

PM2.5自動成分分析装置 PX-375

Continuous Particulate Monitor with X-ray Fluorescence PX-375

松本 絵里佳

Erika MATSUMOTO

粒子状物質は大気汚染物質の1つとして注目されており、発生源の特定・発生メカニズム解明のためには、どのような物質から構成されているかを把握することが効果的な対策を行う上で重要とされている。 β 線吸収法による質量濃度の連続計測と蛍光X線分析法による元素濃度の連続計測を組み合わせる装置(PX-375)を開発し、捕集フィルタテープは独自フィルタテープを開発したものを採用したことにより、質量濃度および元素濃度を高感度・高時間分解能で測定することが可能になった。第三者機関による湿式分解方法(ICP-MS)と比較検証を実施した結果、良好な相関が得られた。さらに、フィールド試験において連続測定の有効性を確認することができている。

The particulate matter is attracted attention as one of the air pollution materials. The need for a simultaneous measurement of these properties is driven by needs to adjust processes quickly and to identify emission sources. We will show data taken in the field using a new instrument (PX-375) that simultaneously measures mass concentration and elemental composition. PX-375 relies on the beta ray attenuation and x-ray fluorescence techniques. We inspected a comparison with the manual analysis technique (ICP-MS) by the third party and the good correlation results were provided. Furthermore we can confirm the effectiveness of the consecutive measurement in a field examination.

はじめに

粒子状物質は大気汚染物質の1つとして注目されており、発生源の特定・発生メカニズム解明のためには、どのような物質から構成されているかを把握することが効果的な対策を行う上で重要とされている。しかし、質量濃度とそれを構成している内容成分を関連付けるためには大量の試料を手分析する必要がある。これを解決する手段として、連続的に質量濃度と元素濃度を測定する装置(PX-375)を開発し、その捕集フィルタテープは、PTFE (polytetrafluoroethylene)と不織布を組み合わせることで開発した独自フィルタテープを採用した。これによって質量濃度および元素濃度を高感度・高時間分解能で測定することが可能になった。今回、装置、捕集フィルタテープの特徴およびフィールド試験例、導入例の結果を紹介する。

PX-375概要

堀場製作所製のPX-375は、発生源の重要指標成分の1つである元素濃度と質量濃度を1台でかつ他の大気濃度測定装

置とはほぼ同じ大きさで連続測定を可能としているのが特徴である。

- フィールドにおいて1台で粒子状物質の質量濃度と元素濃度の連続測定が可能
- 測定原理には、質量分析に β 線吸収法、元素分析に蛍光X線分析を採用
- 独自開発フィルタテープにより、成分分析用としても利用可能
- カメラ搭載により、捕集済フィルタテープの画像が確認できる

PX-375で採用している測定原理の蛍光X線分析は、ICP-MS/AES (ICP (Inductively Coupled Plasma): 誘導結合プラズマ)などに代表される測定原理と比較すると感度は不足するものの、捕集済の試料を前処理なく分析することができるため、1時間ごとの質量濃度と同じ時間分解能での測定が可能となる。

Figure 1にPX-375の外観を、またTable 1に仕様をFigure 2に測定画面を示す。



Figure 1 Continuous Particulate Monitor with X-ray Fluorescence PX-375

【検出可能元素】

元素分析部の検出可能元素(**Figure 3**)は、AlからUまでとなるが、定量を行うためには標準物質が必要である。PX-375ではNational Institute of Standards and Technology (NIST)のSRM2783^[1]を用いて15元素(Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb)の校正を行い、定量をおこなっているが、他の元素についても標準物質を用いた定量が可能となっている。

