Osaka University Knowledge Archive

Title	環境試料における無機微量元素群の多元素同時分析法に関する研究
Author(s)	今井, 佐金吾
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/336
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

環境試料における無機微量元素群の多元素同時分析法に関する研究

今　井　佐金吾

昭　和　55　年

環境試料における無機微量元素群の
多元素同時分析法に関する研究

（目　　次）

緒　　言……1

文　　献……9

第1章　大気中浮遊粒子状物質に含まれる微量元素群の
発光分光分析法……12

1・1　ガラス繊維沪紙を用いる大気中浮遊粒子状物質
の発光分光分析（共沈分離法の適用）……16

1・1・1　発光分光分析装置および大気中浮遊粒子状
物質捕集装置……16

1・1・2　実　　験……18

1・1・3　結　　果……20

1・1・4　考　　察……23

1・2　メンブラン・フィルターを用いる大気中浮遊粒子
状物質の発光分光分析……24

1・2・1　実　　験……24

1・2・2　結　　果……28

1・2・3　考　　察……35

1・3　標準試料調製法の簡素化と簡易発光分光分析……36

1・3・1　実　　験……36

1・3・2　結　　果……37

1・3・3　応　　用……40

1・4　ルーチン分析法としての大気浮遊粒子状物質の発光分光分析法…… 41
1・4・1　実　　験…… 41
1・4・2　結　　果…… 44
1・4・3　考　　察…… 49

1・5　低温灰化法における元素の損失…… 50
1・5・1　実　　験…… 50
1・5・2　結　　果…… 54
1・5・3　考　　察…… 57

1・6　神戸市における大気浮遊粒子状物質中の微量元素成分の統計的解析の試み…… 58
1・6・1　大気中浮遊粒子状物質のサンプリング地点…… 58
1・6・2　神戸市東部および西部の2測定点間における解析…… 58
1・6・3　神戸市内7測定間における微量元素の地域分布特性…… 64

1・7　要　　約…… 67

1・8　文　　献…… 70

第2章　有機共沈剤を用いる金属キレートの固－液分離法と天然水中の微量金属元素の中性子放射化分析法…… 72

2・1　実　　験…… 74
2・2　結　　果…… 78
2・3　要　　約…… 84
2・4　文　　献…… 85

第３章　１－ピロリジンカルボジチオ酸キレートの液－
液抽出法と，これを用いる中性子放射化分析法…… 86

３・１　大気中浮遊粒子状物質および生体試料の
中性子放射化分析法…… 88
３・１・１　実　　験…… 88
３・１・２　結　　果…… 93
３・１・３　考　　察…… 97

３・２　海水中の微量元素の中性子放射化分析法…… 100
３・２・１　実　　験…… 100
３・２・２　結　　果…… 102
３・２・３　考　　察…… 105

３・３　要　　約…… 106

３・４　文　　献…… 108

第４章　中性子放射化分析法の前濃縮法に用いるジチオ
カルバメート基を有する機能性高分子の開発…… 109

４・１　ジチオカルバメートセロルロース（ BUD ）
の合成と金属イオンの吸着挙動…… 111
４・１・１　実　　験…… 111
４・１・２　結　　果…… 114
４・１・３　考　　察…… 119

４・２　ジチオカルバメートセロルロース誘導体
（ AND，BZD，PID）の合成と，金属
イオンの吸着挙動…… 120

4・2・1　実　　験……120
4・2・2　結　　果……123
4・2・3　考　　察……128

4・3　要　　約……130

4・4　文　　献……132

総　　括……133

謝　　辞……136

発　表　論　文……137

緒　　言

大気汚染，水質汚濁などの人間を取り囲む環境の汚染が，ここ１０年来世界的に重要な社会問題として関心をひくようになった。

環境汚染は近代工業化社会における都市化，工業化の進展に伴なう人間活動に起因する。すなわち，莫大な量の石油燃料の消費，一連の工場群からの有害物質および廃棄物，各種化学物質の生産および，その使用などが極めて多種の汚染要因を作り出し，これらが環境へ放出されることにより，我々の生活および健康が脅かされることになる。

環境汚染測定の主たる目的は，多岐にわたる汚染物質の種類とその性質，その発生源，各測定点における汚染物質濃度と質の関係，高濃度汚染の発生原因，そして環境汚染の生体への影響などについて調査，研究を進め，この内容を的確かつ具体的に把握することにより，環境汚染対策を確立することであろう。多くの環境汚染因子による汚染は大気，水，土壌がまずその対象となり，次に動物，植物などの生体が汚染され，続いて，人間が汚染されることになる。

このように，直接，間接に人間を汚染する媒体となる物質および，これに係わる物質を環境測定の領域においては，一般に環境試料と呼ぶ。一方，現在，環境汚染因子として調査，測定の対象とされる項目は極めて多岐にわたる。[1),2)] すなわち，大気を汚染する項目としては，農薬，重金属，有機性有害ガス成分，無機性有害ガス成分，浮遊粒子状物質，光化学オキシダント，炭化水素類，そして放射性物質など，水質汚濁に係わる主たる項目は，農薬，重金属，有機性汚染物質，産業廃棄物，および油分など，そして土壌汚染に係わる項目は，農薬，重金属，産業廃棄物，化学肥料および放射性廃棄物などである。

このような環境汚染因子のうち，重金属元素は全ての媒体に影響を及ぼす因子として極めて重大視されている。これまでの評価では農薬の影響に次いで２位である。[3),4)] 農薬については，その汚染対策が着実に進められ，現在ではその影響が減少しつつある　従って将来は確実に重金属の影響が，これを上回ると思われる。このような状況から環境試料中の重金属を主体とする微量元素群を分析することは重要な課題である。特に，生化学的には存在意義が少ないにもかかわらず，

環境中に比較的大量に存在する有害元素群，As，Cd，Hg，Pb，Se，そして生化学的には必須元素であるが，高濃度では有害性のあるCr，Cu，Mn，Zn，など，さらにハロゲン類について調査分析し，その濃度を把握することが重要である。[25)]

近年，環境試料中の微量元素の分析には，蛍光X線分析法，[5)-9)] 原子吸光分析法，[10)-15)]発光分光分析法，[16)-19)]および中性子放射化分析法 [20)-27)]が適用されている。

本研究では，微量－多元素同時定量性，分析感度，再現性，そして多試料処理能力などの諸点を考慮して，これらに優れた発光分光分析法および中性子放射化分析法を適用する環境試料の実用的分析方法の開発を行なった。

発光分光分析法は，[28)-32)] Bunsen と Kirchhoff により1860年にその基礎が確立されて以来，分析化学に対して多大の貢献をしてきた。

すなわち，試料中の元素を炎光法，アーク法およびスパーク法などにより励起すると原子またはイオンの外殻電子がエネルギー的に高い準位に励起される。そして，これがもとの低いエネルギー準位に転位するときに特定波長の単色光を放出する。これを分光器で分散すると各元素ごとに固有の波長を持つ発光スペクトルが得られる。励起原子のエネルギー転位に基づくスペクトルの輝線は原子線または中性原子線と呼ぶ。また励起エネルギーがさらに高くなり，原子のイオン化エネルギーを超えるとイオン化が起こり，さらに励起されるとイオンにも，その特有のエネルギー準位があるので，同様に輝線スペクトルを発現する。これをイオン線と呼ぶ。

スペクトル線強度については次式の成立することがよく知られている。[33)]

$$I = N(g_n/Z)A_{nm}h\nu\exp(-E_n/kT)$$

I；スペクトル線強度，N；中性原子全体の密度（単位容積あたりの原子の個数），g_n；励起状態nの統計的重価（すなわち，スペクトル項の内部量子数をJと表わせば$g = 2J + 1$），A_{nm}；自発遷移確率（スペクトル線個々に一定の値であり多数の輝線について実測されている），$h\nu$；個々の転位のエネルギー（h：プランク定数，ν：毎秒あたりの振動数），E_n；励起エネルギー，k；ボルツマン定数，T；発光ガスの絶対温度。

左記の式から明らかなように，スペクトル線強度は発光ガス中の原子の密度に比例し，温度の上昇とともに急激に大きくなる。そして発光ガスの温度がさらに高くなると，原子はイオン化し始め中性原子の数が減少し，結果として原子スペクトル線強度も減少する。この場合には当然イオン線の強度が増加する。イオン線の強度も上式のNの代わりにイオン密度N^+を代入すれば同様の式で表わされる。

定性分析は分光スペクトルのうち，目的とする元素の輝線を検出することにより行なわれ，定量分析はその線強度を測定することにより行なわれる。発光分光分析法の顕著な特長は元素の種類によって多少異なるが，一般に検出感度が高いことであり，一般的化学分析法でこれと同等の感度を達成するには相当の労力と努力を必要とするであろう。また，このような微量領域の分析において，多元素同時分析が可能な方法は，この方法と中性子放射化分析法および質量分析法以外にはないと思われる。さなに，これに必要な試料量は数十ミリグラム程度で十分であり，類似の試料を多数同時分析する際には極めて簡便迅速な分析方法と言える。従って，ルーチン分析に適用するならば分析所要時間，分析所要人員，および分析費用の点で有利と思われる。このように多くの特長を持つ高感度－微量－多元素同時分析法である発光分光分析法は，環境調査における定量分析手段として有用なものである。

そこで，本論文の第1章では典型的な環境試料である大気中浮遊粒子状物質に含まれる微量元素群の分析に発光分光分析法を適用し，浮遊粒子状物質の捕集条件，その前処理法，標準試料列の作成法そして励起発光条件など一連の検討を重ねルーチン分析法として採用され得る方法の開発を進めた。ルーチン分析法として要求される主たる要素は1)比較的短期間に多試料が分析処理できること，2)分析操作が簡便で一般向きすること，3)一定の分析精度が保てること，等であろう。筆者は，これらの点を十分に満足し，そして簡便迅速な簡易発光分光分析法とし最終的に次の方法を提案した。すなわち，粒径10 μm以上の粒子を除去する為のサイクロンを付属するローボリューム・エアサンプラーを用い，20 ℓ/min で1ケ月間連続通気して大気中浮遊粒子状物質を酢酸セルローズ製のメンブラン・フィルター上に捕集する。次いで，これをフィルターと共に低温灰化し，得られた灰分を予めIn_2O_3で5倍～30倍に希釈する。このものに等量のPd内標準元素を含

む黒鉛粉末緩衝剤を加えた後，交流アーク法により励起発光するものである。なお，標準試料列は，49 元素含有市販標準物質（米国SPEX社製，SPEX－MIX NO．1000）を In_2O_3 で順次希釈したものである。

この方法によれば，大気浮遊粒子状物質中の14種の微量元素が変動係数1.4%から15.1%の間で定量分析でき，その分析処理能力は6日間で30試料程度である。

続いて，環境試料中の微量元素の分析に発光分光分析法に比べて，さらに検出感度が高く，同様に多元素同時分析が可能な中性子放射化分析法の適用について研究を進めた。

放射化分析法は1936年HevesyおよびLeviにより提唱された方法であり，1950年代後期から熱中性子源としての原子炉の使用が可能となって以来，急激に進展した。

すなわち，原子炉中に試料を圧気輸送管などの輸送手段を用いて送り込み，熱中性子照射して，試料中に含まれる諸元素の（n・γ）反応に基づく原子核反応により生成した放射性核種の特定のエネルギーを有するγ線を測定し，このエネルギーを同定することにより定性分析ができ，そして放射能強度を標準元素のそれに比較することにより定量分析するものである。[34)35)36)]

熱中性子照射直後の誘導放射能 $Ai(dps)$ は(1)式で表わされる。

$$Ai(dps)=\sigma i\cdot Ni\cdot\theta\cdot f\{1-\exp(-\varepsilon Tirr/Ti)\} \quad \text{———} (1)$$

ここで，θ；熱中性子による核反応を起し得る同位体の存在比，Ni；核反応により生成した放射性核種の核数，σi（barn）；中性子放射化断面積，f（$n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）；熱中性子束密度，$Ti$；生成核種の半減期，$Tirr$；中性子照射時間，$\varepsilon=0.693$，ちなみに，$1Ci=3.7\times10^{10}$ dps である。

なお　壊変定数　$\lambda=\varepsilon/Ti$

飽和放射能　$Asi(dps)=\sigma i\cdot Ni\cdot\theta\cdot f$ ——— (2)

飽和係数　$\{1-\exp(-\lambda Tirr)\}$

減衰係数　$\exp(-\lambda Tp)$

今，ある元素の分析試料中の存在量を $W(g)$，その原子量をMとすれば，照射終

了後Tp 時間だけ経過，減衰した後の放射能Ap(dps) は(3)式で表わされる。

$$Ap(dps)=6\times10^{23}(f\cdot\sigma i\cdot\theta\cdot W/M)\,[1-\exp(-\lambda Tirr)]\exp(-\lambda\cdot Tp) \quad (3)$$

すなわち，一定条件下では Ap はWに比例する。従って，未知試料と同時に中性子照射した標準試料を用いて比例定数を求めれば，試料中の目的元素を定量できる。また，この比例定数（Ap/W）は放射化分析の感度を示し，中性子束，放射化断面積，同位体存在比，そして照射時間が大きい程，また減衰時間（冷却時間）が短い程，生成放射能が増大するため，その感度も上昇することになる。ただし，照射時間Tirrと飽和放射能Asiの関係は(2)式から明らかなように，生成する放射性核種の半減期 Tiの5倍程度の照射時間をとれば，その生成放射 能は，ほぼ飽和に達し，これ以上の照射は無意味となる。

放射化分析法の進展は中性子源としての原子炉の使用が可能となったことと並んで，ガンマー線スペクトロメトリー法の発展がきわめて大きく寄与している。つまり，検出器，波高分析器およびスペクトル解析法の進歩に負うものである。初期に於ける測定は分解能が6～7％というNaI(Tℓ) シンチレーターを検出器とし，波高分析器はシングル・チャンネル方式のものであった。そして，そのスペクトル解析はすべてマニュアルで行なわれたため，長時間を要するわりに，得られた分析値は，その労力に見合う程の満足的なものではなかった。

現在では分解能が2 Kev程度ときわめて高い分解能を誇るGe(Li)半導体検出器が開発されたことから，ガンマー線スペクトロメトリー法は一変した。また波高分析器は4096 チャンネルが標準型とされる程に多チャンネル化され，広いエネルギー範囲の測定が可能となった。そして波高分析器本体が演算能力を持ち，測定データの入出力装置を付属する。また，得られる多くのデータは能率よく，かつ自動的に処理する目的からマグネティックテープまたは紙テープにこれらを記録し，これに大型コンピューターを使用してデータ解析を行なう機器的放射化分析法（INAA法）が確立されている。

このように，検出器，波高分析器のめざましい進歩と電子計算機の導入により，多方面の要望を満足し得る非破壊－オンライン・ルーチン分析が可能となってきた。[27)36)37)]

以上のような段階を経て中性子放射化分析法は現在では，原理，機器，システムなど，いずれにおいても完成されたものと言える。

中性子放射化分析法の特色は，1）原子炉のような強力な中性子源を用いれば多くの元素について，他のいかなる分析法よりも微量領域の定量が可能である。従って，これに供する試料量は比較的少量でよい。2）定量元素と他種共存元素の化学的類似性は本法における妨害要因にはならない。3）INAA法の開発により多くの場合に多元素－非破壊分析が可能である。4）化学分離の操作中に試薬およびガラス器具などから混入する微量不純物は，一般的な微量分析においては誤差を招く大きな要因である。しかし，本法は生成放射能の測定に基づくことから中性子照射後に化学分離を行なえば，このような微量元素による汚染は問題とならない。従って，一般の微量分析法においては不可欠な試薬の精製や器具の入念な洗浄等の労力を必要としない。5）γ線スペトロメトリーと系統的放射化学分離の組合せにより，単一試料につき，比較的精度の良い（通常，分析誤差は1％～5％程度）多元素同時分析ができること，等である。

IMAA法による非破壊分析法は試料に対して化学処理を施さず，最小限の前処理（洗浄，単純濃縮など）以外は照射，測定からデータ処理までを機器的操作の組合せにより，オンラインで行なうものであるから，簡便迅速性に優れ，多試料についての多元素同時分析が可能となることから，きわめて有用な方法である。

しかし，この方法においても非破壊分析であるが故の若干の制限があることも事実である。すなわち，試料中に共存する元素のうち，放射化断面積が大きく，きわめて強い誘導放射能を生成する核種（^{24}Na，^{38}Cl，^{82}Br，^{56}Mn など）がマクロ量で存在するような場合には，照射直後の測定は，これらの強い放射能が他の微量元素から生成した核種の放射能をマスクするため，これら妨害核種の減衰を待って行なわねばならない。しかし長い冷却時間をとれば，長寿命核種のみが検出されることになる。つまり，中性子照射時間と照射終了時から測定までの冷却時間の適当な選択が，きわめて重要である。たとえば，分析試料を2分し，一方は，これらの妨害核種があまり生成しない程度に照射時間をおさえ，目的の短寿命核種を検出する。他方は，比較的長時間の照射を行ない，長寿命核種を十分に生成せしめ，この後，妨害核種が減衰するまで長時間の冷却をして測定する方法

がとられる。

このような方法をとっても，なお妨害核種の影響が多少残る場合が多い。特に，これらの妨害元素を多く含む試料（たとえば海水試料および大気中浮遊粒子状物質中のNa，Cl，Br，植物試料中のMn，動物試料中のNa，P，Br，Cl 等）をINAA法によって非破壊分析するのは精度の点で問題が残る。

このような場合には，照射後，試料を破壊して放射化学分離を施こし，妨害核種を除くのが有利である。これにより，短半減期の核種の測定は分離に時間を要することから，無理であっても中半減期以上の核種については精度の高い測定が出来る。また，照射前分離を行なえば，照射終了後直ちに測定が可能であるから，短寿命核種の定量分析が可能である。また，天然水試料では，我国の原子炉は液体照射が禁止されていることから，妨害元素の分離と目的元素の濃縮を兼ねる照射前分離は，おのずと必然性を持つ。

このように，化学分離を伴なう試料破壊の放射化分析法は，非破壊INAA 法と対比して，化学処理操作を含むが故に簡便迅速性には欠けるが，精度および種々の組成を持つ試料への適用性などの点で，なお重要な意味を持つものである。

本研究では，大気中浮遊粒子状物質，海水を含む天然水試料および生体試料破壊の中性子放射化分析に適用する方法の検討を行なった。さらに，これに伴なう照射前，あるいは後の有機試薬を用いる化学分離法についても検討を加えた。

従来，この種の環境試料を中性子放射化分析した例が，いくつか報告されている。大気中浮遊粒子状物質では非破壊 INAA 法[21) 23) 38) 39)]によるものや，照射後，Vやハロゲン類を迅速分離して測定した例[40) 41)]が報告されている。天然水試料については蒸発乾固または水酸化鉄共沈などによる単純前処理を伴なう非破壊分析法により行なわれた例が，[42) 43) 44)]そして生体試料では植物試料中のハロゲン類，重金属，[45)-50)]そして動物の臓器中の有害金属[51)]などの分析例が，それぞれ報告されている。

本論文の第2章では，天然水中の微量金属イオンを，予め有機キレート剤である8－ハイドロキシキノリンを用いてキレート形成させた後，低融点物質であるo－フェニル・フェノールを有機共沈剤として，これを捕集するという照射前分離を行ない，中性子放射化分析した。この結果，天然水中のAl，Cu，Zn，

MoおよびUが定量分析できた。

第3章では，大気中浮遊粒子状物質および生体試料について，中性子照射後試料を湿式灰化した後，APDC-クロロホルム抽出法を用いて放射化学分離（後分離法）を行ない，測定して浮遊粒子状物質については10元素，生体試料については14元素を定量分析した。

また，海水中の微量元素を同様にAPDC-クロロホルム抽出法を用いて前濃縮したもの，および海水をそのまま凍結乾燥したもの，それぞれについて中性子放射化分析を行なった。この結果，10元素程度が精度よく分析できた。

最後に，第4章では，天然水試料を中性子放射化分析するための前濃縮法に用いる機能性高分子の開発を行なった。

すなわち，第2章および第3章で検討した水試料に対する前濃縮法は，その操作がやや繁雑であり多試料の前処理を行なうには比較的多くの労力を必要とする難点がある。そこで，多くの金属イオンを捕集する能力を有する機能性高分子を充填したカラムを用いれば，多数のカラムを同時にセットすることにより，多試料の前処理が少数の人員で十分行なえる。今回開発した機能性高分子はセルロースを骨格とし，ジチオカーバメイト基を官能基とする一種のキレート樹脂である。これによれば19種の金属イオンが捕集でき，特にHg^{2+}，Cr^{6+}，Ag^{+}およびSe^{4+}に対しては弱酸性領域で大きな交換容量を持つことが明らかとなった。

文　　献

1) 最新の分析化学（環境における微量分析）２３集，日本分析化学会（ 1972 ）

2) 山県　登；微量元素（環境科学特論），産業図書（ 1977 ）

3) F・Korte:Comparative Studies of Food and Environmental Contamination, IAEA, Vienna, (1974)

4) J.W.Moore, E.A.Moore:Environmental chemistry, Academic Press, New York, (1976)

5) 田中，山本，赤松，元山，橋詰；分化，**20**，784 (1971)

6) 森山，木股，安藤；X線分析の進歩，**5**，93 (1973)

7) 広川，壇崎，X線分析の進歩，**5**，97 (1973)

8) 橋詰，元山，田中；X線分析の進歩，**6**，131 (1974)

9) 貴家，阿部，中村，浅田，青田；X線分析の進歩，**8**，79 (1976)

10) S.H.Omang ; Anal.Chim.Acta, **55**, 439 (1971)

11) R.Woodriff and T.F.Lech ; Anal.Chem., **44**, 1323 (1972)

12) J.P.Matousek, K.G.Brodie ; Anal.Chem., **45**, 1606 (1973)

13) R.E.Lee, Jr D.J.Von Lehmden ; J.Air pollut.Control.Assoc., **23**, 853 (1973)

14) I.C.Begnoche, T.H. Risby ; Anal.Chem., **47**, 1041 (1975)

15) Donald R.Scott, et al ; Environ. Soc. & Technol., **10**, 877 (1976)

16) 長谷川，杉前；分化，**20** 840 (1971)

17) A.Sugimae, Anal. Chim. Acta., **78**, 107 (1975)

18) D.R.Scott, W.A.Loseke, L.E. Holboke, and R.J. Thompsen; Appl, Spectrose., **30**, 392 (1976)

19) J.G.KpetzseHo, et al ; Atmos. Environ., **11**, 263 (1977)

20) Nuclear Techniques in Environmental pollution ; IAEA, Vienna, (1971)

21) T.Mamuro, et al.;Radio Isotopes, **20**, 117 (1971)

22) W.H.Zoller.and G.E. Gordon;Anal.Chem., **42** , 257 (1970)

23) R.Dams,et al.,;ibid., **42** , 861 (1970)

24) D.E.Robertson,et al,;Int.Sym.on the Appl.of Neutron Activation Analysis in Oceanography, Bruxelles(1968)

25) D.Z.Piper and G.G. Gales;Anal.Chem.Acta., **217** , 560(1969)

26) Y.Kusaka,et al;J.Radioanol.chem., **37** , 917 (1977)

27) 狐塚　寛，日下　譲他；放射化分析による環境調査，日本アイソトープ協会，東京 (1979)

28) 浜口隆信；発光分光分析法，オーム社 (1963)

29) 小田仲彬；工業発光分析，東京化学同人 (1966)

30) 鹿島次郎，安田和夫；金属の発光分光分析，共立出版 (1967)

31) T.Török.et al;Emission Spectrochemical Analysis, Adam Hilger (1978)

32) KH.I. ZIL'BERSHTEIN;Spectro chemical Analysis of pure Substances, Adam. Hilger (1977)

33) 水池　敦，河口広司；分析化学概論，産業図書 (1978)

34) J.M.A.LENIHAN and S.J. THOMSON;Advances in Activation Analysis (1), Academic press (1969)

35) J.M.A. LENIHAN, S.J.THOMSON, and V.P. Guinn;Advances in Activation Analysis (2) , Academic press (1972)

36) 日下　譲；放射化分析，共立出版 (1973)

37) 今井佐金吾；Isotope news, (258) , 24 (1976)

38) 今井佐金吾，日下　譲；化学，**25**, 916 (1970)

39) R.H.Loucks,J.W.Winchester, W.R.Matson, M.A.Tiffany;Modern Trends in Activation Analysis, p36 N.B.S (1969)

40) J.R.Khane, E.M.R.Fisher, Atomos. Environ.,**2**, 603(1968)

41) 坂東昭次，今橋　強，分析化学，**18** , 1477 (1969)

42) D.E.Robertson,et al,;Int.Sym.on the Appl.of Neutron Activation Analysis in Oceanography, Bruxelles(1968)

43) D.Z.Piper and G.G.Gales;Anal.Chem.Acta., **47** , 560 (1969)

44) 永塚澄子，谷崎良之；分析機器，**14** ，583 (1976)

45) 日下，陳，辻，今井，Radioisotopes，**16** ，526 (1967)

46) 日下　譲他；ibid，**17** ，108 (1968)

47) 渋谷政夫他；ibid，**16**，531 (1967)

48) 富沢長次郎他；日本食品衛生学会誌，**7** ，1 (1966)

49) 永塚澄子，谷崎良之；Radioisotopes，**22** ，234(1973)

50) H.J.M.Bowen and P.A.Cawse;Activation Analysis Principles and applications，Academic press，London(1965)

51) 浜口　博他；分析化学，**26**，T23 (1977)

第1章　大気中浮遊粒子状物質中の微量元素群の発光分光分析法

大気中浮遊粒子状物質に対する発光分光分析法として，従来から広く用いられてきた方法は米国National Air Sampling Network 法[1]である。これは大気中浮遊粒子状物質をハイボリューム・エアサンプラーを用いてガラス繊維沪紙上に流速1.5 ㎥／min.で24時間連続通気して捕集し，電気炉中500℃で灰化後，温塩酸により，これに含まれる微量元素群を溶出する。その溶液に内標準体としての一定量のSrまたはInを加えたものを緩衝剤としての塩化リチウムとグラファイトの混合粉末を収めたプラットホーム型炭素電極上に滴下し，乾燥後，発光分光分析する方法である。

さらに長谷川，[2] 杉前[3][4]，およびD.R.Scott[5]らも同様にハイボリューム・エアサンプラーとガラス繊維沪紙との組合せにより，大気中浮遊粒子状物質を捕集し，これらにつき発光分光分析する方法を報告した。

特に，杉前らの方法は浮遊粒子状物質を捕集したガラス繊維沪紙を4㎜φに打ち抜き，これを緩衝剤としてのフッ化ナトリウムおよびグラファイト粒末を充塡したカップ型炭素電極上に載せ，InおよびPd内標準体を，それぞれの溶液から滴下し，7種の微量元素を発光分光分析するという実用性の高い簡易法である。

これらの方法はハイ・ボリューム・エアサンプラーを用いるため，試料の採取は比較的短時間に限られる。従って，そのような短期間内の元素の濃度変動の測定には有効であるが，比較的長期間の元素濃度の平均値の測定には不適当である。また，いずれの方法も迅速かつ簡便法であるが，励起発光に供する試料は溶液か，または4㎜φの打ち抜き沪紙である為，電極上への試料の供給量に制限を受け，結果として検出元素数がある程度限定される。

以上に述べたように，従来法は実用的かつ有用な方法であるが，なお改善の余地がある。筆者は，これ等の点に留意して，さらに簡便，迅速な実用的分析法の確立を目的として研究を開始した。

本研究では比較的長期間にわたる平均組成を調べる目的で，大気中浮遊粒子状

物質の捕集には，粒径１０μm以上の粒子をカットするサイクロン式分粒装置を附属するローボリューム・エアサンプラーを採用した。これは２０ℓ/min.の流速で１５日間～３０日間程度連続通気して，人体に直接的に影響を及ぼすと言われている１０μm以下の粒子状物質を捕集するものである。（尚，ローボリューム・エアサンプラーは昭和４７年６月１日付け環境庁通達の環境基準としての大気浮遊粒子状物質の標準測定法において正式に採用された。）

まず，（１･１）ではローボリューム・エアサンプラーとガラス繊維沪紙の組合せにより，浮遊粒子状物質を捕集し，これに含まれる微量元素群を6-M塩酸で溶出した後，これに有機キレート剤を用いる共沈法を適用して，さらに分離濃縮し，得られた沈殿につき発光分光分析する粉末法を検討した。この方法により９種の微量元素が定量分析できた。

（１･２）では前法で使用したガラス繊維沪紙に替えてメンブランフィルターを用い，さらに比較的繁雑な操作を伴なう共沈法による前濃縮を省ぶく実用法を検討した。

すなわち，浮遊粒子状物質の捕集材として用いられてきたガラス繊維沪紙は，元来，不純物として多種の微量元素を含んでおり，特にZn，Ti，およびBaについては含有量が多く，これら元素の定量分析を困難にする場合が多い。[6) 7) 8)] そして，４mmϕ沪紙打ち抜き法を除く他の方法では，電気炉中500℃における有機成分の焼却の際，一部の金属成分が揮散することが従来から指摘されている。また，酸による微量元素の溶出操作における回収量についても問題がある。さらに前法において検討した有機キレート剤を用いる前濃縮法は，微量元素の濃縮度を向上させたが，繁雑な操作が伴なうため，多試料同時処理の必要がある実用法としては簡便性に欠ける。

そこで，捕集材には不純物含有量が少なく，さらに簡単に灰化することのできるメンブランフィルターを用い，この上に捕集された浮遊粒子状物質をフィルターと共に低温灰化し（灰化温度約200℃），得られた灰分につき直接発光分光分析する簡便法を確立した。

この方法により１３種の微量元素が比較的簡便に分析でき，その定量値の変動係数は5.4％～21.4％であった。

このように（１・１）法に比べて定量元素数も増大し，そして分析所要時間も大幅に短縮できたが，しかし標準試料列の調製法が繁雑な操作を伴なうことと，検量線の再現性において若干の問題点を残した。そこで，この点を解消し，再現性に優れた検量線と，さらに精度の高い分析値を得る為に（１・３）では，市販の４９元素混合標準物質（主として炭酸塩化合物の混合標準物質）を用いる標準試料列の調製法および，これに伴なう諸条件，そして分析精度を検討した。この結果，本法における標準試料列調製法は簡便で精度の良いものとなった。この種の粉体標準物質は保存の間に濃度変動が起こりにくい。それ故，同時に比較的多量の標準試料列を調製しておけば長期間くり返し使用が可能である。（但し，外部からの微量元素による汚染を防ぐため，その取扱い，および保存管理は慎重にすべきである。）従って，分析所要時間も短縮され，検量線の再現性も良好であった。

本法によれば１４種の微量元素が定量分析でき，その分析値に対する変動係数は3.8％～15.4％であり，実用法として満足すべきものである。なお，これらの実験に用いた分析法検討用試料は慶応大学工学部・橋本芳一教授により採取し，調製された大気浮遊じん標準試料（ＡＳ－１）である。[9) 10)]

この段階で本法は実用法として，ほぼ完成に近づいた。しかし，さらに分析精度の向上と簡便迅速性そして実用性を追求するために（１・４）では次の２点について検討した。

すなわち，大気浮遊粒子状物質は，その採取地域，採取時期，および捕集条件などにより成分組成，および，その濃度に変動がある。つまり，分析試料を緩衝剤の In_2O_3 で希釈する際，一定の希釈倍率でのみ行なうのは精度と各試料の特殊性に対応する応用性の点で不利である。従って，分析試料を２分割し，一方は低濃度成分元素分析用，そして他方は高濃度成分元素分析用とし，In_2O_3 による希釈倍率を変化させる２段階希釈法の採用が有利であると思われる。以上のことから広い濃度範囲を持つ試料の分析に摘用するための，適正な希釈倍率について検討した。

次に，定量値算定方法について，その簡素化と再現性の向上の為に最小二乗法により，検量線を回帰曲線として求める数値化法を検討した。以上の２点につい

て検討した結果，分析精度，試料処理能力共に満足できる簡便迅速な実用法が確立できた。

ちなみに，1975年4月以降現在まで神戸市内7地点で捕集した大気浮遊粒子状状物質の300を越える試料に本法を適用し，１４元素について分析を行ない，良好な結果を得てきている。

