

蛍光 X 線測定による気中金属類分析と、多分散エアロゾル発生システムを利用した気中粒子捕集フィルター標準試料作成の試み

鷹屋 光俊*1*2, 山田 丸*1*2

労働環境中に存在する粒子状金属化合物には、難溶解性の物質も多い、一方金属類の分析方法として現在用いられている原子吸光分析、誘導結合プラズマ発光分光分析、誘導結合プラズマ質量分析等は水溶液試料を対象としているため、手間がかかり安全性の課題も多い分解・溶液化前処理を必要としている。この分解・溶液化処理を不要とすれば、濃度測定が容易になり、測定の場所・頻度などを増やして、より精密なばく露評価を行う事が可能になる。我々は、難溶解性金属粒子化合物を溶液化すること無く分析する方法として蛍光 X 線分析の利用を提案し、個人ばく露測定を想定とした模擬試料を用いて性能評価を行った。その際必要となる、粒子を均質かつ定量的にフィルター上に捕集した標準試料を、多分散エアロゾル発生システムを利用することにより調製を試みた。個人サンプラーを用いた金属粒子の分析を行う場合 4 時間捕集で概ね 0.6 μg の金属量の分析を行う事が必要であるが、亜鉛の例で多分散エアロゾル発生システムによる標準試料を用いることにより、0.195 μg の定量下限でフィルター試料の XRF 分析を行えた。

キーワード: 蛍光 X 線分析, XRF, 標準試料, 多分散エアロゾル発生システム, 個人サンプラー

1. はじめに

作業環境中で使用される金属類は、様々な化学種として使用されるが、酸化物等の粉体として使用される場合、ヒューム、あるいは切断・研磨で発生する粒子など、難溶解性の粒子状物質として作業環境の空气中に存在する 경우가多くある。一方、金属類の分析方法として広く使用され、作業環境測定¹⁾にも採用されている原子吸光分析 (AA)、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES)、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) はいずれも、水溶液試料を分析する方法である。

このため作業環境中の金属類の測定では、個人ばく露測定および作業環境測定の双方において、空气中的粒子状化学物質をフィルター上に捕集した後、強酸や強酸と酸化剤を組み合わせた試薬で分解・溶液化するという前処理を行い、分析用の試料溶液を得ている(図 1)²⁻⁴⁾。図 1 の下図に示すように、この分解・溶液化のプロセスは手間と時間を必要とし、高温あるいは高温・高圧の強酸・酸化剤等の使用は安全上の課題も多い。この気中粒子試料の分解・溶液化のプロセスを省略できれば、作業環境中の金属類の濃度測定の低コスト化を図ることができ、測定点・測定頻度を増やし、より精密にばく露リスクを評価することが可能になることが期待できる。