Table1 Specifications of PX-375

質量分析部	
測定原理	β線吸収法
測定レンジ	0-200/500/1000 μg/m ³
再現性	±2% (等価膜値に対して)
最小検出感度 (2σ)	±4 μg/m ³ (24時間)
試料採取時間	0.5/1/2/3/4/6/8/12/24時間
フィルタ送り量	20/25/50/100 mm
元素分析部	
測定原理	エネルギー分散型蛍光X線分析法
検出可能元素	Al-U
1次X線フィルタ	15 kV, 50 kV自動切替
検出器	SDD (シリコンドリフト検出器)
試料画像	CMOSカメラ
X線安全機構	X線インターロック機能 鍵付きスイッチ X線出力表示灯
共通	
供給電圧	AC100 V-240 V±10% 50/60 Hz±1 Hz
消費電力	定常時400 VA以下
外形寸法	430 mm (W) × 560 mm (D) × 285 mm (H) (突起物および分粒装置を除く)
動作保障温度	5-35°C
性能保証温度	10-30°C
湿度	5-30°Cまで80%以下、30-35°Cまで相対湿度 80-65%まで直線的に減少 結露なきこと
重量	約49 kg



Figure 2 Screen of measurement monitoring

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	*2	Rf	Ha	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Unt	Fl	Unp	Lv	Uus	Uno
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

 : PX-375測定可能元素

*1 ランタノイド
 *2 アクチノイド

Figure 3 Detectable elements of PX-375

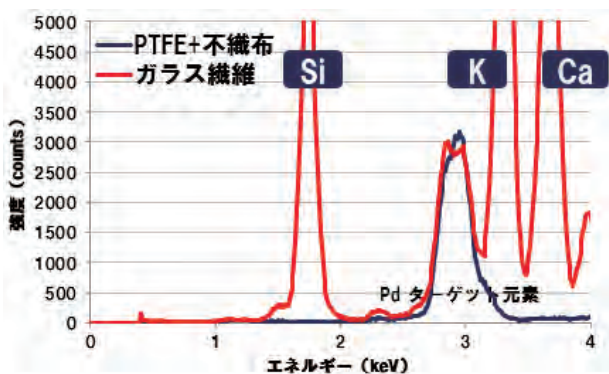


Figure 4 Comparison between X-ray fluorescence spectra of glass fiber filter and newly developed filter

[捕集用フィルタテープ]

一般的に使用されているフィルタテープの材質として、ガラス繊維やPTFEがあるが、ガラス繊維の場合、不純物が多いことに加えて、物理的強度は強いが密度が大きいため、蛍光X線分析時に散乱X線強度(バックグラウンド)の増加が起こることでS/Nが悪くなる。また、PTFEの場合、物理的強度が弱く、捕集した粒子の量によってサンプル吸引の抵抗が増え、たわみ方にバラつきがでてしまう場合があり、蛍光X線分析時に誤差要因になる可能性がある。そのため、不純物が少なくガラス繊維の物理的強度とPTFEの

撥水性を持ち合わせた成分分析用フィルタテープの開発を行い、PX-375に採用している。Figure 4にガラス繊維フィルタと開発したフィルタテープの蛍光X線のスペクトルを示す。

[測定の流れ]

測定の流れは、分粒装置(TSP: total suspended particulate・PM10・PM2.5・PM1)を用いて分粒された粒子をフィルタテープで捕集しながら質量濃度の計測を行い、質量濃度の時間平均値を計算する(①)。次に、フィルタテープを既定量移動させて、元素分析部にてX線分析を15 kV, 50 kVでそれぞれ行い、元素濃度を計算する(②)。例えば、粒子捕集時間が1時間(14:00-15:00)の場合、15:00にフィルタテープが送られ15:05に元素分析が開始される。分析時間が標準では1000秒(15 kV, 50 kV各500秒)であるため、15:20には質量濃度と元素濃度の測定結果が揃うことになる。フィルタテープ送り量は20/25/50/100 mmと設定が可能であるため、設定により測定結果が揃う時間も異なる。Figure 5に測定の流れを示す。

