ＵＶ法＝紫外部吸光光度法（Ultra Violet　Spectroscopy）

例えば，400 nmの波長光線を選んだとした場合，光電光度計では390～410 nm の広い巾の光線が得られ，分光光電光度計では398～402 nmの狭い巾の光線が得られることになる。

プリズムの様な波長分布が小さい（分解能が高いと云う）沪光形式をとれば，無駄な光量を拾う事がないから高い感度をもち微量分析も可能である。



図－7.9　フィルタ特性

(b)の紫外吸光光度法（ＵＶ法）は透明溶液の中で溶存している元素類または目的成分のもつ吸光度を測って，濃度を算出する方法であって，分析手法はＶＲ法と同一である。即ち溶液の吸光度を測り，吸光度から検量線法によって濃度を算出する。

ＶＲ法と異なる点は，測定波長領域が220 nm～340 nmの範囲であることと，そのため光源には高圧放電管を用い，波長の選択はすべてプリズムまたは回折格子を用いること等である。

紫外部に吸収をもつ無機物質にはNO_2，SO_2，NH_3，NO_3 等がある。有機化合物は構造と関係があるが，芳香族化合物のすべてと不飽和結合をもつ化合物にも紫外吸収をもつものが多い。

3）特　　長

吸光光度法の特長を表－7.5に示す。

表－7.5　吸光光度法の特徴

長　　所	短　　所
1. 操作が簡単，容易である。 2. 反応試薬を利用すれば，殆んどすべての元素を分析する事が出来る。 3. 妨害元素も容易に除くことが出来る。	1. 分析感度が原子吸光法等に比べると低い。 通常 1 ppm以上である。 2. 主成分以外の成分で溶液が着色している時には使えない。

4）応　　用

大部分の元素を分析する事が出来る。

5）分析対象

金属：ホウ素(B)，砒素(As)，銅(Cu)，亜鉛(Zn)，カドミウム(Cd)，ニッケル(Ni)，錫(Sn)，鉛(Pb)，アルミニウム(Al)，鉄(Fe)，クロム(Cr)，バナジウム(V)，ケイ素(SiO_2)

陰イオン（酸）：フッ素(F)，塩化物(Cl^-)，沃化物(I^-)，青酸(CN)，アンモニア(NH_4^+)

硝酸(NO_3^-)，亜硝酸(NO_2^-)，硫黄(S)，亜硫酸(SO_3^{2-})，硫酸(SO_4^{2-})，燐酸(PO_4^{3-})

有機化合物：環状化合物類（ベンゼン，トルエン，キシレン，フェノール）

6) 分析感度および精度

表－7.6 感 度 表

元 素	定 量 範 囲 単位 = mg	精 度 (CV) 単位＝%CV
B	0.001～0.010 mg	3～10
As	0.002～0.010	2～10
Cu	0.002～0.030	2～10
Zn	0.005～0.015	3～10
Cd	0.001～0.030	3～10
Ni	0.002～0.050	2～10
Sn	0.003～0.040	3～10
Pb	0.001～0.040	3～10
Mn	0.040～0.500	3～10
Al	0.005～0.050	2～10
Fe	0.020～0.500	2～10
Cr	0.002～0.050	3～10
V	0.002～0.050	3～10
SiO_2	0.002～0.050	3～10
F	0.004～0.050	3～10
Cl	0.020～0.500	2～10
I	0.100～5.000	3～10
CN	0.005～0.009	2～10
NH_4	0.005～0.100	2～10
NO_2^-	0.001～0.030	3～10
NO_3^-	0.005～0.100	3～10
PO_4^{3-}	0.002～0.040	3～10
S_2	0.005～0.080	3～10
SO_4^{2-}	0.002～0.050	5～10

(JIS KO102／1981)

1)
CVとは変動係数の略

$$\frac{\text{標準偏差}}{\text{平均値}} \times 100 = CV$$

7.3.5 中性子放射化分析法

化学分析における放射能の利用の種類は，次のように大きく4つに分けることが出来る。

(1) ラジオ・アイソトープのトレーサーとしての利用

(2) ラジオ・アイソトープの放射線源としての利用

(3) 放射化分析

(4) 天然放射能の利用

(1)は人工の放射性同位元素（radioisotope R．I と略す）をトレーサー（追跡子）として用いるものであって，放射性を目印に用いる。拡散等の実験には用いられるが，定量分析法として用いられることはない。

(2)の放射線源としては，中性子放射化分析用の中性子源として，あるいは，ガスクロマトグラフの検出器用の放射線源などに用いられる。(1)と同様に，分析法として利用する事はない。

(3)は人工的に物質に放射能を与え（放射化と云う），放射能の強度を測って定量分析を行う方法である。本項ではこの「放射化分析」について概説する。この時放射能を与える素子として熱中性子が用いられる。

(4)は放射性元素による年代測定等に応用される。

一般に「放射化分析法」と云われる方法は，物質を原子炉におき，熱中性子と核反応を起させた後放出されるβ線を測定する方法を指すものである。

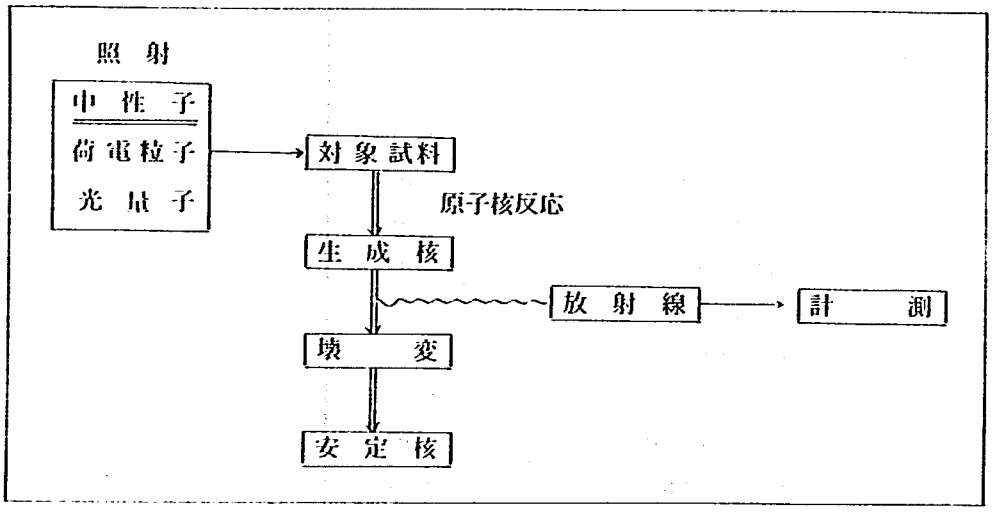
1）原　　理

物質をγ線の発生する原子炉におき，熱中性子を照射すると，その物質の原子核は，中性子と核反応を起し，質量数が1だけ多い不安定な“放射性同位核”が生成する。

この“放射性同位核”は物質固有の半減期に従って崩壊する。

この様な崩壊に伴って放出される放射線（普通γ線を対象にする）[注－1]のエネルギー量は，物質の量に比例するから，γ線量を適当な手法[注－2]で求め，その結果から計算した放射線エネルギーを基礎に物質量を算出する。

放射化分析のフローを次の図－7.9に記す。



図－7.9　放射化分析法のフローチャート

上記のような関係を次の式によって定量的に扱う。

$$R=\frac{\phi\cdot\sigma\cdot N\cdot\left(1-e^{-0.693\cdot t/T_{1/2}}\right)}{\Lambda}$$ [43)]

ここに

R　　生成した放射能（dps）[注－3]

ϕ　　熱中性子束（n箇／cm²・秒）

N　　標的核の原子数（ある1つの同位体に限る）

注－1）α線，β線，γ線当の放射線を放出するが，分析化学的にγ線は光と同じ様に扱えるので，γ線のエネルギー量を測定する。

注－2）例えばシンチレーション・カウンター法

注－3）Rが大きい程感度が高い。

σ　　熱中性子の反応断面積（cm²）

A　　標的核の原子量

$1-e^{-0.693\cdot t/T_{1/2}}$ 飽和係数

t：照射時間（分）

$T_{1/2}$　　生成核の半減期

2）特　　徴

(1) 高感度であって，多種類の元素類を測定することができる。

表－7.7に元素別に感度を記した。元素および照射時間によって感度は異なるのであるが，1時間の照射によってもSeの2.4×10^{-12}からPの130×10^{-9}の感度範囲で測定する事が出来る。また測定可能な元素は70種類であるから大部分の元素類は定量可能範囲にある。

(2) 共存する元素の妨害を受けない。

理論的には，各種の元素の影響を受けて，分析結果が不正確になる筈であるが，各元素の半減期，エネルギー等の放射能特性を利用して，分離して測定する事が出来る。

(3) 迅速に，非破壊的に同時に多種類の元素を分析することができる。

(4) 放射化による生成核種には，照射時の条件によって元素の化学種と異なる状態になることが多い。このため各化学種に分類して定量するためには，放射化前にこの目的に応じ分離しておかなくてはならない。そのため，迅速性は大幅に阻害される。

(5) 放射化のために原子炉，加速機等の照射装置を必要とし，放射線取扱いのためにライセンスも必要である。特定の箇所以外では使用出来ない。

(6) 対象試料が固体に限られる。現在では固体試料に限られるが気体または液体の場合にはバック・グラウンド値の無視出来る固体に浸漬させる事が出来れば測定対象試料となり得るであろう。

3）応　　用

浮遊粒子状物質中の37元素を同時に測定した報告がある。[注－4)]

表－7.7　大阪市とCambridge市のエアロゾルの分析結果（括弧内がCambridge市の値）

元　素	分析値／μgm^{-3}	元　素	分析値／μgm^{-3}	元　素	分析値／μgm^{-3}
Na	1.4~7.5(0.4~3.0)	Zn	1.1~5.8(0.10)	Ce	$3.3\sim18\times10^{-3}$
Al	1.6~6.2(0.15~2.5)	As	$2.5\sim19\times10^{-2}$	Sm	$2.5\sim7.3\times10^{-4}(2\times10^{-4})$
Cl	0.5~12(0.2~0.4)	Se	$3.7\sim11\times10^{-3}(6\times10^{-5})$	Eu	$6.9\sim12\times10^{-5}(3\times10^{-5})$
K	0.4~2.6	Br	0.09~0.6(0.02~0.8)	Yb	$8.4\times10^{-5}(2\times10^{-5})$
Ca	1.4~2.3(2.0)	Rb	$9\sim24\times10^{-2}$	Lu	$1.8\sim5.1\times10^{-5}(1\times10^{-5})$
Sc	$4\sim12\times10^{-4}(8\times10^{-4})$	Ag	$1.5\sim6\times10^{-2}$	Hf	$3.4\sim17\times10^{-4}(3\times10^{-5})$
V	0.06~0.31(0.4~2.0)	Cd	$1.5\sim3.6\times10^{-2}$	Ta	$1.5\sim4.7\times10^{-4}$
Cr	$2.2\sim11\times10^{-2}$	In	$2.7\sim21\times10^{-4}$	W	$4.6\sim15\times10^{-3}$
Mn	0.3~0.9(0.01~0.05)	Sb	$1.3\sim6.3\times10^{-2}$	Hg	$1.1\sim2.2\times10^{-3}$
Fe	3.9~12.9(1.0)	Cs	$7.6\sim20\times10^{-4}$	Th	$8.8\sim40\times10^{-4}(5\times10^{-5})$
Co	$2\sim6\times10^{-2}(2\times10^{-4})$	Ba	$5.4\sim60\times10^{-2}(2\times10^{-4})$	Au	$9.8\sim85\times10^{-5}$
Ni	$3\sim7\times10^{-2}$	La	$1.3\sim9.1\times10^{-3}(8\times10^{-4})$		