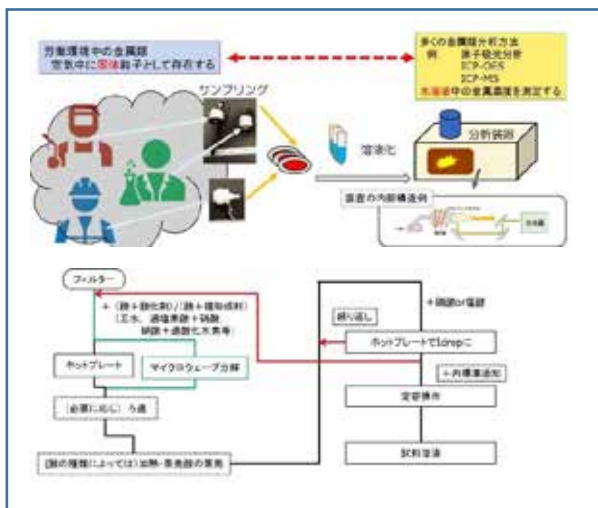


図 1 空气中金属類の分析手順

表 1 固体試料に対応した金属類分析方法

| 方法名 | 略称 | 特徴 |
|--------------------------|----------|---|
| 蛍光 X 線分析 | XRF | X 線を利用した元素分析。大気下測定では軽元素は感度が低い |
| 粉末 X 線回折分析 | XRD | 結晶性の粉体の原子配置を計測。定性は優れているが定量性は限定的。遊離けい酸含有率測定に作業環境測定でも利用 |
| レーザーアブレーション+誘導結合プラズマ質量分析 | LA-ICPMS | 装置の普及に難あり。フィルター試料の分析には研究が必要 |
| レーザー誘導ブレイクダウンプラズマ発光分光分析 | LIBS | 装置の普及に難あり。フィルター試料の分析には研究が必要 |
| グロー放電発光分光分析 | GD-OES | 試料を真空中に置く必要がある。試料の導電性確保が必要。フィルター試料の分析には研究が必要 |
| スパーク発光分光分析 | | 試料の導電性確保が必要。フィルター試料の分析には研究が必要 |
| 走査電子顕微鏡+エネルギー分散 X 線観測 | SEM-EDX | 試料を真空中に置く必要がある。試料の代表性に研究が必要 |

*1 労働安全衛生総合研究所 作業環境研究グループ
*2 現所属 労働安全衛生総合研究所 化学物質情報管理研究センター ばく露評価研究部

金属類を固体状態のまま分析する方法の例としては表1のような方法がある。これらの方法のうち、本研究では装置の普及度・価格、フィルター試料への適用可能性などから、蛍光X線分析⁶⁾(以下XRF)を選択し、個人サンプラーにより捕集した金属類の分析方法を検討することとした。

蛍光X線分析は古くから使用されており、装置も普及している。近年では実験室に設置する固定型の装置だけではなく、電池駆動の可搬型の装置も開発され、フィールドにおける土壤中の汚染金属の測定や、リサイクル工場で受け入れた金属材料の種類判定など、広く使用されている。しかし、労働衛生の分野では、研究目的に使用されているものの環境管理・ばく露リスク管理のための分析法としては使用されていない。また作業環境測定基準に蛍光X線分析法は採用されていないため法定の作業環境測定に用いることはできない。その理由としては、蛍光X線分析装置のうち、装置が大型で装置価格・運用コストとも高額となる波長分散型蛍光X線分析装置(WD-XRF)を使用しなければ十分な感度が得られなかったこと、固体のまま測定できるという特長をもつ一方で、フィルターに固体粒子を定量かつ均質に添加した標準的な試料作成方法が無かったと言うことが考えられる。

近年、X線用半導体検出器(シリコンドリフト検出器; SDD)の性能向上、2次ターゲット、3次元光学系といった技術革新により、原子吸光装置とほぼ同等の装置価格で入手可能なエネルギー分散型蛍光X装置(ED-XRF)であっても十分な感度が得られるようになってきている。一方標準試料の作成については著者らがナノ材料の労働環境管理に関わる別の研究プロジェクトで開発した多分散エアロゾル発生システム的应用が考えられる。本研究では、SDDと3次元光学系を有するED-XRF装置と多分散エアロゾル発生システムによる標準試料作成により、作業環境中の金属類分析にXRFを導入する可能性を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1. 装置・試薬

ED-XRF装置として、3次元光学系とSDD検出器を有するEDXL-300(リガク)を用いた。試薬類としては、ICP-MS用10 µg/mL多元素標準元素溶液(AccuTrace Quality Control sample 2, AccuStandard)および酸化亜鉛粉末(富士フィルム和光純薬)を用いた。液体試料を用いた標準系列試料作成用に液体試料X線分析用点滴ろ紙(ウルトラキャリアイト(リガク))を用いた。空気中の粒子捕集用のフィルターとして、ポリ4フッ化エチレン(PTFE)バインダー付きガラス繊維ろ紙を3種類、塩化ビニール(PVC)メンブランフィルター、PTFEメンブランフィルターを選定した。使用したフィルターを表2に示す。

表2 使用したフィルター

| フィルター名 | メーカー | 材質 |
|------------|---------|-----------------|
| T60A20 | Pall | PTFE ガラス |
| TX40HI20WW | Pall | PTFE ガラス |
| TF98 | 柴田 | PTFE ガラス |
| JMWP | メルクミリポア | PTFE 孔径 5µm |
| JCWP | メルクミリポア | PTFE 孔径 10µm |
| GLA5000 | Pall | PVC 孔径 10µm |