検証

PX-375で用いている蛍光X線分析法の有効性を確認するた

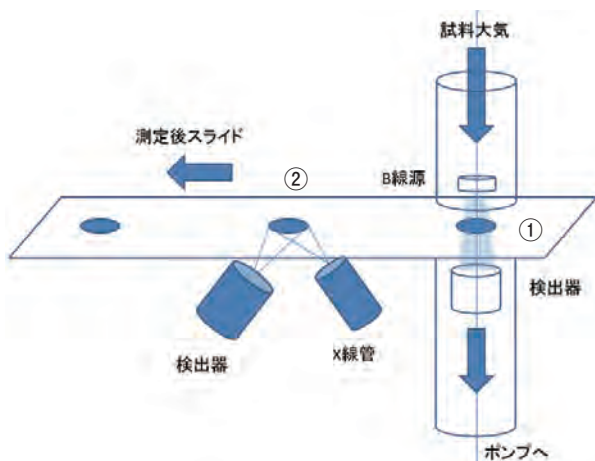


Figure 5 Measurement flow
Sampling and mass measurement at position (1), elemental measurement at position (2)

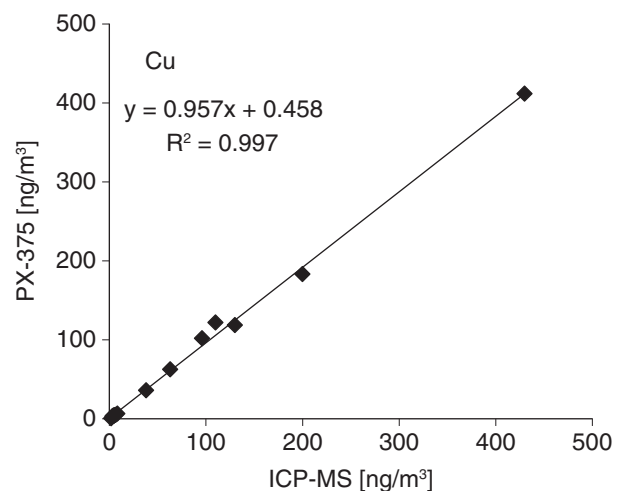


Figure 6 Correlation between Cu concentration results by PX-375 and ICP-MS

Table 2 Correlation factor for detectable elements

element	Al	Ca	Cr	Fe	Ni	Zn
Correlation factor	0.92	0.88	0.88	0.96	0.86	0.94
element	Pb	S	K	Cu	Mn	
Correlation factor	0.91	0.99	0.99	0.99	0.96	

め、湿式分解を必要とする方法と比較検証した。今回、比較した手法は地方公共団体の研究機関や民間分析機関などでの普及率が高いICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) である。

手分析に用いた試料は、PX-375で1時間捕集し、搭載されている蛍光X線分析で測定したうえでICP-MS分析を行った。つまり、両方法で同一の試料を分析している。分析は大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルの無機元素測定法^[2]に沿って行った。代表例としてCuの比較結果例をFigure 6に、各元素の相関係数をTable 2に示した。元素によって相関係数は異なるが、良い相関が得られた。

フィールド試験・導入例

ここではフランスでのフィールド試験例、日本での装置導入例を紹介する。

1. フランスにおけるフィールド試験例^[3]

試験期間は2015年7月9日から7月24日に行い、サンプリングは1時間単位で行った。Figure 7に測定場所を示した。測定結果をFigure 8に示す。図中の2点のイベントについて確認したところ、①では、花火大会が開催されており、②では、測定場所から20 km離れたリサイクル工場で火事が発