注－4）真室哲雄ほか，大気汚染学会誌 13.357.1978

この例は，空気をミリポアフィルターを通し浮遊粒子状物質を捕集した後，中性子放射化し，半導体検出器により非破壊定量したものである。

表－7.8　放射化分析の感度表[28)]

単位＝10^{-9} g／g

元　素	放射能	照射		
		1 時 間	150時 間	
ナトリウム	β，γ	1.7	0.080	
シリコン	β	60	14	
燐	β	130	1	
塩素	β，γ	0.64	0.43	
バナジウム	β，γ	0.019	0.019	
マンガン	β，γ	0.029	0.0069	
セレン	β，γ	0.58	0.53	
臭素	β，γ	3.4	0.070	
銀	β，δ	0.0078	0.0078	
インジウム	β，γ	0.0024	0.0013	
テルル	β	20	1.4	
金	β，δ	0.32	0.0043	

照射条件

熱中性子束＝1×10^{13} n／cm^2・sec

照射時間＝1 h，150 h

10壊変の放射能を生ずる元素重量

7.3.6　蛍光X線分析法

大気中の浮遊粒子状物質中の重金属は，原子吸光分析法により極めて高い感度（すべての重金属を平均して1 μg／g）で分析可能であるが，溶液にしなければ分析等にかけられない点が一つの弱点である。

これに対し蛍光X線分析法では，試料調整の必要がなく，沪紙上に捕集したSPMを直接，しかも短時間で分析できるという大きなメリットがある。

1）原　　理

X線を物質に照射すると，一部のX線は吸収され，一部は通過する。

物質に吸収されたX線は，二次効果のX線やβ線または熱などに変換される。

二次X線の一種である蛍光X線は，物質内の原子が一次X線によって高準位エネルギーに励起した後，安定準位に復する時に発生する。

このスペクトル線の波長は，元素に固有のものであるから，スペクトル波長がわかれば元素の種類を知る事が出来る。…（定性）。

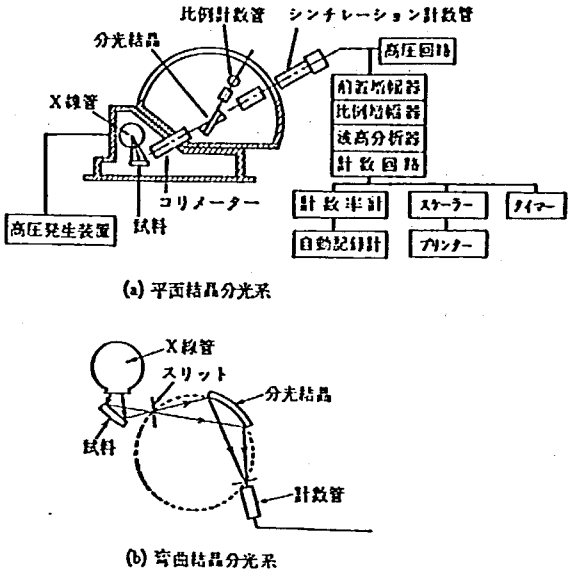
モーズレーの理論 … $1/\lambda = c(z-\sigma)^2$

λ…蛍光X線波長，Z＝原子番号，c，σ：定数。

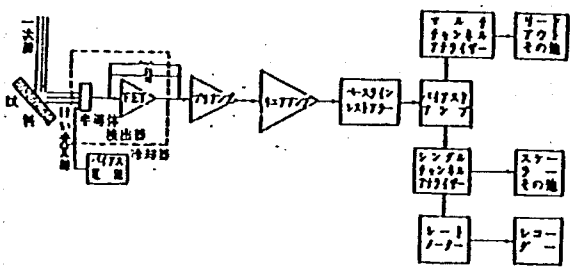
試料から発生する蛍光X線の強度は，各元素の量と相関しているから蛍光X線の強度を測って，元素の濃度を求める事が出来る。…（定量）。

2) 構　　造

波長分散型とエネルギー分散型の2方式がある。それらの装置の構成要素と配列を図－7.10，7.11に，比較を表－7.9に記した。



図－7.10　波長分散型X線分析装置構成図



図－7.11 エネルギー分散型X線分析装置構成図

表－7.9　エネルギー分散型X線分析と波長分散型X線分析の特徴の比較

項　　目	エネルギー分散型(EDX)	波長分散型(WDS)
感度（分析時の試料電流）	10^{-10}～10^{-12}A	10^{-7}～10^{-8}A
エネルギー分解能	150 eV	10 eV
ライン対バックグラウンド比（L／B）	悪い（～100）	良い（100～1,000）
分析元素の範囲	^{11}Na～^{92}U	^{4}Be～^{92}U
試料の汚染	少ない	多い
電子線による試料の破損	少ない	多い
定性分析の速さ	速い（ディスプレー式）2～3分	遅い（走査式）20～30分
定量分析の精度	悪い	良い
検出器に対する試料位置の設定	数mm以内	±3 μm以内
多元素同時分析	容易（電気的）	分光器の追加の必要あり

3) 特　　徴

(1) 蛍光X線スペクトルの波長は，試料の化学的構造とは全く無関係である。つまりCaSと$CaSO_4$との化合形態は異なっているがその差は関係なくSとして求められる。

(2) Mg（元素番号 9）からU（元素番号92）までの元素を検出し定量することが出来る。

(3) 非破壊分析法であるから，同一試料の反覆測定ができる。

(4) 定性，定量分析に要する時間は1元素当り数分である。

(5) 操作が簡単であって，化学分析には不可欠である前処理は，特別な場合を除き全く不要である。特別な場合とは，濃度が薄い試料では溶液にして錯塩をつくらせ，有機溶媒に抽出して濃縮試料とするようなケースを云う。

(6) 検出感度はその他の原子吸光法や吸光光度法には及ばず1 μg／g程度である。

4) 応　　用

蛍光X線分析法では，定性，定量分析の何れも極めて容易に実施することができるが，応用の仕方としては，蛍光X線法によって，試料中に存在する元素類を確認したのち，必要な元素類について定量する手順をとるのが効率のよい方法である。

(1) 定性分析への利用

固体，粉体，液体のいずれの形態であっても，そのままの状態で蛍光X線装置にかけると，それぞれの元素に応じた固有の波長の所にピークが出現する（表－7.10に特有派長，図－7.12に出現図を示す）。ピークの出現位置から存在する元素を知ることができる。

表－7.10　元素固有波長表[38)]

Z	元素	Kα	Kβ₁	Lα₁	Lβ₁
22	Ti	86.08°	77.25°		
24	Cr	69.34	62.32		
25	Mn	62.95	56.62		
26	Fe	57.49	51.73		
27	Co	52.81	47.43		
28	Ni	48.65	43.13		
29	Cu	45.02	40.44		
30	Zn	41.81	37.51		
74	W			43.00°	37.12°
78	Pt			38.05	32.29
82	Pb			33.92	28.25
92	U			26.15	20.60

(2) 定量分析への応用

ピーク高さと濃度とは対応するのでピーク高さを測り，濃度を求めることができる。

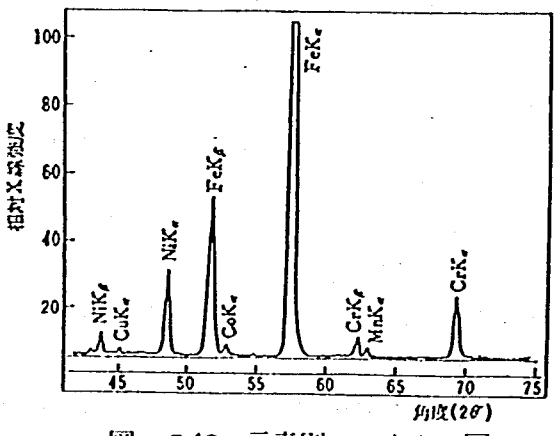
測定精度に影響する因子には，試料の性質，試料中の共存元素固体又は粉体試料の時には表面の粗さ，粒度等がある。これらの誤差要因は容易に修正できるものであるから，蛍光X線分析法は定量法としての信頼性，実用性は極めて高い。

(3) 浮遊粒子状物質の分析への応用

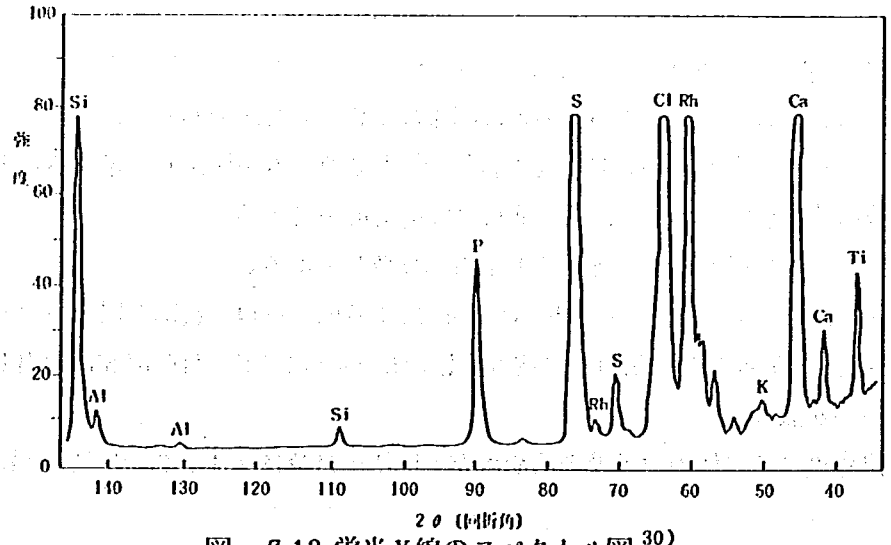
粉塵中の金属分析に応用した例を図－7.13に示した。

このようにして，粉塵中のSi，Al，P，Ph，Cl，K，Ca，Ti等を検出することができる。

その他にも鉄鋼，鉱業，非鉄金属，窯業，化学工業，石油工業医薬品，農水産製品，玩具等の商工業品等，すべての分野についても広く利用することができる。



図－7.12　元素別スペクトル図



図－7.13 蛍光X線のスペクトル図[30)]