2.2. フィルターのバックグラウンド測定

蛍光X線分析においては、捕集した粒子状金属類とフィルターを同時に測定するため、フィルター中に含まれる不純物より発生するX線が測定の妨害となり得る。そこで、表2に示したフィルターについて、EDXL-300の薄膜ファンダメンタルパラメーター法による定性分析でMgからUまでの金属元素のXRF測定を行った。装置の運転条件を表3に示す。1測定で表3の5条件を順に測定する。表の上3つは高エネルギー、下2つは低エネルギーの蛍光X線分析に最適化した条件であり、装置のソフトウェアが自動的に金属元素毎にそれぞれの条件で測定した信号のうち最適なものを選択する。本研究で用いたEDXL-300の光学系は、X線を試料の下面からX線を照射するので、フィルターはプロレンフィルムを底に貼ったプラスチック製の試料カップに入れ、真空状態で測定した。

表3 XRF装置の運転条件

| 2次ター ゲット | 管電圧(kV) | 管電流(mA) | 測定時間(秒) |
|-------------|---------|---------|---------|
| Al | 50 | 1.00 | 300 |
| Mo | 50 | 1.00 | 100 |
| Cu | 50 | 1.00 | 100 |
| RX9 | 25 | 2.00 | 100 |
| Si | 25 | 2.00 | 100 |

Alは反射、他は2次X線。RX9はリガク製のX線分光材料(詳細不明)

2.3. 蛍光X線の感度評価

装置の感度が測定目的に達しているか評価を行った。測定の目標値として、気中濃度1 µg/m³を設定した。これは多くの金属類の許容濃度や管理濃度が10-100 µg/m³の範囲にあるため、その1/10である1 µg/m³の測定を目指すこととした^{6,7)}。試料は個人サンプラーを用い、2.5 L/minで4時間(0.6 m³)捕集したと仮定し、フィルター上の金属量で0.6 µgの測定が可能かどうか検証することとした。



図 2 液体試料 X 線測定用点滴ろ紙

装置が最も高性能を示す試料として、液体試料を X 線分析を行うための点滴ろ紙(図 2)を用い、ICP-MS 用の多元素標準元素溶液を滴下し、乾燥させて試料を調製した。

標準系列として、0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 μg の金属量の試料を調製した。

2.4. 溶液滴下法による標準系列作成

今回提案するのは多分散エアロゾル発生システムの応用ではあるが、本法と比較するために、より簡便なフィルターに金属溶液を滴下し、乾燥させる方法も試みた。フィルターとしては PTFE メンブレンフィルターを選択し、試料カップにフィルターを置きその上から標準試料溶液を滴下して試料を調製し、2.3 で滴下用ろ紙で作成した検量線で定量を行い調製値と測定値の比較を行った。

2.5. 多分散エアロゾル発生システムによる標準系列作成

文献 8) に示すボルテックス法による多分散エアロゾル発生システムを利用して標準試料を作成した。この装置は、試験管中に対象粉末を入れ、試験管を攪拌機(ボルテックスジェネレーター)により振動させることにより舞い上がった粉末を清浄空気で輸送したものをサンプラーに捕集する装置である。概略図を図 3 に示す。

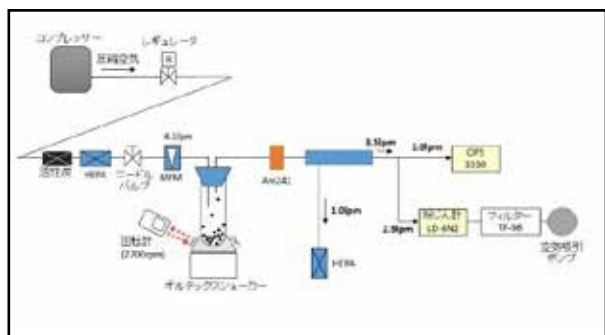


図 3 標準系列作成方法

今回試験粉体として酸化亜鉛を用い、サンプラーには、粉じん計 LD-6N2(柴田科学) に 25mm ϕ フィルター用の外部吸引ユニットを取り付け、フィルターは予めセミマイクロ天秤で秤量した TF98 を用いた。フィルター試料を 3 個作成し、捕集後再び秤量して、フィルター上の粒子量を決定した。その後、TF98 のブランクフィルター試料も含め XRF 分析を行った。