このようにして確立した方法において，重要な操作の一つは，前処理としてのメンブラン・フィルター上に捕集した大気浮遊粒子状物質の低温灰化である。この処理の採用により，その励起発光用試料は粉末となり，溶液試料などによる励起発光に比べ，一般に試料の取扱い，および精度の点で有利である。また，分析操作全体の迅速性の増大にも寄与していることは言うまでもない。

（１・５）では，この低温灰化の際の元素群の揮発損失について検討した。すなわち，大気浮遊粒子状物質に類似の系に一定量の元素を含む標準試料を調製し，これを低温灰化した後，中性子放射化分析し，２５種の元素について，それぞれの回収率を求めた。その結果，ヒ素，およびセレンを除く２０元素は，ほぼ定量的回収率が得られた。なお，水銀，臭素およびヨウ素は２０％以下の低い回収率を示したが，これらの元素は中性子照射時の放射線効果によっても，若干の損失があると思われるので，低温灰化時の損失としての回収率は求められなかった。

このようにして確立した発光分光分析を神戸市内で捕集した浮遊粒子状物質の分析に適用し，多くの分析値を得てきた。そこで（１・６）には，この分析値を用いて若干の解析を試みた。その結果，微量元素成分について，その季節変動パターンおよび地域分布特性などに，一定の規則性が認められた。

1・1　ガラス繊維沪紙を用いる大気中浮遊粒子状物質の発光分光分析

——— 有機キレート剤による共沈法を用いる前濃縮法の適用 ———

大気中浮遊粒子状物質を捕集したガラス繊維沪紙から，6－M塩酸処理して溶出した微量元素を，有機キレート剤を用いる共沈法に適用して，さらに分離濃縮し，得られた沈殿につき発光分析する，いわゆる粉末発光法を検討した。

有機キレート剤による共沈法は，もとの試料中のマトリックスの影響を除き，目的とする微量元素群と内標準元素が均一沈殿として得られるので，内標準元素の偏在を防ぐことができ，さらに分析感度を高めることができるので，従来より多く適用されてきた。MitchellおよびScott[11)-14)]は，この種の沈殿剤として，オキシン，タンニン酸およびチオナリッドを併用し，アルミニウムまたは鉄を担体として，pH 5.2で共沈させる方法を提案し，土壌，植物試料中の11種の微量元素を定量した。その後HeggenおよびStrock[15)]はインジウムを担体および内標準にする方法が良いとして，各種生体試料，および塩水試料中の微量金属元素の定量に適用した。さらにFarquherら[16)]はインジウムを担体とし，パラジウムを内標準元素として，塩化カリウムのようなアルカリ塩，および塩水などの中の39元素を定量分析した。

本研究は大気中の諸種の微量元素を測定する為に，まず，これら共沈法を利用する前処理法の基礎的検討を行ない，そして大気中浮遊粒子状物質に含まれる微量元素の発光分光分析法に適用したものである。

1・1・1　発光分光分析装置および大気浮遊粒子状物質捕集装置

本研究で用いた発光分光分析装置，炭素電極，乾板および，その現像条件などを一括してTable（1・1）に示した。

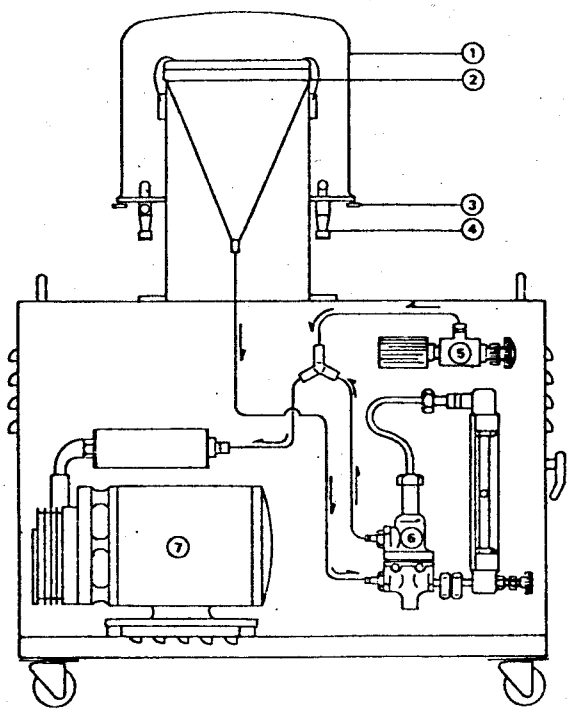
また大気浮遊粒子状物質の捕集に用いた装置は，流速を20 ℓ/min.に保つための自動流量定圧装置，および10 μm以上の粒子を除くためのサイクロンを装備した全天候型ローボリューム・エアサンプラーである。（新宅機械製作所製，S

－２型）ここでローボリューム・エアサンプラーの形状をＦｉｇ（１・１）に示す。

Table(1·1)

Experimental apparatus and conditions

Spectrograph	Shimazu Littrow-type crystal spectroscope (QL-170)
Source unit	Shimazu universal source unit
Discharge	=a.c. arc
Sample electrode	National Carbon L-4309, cup-type with a 3-mm diameter, 3-mm deep crater and boiler cap
Counter electrode	Hitachi-Kasei CTE-2006, 6-mm diameter, pointed
Analytical gap	2 mm held constant
Pre-arc time	None
Slit width	10 μm
Spectral region	250.0—350.0 nm
Plate and treatment	4 × 10-in Kodak SA-1 plate, processed with FD-131 developer for 2 min at 20°C, stopped in FS-1 stop bath, fixed with FF-H4 fixer for 20 min and air-dried
Comparator	Shimazu automatic microphotometer (Type-802)



Fig(1·1) Low-volume air sampler
1; Top cover(stainless), 2; Filter holder, filter keep fittings(stainless), 3; Top cover clamp screw(5 pieces;plastic), 4; Cyclone, 5; Adjusting valve and filter, 6; Constant differential pressure valve, 7; Rotayr pump(200W)
It was manufactured by Shintaku Machinery Works LTD, Japan

1・1・2 実　　験

(i) 試薬および標準試料の調製

本研究に用いた試薬類は全て特級品を適当な方法で精製したものであり，また水はイオン交換水を，さらに2回蒸留したものを用いた。

有機沈殿剤；下記の3種の試薬を実験のつど調製した。

10％オキシン溶液；水蒸気蒸留により精製したオキシン10 g を氷酢酸40 mℓ に溶解し，水で100 mℓ に希釈した。1％チオナリッド溶液；チオナリッド0.5 g を氷酢酸50 mℓ に溶解した。10％タンニン酸溶液；タンニン酸10 g を水50 mℓ に溶解し，その水溶液を陽イオン交換カラム（Dowex 50×C，50 mesh，1.5 cm ∅×80 cm H）に通し，流出液のはじめの10 mℓ は捨て，次の30 mℓ をとり，これを水で等量希釈した。

その他の試薬；アンモニア水は濃アンモニア水を煮沸し，発生するアンモニアガスを再精製水に吸収させたものを使用した。硝酸，塩酸，および氷酢酸は，それぞれ特級品を2回蒸留して使用した。

標準溶液；モリブデン酸アンモニウム，炭酸鉛，およびメタバナジン酸アンモニウムを水で溶解し，モリブデン，鉛，およびバナジウムとして，100 μg/mℓ 溶液とし，また，スポンジ状金属鉄，金属スズ，金属亜鉛，フレーク状金属マンガン，金属銅，および粉末状金属アルミニウム（各々99.99％～99.999％）は少量の塩酸に溶解し，水で希釈して，鉄，スズ，亜鉛，マンガン，銅およびアルミニウムとして，各々100 μg/mℓ 溶液とし，これらを保存標準溶液とした。スポンジ状金属チタニウム（99.99％）は塩酸に溶解後，少量の硝酸を加え，さらに加熱し，水で希釈して100 μg/mℓ 溶液とし，保存溶液とした。これらの保存標準溶液は実験のつど適当な濃度に水で希釈して使用した。

(ii) 大気中浮遊粒子状物質の捕集

大気中浮遊粒子状物質はローボリューム・エアサンプラー（低容量型集じん装置，20 ℓ/min.）にあらかじめ6－M塩酸で酸処理したガラス繊維沪紙（ワットマンGF/A，110 mm ∅）を装置し，約1ケ月連続して約900 m³ 通気し捕集した。

サンプリング地点は神戸市東部の国道2号線に面した住宅街にある東灘区役所

および西部の山手幹線に面したゴム工場街に隣接した地域にある長田保健所の2ケ所であり，それぞれ，地上約10 mの屋上でサンプリングした。

(iii) 前濃縮操作

大気中浮遊粒子状物質を捕集したガラス繊維沪紙を6－M塩酸の50 mlに浸漬し，湯浴上で約1時間加熱し，微量元素を溶出する。この操作を二度くり返えし，沪過して，試料溶液とする。

試料溶液は水で200 ml程度とし，これに担体としてのインジウム10 mgと内標準元素としてのパラジウム10 μgを加える。次いで，10％オキシン酢酸溶液の10 mlを加えて，アンモニア水で約pH 5とする。つづいて，10％タンニン酸水溶液の4 mlと，1％チオナリッド氷酢酸溶液の4 mlを加えて，希アンモニア水，または酢酸で正確にpH 5.2とする。生成した沈殿は60 ℃の湯浴中で約1時間加温熟成させた後，さらに，1晩室温で放置熟成する。

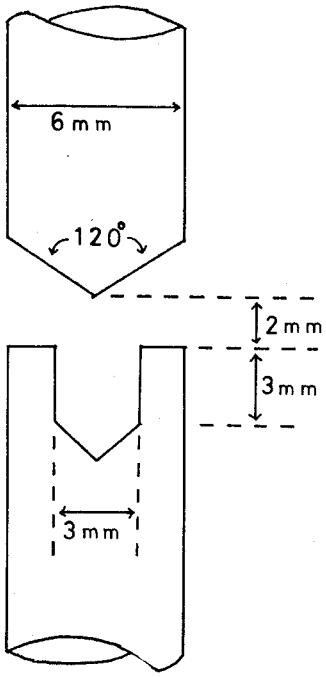
この沈殿をMillipore Filter（ポアサイズ0.45 μ，47 mmφ）で沪別し，冷水で数回洗浄した後，Millipore Filterと共に石英ルツボ中に移して電気炉中で450 ℃に保ち，約10時間で灰化する。標準試料列は再精製水の200 mlに定量元素の各々，既知濃度の標準試料を同時に添加し，標準試料とした。以下，濃縮操作は試料と同様に行なった。

(iv) 発光分光分析操作

灰化した試料を秤量し，先端を平らにしたポリエチレン棒ですりつぶし，できるだけ粒度をそろえる。次いで，灰化試料に対して1/2量のグラファイト粉末（HSG－P，日立化成製）を加え，よく混合する。このグラファイト粉末は試料中に多種共存する元素の分別蒸留を抑制し，さらに試料の燃焼度を高めるのに有利である。続いて，この試料の約20 mgをカップ型炭素補助電極に充塡し，励起電流5Aで励起発光し，正確に2分間露光した。この他の励起発光条件および現像条件は前記のTable（1・1）のとおりである。ここで使用した電極形状をFig（1・2）に示す。撮影したスペクトル線のうち，定量元素の分析線の線強度をミクロフォトメーターで測光し，次式によりザイデル黒度を算出し常法

により定量した。

ザイデル黒度△Wは，$\triangle W = \log[(Jo/Jx-1)/(Jo/Ji-1)]$ で表わされる。ここで，Jo は未露光部，Jx は分析線，そして Ji は内標準元素の，それぞれミクロフォトメーターの測定値である。



Fig(1·2) Shape and size of electrode

1・1・3　結果および考察

(i) 励起発光条件の検討

試料発光時の励起条件のスペクトル線強度に及ぼす影響を検討し，分析に最適の励起条件を決定した。

用いた試料は前記の方法で処理して得られた酸化インジウムを主体とするモリブデン酸化物とグラファイトとの混合粉末である。

電流値の影響については，第一次電圧を35V，露光時間を2分間とし，電流値を3.3A から6.7Aまで変化させた時のスペクトル線の黒度の変化を調べた。ここで黒度Dは次式で表わされる。　$D = \log(Io/Ix)$

なおIo は未露光部，Ix は分析線のそれぞれミクロフォトメーターの測定値である。この結果，4.5Aから5.6Aの範囲内が比較的安定で再現性およびS/N比共に良好であった。そこで最適条件を5Aに定めた。

露光時間については電圧を35V，電流値を5Aとして，0.5分間から3分間まで変化させ，その黒度および S/N 比の変化を調べた。すなわち，0.5分から1.5分間の間では S/N 比は比較的良好であるが，反面，黒度の露光時間に対する変化がわずかである。一方，2分間を超えると，その S/N 比は急激に低下し，測定誤差が増大した。これらのことから露光時間は2分間とした。

なお，試料の分別蒸留は担体としてのインジウムを用いることにより，2分間の露光でほぼ抑制することができた。

(ii) 分析線対の検討と検量線

バナジウム，チタニウム，モリブデン，スズ，銅，マンガン，鉛，亜鉛，および鉄について，2500A ～ 3500A の波長範囲の分析線の検討を行なった。なお内標準線としては Pd 3242.7Aを用いた。各分析元素について，分析線と内標準線との線対についてのザイデル黒度差を求め，これを縦軸に，そして濃度を横軸にとり，分析線対の検討を行なった。本試料には数パーセントの鉄が共存するため，その影響が幾分認められた。すなわち，Pb2833.1A に対して，Fe2832.4Aが，Mo3798.3Aに対してFe3796.6AがそしてSn3175.0Aに対してFe3175.5Aがそれぞれ妨害する。

しかし，Pb2802.0A，Mo3170.3A，そしてSn3034.1A の，それぞれ永存線を分析線として採用することにより，鉄からの妨害は最小におさえることができた。その他の元素については発光試料中に存在する元素濃度がキャリャー元素としてのインジウムを除けば，一般に0.2ppm以下であるので，これら元素間相互に顕著な防害が認められなかった。

以上の結果，本法では内標準線としての Pd3242.7Aと Sn3034.1A,V3110.7A, Ti3361.2A，Mo3170.3A，Cu3273.9A，Mn2794.8A,Pb2802.0A,Zn3345.0A およびFe2599.3Aとの線対を分析線対として採用した。これらの分析線対を用いて，求めた検量線は各元素濃度が1 μg ～ 10μgの範囲で，いずれも良好な直

線性を示し，再現性もほぼ満足すべきものであった。なお，発光試料濃度（灰化試料に対する濃度）での検出限界は，Table（１・２）に示す。

Table(1·2) Detection limit on emission spectrophotometry

Elements	Wave length (Å)	Detection limit (ppm)
Sn	3034.1	2.0
V	3110.7	0.3
Ti	3361.2	50.0
Mo	3170.3	10.0
Cu	3273.9	0.5
Mn	2794.8	10.0
Pb	2802.0	0.2
Zn	3345.0	2.0
Fe	2599.3	0.1

(iii) 分 析 結 果

本法により大気中の浮遊粒子状物質に含まれるスズ，バナシウム，チタニウム，モリブデン，銅，マンガン，鉛，亜鉛，および鉄を定量分析した結果をTable(1·3)に示す。

ここで，表中のE，およびWはサンプリング地点（Ｅ；東灘区役所，Ｗ；長田保健所）を表わし，数字はサンプリングした月を表わす。

Table(1·3) Emission spectrophotometric determination of trace elements in air pollutants

(μg/m³)

	Sn	V	Ti	Mo	Cu	Mn	Pb	Zn	Fe
6E	0.013	0.056	0.007	0.0003	0.038	0.438	1.114	0.955	2.79
7E	0.008	0.050	0.010	0.0002	0.038	0.663	1.663	0.739	6.12
8E	0.007	0.040	0.012	0.0001	0.021	0.206	0.820	0.940	3.70
9E	0.009	0.034	0.003	0.0001	0.023	0.162	0.503	* * *	1.20
10E	0.007	0.038	0.009	0.0001	0.074	0.306	0.659	0.100	0.52
7W	0.011	0.045	0.008	0.0002	0.035	0.580	0.949	0.833	3.30
8W	0.013	0.047	0.013	0.0001	0.035	0.540	0.810	0.810	3.67
9W	0.012	0.042	0.004	0.0002	0.035	0.218	0.536	* * *	1.18

1・1・4 考　　察

本法を適用する際の問題点は浮遊粒子状物質を捕集する沪紙の材質である。ガラス繊維沪紙は元来，亜鉛，アルミニウム，バナジウム，銅，および鉄などを微量含んでおり，6-M塩酸にて酸処理を行なっても，なお亜鉛，アルミニウムは除けず純度の点で問題がある。

本法では，これらバックグラウンドを差し引いたので，定量値の誤差を増大する結果を招いた。またガラス繊維沪紙は灰化できないので，これに捕集した微量元素は塩酸にて加温，溶出するが，この操作での回収量に幾分疑問がある。

ミリポア・フィルターなどのメンブラン系沪紙は，従来のガラス繊維沪紙に比べて純度もきわめて良好であり，また完全に灰化できるので，これに浮遊粒子状物質を捕集した後，灰化し，これを直接，発光分光分析するなどの方法を検討すれば，ガラス繊維沪紙を使用する場合の前記の欠点は除かれるであろう。

そこで，筆者は，これらメンブラン系沪紙について，その通気性，長時間連続サンプリング時の物理的変化，および含有不純物元素について，検討することにした。

1・2　メンブラン・フィルターを用いる大気中浮遊粒子状物質の発光分光分析

元来，ガラス繊維沪紙は不純物としての多種の微量元素を含んでいることは前に述べた。さらに，この種の沪紙は灰化できないため，これから微量元素群を回収する手段として，酸による溶出操作が不可欠である。この操作は比較的繁雑である上に，その回収率にも若干の問題がある。

そこで筆者は，ガラス繊維沪紙に替えてメンブラン・フィルターの一種であるミリポア・フィルターの使用を試みた。

すなわち，ミリポア・フィルターとサイクロン付きローボリューム・エアサンプラーの併用により粒径10 μm 以下の浮遊粒子状物質を捕集した。ミリポアフィルターは純度が高く，また20 $\ell/min.$ で連続通気しても，15日間程度では，その流量の低下はガラス繊維フィルターに比べてほとんど差が認められなかった。また短時間に完全に灰化することができ，その灰分の大部分を電極上に充塡できる。したがって処理できる試料量は比較的広範囲に及ぶ。

本報はこのようにして集めた浮遊微粒子をミリポアフィルターと共に低温灰化した後，その灰分にマトリックスとしてのインジウム，そして内標準としてのパラジウムをそれぞれ一定量の酸化物として加えてよく混合し，得られた粉末試料につき，炭酸リチウムと黒鉛粉末を緩衝剤として発光分光分析する方法を検討したものである。本法より，比較的精度よく，かつ簡便に浮遊粒子状物質中の13種の微量元素が定量分析できる。

1・2・1　実　　験

(i)　浮遊粒子状物質補集用沪紙および装置

発光分光分析装置および，これに関連するもの，そしてエアサンプラーは前記と同じ。

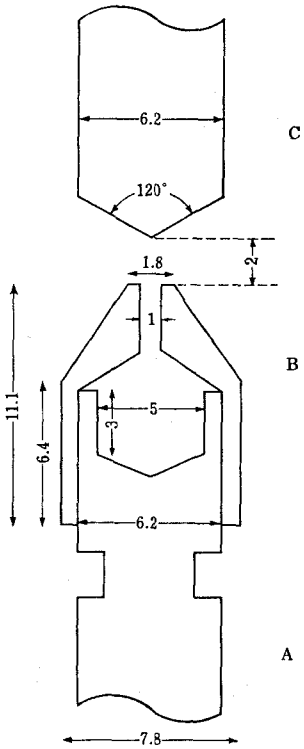
捕集用フィルター；研究に用いたのは次のとおりである。ガラス繊維系フィルターとして，ゲルマンガラス繊維フィルター（GF－A）および東洋ガラス繊維フィルター（GB－100R）。ポリスチレン系フィルター（紀本電子PF－2）。メンブラン系フィルターとして，ミリポアフィルター（AAWP－105，ポアサイズ0.8

μm）。なお，これらフィルターの直径はすべて 105 ㎜である。

低温灰化装置；Trapelo PDS－504 型。

原子吸光分光光度計；日立 208 型

黒鉛電極；その形状および配置をFig(1・3)に示す。カップ型試料電極（日立化成NE－1205）。ボイラーキャップ（日立化成BC－1601）。対極（日立CTE－2006）。



Fig(1:3) Carbon electrode (mm unit)

A : Cup-type sample electrode; B : Boiler cap; C : Counter electrode

(ii) 試　　薬

酸および塩基類：塩酸，硝酸，および氷酢酸は 2 回蒸留した。アンモニア水は濃アンモニア水を煮沸し，発生ガスを再精製水に吸収させた。

保存用標準試料溶液：クロム，マンガン，鉄，チタン，ニッケルおよび亜鉛（すべて和光純薬製 99.99 %ないし 99.999 %）は同時に少量の塩酸および硝酸を加えて

溶解し，水で希釈して各元素200 μg/mlの保存用混合標準試料溶液とした。メタバナジン酸アンモニウム，モリブデン酸アンモニウムおよび炭酸鉛（メルク製特級）は同時に水と少量の硝酸で溶解し，各元素200 μg/mlの保存用混合標準試料溶液とした。カドミウム，アルミニウム，銅およびスズ（すべて和光純薬製．99.99％または99.999％）は同様に少量の塩酸および硝酸に溶解し，各元素200 μg/mlとし，保存用混合試料溶液とした。また，硝酸銀は単独で水に溶解し，200 μg/mlとし，保存用標準試料溶液とした。以上の保存用混合標準溶液は2か月ごとに新しく調整した。

分析用標準試料溶液：さきに調製した各保存用標準試料溶液を実験のつど水で10倍に希釈し，各元素20 μg/mlの溶液とし，これを分析用標準試料溶液として用いた。

インジウム溶液：インジウム（和光純薬製99.999％）を少量の塩酸に溶解し，水で希釈して5 mg/mlとした。

パラジウム内標準溶液：塩化パラジウム（乾庄貴金属製特級）を水に溶解し，100 μg/mlとし保存溶液とした。これを実験のつど水で希釈し，10 μg/mlとして使用した。

インジウム－パラジウム混合酸化物粉末：これは次のようにして調製した。インジウム溶液100 ml（500 mg In）とパラジウム標準溶液25 ml（250 μg Pd）を純水500 ml中に添加し，２０％オキシン酢酸溶液１０mlを加え，アンモニア水でpH 4.0とし沈殿させる。得られた沈殿はミリポアフィルター（RAWP－047）で沪別し，石英るつぼに移して電気炉中（450 ℃）約１０時間で灰化させる。

緩衝剤：炭酸リチウム，塩化リチウム，フッ化ナトリウム，炭酸水素ナトリウム（以上すべてメルク製特級）および黒鉛粉末（日立化成製HSG－PI）。上記の黒鉛粉末と炭酸水素ナトリウムの等量混合物，および黒鉛粉末と炭酸リチウムの等量混合物。

(iii) 大気中浮遊粒子状物質の捕集と励起発光用分析試料の調製

浮遊粒子状物質は神戸市東部の東灘保健所，中央部の神戸市環境保健研究所，そして西部の長田保健所の各屋上（地表面より約１０m）で採取した。

すなわち，あらかじめ洗浄処理したミリポアフィルターの下に補強および汚染

防止用の東洋沪紙No.5Cを置き，ローボリューム・エアサンプラーに装着し，地表面より10mの高度において，20ℓ/min.の流速で10日間連続通気し浮遊粒子状物質を捕集した。ついで，そのミリポア・フィルターの半分を正確に切り取り，小さく折りたたんで石英ボート中に平らに置き，これに0.2mℓの精製エチルアルコールを浸透させた後，点火して約10秒間おだやかに燃焼炭化させる。こののち，約2時間低温灰化（出力；500 W，酸素流量；100 cc／min．チェンバー内圧；1mmHg，温度；200℃）する。残った半分のフィルターも同様に処理して，1試料につき合計2個の灰分試料を作製する。

ニトロセルロース，およびアセチルセルロースなどよりなるメンブラン系フィルターを直接灰化装置に入れると爆発的に燃焼し飛散することがある。それ故，上記のようにあらかじめアルコールを浸透させ，常圧で燃焼させた。なお，燃焼時に一部の金属元素が揮発するおそれがあるが，原子吸光法により銅，亜鉛，鉄，ニッケル，鉛，およびカドミウムについて検討した結果，これら6元素については90％以上の残留率が得られた。

このような灰化操作により通常2～3mgの灰分が得られる。次に，あらかじめ調製したインジウム－パラジウム混合酸化物粉末の13.0mgを正確に秤量し，これと石英ボート中の灰化試料とをナイロン棒で十分に混合する。この混合試料に等量の炭酸リチウム－黒鉛粉末等量混合緩衝剤を加えてよく混合し，これを発光分析用試料とした。

(iv) 標準試料列

4群の分析用標準試料溶液をエッペンドルフ・マイクロピペットにより，0.1mℓ（各元素2μg），0.2mℓ（各元素4μg），0.3mℓ（各元素6μg）および0.5mℓ（各元素10μg）を採取し，それぞれミリポアフィルター上に滴下し，それを赤外線ランプで乾燥した。また保存用標準試料溶液0.1mℓ（各元素20μg）および0.2mℓ（各元素40μg）を同様に処理した。

乾燥させた各フィルターを石英ボート中に移し，操作(iii)と同様に処理して発光分析用標準試料列とした。

(v) 発光分光分析操作

操作(iii)および(iv)で得られた試料（約25 mg）をカップ型炭素電極にタッピング法により充填し，これにボイラー・キャップをかぶせ，交流アーク8A，電極間げき2 mm，スリット幅15 μmで20秒間励起発光させた。

乾板上に撮影された各元素の分析線とパラジウムの内標準線をミクロフォトメーターで測光し，ザイデル黒度を算出した。分析線および内標準線の測定波長をTable（1・4）に示す。

Table(1·4) Analytical line

Element	Wavelength (Å)
Ti	3372.0
Zn	3282.3
Ag	3280.7
Cu	3274.0
Cd	3261.0
Pd†	3242.7
V	3184.0
Sn	3175.0
Mo	3170.3
Al	3082.2
Ni	3002.5
Cr	2843.3
Pb	2833.1
Mn	2801.1
Fe	2599.4

† Internal standard

1・2・2 結　果

(i) 緩衝剤の検討

諸種の緩衝剤の作用を比較検討するために用いた試料は，操作(iv)で調製した標準試料列のうち最高濃度のもの（各元素40 μg）である。この標準試料にインジウム－パラジウム混合粉末をまぜ，さらに緩衝剤を等量混合したものについて，乾板移動法により線強度の時間変動を求めた。

その結果，フッ化ナトリウムでは，クロム，アルミニウムおよび銅は励起開始後0～10秒でスペクトル線の極大を示すが，他の元素では，0～10秒で出現し，長く持続する。また全般的にスペクトル線強度が低い。

塩化リチウムでは，クロムのみは0～10秒で極大を示すが，鉄，アルミニウム，マンガン，銅，鉛，ニッケル，亜鉛およびスズでは0～10秒から出始め，10～20秒で極大を示し，40～60秒でほぼ消滅する。しかしバナジウム，チタ

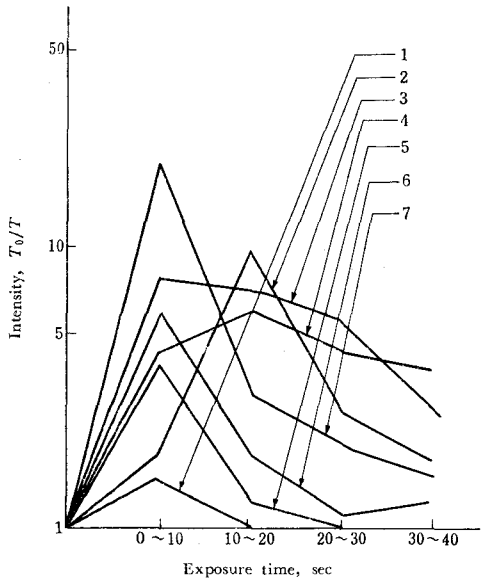
ンおよびカドミウムは30～40秒で極大となり，以後長く持続する。また全般的に銅を除いて線強度が低く，さらに潮解性のため取り扱いが不便であった。

炭酸水素ナトリウム，および炭酸リチウムは，互いに類似の挙動を示し，比較的高い線強度が得られる。しかし，全般的に持続時間が長びく傾向がある。

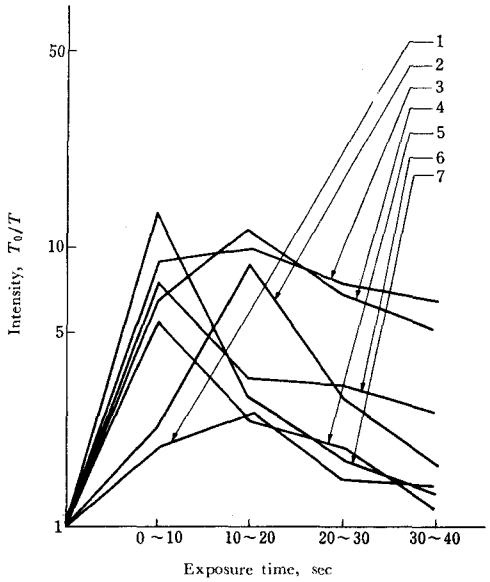
黒鉛粉末は分別蒸留を抑制する働きがあり，0～10秒でほとんどの元素が極大を示し，30～40秒でスペクトルの出現が終了する。しかし全般的に線強度が低い。

黒鉛粉末と炭酸水素ナトリウム，および黒鉛粉末と炭酸リチウムの各等量混合物では，ともに0～10秒でほとんどの元素が極大を示し，さらに比較的高い線強度が得られた。両者のうちでは，後者が線強度が比較的高いので，本法では黒鉛粉末と炭酸リチウムとの等量混合物を採用した。

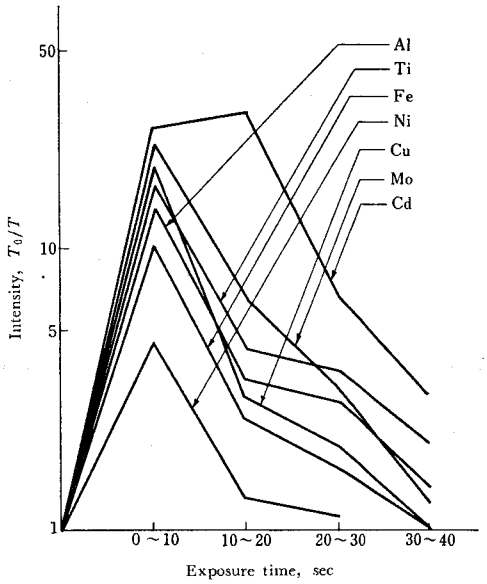
Fig(1・4)および(1・5)には，以上のような緩衝剤についての実験結果の実例として，銅およびマンガンの場合に得られた線強度－時間曲線を示した。



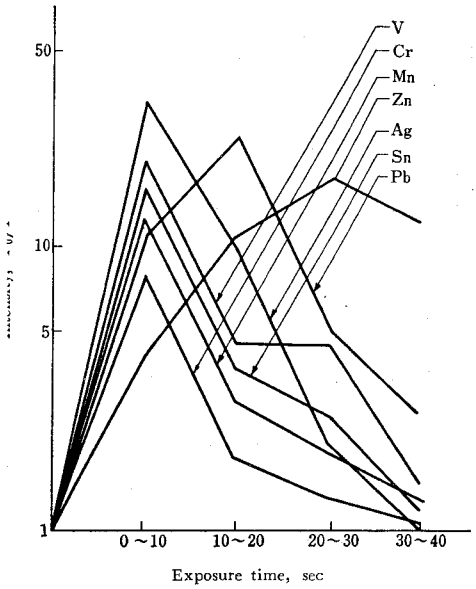
Fig(1·4) Effect of buffer agents in copper analysis
1 : NaF; 2 : LiCl; 3 : $NaHCO_3$; 4 : Li_2CO_3; 5 : Graphite; 6 : Graphite+$NaHCO_3$ (1 : 1); 7 : Graphite +Li_2CO_3 (1 : 1)



Fig(1·5) Effect of buffer agents in manganese analysis
1 : NaF; 2 : LiCl; 3 : $NaHCO_3$; 4 : Li_2CO_3; 5 : Graphite; 6 : Graphite+$NaHCO_3$ (1 : 1); 7 : Graphite +Li_2CO_3 (1 : 1)