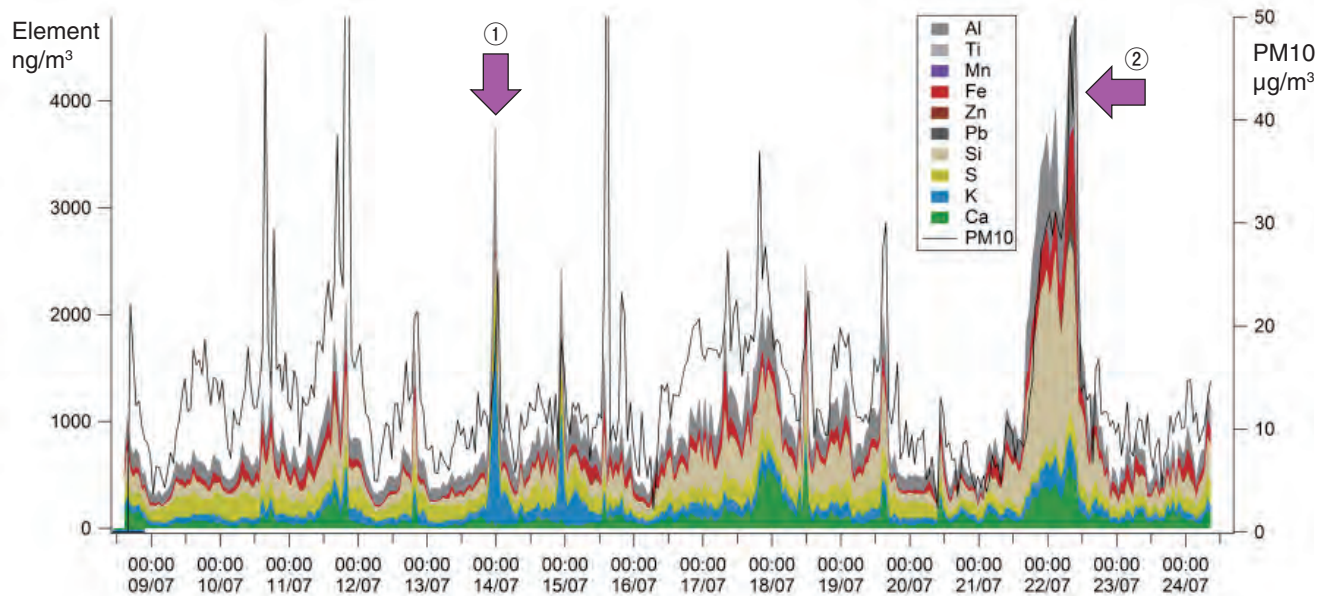


Figure 7 Measurement point of field test (Map data ©2018 GeoBasis-DE/BKG (©2009), Google, Inst. Geogr. Nacional 日本 利用規約 フォードマップの提供)

生していたことが分かった。これらのイベントを確実に捉えられたと言える。

2. 環境省管轄測定局での導入例

平成29年4月より毎時間のPM2.5成分の連続測定を行う機器としてPX-375を4か所に設置し、測定が行われている。Figure 9に設置場所 (巻：国設新潟巻酸性雨測定所、東京：東京都環境科学研究所、五島：国設五島酸性雨測定所、福岡：福岡大学)^[4]を示した。これにより、国内の発生源や大陸からの越境汚染による影響などを詳細かつ迅速な把握をすることが可能となり、PM2.5対策に貢献することが期待



(出典：Ecole des Mines de Douai Evaluation du Potentiel Technique et Scientifique Des Analyseurs En Continu De Metaux Dans Les PM10 Par Fluorescence X)

Figure 8 Elemental concentrations of PM10 obtained with PX-375 (Air data Lorraine)^[3]



Figure 9 Monitoring stations of PX-375 shown by Red circles

される。各測定局の測定結果は、環境省のWebにて公表されている^[5]。Figure 10に測定結果例を示した。

[黄砂日解析例]

気象庁で発表された黄砂日(2017年5月6日~5月8日)^[6]を

PX-375で得られた測定データ(Figure 11)において確認すると、Al, Caといった土壌に由来するとされる成分^[2]が黄砂が確認されていない日と比較して非常に大きくなっていることが確認でき、黄砂などの異常時のイベントは数時間で起こることからも、PX-375の高時間分解能で元素濃度を測定することができる有効性を示すことができている。

これらのフィールド試験、実装試験の結果から特異なイベントを捉えられており、連続測定の有効性が示されたと言える。

今後の展望

フィールド試験・導入例が示しているように、PM2.5の質量濃度と元素濃度を1台で測定できるPX-375の有効性が確認できている。湿式分解による手法ではコストと時間がかかるため、限定的な期間でしか元素濃度の把握ができていなかったが、PX-375を用いることで、オンサイトで時間分解能の高い連続測定データが得られ、元素濃度の増減傾向を捉えることができる。そして、特異的な数値のある場合は、他の分析方法で詳細な分析を行うことできる。長期的な測定により発生源の月ごとの推移や地域ごとの特色の知見が得られる。