3. 結果および考察

3.1. フィルターの選択

T60A20 フィルターの XRF スペクトル(2 次ターゲット, Si, RX9, Cu, Mo)を図 4 に示す。T60A20 は秤量安定性に優れたフィルターとして知られ、作業環境中の粉じんの重量濃度測定用フィルターとしてはほぼデファクトスタンダードとして使用されてきていたフィルターである。図のマーカは各元素のエネルギー位置を示す、各 X 線には原子のどの軌道電子に由来した X 線かによって、Ka, Kb, La, Lb, Ma などといった記号がつくが詳しくは X 線に関する文献にその記述を譲り本稿では詳細を省略する。

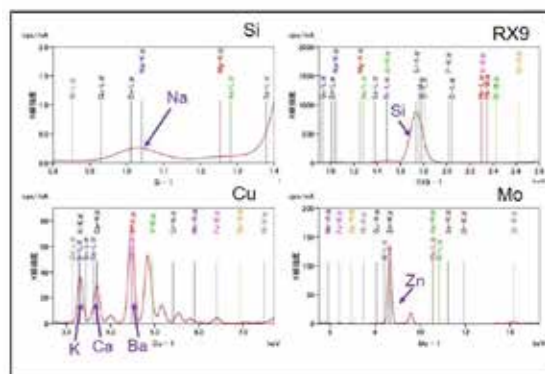


図 4 T60A20 フィルターの XRF スペクトル

T60A20 はガラス繊維ろ紙であるためガラスの主成分であるケイ素、ナトリウム、カリウムなどが大量に含まれているのが確認できる。ガラス繊維ろ紙ではしばしば見られることであるが、ガラス繊維の機械的特性を改善するために、ナトリウム、カリウム以外の金属を含むガラスを使用する場合がある。T60A20 もその典型例であり、亜鉛とバリウムをかなりの濃度で含んでいる。粉じんを秤量する目的であれば問題が無いが、粉じん量を秤量で求めた後、フィルターから粒子を酸で抽出し、金属量を測定するためにもしばしば T60A20 は使用されている。このような目的に使用する場合、バリウムや亜鉛が妨害元素となり得るので注意が必要となる。XRF 測定に使用することを考えた場合、試料粒子の量よりもフィルターに含まれる元素の量が多く、蛍光 X 線の強度も大きい。チタン、バナジウム、クロム等の蛍光 X 線は、バリウムからの蛍光 X 線との間でピーク分離の精度が劣り検出感度が低下するため、T60A20 による測定

は行えない。またニッケルやコバルトについても大量に含まれる亜鉛から発生する蛍光 X 線によりニッケルやコバルトが励起されこれらの金属元素の蛍光 X 線が増感する可能性があり、T60A20 の使用は避けるべきである。

T60A20 と同じメーカーの製品である TX40HI20WW についても、ほぼ T60A20 と同様のスペクトルが得られており、バリウム、亜鉛が含まれているためチタン、バナジウム、クロム等の個人ばく露測定に使用することはできないという結果が得られた。

同じ PTFE バインダー付きガラス繊維ろ紙であっても、メーカーが異なる TF98 は異なる金属組成であった。スペクトルを図 5 に示す。

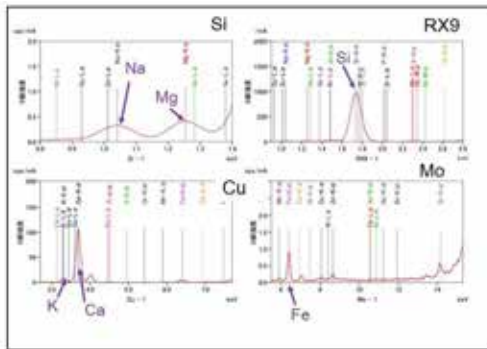


図 5 TF98 フィルターの XRF スペクトル

TF98 のガラスはケイ素の他は、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムからなっている。また 2 次ターゲット条件が Cu と Mo スペクトルにごくわずかに鉄が観測されているのが分かるが、鉄そのもの、あるいは鉄の K β 線が K α 線とかさなるコバルトを測定する場合以外は問題なく測定できるものと考えられる。