Fig(1·6) *I-T* curves in graphite and lithium carbonate mixture (1 : 1) as buffer agent



Fig(1·7) *I-T* curves in graphite and lithium carbonate mixture (1 : 1) as buffer agent (Continued)

Fig(1・6) および(1・7)には，すべての定量元素について，黒鉛粉末と炭酸リチウムの等量混合粉末を緩衝剤とした場合の線強度－時間曲線を示した。

Fig(1・6) および(1・7)に明らかなように，ニッケル，クロム，アルミニウム鉄，チタン，モリブデン，バナジウム，銀，マンガン，銅およびスズは最初の0～10秒で極大を示し，その後30～40秒でほぼ消滅した。それらに比べて，カドミウム，鉛および亜鉛はその出現の遅れが認められる。

以上の結果とS／N比を考慮して，露光時間は最初の20秒間と定めた。

なお，本法では，インジウムをマトリックスにしたが，これはスペクトル線強度を高める働きがあり，また前記のような20秒間の露光時間では，すべての分析線のバックグラウンドに影響を与えなかった。しかしインジウムの3256.1Aおよび3258.6A の輝線はきわめて強く，それらにより乾板上にかぶりを生ずる。従って，20秒以上の露光時間では，銅およびカドミウムの定量を妨害した。

(ii) 励起電流およびスリット幅

試料発光時の電流値およびスリット幅のスペクトル線強度に及ぼす影響を検討した。用いた試料は標準試料列のうち最高濃度のもの（各元素４０μg）である。

電流値の影響については，一次電圧を３５Ｖ，露光時間を２０秒，スリット幅１５μm，電極間げき２mmとし，その値を３Ａから１０Ａまで変化させた時のスペクトル線の黒度変化を調べた。それによれば，４Ａからスペクトル線が出現しはじめ，その線強度とＳ／Ｎ比は共に８Ａまで比例的に増大するが，１０Ａでは両者は共に増大しなくなった。それゆえ，最適条件を８Ａと定めた。

スリット幅については，一次電圧を３５Ｖ，露光時間２０秒，電流値８Ａ，電極間げき２mmとし，５μmから30μmまで変化させてスペクトル線の黒度変化を調べた。それによれば，５μmからスペクトル線が出現しはじめ，15μmまで線強度とＳ／Ｎ比は共に直線的に増大するが，15μm以上では線強度は増大せずに，Ｓ／Ｎ比が少し減少した。それゆえ本法のスリット幅は15μmと定めた。

(iii) 電極形状の影響

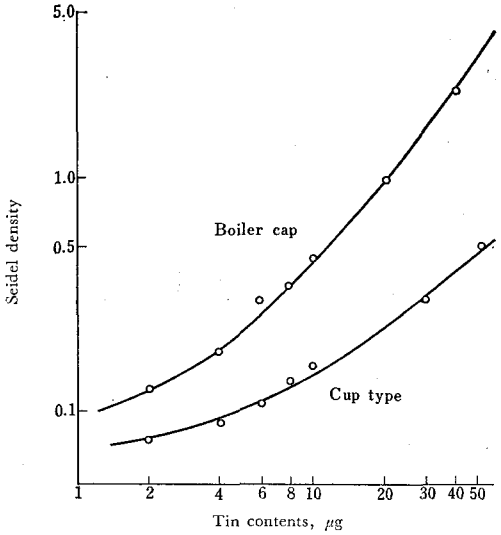
一般によく用いられているカップ型電極は励起の初期に試料が飛散するおそれがあり，従って試料アークが不安定になる。カップ型電極にボイラーキャップを併用すれば，試料の飛散が防止でき，キャップ内で揮発した試料蒸気が先端の細孔から効果的にアーク柱の中に導入されるので，安定した試料アークが得られる。

このようなボイラーキャップを使用すれば，試料の揮発が妨げられ，試料アークが得にくい欠点があるが，操作１・２・１－(III)により調製された試料をタッピング法により電極に充塡すれば，良好な試料アークが得られた。

本実験結果によれば，アルミニウム，チタン，バナジウム，マンガン，コバルト，亜鉛，モリブデン，スズおよび鉛については，ザイデル黒度で求めた検量線についての感度の上昇が認められ，比較的良好な直線性が得られた。しかしクロム，鉄，ニッケル，銅，銀およびカドミウムについてはカップ型電極のみの場合と大差はなかった。

実験結果の１例として，スズについて両者を比較した結果をFig(1・8)に示した。

それ故，本法ではボイラーキャップを用いることにした。



Fig(1·8) Comparison of electrode types in tin analysis

Pd 3242.7Å; Sn 3175.0Å

(iv) 浮遊粒子状物質捕集用沪紙の検討

フィルターの選択のため，各種フィルターの不純物含有量を検討した。

分析元素にマンガン，鉄，ニッケル，銅，亜鉛，カドミウムおよび鉛を選び常法の原子吸光分析法により定量した。

試料としては，メンブラン系フィルターおよびポリスチレンフィルターは石英ボート中で低温灰化し，その灰分を0.1-M硝酸に溶解したものを用いた。ガラス繊維フィルターは6-M塩酸により湯浴上1時間2回溶出した浸出溶液を用いた。

分析結果をTable(1・5)に示す。

Table(1·5) Metallic impurities in one sheet of filter materials (diameter of filter=105 mm)

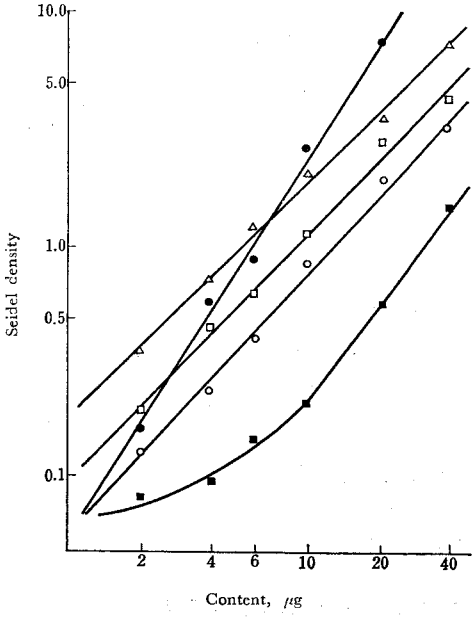
Filter	Impurity content (μg)						
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Membrane filter							
Millipore AA (1)†	0.2	1.9	0.1	2.3	0.6	0.1	0.1
〃 AA (2)†	0.2	1.3	0.1	4.3	0.9	0.1	0.1
〃 AA (2)††	0.1	0.4	0.1	0.6	0.8	0.1	0.1
Sartorius MF 125	0.1	0.4	—	0.1	1.0	—	—
TOYO TM-1	0.1	0.7	—	0.3	0.4	—	—
Polystylene filter	1.1	16.5	1.2	3.5	10.0	0.4	4.1
Glass filter (leaching solution with hot 6*M* HCl)							
Gelman Type A(1)	3.3	43.3	2.5	2.7	826	0.1	3.7
〃 〃 (2)	0.6	43.3	1.6	3.0	119	0.1	1.2
〃 〃 (2)†††	0.5	26.6	1.3	2.6	73	0.1	0.8
Whatman GF/A	12.9	233	5.0	2.5	10330	0.9	19.4
〃 〃†††	12.2	156	4.3	1.9	9256	0.8	13.4
TOYO GB 100R	1.0	47.1	1.9	2.6	15	0.1	3.7

† (1), and (2) show a difference of the lot; †† Washed with 2*M* HNO_3 for 6 hr; ††† Washed with 6*M* HCl for 24 hr

Table(1・5)に明らかなように，メンブラン系フィルターは純度の点ではいずれを使用してもさしつかえないが，ニトロセルロースとアセチルセルロースの混合エステルであるミリポアフィルターＡＡは比較的静電気を帯びにくく，また空気の流過率（差圧が７０㎜Hg，２５℃における流過率11ℓ/min./㎠）の点ですぐれている。メンブラン系フィルターに認められる比較的少量のマンガン，鉄，銅および亜鉛含有量は，ロットの差によっても多少の変動が認められる。しかし２－M硝酸に約６時間浸した後，さらにガラスフィルター上で吸引しつつ２－M温硝酸で洗浄し，終わりに純水でよくすすぐことにより，それら不純物の量は無視できる程度となった。ポリスチレン沪紙は，ガラス繊維フィルターに比べれば不純物は少ないが微量分析に用いるに不都合なブランク値を示し，また酸による洗浄処理は，原型がくずれるので適用できなかった。また，ガラス繊維フィルターは比較的多量の金属不純物を含んでおり，それらが温塩酸に抽出され分析を妨害する。なお，使用前に６－M塩酸に１昼夜浸し，上記と同様に洗浄処理したものについても，なお高いブランク値を示す。

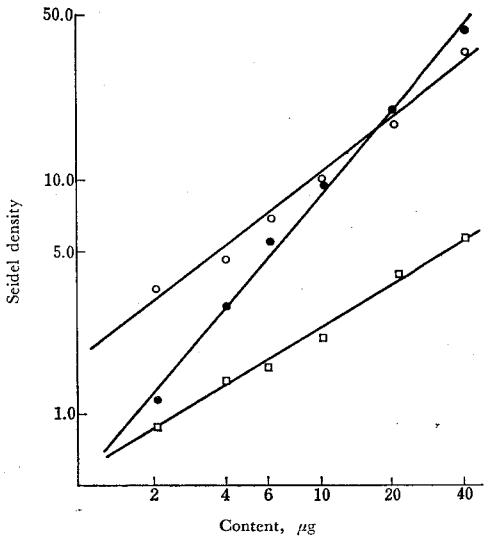
(V) 検量線および分析精度

操作(IV)により各元素２μg～40μg量の標準試料列について検量線を作成した。得られた検量線をFig(1・9)から(1・11)に示す。これらの図から明らかなように，定量分析における検量線として良好な直線性が得られた。



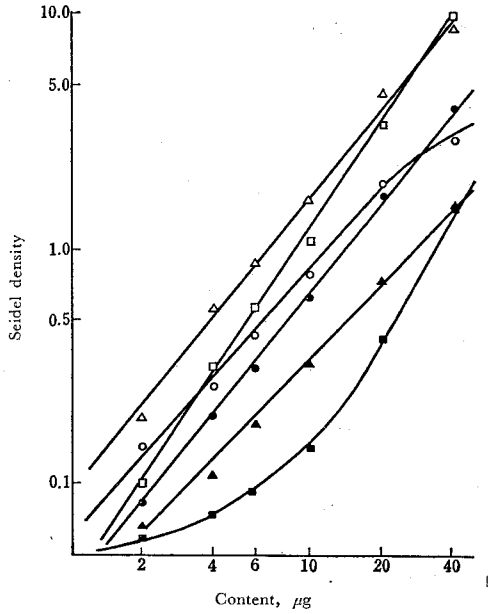
Fig(1·9) Analytical curves

△ Mn; ■ Fe; ● Zn; ○ Mo; □ Pb



Fig(1·10) Analytical curves (Continued)

○ Cu; ● Ag; □ Cd



Fig(1:11) Analytical curves (Continued)

○ Al; ■ Ti; ● V; □ Cr; △ Sn; ▲ Ni

本法による分析精度を調べるために，ある一定期間に数台のローボリューム・エアサンプラーを神戸市衛生研究所の屋上に設置し，同じ条件でサンプリングして，得られた5個の均一試料について分析し，変動係数を求めた。その結果をTable（1・6）に示す。

なお，モリブデン，銀およびカドミウムについては，これら元素の分析値は本法の検出限界に近く，それらの定量値の誤差を算出することはできなかった。

Table(1·6) Precision of analysis

Exp. No.	Analytical results (μg/m³)									
	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
1	0.283	0.045	0.045	0.016	0.124	1.24	0.039	0.437	0.023	0.346
2	0.256	0.047	0.053	0.011	0.125	1.04	0.032	0.285	0.031	0.293
3	0.208	0.043	0.053	0.018	0.136	1.30	0.037	0.334	0.026	0.365
4	0.250	0.049	0.045	0.015	0.128	0.92	0.032	0.335	0.021	0.318
5	0.262	0.035	0.042	0.012	0.140	1.07	0.033	0.318	0.025	0.377
Ave.	0.252	0.044	0.048	0.014	0.131	1.11	0.035	0.342	0.025	0.340
C. V. (%)†	10.9	12.2	10.6	21.4	5.4	13.8	9.5	16.5	15.0	10.2

† Coefficient of variation $=\frac{100}{\bar{X}}\sqrt{\frac{(X_i-\bar{X})^2}{n-1}}$

(vi) 分析結果

神戸市内3地点の試料につき分析した結果をTable(1・7)に示す。

Table(1·7) Emission spectrophotometric determination of thirteen elements in airborne particulates

Elements	East Kobe			Middle Kobe			West Kobe		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Al	0.25	0.20	0.16	0.24	0.24	0.31	0.25	0.16	0.30
Ti	0.045	0.055	0.029	0.032	0.039	0.036	0.074	0.056	0.057
V	0.057	0.063	0.032	0.038	0.029	0.033	0.066	0.046	0.039
Cr	—	0.013	0.006	0.012	0.008	0.024	0.016	0.012	0.012
Mn	0.17	0.12	0.089	0.15	0.076	0.086	0.20	0.17	0.11
Fe	1.00	1.21	0.53	0.82	0.62	0.39	0.78	0.81	0.77
Cu	0.038	0.019	0.020	0.029	0.017	0.024	0.043	0.019	0.025
Zn	0.26	0.32	0.29	0.32	0.14	0.16	1.02	0.42	0.20
Mo	0.005	—	0.001	0.004	—	0.003	0.006	—	—
Ag	0.001	0.001	0.0006	0.001	0.0008	0.0008	0.001	0.0008	0.0007
Cd	0.001	0.002	0.001	—	—	—	0.001	0.003	0.001
Sn	0.021	0.019	0.008	0.011	0.006	0.041	0.040	0.039	0.030
Pb	0.19	0.17	0.12	0.20	0.10	0.07	0.22	0.24	0.14

Sampling date : I=June, 1971, II=July, 1971, III=August, 1971; Unit : $\mu g/m^3$

1・2・3 考　察

本法による浮遊粒子状物質の分析法は比較的長期にわたる平均組成を調査するのに適したローボリューム・エアサンプラーによるものであり，これを特に微量金属の分析を主目的として検討したものである。サンプリング法としては，最近の環境庁通達による標準測定法にも適合しているので，今後大気中の有害金属の環境基準設定に際しても有用な方法となるであろう。

本法によれば，分析試料中のコバルト，ニッケルおよびタングステンなどは検出できなかった。これら元素は試料採取量をさらに増加すれば検出できるであろう。

また，ヒ素，セレンおよび水銀などは揮発性のため本法では分析できない。

1・3　標準試料調製法の簡素化と簡易発光分光分析

前項で大気浮遊粒子状物質をミリポアフィルター上に捕集し，低温灰化した後，緩衝剤として独自に調製したインジウムとパラジウムとの混合酸化物粉末，及び炭酸リチウムと黒鉛粉末の混合粉末を加えてよく混合し，発光分光分析する方法を述べた。この方法においては，内標準としてのパラジウムを一定比で含むインジウム酸化物粉末をあらかじめ調製する必要があり，又，標準試料列の調製法はミリポアフィルター上に標準試料溶液を一定量ずつ段階的に滴下乾燥後，実試料と同様に処理する方法で，操作が繁雑であり，実用性の点で若干の問題を残した。

本研究では，これらの欠点を避けるため，市販の４９元素混合標準物質ＳＰＥＸ ＭＩＸ を用いる標準試料列の調整法、及び，これに伴う諸条件の検討を行った。

すなわち，緩衝剤に市販の酸化インジウム，及び黒鉛粉末（内標準としての酸化パラジウムを一定比で含む）を用い，標準試料にＳＰＥＸ ＭＩＸ を使用することにより簡便，迅速に１４元素が分析できた。

1・3・1　実　　験

(i) 装置，試薬および試料

装置：試料電極として，分光分析用黒鉛電極（National Carbon Cat.No. L-4309，6㎜∅），に試料充塡孔（３㎜∅，３㎜ depth）の異なったものを使用した以外は前記に同じ。

保存用標準試料：ＳＰＥＸ ＭＩＸ №1000（ＳＰＥＸ社製：銀，アルミニウム，ヒ素，ホウ素，バリウム，ベリリウム，ビスマス，臭素，カルシウム，カドミウム，セリウム，塩素，コバルト，クロム，セシウム，銅，フッ素，鉄，ガリウム，ゲルマニウム，水銀，ヨウ素，インジウム，カリウム，リチウム，マグネシウム，マンガン，モリブデン，ナトリウム，ニオブ，ニッケル，リン，鉛，ルビジウム，アンチモン，セレン，ケイ素，スズ，ストロンチウム，タンタル，テルル，トリウム，チタン，タリウム，ウラン，バナジウム，タングステン，亜鉛及びジルコニウムの各元素をそれぞれ1.27％含有する混合粉末）

内標準：緩衝剤としての黒鉛粉末に酸化パラジウム（三津和化学製，特級）を混合して，パラジウムとして5㎪となるように調製したもの。

緩衝剤：酸化インジウム粉末（三津和化学製，99.999％），炭酸リチウム，フッ化ナトリウム（いずれも，三津和化学製特級），無水炭酸ナトリウム（半井化学製，特級），黒鉛粉末（日立化成製，HSG-P_1）

発光条件検討用試料：SPEX MIXを黒鉛粉末で希釈して，各元素濃度を50㎪とし，これと各種緩衝剤を等量混合したものを用いた。

標準試料列：SPEX MIX 100㎎を秤取し，酸化インジウムを加えて全量を127㎎とし，めのう乳ばちでよく混合する。この各元素濃度1.00％試料に酸化インジウムの適当量を混合して，各元素濃度が，5000，2000，1000，500，200，100，50，20，10，5，2，1，0.5及び0.2㎪となるように調整した。次にこれら各試料に内標準を等量混合した。

分析法検討用試料：大気浮遊粒子状物質に組成の類似する粉じん試料[2)] AS-1の10㎎を秤取し，石英ボート中で低温灰化した後，酸化インジウム50㎎を混合し，更にその混合物に等量の内標準を加えて，めのう乳ばちでよく混合した。

(ii) 分析法

発光試料をカップ型黒鉛電極（試料充塡孔，3㎜×3㎜）に充塡し，スリット幅10μm，励起電流8Aの交流アーク法で発光し乾板上に20秒間露光した。本法で採用した測定波長のうち前法と異なるものは，Sn：2840.0 A，Mn：2794.8 A，Fe：2585.9A，Al：2568.0Aである。これらの元素は前法の測定波長を用いると線強度が高すぎ，結果として測定誤差が増大したので，本法ではこれらを用いなかった。又，Ga：2874.2Aを新しく加えた。

1・3・2 結　果

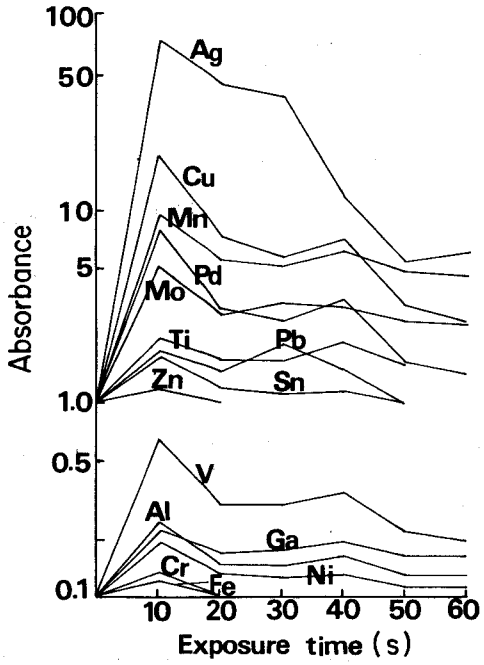
(i) 緩衝剤と線強度

発光条件検討用試料を用いて乾板移動法により，スペクトル線強度の時間的変動を検討した。結果として，緩衝剤にフッ化ナトリウムを用いた場合，元素間に

分別蒸留が認められ，更に全般に線強度が低く，黒鉛粉末のみの場合は各元素とも発光開始後０～１０秒で線強度の極大を示し，分別蒸留が抑制された。しかし線強度は全般に低かった。

これら以外の緩衝剤の場合，発光持続時間が比較的長く，その上若干分別蒸留が認められる。しかし，線強度は全般的に高い。特に酸化インジウムは最も高い線強度を示した。従って，本法では緩衝剤として高い線強度の得られる酸化インジウムと分別蒸留を抑制する黒鉛粉末を採用することにし，その添加比と線強度の関係を検討した。その結果，酸化インジウム添加比が37.5％以上では，各元素の線強度及びその時間的変動の様相にほとんど差は誤められなかった。従って本法では酸化インジウムと黒鉛粉末の混合比を等量とした。この場合に得られた線強度の時間的変動（Ｉ－Ｔ）曲線をFig(1・12)に示す。

乾板への露光は，各元素のＩ－Ｔ曲線及び露光時間の延長に伴うＳ／Ｎ比の低下を考慮して，前法と同様に，発光開始より２０秒間とした。



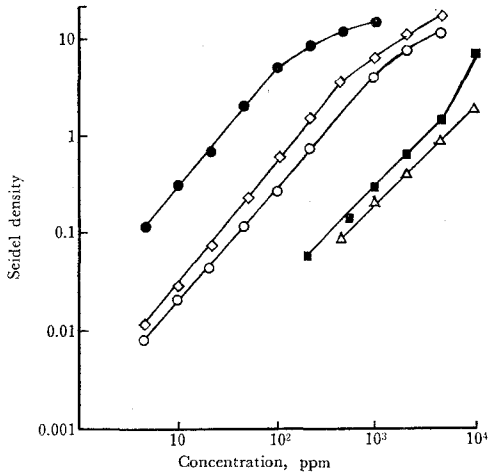
Fig(1·12) *I—T* curves with graphite and In_2O_3 mixture (1:1) as buffer agent.

(ii) 電極形状

黒鉛電極の試料充塡孔の直径と深さが3㎜及び5㎜の4種の組み合わせの場合において，線強度及びS／N比を比較検討した。その結果として，線強度は深さ3㎜及び5㎜の場合には，ほとんど差は認められないが，直径5㎜の場合は3㎜よりも増大する。しかし，直径5㎜の場合には，試料中に多量含まれるインジウムの線強度も著しく増大して，広い波長範囲に背影を生じ，特にインジウムの3256.1A及び3258.6A付近に測定波長を持つパラジウム，銅及び銀についてはS／N比が著しく低下した。従って，本法では充塡孔の直径及び深さをともに3㎜とすることにした。

(iii) 検量線

酸化インジウム中，各元素濃度0.2㏙～1％の標準試料列を用いて検量線を作成した。その結果として，アルミニウムは（500～10000）㏙，鉄は（200～5000）㏙，亜鉛は（50～5000）㏙，チタン及びガリウムは（50～500）㏙，スズ，ニッケル及びクロムは（10～1000）㏙，鉛は（10～200）㏙，銅は（5～500）㏙，マンガンは（5～100）㏙，バナジウムは（1～500）㏙，モリブデンは（2～500）㏙，そして銀は（0.2～50）㏙の範囲で，各検量線（ザイデル黒度と元素濃度関係）は良好な直線性を示した。得られた検量線のうち前項と測定波長の異なるものをFig(1・13)に示す。



Fig(1·13) Analytical curves

△ Al; ■ Fe; □ Ga; ○ Sn; ● Mn

1・3・3 応　用

得られた検量線を用いて，粉じん試料ＡＳ－１を５回分析し，定量値の変動係数を求めた。その結果をTable(1・8) に示す。

Table(1・8)に明らかなように，本法による１４種の微量元素の分析精度は，実用法として満足できる。

本法では，標準試料の調製が簡便であり，それを比較的多量に調製しておけば，長期使用もできる。従って，分析所要時間も短縮され，そして検量線の再現性も良い。本法により，都市大気浮遊粒子状物質を分析すれば，６日間で３０試料中の１４元素を定量分析[18] できる。

Table(1·8) Analytical results and precisions (Sample : AS-1)　(ppm)

Element	Sample No. 1	2	3	4	5	Av. ($\bar{X}$)	C.V.† (%)
Ag	4.13	3.82	4.21	3.97	3.96	4.02	3.8
Mo	15.3	19.8	15.9	16.5	15.4	16.6	11.2
Sn	88.2	97.2	74.1	86.3	80.0	85.2	10.2
Ni	150	160	138	126	112	137	13.9
Ga	146	164	157	148	132	149	8.1
V	164	179	175	182	136	167	11.2
Cr	294	341	320	352	280	317	9.6
Cu	368	326	292	352	379	343	10.2
Mn	834	633	856	658	639	734	15.4
Ti	1140	1310	1150	1190	985	1150	10.1
Zn	1670	1880	1680	1760	1450	1690	9.3
Pb	1590	1910	1660	2030	1370	1710	15.3
Fe	34300	39300	35900	40300	32800	36500	8.8
Al	43000	36200	47100	32100	35700	38800	15.7

† Coefficient of variation $=\frac{100}{\bar{X}}\sqrt{\frac{(X_i-\bar{X})^2}{n-1}}$

1・4　ルーチン分析法としての浮遊粒子状物質の発光分光分析法

前項までの段階的な検討により，本法はほぼ完成法となった。本項では，これをルーチン分析法として，分析現場で採用し常用できる方法の確立を目的として研究を進めた。

ルーチン分析法として要求される要因の内重要なことは，短時間に多試料が分析できること，分析操作が簡便で一般向きすること，そして，一定の分析精度が保てることであろう。また，適用する試料個々の由来により，成分組成および濃度に変動がある。従って，これに対応して広い濃度範囲で適用出来る方法でなければならない。

本項では．主として次の二点について検討を加えた。

すなわち，大気中浮遊粒子状物質は，その採取地域，採取時間および採取条件により個々に特徴を持つ。従って，低温灰化後の分析試料を緩衝剤の In_2O_3 で希釈する際，各試料の特殊性に対応して適正な希釈倍率を検討する必要がある。さらに，高濃度成分元素，および低濃度成分元素，それぞれに希釈倍率を変えるのが有利である。そこで，二段階希釈法について検討を加えた。

また，定量値算定方法について，その簡素化と再現性の向上のために，最小二乗法により，検量線を回帰直線として求める数値化法を検討した。

以上の検討の結果，分析精度，試料処理能力共に満足できるルーチン分析法が確立できた。

1・4・1　実　　験

(i)　装　　置

発光分光分析装置および炭素電極，乾板，現像条件，そしてローボリューム・エアサンプラーは前記に同じ。

(ii)　浮遊粒子状物質の捕集方法

補強用および汚染防止用にポリフロン沪紙（東洋沪紙製，ＰＦ－１，直径110㎜，ポア・サイズ２０μm　）を用い，その上に試料捕集用のメンブラン・フィル

ター（Gelman社U.S.A.製，GA－3，直径110㎜，ポア・サイズ1.2μm）を置き，定圧装置および粒径10μm以上の粒子を除去するためのサイクロンを装備した全天候型，ローボリューム・エアサンプラーに装置し，地表面より約10mの高度に於て20ℓ/min、の流速で1ケ月間連続通気して浮遊粒子状物質を捕集した。

なお，大気浮遊粒子状物質の捕集に用いたGelman GA－3 メンブラン・フィルターは酢酸セルロース製であり，これは硝酸セルロース製および硝酸セルロースと酢酸セルロースとの混合エステル製のメンブラン・フィルターが灰化時に爆発的燃焼により試料を飛散損失させる傾向があるのに比べて，灰化の進行が隠やかであり，従って，試料の損失がなく効果的であった。

また，Gelman GA－3 メンブラン・フィルターは，他の種類のメンブラン・フィルターと同様に不純物元素を若干含んでいる。[19)]

著者らがGelman GA－3 について，低温灰化後，希硝酸に溶解し，原子吸光分光分析法により，その不純物元素を分析したところ，その沪紙1㎠あたり，Cr；29 ng，Cu；19ng，Fe；75ng，Mn；3ng，Ni；5ng，Pb；2ng，そしてZn；10ngが，また炎光分光分析法により，Na；2100ngが，それぞれ検出された。

この為に沪紙は使用に先立ち，2－M硝酸に6時間浸漬，再精製水にて洗浄，次いで2－M酢酸に6時間浸漬後，ガラスフィルター付沪過器上に置き，十分に再精製水で洗浄し，シリカゲル・デシケーター中で1昼夜乾燥後使用した。

この洗浄処理により，沪紙中の不純物の75～90％が除かれ，これを用いて捕集する大気中浮遊粒子状物質中の元素群の濃度に比べて無視できる程度となった。

(iii) 標準試料列の調製と大気浮遊塵標準試料（AS－1*）

発光分光分析用標準試料列は市販Spex. Mix. No.1000(Spex. Inc，U.S.A.）を用いて調製した。これはAg，Al，As，B，Ba，Bi，Br，Ca，Cd，Ce，Cl，Co，Cr，Cs，Cu，F，Fe，Ga，Ge，Hg，I，In，K，Li，Mg，Mn，Mo，Na，Nb，Ni，P，Pb，Rb，Sb，Se，Si，Sn，Sr，Ta，Te，Th，Ti，Tl，

U，V，W，ZnおよびZr の合計49元素をそれぞれ1.27%ずつ含有する粉末試料である。このSpex. Mix,の一定量をIn_2O_3で順次希釈し，各元素濃度が0.2 ppm，0.5 ppm，1 ppm，2 ppm，5 ppm，10 ppm，20 ppm，50 ppm，100 ppm，200 ppm，500 ppm，1000 ppm，2000 ppm，5000 ppm，そして10000 ppmとなるように調製した。

また，本法の分析精度を検討するため，試料として，慶応大学工学部・橋本芳一教授により採取し調製された（AS−1）と呼ばれる試料を用いた。

すなわち，それは高層ビルの空調機に付属するエアフィルターに付着した塵であり，その内200メッシュ以下のものを振い分けて採取し，それを105℃で乾燥後，ミキサー・ミル（Spex Inc，U.S.A.）で10時間混合し，さらに，それを縮分法により混合したものである。その使用に先立ち，一定量を石英ボートに移し，低温灰化装置（Trapelo PDS−504，RF；100W，O_2流量：40 mℓ/min.，Vac.；1Torr）で24時間灰化し，灰分量を秤量後，その一定量を採り，In_2O_3（five nine以上）により5倍および50倍に希釈し，メノウ乳鉢中で十分混合した。

(iv) 分析操作

大気浮遊粒子状物質を捕集したメンブラン・フィルターは恒量に達するまでオート・デシケーター（サンコープラスチック製）中で乾燥し，秤量して大気浮遊粒子状物質総量を求めた後，石英ボートに移し，AS−1と同様の条件で2時間低温灰化した。

なお，低温灰化の際の分析元素の揮発損失については次項で言及する。灰化後，灰分量を測定し，十分混合した後，この一定量を採り，In_2O_3を加えて5倍および30倍に希釈した。5倍希釈した試料は比較的低濃度のAg，Ga，Mo，Ni，SnおよびVの分析に用いた。また，30倍希釈試料は比較的高濃度のAl，Cr，Cu，Fe，Mn，Pb，TiおよびZnの分析に用いた。

In_2O_3により希釈された分析試料，標準試料列およびAS−1は，いずれもPd（PdO；分光分析用）の50 ppmを含む黒鉛粉末（日立化成製）の等重量を加えられ，そして良く混合された後，それぞれの約12 mgが直径3 mm，深さ3 mmのクレーターを持つカップ型炭素電極にタッピングして充塡し，A.C. arc法により，

励起電流５Ａで２０秒間励起発光した。そして乾板上に撮影された輝線スペクトルより，各元素の分析線およびPd内標準線を選び出し，それぞれを対数変換器を付属する測微光度計を用いて測光した。そして，分析線対ごとに黒度比較法およびザイデル黒度法に基づく検量線法により，各元素含有量を定量した。

なお，黒度ΔDおよびザイデル黒度ΔWは次式により算出した。

$$\Delta D = \log A_i / A_s$$

A_i ；内標準線の吸光度，A_s ；分析線の吸光度

$$\Delta W = \log\{(To/Ta-1)/(To/Ti-1)\}$$

To ；乾板未露光部の透光度，Ta ；分析線の透光度，Ti ；内標準線の透光度

１・４・２　結　　果

(i)　緩衝剤の影響

諸種の緩衝剤の作用を比較検討する為に，Spex Mix.No.1000 に，それぞれの緩衝剤を加え，各元素濃度が 500 ppmとなるように調整した試料を作成した。