表－7.11　蛍光X線分析法の検出限度

元　素	検出限度
Al	0.003
As	0.002
Bi	0.003
C	0.03
Cr	0.0005
Cu	0.001
Ce	0.002

元　素	検出限度
La	0.0029
Mo	0.001
Mn	0.001
Ni	0.001
P	0.0005
Pb	0.002
S	0.0005

元　素	検出限度
Sb	0.0018
Sn	0.0015
Si	0.002
Te	0.003
Zn	0.001
Zr	0.0015

単位＝%
（理学電機工業㈱技術資料）

7.3.7　発光分光法

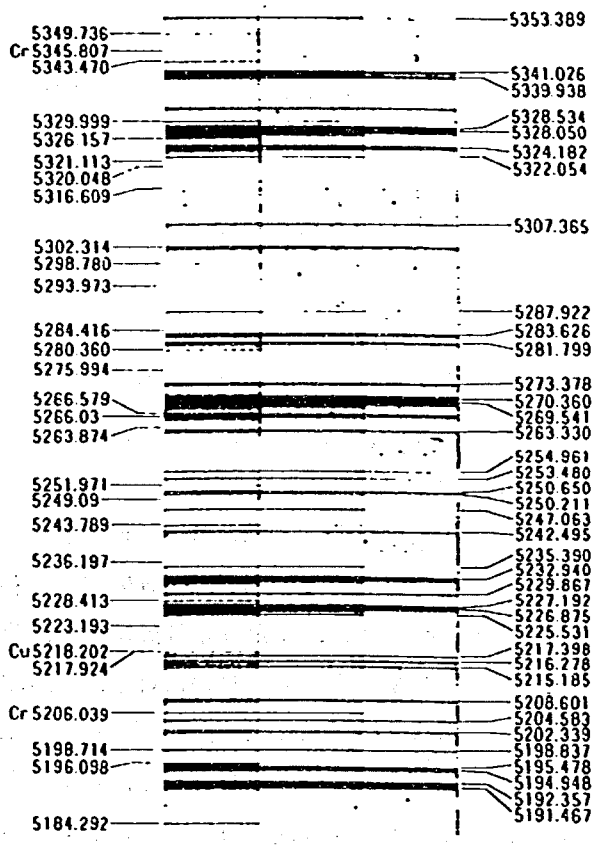
発光分光分析法は古くから金属元素の分析に使用されてきている手法である。この方法の特長は検出感度がすぐれていることと，1回の発光操作によってその元素に含まれている元素が分析が同時にできることである。特に後者は，他の光分析法にはない特長である。

1）原　　理

元素は，アーク放電（孤光放電），火花放電などで，高い熱エネルギーまたは電気エネルギーを与えられると，その原子から元素特有の輝線スペクトルを放射する。(図－7.13)

(1)　定性分析の原理

元素の示すスペクトル線の波長は，人間の示す指紋の様に元素の固有のものであるから，試料のスペクトル線の波長を検察し，固有スペクトル線の波長を検出すれば，その元素が存在することが分る。



図－7.13　発光分光スペクトル

(2)　定量分析の原理

スペクトル線の強度は，試料中に含まれている元素の濃度と相関をもっているから，濃度の判った数種の標準試料を発光させて得たスペクトル線の強度と比較して定量分析を行う事もできる。強度とは輝線の黒化度と幅を示すものであるが，これ等はミクロフォトメーターの様な装置を用いて求める。

2）特　　徴

(1)　感　　度

発行分光分析法は元素の検出感度が高く，0.01～1.0 ppmの範囲で検出する事ができる。この検出感度は金属元素によって異なるが，Katz等の報告から一例を記す。

表－7.12　発光分光分析法の感度例[31)]

単位＝μg／m³

元　素	検出感度	元　素	検出感度	元　素	検出感度
Ti	0.0024	Zn	0.2400	Co	0.0064
V	0.0032	Sb	0.0400	Ni	0.2400
Cu	0.0100	Cr	0.0064		
Mn	0.0110	Fe	0.084		

（大気中，SPM中の微量金属の検出量の一例）

(2)　操作の簡易性・効率

多元素を同時に検出し，定量することも可能である。一枚の乾板上に全元素の輝度を記録して定性分析し，標準試料の輝度と比較すれば，ある元素の濃度を求めること（定量分析）ができる。

元素のスペクトル図を得るのに要する時間は秒単位である。ただし元素の励起に要する時間は秒単位であるが，試料の調製→発光準備→発光（励起）→現像→定性分析（または定量分析）など，一連の必要作業時間を合計すると，未知試料中の全元素の定性に要する時間は8時間と考えておくべきであろう。指定元素の定性定量分析には2時間程度が必要であろう。

(3)　共存元素の影響が少ない

有機物がガス化した時，CN^-バンドを形成し，長波長側（700～850㎚）領域にシアンバンドの障害を受けスペクトルの判読が困難になるが，その他に定性または定量分析に影響を与える元素はない。

3）応　　用

HVSでせんい沪紙上に捕集したSPMをろ紙とも加熱処理した後，硝酸で金属成分を抽出する。この抽出液についてアーク放電により発光させてスペクトルを撮影する。[注－1)]

また捕集試料を灰化，これのスペクトルをとる方法も発表されている。[注－2)]

7.3.8　ICP法

ICP法の略称が一般名称になって使用されているが，正式名称はInductively Coupled Plasmaであって，誘導結合高周波プラズマ分析法と云われる。[注－3)]

名称に示される様に，発光分光分析法の一部分に属する方法であって，これまでのスパーク放電を原子励起エネルギーとしていたのに対し，高周波プラズマ(周波数27.12MHz)を用いた方法である。

最大の長所は，分析精度と感度が高いことである。しかも多元素の分析が同時にできるので最近では特に金属分析関係での関心が高く，原子吸光光度法に比べるとより勝れていると云われている。現在では，原子吸光光度法よりはるかに高価（3000万以上）な装置が必要であるため，原子吸光光度法の様には普及していない。

1）原　　理

略図を図－7.14に示した。放電管はすべてガラスでつくられている。

(1)　プラズマの発生

誘導コイルに高周波電流を流し，ガスとの間で誘導結合を生じさせるとプラズマが発生する。このプラズマはドーナツ状であって，中央部で温度が低い。

注－1)　Air Pollution Measurement of The National Air Sampling Network.

注－2)　R.Lonell －Anal Chem., 34.781.1962

注－3)　Greenfield S ,at al ; Analyst ,89.713.1964

(2) 元素の励起

試料溶液は，系内に導入すると，霧化されながらキャリヤガス（アルゴン）によって中央部にうつり，プラズマ内を通りながら上部にすすむ。その間に，周囲が高温であるため原子化と励起が続いて起る。

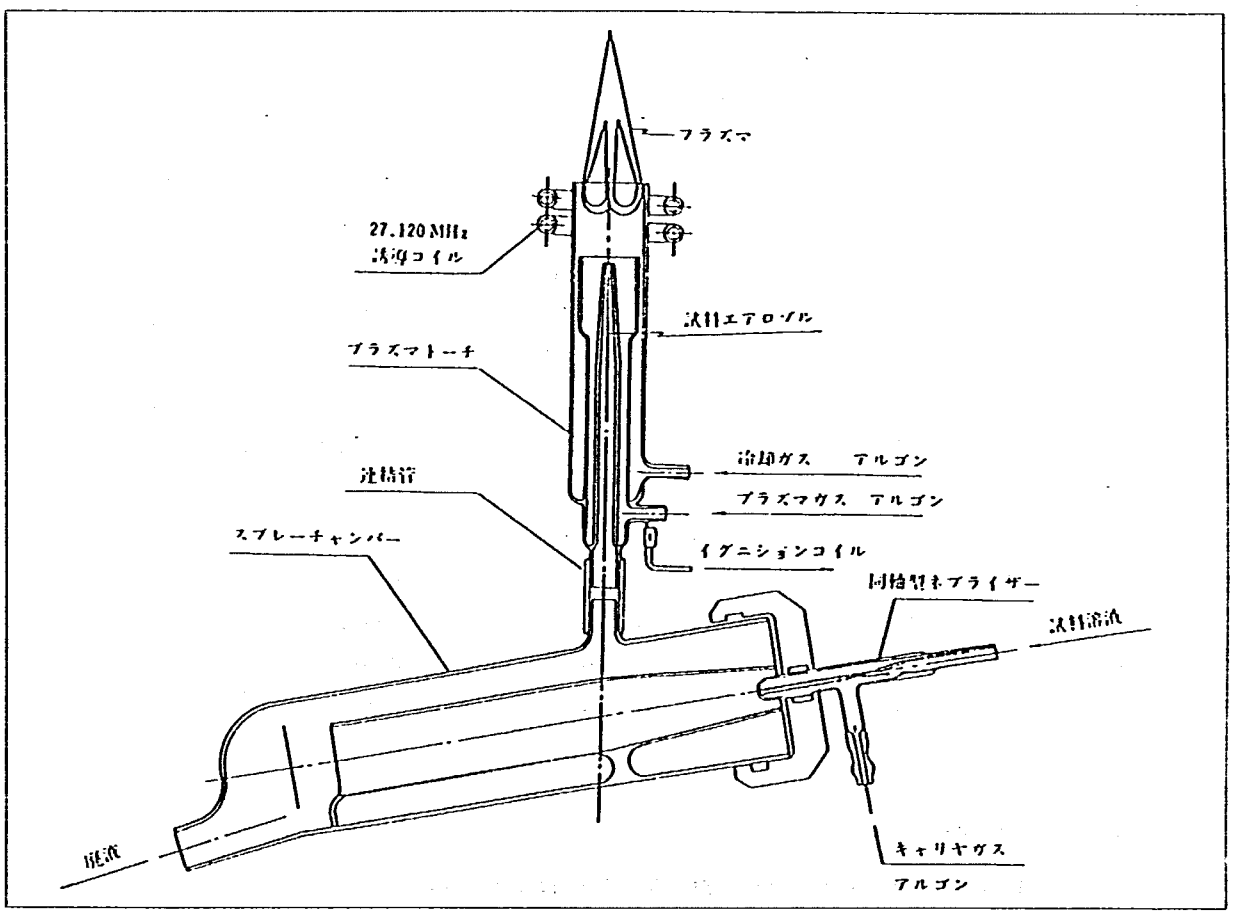
(3) 測　　光

このようにして生じた励起エネルギーを電気量に変換し，直続式分光器によって読みとった後検量線を用いて濃度を算出する。

2) 特　　徴

(1) 感度・精度

高い分析感度とよい精度をもつこと，多元素が同時に定性，定量分析できることが最大の特徴である。



図－7.14　誘導結合高周波プラズマ[32)]

ICP の検出感度は表－7.13に記したが，この表で云う感度とは，バック・グラウンド強度の標準偏差の２倍の強度を示す濃度のことである。ほとんどの元素についてppbオーダーあるいはそれ以下である。定量下限は検出下限の５倍程度とされ，分析精度は定量下限付近では±10％，検出下限付近では±50％，下限値の40倍の高濃度で±１％とされている。[注－2)]

注－1) 河口広司，分光研究，27.387.1978

注－2) Fassel .V.A et al.Anal.(Hem.,46.1110A.1974.)