PVC および PTFE メンブランフィルターについては、金属類を含むガラスを使用していない。PVC フィルターで塩素が検出された以外は、両方のフィルターで、蛍光 X 線は観測されなかった。今回用いたのは化学分析用のフィルターであるため、プラスチック製品にしばしば含まれる機械的強度や加工性を向上させるためのチタンやカルシウムなどの無機成分も一切含んでいなかった。XRF 分析を行う場合でもこれらのフィルターの使用が望ましいと考えられる。PTFE バインダー付きガラス繊維ろ紙は、秤量が安定しており、金属量以外に粒子の質量という情報を得ることができるという利点がある。ただし、今回使用した PTFE メンブランフィルターは、通常の PTFE メンブランフィルターよりも静電気などの影響を受けにくく、TF98 と比べ遜色のない秤量安定性があり、質量分析にも使用可能ではないかと考えている。

3.2. 装置の感度

図 6 に調製した試料における試料濃度と XRF シグナルとの関係 (代表的な 4 元素、鉛、コバルト、ニッケル、クロム) を、図 7 に検量線の標準系列とは別に目

標濃度である 0.6 μg の金属をのせた試料のスペクトルを示す。

図 6 に示すように金属量と蛍光 X 線強度の関係は非常に良好な直線関係にある。今回用いたウルトラキャリアライトが、本装置の性能を最大限に活用できるように設計・製造された媒体であり、これは本装置の最大性能であると考えられる。図 7 が示すようスペクトルの形

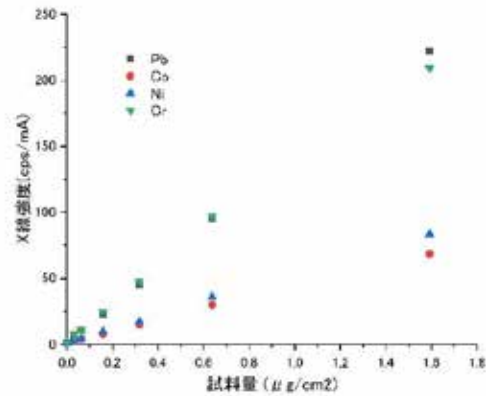


図 6 点滴ろ紙による試料標準系列と X 線強度の関係

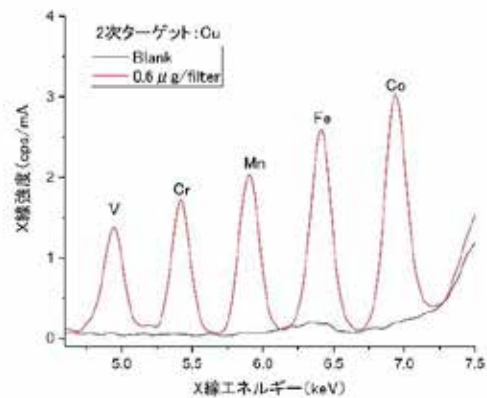


図 7 点滴ろ紙-0.6 μg 試料の XRF スペクトル例

状からみて、0.6 μg よりももっと少ない金属量での測定は十分可能だと考えられる。実際に図 6 のデータを元に計算した定量下限と検出下限の一部を表 4 に示すが、十分に余裕がある値であるといえる。

表 4 検出下限と定量下限

| 金属 | 検出下限 $\mu\text{g}/\text{filter}$ | 定量下限 $\mu\text{g}/\text{filter}$ |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|
| V | 0.0181 | 0.0544 |
| Cr | 0.0140 | 0.0421 |
| Mn | 0.0412 | 0.124 |
| Co | 0.0262 | 0.0786 |
| Ni | 0.0223 | 0.0670 |
| Pb | 0.0108 | 0.0323 |