これらの試料を用いて乾板移動法により 14 種の定量元素に対して，その分析線の線強度の時間的変動を検討した。

その実験結果によれば，NaF を用いた場合，元素間に分別蒸留が認められ，さらに全般に線強度が低かった。黒鉛粉末の場合は，各元素とも励起開始後 10 秒間で線強度の極大を示し，分別蒸留は抑制されたが，しかし線強度は全般に低かった。

LiCl，$NaHCO_3$，Li_2CO_3，およびIn_2O_3の場合は発光持続時間が比較的長く，その上，若干の分別蒸留が認められる。しかし線強度は全般的に高い。特にIn_2O_3は最も高い線強度を示した。

以上のことから，緩衝剤として高い線強度の得られるIn_2O_3，分別蒸留を抑制する黒鉛粉末の混合粉末を採用することにし，その添加比と線強度の関係を検討した。

その結果によれば，In_2O_3の添加比が37.5％以上では各元素の線強度および，

その時間的変動の様相にほとんど差は認められなかった。従って，本法では，In_2O_3と黒鉛粉末の混合比を等量とした。乾板への露光はS／N比を考慮して，発光開始より２０秒間とした。

(ii) In_2O_3による試料の希釈倍率の検討

大気浮遊塵標準試料AS－1を用いて試料灰分のIn_2O_3による希釈倍率について検討した。

この実験に於ては，灰化AS－1に対して5倍，10倍，15倍，20倍，25倍 30倍，40倍，50倍，そして60倍のIn_2O_3をそれぞれ添加し，14種の定量元素について，得られた線強度の弱いスペクトル線にはザイデル黒度法を，そして強いスペクトル線には黒度比較法を適用した。

その実験結果によれば，Ag，Ga，Mo，Ni，SnおよびVは試料中低濃度であるか，または低感度型の元素であるため，5倍希釈が適当であった。

この他の比較的高濃度または高感度型の元素群は15倍から30倍の間の希釈倍率で，検量線の定量範囲に納まる線強度が得られ，S／N比も良好であり，ほぼ安定した定量値が得られた。しかし30倍を越えると希釈剤としてのIn_2O_3からの妨害が現われ始め，S／N比が低下し，その為，定量値に顕著な誤差を与える事が認められた。以上の事から，本法では14種元素の定量分析のために，5倍および30倍の二段階希釈法を採用する事にした。

(iii) 検量線の数式化とワーキングレンジ

AS－1および分析試料について得られた発光スペクトルを解析した結果，定量可能元素は14元素であった。標準試料列の発光スペクトルより14元素の分析線および内標準線を選び出し，それぞれの吸光度または透光度を測定し，黒度比較法で検量線を作成した。

5回くり返し実験によって得られた検量線につき相関係数を求めたところ，その値が，0.98以上を示す範囲で良好な直線性が認められた。そこで，この範囲を本分析法に於けるワーキング・レンジとした。

そのワーキング・レンジについて，各元素毎に最小二乗法により回帰直線を求

めた。すなわち，回帰係数 a，b は次の正規方程式の解として求めた。

$$\left.\begin{aligned} \Sigma Y &= n a + b(\Sigma X) \\ \Sigma XY &= a(\Sigma X) + b(\Sigma X^2) \end{aligned}\right\}$$

n；ワーキング・レンジに於ける標準試料のステップ数；Y；ΔD または ΔW,

X；標準試料濃度

分析線波長，回帰係数およびワーキング・レンジを Table(1・9) に示す。

TABLE (1・9)

Analytical lines, working ranges and regression lines

Elements	Line (nm)	Density comparison		Seidel transformation	
		Range (ppm)	Regression factors[a]	Range (ppm)	Regression factors[a]
Ag	328.02	1—10	a = —0.067, b = 0.863	0.5—100	a = 0.026, b = 0.996
Al	256.80	200—10000	a = —1.685, b = 0.613	200—2000	a = —4.771, b = 1.649
Cr	284.33	50—2000	a = —1.793, b = 0.938	5—2000	a = —2.696, b = 1.360
Cu	327.42	10—500	a = —0.743, b = 0.883	2—200	a = —0.747, b = 1.040
Fe	258.59	200—5000	a = —2.319, b = 0.947	200—5000	a = —3.314, b = 1.353
Ga	287.42	100—1000	a = —2.014, b = 1.084	50—2000	a = —2.164, b = 1.230
Mn	279.48	5—500	a = —0.713, b = 0.826	5—500	a = —0.756, b = 0.987
Mo	317.03	20—1000	a = —0.976, b = 0.863	2—500	a = —1.272, b = 1.136
Ni	300.25	50—1000	a = —1.642, b = 0.904	10—2000	a = —2.260, b = 1.229
Pb	283.31	50—1000	a = —1.728, b = 1.029	5—2000	a = —2.230, b = 1.313
Sn	284.00	50—2000	a = —1.638, b = 0.982	10—2000	a = —1.927, b = 1.204
Ti	337.28	20—2000	a = —0.871, b = 0.715	20—2000	a = —0.940, b = 0.859
V	318.40	10—500	a = —0.448, b = 0.584	5—500	a = —0.413, b = 0.696
Zn	328.23	200—10000	a = —1.430, b = 0.553	50—2000	a = —2.996, b = 1.133
Pd	324.27				

[a]Regression equation; $Y = a + bX$.

Table(1・9) に示した結果から明らかなように，一般にザイデル黒度比較法は低濃度成分の定量分析に，そして黒度比較法は高濃度成分の定量分析に適用する事が望ましい。本報で扱った試料および AS－1 では，Ag，Ga，Mo，Ni，Sn および V についてはザイデル黒度法を，そして Al，Cr，Cu，Fe，Mn Pb，Ti および Zn については黒度比較法を適用して定量分析した。

(iv) 分析精度

本法の分析精度を検討するため，AS－1 試料を 5 回くり返し分析し，得られた定量値につき，標準偏差および変動係数を求めた。この結果を Table(1・10) に示す。この表に明らかなように，14 元素は変動係数 2.7 %～ 8.4 % の間であ

り，実用法として満足すべき値が得られた。

TABLE（1・10）

Determination of fourteen elements in standard atmospheric dust sample (AS-1). Mean results ($\bar{x}$), standard deviations (s) and relative standard deviations (s_r) are given (n = 5)

Elements	$\bar{x}$ (ppm)	s	s_r (%)	Previous results [15][a] (ppm)
Ag	4.0	0.16	4.0	3, 3.7
Al	36400	1290	3.5	38000, 55000, 56000
Cr	412	21	5.1	370, 360, 330
Cu	441	21	4.8	600, 320, 340
Fe	36900	2490	6.7	47000, 48000, 39000
Ga	187	7.8	4.2	13
Mn	956	37	3.9	1200, 13000, 900
Mo	31.9	2.2	6.9	—
Ni	184	12	6.4	250, 210, 175
Pb	2100	87	4.1	1800, 2640
Sn	129	5.6	4.3	—
Ti	2020	55	2.7	5800, 3700, 2900
V	236	13	5.4	200, 290, 240
Zn	1710	140	8.4	2800, 3800, 3040

[a]Results from an interlaboratory test.

(v) 応用

この分析法を，最近の3ケ年にわたって，神戸市内7地点でサンプリングした浮遊粒子状物質に含まれる14元素の分析に本法を適用してきた。それらの試料採取地点は、A（北区，淡河町）；山間部農村地域，B（北区，鈴蘭台町）およびC（垂水区，平野町）；郊外住宅専用地域　D（東灘区，深江町）；幹線自動車道路および高速道路添いの地点，E（東灘区，住吉町）；大製鉄工場に隣接する地域，F（長田区，大道町）；中小工場群地域，そしてG（葺合区，浜辺町）；市街地中心部のオフイス街，の地点である。得られた全ての分析結果および，それらの環境科学的考察の詳細は別報に報告する予定であるが，本報では，その結果の一部をTable(1・11)に示す。

TABLE (1・11)

Emission spectrometric determination of fourteen elements atmospheric particulate matter collected at seven locations[a]

Elements ($ng\ m^{-3}$)	A		B		C		D		E		F		G	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Ag	0.02	0.01	0.04	0.02	0.03	0.02	0.28	0.15	0.19	0.10	0.26	0.26	0.08	0.11
Al	1320	1340	1180	960	1540	1580	1790	1470	1150	1170	1160	1160	1720	1320
Cr	5.6	4.4	5.6	5.6	7.1	5.9	15	10	16	9.1	18	18	21	16
Cu	7.6	7.6	7.6	5.2	8.5	9.0	18	24	24	12	15	15	20	16
Fe	520	570	1080	820	620	560	1000	820	1190	840	980	980	1150	1440
Ga	2.7	2.1	3.9	5.7	3.4	2.6	7.6	5.0	7.7	4.2	9.5	9.5	11	8.2
Mn	15	10	18	22	19	18	30	46	43	35	46	46	52	42
Mo	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	3.6	2.4	2.0	1.6	1.3	1.3	1.5	2.0
Ni	2.3	2.2	7.4	4.9	6.8	4.6	15	18	17	10	23	23	21	15
Pb	24	24	23	21	39	27	120	128	83	115	120	120	122	93
Sn	3.4	3.3	3.2	2.4	4.0	5.1	9.0	7.2	8.5	7.8	16	16	9.0	11
Ti	15	14	12	18	16	12	36	24	39	20	22	22	14	25
V	2.7	3.3	3.2	2.4	4.0	6.7	58	34	29	39	29	29	29	54
Zn	30	33	33	39	43	60	120	120	160	99	180	180	130	210
M(μgm^{-3})	18.9	24.8	14.5	19.4	32.9	24.2	46.5	39.5	38.7	32.1	48.7	38.2	44.4	38.9

[a]Sampling dates: I=May 1976; II=June 1976. M is the concentration of atmospheric particulate matter.

その結果によれば，A地域に於ける測定値は14元素全てについて，他の地点に比べて低い値を示した。つまり，固定発生源および移動発生源からの人為的汚染を受けにくい地点であり，本測定値は，神戸市に於ける環境大気のバック・グラウンドに近いものと考えられる。B地域ではA地域に比べ，Feについてのみ著しい増加が認められ，またFeに対して比較的高い相関を示すMnおよびNiについても若干の増加が認められる。しかし，その他の元素群は，ほぼ同程度の値を示している。これは，この地域の中央部を通過する電鉄路線からの影響ではないかと思われる。C地域ではA地域に比べて全元素がわずかずつ増加しているが，特異的な値を示す元素はなく，明らかに郊外型の元素濃度の分布を示している。以上3地域に比べD～G地域の分析値は明らかに都市型の様相を呈し，いずれの地域に於いても各元素濃度は顕著な増大を示しており，固定発生源および移動発生源，相方からの影響が明らかに認められる。

1・4・3 考　察

大気中浮遊粒子状物質は，その採取地域，採取時期，および捕集条件などにより成分濃度が大幅に変動する。そのような試料を発光分析する時，それぞれの試料の特色を考慮して，試料灰分のIn_2O_3による希釈倍率を変化させたり，またスペクトル線強度の変化に伴なって黒度比較法とザイデル黒度比較法を適宜選択することが望ましい。

本法によれば，30倍迄の希釈率で二段階希釈する事により，比較的広範囲な試料の分析が行なえる。

また，本法では標準試料の調製が簡便であり，一度に多量調製できるため，これを比較的長期にわたって保存することにより，繰返し，使用が可能である。従って検量線の再現性は良好であり，分析所要時間も短縮される。

著者らは，1975年4月以後現在まで神戸市内7地点で捕集した大気浮遊粒子状物質の300試料に本法を適用し，14元素について分析を行なってきた。この経験から，本法は簡便迅速な実用法として推奨できる。

1・5　低温灰化法における元素の損失

このようにして確立したルーチン分析法としての発光分光分析法において，重要な操作の一つは，前処理としての低温灰化法である。この低温灰化処理の採用により，試料は粉体となるため，粉末発光分析法に適用でき，操作の迅速化の点で有利である。

そこで，本項では，この低温灰化の際の元素群の揮発損失について検討することにした。

近年，動物組織，植物組織などの生体試料,[20),21)] 食品試料,[22),23)] そして大気浮遊粒子状物質などの環境試料,[24)]　その他の元素分析の前処理法として，低温灰化法がしばしば用いられている。低温灰化法の原理，反応機構，燃焼速度，灰化温度などの物理的諸条件については，既に多くの検討がなされている。[25)~28)] しかし，その際の元素損失についての報告は比較的少ない。[20),24),29)]

本研究では，ろ紙上で灰分増量剤としての硝酸マグネシウム，及び塩化鉄(III)の存在下で，25 種の元素について放射化分析法による検討実験を行った。更に塩化鉄(III)を増量剤とする場合に塩化カリウム，又は塩化アンモニウムなどの無機塩，そして炭素微粉末を主成分とし，鉄を比較的多量含む大気浮遊じんに類似の系として，黒鉛粉末を，それぞれ共存させた場合の回収率も併せて得られたので報告する。

1・5・1　装　　置

(i)　装　　置

中性子照射施設：京都大学原子炉実験所，KUR（5MW），圧気輸送管 Pn-3（熱中性子束 $2.3 \times 10^{13} \cdot n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ ）を用いて照射した。

放射能計測装置：30 *cc*，ゲルマニウム（リチウム）検出器付属 1024 CH，波高分析器（Nuclear Data,ND-2201）

データ処理装置；京都大学原子炉実験所電子計算機室OKI－TAC

低温灰化装置：Trapelo PDS-504

(ii) 試　薬

２５種の元素について損失量を求めるべき化合物，共存塩類としての塩化カリウムと塩化アンモニウム，そして灰分増量剤としての硝酸マグネシウム及び塩化鉄(III)は，すべて市販の特級試薬を用いた。その化学形はTable(1・12)に示した。又，標準試料溶液の調製に使用した硝酸，塩酸，硫酸は市販の精密分析用特級試薬であり，そして水は再蒸留水を用いた。

ろ紙上にマウントする黒鉛粉末には分光分析用高純度黒鉛粉末（日立化成製，HSG−P1）を使用した。

Table(1·12) Used materials for neutron irradiation

Elements	Materials	Dissolving
Ag	CH_3COOAg	in water
Al	$Al(NO_3)_3$	in water
As(III)	$NaAsO_3$	in water
As(V)	KH_2AsO_4	in water
Br	NH_4Br	in water
Cd	$Cd(CH_3COO)_2$	in water
Co	$Co(CH_3COO)_2$	in water
Cr	$K_2Cr_2O_7$	in water
Cu	$Cu(NO_3)_2$	in water
Fe	$FeCl_3$	in 0.1 N HCl
Mg	$Mg(NO_2)_2$	in water
Hg	$HgCl_2$, HgS	in water
I	KI	in water
In	$In_2(SO_4)_3$	in water
K	CH_3COOK	in water
	KCl	in water
La	$La(NO_3)_3$	in 0.1 N HNO_3
Mn	$Mn(NO_3)_2$	in water
Mo	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	in water
Na	CH_3COONa	in water
Ni	$(CH_3COO)_2Ni$	in water
Sb	$SbCl_3$	in 3 N HCl
Sc	$Sc(NO_3)_3$	in water
Se(IV)	K_2SeO_3	in water
Se(VI)	K_2SeO_4	in 2 N HNO_3
Ti	$TiOSO_4$	in 1 N H_2SO_4
V	NH_4VO_3	in water
W	Na_2WO_4	in water
Zn	$Zn(CH_3COO)_2$	in water
	NH_4Cl	in water

All reagents were available from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

(iii) 試料溶液

それぞれの元素濃度として100 μg / 100 μℓ のものを調製し，それらの100 μℓを灰化試料に用いた。又，灰化終了後，灰分を石英ボートから照射用ポリエチレン袋へ移す際の重量差を補正するためにスカンジウムを内標準に用いたが，その

スカンジウムは100μg/100μℓのものを調製し，使用の都度20倍希釈して，その100μℓを用いた。

塩化カリウム及び塩化アンモニウムは各1−M溶液を調製し，硝酸マグネシウム及び塩化鉄(III)は各元素濃度として1.0mg/100μℓに調製し，それらの溶液200μℓを実験に用いた。

(iv) 試料添加用沪紙

天然セルロース沪紙には東洋沪紙No.5C（厚み0.22mm，55mmφ）を，そしてメンブラン・フィルターにはGelman U.S.A. GA−4（厚み0.15mm，47mmφ）を用いた。なお，Gelman GA−4は酢酸セルロース系のメンブラン・フィルターで，比較的ナトリウム含有量が多く，これよりも，その含有量の少ない硝酸セルロース系及び硝酸セルロースと酢酸セルロースとの混合エステル系のメンブラン・フィルターが市販されている。しかし，後二者は低温灰化の初期に爆発的に熱焼し飛散する傾向がある。それに比べて前者は灰化が穏やかに進行するので本研究ではGelman GA−4を採用した。

一般に，放射化分析法ではナトリウムの存在が顕著な妨害を示すことが多い。そこで，本研究で用いた天然セルロースろ紙，及びメンブラン・フィルターそれぞれ市販品1枚に含まれるナトリウムを，あらかじめ放射化分析したところ，3.2μg及び35μgであり，特に後者については，その除去処理の必要が認められた。従って，以下の方法で洗浄処理を行った。

まず2−M硝酸に6時間浸せきした後，純水で良く洗浄した。続いて10%酢酸に6時間浸せきした。そして最後にガラス・フィルター上で吸引しつつ純水で十分に洗浄し，デシケーター中で乾燥した。

このように洗浄処理したろ紙についてナトリウムを放射化分析したところ，天然セルロースろ紙では2.5μgそしてGelman GA−4では4μgであり，特に後者については著しい洗浄効果が認められた。

次いで，別にメンブラン・フィルター上に黒鉛粉末をマウントしたものも準備した。すなわち，洗浄済みメンブラン・フィルターをガラス・フィルター上に装着し，10%酢酸中に黒鉛粉末の0.1mgを懸濁させたものを流し込み，吸引沪過

した。そして水洗後デシケーター中で乾燥した。

(V) 測定操作

それぞれのろ紙を各2枚重ね，その上に灰分増量剤としての硝酸マグネシウム又は塩化鉄(III)の各溶液200 μℓ（マグネシウム及び鉄として2.0 mg）を滴下し，無じんボックス中で赤外ランプを用いて乾燥した。次にスカンジウム溶液100 μℓ（元素量として5 μg）を添加した。そして最後に，各元素の試料溶液100 μℓ（各元素量として100 μg）を滴下し，同様に乾燥して灰化用試料とした。ただし，ヒ素及び水銀試料は無じんボックス中で風乾した。次に，これらの試料に，更に塩化カリウム，又は塩化アンモニウムを，それぞれの1－M溶液から100 μℓ（0.1 mmol）ずつ添加した一連の試料を調製した。以上のようにして調製した試料は，すべて2試料1組として作成し，その一つは低温灰化後放射化分析する試料とし，そして他方は直接放射化分析用試料とした。

灰化用試料は石英ボート中で1チャンバー当たり，高周波出力100 W，酸素流量40 mℓ / min.，内圧1 Torr の条件下で天然セルロースろ紙系試料では4時間，メンブラン・フィルター系試料では2時間，それぞれ低温灰化した。

灰化終了後，灰分はテフロン棒を用いていったん薬包紙に移し，続いて3 cm平方のポリエチレン袋（あらかじめ，2－M硝酸－純水－エタノールの順で洗浄処理したもの）に個別に封入した。非灰化試料も同じポリエチレン袋に封入して，それらを照射試料とした。照射試料はポリエチレン製照射容器に納めて溶封し，圧気輸送管方式で原子炉に送り込み，1分間，10 分間，又は60 分間中性子照射した。照射終了後，それぞれの生成核種の半減期に基づき，適当な冷却時間を置いてゲルマニウム（リチウム）半導体検出器付属マルチ・チャンネル波高分析器を用い，（0.1 ～ 2）MeV のエネルギー範囲で（100 ～ 400）秒間測定した。各元素についての照射時間，測定核種，半減期，そして定量分析に用いたγ線のピークエネルギーはTable(1・13)に示した。

得られた測定値は電子計算機処理によりγ線スペクトロメトリーを行った。そして灰化物を石英ボートからポリエチレン袋に封入する間に生ずる重量損失をスカンジウムの計数値から補正した後，灰化しない標準試料の放射化分析による計

数値を 100 として各元素の回収率を算定した。

Table(1.13) Nuclear data for activation analysis

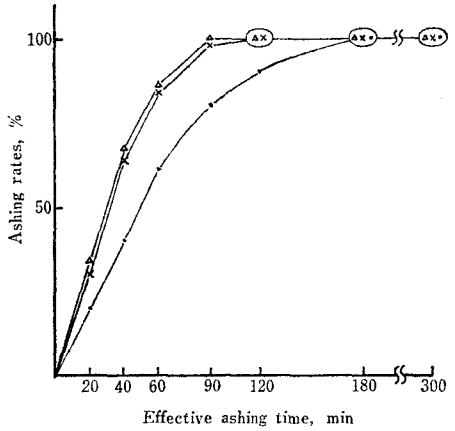
Element	Irradiation time (min)	Nuclide	Half-life	γ-Ray photopeak (keV)
Ag	60	Ag-110m	253 d	657.8
Al	1	Al-28	2.3 min	1778.9
As	60	As-76	26.3 h	559.2
Br	60	Br-82	35.6 h	554.3
Cd	60	In-115m	4.5 h	336.6
Co	60	Co-60	5.2 y	320.0
Cr	60	Cr-51	27.8 d	1173.6
Cu	5	Cu-66	5.1 min	1039.0
Fe	60	Fe-59	45.1 d	1098.6
Mg	10	Mg-27	9.5 min	844.0
Hg	60	Hg-203	46.9 d	279.1
I	10	I-128	25.0 min	442.7
In	60	In-116m	54.0 min	417.0
K	60	K-42	12.5 h	1524.7
La	60	La-140	40.2 h	486.8
Mn	60	Mn-56	2.6 h	846.9
Mo	5	Mo-101	14.6 min	590.8
Na	10	Na-24	15.0 h	1368.4
Ni	60	Ni-65	2.6 h	366.5
Sb	60	Sb-122	2.7 d	564.0
Se	60	Se-75	120 d	136.0
Sc	60	Sc-46	83.9 d	889.4
Ti	10	Ti-51	5.8 min	320.0
V	1	V-52	3.8 min	1434.4
W	60	W-187	24.0 h	479.3
Zn	60	Zn-69m	13.8 h	438.7

1・5・2 結　果

(i) 灰　化

先に調製した天然セルロースろ紙及びメンブラン・フィルター各2枚を用いた灰化試料について低温灰化時間に対する灰化率を求めた。すなわち，それぞれ7個の同一試料を準備し，20 分間から5時間までに7段階の灰化時間をとり，順次取り出し，精秤して減量を求めた。なお，有効灰化時間は高周波電源を入れて5分後からとした。又，試料は燃焼表面積ができるだけ大きくなるように石英ボート中に置き，1チャンバーに1試料ずつ挿入した。灰化率は有効灰化時間を5時間とした時の減量を 100 %として，試料の各灰化時間における減量をパーセントで表した。この結果をFig(1・14) に示した。

Fig(1・14) から，100 %灰化を得るためメンブラン・フィルターを基材とする試料では2時間，天然セルロースを基材とする試料では4時間の，灰化時間を採用した。



Fig(1.14) Ashing rates for filter materials in low temperature oxygen plasma

● Cellulose filter (55 mmφ, 2 sheets); △ Membrane filter (47 mmφ, 2 sheets); × Membrane filter mounted with graphite; Graphite : 1 mg, 47 mnnφ, 2 sheets

(ii) 回収率

２２種の元素群について，それぞれ灰化試料と非灰化標準試料との組み合わせで（２～４）回の繰り返し実験の結果，得られた回収率の平均値及びそれぞれの標準偏差を併せてTable(1・14)に示した。なお各試料の放射能測定時における計測値の統計誤差は0.4％から1.5％の間であり，回収率の標準偏差に比べて比較的小さい値であった。

Table(1・14)から明らかなように，天然セルロースろ紙を基材とし硝酸マグネシウムを灰分増量剤とした場合に，ヒ素(III)，セレン(IV)，セレン(VI)が74％から89％の間の回収率を示した。一般に硝酸マグネシウムは，電気炉による比較的高温での乾式灰化の際に試料中に添加されると，ヒ素，アンチモンなどの一部の元素の揮散を抑制することが従来から知られている。特にヒ素はピロヒ酸マグネシウムとなり揮散しにくくなる。[30] 本法の場合，その効果はヒ素(III)，ヒ素(V)，セレン(VI)について認められた。

メンブラン・フィルターを基材として塩化鉄(III)を灰分増量剤とした場合は，ヒ素(III)，ヒ素(V)，カドミウム，セレン(IV)，セレン(VI)が55％から94％の間の値となり揮散が認められた。この他の元素群については95％以上の回収率が得られた。

続いて，蒸気圧の低い無機塩や高い無機塩が共存する場合，それらの塩類が元素の回収率に及ぼす影響を調べた。すなわち，メンブラン・フィルターを基材とし，塩化鉄(III)を増量剤として，これに比較的蒸気圧の低い塩化カリウム，又は蒸気圧の高い塩化アンモニウムを共存させ，11 種の元素群について，その回収率を求めた。その結果，塩化カリウムの場合ヒ素(V)が 75 %であり，一方，塩化アンモニウムの場合，ヒ素(V)，カドミウム，クロム，鉄，アンチモンの 5 元素が 68 %から 94 %の間の回収率を示し，揮散が認められた。

次に，炭素微粉末を主成分とし，比較的多量の鉄を含む大気浮遊じんの灰化を想定し，これに類似の系で実験した。すなわち，メンブラン・フィルターを基材とし，塩化鉄(III)を増量剤として，これに黒鉛粉末を共存させて 22 種の元素群について検討した。その結果，塩化鉄(III)のみの場合，その回収率に有意の差は認められなかった。なお，水銀，臭素，及びヨウ素は上記のいずれの条件下でも 20 %以下の低い回収率を示した。しかし，これらの元素は中性子照射時の放射線効果により若干の損失があると思われるので，低温灰化時の損失としての回収率は求められなかった。

Table(1.14) **Percentage of recovery for elements in low temperature plasma ashing (%)**

Elements	Filter material and coexistent material				
	Cellulose $Mg(NO_3)_2$	Membrane $FeCl_3$	Membrane $FeCl_3$ + Graphite	Membrane $FeCl_3$ + KCl	Membrane $FeCl_3$ + NH_4Cl
Ag	99±2	98±2	98±2	98±3	99±2
Al	101±3	102±3	102±3		
As(III)	89±4	55±2	64±4		
As(V)	102±3	75±4	79±2	75±4	68±4
Cd	95±2	94±3	97±3	95±3	83±2
Co	101±5	100±5	100±4		
Cr	99±4	99±4	101±5	102±4	94±5
Cu	99±3	102±5	97±2		
Fe	100±6	98±5	98±4	95±5	92±5
Mg	99±5	99±5	99±5		
In	98±6	100±8	98±6		
K	99±3	102±3	102±3		
La	98±2	101±2	102±2	100±3	99±2
Mn	102±4	98±3	98±3	99±3	100±3
Mo	99±8	97±6	97±5	97±6	98±7
Na	96±3	98±3	99±3		
Ni	99±3	100±3	97±2		
Sb	100±5	101±5	97±3	100±5	93±2
Se(IV)	74±2	71±2	75±3		
Se(VI)	78±2	68±2	70±2		
Ti	97±6	101±6	98±6		
V	98±2	96±2	96±2	102±3	98±3
W	103±5	101±5	101±5		
Zn	98±3	102±7	101±5	103±5	95±3

1・5・3 考　察

低温灰化時の元素の揮発損失に関与する要素は，主成分として有機物の種類，試料中の元素の化学形，比較的多量の共存物質の有無とその種類，そして一連の灰化条件である。本研究ではろ紙を主体としてこれに諸種元素及び灰分増量剤としての硝酸マグネシウム，塩化鉄(III)，そして共存物質としての塩化カリウム，塩化アンモニウム，黒鉛粉末を一定の条件下で共存させて調製した試料に限定して検討した。従って，本結果が，様々な種類の試料に対して，それらの回収率を厳密に代表するものではない。理想的には灰化しようとする試料の種類ごとに，その都度回収率を求めるのが望ましい。しかし，一般に，いかなる条件下でも揮散する水銀，臭素，そしてヨウ素を除けば，その挙動に注意を要するのは3価ヒ素，5価ヒ素，カドミウム，4価セレン，そして6価セレンであろう。

黄ら[20]は元素量として1.01 μgから20.6 μgの元素を，それぞれの標準溶液から天然セルロースろ紙上に滴下し，これを円筒型の灰化容器で灰化した後，中性子照射し，濃塩酸で洗い出して放射能測定する方法で18種の元素群について回収率を報告した。これによるとヒ素，セレンについても定量的回収率が得られており本報と異なるが，これは用いた化学形の相違によると思われる。この外の結果と本報のメンブラン・フィルター基材，塩化鉄(III)灰分増量剤の場合及び，これに黒鉛粉末を共存させた場合の結果とは矛盾するものではない。

1・6　神戸市における浮遊粒子状物質中の微量元素成分の統計的解析の試み

1・5で「大気浮遊粒子状物質の発光分光分析」における分析方法に関する研究は終えた。そこで，本法を神戸市内の環境大気調査に適用し，今日迄ルーチン・ワークとして，その分析を続けてきた結果，多くの有益な分析値が得られてきた。

そこで，本項では，これらの分析値の一部を用いて，簡単なデーター解析を試みた。

まず，神戸市の東，西，2地点で継続的にサンプリングした浮遊粒子状物質の微量元素の測定値を用いて，その季節変動，そして元素間の相関性に基づく汚染物質発生源の推定を試みた。

一方，神戸市内7地点でサンプリングした浮遊粒子状物質の微量元素の測定値を用いて多変量解析を行ない，地域分布特性などについて解析を試みた。

1・6・1　大気浮粒子状物質サンプリング地点

試料採取地点は次のとおりである。

(O)；北区淡河町，山間部農村地域

(K)；北区鈴蘭台町，郊外住宅専用地域

(W)；垂水区平野町，郊外住宅専用地域

(H)；東灘区住吉町，大製鉄工場隣接地域

(E)；東灘区深江町，幹線自動車道路および高速道路添地点

(N)；長田区大道町，中小工場群地域

(B)；葺合区浜辺町，市街地中心部のオフィス街

1・6・2　神戸市東部および西部の2地点間における解析

簡単のために，神戸市東部に位置し，中小工場群地域である長田地区(N)，そして西部の大製鉄工場隣接地域である東灘地区(H)の2地点を選び出し，一定の統計的処理を施した。なお，本解析に使用した測定値のサンプリング期間は1972年

12月から1973年1月迄の1年間である。

(i) 季節変動および年間平均値

東灘および長田の測定点における分析元素の通年濃度変動をFig(1・15)〜(1・18)に示す。

これらの図に明らかなように，各元素とも春期および秋期に比較的高濃度示し，夏期および冬期に比較的低濃度を示しており，特に8月に最低濃度を示している。そして，両点における各元素濃度の変動パターンは，銀以外の全元素は，ほぼ類似している。

通年濃度変動係数を，次式によって求めた結果をTable(1・15) に示す。

$$\text{変動係数}(\%) = \frac{\sqrt{\dfrac{\Sigma(x_i-\bar{x})^2}{(n-1)}}}{\bar{x}} \times 100$$

x_i ： i 番目の測定値，$\bar{x}$ ：平均値

n ：測定数

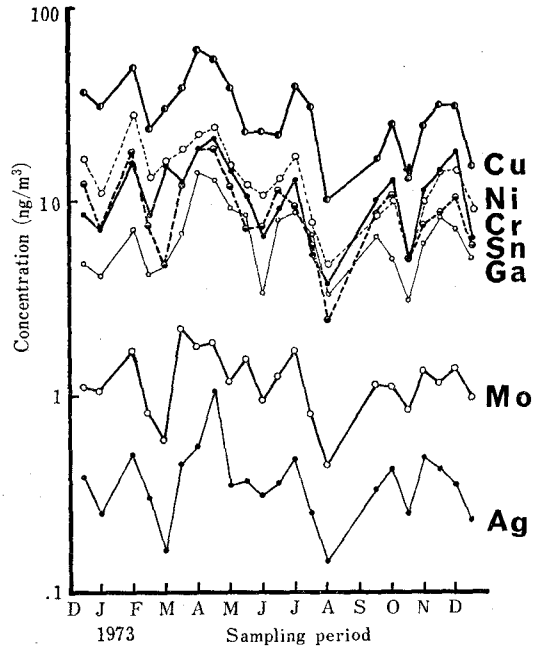
この表から明らかなように，変動係数は銀およびクロム以外のすべての元素について，長田の方が東灘より高値である。