(2) 共存物の影響

共存物があっても分析感度，精度への影響は認められていないが，まだ詳細は不明であるようである。注－3)

① 特に霧状化装置が極めてデリケートな構造であるから試料中の塩類によるつまりと云った単純誤差がある。

② 近接するスペクトル線があった時の重なりによる誤差がある。

バック・グラウンド濃度の変化が大きい。しかしバック・グラウンド値の2σより大きいものだけ元素に基づく測光値としているが，それでも消去できないこともある。

(3) 検量線範囲

検量線の直線領域が広く〔通常で2～4桁〕化学干渉も無視し得る程である。このことは試料溶液の調製が非常に容易であり，希釈誤差が極めて僅かであることを示すものである。

表－7.13　ICP検出感度一覧表[32)]

単位＝μg／ml

Ag	0.004	Cu	0.001	Lu	0.008	Sb	0.2	Tm	0.007
Al	0.002	Dy	0.004	Mg	0.0007	Sc	0.003	U	0.03
As	0.04	Er	0.001	Mn	0.0007	Se	0.03	V	0.006
Au	0.04	Eu	0.001	Mo	0.005	Sm	0.02	W	0.002
B	0.005	Fe	0.005	Na	0.0002	Si	0.01	Y	0.0002
Ba	0.0001	Ga	0.014	Nb	0.01	Sn	0.3	Yb	0.0009
Be	0.0005	Gd	0.007	Ni	0.006	Sr	0.00002	Zn	0.002
Bi	0.05	Ge	0.15	P	0.04	Ta	0.07	Zr	0.005
Ca	0.00007	Hf	0.01	Pb	0.008	Tb	0.2		
Cd	0.002	Hg	0.2	Pd	0.007	Te	0.08		
Ce	0.007	Ho	0.01	Pr	0.06	Th	0.003		
Co	0.003	In	0.03	Pt	0.08	Ti	0.003		
Cr	0.001	La	0.003	Rh	0.003	Tl	0.2		

(4) そ の 他

すぐれた特性は認められているため，今後広く使われるであろう。

3) 応　　用

SPM中の金属分析への応用例は少なく，大気汚染学会等で散見する程度である。

注－3) 溝淵健彦；第19回大気汚染学会講演要旨集　P175

表－7.14　ICPの検出限界と水質基準値（μg/l）

元素	波長(nm)	検出限界 PN[a] P[c]	検出限界 PN[a] M[d]	検出限界 USN[b] P	水質基準 米国 水道水	水質基準 米国 かんがい水	水質基準 日本 環境基準	水質基準 日本 水道水	水質基準 日本 排水
Ag	I 328.07	2	2	–	50	–	–	–	–
Al	I 308.22	20	20	0.4	–	5,000	–	–	–
Al	I 396.15	4	5	–	–	–	–	–	–
As	I 193.76	30	50	2	50	100	50	50	500
B	II 249.68	5	3	–	–	750	–	–	–
Ba	II 233.53	1	–	–	1,000	–	–	–	–
Ba	II 455.40	–	0.1	–	–	–	–	–	–
Be	II 313.04	0.2	0.4	–	–	100	–	–	–
Ca	II 315.89	10	10	–	–	–	–	–	–
Ca	II 393.37	0.07	–	–	–	–	–	–	–
Cd	II 226.50	2	3	0.07	10	10	10	10	100
Co	II 238.89	2	2	0.1	–	50	–	–	–
Cr	II 267.72	5	2	0.08	50	100	–	–	2,000
Cu	II 324.75	1	1	0.04	1,000	200	–	1,000	3,000
Fe	II 259.94	–	2	–	300	5,000	–	300	10,000
Fe	II 261.19	7	–	0.5					
Hg	I 253.65	20	10	–	2	–	0.5	e)	5
Mg	II 279.55	0.7	0.1	–	–	–	–	–	–
Mn	II 257.61	0.2	0.3	0.01	50	200	–	300	10,000
Mn	I 403.08	2	2	–	–	–	–	–	–
Mo	II 287.15	–	10	–	–	10	–	–	–
Mo	I 386.41	5	–	0.3	–	–	–	–	–
Ni	II 231.60	10	6	0.3	–	200	–	–	–
Ni	I 341.48	20	–	–	–	–	–	–	–
P	I 213.62	40	–	–	–	–	–	–	–
Pb	II 220.35	20	30	1	50	5,000	100	100	1,000
Pb	I 405.78	40	40	–	–	–	–	–	–
Se	I 196.03	30	40	–	10	20	–	–	–
Si	I 288.16	10	–	–	–	–	–	–	–
Sr	II 407.77	–	0.05	–	–	–	–	–	–
Te	I 238.58	80	–	–	–	–	–	–	–
V	II 292.40	–	1	–	–	100	–	–	–
V	II 311.07	2	–	0.09	–	–	–	–	–
Zn	II 202.55	2	–	–	5,000	2,000	–	1,000	5,000
Zn	I 213.86	2	3	0.1	–	–	–	–	–

a）ニューマティックネブライザー，b）超音波ネブライザー，c）ポリクロメーター多元素同時分析装置，d）モノクロメーターシングルチャンネル分析装置，e）検出されない

表－7.15　Detection Limits

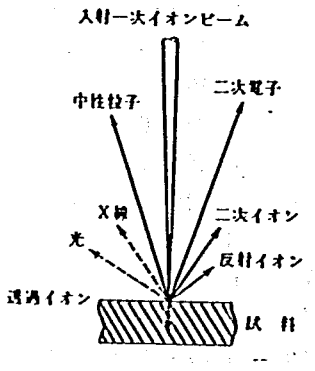
	wave-length nm	detection limits μg/g		wave-length, nm	detection limits μg/g
Al	308.2	1	Nd	430.4	1.5
As	197.2	5	Ni	231.6	1
Ba	455.4	0.25	Pb	220.4	10
Be	313.0	0.03	Pd	340.5	0.5
Bi	223.1	2.5	Pr	390.8	0.1
Ca	315.9	0.05	Re	221.4	2
Cd	214.4	0.5	Rh	233.5	5
Ce	413.8	2	Ru	240.3	4
Cr	267.7	0.5	Sb	217.6	15
Co	228.6	1	Sc	361.4	0.05
Cu	324.8	0.2	Se	196.0	35
Dy	353.2	0.5	Sm	359.3	6
Er	337.3	0.5	Sn	235.5	5
Eu	420.5	0.25	Sr	407.8	0.01
Fe	238.2	0.25	Ta	226.2	8
Ga	294.4	3	Tb	350.9	0.5
Gd	342.3	2	Te	214.3	2
Ge	265.1	10	Th	283.7	5
Hf	277.3	1	Ti	334.9	0.2
Ho	389.1	0.5	Tl	351.9	4
In	230.6	10	Tm	346.2	2
Ir	224.3	0.3	U	386.0	6
La	394.9	1	V	310.2	0.1
Lu	261.5	0.1	W	207.9	5
Mg	279.6	0.02	Y	371.0	0.04
Mn	257.6	0.05	Yb	328.9	0.05
Mo	202.0	3	Zn	213.9	0.1
Nb	316.3	0.5	Zr	343.8	0.5

7.3.9　イオンマイクロアナライザー法（IMA法）

IMA 法は，日常分析的に使用される程容易な方法ではないが，すぐれた特質をもっているので本項に紹介する。

1）原　　理

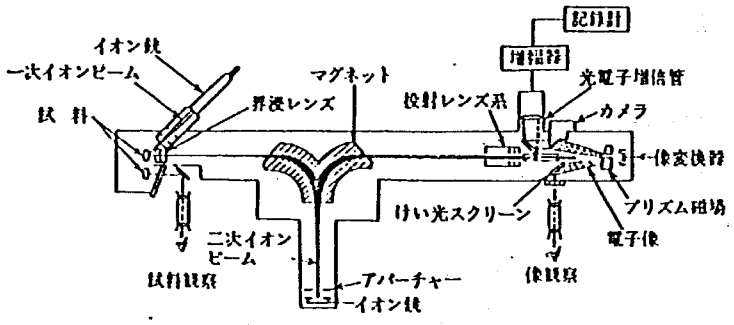
高エネルギーのイオンビームを試料に照射すると，図－7.15に示すように種々の中性粒子や荷電電子が放出される。IMA はこれらのうち反射イオン，二次イオン，二次電子等を利用する。これらの原子および分子の一部がイオン化された二次イオンを質量分析計に導き，質量，電荷比（N／e）にわけて試料の同定を行う方法である。



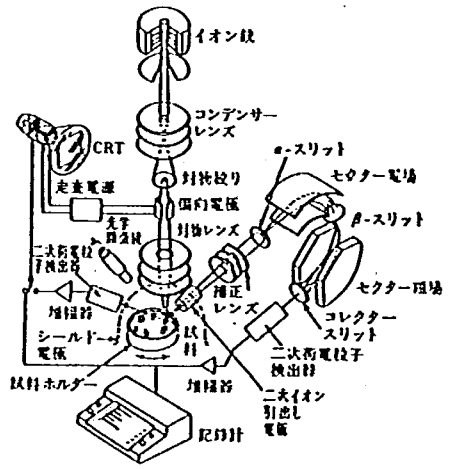
図－7.15　固体表面にイオンビームを照射した場合に起る諸現象[27)]

2）装置の概要

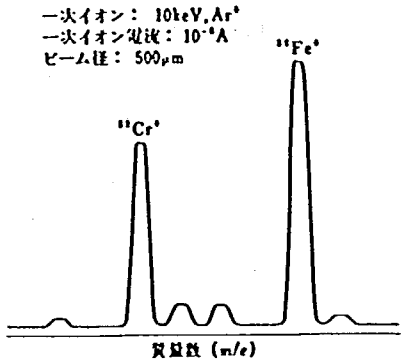
投射型 IMA と走査型 IMA の２型式がある。



図－7.16　投射型IMAの原理図 [27]



図－7.17　走査型IMAの原理構成図



図－7.18　ステンレススチールより得られた質量スペクトルの一例

3）特　　徴

IMAは他の類似の装置に比較して情報量が多いことが特徴である。表面および塊の中の微少部の不純物が分析できる。

多元素の同時定量分析が可能である。

極めて精度よく測定が出来る。次の表に測定例を示した。

表－7.16　IMAの精度 [35]

成分 / 統計	^{56}Fe	^{55}Mn	^{48}Ti	^{51}V
C・V	0.21	0.36	0.41	0.97

（C・Vとは $\frac{標準偏差}{平均値} \times 100$）

4）応　　用

固体試料は溶媒とした後分析試料とするが，鉄鋼所周辺の粉塵中の重金属に使用された報告がある。注－1）

注－1）実験化学講座　第6巻　P481　朝倉書店

7.3.10 PIXE法

1) 名　　称

荷電粒子励起X線分析法と称される。

(Particle Induced X-Ray Emission Analysis)

2) 原　　理

(1) 放射化分析法に属する分析法である。

(2) 数MeV程度の荷電粒子（陽子，重水素イオン，α粒子など)によって試料中の原子を励起させ，発生した原子固有のX線を検出し測定する方法である。

(3) 原子の励起は小型の粒子加速装置内で行う。

3) 特　　徴

(1) 非破壊分析法である。

(2) 分析感度が高く10^{-12} g/g程度の濃度を検出し測定することができる。

(3) 薄層捕集材（ニュクリア：ポア孔0.4μ，厚さ10μ)に試料を捕集し，これを小型粒子加速装置内で放射化すればよい。放射化分析法に比べるとはるかに操作が容易である。