表 5 溶液滴下法により調整した PTFE メンブランフィルターの XRF 分析値 平均 (標準偏差) n=3

| 調製値 | V | Cr | Mn | Co | Ni | Pb |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0.6 | 0.18 (0.018) | 0.26 (0.009) | 0.40 (0.050) | 0.52 (0.027) | 0.41 (0.033) | 0.34 (0.014) |
| 0.9 | 0.26 (0.007) | 0.33 (0.012) | 0.57 (0.066) | 0.53 (0.002) | 0.52 (0.036) | 0.46 (0.006) |
| 1.2 | 0.28 (0.013) | 0.32 (0.010) | 0.49 (0.017) | 0.69 (0.050) | 0.47 (0.041) | 0.41 (0.015) |

単位 $\mu\text{g}/\text{filter}$

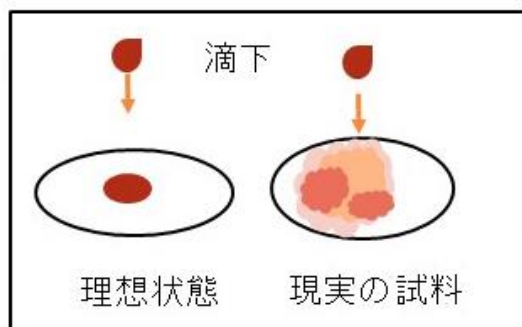


図 8 溶液滴下法で作成した試料の成分分布

3.3. 溶液滴下法による検量線作成

表 5 に PTFE メンブランフィルターに溶液滴下法で作成した試料の調製濃度と 3.2 項で示す点滴ろ紙で調製した検量線で定量した結果を示す。表 5 で示すとおり、PTFE メンブランフィルターでの測定値は調製値と一致していないだけでなく検量線との値とも比例関係がなく、いわばバラバラな値となっている。

溶液滴下法で作成する試料の理想的な状態は図 8 の左に示すように、フィルターの中心部に滴下した溶液中の成分が均等になっている状態である。点滴ろ紙を用いた場合は容易にこの状態を作れるが通常のフィルターを用いて作成した場合は、滴下した溶液の乾燥過程で局所的な濃縮が起こったりフィルターの観測範囲以外の部分に試料溶液がしみこんだりすることになる。このことが表 5 のように定量的な試料調製を難しくしている原因だと考えられる。フィルター全体を分解・溶液化する分析方法の標準試料であれば、このフィルター上の成分の局在化は問題とならないが、フィルターの一部のみに X 線を照射して測定する XRF では問題になってしまう。このように、溶液滴下法による標準系列作成は、XRF 分析には適さないことが確認できた。

図 9 に多分散エアロゾル発生システムを利用して PTFE バインダー付きガラス繊維ろ紙 TF98 上に一定量酸化亜鉛粒子をのせて調製した標準試料系列の亜鉛量と蛍光 X 線強度の関係を示す。図 9 で示すように、多分散エアロゾル発生システムで作成した試料の調製亜鉛量と蛍光 X 線強度は非常に良好な直線関係を示した。スペクトルからみてもさらに少ない亜鉛量であっても十分に良好な測定が可能であると考えられる。図 9 のデータから計算した TF98 フィルター上の亜鉛の定量下限は