総粉塵量および各元素濃度の平均濃度は，長田の方が約 20％程度高い。そして，大気浮遊粒子の微量金属組成は，両点において極めてよく類似している。

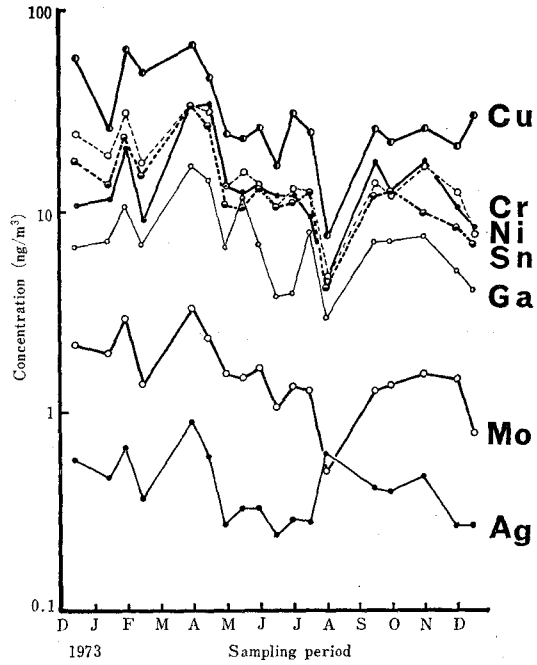
(ii) 相関性

両点において採取された同一試料中の元素間相関性を検討するため，それぞれの相関係数を計算した。なお，相関係数 r は次式により求めた。

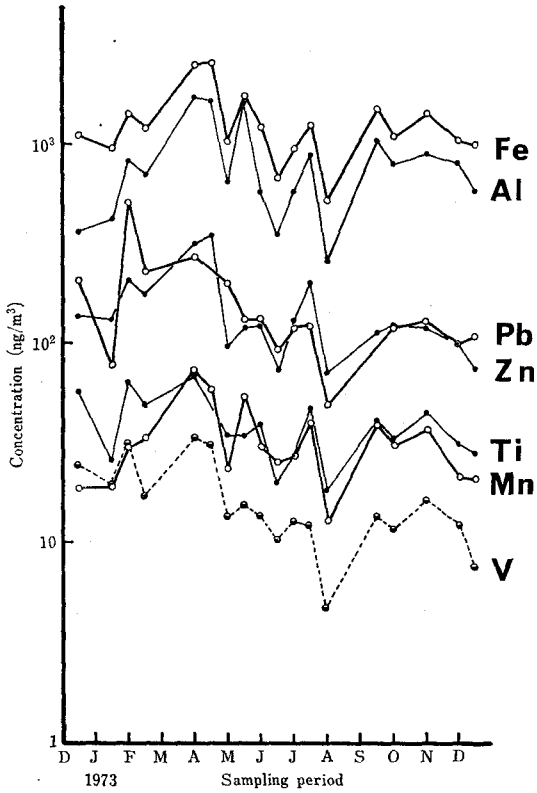
$$r = \frac{n\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \cdot \Sigma y_i}{\sqrt{n\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} \cdot \sqrt{n\Sigma y_i^2 - (\Sigma y_i)^2}}$$



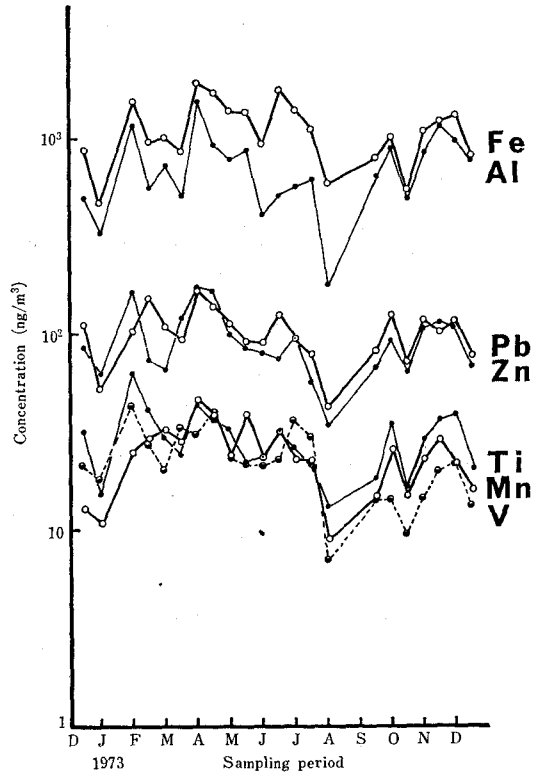
Fig(1.15) Seasonal variations of atmospheric concentrations of Cu, Ni, Cr, Sn, Ga, Mo and Ag at Higashinada.



Fig(1.17) Seasonal variations of atmospheric concentrations of Cu, Ni, Cr, Sn, Ga, Mo and Ag at Nagata.



Fig(1.16) Seasonal variations of atmospheric concentrations of Fe, Al, Pb, Zn, Ti, Mn and V at Higashinada.



Fig(1.18) Seasonal variations of atmospheric concentrations of Fe, Al, Pb, Zn, Ti, Mn and V at Nagata.

Table (1·15) Coefficient of variation (%)

Element	Higashinada	Nagata
Ag	48.9	42.2
Al	43.4	53.8
Cr	42.1	33.6
Cu	43.9	48.2
Fe	35.5	41.4
Ga	42.7	47.8
Mn	38.8	50.2
Mo	35.8	42.1
Ni	42.5	48.9
Pb	28.7	68.2
Sn	46.3	52.9
Ti	39.2	46.6
V	42.6	57.9
Zn	38.8	52.3

Table(1.16) Mean value of each element and total dust (ng/m^3)

Element	Higashinada	Nagata	Nagata/Higashinada
Ag	0.38 (8.4)	0.46 (8.8)	1.21
Al	761 (1.68×10^4)	832 (1.57×10^4)	1.09
Cr	11.5 (254)	14.6 (275)	1.27
Cu	30.2 (667)	30.9 (583)	1.02
Fe	1170 (2.58×10^4)	1320 (2.49×10^4)	1.13
Ga	6.84 (151)	7.50 (142)	1.10
Mn	30.6 (675)	42.5 (802)	1.39
Mo	1.24 (27.4)	1.63 (30.7)	1.31
Ni	14.3 (316)	16.9 (319)	1.18
Pb	108 (2.38×10^3)	168 (3.17×10^3)	1.56
Sn	9.59 (212)	13.6 (257)	1.42
Ti	26.0 (574)	34.3 (647)	1.32
V	23.9 (528)	28.1 (530)	1.18
Zn	96.6 (2.18×10^3)	151 (2.87×10^3)	1.56
Total dust	4.53×10^4	5.30×10^4	1.17

The number written in bracket is the ppm content for the total dust.

得られた結果をTable(1・17)および(1・18)に示す。

これらの表に明らかなように，元素間の相関係数が0.8以上で関連づけられる元素群は次の通りとなる。すなわち，東灘においては，Cu − Ni − Sn − Zn の元素群であり，長田においては，Cu − Cr − Fe − Ga − Mn − Mo − Ni − Sn − Zn およびAl − Fe − Ga − Ti の2元素群である。長田において分類された前者の元素群は，東灘において認められた元素群とその構成元素がほぼ一致しており，主として長田地域の工場から排出され，東灘地域まで拡散されているものと思われる。

Al − Fe − Ga − Ti の元素群は，土壌構成成分とほぼ一致しており，このことより主として土壌起源の元素と思われる。

次に，両地点で同時期に採取した試料中の各元素について，地点間の相関係数

をTable(1・19)に示す。

この表に明らかなように，銀を除く全元素は,両地点間に比例的相関性が認められる。これは，前記したように両地点における各元素の季節変動のパターンの類似性に符号するものである。

Table(1.17) Correlation coefficient between each element in Higashinada

	Ag	Al	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Ti	V	Zn
Ag	1.000	0.480	0.709	0.717	0.633	0.735	0.444	0.729	0.671	0.546	0.798	0.539	0.618	0.815
Al	0.480	1.000	0.754	0.596	0.692	0.692	0.710	0.470	0.571	0.628	0.616	0.667	0.379	0.778
Cr	0.709	0.754	1.000	0.795	0.722	0.758	0.672	0.639	0.789	0.669	0.744	0.674	0.580	0.843
Cu	0.717	0.596	0.795	1.000	0.667	0.755	0.640	0.713	0.918	0.585	0.882	0.577	0.794	0.881
Fe	0.633	0.692	0.722	0.667	1.000	0.862	0.656	0.571	0.684	0.716	0.733	0.791	0.653	0.732
Ga	0.735	0.692	0.758	0.755	0.862	1.000	0.426	0.694	0.646	0.585	0.746	0.735	0.606	0.764
Mn	0.444	0.710	0.672	0.640	0.656	0.426	1.000	0.400	0.771	0.690	0.718	0.486	0.633	0.750
Mo	0.729	0.470	0.639	0.713	0.571	0.694	0.400	1.000	0.709	0.401	0.761	0.516	0.682	0.805
Ni	0.671	0.571	0.789	0.918	0.684	0.646	0.771	0.709	1.000	0.573	0.871	0.577	0.862	0.866
Pb	0.546	0.628	0.669	0.585	0.716	0.585	0.690	0.401	0.573	1.000	0.643	0.750	0.436	0.634
Sn	0.798	0.616	0.744	0.882	0.733	0.746	0.718	0.761	0.871	0.643	1.000	0.538	0.737	0.911
Ti	0.539	0.667	0.744	0.577	0.791	0.735	0.486	0.516	0.577	0.750	0.538	1.000	0.519	0.636
V	0.618	0.379	0.580	0.794	0.653	0.606	0.633	0.682	0.862	0.436	0.737	0.519	1.000	0.715
Zn	0.815	0.778	0.843	0.881	0.732	0.764	0.750	0.805	0.866	0.643	0.911	0.636	0.715	1.000

(745) 51

Table(1.18) Correlation coefficient between each element in Nagata

	Ag	Al	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Ti	V	Zn
Ag	1.000	0.367	0.471	0.495	0.499	0.595	0.549	0.561	0.586	0.392	0.652	0.474	0.441	0.688
Al	0.367	1.000	0.761	0.375	0.930	0.885	0.680	0.517	0.574	0.291	0.614	0.943	0.284	0.713
Cr	0.471	0.761	1.000	0.657	0.902	0.855	0.849	0.774	0.824	0.570	0.884	0.796	0.553	0.854
Cu	0.495	0.375	0.657	1.000	0.580	0.653	0.673	0.887	0.891	0.863	0.821	0.385	0.926	0.691
Fe	0.499	0.930	0.902	0.580	1.000	0.947	0.859	0.709	0.781	0.480	0.808	0.925	0.463	0.868
Ga	0.595	0.885	0.855	0.653	0.947	1.000	0.801	0.807	0.837	0.551	0.860	0.892	0.570	0.862
Mn	0.549	0.680	0.849	0.673	0.859	0.801	1.000	0.701	0.830	0.806	0.800	0.681	0.609	0.918
Mo	0.561	0.517	0.774	0.887	0.709	0.807	0.701	1.000	0.959	0,748	0.929	0.553	0.827	0.761
Ni	0.586	0.574	0.824	0.891	0.781	0.837	0.830	0.959	1.000	0.790	0.936	0.605	0.843	0.846
Pb	0.392	0.291	0.570	0.863	0.480	0.551	0.806	0.748	0.790	1.000	0.684	0.283	0.900	0.610
Sn	0.652	0.614	0.884	0.821	0.808	0.860	0.800	0.929	0.936	0.684	1.000	0.696	0.745	0.887
Ti	0.474	0.943	0.796	0.385	0.925	0.892	0.681	0.553	0.605	0.283	0.696	1.000	0.322	0.774
V	0.441	0.284	0.553	0.926	0.463	0.570	0.609	0.827	0.843	0.900	0.745	0.322	1.000	0.626
Zn	0.688	0.713	0.854	0.691	0.868	0.862	0.918	0.761	0.846	0.610	0.887	0.774	0.626	1.000

Table(1.19) Correlation coefficient of element in the sample taken in the same period at Higashinada and Nagata.

Element	Correlation coefficient
Ag	0.400
Al	0.734
Cr	0.772
Cu	0.796
Fe	0.553
Ga	0.702
Mn	0.511
Mo	0.686
Ni	0.859
Pb	0.766
Sn	0.876
Ti	0.844
V	0.834
Zn	0.751

(iii) 考　　察

神戸市の東西2点における1ケ年間の分析結果のみにより，神戸市の大気汚染の全貌についての早急な結論を出すことはできない。しかし，これらの結果に基づいて，今後の研究を推進するための基礎になる推論を得ることができる。それらの推論を次に記す。

Fig（1・15）～（1・18）に示した各元素の季節変動のパターン，Table（1・16）に示した微量金属成分組成の年間平均値，およびTable(1・19）に示した同時期における各元素濃度の相関性について，両観測点において得られたそれぞれの結果は，相互に極めてよい類似性が認められる。従って，神戸市内における大気浮遊粒子状物質は，長田－東灘間でほぼ均一に拡散されていることと思われる。

長田は東灘に比べて各元素濃度および通年濃度変動係数が比較的高値であることに基づいて，神戸市の大気浮遊粒子状物質中に含まれる金属元素の主な汚染源は，長田の測定点近くに位置した中小工場群であると推定されている。すなわち，神戸市内では年間を通じて西風が比較的強く，これにより東へ汚染元素の濃度減少が生じているものと思われる。

なお，東灘測定点の西南方向には大製鋼所があるが，これによる寄与は比較的少ないと思われる。

1・6・3　神戸市内7測定点間における微量元素の地域分布特性

1・6・1で示した神戸市内7地点でサンプリングし，発光分光分析法により測定した14種の元素の測定値について，その月別，並びに年平均値を多変量解析法としての主成分々析法およびクラスター分析法に適用し，電子計算機を用いて分析した。

主成分々析法およびクラスター分析法に関するプログラムは市販のものをそのまま使用した。また電子計算機は神戸市役所電算課のIBM−370型を使用した。

本解析に使用した測定値のサンプリング期間は1975年5月から1976年4月迄の1年間である。

(i)　元素成分々析

各測定元素の年平均値を分析したところ，主成分々析およびクラスター分析ともにO地点(北区淡河町)の成分割合が，その他の地点と異なる傾向が認められた。この結果をFig(1・19)およびFig(1・20)に示す。このことは工業地域が六甲山の南側に集中する一方，O地点は六甲山の北側に位置する山間部にあると言う地理的要因によるものであろう。

さらに主成分々析結果の第2成分の大きさは我々が実感する各地点の自然度，そして別途測定されているSOx濃度に，ほぼ正比例している。また，この第2成分の大きさはAl，Ti，成分の相対量の増大にも比例することが認められた。

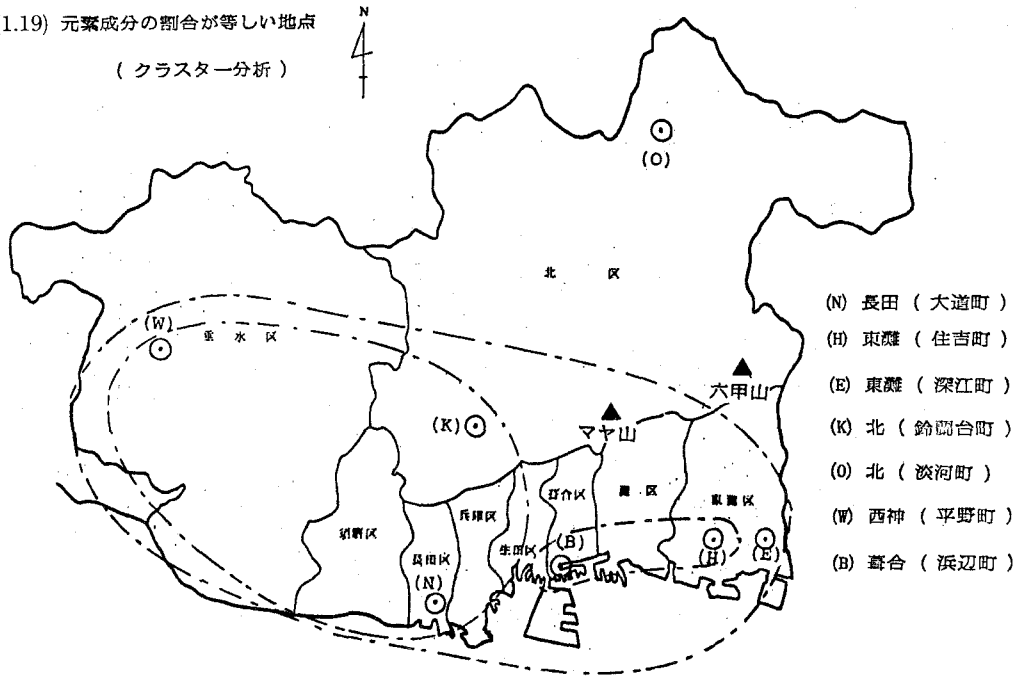
(ii)　元素の地域分布特性

上記と同様にして，Al，Tiが，その他の元素とは異なる地域分布をすることが判明した。この結果をFig(1・21)に示す。

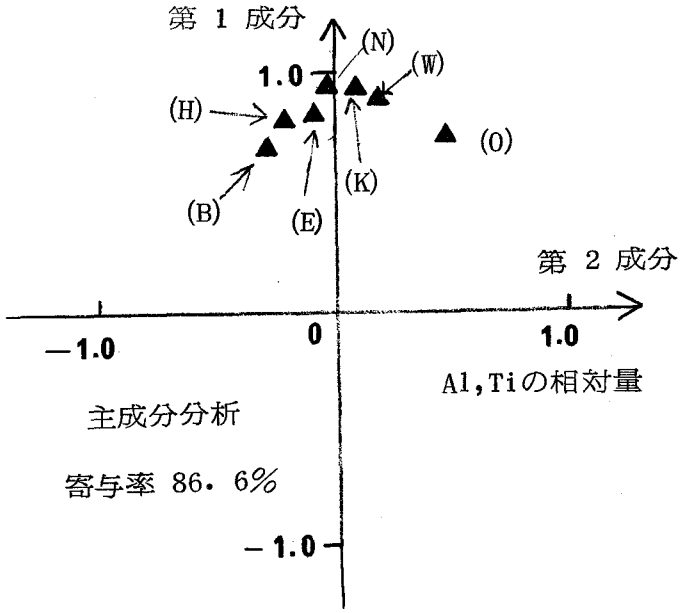
すなわち，第1成分は市街地高濃度分布の軸，そして第2成分は神戸市中央部に位置するH地点(東灘区住吉町)，B地点(葺合区浜辺町)，が高濃度で，神戸市東部，西部に位置するE地点(東灘区深江町)，N地点(長田区大道町)が低濃度分布の軸と解釈できる。

Fig(1.19) 元素成分の割合が等しい地点

（クラスター分析）



Fig(1.20)　基本分布



主成分分析

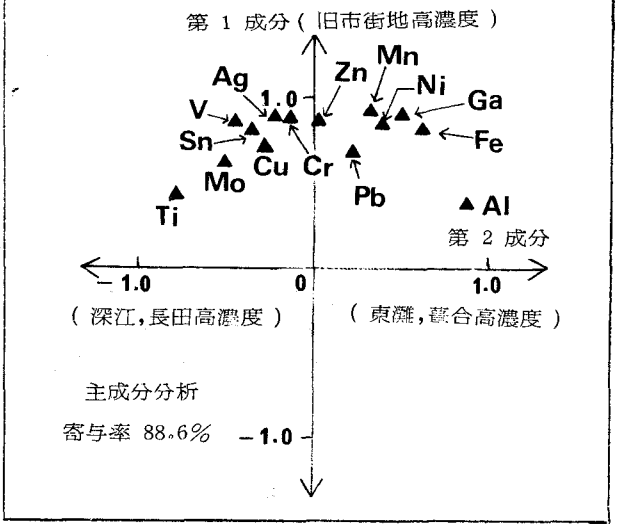
寄与率 86．6%

ここで元素別に変動係数を算出するとTable(1・20)に示したようにAlが最小でTiがこれに続く。つまりAlおよびTiは，その他の元素に比べ，一様分布に近く，自然発生要因が大きいと思われる。さらに広域的大気安定指数として六甲山（海抜932 m）と平地との気温差が5℃以内の日数と毎月の各元素濃度との相関係数を算出したところ，3地点のAlと2地点のTiとに危険率5％で有意の相関が認められた。しかし，この他の元素間には有意の相関は認められなかった。このことはAlおよびTiの広域的自然発生要因が大きいことを裏付けるものであろう。

Tabl((1·20)　各元素の変動係数

Elements	σ/m (%)
Al	12.0
Ti	31.1
Sn	33.6
Mn	36.6
Cu	38.7
Pb	41.1
Ag	41.2
Ga	41.8
Cr	42.6
V	44.8
Ni	46.9
Fe	49.6
Zn	49.7
Mo	98.5

Fig(1.21)　全市分布



1・7 要　約

ハイボリューム・エアサンプウーとガラス繊維沪紙を用いるサンプリング方法と発光分光分析法の組合せによる浮遊粒子状物質の分析はNASN法と呼ばれ1960年代前半から，米国の公定分析法として行なわれてきた。[1)]

米国ではサンプリング方法についてはNASN法に準じ，測定法には原子吸光分析法を採用し，数種の金属成分を分析する方法が1960年代中期から一般に行なわれるようになった。しかし当時，発光分光分析法による測定は殆んど行なわれていなかった。

1960年代後期になって，杉前ら[2)-4)]がハイボリューム・エアサンプラーとガラス繊維沪紙の組合せによるサンプリングにより，得た浮遊粒子状物質につき，発光分光分析する方法を初めて提案した。

筆者らも，これに前後して，この種の発光分光分析法の研究に着手した。

本研究の目的は，各自治体，研究所などで業務として，経常的に行なわれる環境調査の一環である大気中浮遊粒子状物質中の微量元素群の測定に適用するため，簡便，迅速に精度よく多元素同時分析が可能なルーチン分析法の開発である。

従来から行なわれてきたハイボリューム・エアサンプラーによるサンプリングは，大量の大気を短時間に集める場合には有効な手段である。すなわち，工場などの労働衛生管理の面で重要な作業環境の測定，また特定発生源調査などの短期間における濃度変動を調査する目的には適した方法である。しかし，筆者らが目的とする一般環境調査に適用することは，必ずしも有利ではない。

このような目的には，低流速のローボリューム・エアサンプラーを用いて，1ケ月間程度の連続サンプリングをすることにより，その平均濃度として測定することが，長期間に渡り経常的に監視をする必要性からも望ましいと思われる。そこで，本研究はローボリューム・エアサンプラーによるサンプリングを前提として，この種の測定方法の開発を目的とし，順次研究を進めてきた。

当初，ガラス繊維沪紙とローボリューム・エアサンプラーとの組合せによりサンプリングした浮遊粒子状物質について，これに含まれる微量元素を酸抽出後，有機キレート剤を用いる共沈法により前濃縮した。そして得られた沈殿を電気炉中

で灰化した後，発光分光分析する方法を開発した。しかし，ガラス繊維沪紙を捕集用沪紙として用いることは，長期間通気の場合の通気抵抗が少ないこと，沪紙自体の物理的強度が十分であること等，物理的性質には優れているが，分析化学的には不利な点が多々ある。さらに，有機キレート剤による共沈・濃縮法の適用は操作の繁雑さを招き，簡便迅速性に欠ける難点があった。

これらのことから，物理的性質では若干，ガラス繊維沪紙より劣るが，化学的純度が高く，かつ簡便に灰化することのできるメンブラン・フィルターを採用することにした。また前処理法として低温灰化法を採用することにより，前記の有機キレート剤による前濃縮操作は不要となり，本法は一挙に簡易化され実用性が増大した。

続いて，標準試料列調製法の簡便化について研究を進めた。すなわち，米国SPEX社製の市販，49元素共存標準物質であるSpex Mix. No.1000の採用により，これをIn_2O_3粉末で段階的に希釈すると言う方法で標準試料列の調整が簡易化できた。この標準試料列は，その形状が粉体であるため，他からの汚染に注意すれば比較的長期間の保存が可能であり，これまでの様に，分析の都度新しく調製する必要がない。従って，検量線作成のための操作が簡略化された。

このようにして，本法は実用法として，ほぼ確立されたが，さらに分析現場で実際のルーチン・ワークに適用するために，その応用性の拡大と迅速性の向上を計る必要がある。すなわち，ルーチン分析法としては多種の元素組成と広い濃度範囲を持つ試料に応用でき，かつ多数の試料を短時間に分析処理できる簡便迅速性を兼ね備えなければならない。筆者はこれらの条件を満すため，さらに二，三の検討を加えた。すなわち，諸種試料のIn_2O_3による適正な希釈倍率の決定と，さらに定量値算定の能率化と再現性の向上のために検量線の取扱い方法の改善を検討した。

この結果，二段階希釈法の採用により，本法における14種の元素については1 ppm～10,000 ppmの濃度範囲で精度よく，その分析が可能となった。また検量線を最小二乗法による回帰直線として求めることにより，その計算操作の簡略化と迅速化が達成できた。

以上のような，一連の研究により，大気中浮遊粒子状物質の発光分光分析法に

関するルーチン分析法の開発を終えた。

なお，ローボリューム・エア・サンプラーを用いるエア・サンプリング法は，1972 年に環境庁通達，環境基準の標準測定法において，公定法として採用されている。また，これとメンブラン・フィルターの組合せは，1972 年に筆者が用いたのが最初である。しかし，今日では半ば公定法となりつつあり，多方面で，この方式のエア・サンプリングが行なわれるようになった。ちなみに，このサンプリング方法は，1979 年 8月から 10 月の環境庁による全国一斉の環境調査において，その「環境大気調査測定方法等指針」に採用され，実施されている。

以上のようにして確立した本発光分光分析法において，これを構成する重要な操作の一つは浮遊粒子状物質の低温灰化法である。この灰化処理が本法の利点である簡便迅速性を支えていることは言うまでもない。従って，この際の元素の揮発損失について明確にすることが重要な課題である。

そこで，中性子放射化分析法により，25 元素について，低温灰化処理後の回収率を個々に求めた。その結果，本法における 14 種の定量元素については揮発損失の恐れの無いことを確認した。

筆者らは 1975 年以来，本法を実際のルーチン・ワークに適用してきた。すなわち，神戸市内 7 地点に設置したローボリューム・エアアンプラーを用い，毎月 1 回定期的に沪紙交換を行ない，14 種の微量元素濃度の月変動を継続して調査してきた。この経験から本法は実用的ルーチン分析法として十分満足でき，推奨でき得る方法であると言える。

最後に，これ迄に得られた測定値の一部を用いて，統計的手法により，若干の解析を行なった。この結果，季節変動，地域分布特性に一定の規則性が認められた。

1・8 文　献

1) U.S. Public Health Service:"Air pollution Measurements of the National Air Sampling Network", p.213(1963)

2) 長谷川，杉前；分化，20 840(1971)

3) 杉前；Analytica Chimica Acta., 78 ,107(1975)

4) 杉前；Anal.Chem., 47 1840(1975)

5) D.R.Scott, W.A.Loseke, L.E.Holboke, and R.J.Thompsom;Appl. Spectrosc., 30, 392(1976)

6) W.H.Zoller, G.B.Gordon;Anal. Chem. 42 257(1970)

7) 水野謹吾，山田二朗，太田法明；分化，20 1235(1971)

8) J.R.Kean, E.R.Fisher; Atnos. Environ., 2 603(1968)

9) 橋本芳一；ぶんせき，4 250(1975)

10) 橋本芳一ほか；Eoviron. Sci.&Technol., 10 815(1976)

11) R.L.Mitchell, R.O.Scott; J.Soc.Ind., 66 ,330(1947)

12) R.L.Mitchell; Analyst, 71. 361(1946)

13) R.L.Mitchell; Common Wealth Bureau of Soil Science Tech. Commun, 44(1948)

14) R.L.Mitchell, R.O.Scott Spectrochim.Acta 3, 367(1948)

15) G.E.Heggen, L.W.Strock;Anal.Chem., 25 ,859(1953)

16) M.C.Farguhar, J.A.Hill,M.M.English; ibid, 38,208(1956)

17) 今井，伊東，浜口，日下，藁科；分化，22 551(1973)

18) 今井，古谷，日下，浜口；大気汚染学会誌，9 742(1975)

19) R.Dams, K.A.Rahn, J.W.Winchester,; Environ. Sci.& Technal., 6, 441(1976)

20) 黄　金旺，樋口英雄，浜口　博；分析化学，22 1586(1973)

21) 大森佐与子，三浦武夫，日下　譲，辻　治雄，佐川直史，古谷史郎，玉利裕三：Radiosotopes, 24. 396(1975)

22) 山県　登：分析化学，20 515(1971)

23) 田中衛男，石原利克，森山繁隆：食衛誌，**17** 474(1976)

24) G.E.Gleit;Anal. Chem., **37** 314(1965)

25) 穂積啓一郎：化学の領域，**25** 713(1971)

26) 穂積啓一郎，松本　守：分析化学，**21** 206(1972)

27) 穂積啓一郎，北村桂介，藤田智美，水野謹吾：同上，**24** 410(1975)

28) 及川紀久雄，大八木義彦：同上，**25**， 630(1976)

29) 日本薬学会編："衛生試験法注解"，278(1973)

第　2　章

有機共沈剤を用いる金属キレートの捕集と天然水中の微量金属元素の中性子放射化分析法

諸種の天然水中の微量溶存元素を多元素同時分析することは，環境科学的な諸問題を考える上でも，また地球科学的にも重要なことである。

従来，この種の分析には発光分光分析法，原子吸光分析法，蛍光X線分析法，そして時には放射化分析法が用いられてきた。

一方，近年，高分解能のGe(Li)半導体検出器の出現により，これを用いて諸種の放射性核種を同時測定し，γ－線スペクトロメトリーする中性子放射化分析法が，その価値を増大させてきた。

中性子放射化分析法を水試料中の微量元素の分析に適用するためには，一定の前濃縮操作を必要とする。最も簡単な前濃縮法は蒸発乾固することである。これによれば蒸発残査中に共存する^{24}Na，^{38}Cl，^{56}Mnなどの中半減期以上の寿命を持ち，かつ強い誘導放射能を持つ核種が生成する為，分析対象元素のうち，短中半減期で生成放射能が比較的弱い核種は顕著な妨害を受ける。また，このような非破壊分析的方法では，測定までに比較的長時間の冷却期間を必要とし，結果として短寿命核種の測定が不可能となる。かくして，分析対象となる微量元素群のみを中性子照射の前にグループで分離・濃縮する方法が有用性を増す。この前分離により水試料中に溶存する主成分元素からのマトリックス効果を除くことが出来る。しかし照射前分離であるから，その操作中に他からの汚染や，成分元素の損失を防ぐための注意が必要である。

このような微量成分元素の前濃縮操作は，大容量の水試料の分析処理を可能にし，結果として分析元素の検出限界を低くすることになる。

共沈法による微量金属イオンの分離濃縮法は，水酸化アルミニウムや水酸化鉄のようなコロイド状無機共沈剤を用いる方法が一般的であった。しかし，天然水中の微量元素濃度は，おおむねppbオーダーである。従って，これに用いる共

沈剤としての鉄，アルミニウムの純度が問題となる。

他方，有機キレート剤と有機共沈剤の組合せによる分離濃縮法は中性子放射化分析法のための前処理法として，最も適当な方法と思われる。すなわち，1) 用いる有機キレート剤の種類を変えることにより，その分離の選択性そのものを選べること。2) 有機キレート剤および有機共沈剤ともに，これを構成する元素はH．C．O．Nであり、いずれも熱中性子による照射では誘導放射能を生成しないこと。3) これらの有機化合物は無機共沈剤の場合の鉄やアルミニウムと異なり，その精製が比較的容易なこと。等の理由による。

分析対象元素をキレート化合物にし，水に難溶性の固体有機物を分散沈殿させ，それにキレート化合物を捕集する方法は固体溶媒抽出法と呼ばれる。この種の濃縮方法はKuznetsov.[1]やMayasoyedova[2]により最初に提案された。