(4) 特性X線発生断面積が大きく，制動放射線によるバックグラウンドが非常に小さいことから分析感度が増加する。

4) 応　　用

大気エアロゾル粒子中の元素分析に応用されている。

7.4 有機成分の分析法

本項で取上げた方法は，有機成分の分析に多用されている方法であるが，云うまでもなくこれらの方法は無機成分の分析に用いることも出来る。

7.4.1 分離分析法

多くの成分を含む試料について，試料を溶解するか，またはガス化した後，これを多孔質の媒体を通す時，各成分が媒体内を移動する速度の違いを利用して分離する方法である。

数多い種類の分離方法が発表されているが，代表的であり，また広く利用されているのは次の方法である。

1) ペーパークロマトグラフ分析法〔Paper Chromatography〕

(1) 手　　法

① 分離媒体には，緻密な沪紙を使用する。

② 沪紙に試料の溶液を滴下して保持する。

③ 別の溶液に沪紙の下端をつけると，その溶液は沪紙に吸上げられる。

④ この状態で放置しておくと，溶液中の成分は移動相に従って徐々に上の方に上ってくる。

⑤ 成分毎に固有の移動速度と停止点がある。

⑥ 成分と反応する試薬を噴霧して発色させてその位置を確認する。

⑦ 発色した色の濃度を測定して含有量を求める。

(2) 特　　長

① 容易に構成する成分を分離する事が出来る。

② 分析経費が安い。

③ 分析時間が長く，定量分析にはやや不適。

2) 薄層クロマトグラフ分析法〔Thin Layer Chromatography〕

(1) 手　　法

① 分離媒体には，シリカゲル等の多孔質物質を硝子板に薄く（2㎜以下）展着したものを使用する。

② その他の手法は，ペーパークロマトグラフ分析法と同じである。

(2) 特　　色

① 簡易性：操作が極めて単純で取扱いも容易である。

② 迅速性：複雑な試料でも20～30分で分離する事が出来る。

③ 高能率：ペーパークロマトグラフ分析法よりも分離効率がよい。

④ 鋭敏性：ペーパークロマトグラフ分析の10倍～100倍感度が高い。

⑤ 呈色法が多種類：腐食性，強酸性の試薬も使用可能であり，加熱処理等で反応を促進することも出来る。

⑥ 応用が広い：有機物，無機物何れの成分の分離にも使用することが出来る。

⑦ 試料が少量でよい：10～50㎎あればよい。

(3) 応　　用

① 有機，無機物中の成分の分離分析

② 浮遊粒子状物質中の有機成分，例えばベンツ(a)ピレン等の多環芳香族を含む各種の有機化合物および陰イオン（SO_4^{2-}，NO_3^{1-}，NH_4^{1-}…）の分離などに利用される。

3) 液体クロマトグラフ分析法（Liquid Column Chromatography）

この方法では分離担体の機能によって次の2種類に分類する。

(a) 吸着クロマトグラフ分離法…シリカゲル類を使用する。

(b) イオン交換樹脂クロマトグラフ分離法…イオン交換樹脂を使用する。

(1) 吸着クロマトグラフ分析法

① 手　　法

a．アルミナやシリカゲルの様な吸着性のある多孔質の担体をクロマトグラフ管（直径8㎜～10㎜，長さ100～500㎜のガラス管）につめて分離相とする。

b．このクロマトグラフ管に試料溶液を流す。

c．有機溶媒を流し，各成分を分離しながらクロマトグラフ管から溶出する。

② 特　　長

a．分離効率：異性体の分離，分子量の差等について，高い分離効率がある。

b．対象試料：水溶性または有機溶媒可溶性の何れも対象となる。

c．所要時間：2時間～3日位。ただし，最近の高速液体クロマトグラフを使用すれば，10～30分程度で処理することが可能である。

d．熟練度：必要とする。

③ 応　　用

a．浮遊粒子状物質中の有機物質の分離（PCB，ベンツ(α)ピレン，有機リン，有機水銀等の分離分析等）に使用される。

b．無機物質（硝酸，硫酸等）の分離にも利用される。

(2) イオン交換クロマトグラフ分離法

① 手　　法

a．イオン交換樹脂を，クロマトグラフ管に充塡して分離相とする。

b．このクロマトグラフ管に試料溶液を流す。

c(a) クロマトグラフ管に試料が吸着する操作を行った時には適当な化合物（例えば食塩等）をとかした水溶液を流すと吸着した諸成分は分離しながら溶出する。

(b) クロマトグラフ管に試料が溶出する操作を行った時には，試料溶液をクロマトグラフ管に流した時，対象成分は分離しながら溶出する。

d．溶出した成分について定性，定量分析する。

② 特　　徴

a．類縁化合物の分離が可能である。

b．妨害イオンを除くことができる。：分析操作上障害となるイオンを選択的に除くことが出来る。工業的にも応用する事が出来る。

c．イオンの濃縮が出来る：非常に薄い対象物溶液をクロマトグラフ管に吸着して濃縮する事が出来る。

d．イオン交換樹脂を酸型，塩基型，反応型の性能別に使用すれば，目的に合った成分だけを選択的に分離することが出来る。

③ 応　　用

浮遊粒子状物質中のH_2SO_4，HNO_3，NH_4OH等の酸根を分離する。

4) ガスクロマトグラフ分離法

(1) 手　　法

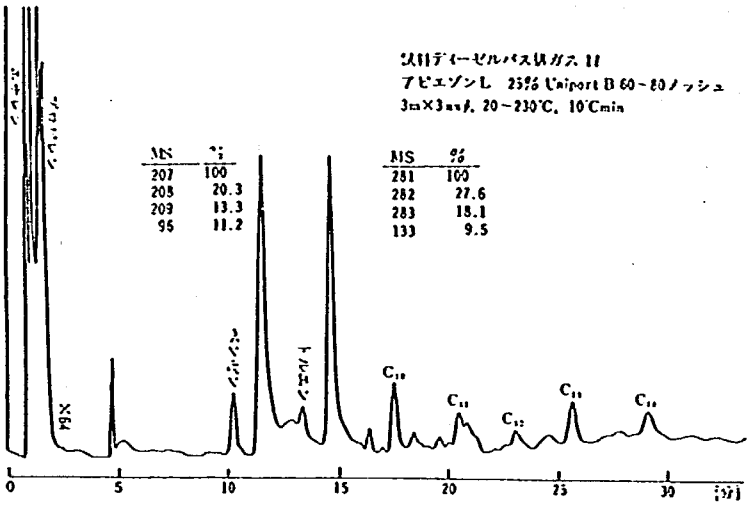
① 分離相として，多孔質物質をクロマトグラフ管に充塡して使用する。

② 多くの成分（2～100種類）からなる試料をクロマトグラフ管に導入し気化する。

③ 気化した成分を別のガス（普通ヘリウム，または窒素）で追出す。

④ 試料中の気化した成分は，分離相中の移動速度の早い順にクロマトグラフ管から揮散する。

⑤ 分離した成分を適当な検出器で定性または定量分析する。典型的な分離図を次に示した。



図－7.19　ディーゼル車排気ガス分析[42)]