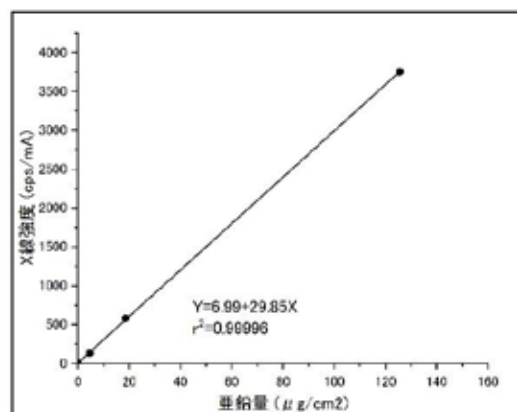


図 9 多分散エアロゾル発生システムで作成した亜鉛粉じん捕集フィルター試料の亜鉛量と X 線強度の関係

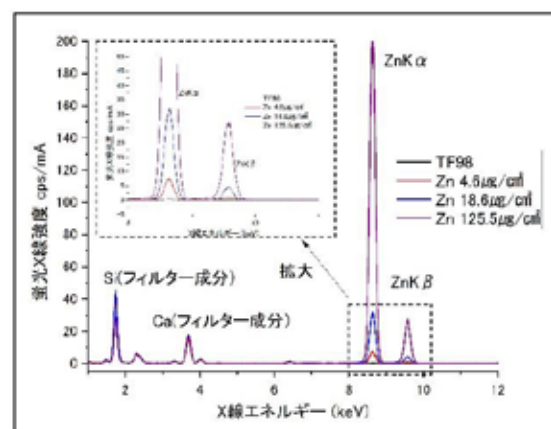


図 10 多分散エアロゾル発生システムで作成した亜鉛粉じん捕集フィルター試料の XRF スペクトル

0.195 $\mu\text{g}/\text{filter}$ となった。これは、今回の研究での仮定での目標値 0.6 $\mu\text{g}/\text{filter}$ を大きく下回っており、多分散エアロゾル発生システムによる標準試料を作成により検量線法と PTFE バインダー付きガラス繊維ろ紙の捕集の組み合わせによるこの方法で、個人ばく露測定における金属類の分析が十分可能であることを示している。

XRF 測定において非常に良好な直線関係を得られる試料を得られたと言うことは、多分散エアロゾル発生システムを利用すればフィルター上に粉体試料を定量的にかつフィルター上に均質にのせた試料を調製可能であることをしめしている。この方法は、XRF 分析用の標準

試料の他にも、フィルター上に均質にかつ気中粉じんと同様の粒径（凝集状態）の粒子を捕集させた試料を調製する必要がある粉末 X 線回折分析による遊離けい酸含有量測定⁹⁾、セラミックス材料などの難溶解性粒子状化学物質の分解・溶液化の条件検討など、法定の作業環境測定を含む作業環境における化学物質の環境管理・ばく露リスク評価に広く応用可能な方法であると考えられる。

4 まとめ

本研究では、金属類の測定時における試料分解・溶液化の問題を解決するための方法として、蛍光 X 線分析の導入を提案し、個人ばく露測定を想定とした模擬試料で、蛍光 X 線分析は十分な性能を有することを確認した。蛍光 X 線分析を行うに当たり、既知量の粒子状化学物質をフィルターに捕集した標準の作成が必要であった。その作成方法として、当研究所が開発した多分散エアロゾル発生システムを利用することにより良好な試料を調製することができた。この方法は蛍光 X 線分析以外にも粉末 X 線回折による遊離けい酸含有量測定等、労働衛生分野における環境管理、ばく露評価に広く応用可能だと考えている。

参 考 文 献

- 1) 厚生労働省：「作業環境測定基準」昭和 51 年労働省告示第 46 号，最終改正令和 2 年厚生労働省告示第 18 号
- 2) 日本作業環境測定協会：作業環境ガイドブック 4 金属類
- 3) National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH):NIOSH manual of Analytical method 7302, Elements by ICP(Microwave Digestion)
<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7302.pdf>
- 4) National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH):NIOSH manual of Analytical method 7600,Chromium,Hexavalent
<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7600.pdf>
- 5) 中井泉編：蛍光 X 線分析の実際，朝倉書店，ISBN978-4-254-14072-9，2005
- 6) 厚生労働省：「作業環境測定基準」昭和 63 年労働省告示第 79 号，最終改正平成 29 年厚生労働省告示第 186 号
- 7) ACGIH：TLVs and BELs
- 8) 山田丸，鷹屋光俊，小倉勇：ナノマテリアルの作業環境測定法評価のための簡易な多分散粒子発生法の検討，労働安全衛生研究，Vol.7 ,No.1, pp. 31-38
- 9) 日本作業環境測定協会：作業環境ガイドブック 1 鉱物性粉じん・石綿