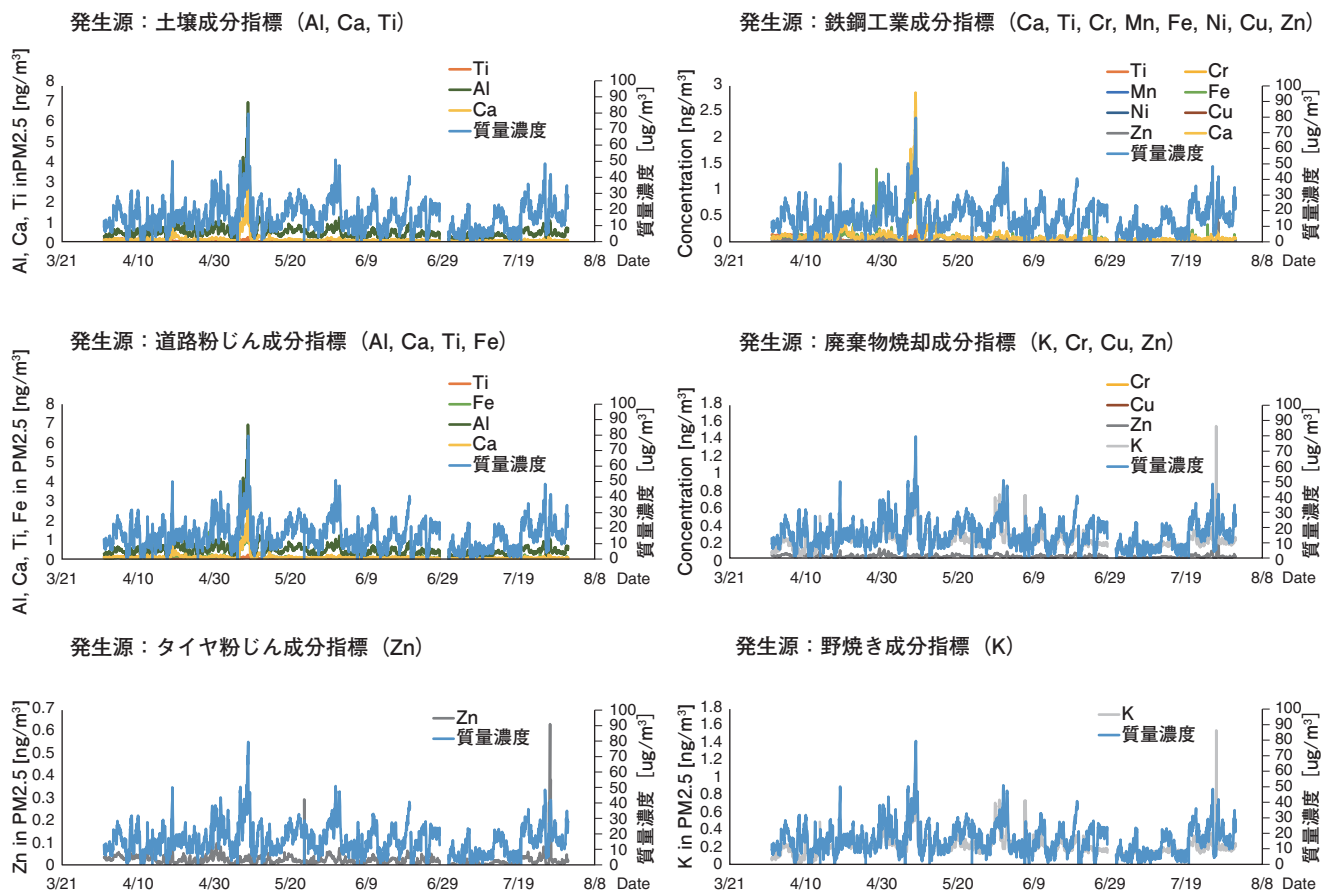


Figure 10 Measurement example obtained with PX-375 at Ministry of Environment Observatories