これらの方法によれば，多量の水溶液試料中に溶存する微量元素を比較的少量の固体有機物中に分離濃縮することが出来る。そして，キレート生成の条件を選定して，その分離を選択的にすることもできる。

Tappmeyerら[3]はオキシンなどをキレート試薬とし，フェノール・フタレン，およびβ－ナフトールを捕集剤として，Co，Ag．Ni，Cu．Cd，MoおよびPb などにつき検討し，これらの系に溶媒抽出の理論式が良い近似で適用できることを示した。松井ら[4]はCo，Sc，Zn，Lu，EuおよびFe の各オキシン塩の捕集剤として，α－ナフトール，o－フェニル・フェノールおよびO－O′ジフェニルの捕集力がすぐれていることを示した。また，藤永ら[5]も同様の結果について報告した。

本研究では，有機化合物を用いる天然水中の微量金属イオンの捕集方法に関する基礎的検討と，そして中性子放射化分析法への応用について検討した。有機キレート剤としては，殆んどの金属イオンとキレート形成する多様な能力を持つオキシン（8－ヒドロキシキノリン）を採用した[6)-11)]。そして有機共沈剤には，2～3検討したもののうち，金属キレートを最も効果的に捕集する能力を持つ，o－フェニル・フェノール（OPP）を採用した。そして，この前濃縮法を用いて天然水中のAl，Cu．Zn，MoおよびUを中性子放射化分析した。

2・1 実　験

i) 装置

熱中性子照射は京都大学原子炉実験所KUR－1により，出力5MW運転時，熱中性子束 $2\cdot3\times10^{13}\cdot n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$ で行なった。

放射能の測定は22cc Ge(Li)半導体検出器(ORTEC，Model8102)付属1024チャンネル波高分析器(TMC，Model CN1024)を用いた。

なお，この組合せにおける測定のFWHMは ^{60}Co の1.332 Mevの光電ピークにおいて4.3 Kevであった。

前濃縮法における回収量実験には，放射性トレーサーを用い，その測定には3×3インチNaI(Tl)シンチレーターを検出器として，100チャンネル波高分析器(TMC.Model 102)を用いて行なった。また一部の回収量実験はダブルビーム分光々度計(日立，UV−VIS，Model 139)を用いて吸光々度法により行なった。

ii) 試薬および標準試料

試薬；酸類，アンモニア水，および有機溶媒は全て特級試薬を2回蒸留したものを用いた。

オキシンは2回水蒸気蒸留し，OPPおよびジフェニルは水蒸気蒸留後，飽和アルコール溶液から再結晶し，そしてナフタレンは昇華精製したものをそれぞれ用いた。2−M酢酸アンモニウム溶液はジチゾン−クロロホルム溶液で処理し，精製した。

標準試料；アルミニウム，銅および亜鉛(全て99.999％)を少量の希硝酸に溶解し，これらを純水で希釈して，アルミニウムとして98.4μg/100μℓ，銅として100μg/100μℓおよび亜鉛として994.5μg/100μℓとして使用した。

バナジン酸アンモニウム，および酢酸ウラニール(特級試薬)は純水に溶解し，バナジウムとして100μg/100μℓ，ウラニウムとして32.5μg/100μℓとした。

1分間照射用標準試料は(9.8μgAl＋1μgCu＋1μgV)/100μℓの混合標準溶液の少量を細いポリエチレン・チューブに封入し，試料と共に中性子照射に

供した。そして照射後の放射能測定には，その100 μℓ を正確に採り用いた。5分間，または10分間照射用試料は（99.5 μg Zn＋0.33 μg U）/100 μℓ の混合溶液をポリエチレン・チューブに封入し，照射後，その100 μℓ を測定に供した。

放射性トレーサー溶液；日本放射性同位元素協会より入手したキャリヤー・フリー状態の ^{65}Zn，^{54}Mn，^{60}Co，および ^{110m}Agを希硝酸で所定の放射能強度にまで希釈し，トレーサーとして使用した。

iii) 分析試料

試料水は採取後，直ちにミリポア・フィルター（HAWP 047，ポアサイズ0.45 μm）で沪過して浮遊懸濁物を除去したのち，高純度塩酸でpHを1.5程度として分析に供した。

本研究で扱う天然水試料は次の通りである。

地下水；西宮市に湧出する地下水脈で灘の酒造用水として知られる「宮水」

湖沼水；琵琶湖中央部の表相水

海　水；白浜海岸より4Km沖合の黒潮海流表相水

iv) 前濃縮操作

2通りの前濃縮操作を行なった。

操作A法）　まず5％オキシン－10％酢酸溶液の10 mℓを1000 mℓの試料水に加え，そしてpHを5.2，6.5，または9.5付近にアンモニア水で調整した。続いて1 gの有機共沈剤を溶液状か，または粉末状で投入した。すなわち，有機共沈剤を適当な溶媒に溶解（1 gナフタレン/20 mℓエタノール，1 gビフェニル/5 mℓアセトン，そして1 g o－フェニル・フェノール/5 mℓアセトン）した溶液状で，試料水を攪拌しつつ加えると，直ちに微粒子となり試料溶液中に析出する。この状態で5分間攪拌を続けた後，ミリポア・フィルター（RAWP 047　ポアサイズ1.2 μm）で沪別する。沪紙上の沈殿物はpH 5.2に調整した0.1％オキシンを含む水溶液で洗浄し，風乾した。

回収量実験の一部は，これらの沈殿物をベンゼン，またはクロロホルムに溶解

したのち，吸光分光分析法により行ない，また一部の金属は放射性核種を用いるトレーサー実験法に依った。

操作B法）　前記と同じオキシン溶液の１０㎖を500㎖の試料水中に加え，１Ｎアンモニア水でpHを調整する。この試料溶液はキレート形成の完全と沈殿の熟成を計るため６０℃ウォターバス中で２０分間保持した。次いで，２ｇのＯＰＰをアセトン溶液から加えた後，試料溶液を６０℃に保ちつつ１０分間攪拌を続ける。この間，低融点物質であるＯＰＰは融解状態である。従って，ＯＰＰとオキシン塩の間に液一液抽出が進む。

沈殿熟成後，試料溶液は，さらに攪拌を続けつつ急冷し，有機共沈剤を析出せしめ，上記と同様に沪別し，洗浄処理後，無塵ボックス中で乾燥する。

V）中性子照射および放射能測定

操作B法により調製した試料は予め洗浄したポリエチレン・シートと硫酸紙に包み，標準試料と共に中性子照射用ポリエチレン容器に封入した。そして照射中に試料が融解するのを防ぐため，予めドライアイスで冷却した。中性子照射時間はAl，V，およびCuの定量の場合には１分間，そしてZn，MoおよびUの場合は５分間ないし１０分間とした。

照射後，試料は直ちに少量のクロロホルムに溶解して放射能測定用ポリエチレン容器に移し，全量を５㎖として測定に供した。

対照用標準試料は，その100μℓを測定用ポリエチレン容器にとり，水で全量を５㎖として同様に測定した。

Ge(Li)検出器付属，マルチチャンネル波高分析器により得られた測定値は，一担，紙テープに収納し，のちに，これをコンピューターに導入しγ線スペクトロメトリーした。

Table(2・1)に本研究において定量分析に用いた核種，γ線エネルギーなどの核データを示した。

Cuの定量には^{66}Cuからの1.039 Mevのγ線を用いた。これは^{64}Cuの511 Kevのアナヒレーションピークが試料中に共存する^{24}Na，^{80}Br，^{56}Mnなどの他核種からの影響を受けるためである。

Table(2.1)

Nuclear data

Nuclide	Abundance, %	Isotope	Half-life	σ_{act}, barn	γ-Ray energy, MeV
^{27}Al	100	^{28}Al	2.31 m	0.21	1.780
^{51}V	99.76	^{52}V	3.76 m	4.5	1.434
^{65}Cu	30.9	^{66}Cu	5.1 m	1.8	1.039
^{68}Zn	18.56	^{69m}Zn	13.8 h	0.10	0.439
^{98}Mo	23.75	^{99}Mo	67 h	0.51	0.740, 0.372
		↓			
		^{99m}Tc	6.0 h		0.141
^{100}Mo	9.62	^{101}Mo	14.6 m	0.20	0.191, 0.59, 0.51
		↓			
		^{101}Tc	14.0 m		0.307
^{238}U	99.28	^{239}U	23.5 m	2.8	0.0747
		↓			
		^{239}Np	2.35 d		0.106 (Pu *K* X-ray), 0.228, 0.278

Mo は照射後 1800 分間の冷却の後に生成してくる ^{99}Mo の娘核種である ^{99m}Tc の 141 Kev の γ 線を測定した。海水中の Mo を分析する際は，海水中に含まれるUの核分裂生成物として，$^{99}Mo \rightarrow {}^{99m}Tc$ のアイソトープ・ペアーが生成するため，予めUの標準試料から ^{99m}Tcを測定しておき，その寄与分を補正する必要がある。Uの分析には ^{239}Uからの 74.7 Kevの γ 線を主として用いた。400 分間以上の冷却時間をとる場合には ^{239}Uからの ^{239}Np の 106 Kev の光電ピークを用いるのが精度的に有利である。

2・2 結　果

i) 操作法Aにおける金属オキシン塩の共沈

本操作におけるCo，Zn，Mn，そしてAgについての回収量実験は、これらの放射性核種を用いるトレーサー実験法に依った。

各実験結果は2～3回のくり返し実験により得られたものの平均値として，Table(2・2) に示した。

Table(2.2)

Collection yields of manganese, cobalt, zinc and silver by Procedure A

Element	Amount, μg	Tracer	Collector	Coprecipitation yield, %					
				pH 5.2		pH 6.5		pH 9.5	
				Sol.*	Pow.**	Sol.	Pow.	Sol.	Pow.
Mn	100	^{54}Mn	Naphthalene	0	0	74	76	70	55
			Biphenyl	0.5	0	58	68	63	55
			o-Phenylphenol	0	0	76	46	82	95
Co	50	^{60}Co	Naphthalene	48	63	43	47	24	13
			Biphenyl	19	54	18	47	13	9
			o-Phenylphenol	91	91	83	91	87	95
Zn	50	^{65}Zn	Naphthalene	100	99	100	84	91	89
			Biphenyl	94	100	100	92	81	98
			o-Phenylphenol	96	97	95	97	97	100
Ag	50	^{100m}Ag	Naphthalene	12	6	5	7	4	8
			Biphenyl	6	2	5	9	8	6
			o-Phenylphenol	75	79	47	77	80	51

* The organic coprecipitant was dispersed by using its alcoholic or acetone solution.
** The organic coprecipitant was dispersed in pulverized form.

これらの結果は若干ばらついているが，しかし一定の傾向が認められる。すなわち，微量元素群の共沈の程度は有機共沈剤の添加方法には大きく依存しない。

Mn の場合の共沈率に対するpHの効果は次のように理解できる。すなわち，Mnイオンはオキシンとの生成定数が低いため，低いpH領域ではオキシン塩錯体の形では存在しにくいためと思われる。しかし一担，その錯体が形成されたなら，これらは有機共沈剤と多小は共沈する可能性がある。

ちなみに，ここで検討した全ての金属イオンについて，オキシンを加えずに有機共沈剤のみで実験を行なったところ，全く捕集出来なかった事実がある。

Zn オキシン塩は注目すべき特異な挙動をする。このオキシン塩は極めて粘着性であり，多種の有機物質に対して定量的に吸着する。ポリスチレン，ポリエチレン，セルロース等の粉末にすら定量的吸着が認められる。

ii) 操作法Bによる金属オキシン塩の捕集

操作法Aにおける検討の結果を基礎として操作法Bを確立した。まず，操作法BによるAl，V，Mn，Co，Cu，Zn，Mo，AgそしてUの9元素について，その回収量実験を行なった。回収量実験の定量手段は中性子放射化分析法，放射性核種を用いるトレーサー実験法または吸光分光分析法によった。捕集剤としては，前項で検討した結果から，その捕集効率の最も高いOPPを本項における全てに採用した。まずpH 5.2で定量的にオキシン塩を形成し，かつクロロホルムによる抽出においても定量的に反応が進むAl，V，およびCuに対して，その定量的結果を得るためのOPPの添加量を検討した。この結果をTable(2・3)に示した。

Table(2.3)

Collection yields of aluminium, vanadium, and copper as a function of the OPP amounts added according to Procedure B

OPP, g	Collection yield, %		
	Al (20 μg)	V (40 μg)	Cu (10 μg)
0.5	35	50	55
1.0	60	80	100
2.0	100	98	100

Table から明らかなように2gのOPPを用いれば定量的回収率が得られる。

操作法Bにおける回収率のpH依存性についてはFig(2・1)および(2・2)に示した。

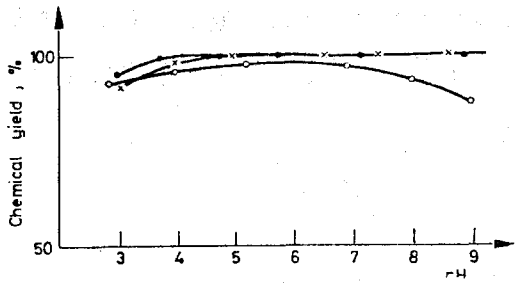


Fig.(2.1) *p*H-Dependence of the chemical yield of Al, V and Cu in Procedure B.
● Al 30 μg; ○ V 120 μg; × Cu 80 μg

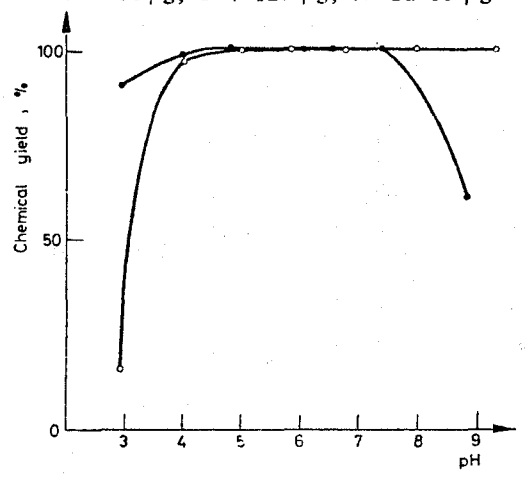


Fig.(2.2) *p*H-Dependence of the chemical yield of Mo and U in Procedure B.
● Mo 80 μg; ○ U 80 μg

しかしながら，天然水，特に海水中の主成分元素の１つであるマグネシウム・イオンはpH６以上になると，かさ高いオキシン塩を沈殿し始めることから，本項では全ての実験をpH 5.2で行なった。

pH5.2，OPP 2 *g*を用いる条件下で種々の金属イオンについて，低濃度領域での回収量実験を行なった。この結果をTable(2・4)，Table(2・5)に示した。

Table(2.4)

Collection yields by Procedure B

Element	Al	V	Mn	Co	Cu	Zn	Mo	Ag	U
Amount, μg	10	2.4	10	10	10	10	50	10	3.6
Yield, %	95	96	79	97	100	100	96	56	97

Table (2.5)

Collection yields by Procedure B at trace concentrations

Element	Co	Zn	Y	Zr	Ag	Sb	Cs	Ce
Amount, μg	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	6	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Yield, %	98	100	36	82	52	7	0	54

ここで検討した元素群の化学的挙動はオキシンークロロホルム系抽出システムにおけるそれと全く同様の挙動をすることが判明した。

このことは，回収率に対して，pHと分配の関係および金属イオンの濃度変動が何ら依存しないと言う事実から明白である。言い換えれば，金属イオンとオキシンのキレート形成が定量的であれば，有機共沈剤による，その捕集も定量的である。

α－ナフトールは，ほぼＯＰＰと同様の挙動をするが，反面，β－ナフトールは殆んど機能しない。

ビフェニルを捕集剤としてＯＰＰの替りに用いる時，そのpHと分配の関係はオキシンーベンゼン抽出の場合に類似している，すなわち，分配の極大を示すpH領域は比較的せまく，そして金属オキシン塩の抽出能はＯＰＰを用いた場合より低い。

これらの事実から，固体有機物質への金属イオンの吸着，あるいは常温では固体であるような有機物質を用いる金属キレートの液－液抽出（液－液抽出後，固－液分離）は，その吸着剤あるいは抽出剤の分子構造に依存すると思われる。

実用的観点から，本研究では水試料の放射化分析のための前処理法として，ＯＰＰを用いる有機共沈法を採用した。

iii) 中性子放射化分析法

地下水，湖沼水，そして海水の三種の環境水について中性子放射化分析法を試みた。

前濃縮法はＯＰＰを捕集剤とする操作法Ｂに従って行なった。得られたγ線スペクトルの海水試料の例をFig(2・3)およびFig(2・4)に示した。

一般に，海水試料においては，Znの定量に用いる439Kevの光電ピークが，照射後100分間程度でわずかに検出されてくる^{128}Iの440Kevのピークに重複する。

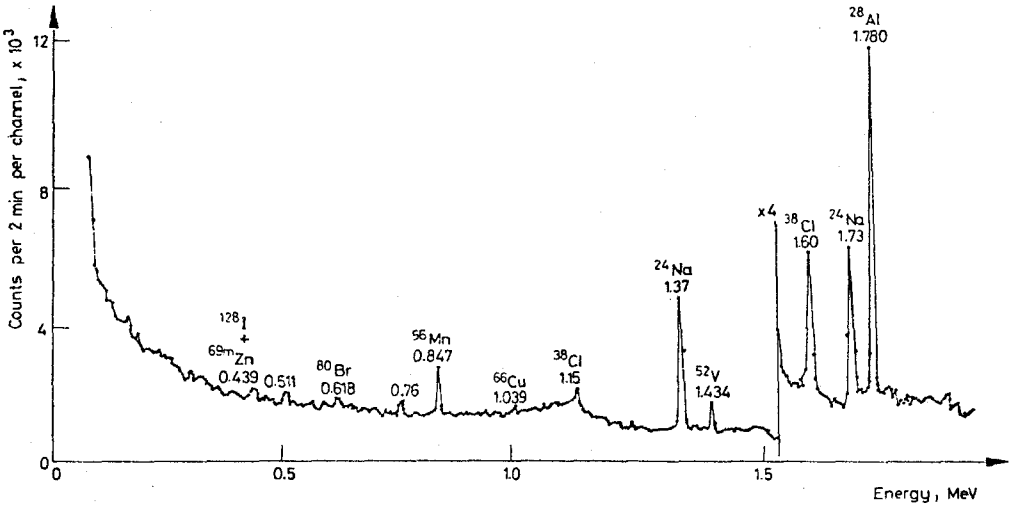


Fig.(2.3) γ-Ray spectrum of a sea water sample irradiated for 1 min after a cooling time of 8.75 min

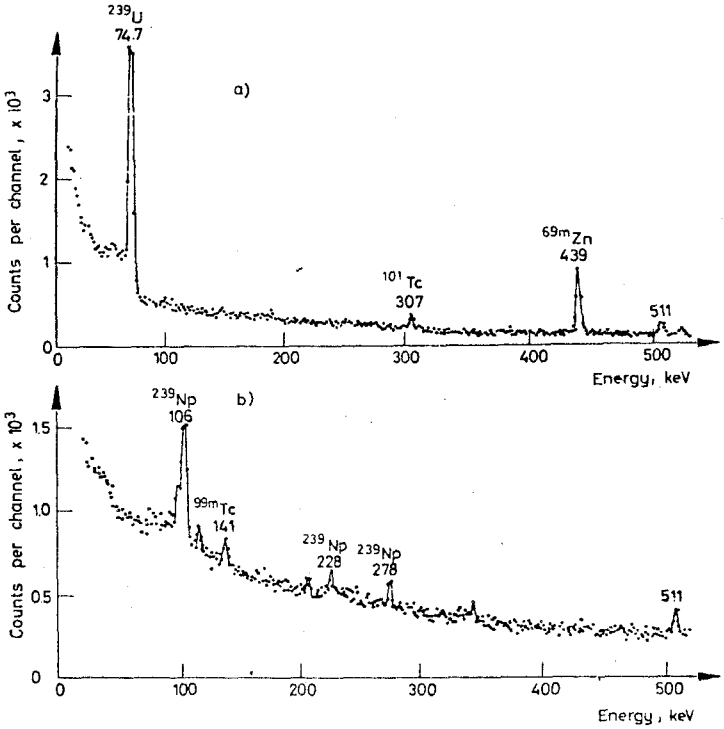


Fig.(2.4) γ-Ray spectra in lower energy region of a sea water sample irradiated for 10 min. a — cooling time 31 min, counting time 2 min; b — cooling time 1 871 min, counting time 10 min

全ての試料のγ線スペクトルについて，その 511Kev のアナヒレーション・ピークの減衰曲線は（ n・γ ）反応により生成する ^{24}Na，^{38}Cl，^{64}Cu，そして

^{80}Br の寄与，そして，反跳プロトン，または速中性子による有機物中に誘発される核反応，^{12}C（n・2n）^{11}C，^{13}C（P・n）^{13}Nなどの寄与により極めて複雑となる。

分析結果の一部をTable(2・6)に示した。

Table(2.6)

Analytical results

Sample	Element, μg/l					
	Al	V	Cu	Zn	Mo	U
Underground water	3.14 3.72 2.12	1.26 1.44 1.26	2.20 1.60	28.6 28.0	1.9 2.1	0.22 0.31 0.23
Lake water	6.90 8.92 7.50	0.12 0.12 0.10	2.86 2.10 2.60	23.8 24.6	not detect-able	0.18 0.12 0.15
Sea water	8.26 6.64 7.32	1.08 1.34 0.88	1.12 1.92 1.72	42.2 43.8	11.5 12.0	3.50 3.66 3.44

一般に，錯イオンとして安定化するような元素，および海水におけるUのように生物化学的機構に多少関与するような元素では相対的に再現性の良好な結果が得られた。

他方，化学的，生物化学的反応の相方に影響されやすい元素群においては，その分析値は，ばらつく傾向にある。つまり，浮遊懸濁物質や，試料容器壁などへの吸着，あるいは生体へのとり込みなどの理由による。

これらの元素群の定量値は，その試料のサンプリングから沪過までの時間的経過，そして，その保存期間に大いに依存する。

地下水である「宮水」のV，Alおよび Cu の定量値の変動は注意を要する。これは恐らくサンプリングの時期に関係するものと思われる。

2・3 要　約

以上のように，本研究は水試料中の微量元素の濃縮法の確立と，その中性子放射化分析法への適用について検討したものである。

本法を実施する上で注意すべき重要な点は前濃縮操作の間に起り得る他からの汚染であり，これを避けるべき努力を払わねばならない。しかしながら，ビーカー，試料貯蔵容器，そしてフラスコのようなガラス器具を用いる限り，Al，Cu Fe および Ca のような通常元素による 0.1 ppb オーダーの汚染は，操作中あるいは試料保存の間に避けられない。それゆえ，これらの元素群の定量限界は 1 PPbオーダーと考えるのが正当であろう。ただし，U，Mo，V のような通常の実験室機器からは見い出せないような元素の定量の際は，この限りでない。

ここで述べた前濃縮法は実際に，その操作は，そう複雑ではない。従って，フィールド・ワークにおける水試料中の微量元素の分析の際，電源の確保が出来れば，現場での微量元素の前濃縮が可能であるかも知れない。つまり，採水試料を長期間貯蔵する必要がなく，結果として容器からの汚染も防げることになる。

2・4 文　献

1) V. I. Kuznetsov, Zh. Analit .Khim., **9**, 199(1954)

2) G. V. Myasoyedova, Zh Analit ,khim., **21** 598(1966)

3) W. P. Tappmeyer, E. E. Pickett, Anal. Chem., **34** ,1709(1962)

4) M. Matsui. M. Munakata, T. Shigematsu, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto University, **45** 273(1967)

5) T. Fujinaga, M. satake, T. Yonekubo, Japan Analyst, **19** ,216 (1970)

6) E. B. Sandell, Colorimetric Metal Analysis, Interscience, London, 1965

7) M. Pinta, Detection and Determination of Trace Elements, Ann ARBOR, London, 1971

8) G. Morrison, H. Freiser, Solvent Extraction in Analztical Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1966

9) 上野景平, キレート化学（１巻～６巻）南江堂，1977

10) 応用比色分析編集委員会，無機応用比色分析（１巻～６巻），共立出版 1973

11) 坂口武一，上野景平，金属キレート（Ⅰ，Ⅱ），南江堂，1966

12) J. Stary, The Solvent Extraction of Metal Chelates, Pergamon, Oxford, 1964

第　3　章

1－ピロリジンカルボジチオ酸キレートの液－液抽出法と，これを用いる中性子放射化分析法

第2章で中性子放射化分析のための前濃縮法として固－液分離法を確立した。そして，これを天然水の分析に適用して好結果を得た。本章では，その「前濃縮法」または「後濃縮法」として液－液抽出法について検討することにした。すなわち，1－ピロリジンカルボジチオ酸（以下，PDCと略記する）キレートクロロホルム抽出法による分離濃縮法を検討し，これを放射化分析法に適用する方法を確立した。そして，この方法を諸種の環境試料，すなわち，大気中浮遊粒子状物質，生体試料，そして海水の実際的な分析に適用した。

原子炉を用いる熱中性子放射化分析法は，このような分析対象にきわめて好適な分析法である。それは微量，非破壊，多元素分析を可能にするからである。

半導体検出器の発展によって，放射化分析による非破壊多元素分析の適用できる対象はきわめて増加した[1) 2)]。しかし，本法を一般の生体試料を含む諸種の環境試料に適用するときには，照射直後において，^{24}Na，^{42}K，^{56}Mn，^{38}Cl，^{82}Br，^{32}P などの放射能が比較的強大になるため，分析対象にする微元素群の放射能測定が妨害される場合が多い。このような試料について，放射化学分離により妨害強放射能を分離すれば，分析核種の種類が増加し，分析時間も短縮され，分析感度も向上する。そのような放射化学的属分離法として，HAPなどの無機分離剤およびイオン交換樹脂などが適用されているが[3) 4)]，これらのカラム法では，吸着、溶離操作に比較的長時間を要し，さらに溶出液の液量も増大する傾向にある。

1－ピロリジンカルボジチオ酸アモニウム（以下APDCと略記する）は，1950年Glueら[6)]により開発されたキレート試薬であり，ジエチルジチオカルバミド酸試薬（ジチオカルバミド酸ジエチル，以下DDCと略記する）と同じよ

うに，多種類の金属イオンと錯体をつくる。しかも，ＰＤＣ錯体は，ＤＤＣ錯体にくらべてピロリジン環の存在により，熱および酸に比較的安定である。Malissaら[7]により，ＰＤＣキレート錯体をつくりうる元素としてあげられたものは，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，As，Se，Nb，Mo，Ru，Rh，Pd，Ag，Cd，Sn，Sb，Te，W，Os，Ir，Pt，Au，Hg，Tl，Pb，Bi，Uの３０元素である。

これら反応元素群には，現在の環境問題で重要視されている遷移元素群が，すべて包含されている。

APDC 試薬は，分析化学的利用面では初期には重量分析における沈殿試薬として，中期には吸光分析における抽出試薬として，そして最近には原子吸光分析における抽出試薬として用いられてきた[8]。抽出溶媒としては，炎生成期の安定性のために，MIBK などのケトン類がよく用いられている。

放射化分析では，Wesch ら[9]が，動物組織中の Cu，Zn．Mn の同時分析法に，APDC キレートのMIBK 抽出法を適用し，６時間内に３０試料が分析できることを報告している。

本章において，（３･１）ではAPDC－クロロホルム抽出系を，中性子照射後試料を分解して微量元素群を分離濃縮する「後分離」法として用い，大気浮遊粒子状物質および生体試料の放射化分析を行なった。

また（３･２）では，同様の抽出系を，中性子照射の前に予め微量元素群を分離濃縮する「前分離」法として用い，海水の放射化分析を行なった。さらに，得られた分析値に基づき若干の考察を加えた。

3・1　大気中浮遊粒子状物質および生体試料の中性子放射化分析法

諸種の生体組織，および環境試料中の微量元素を分析することは，人体をはじめとする生体中の必須微量元素の反応機構および環境汚染元素の生体影響などを研究するために，きわめて重要である。

本研究では，生体を含む環境試料中の微量遷移元素群の中性子放射化分析法における抽出分離法としてのＡＰＤＣ 試薬の効用を検討し，比較的短時間内の処理により遷移元素群を分析できること，そして植物試料などで比較的強い放射能を生じるMnを，他の遷移元素群から分離出来ることなどを明らかにし，さらにこの方法を用いて新しい属分離法を提案した。ここで用いた分析試料は典型的な環境試料であるところの大気中浮遊粒子状物質，そして，生体試料としての米国NBS 標準試料であるＯrchard Leaves（果樹の葉を凍結乾燥し，粉末状としたもの）およびＢovine Liver（牛の肝臓を凍結乾燥し，粉末状としたもの）である。

3・1・1　実　　験

i）装　　置

中性子照射：京都大学原子炉（ＫＵＲ）の圧気輸送管（ＰＮ－３，熱中性子束＝2.34×10^{13} n/㎠/sec）を用いる１時間照射および水圧輸送管（熱中性子束＝8.15×10^{13} n/㎠/sec）を用いる５時間照射を行なった。

γ線測定器：照射，分離直後における比較的短寿命核種の測定には，ORTEC社製２４ccＧe（Ｌｉ）検出器（FWHM 3.5 Kev at 1.33 Mev）付属1024 チャンネル波高分析器を用いた。

照射後数日を経て長寿命核種を測定する場合には，ＯＲＴＥＣ社製33 cc Ｇe（Ｌｉ）検出器（FWHM2.5Kev at 1.33 Mev）付属4096 チャンネル波高分析器を用いた。

トレーサー実験においては，1¾φ×2hインチ井戸型NaI(Tl)検出器付属汎用スケーラーを用い，全γ線強度の測定を行なった。

原子吸光分析装置：日立207型原子吸光光度計。

真空冷凍乾燥器：共和真空工業社製RH200S型，10^{-4} mmHg，−50℃，100V，1KW。

低温灰化装置；IPC社製1101B型，O_2流量100 ml/m，0.3 mmHg，100V，200W。

ii）試　薬

1%APDCまたはDDC溶液：特級APDCまたは特級DDC(Na塩)1 gを水に溶解して100 mlとする。

クロロホルム：一級クロロホルムを濃硫酸および2N−アンモニア水で洗浄し，塩化カルシウムで脱水後，2度蒸留した。

四塩化炭素：一級四塩化炭素を，2N−水酸化ナトリウム−エタノール溶液で洗浄後，濃硫酸および2N−アンモニア水で洗浄し，塩化カルシウムで脱水後，2度蒸留した。

2mol/l酢酸アンモニウム緩衝液：特級酢酸アンモニウム154 gを水に溶解し，1 lとした。

KCl・NaCl有機相洗浄液：特級酢酸アンモニウム7.7 g，塩化カリウム37 g，塩化ナトリウム29 gを水に溶解し1 lとして，塩酸およびアンモニア水でpH 3またはpH 7に調節した。

臭化カリウム溶液：特級臭化カリウム0.3 gを水100 mlに溶解した(Br：2 mg/ml)。

その他：特級硝酸，特級塩酸，特級硫酸，特級フッ化水素酸，特級アンモニア水，特級水酸化ナトリウムを，そのままあるいは水で希釈して使用した。

標準試料原液：諸種元素の単体または適当な化合物を，3N−硝酸または水に溶解させた。Wはフッ化水素で，Auは王水で各単体を溶解させ，蒸発後3N−硝酸溶液にした。Moは酸化物を，3N−アンモニア水に溶解させた。これらの各原液中の元素濃度は，1 mg/mlである。

担体溶液：放射化分析における放射化学分離において，加えた担体元素はSc，Cr，Mn，Co，Cu．Ga．As．Se．Rb．Mo．Sb．EuおよびLaである。これらは，前記の標準試料原液を適当に希釈し，そして混合して各元素