(2) 特　　長

① 分離定量が極めて的確に出来る。

気体の出現順序は物質に固有のものであるから，出現点，出現時間によって物質名を知ることができる。

② 気化出来るものはすべて分析することが出来る。

③ 微量分析が可能である。

④ 迅速に測定出来る。

(3) 検出器の種類と応用

① 熱伝導度検出器（TCDと略称する）

a．気体の熱伝導度を利用して検出する。

b．検出力が低く，1 ppm以下の試料の分析には不適当である。

c．無機物の分析に適している。

CO, CO_2，Cl，NO等の低沸点の無機ガスの分析に利用する。

② 水素炎イオン化検出器（FIDと略称する）

a．有機化合物を燃焼し，生じた荷電遊離炭素の電流値を測定して定量する。

b．検出力が高く，1 ppm以下の微量成分の分析に適している。

c．対象成分は炭素化合物に限る。

無機成分は，炭素化合物に転換してから分析することがある。例えば，CO→CH_4 に変換してから測定する。

③ 電子捕獲型検出器（ECDと略称する）

a．GCに内蔵された放射性トリチウムから発性するβ線によりGC中を流れるN_2ガスを陽イオンとする。

この中に親電子性物質のガスが流れた時に変化する電離度を測定して定量分析する。

b．検出度が極めて高く10^{-9} g以下も検出する。

c．特殊な成分を選択的に分析する。

有機塩素化合物，有機リン化合物，SF_6 等

7.4.2 質量分析法（MS 法）

1) 原　　理

(1) イオン化したのちイオン線をつくる。

分析しようとする物質を，なんらかの方法でイオン化したのちこれを加速してイオン線をつくる。

(2) イオン線を強い磁場の中で加電し分離する。

このイオン線を磁場（7,500 ガウス以上）あるいは電場の中で印加すると，イオンの質量によって受ける力が異なるので各イオンは質量の差に従って分離する。

(3) イオン強度の比較

イオン電流を測定し，イオン強度を比較することにより定性・定量分析を行う。

2) 特　　長

(1) 物質の構造解析が可能である。

物質の分裂していく過程を追求すれば，もとの物質の構造を知ることが出来る。異性体の分離定量も可能である。

(2) 試料の形をとわず微量試料でよい。

ガス，液体，固体の何れの形体でもよく，また使用料もガス体（0.01 ml），液体（0.001ml），固体（0.1mg）程度でよい。

(3) 高感度である。10^{-9}/g 以下の検出も可能である。

3) 応　　用

(1) 物質の構造の解析

(2) 同位体元素の分析

(3) ガスクロマトグラフと併用して，多成分物質の同時構造解析ができる。

7.4.3 赤外線吸収法（I R法）

1) 原　　理

(1) 分子の動きは赤外領域の光の動きと等しい。

一般に，物質分子の振動，回転，結晶桁子の振動数は赤外線領域における光の振動数等と等しい。

(2) 物質に赤外線を照射すれば，物質の振動数に等しい光が吸収される。

赤外線を物質に投射した場合，双極子モーメントの変化を伴なうような振動は，それと等しい光を吸収する。分子固有のものである。

(3) 透過光エネルギーを測定して定性・定量分析する。

2) 特　　徴

(1) 分子構造を知ることができる。

赤外線を吸収したスペクトルは，分子の構造と密接な関係があるから，スペクトルから分子構造を求める事が出来る。

(2) すべての形体の試料を対象とする。

気体，液体，固体，何れの形体であってもよい。

(3) 微量試料でよい。

気体（1～10ml），液体（0.001～10.0ml），固体（0.001～1 mg）

(4) 多成分系が混在している時には，使用出来ないことがある。

3) 応　　用

(1) 物質の純度決定

(2) 土壌分析

7.4.4 紫外線吸収法（UV法）

1) 原理，特徴

7.3.4の吸光光度分析法の項に記した。

2) 応　　用

(1) 紫外部領域に吸収のある物質の測定に適している。

有機物：芳香族化合物，特異吸収をもつため多用される。

無機物：NO_2 分析には利用されることがある。

(2) NO_2，SO_2 等の連続分析計に応用されることがある。

7.4.5 核磁気共鳴分析法（NMR法）

1) 原　　理

原子核のもつ磁気的性質を利用する。

化学的組成が僅に異なる分子中においても原子核の挙動は異なる。この僅かな差を把握することにより，有機物又は無機物の構造決定を行う。

2) 特　　長

(1) 解析が比較的簡単である。

比較的簡単な理論と経験則から物質を解析することが可能である。

(2) 非破壊のままで測定することができる。

対象試料は，液体もしくは気体でなければならない。

(3) 多量の試料を必要とする。

数mg～数10mgを必要とする。

3) 応　　用

(1) 天然物，有機化合物の構造決定と確認に利用される。

(2) 理論的方面への応用が多い。

実用的な面への利用はまだ行われていない。

7.4.6 蛍光分光法

1) 原　　理

液体または固体試料に励起光を照射した時，試料から放射される蛍光を測定して定性または定量分析する。

蛍光は物質に固有な波長であって，照射する光源の波長には左右されない。一般に 2,000 Å～8,000 Åまでである。

2) 特　　長

(1) 検出感度が高い。

一般の吸光光度法より10倍程度高い検出感度がある。100 ppb 以下を対象濃度とする。

(2) 特に多環芳香族に対して有効である。

(3) 無機物，有機物の何れにも応用する事が出来る。

3) 応　　用

(1) 多環芳香族類の定性，定量分析

(2) ビタミン類の定性，定量分析

7.5. 構造、形態の分析法

ここでは，試料の形態を検索する化学的な方法と構造を決定する物理的な方法を併記した。

7.5.1 熱灼減量法

1) 目　　的

有機物と無機物の構成比を求めること。

2) 方　　法

(1) 試料を800℃以上の高温で1時間程度熱灼する。

(2) 冷却後，減量分を求める。

(3) 減量した分が有機物成分，残留量が無機成分と見做す。

3) 応　　用

自動車道路周辺の浮遊粒子状物質の発生源を推定する。

浮遊粒子状物質中の炭素の量によって，自動車の排ガスか，道路上の粉塵か，何れが主成分であるかの推論が可能である。即ち灼減が多い時には，自動車排ガスにより，少ない時には自然粉塵によるものと見なすことができる。

7.5.2 可溶態量法

1) 目　　的

試料成分の結合状態を求める。

① 試料を各種の溶媒で溶かして分析する。

② この結果から，試料中の物質が水溶性成分か酸でなければ溶けない強い結合をしているか等を推定する。

2) 方　　法

(1) 試料を各種の溶媒に溶かす。

① 強酸－加熱分解（王水，硝酸，塩酸，過塩素酸等）

② 1／10 N－塩酸で加熱分解する。

③ 酢酸アンモニウム水で振湯抽出する ― ②③では置換性成分が求まる。

④ 水で振湯，抽出する ― ④では水溶性成分が求まる。

(2) 抽出液について分析する。

3) 応　　用

浮遊粒子状物質中の成分の形態を指定する。

7.5.3 熱的分析法

1) 目　　的

物質に熱を加えた時，重量変化または変化の種類（発熱または吸熱反応）等を明らかにする。

2) 原　　理

方法によって次の２方法に分類する。

(1) 熱重量分析法（ＴＧＡ法）

(2) 示差熱分析法（ＤＴＡ法）

7.5.4 Ｘ線回折法

1) 目　　的

物質の構造確認

2) 原　　理

(1) Ｘ線を物質にあてると，物質固有の回折Ｘ線となって反射される。

Ｘ線は波長10^{-8}cm(Å)程度の電磁波である。電子を数千か数万Ｖに加熱して対陰極にあてる時に得られる。

(2) 反射方向を測定すれば，物質の結晶構造を知る事ができる。

Ｘ線には連続Ｘ線と回折Ｘ線の２種類がある。

この様なＸ線を物質にあてると，その一部分は干渉効果を起して回折Ｘ線となって反射される。この反射角は物質固有のものであるから，Ｘ線の方向を測定すれば結晶性物質の構造を知る事が出来る。

3) 特　　徴

(1) 結晶構造を知ることが出来る。

(2) 物質の状態変化，化学的な結合状態の変化などを明らかにすることができる。

(3) 結晶形を対象とするため液体，気体への利用は出来ない。

4) 応　　用

(1) 定性，定量分析

未知試料の定性分析と回折線の強度から定量分析もできる。

(2) 状態変化の確認

熱灼後の構造変化などを知ることができる。

7.5.5 電子顕微鏡法

1) 目　　的

物質の微細形状を拡大，観察する。

2) 原　　理

(1) 磁場により屈折した電子線がつくるレンズ効果を利用する。

① 電子線が荷電粒子であるため磁場により屈折し，電子線に対するレンズがつくられる。

② これを利用して試料を通過した電子線を拡大する。

(2) 短い波長を利用して拡大する。

① 電子線の波長は加速電圧によって定まるが100KVでは0.036Åで光の波長に比べ十数万分の一になっている。

② この様に，波長が非常に短いため，分解能も光に比べ10万倍以上になる。

3) 特徴および応用

(1) 気体以外の固体，液体に利用出来る。

(2) 物質の微細構造の差を明らかにすることができる。

8. 解　　析

本項では浮遊粒子状物質を対象として，測定値の解析法について記した。

大気質を含め，すべての実測に共通するのであるが，実測の目的は実測から得た数値を解析して情報を引出し，処理対策に具体的な根拠を与えることにつきる。

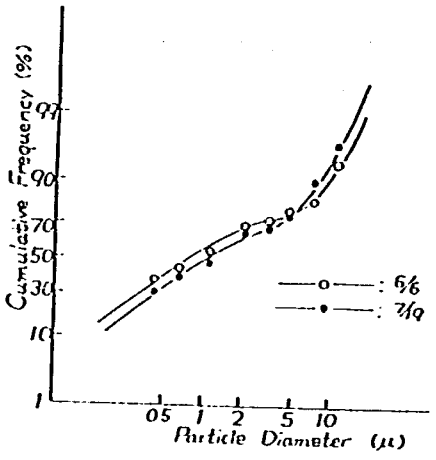
この要求に対して，現在環境解析学とでも称される解析のための手順は完成していないものと考えられる。

しかし，浮遊粒子状物質に関しては，性状，発生源，生成機構を知るための調査が研究者の手で進められているので，本項は，それ等を中心に解析方法をまとめたものである。

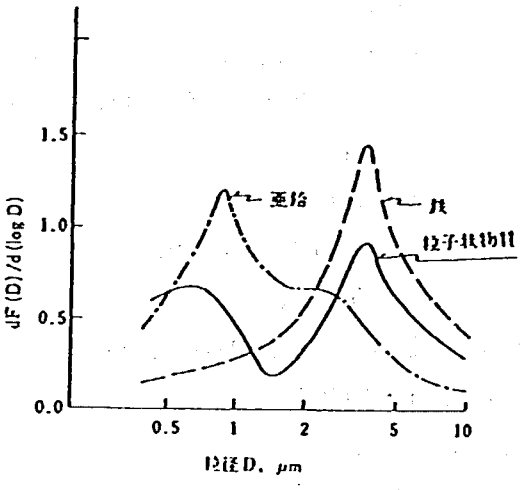
8.1 解析－Ⅰ　粒径分布の検討

粒径分布の解析は，汚染が人為的なものかもしくは自然由来のものであるかの帰属を知るために行うものである。

まず積分型累積度数曲線をつくり〔分布Ⅰ，図－8.1〕，さらに計算して微分型分布曲線〔分布Ⅱ，図－8.2〕をつくる。（分布Ⅱだけでもよい。）



図－8.1　累積度数曲線[35]



図－8.2　粒径分布曲線
（ただし下(D)：累積分布曲線）

この分布Ⅰは将来の濃度を推定する資料として有用であるのに対し，分布Ⅱでは，現在の発生源状況を知ることができる。

分布Ⅰは，すでに古くから使用されて来た方法であるから説明を省き，分布Ⅱについて説明する。

ＳＰＭを構成するものには，自然に由来するものと，産業活動のような人為に由来するものがある。

自然に由来するものに，岩石の風化，海塩等があって，成分としてはケイ素，アルミニウム，鉄，チタン，カルシウム，ナトリウム，マグネシウム等がある。産業活動によるものには，自動車排ガスを発生源とする鉛，石油工業から来るバナジウム，セレン，ニッケル等，石炭を基礎とするマンガン，銅，亜鉛，カドミウム等が含まれる。

粒径で区分すると，一般的には，人為的発生に由来する粉じん類の粒径は微少粒径1μ以下が多く，

自然発生源によるものは，3～5 μに分布が多いと云われる。

従って2 μを境として微少粒子と粗大粒子にわけ，その比率を求めると，人為的発生源による寄与率の算出も可能であり，発生源の推定に有効である。

図－8.2は，浮遊粒子状物質，鉄，亜鉛についての粒径分布曲線の一例であるが，浮遊粒子状物質については二山型いわゆるBimodal型で，両方の発生源の存在を意味し，亜鉛は人為，鉄は自然が発生源であることと解釈される。

8.2 解析－II　CEB法：元素濃度間の相関性

SPMの元素は，母発生源から排出する粉塵の影響を強く受け，相似的な構成と構成比をもつ事になる。例えば工業排煙の元素分析値を比較すると石油系と石炭系では，表－8.1に記すように組成，組成比が異なる。

表－8.1　発生源別金属元素含有量表[23)]

単位＝μg／m³

燃焼系＼元素	Al	Na	Fe	V	Pb	Mn	As
石　油　系	1	27	6.1	51.0	0.86	0.22	0.061
石　炭　系	720	12	510	2.2	2.9	2.2	4.4
比率%（石油／石炭）	0.14	225.0	1.20	2318.2	29.7	10.0	1.39

この表によると，一般的な元素を除いた特徴的な元素は石油系ではV，石炭系ではMnである。従ってVとMnを一つの指標として検索して行けば発生源を推定することが可能になるものと期待される。

こうした，異なった発生源の化学元素〔Chemical Elements〕を比較して発生源を推定し，複数の発生源からの寄与率を求める方法をCEB法〔Chemical Element Balance Method〕と称す。

この方法は，採取した試料〔発生源未知〕の元素A，Bの比率と発生源既知の粉じん試料中の元素A，Bの比率を比較して，未知試料の発生源を推定し，発生源の寄与率を推定するものである。

CEB法では，ある発生源の元素を考えた場合，ある元素間の比率はその発生源に固有のものである。その比率は発生源から離れても変化しない。多数の発生源がある場合，比率間の相加則，または混合律が成立する。

指標となる元素は発生源に特有のもので他の発生源にはないものであることなどが必要条件となる。

8.2.1　発生源の推定

浮遊粒子状物質の組成分析値の報告された例はおびただしいものであろうが，これらの分析値についてまず行われることは各分析値間の相関の検討であろう。表－8.2のデータを基に，対数相関係数を求め，各元素ごとに表示したものが表－8.3である。

この表からわかることは，Al，Sc，Ti，Pbと云った地殻起源元素と全浮遊粒子状物質との強い相関があること。Ni，V，Co，Cr等の石油起源，Co，Ce，Al，Mn，Znと云った石炭起源，Cd，Pb，Sb，Znといった低沸点化合物を形成する元素群に強い相関があることなどである。

このように，大気浮遊物質の元素による発生群の分類は大気汚染の発生源の追跡にも利用することが可能である。

文献－1）大気汚染の機構と解析；P.111～139 1980　産業図書発行　　鈴木武夫編著

表－8.2　日本各地のエアロゾルの多元素分析例[36)]