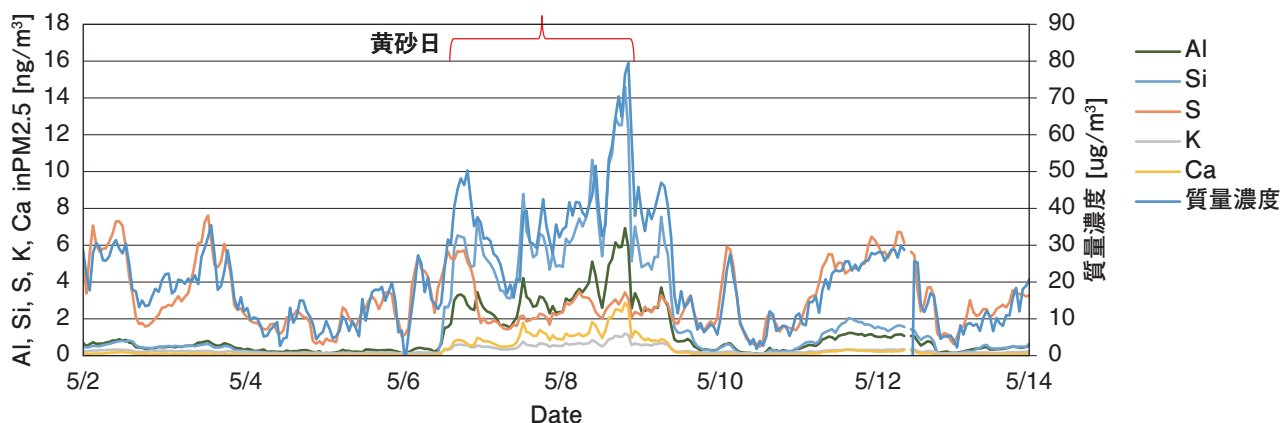


Figure 11 Influence of Yellow sand on measurement results of PX-375

これにより、質量濃度への寄与は少ないものの、PX-375で測定している元素濃度(無機元素)は発生源の指標成分として非常に重要であり、他の大気汚染物質である二酸化硫黄や窒素酸化物と同じ1時間値として測定可能となることで、CMB法(Chemical Mass Balance法)やPMF法(Positive Matrix Factorization法)といった発生源解析の一翼を担うことが期待される。そして高濃度イベント時にそれが短期的イベントなのか長期的イベントなのか、どのような操作を行った際にどのような元素が発生しているか、海外からの移流分なのかを把握することができるようになり、効果的な対策を行えるようになると期待できる。

おわりに

現在、PM2.5などの大気汚染問題は、国境を越えた広域的な問題であることから、アジア諸国の共通課題として認識されている。PM2.5の効果的な対策を行うためには、質量濃度だけでなく、その詳細な解析が重要になってきている。当社は、自動車・環境・科学・半導体・医用と様々な分野向けの分析計測機器を開発しており、それら分析技術をうまく組み合わせることにより、その問題解決のきっかけを提供することで、地球環境の保全及び産業の発展に携わっていく所存である。

参考文献

- [1] Certificate Analysis, SRM 2783 - Air Particulate on Filter Media, https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=2783(参照日:2018/8/29)
- [2] 微小粒子状物質の成分分析/大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル-無機元素測定法(環境省ホームページより) <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-3.pdf>(参照日:2018/8/29)
- [3] L. Alleman (Ecole des Mines de Douai), Evaluation du Potentiel Technique et Scientifique Des Analyseurs En Continu De Metaux Dans Les PM10 Par Fluorescence X, *LCSQA Note technique* 2016.
- [4] 環境省ホームページ「公表データの取扱いについて」(環境省) <http://www.env.go.jp/air/a.data2018%20%20%20.pdf>(参照日:2018/8/29)
- [5] 環境省ホームページ http://www.env.go.jp/air/%20osen/pm-resultmonitoring/post_25.html(参照日:2018/8/29)
- [6] 気象庁ホームページ http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_table_2017.html(参照日:2018/8/29)



松本 絵里佳

Erika MATSUMOTO

株式会社 堀場製作所
環境プロセス開発部
Process & Environmental Instruments R&D Dept.
HORIBA, Ltd.