50 μg/mℓ の濃度にした。

RI トレーサー溶液：日本アイソトープ協会から購入した ^{51}Cr ，^{54}Mn ，^{59}Fe ，^{60}Co ，^{65}Zn および ^{124}Sb 水溶液の適当量を分取し，それぞれに標準試料原液を加えて（放射能強度＝5 × 10^4 cpm/5 mℓ，担体元素量＝50 μg/5 mℓ），トレーサー実験に用いた。なお，^{124}Sb のみは6N－塩酸で希釈した。

iii) 中性子照射用試料

分析試料：生体試料には，NBS標準試料SRM－1571のOrchard LeavesおよびSRN－1577のBovine Liverを選び，前者は90℃で24時間乾燥し後者は90℃で24時間乾燥ののち，さらに24時間真空冷凍乾燥器により乾燥させて用いた。これら試料の250 mg量を秤量し，ポリエチレン袋に封入して，1時間照射試料とした。また5時間照射法では，各試料500 mgを低温灰化装置により灰化し，灰分を秤量採取して石英管に封入し照射試料とした。

大気浮遊粒子状物質には神戸市東部の東灘保健所，中央部の神戸市環境保健研究所および西部の長田保健所の各屋上で採取したものを用いた。すなわち，ミリポアフィルター（AAWP－105，ポアサイズ0.8 μm）の下に，補強および汚染防止用のポリフロン沪紙（東洋沪紙PF－1；4－フッ化エチレン樹脂製，厚さ1.00 mm，ポアサイズ20 μm）を置き，10 μm カットサイクロン付ローボリューム・エアサンプラー（新宅機械製作所，FKS型）に装着し，地表面より約15 mの高度において，20 ℓ/min. の流速で30日間連続通気し，浮遊粒子状物質を捕集した。ついで，そのミリポアフイルターの半分を正確に切り取り，2 cm平方に折りたたみ，ポリエチレン袋に封入して，1時間照射試料とした。一方，残りの半分は小さく折りたたんで石英ボート中に置き，これに0.2 mℓの精製エタノールを浸透させたのち，点火して燃焼灰化させる。その後，約5時間低温灰化し，得られた灰分は石英管に封入し，5時間照射試料とした。

なお，上記のように用いるフィルター類は，2mol/ℓ硝酸に約6時間浸したのち，さらにガラスフィルター上で吸引しつつ，2mol/ℓ温硝酸で洗浄し，終りに純水でよくすすぎ，80℃で1時間乾燥させたものである。

標準試料：標準試料原液の一定量を採取し，それぞれ適当に希釈し，Table

（3・1）に示したように，数種の元素群をグループごとに混合した。1時間照射法においては，これら混合溶液の各100 μℓ をマイクロピペットで採取し，別々の沪紙片（No.5C，2 cm × 2 cm，2枚）に滴下し，乾燥後ポリエチレン袋に封入した。5時間照射法においては，標準試料原液を適当に希釈した溶液の各100μℓ をマイクロピペットで採取し，順次同一の沪紙（No.5C，2 cm × 2 cm、2枚）に滴下し，乾燥後低温灰化し，その灰分を石英管に封入した。

Table(3.1) Elemental composition of a comparative standard used for activation analysis

Element	Group	1 hr irradiation (μg)	5 hr irradiation (μg)
Cl	I	500	
Br		5.0	
Mn	II	0.20	
Cu		2.0	
Zn		100	10.0
Sb		2.0	0.20
La		2.0	0.10
Au		0.10	0.0010
Ga	III	2.0	
As		2.0	1.0
Mo		0.10	0.10
Sr	IV	10.0	
Cd		10.0	5.0
In		0.20	
Ba		10.0	5.0
Cs		1.0	0.10
W		0.50	0.050
Sc	V	0.20	0.020
Cr		10.0	1.0
Co		10.0	1.0
Rb		100	5.0
Fe	VI	5000	200
Ca			400
Ni			100

iv）実験操作

遷移元素イオンの抽出曲線：Cr^{3+}，Cr^{6+}，Mn^{2+}，Fe^{3+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Sb^{3+}，および Sb^{5+} の各イオンについて，APDC−$CHCl_3$ および DDC−$CHCl_3$ の各抽出系におけるpH と抽出率の関係を，RIトレーサー法（Cuのみ原子吸光分析法）により測定した。すなわち，各元素50 μg を含むRIトレーサー溶液5 mℓを分取し，それに水30 mℓを加え，さらに2 mol/ℓ

酢酸アンモニウム溶液5㎖を加える。希塩酸またはアンモニア水で所定のpHに調節したのち，1％APDCまたは1％DDC溶液5㎖を加え，ふたたび所定のpHに調節する。この溶液を分液沪斗に移したのち，少量の洗浄水を加えて全容50㎖にし，クロロホルム10㎖を加え5分間ふりまぜる。有機相を分取したのち，水溶液相に新たに1％APDCまたは1％DDC溶液1㎖およびクロロホルム10㎖を加え5分間ふりまぜる。分取した全有機相を，湯浴上で蒸発乾固する。残留物を濃硝酸1㎖で溶解し，さらに1N－塩酸で5㎖に希釈して放射能測定した。

なお，Cr^{6+} については，^{51}Cr トレーサー溶液5㎖を取り，過硫酸アンモニウム1㌘および10㎎硝酸銀溶液5㎖を加え，湯浴上で30分間加熱する。氷冷後水で50㎖とし，この溶液5㎖を分取して前記の抽出操作を行なう。Cr^{3+} については，^{51}Cr トレーサー溶液50㎖を取り，無水亜硫酸ナトリウム0.5㌘を加え，水浴上で30分間加熱する。氷冷後水で50㎖とし，この溶液5㎖を分取して，前記の抽出操作を行なう。

また，Sb^{5+} については，^{124}Sb トレーサー溶液50㎖に，30％過酸化水素溶液1㎖を加え，水浴上で30分間加熱する。氷冷後水で50㎖とし，この溶液5㎖を分取して，前記の抽出操作を行なう。Sb^{3+} については，^{124}Sb トレーサー溶液5㎖に，無水亜硫酸ナトリウム2.5㌘を加え，1N－塩酸溶液30㎖を加え水浴上で30分間加熱する。氷冷後，前記の抽出操作を行なう。

照射試料の放射化学分離：1時間照射試料は，照射後ただちに分解蒸留フラスコ（内容100㎖）に移し，担体溶液1㎖および濃硫酸2㎖を加え，濃硝酸3～5㎖を滴下しつつ加熱分解する。分解が終り，硫酸白煙が認められたのち，暫時冷却し，臭化カリウム溶液5㎖を加え，ふたたび硫酸白煙が生じるまで加熱する。分解時のすべての留出分は，Liebig 冷却器を経て，5N－水酸化ナトリウム溶液20㎖に吸収させる（これを留出相とする）。

大気浮遊粒子状物質の場合には，上記の操作では完全に溶解しないので，分解残留液を少量の2N－塩酸で白金ザラに移し，フッ化水素酸2㎖を加えて硫酸白煙が生じるまで加熱する。

5時間照射試料は，照射後約5日間冷却し，1時間照射法の場合と同様の操作を行なう。

試料分解液に2mol/ℓ酢酸アンモニウム溶液5mℓを加え，アンモニア水によりpH3.0とし，1%APDC5mℓを加え，ふたたびpH3.0に調節して，クロロホルム10mℓを加え，5分間ふりまぜたのち，有機相を分取する。水相にさらに1%APDC1mℓを加えふたたびpH3.0とし，クロロホルム10mℓで抽出し，有機相は前の有機相に合わす。この有機相をKCl・NaCl有機相洗浄液5mℓで5分間ふりまぜて，^{24}Naおよび^{42}Kの除去を行なったのち，有機相を湯浴上で蒸発乾固する。残留物を濃硝酸1mℓで溶解し，水を加えて5mℓとし，ポリエチレンビンに移す（これをpH3抽出相とする）。水相はアンモニア水でpH7.0とし，pH3の場合と同様の操作により抽出する（これをpH7抽出相とする）。水相は湯浴上で濃縮後100mℓとし，5mℓを分取してポリエチレンビンに移す（これを水相とする）。

3・1・2 結　果

i) 抽出分離におけるpHと抽出率

APDC−$CHCl_3$およびDDC−$CHCl_3$抽出系における各種遷移元素イオンの抽出曲線をFig(3・1)およびFig(3・2)に示す。

APDC法では，Fe^{3+}，Co^{2+}，Zn^{2+}およびCu^{2+}がpH2以上で定量的に抽出される。Mn^{2+}はpH5以上で定量的に抽出され，pH3での抽出率は約3%である。CrおよびSbは，それらの酸化状態によって抽出挙動が変化し，いずれもpH3以上での抽出率は非定量的である。

DDC法では，Fe^{3+}，Co^{2+}およびCu^{2+}がpH2以上で，ZnがpH4以上で定量的に抽出できる。Mn^{2+}はpH5以上で定量的に抽出され，pH3での抽出率は約20%である。CrおよびSbについては，Sb^{5+}の抽出率がいちじるしく低下するほかは，APDC法とよく類似している。

APDC−CCl_4抽出系では，Fe^{3+}，Co^{2+}，Zn^{2+}およびCu^{2+}はpH3〜4で定量的に抽出されるが，Mn^{2+}はpH4で極大値（55%）を示す非定量的な抽出率を示した。一般的にみて，溶媒としての四塩化炭素はクロロホルムにくらべて，定量的抽出率の得られるpH範囲が狭い。

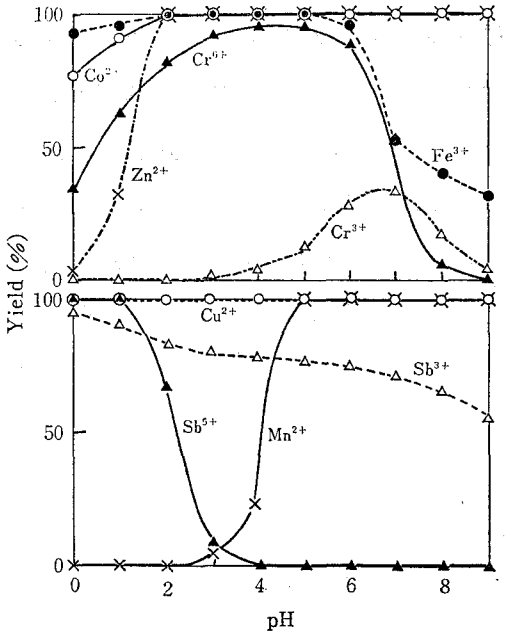


Fig.(3.1) Effect of pH on the extraction of the elements with APDC-$CHCl_3$

Metal ion : 50 μg, Sample solution volume : 50 ml
1 st extraction=1% APDC : 5 ml, $CHCl_3$: 10 ml
2 nd extraction=1% APDC : 1 ml, $CHCl_3$: 10 ml

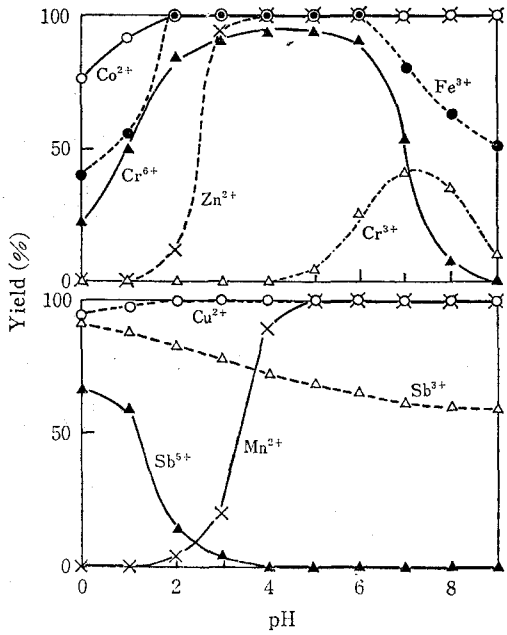


Fig.(3.2) Effect of pH on the extraction of the elements with DDC-$CHCl_3$

Metal ion : 50 μg, Sample solution volume : 50 ml
1 st extraction=1% DDC : 5 ml, $CHCl_3$: 10 ml
2 nd extraction=1% DDC : 1 ml, $CHCl_3$: 10 ml

ii) 放射化学分離

1時間照射した試料について，放射化学分離直後に測定して得られた各相のγ線スペクトルを，Orchard Leavesを代表例としてFig(3・3)に示す。

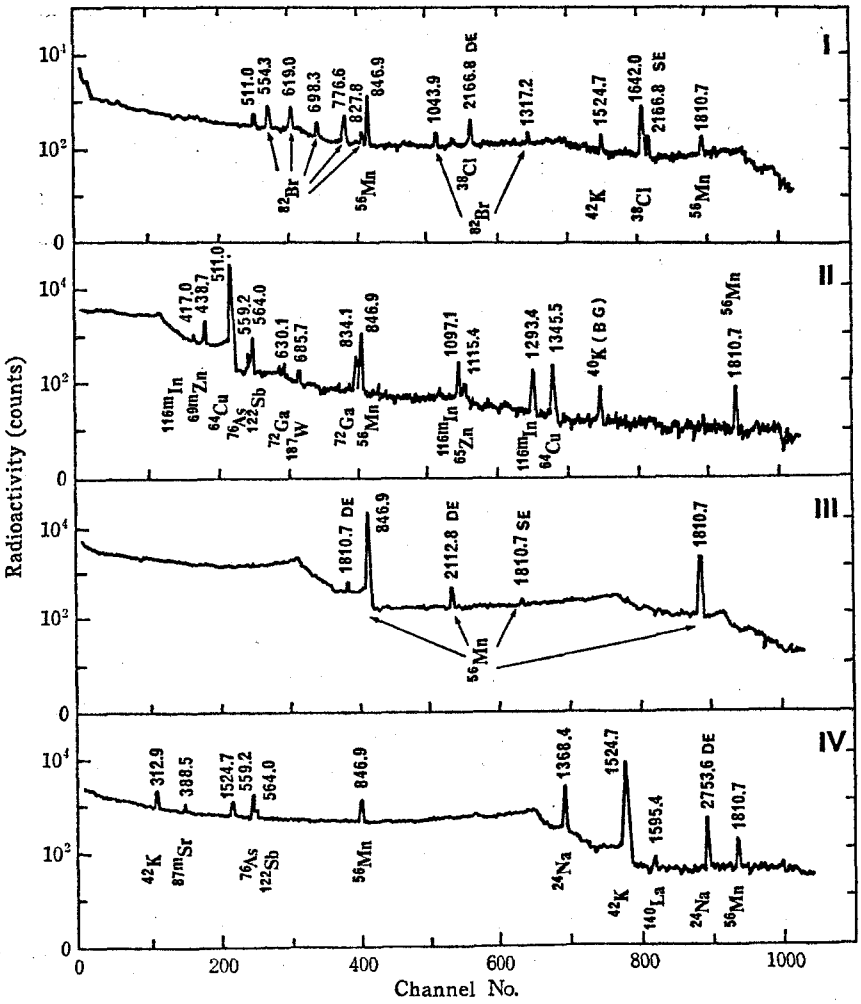


Fig.(3.3) Gamma-ray spectra of Orchard Leaves (1 hr irradiation method)

I = Distillate, decay time : 2.9 hr, counting time : 400 sec
II = pH 3 extract, decay time : 3.9 hr, counting time : 2000 sec
III = pH 7 extract, decay time : 16.4 hr, counting time : 400 sec
IV = Aqueous phase, decay time : 5.3 hr, counting time : 400 sec

留出相には，各試料とも^{38}Cl，^{82}Brそして湿式分解時の溶液飛沫によると思われる少量の^{24}Na，^{42}K，^{56}Mn（全量の<0.5 %量）が認められた。pH 3 抽出相には，Orchard Leavesおよび大気浮遊粒子状物質に Mn（全量の<0.05

量），^{64}Cu ，^{65}Zn ，^{69m}Zn ，^{72}Ga ，^{76}As（全量の約５％），^{116m}In ，^{122}Sb（全量の約７０％）量，^{187}W が，Bovine Liver に^{64}Cu ，^{69m}Zn が認められた。pH 7 抽出相には，各試料とも顕著量の ^{56}Mn のみが認められた。水相には，Orchard Leaves に ^{24}Na ，^{42}K ，^{56}Mn（全量の 0.3 ～ 1.0 ％量），^{76}As，^{87m}Sr ，^{122}Sb ，^{140}La ，^{152m}Eu が，Bovine Liver に^{24}Na ，^{42}K が，大気浮遊粒子状物質に ^{24}Na ，^{42}K ，^{76}As が認められた。

５時間照射した試料は，約５日冷却後，放射化学分離して測定した。Orchard Leaves について得られた pH 3 および水相の γ 線スペクトルを Fig(3・4) に示す。

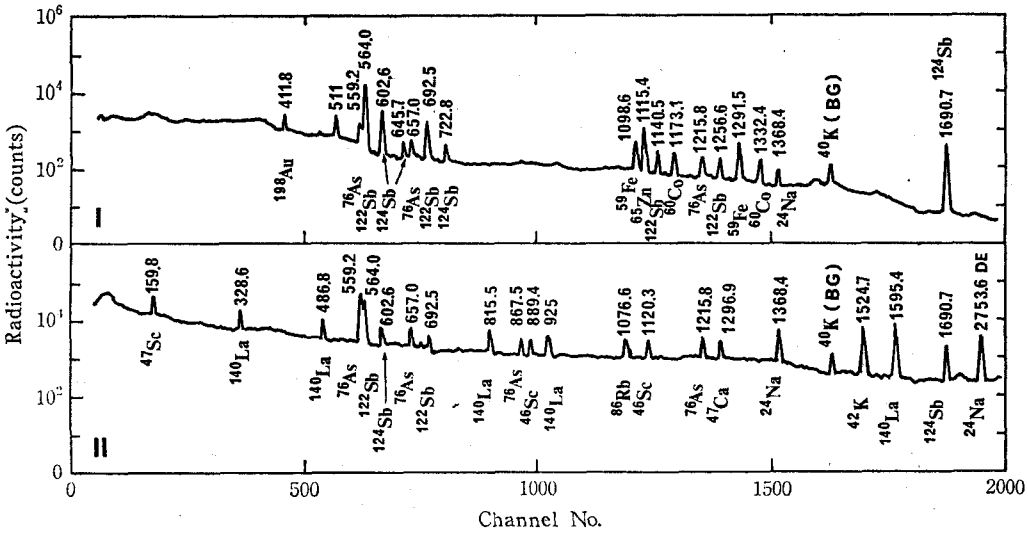


Fig.(3.4) Gamma-ray spectra of Orchard Leaves (5 hr irradiation method)
I = pH 3 extract, decay time : 5.7 day, counting time : 3000 sec
II = Aqueous phase, decay time : 5.8 day, counting time : 2000 sec

Orchard Leaves および大気浮遊粒子状物質には，pH 3 抽出相に ^{59}Fe，^{58}Co（Ni の n.p 反応核種），^{60}Co ，^{65}Zn ，^{76}As ，^{115m}In ，^{122}Sb ，^{124}Sb ，^{198}Au が，pH 7 抽出相に ^{54}Mn（Fe の n．p反応核種），水相に ^{24}Na ，^{42}K ，^{46}Sc ，^{47}Ca－^{47}Sc ，^{51}Cr ，^{76}As ，^{86}Rb ，^{122}Sb ，^{124}Sb ，^{131}Ba ，^{134}Cs ，^{140}La が認められた。Bovine Liver には，^{58}Co 以外は上記と同じ各核種が認められた。

検出および定量された核種の特性を Table(3・2) に示す。なお，表中には各核種の分属相も示した。

Table(3・2)Pertinent nuclear properties of the nuclides observed

Element	Product nuclide	Half life	Best gamma-ray used (keV)	Redio-chemical group[a]	Element	Product nuclide	Half life	Best gamma-ray used (keV)	Radio-chemical group[a]
Ag	^{110m}Ag	253 d	657.8	2	In	^{116m}In	54 m	1293.4	2
As	^{76}As	26.3 h	559.2	2, 4[b]	K	^{42}K	12.52 h	1524.7	4
Au	^{198}Au	2.70 d	411.8	2	La	^{140}La	40.27 h	1595.4	4
Ba	^{131}Ba	11.5 d	216.1	4	Mn	^{56}Mn	2.58 h	846.9	3
Br	^{82}Br	35.87 h	554.3, 776.6	1	Mo	^{99}Mo	66 h	180.9	2
Ca	^{47}Ca	4.7 d	1296.9	4	〃	^{99m}Tc	6.04 h	140.6	2
〃	^{47}Sc	3.43 d	159.8	4	Na	^{24}Na	15 h	1368.4	4
Cd	^{115}Cd	53 h	527.7	2	Ni	^{58}Co	71.3 d	810.3	2
〃	^{115m}In	4.5 h	336.6	2	Rb	^{86}Rb	18.66 d	1076.6	4
Cl	^{38}Cl	37.29 m	1642.0	1	Sb	^{122}Sb	2.75 d	564.0, 692.5	2, 4[c]
Co	^{60}Co	5.24 y	1173.1, 1332.4	2	〃	^{124}Sb	60.9 d	1690.7	2, 4[c]
Cr	^{51}Cr	27.8 d	320.0	4	Sc	^{46}Sc	83.9 d	889.4	4
Cs	^{134}Cs	2.07 y	604.7	4	Se	^{75}Se	121 d	264.6	4
Cu	^{64}Cu	12.8 h	511.0	2	Sr	^{87m}Sr	2.84 h	388.5	4
Eu	^{152m}Eu	9.35 h	841.6, 963.5	4	Th	^{233}Pa	27.0 d	311.8	4
Fe	^{59}Fe	45.1 d	1098.6, 1291.5	2	W	^{187}W	24.0 h	685.7	2
〃	^{54}Mn	291 d	834.8	2	Zn	^{65}Zn	245 d	1115.4	2
Ga	^{72}Ga	14.3 h	630.1	2	〃	^{69m}Zn	13.8 h	438.7	2

a) 1 : Distillate, 2 : pH 3 extract, 3 : pH 7 extract, 4 : Aqueous phase.
b) The distributions for groups 2 and 4 are 5% and 95%, respectively.
c) The distributions for groups 2 and 4 are 70% and 30%, respectively.

iii) 分析値

3種の試料について，本法によって得られた分析値をTable(3・3)，Table(3・4)およびTable(3・5)に示す。表中のAu，CoおよびFe以外の元素は，すべて1時間照射法によって分析した。なお，これら3元素の低温灰化操作時における損失は無視量であると仮定した[10]。

Orchard Leavesについては，Table(3・3)に明らかなように，Mnがやや低値が得られた以外は，As，CuおよびZnは，NBS保証値によく一致した。Au，Co，Fe，Ga，In，La，Sb，SrはNBS報告値または他の文献値[1)-3) 5)]に一致した。

Bovine Liverについては，Cu，Mn，ZnおよびFeは，NBS保証値または他の文献値[1) 2) 4)]にほぼ一致した。

大気浮遊粒子物質の分析値については，その分析数が少なく，その詳細な検討は出来なかった。

3・1・3 考　察

本研究により得られた結論を，要約して下記する。

1) 環境および生物化学で重要な諸種の遷移元素が，pH 3抽出相の測定により同時分析できる。

2) Mnのみは，pH 7抽出相に分離される。

Table (3.3) Analysis of NBS-SRM 1571 Orchard Leaves

Element	Results			NBS value[a] (ppm)	Other authors (ppm)
	Number of detn.	Average and standard deviation (ppm)	Coefficient of variation (%)		
As	16	11±2	22	11±2	
Au	10	0.0015±0.0005	33		0.001[3]
Co	3	0.13±0.02	12	(0.2)	0.17[2], 0.1[3]
Cu	27	11±1	5.4	12±1	
Eu	6	0.12±0.02	17		0.031[2], 0.3[3]
Fe	7	279±79	28.3	300±20	
Ga	22	0.10±0.01	11		0.085[3]
In	9	0.0018±0.0008	42		0.0012[5]
La	16	1.7±0.6	36		0.99[2], 1.2[3]
Mn	19	81±4	4.5	91±4	
Sb	10	3.3±0.6	17		2.7[2], 3.0[3]
Sr	6	41±3	7.8	(37)	37[1]
W	6	0.020±0.007	36		
Zn	8	27±2	8.1	25±3	

a) The values in parentheses are NBS noncertified values.

Table (3.4) Analysis of NBS-SRM 1577 Bovine Liver

Element	Results			NBS value[a] (ppm)	Other authors (ppm)
	Number of detn.	Average and standard deviation (ppm)	Coefficient of variation (%)		
Au	3	0.0017±0.0004	20.7		
Co	6	0.41±0.12	29.1	(0.18)	0.17[1], 0.21[2], 0.24[4]
Cu	21	161±12	7.4	193±10	
Fe	6	350±64	18.3	270±20	
Mn	15	9.6±0.5	5.2	10.3±1.0	
Zn	21	140±16	11.5	130±10	

a) The value in parentheses is NBS noncertified values.

Table (3.5) Analysis of airborne particulates collected in Kobe City

Element	Results[a] (ng/m³)			
	July, 1973	Aug., 1973	Jan., 1974	Dec., 1974
As		5.2	4.0	
Cu	45	59	35	18
Eu		0.009		
Ga	0.33	0.38	0.48	0.39
In			0.04	0.12
Mn	45	47	53	41
Mo		2.1		
Sb		4.6	0.15	
W		0.41		
Zn	141	165	158	82

a) The results are given as the mean values of three samples obtained at different locations.

このことは，植物試料のように，^{56}Mnの生成放射能が比較的強大なために，他の核種の測定が妨害される場合に，きわめて有利なことである。

3) Table(3・3) ～ Table(3・5)に示された分析元素以外の元素も，Table(3・2)に示したように，各相において定量分析できる。

4) 抽出分離における分配率について，各元素のRIトレーサー実験によって得られた値と，実際の試料の放射化分析時の値とは，As，CrおよびSbにおけるように必ずしも一致しない。これは両者の実験条件の相違，たとえば共存物質の相違などによる影響と思われる。これら元素の定量的抽出条件の設定が必要な場合には，さらに研究を要する。

3・2　海水中の微量元素の中性子放射化分析法

半導体検出器を用いるγ線スペクトロメトリーを測定系にする放射化分析法は，微量・多元素同時・非破壊・自動分析法として，環境調査などの各方面に利用され，多大の成果を収めている。[11]。しかし，そのような機器的放射化分析の応用分野としての天然水分析は地球化学的に重要であり，そして環境調査の対象として各界より要求が多い[12]にもかかわらず，現在まだ十分に発展しているとはいえない。その原因は，水試料の直接照射が原子炉機関において禁止されていることが多いこと，および天然水中に含まれている微量元素の濃度がppbオーダーあるいはそれ以下のことが多く，一方ppmオーダーあるいはそれ以上溶存する主要成分より生成する比較的強放射能（^{24}Na，^{38}Cl および^{82}Br など）のため分析核種の放射能測定が妨害される場合が多いことなどによる。

海水中の各種微量元素濃度は，海洋化学の重要問題として過去多年にわたって多くの研究者により報告されてきた。[13]　しかし，それらの分析値の間には，採水個所，時期および分析法の違いなどによって，元素によっては多大の差異が認められる。海洋科学および環境科学において，そのような差異の生じる原因を明らかにすることはきわめて重要なことである。

微量・多元素同時・非破壊・自動分析法としての利点を生かして，放射化分析法を海水中の微量元素群の分析に適用した研究例は多い。[14]　それらは一般に，^{24}Na，^{38}Cl，^{42}K および ^{82}Br の比較的強放射能を減衰させるために，照射後約1カ月後に比較的長寿命核種を測定している。

本項では，1－ピロリジンカルボチオ酸（以下APDCと略記する）キレート抽出法を用いる前濃縮法[15]と海水凍結乾燥試料の放射化分析法を併用して，広範囲な海域より採水された海水試料中の微量元素を定量分析した。

3・2・1　実　　験

i）海水試料

海水試料の採水は，昭和50～52年度の白鳳丸航海において行なわれたものであり，その概要をTable(3・6) に示す。日本海の一試料（孔径0.45 μmのミリ

ポアフィルターで沪過）を除き，他のすべての試料は，採水後ただちに純塩酸（６Ｎ）を海水２０ℓについて100または200mℓ加え，pH 1.2～1.5にして清浄なポリエチレンビン中に保存したものである。

Table (3.6) Sampling location

Hakuho-maru Cruise No.	Sample No.	Location		Sampling	
				Date	Depth (m)
KH-75-3	Pacific Ocean 7	22°00′N	152°00′E	1975. 5	10
	Pacific Ocean 8	23°00′N	153°30′E	1975. 7	0
KH-76-1	Indian Ocean 15-0	12°00,4′S	93°59,6′E	1976. 3. 3	0
	Indian Ocean 15-1000				972
	Indian Ocean 15-5000				4881
	Indian Ocean 31-0	35°31,8′S	109°00,1′E	1976. 3.22	0
KH-76-4	Pacific Ocean L-1-3	28°57,2′N	135°26,3′E	1976.10. 9	2500
	Pacific Ocean L-3-1	29°56,4′N	133°08,6′E	1976.10.15	1481
	Pacific Ocean L-3-2				993
	Pacific Ocean L-4-1	32°23,5′N	137°17,0′E	1976.10.18	1189
	Pacific Ocean L-4-2				991
KH-77-3	Japan Sea, filtered Japan Sea, real	38°35,2′N	134°44,7′E	1977. 9.30	2483

ii）放射化分析法

ＡＰＤＣ抽出前濃縮法：海水500または800mℓを分液沪斗（１ℓ用）に入れ，2.5％ＡＰＤＣ水溶液２０mℓを加え，６Ｎ－NH_4OHを用いてpH 5.5に調節し，$CHCl_3$ １０mℓを加えて５分間振りまぜる。得られた有機溶媒相を分取し，水相に新しい$CHCl_3$ １０mℓを加えて５分間振りまぜる。全有機溶媒相を分液沪斗（100mℓ用）に移し，^{24}Naを除くために，0.1％ＡＰＤＣ水溶液（pH 5.5）２０mℓを加えて１分間振りまぜる。得られた有機溶媒相をビーカーに移し，湯浴上で蒸発乾固する。その残留物を濃HNO_3 １mℓに溶かし，約0.1mℓになるまで加熱濃縮する。残留液に水１mℓを加え，ふたたび約0.1mℓになるまで濃縮する。１分間または１時間照射用には，得られた水溶液を沪紙（東洋沪紙No.７，２×２cm，HNO_3洗浄し乾燥したもの）２枚の上に滴下し，赤外線ランプを用いて乾燥する。これをポリエチレン袋に入れて照射試料にする。１０時間照射用には，得られた水溶液を石英管（５mmφ×４０mmＬ）中で蒸発乾固し溶封する。

照射試料を，京大原子炉，気送管照射設備（熱中性子束，1.9×10^{13} n・cm^{-2}・sec^{-1}）により，１分照射後３分おいて2×10^2秒測定（以後，Ａ法とよぶ）ま

たは1時間照射後3時間おいて1×10^3秒測定（以後，B法とよぶ）する。または，京大原子炉，水圧輸送管，照射設備（熱中性子束，8.2×10^{13} n・cm^{-2}・sec^{-1}）により，10時間照射後1週間をおいて1×10^4秒測定（以後，C法とよぶ）する。

すべての測定は，30 または45 cc Ge（Li）付属4096 チャンネル波高分析器を用いるγ線スペクトロメトリーによった。

凍結乾燥法；50 mlの海水試料を，できるだけ塵埃の混入を避けて定量的な蒸発残留物を得るために，凍結乾燥（機種：LABCONCO社，FD−12型 性能：−70℃，10^{-4} mmHg，200 V，10A）させる。さらに，120℃で一昼夜乾燥後，その残留物の一部（海水約20 ml相当量，重量：約700 mg）を石英管（6 mmφ×70 mmL）に秤取し封入する。これを京大炉 炉心内長期照射設備（熱中性子束4.7×10^{13} n・cm^{-2}・sec^{-1}）により約80時間照射後，3〜4週間おいて開封し，その照射試料を0.5N HNO_3により溶出する。溶液に，0.1 mol KBr 1 ml＋0.1 mol $KBrO_3$ 1 mlを加えて加熱する操作を3回行い（^{82}Br の除去），得られた溶液を測定用容器に移し，水を加えて全容5 mlにして，1×10^4秒測定する（以後D法とぶ）。

3・2・2 結　果

i）分析元素と測定核種

A，B，CおよびD法によって分析された元素および測定に用いた核種をTable (3・7)，(3・8)，(3・9) および (3・10) に示す。

Cu はAおよびB法で定量できるが，B法のほうが分析感度についても優れている。Zn はBおよびC法で定量できるが，B法のほうが分析感度および精度について優れている。

APDC抽出における回収率[15]について，U(vi)は55％，Sb(iii)は75％として，分析値を補正した。両元素以外の分析元素の回収率は100％とした。

Table (3.7) Elements determined by A method
(APDC extract—1 min irr.—3 min cooling—2×10^2 sec meas.)