元　　素	測定地点数	濃　　度　(ng／m³)		
		幾何平均	幾何標準偏差	(最大値～最小値)
エアロゾル	107	33,900	1.86	(95,900～4,100)
Na	110	674	1.69	(4,260～110)
Al	109	589	2.31	(10,600～40)
Si	65	2,320	2.10	(12,400～420)
S	110	3,670	1.79	(11,000～550)
Cl	84	419	3.67	(9,200～35)
K	110	510	1.86	(2,640～70)
Ca	108	581	2.53	(4,930～56)
Sc	110	0.0765	2.37	(1.3～0.0050)
Ti	96	39.1	2.17	(690～5)
V	110	14.2	2.31	(80～1.5)
Cr	84	7.68	3.08	(167～1.3)
Mn	110	40.2	3.27	(680～5.3)
Fe	110	553	2.72	(12,400～47)
Co	109	0.455	2.48	(6.0～0.044)
Ni	95	10.4	2.65	(150～0.93)
Cu	30	54.5	2.02	(200～11)
Zn	110	101	2.99	(6,800～14)
As	106	5.27	2.62	(120～0.38)
Se	102	1.03	2.48	(21～0.16)
Br	110	12.9	2.50	(150～1.6)
Rb	88	1.71	1.98	(40～0.28)
Ag	48	0.409	3.28	(53.2～0.076)
Cd	67	2.90	3.10	(43～0.49)
Sb	108	2.67	3.03	(44.4～0.13)
Cs	93	0.166	2.46	(15.6～0.016)
Ba	54	15.7	1.90	(100～4.9)
La	98	0.358	1.98	(3.0～0.059)
Ce	94	0.641	2.07	(5.94～0.10)
Sm	91	0.0647	2.17	(0.32～0.0098)
Eu	6	0.0161	1.51	(0.027～0.0073)
Yb	44	0.0584	1.77	(0.19～0.015)
Lu	37	0.00573	2.07	(0.029～0.0012)
Hf	54	0.0920	2.66	(0.59～0.018)
Ta	19	0.0178	1.98	(0.10～0.006)
W	41	0.739	3.44	(12～0.067)
Pb	101	116	2.55	(1,810～19)
Th	102	0.134	2.22	(1.24～0.016)

(1972～76，サイクロン付ローボリウム・エアサンプラーにより1～2週間捕集)
＊真室哲雄ほか，大気汚染学会誌，13,357(1978)

表－8.3　相関係数による元素の組合せの分類

r	0.90	0.90~0.85	0.85~0.80	0.80~0.75	0.75~0.70	0.40~0.30	0.30~0.20	0.20~0.10	
Tp					Al ,Sc ,Ti Pb	Cr			Tp
Na						Cr Ba Hf			Na
Al	Sc	Sm ,Ti	Th	Fe, La	Tp ,Ca ,Rb K ,Ce	Cr			Al
S						Sm,Cr ,Ti	Ba ,Cl		S
Cl						Hf ,La ,Ti Sm,Ce ,Ba Cd ,Th	Ni ,Cr ,As S	V ,Sb ,Se	Cl
K			Rb			Ca ,Fe ,Cs Pb ,Al ,La Sc			K
Ca			Fe	Rb ,Cs ,Sc	K ,Al ,Ti Sm				Ca
Sc	Al ,Ti		Sm ,Fe	Th ,Ca, La Ce	Tp ,Co ,Rb K	V			Sc
Ti	Sc	Al	Sm ,Fe ,Ce	La ,Th	Co ,Ca ,Tp	Cl ,S			Ti
V			Ni	Sb	Zn ,Se ,Br	Sc ,Tp		Cl	V
Cr			Ni		Mn ,Cd	Al ,S ,Sm Na ,Tp	Cl		Cr
Mn			Zn	Fe ,Ni	Pb ,Cr ,Rb Co				Mn
Fe		Rb	Sc ,Cs ,Ca Ti	Co ,Ce ,Al Mn ,Sm ,Zn Pb	K ,Th ,La				Fe
Co			Ni Ni	Fe ,Zn ,Cd Pb ,Br ,Sb Rb ,Hf	Ti ,Sm ,Sc Ce ,Mn ,Se Th ,La				Co
Ni			V ,Co ,Cr	Zn ,Mn ,Se Cd	Pb ,Br ,Sb Hf		Cl		Ni
Zn			Pb ,Mn ,Cd	Co ,Ni ,Fe Br ,Sb ,Se	V ,Ba ,Hf				Zn
As					Pb ,Sb		Cl		As
Se				Pb ,Cd ,Ni Zn	V ,Sb ,Co			Cl	Se
Br				Pb ,Cd ,Zn	Sb ,V ,Ce Ni				Br
Rb	Cs	Fe	K	Ca ,Co ,La	Pb ,Al ,Th Sc ,Mn ,Sm				Rb
Cd			Pb ,Sb ,Zn	Co ,Se ,Ni	Cr	Cl			Cd
Sb			Cd	Pb ,Co ,Zn V	Br ,Ni ,As Sb			Cl	Sb
Cs	Rb		Fe	Ca	K				Cs
Ba					Pb ,Zn	Sm ,Th ,Cl Na	S		Br
La		Sm ,Ce	Th	Ti ,Sc ,Rb Al	Pb ,K ,Fe Co ,Sm	Cl			La
Ce		La ,Sm	Ti	Fe ,Sc	Th ,Al ,Co Br ,Pb	Cl			Ce
Sm		La ,Al ,Ce Th	Sc ,Ti	Fe	Co ,Ca ,Rb	S ,Ba ,Cr Cl			Sm
Hf				Co	Ni ,Zn	Cl ,Na			Hf
Pb			Zn ,Cd	Co ,Br ,Se Sb ,Fe	Ni ,Rb ,Ba As ,Mn ,K Ce ,Tp	Ba ,Cl			Pb
Th		Sm	La, Al	Sc, Ti	Ce ,Fe ,Rb Co				Th

r ：相関係数　　Tp：全粒子状物質　　※真室哲雄ほか：大気汚染学会誌 14. 17(1979)

8.2.2 寄与率の算出

浮遊物質における発生源からの寄与率の算定方法は次の通りである。

大気中に放出する発生源物質中の元素 i と発生元中の元素 i との間には，次の関係式が成立する。

$$C_i = \Sigma\ (\alpha_{ij})\ (m_j)\ (x_{ij}) \cdots\cdots\cdots (3)$$

ここに

C_i ＝浮遊物質中のある元素 i の含有率（%）

x_{ij} ＝発生源 j の中の元素 i の含有率

m_j ＝浮遊物質に対する発生源 j からの寄与率

α_{ij} ＝元素 i が発生源 j から放出された後，放出されるまでの拡散過程での変化分に対する補正係数：近似的に 1 とする。

この関係式が成立とするとすれば，寄与率 m_j 以外の未知項はない訳であるから，寄与率 m_j は計算によって求めることが出来るのであるが，x_{ij} 即ち j 物質中の i 元素の含有率は，多種類存在する全ての発生源については知ることは出来ない。

そこで，主要な発生源を選び出し，それぞれの指標となる特定の元素をトレーサー元素と定めて寄与与率計算に用いる。この場合，指標元素は単一発生源特有のものであって，他の発生源からは放出されない事が条件となる。

しかし現実にはこのように単一発生源だけと云うような元素を期待できないと考えるべきであり，大少は別として他の発生源の影響を受けている。

そこで実際の計算を実施する時には，(1)式を次の連立方程式を作ってこれを解く。

$$C_1 = m_1 x_{11} + m_2 x_{12} + m_3 x_{13} \cdots\cdots\cdots\cdots + m_7 x_{17}$$

$$C_2 = m_1 x_{21} + m_2 x_{22} + m_3 x_{23} \cdots\cdots\cdots\cdots + m_7 x_{27}$$

$$\vdots$$

$$C_7 = m_1 x_{71} + m_2 x_{72} + m_3 x_{73} \cdots\cdots\cdots\cdots + m_7 x_{77}$$

ただし，指標元素 i および発生源物質 j の番号は例えば次のように選定する。

表－8.4　指標元素No表[36)]

発生源物質		指標元素	
1	自動車からの排出物	1	Pb
2	セメント製造	2	Ca
3	石炭の燃焼，コークス製造	3	Al
4	石油の燃焼	4	V
5	製鉄，鉄鋼の放出物	5	Mn
6	土　壌	6	Se
7	海　塩	7	Na

このような方法で計算した寄与率の実例を表－8.5 に記した。

この結果を解析すれば次のとおりである。

大規模臨海工業都市の川崎では自動車，石油，製鉄業の寄与が高い。同じく重工業都市の室蘭では製鉄，セメント，土壌の寄与率が高い。大垣の寄与率はセメントが特に高い。大垣にはその他に繊維

表－8.5　SPM成分に対する寄与率の計算例(%)

地名＼発生源又は発生源物質	自動車	石油	セメント	製鉄	石炭	土壌	海塩	合計
川崎	2.3	5.1	1.3	17.0	1.8	16.0	4.8	48.3
大垣	0.8	3.9	13.7	6.5	0	10.7	4.2	39.8
備前（岡山県）	0.7	2.2	3.6	2.0	12.5	20.0	2.3	43.3
上関（山口県）	0.8	1.8	9.7	4.8	14.4	43.0	14.8	89.3
厚真（北海道）	0.1	0.3	1.3	2.7	9.4	38.7	8.0	60.5
室蘭	0.8	0.6	7.1	10.8	0.2	32.0	8.5	60.0

工業，石灰，カーバイト関連の工場があるが，予想外にそれ等大規模の工場から寄与率が少ない。

瀬戸内海上の島々の漁村では，土壌からの寄与率が43%，海塩の規模は15%となっている。

北海道の厚真（勇払原野の一隅）では土壌の寄与が大きく石炭，海塩がそれについでいる。

以上の各例から見た場合，寄与率の合計が40～90%であるが，これは他にも重要な発生源がある事を示している。

次に寄与率の推定値がどの程度実測値と一致するかを比較して表－8.6に示した。上部の7種類の指標元素は計算値と実測値が一致するように計算してある。しかし，他の元素では計算値と実測値のへだたりは大きく，数倍から2桁まで違っているものもある。

表－8.6　寄与率に関する計算値と実測値の比較表[36)]

単位＝%

元素＼地点	川崎		室蘭		大垣		備前		上関		厚真	
	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値
Al	1.7	1.7	2.1	2.1	1.2	1.2	3.0	3.0	4.6	4.6	3.3	3.4
Ca	1.7	1.7	4.1	4.0	6.5	6.5	2.4	2.4	5.7	5.6	1.5	1.5
Mn	0.42	0.42	0.27	0.27	0.16	0.16	0.058	0.058	0.13	0.13	0.080	0.080
Na	1.7	1.7	2.8	2.8	1.4	1.4	0.91	0.90	4.9	4.9	2.7	2.7
Pb	0.91	0.91	0.34	0.34	0.34	0.34	0.28	0.28	0.35	0.34	0.070	0.069
Sc	0.00024	0.00024	0.00048	0.00048	0.00016	0.00016	0.00030	0.00030	0.00065	0.00065	0.00058	0.00058
V	0.13	0.13	0.018	0.018	0.099	0.099	0.066	0.065	0.059	0.058	0.016	0.018
As	0.0002	0.026	0.00004	0.014	0	0.014	0.002	0.048	0.002	0.020	0.0015	0.0047
Br	0.19	0.064	0.082	0.062	0.074	0.031	0.055	0.018	0.091	0.033	0.026	0.021
Cd	0.00005	0.048	0.00001	0.0021	0	0.0068	0.0005	0.0028	0.0006	–	0.00037	–
Cl	2.8	0.29	4.7	4.5	2.3	0.26	1.3	0.28	8.2	2.6	4.4	1.3
Co	0.0080	0.0032	0.0016	0.0034	0.0061	0.0019	0.0048	0.0007	0.0048	0.0021	0.0021	0.0017
Cr	0.007	0.096	0.0024	0.045	0.0052	0.19	0.007	0.10	0.008	0.059	0.005	0.020
Cu	0.21	0.09	0.17	–	0.11	0.09	0.041	–	0.087	–	0.049	–
Fe	7.3	3.6	5.4	6.8	3.3	1.6	2.4	1.2	4.5	3.0	2.9	2.3
K	0.38	1.41	0.73	2.6	0.26	4.0	0.43	1.7	1.0	4.3	0.86	1.9
La	0.00064	0.0011	0.0013	0.0016	0.0004	0.0007	0.0008	0.0010	0.0017	0.0024	0.0015	0.0010
Mg	0.60	–	0.79	–	0.50	–	0.41	4.8	1.2	–	0.70	3.3
Ni	0.30	0.11	0.040	0.028	0.30	0.056	0.14	0.028	0.11	0.003	0.026	0.013
Ti	0.06	0.13	0.098	0.18	0.033	0.099	0.17	0.12	0.26	0.26	0.20	0.19
Zn	0.32	1.13	0.20	0.48	0.12	0.37	0.06	0.19	0.10	0.18	0.062	0.11

9. 浮遊粒子状物質の測定・分析法のまとめ

目的と期待する効果によってとるべき分析法は，自ら定まって来るであろうが，目的別に今後の分析法を展望すれば，次の傾向をとるものと考える。

9.1 浮遊粒子状物質の濃度（質量濃度）測定

1）回分法で，ある長い周期間のＳＰＭの濃度が分ればよいケースにはＬＶＳ法またはＨＶＳ法によって沪紙に捕集した後，質量を量る方法をとる。原則として10μ以上の粒径のものはカットして採取する。

2）連続法により，モニターとして使用する場合には，β線吸収法を用いるのが適当である。とくにβ線吸収法は維持管理が容易であり，連続計としてすぐれた性能をもっている。

9.2 浮遊粒子状物質の粒径分布測定

1）回分法，長い周期にわたって測定する場合には，アンダーセン・サンプラ法を使用する。

2）連続的に粒度分布を測定する装置は，現在まだ良い測定装置が開発されていない。

9.3 浮遊粒子状物質の組成分析

9.3.1 浮遊粒子状物質の捕集方法

組成分析の時には，HVS 法により，100 mg以上の試料を収集すべきである。10μ以上をカットするか否かは，その時の状況に応じて決定すればよいが，事情が許せば，10μカットを原則とし，10μカット分とサイクロンに採取した10μ以上の粗大粒子を別々に分析できれば更に情報量が多くなるであろう。

9.3.2 成分分析法

基本的には，次の分析方法を採用するのがよいと考える。

1）無機成分を分析するケース

(1) 金属成分を分析する場合には，原子吸光分析法に拠るのがよく，フレーム法かフレームス法の何れを使うかの決定は，その試料の予想濃度から決定すればよい。不必要にフレームレスに頼るのは処理時間の損失になる。処理数を比較すれば，単純な原子吸光法はフレームレス原子吸光法の10上の処理能力がある。

(2) 酸成分（または陰イオン）を分析する場合には，吸光光度法によるのがよい。最近のイオンクロマトグラフ分析法も多成分の陰イオン，例えばCl^-，NO_3^-，NH_3^-等を同時に測定することのできる大きなメリットがある。しかし現在では，環境分析への普及度は少ない。

(3) 金属，酸の何れも同時に測定する必要がある時には，蛍光Ｘ線分析法を用いるとよい。しかし濃度として少くとも１μg／mlまたはそれ以上の濃度が予想される事が必要であるので，それ以下の濃度の時には前処理が必要になる。

2）有機成分を分析するケース

(1) 全有機成分を分析する場合には，ベンゼン可溶成分の質量を量って全有機成分と見做す。

(2) 成分を分離する必要がある場合には，分離分析法としてガスクロマトグラフ法を使用するが，目的と分析範囲を明確にしておくことが必要である。浮遊粉塵中の炭化水素類の組成は極めて複雑であるから，範囲を拡げると収拾出来ないことがある。

(3) 官能基分析を必要とする場合には，赤外線分析法によるのが最適である。質量分析計は装置が複雑であるため日常分析には不適である。ただし日常分析用として絶えずセットしてあれば日常使用も可能である。

(4) 有機化合物の構造解析を必要とする場合には，質量分析計又は核磁気共鳴分析法によらなければならない。

3) 形態分析又は構造解析を必要とする場合

(1) 無機物と有機物の概略の比率だけでよい場合には熱灼減量法を用い，800℃で揮散するものから，水分量を差引いた分が有機物，残存量を無機物と見做しても近似値が得られる。

(2) 構造解析を必要とする時には，無機物については，X線回析法を，有機化合物の時には，核磁気共鳴分析法と質量分析法を併用しなければならない。そのためには相当な設備と人員とが必要になる。

4) 微量でしかも多数項目の試料を非破壊分析法により，しかも連続分析をする時には，放射化分析法が最適である。蛍光X線分析法も同様な能力があるが，元素の濃度が1 ppb（μg／g）以下の時には感度が不充分で使用出来ない。

9.4 解析方法

現在，確立された解析手法は公にされていないが，次の方法により，発生源の推定と寄与率の計算が実施されている。

1) 粒径分布

1 μ以下の微粒子は人工発生源，3～5 μは自然発生源と見做した上2 μの粒径を基準として，以上を自然発生源，以下を人工発生源と判断し，大まかな発生源が推定される。

2) CEB法

特定の指標金属の組合せ比率等を多元一次方程式（Recepter 方式等)で解く事によって，発生源の種類を分類し，また寄与率の推定も40～90％の確立内で推定することができる。

参　考　文　献

1) 秀平重久：浮遊粒子状物質の発生と対策，浮遊粒子状物質対策の現況，産業公害，17(4)，P 319～323，1981

2) 藤村　満：大気エアロゾルの性状および挙動に関する環境化学的研究，53年度慶応大学博士論文

3) 環境法研究会編：環境法実務総覧

4) 環境庁大気保全局大気規制課編：日本の大気汚染状況，昭和56年度

5) 産業公害防止協会（社）：浮遊粒子状物質の測定方法について，公害問題情報56号第4号 1981

6) 星名民雄：集塵計の性能と使用例，空気調和と冷凍，21，P 109～120，1981

7) 本間克典：大気汚染粒子状物質の粒度分布測定，公害と対策，9(8)，P 69～78，1973

8) 粉体工学研究会編：粒度測定技術，日刊工業新聞社，1975

9) 寺部本二：浮遊粒子状物質による大気汚染の諸問題，産業公害，15(6)，P 488～500，1979

10) 鈴木正明・飯田和義：神奈川県におけるデジタル粉塵計の質量濃度換算係数について，全国公害研会誌，5(2)，P 99～103，1980

11) 佐藤民雄他：長野県におけるデジタル粉塵計のF値について，全国公害研会誌，4(2)，P 106～110，1979

12) 粉塵質量濃度計測について，日本科学工業株式会社，技術資料81－11

13) ロウボリウムエアサンプラによる空気中浮遊粉じん測定方法，JIS－Z－8814－1981

14) 大気中の浮遊粒子状物質自動計測器，JIS－B－7954－1974

15) 押尾敏夫他：大気中の浮遊粉じん自動計測器の比較について，千葉県公害研究所報告，13(2) P 35～39－1981

16) 石塚謙一他：ダスト計の精度に関する研究－フィールド試験結果，川崎市公害研究所年報，8，P 17～27，1981

17) 静電式ダストサンプラおよび静電式ダストサンプラによる空気中浮遊粉じん量の測定方法，JIS－J－8810／1979

18) 浮遊粉塵濃度測定法通則，JIS－Z－8813－1979

19) 杉前昭好：大気浮遊粒子状物質の分析，ぶんせき，5－P 801～806－1981

20) 田中辰雄他：最近のエアサンプリング沪紙について，分析機器，12(6)，P 347～356，1978

21) 大蔵恒彦他：大気中エアロゾル採取用フィルターの検討，日本環境衛生センター所報，No.5，P 63～69，1978

22) Friedlander, S.K: Chemical Element Balances and Identification of Air Pollution Sources, Environ Science & Tech, 7, 1973

23) Cooper, J.A: Receptor Oriented Methods of Air Particulate Sources Apportionment, JAPCA 30 (10), 1980

— 以下の文献は名称のみ —

24) 公害分析指針，大気編2－b，浮遊粒子状物質，共立出版 1972

25) 鈴木正己：原子吸光分析法の実際，南江堂

26) JIS－K－0102－1981
27) 新実験化学講座 Vol. 6, Vol. 9
28) 柳沢三郎編：機器分析概説，広川書店，1969年
29) 化学便覧
30) 理学電機工業株式会社，技術資料
31) Katz .A : Measurement of Air Pollutants, World Health Organization, 1969
32) 空気清浄，18〔1〕，1980
33) ぶんせき，6－1983
34) Analytical Chemistry Vol. 52 (№ 13) 1980
35) 大気汚染学会誌，13，1978,
36) 鈴木武夫編：大気汚染の機構と解析，産業図書，1980
37) JIS－K－0102／81
38) 分析機器便覧，ラライス社，1969年
39) アンダーセン・サンプラシリーズ型録モデル2000，ダイレックス社
40) Parr社型録
41) 喜田村正次他：水銀，講談社，1976
42) 加藤竜夫：大気汚染のガスクロマトグラフィ，産業図書，1973
43) 日本分析化学会近畿支部：機器分析実験法（下差），1965

粒子状物質の測定法

ＩＳＳＮ　0386－5878
土 研 資 料 第1924号
マイクロフィルム第　　号
昭和58年２月（１９８３）

キーワード　大気汚染，粒子状物質，浮遊粒子状物質，測定法

要旨　大気中に含まれる粒子状物質の質量，濃度，粒径分布，化学的組成などのデータを収集するのに必要な，測定方法に関するこれまでの基礎的知識を把握するために，既存の文献，資料を収集し，これをもとに整理を行い，内部資料としてとりまとめたものである。

郵便はがき

40円切手をはって下さいは

3 0 5 －□□

茨城県筑波郡
豊里町大字旭一番地

建設省土木研究所
交通環境研究室　御中

No. 011

土木研究所資料第1924号　　部

上記のとおり受領しました。

所　属（住所）

氏　名　　印