Element	Mn	Cu	V
Measured nuclide (Half-life)	^{56}Mn (2.58 h)	^{66}Cu (5.10 m)	^{52}V (3.76 m)
Gamma ray (keV)	846.6	1039	1434.2

Table (3.8) Elements determined by B method
(APDC extract—1 hr irr.—3 hr cooling—1×10^3 sec meas.)

Element	Zn	Mn	Cu	U
Measured nuclide (Half-life)	^{69m}Zn (13.9 h)	^{56}Mn (2.58 h)	^{64}Cu (12.74 h)	^{239}U-^{239}Np (23.5 m-2.35 d)
Gamma ray (keV)	438.9	846.6	511	277.6

Table (3.9) Elements determined by C method
(APDC extract—10 hr irr.—about 7 day cooling—1×10^4 sec meas.)

Element	Au	Ni	Ag	Zn	Co	Fe	Sb
Measured nuclide (Half-life)	^{198}Au (2.70 d)	^{58}Co (70.8 d)	^{110m}Ag (250.4 d)	^{65}Zn (243.7 d)	^{60}Co (5.27 y)	^{59}Fe (44.6 d)	^{124}Sb (60.3 d)
Gamma ray (keV)	411.8	810.6	657.7 884.7	1115.5	1173.2 1332.5	1291.6	1691

Table (3.10) Elements determined by D method
(Freeze-drying specimen—80 hr irr.—about 30 day cooling—1×10^4 sec meas.)

Element	Cr	Sr	Ag	Cs	Rb	Sc	Zn	Co	Fe	Sb
Measured nuclide (Half-life)	^{51}Cr (27.7 d)	^{85}Sr (65.2 d)	^{110m}Ag (250.4 d)	^{134}Cs (2.06 y)	^{86}Rb (18.7 d)	^{46}Sc (83.8 d)	^{65}Zn (243.7 d)	^{60}Co (5.27 y)	^{59}Fe (44.6 d)	^{124}Sb (60.3 d)
Gamma ray (keV)	320.1	514	657.7 884.7	795.8	1076.6	1120	1115.5	1173.2 1332.5	1291.6	1691

ii) 分析値

得られた分析値をTable(3・11), (3・12) および (3・13)に示す。なお表中において，分析誤差は標準偏差であり，括弧内に示した数字は実験回数である。なおD法の分析値は，2回実験の平均値である。

Table (3.11) Analytical results in A and B methods($\mu g/l$)

Sample No.	V	Mn	Cu	Zn	U
Pacific Ocean 7	1.4±0.3 (6)	0.17±0.02(20)	0.8 ±0.5 (23)	1.8 ±0.7 (16)	
Pacific Ocean 8	1.3±0.4 (6)	0.30±0.09(19)	16±4 (20)	11±5 (16)	
Indian Ocean 15-0	1.6±0.1 (2)	0.16±0.01(5)	0.40±0.14(3)	25±3 (7)	4.5±0.5 (2)
Indian Ocean 15-1000	1.3±0.1 (2)	0.23±0.03(6)	0.58±0.09(4)	59±8 (6)	3.7±0.6 (2)
Indian Ocean 15-5000	1.2±0.1 (2)	0.23±0.04(10)	0.60±0.04(4)	73±19 (6)	4.8±0.6 (2)
Indian Ocean 31-0	1.5±0.1 (2)	0.13±0.02(7)	0.44±0.03(3)	26±4 (4)	3.9±1.1 (2)
Pacific Ocean L-1-3	3.3±0.2 (2)	1.11±0.17(5)	0.48±0.07(4)	7.7 ±1.2 (3)	
Pacific Ocean L-3-1	3.2±0.2 (2)	0.44±0.02(6)	0.42±0.10(5)	5.5 ±1.5 (5)	
Pacific Ocean L-3-2	2.8±0.2 (2)	0.20±0.06(6)	0.34±0.12(5)	4.9 ±0.5 (5)	
Pacific Ocean L-4-1	2.4±1.2 (2)	0.29±0.02(6)	0.36±0.07(5)	13±4 (5)	
Pacific Ocean L-4-2	3.1±0.1 (2)	0.16±0.03(5)	0.32±0.08(4)	5.7 ±0.7 (4)	

The numbers in parentheses are number of determinations.

Table (3.12) Analytical results in C method ($\mu g/l$)

Sample No.	Fe	Co	Ni	Zn	Ag	Sb	Au
Pacific Ocean 7	7 (2)	0.03 (2)	6 (2)	2 (2)			0.001 (2)
Pacific Ocean 8	7 (2)	0.03 (2)	5 (2)	20 (2)			0.001 (2)
Indian Ocean 15-0	4 (2)	0.02 (2)	0.8 (2)	28 (2)		0.4 (2)	0.003 (2)
Indian Ocean 15-1000	12 (2)	0.03 (2)	1 (2)	49 (2)		0.3 (2)	0.006 (2)
Indian Ocean 15-5000	8 (2)	0.02 (2)	1 (2)	65 (2)		0.4 (2)	0.01 (2)
Indian Ocean 31-0	3 (2)	0.01 (2)	0.3 (2)	29 (2)		0.3 (2)	0.001 (2)
Pacific Ocean L-1-3	9.6±0.4 (4)	0.096±0.005 (4)	3.3±0.2 (4)	7.1±0.2 (4)	0.024±0.009 (3)	0.13±0.08 (4)	0.00008±0.00002 (3)
Pacific Ocean L-3-1	15±2 (4)	0.045±0.005 (4)	1.5±0.2 (4)	5.4±0.6 (4)	0.024±0.006 (3)	0.33±0.05 (4)	0.00014±0.00006 (3)

The numbers in parentheses are number of determinations.

Table (3.13) Analytical results in D method ($\mu g/l$)

Sample No.	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	Rb	Sr	Ag	Sb	Cs
Pacific Ocean 7	0.007		140	0.2	6	190		0.2	1	0.3
Pacific Ocean 8	0.02		180	0.2	22	200		0.2	1	0.4
Indian Ocean 15-0	0.02		140	1	60	240		0.5	0.7	0.2
Indian Ocean 15-1000	0.01		150	1	220	230		2.0	1.5	0.3
Indian Ocean 15-5000	0.02		110	1	130	240		0.5	0.35	0.3
Indian Ocean 31-0	0.02		83	1	36	230		0.3	0.36	0.2
Japan Sea, filtered	0.0072	3	35	0.23	16	117	8710	0.3	0.23	0.16
Japan Sea, real	0.0085	1	38	0.25	18	130	8530	0.2	0.29	0.25

iii) 海水中の遷移元素の存在状態

前記のように，A，BおよびC法による分析値〔Table(3・11)および(3・12)〕は，pH 5.5に調整された海水においてAPDCとキレート生成反応する化学種の濃度（以後，反応分とよぶ）を示す。一方，D法による分析値〔Table(3・13)〕は，その元素の海水中の全濃度（以後，全体分とよぶ）を示すと考えられる。したがって，両分析値の比率は，その元素の海水中の溶存状態を示すものとして意義深い。本研究によって得られたその比率をTable(3・14)に示す。

Table (3.14) APDC-extractable fraction (%) [B or C method/D method]

Sample No.	Fe	Co	Zn	Sb
Pacific Ocean 7	5	15	30	
Pacific Ocean 8	4	15	50	
Indian Ocean 15-0	3	2	42	57
Indian Ocean 15-1000	8	3	27	20
Indian Ocean 15-5000	7	2	56	100
Indian Ocean 31-0	4	1	72	83
Mean value	5	15 or 2	46	65

3・2・3 考　察

前章に記した実験結果にもとずいて大まかな見方であるが，下記のように考察した。

(1) 従来の文献値[16]と比較的良い一致が認められたものは，反応分のV，Mn，Co，Ni，Cu，Sb およびUなど，および全体分のRb，Cs，SrおよびAgなどである。一方，比較的大きな不一致が認められたものについては，反応分のCuおよびAuなどは低値，そして全体分のSc，Cr，Feおよび Zn などは高値が得られた。

(2) 反応分が全体分に比べて少ない元素は，FeおよびCoなどである。これらの元素は，海水をpH1.2～1.5での長時間室温保存中においても イオン解離しない化学種が全量の80％以上存在する。このような元素の分析値は，分析操作，すなわち放射能測定までの前処理法によって大きく変動するものと考えられる。

海水中の遷移元素の存在状態を明らかにするには，このような研究を今後続ける必要がある。

(3) CuおよびZnの分析値には，たとえば大平洋8〔Table(3・11)〕のように採水ポンプの金具よりの混入分が認められる場合がある。とくにZnの分析には外部汚染の影響が比較的多いように思われる。いずれにしても，定量操作までの外部汚染の影響は，極力防止せねばならない。

3・3 要　約

前章で確立した8－ヒドロキシキノリン－OPP系の固－液分離法は，比較的広範囲な金属元素の濃縮に利用でき，特に水試料の前濃縮法としては極めて有用な方法である。しかし，その操作は60℃によるエイジングや，その後の急冷などの温熱条件が伴うため，多少，簡便性に欠ける点がある。

このことから，本章ではこの繁雑性を除くため，APDC－クロロホルム系液－液抽出法による分離法を検討した。

ここで用いたAPDCはキレート試薬としては8－ヒドロキシキノリンよりも，さらに金属キレート形成の選択性が少ない。このことは吸光分析の選択的分離を要求する分析法には適さないが，本研究の目的である多元素同時分析と言う立場からは，単一の条件で多くの金属元素を分離濃縮する，いわゆる「グループ・セパレーション」が可能なことから，むしろ利点となる。

一方，8－ヒドロキシキノリンは30種以上の金属元素とキレート形成を行なうが，その最適pH範囲は全領域にわたる。またCa，Mg等のアルカリ土類金属元素とも高pH領域で定量的キレートを生成する。このことは海水のようにアルカリ土類金属をマトリックスとする試料の分離濃縮には，pH6程度から始まるその大量の沈殿生成のため不利となる。APDC[16]はIa，IIa，IIIa以外の広範囲な金属元素と酸性側のpHのもとで水に不溶性のキレートを形成し，一般的な有機溶媒（特にケトン類）によく抽出される。すなわち，アルカリ金属，アルカリ土類金属とはキレート形成をせず，Pb，CuとpH0.1以上で，SnとpH0.1付近で，そしてAg，Bi，Cd，Cr，Co，Fe，Ga，Hg，In，Mn，Mo，Nb，Ni，Pt，Rh，Sb，Se，Te，Tl，V，ZnとpH4付近でキレートを作る。従って，アルカリ金属，アルカリ土類金属が多量に含まれる試料，例えば生体試料，海水，河川水などから微量金属を分離する際，極めて有利である。またケイ酸ともキレート形成をしないので，大気中浮遊粒子状物質のような，ケイ酸を多量に含む試料中の金属を分離する方法としても有効である。

以上の理由で放射化分析法に適用するための分離法としてAPDC－クロロホルム抽出法を採用した。

本研究では天然水試料については，中性子照射の前に予め微量金属元素を分離濃縮する，いわゆる照射前分離とし，生体試料および大気浮遊粒子状物質については照射後分離を行ない，それぞれ放射化分析した。

国内の殆んどの原子炉においては水試料のような液体は，そのままで中性子照射することは禁止されている。つまり水試料の放射化分析法においては，その前濃縮操作が必要不可欠なのである。

一般に，照射前分離を行なえば中性子照射後，直ちに放射能測定が可能である。すなわち，照射時間と照射後の冷却時間を適当に選定することにより，短寿命核種，中寿命以上の核種が同一試料で測定できる利点がある。しかしながら，分離操作中に他の要因からの金属元素の汚染は厳密に避けねばならない。そのため器具の洗浄，試薬の精製などに十分注意を払わねばならない。

他方，照射後分離では中性子照射終了後，分離操作に入るため，これに若干の時間を要することから短寿命核種の測定が不可能となる。しかし分離操作中に他要因からの汚染があっても放射化学的純度は保たれるから，試薬の精製の必要もなく，器具洗浄についても通常の方法で十分である。

以上のことから，短寿命核種の定量を断念するならば，照射後分離が有利かもしれない。

3・4 文　献

1) R.A.Nadkarni, G.H.Morrison, Anal. chem., **45**, 1957(1973).

2) R.R.Becker. A.Vcglia, E.R.Schmid, Radiochem. Radioanal. Leett., **19**, 343(1974).

3) G.H.Morrison, N.M.Potter, Anal. Chem., **44**, 839(1972).

4) T.E.Henzler, R.J.Korda, P.A.Helmke, M.R.Anderson, M.M.Jimenez, L.A.Haskin, J.Radioanal. Chem., **20**, 649(1974)

5) V.Ravink, M.Dermelj, L.Kosta, ibid., **20** 443(1974)

6) K.Gleu, R.Schvab, Z.Angew. Chem., **62** 320(1950)

7) H.Malissa, E.Schöffmann. Mikrochim. Acta, **42** 187(1955)

8) 進藤英二，森藤　守，化学の領域，**21**，No.3，38(1967)

9) H.Wesch受 J.Zimmerer, J.Schuhmacher, Jnt.J. Appl. Isotopes, **21**, 431(1970).

10) 黄　金旺，樋口英雄，浜口　博，分析化学，**12**，1586(1973),

11) 狐塚　寛，ほか：放射化分析による環境調査，日本アイソトープ協会，(1979)

12) 狐塚　寛：Isotope news, No.12, 8(1975)

13) 石橋雅義：Proc. Int. Conf, on Oceanography, 83 Moscow (1968);Turekian, K.K.:Handbook of Geochemistry edited by Wedepohl, K.H., et al.:**1**, 306, Springer-Verlag, Berlin, etc.(1969);重松恒信：日本海水学会誌，**21**，221(1968);坪田博行：海洋無機化学，堀部純男編，51，東京大学出版会(1975)など

14) Robertson, D.E., et al.:Int. Symp.on Appl.of Neutron Act. Anal.in Oceanography. Proc., Bruvvels, Belgium, June (1968);Peeters,E.and Lacroix, R.:ibid.(1968);Girardi, F.: ibid.(1968);Piper, D.Z.and Goles, G.G.:Anal.Chim. Acta, **47**, 560(1969)

15) Kusaka, Y., et al.:J.Radioanal. Chem., **37**, 917(1977)

16) 保田和雄，長谷川敬彦；原子吸光分析，講談社(1973)

第　4　章

中性子放射化分析法に用いる前処理剤としてのジチオカルバメート基を有する機能性高分子の開発

第2章および第3章では中性子放射化分析法に伴う化学分離法として，固－液分離法および液－液抽出法について検討し，これを環境試料の放射化分析に実際に適用し，好結果を得た。しかし，これらの分離操作は，いずれも数段階のステップを経るため，より以上の簡素化はできない。つまり，多試料を同時分析する必要のある場合（例えばルーチン分析に適用する際）多くの人手を必要とすることから，簡便法とは言えない。

本研究の主旨は実用性の高い分析方法の確立を目標とするから，その分離操作はワン・ステップで，しかも簡単であることが重要な要件である。例えば水試料中の微量元素のカラム法による前濃縮法が，これに類するものであろう。すなわち，キレート形成能を持つ官能基を含むある種の樹脂[1) 2)]を用い，一定の条件で展開するというワン・ステップの操作で多種の微量金属元素の同時濃縮が達成できるかもしれない。また，この種の方法によれば多数のカラムを同時にセットすることにより，究極の目的である多試料同時処理が可能であり，人手も多くは必要としない。

近年，放射化分析法においては中性子照射後，測定から分析値の算出までの過程はコンピューターにより完全自動化されており，オンラインで行なえるようになった[3)]。

従って，このような機能性高分子を用いるカラム分離とオンライン測定処理を組合せれば，あらゆる水試料中の微量金属元素の放射化分析がオンライン・ルーチン化できると思われる。

以上の観点に立ち，本章では水試料の前濃縮のために，この種のキレート形成能を有する官能基を持つ機能性高分子の開発を進めることにした。

水溶液試料中の金属イオンを分離濃縮する際，これにキレート形成能を持つ高

分子を用いれば，その操作を迅速かつ簡易化する事が出来る。そこで，比較的多種の金属イオンに対してキレート形成能を持つジチオカルバメート基を有し，セルロースを骨格とする高分子の合成を試みた。

ジチオカルバメート基を持つ高分子は，既にDingmanら[4]によるポリアミン－ポリ尿素樹脂に二硫化炭素を作用させて得られた樹脂が報告されている。筆者は水溶液に対するなじみやすさ，あるいは低温灰化法などによる灰化処理の容易さなどを考慮して，高分子の骨格としてセルロースを用いた。ジチオカルバメートセルロースの合成は，まずセルロースにアミノ基を導入した後，二硫化炭素を作用させる方法を採った。セルロースの水酸基をアミノ基で置換するには種々の方法が知られている[1)5)6)]が，副反応を起こしやすく又置換の度合は低い場合が多い。又最近，小辻ら[7]はジチオカルボキシアミノエチルカルバモイル基を持つセルロース誘導体の合成を報告している。一方，Rogovinら[8]はセルロースをいったん，p－トシルクロリドを用いてトシル化した後，種々の試薬を反応させて水酸基と置換した一連の誘導体を得る方法を報告している。

本研究において，（４・１）では，同様の方法でまず，トシルセルロースを合成し，これにn－ブチルアミンを反応させてブチルアミノセルロース（ＢＵＡと略記）を得，さらに，このものに二硫化炭素を反応させてジチオカルバメートセルロース（ＢＵＤと略記）を合成した。そして，その機能性について検討した。

（４・２）では同様にトシルセルロースにアニリン，ベンジルアミン，およびピペラジンの３種のアミンを個別に反応させ，それぞれをカルバメート化して３種のジチオカルバメートセルロース（AND，BZD，PID)を合成した。そして（４・１）で合成したＢＵＤと対比しつつそれぞれの機能性を明らかにした。

4・1　ジチオカルバメートセルロース（ＢＵＤ）の合成と金属イオンの吸着挙動

セルロースをトシル化した後ブチルアミンを反応させて，水酸基をアミノ基で置換したブチルアミノセルロース（ＢＵＡ）を得，更に二硫化炭素を作用させることによってジチオカルバメートセルロース（ＢＵＤ）を合成した。このＢＵＤを用いて１９種の金属イオンに対する吸着挙動をpHとの関係において，主としてトレーサー実験法により検討した。

また，ＢＵＤ中の不純物元素について中性子放射化分析法により検討したところ，この交換体を微量分析の前処理に適用する際に問題となるほどの不純物元素は検出されなかった。

4・1・1　実　　験

i）装　　置

放射性トレーサーの製造及び中性子放射化分析は京都大学原子炉実験　ＫＵＲ（5 MW）において行なった。

放射能の測定には井戸型ヨウ化ナトリウム（タリウム）シンチレーションカウンター（アロカ製，ＳＣ－６），及び３０ccゲルマニウム（リチウム）半導体検出器（キャンベラ製）付属 1024 CH 波高分析器（ＮＡＩＧ，SMT－1）を用いた。

Cd^{2+} ,Na^{+} 及び Pb^{2+} の測定には原子吸光光度計（日立－504 型）を，又 Hg^{2+} の測定には還元気化方式微量水銀分析計（平沼産業製）を用いた。

pH測定には日立－堀場製pHメーター，Ｆ－5ss 型を使用した。

ii）試　　薬

ＢＵＤの合成：原料としてメルク社製セルロース微結晶粉末を用いた。その他の試薬は和光純薬工業製特級をそのまま，又は必要に応じ精製して用いた。ピリジン，ブチルアミン，ジメチルホルムアミド（以上，脱水処理），ｐ－トルエンスルホニルクロリド，二硫化炭素，濃アンモニア水，メタノール。又純水はイオン

交換水を石英蒸留器で二段蒸留して用いた。

放射性トレーサーの製造：^{74}As を除く１４種の核種は，それぞれの市販高純度金属ないし酸化物１０mg程度を採り，石英製細管に溶封し，アルミニウム製照射容器に収めて，8.15×10^{13} n・cm^{-2}・s^{-1}の熱中性子流束を持つＫＵＲ水圧輸送管により１０時間中性子照射して製造した。なお，^{67}Cu は ^{67}Zn(n・p) ^{67}Cu ，^{54}Mn は ^{54}Fe(n・p) ^{54}Mn，そして ^{58}Co は ^{58}Ni(n・p) ^{58}Co により生成したものを，それぞれイオン交換分離して製造した。Table(4・1) にターゲット物質及び生成核種の比放射能を示す。^{74}As は日本アイソトープ協会から入手した。

Table (4.1) Radioactive tracers used in this study

Nuclids	Target materials	Half-life	Specific activity (Ci/g)
^{110m}Ag	Ag metal	253 d	3.6×10^{-5}
^{74}As	H_3AsO_4	17.9 d	carrier free
^{47}Ca	Ca metal	4.5 d	3.5×10^{-6}
^{58}Co	Ni metal	71.3 d	carrier free
^{51}Cr	Cr_2O_3	27.8 d	1.9×10^{-2}
^{67}Cu	Zn metal	58.5 d	carrier free
^{59}Fe	Fe metal	45.1 d	4.3×10^{-4}
^{115m}In	Cd metal	4.5 h	carrier free
^{54}Mn	Fe metal	303 d	carrier free
^{99}Mo	MoO_3	66.7 d	1.3×10^{-2}
^{124}Sb	Sb_2O_5	60.4 d	6.5×10^{-2}
^{75}Se	Se metal	120 d	1.1×10^{-2}
^{123m}Te	Te metal	117 d	6.1×10^{-3}
^{65}Zn	Zn metal	245 d	1.9×10^{-2}

担体用標準溶液：ヒ素，インジウム及びテルルを除く１６種の元素については，和光純薬工業製原子吸光用 1000 ppm標準溶液を使用した。インジウム及びテルルは高純度金属を塩酸に溶解し，1000 ppmの標準溶液を調製して使用した。ヒ素は担体を用いなかった。

iii) ＢＵＤの合成法

ＢＵＤはFig(4・1)に示した経路で合成した。

トシルセルロース：セルロース３２gをピリジン 400 mlに懸濁させ，これにピリジン 300 mlにｐ－トシルクロリド 381 gを溶解したものをかくはんしつつ滴下した。室温で７日間かくはんを続けた後，氷冷下純水７５mlを含むアセトン 750 mlを滴下し，次いで純水 4.5 l中に注ぎ，ろ別後，水，メタノールの順に十分洗

浄処理を行ない乾燥した（収量８６ｇ）。

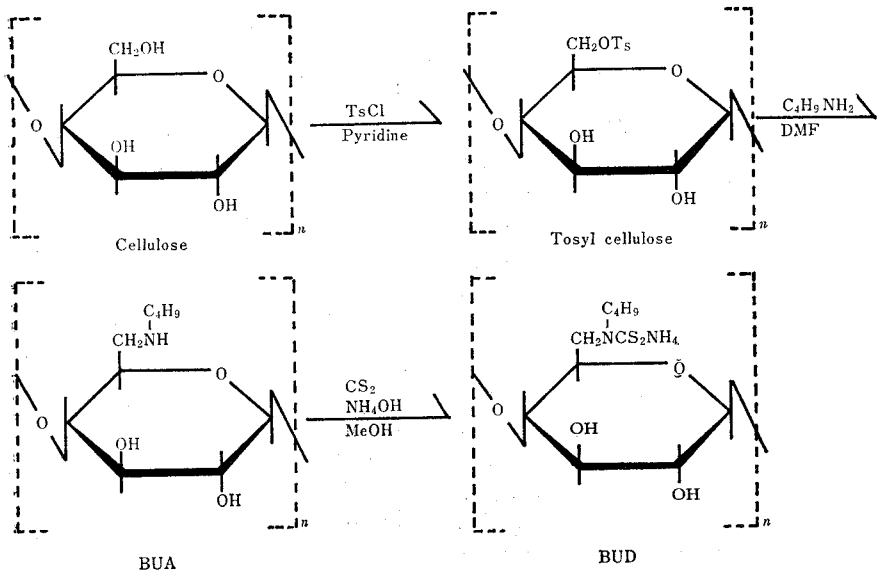


Fig. (4.1) Preparation of dithiocarbamatecellulose

ＢＵＡ：トシルセルロース８６ｇをＤＭＦ 800 mℓ中に懸濁し，120 ℃でブチルアミン２９ｇを滴下し２時間かくはんした。アセトン－ドライアイスで冷却後，冷５％アンモニア水中に注ぎ，ろ別後，純水でフェノールフタレインで中性となるまで十分洗浄し，更にソックスレー抽出器で８時間メタノール抽出を行った（収量１６ｇ）。

ＢＵＤ：ＢＵＡ１６ｇ，二硫化炭素３６ mℓ，アンモニア水（２８％）７２ mℓ，メタノール 400 mℓを混合し，室温で７日間かくはんを続けた。ろ別後，純水，メタノールの順に十分洗浄処理を行った後，アンモニアガスを封じて密せん貯蔵した。

ⅳ）吸着実験法

トレーサー実験操作：ビーカー中に純水５０ mℓを採り，これに担体 100 μｇを個別に，それぞれの標準溶液から添加し，更にトレーサー溶液の一定量を加える。続いて５０ mgのＢＵＤを添加した後，かくはんを開始し，0.1 Ｎ又は 0.01 Ｎの炭

酸水素ナトリウム溶液，炭酸ナトリウム溶液，塩酸（Ag^{+}，Pb^{2+}，Cd^{2+}については硝酸）を用いて，pH１～pH１０の範囲で段階的にpHを調整した。かくはんはAg^{+}では１５分間，その他の元素については３０分間行った。かくはん後，直ちにメンブランフィルター（Millipore filter RAWP 047)を用いてＢＵＤをろ別する。フィルター上に集めたＢＵＤはフィルターとともに放射能測定用ポリエチレン製容器（直径１５㎜，高さ８５㎜，ねじぶた付き）に移し，これに濃硫酸１㎖を流し込んで溶解し，除々に水を加えて全量を５㎖とし，これと別途調製した対照用標準試料とを放射能測定に供した。これらの測定試料は井戸型ヨウ化ナトリウム（タリウム）シンチレーションカウンターで１分間計測し，対照用標準試料の計測値を100としてＢＵＤに対する各金属イオンの吸着率を算定した。

原子吸光分光分析法：Cd^{2+}，Na^{+}，及びPd^{2+}については放射性核種は用いず原子吸光法を適用し吸着率を求めた。すなわち，純水５０㎖中に，これらの元素を個別に100μg 添加し，かくはんし上述のようにpH調整した。３０分間かくはんした後，ＢＵＤをろ別し，ろ液を濃縮又は希釈して定容とし，常法により定量分析しＢＵＤに対する吸着率を算定した。

Hg^{2+}は還元気化－フレームレス原子吸光分析（かくはん時間は１５分間）により行った。

なお，いずれの場合にも常に対照として原料セルロースについて同様の操作を行った。

４・１・２　結　　果

i）ＢＵＤの合成結果

Lhoste及びAubouy[9]はトシルセルロースの合成の際にはまず，そのマーセル化を行ったが，著者らはセルロースを110℃で乾燥後直接トシル化を行なった。得られたトシルセルロースの硫黄含量（11.4％）はマーセル化を行った後反応させたものと大差なく，かつ次のアミノ化の反応での取り扱いが，むしろ容易であった。上記の硫黄含量から計算されるトシル基の置換度（グルコース単位の３個のOHが完全に置換した時3.0とする）は1.28であった。このトシルセルロ

ースより得られたブチルアミノセルロースの窒素（1.74％）及び硫黄（3.16％）の含量から計算される組成は残存するトシル基が0.21で，導入されたアミノ基が0.26となる。又，最終生成物であるＢＵＤは窒素（1.94％）及び硫黄（5.07％）であり，増加した硫黄の含量から計算されるジチオカルバメート基の置換度は0.07となり，カルバメート化されずに残ったアミノ基は0.19となる。

ii）金属イオン捕集時のpH依存性

１９種の金属イオンについてpHの変化に対する吸着挙動を検討した。又，空試験としてＢＵＤ作製の原料であるセルロースについても常に対比して実験を行った。得られた結果のうち１４種のイオンの吸着挙動をFig(4・2)からFig(4・4)に示した。酸性側（pH５以下）に吸着の極大を示すのはCr^{6+}，Mo^{6+}，Sb^{3+}，Sb^{5+}，Se^{4+}及びTe^{4+}である。又，これらのイオンのセルロースに対する吸着はMo^{6+}で若干認められるが，その他はほとんど認められなかった。

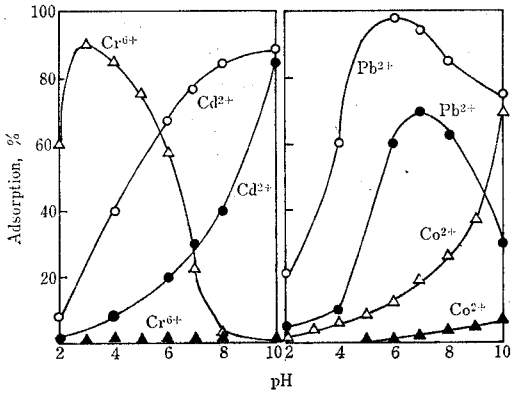


Fig. (4.2) Adsorption behavior

Amount of carrier : 100 μg; ○, △ 50 mg of BUD; ●, ▲ 50 mg of cellulose

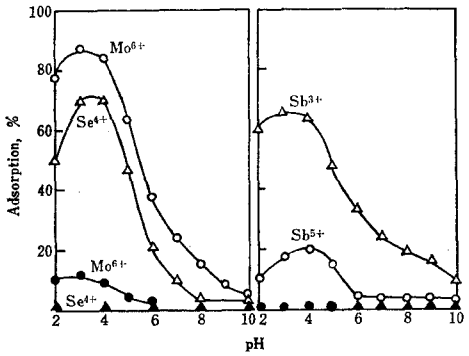


Fig. (4.3) Adsorption behavior

Amount of carrier : Se^{4+}-100 μg, Mo^{6+}, Sb^{3+} and Sb^{5+}-free; ○, △ 50 mg of BUD; ●, ▲ 50 mg of cellulose

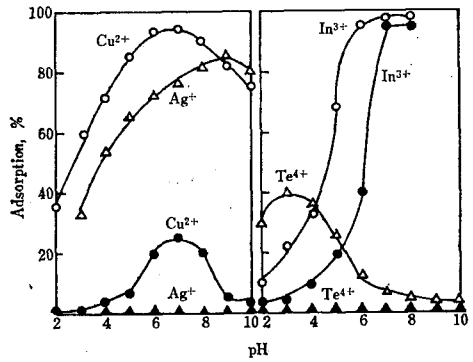


Fig. (4.4) Adsorption behavior

Amount of carrier : 100 μg; ○, △ Ag^{+}-10 mg of BUD, the other ions-50 mg of BUD; ●, ▲ Ag^{+}-10 mg of cellulose, the other ions-50 mg of cellulose

中性領域（pH 5 ～pH 8 ）に吸着の極大を示すのはAs^{5+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}．Hg^{2+}，In^{3+}，及びPb^{2+}である。セルロースにはAs^{5+}及びHg^{2+}は全く吸着されないが，Cd^{2+}及びCu^{2+}では，これらの極大付近に若干吸着が認められ，そしてIn^{3+}及びPb^{2+}では，かなり大きな，見掛け上の吸着が認められた。この見掛けの吸着はセルロースに，これらイオンが直接吸着されたものではなく，本実験で添加した担体の濃度では，このpH領域から沈殿生成が始まるためと考えられる。アルカリ側（pH 8 以上）で吸着の極大を示すのはAg^{+}及びCo^{2+}である。セルロースに対してはAg^{+}は全く吸着を示さなかったが，Co^{2+}の場合は上記と同様に沈殿生成のため，pHが上昇するに伴い，見掛けの吸着の増大が認められた。

以上のイオンの外にCa^{2+}，Fe^{3+}，Mn^{2+}，Na^{+}及びZn^{2+}についても検討した。Ca^{2+}及びNa^{+}は全pH領域についてＢＵＤ，セルロースともに全く吸着が認

認められなかった。Fe^{3+}，Mn^{2+}，及びZn^{2+}はpH 5以下では吸着が認められなかったが，これ以上になるとBUD，セルロースともに急激な見掛けの吸着の増大を示し，沈殿生成の影響が認められた。従って，BUDのカルバメート基による吸着挙動を確認できなかった。

iii) 金属イオン捕集時のアミノ基の影響

酸性側に吸着の極大を持つイオンのうち，あるものはBUDのカルバメート基と吸着するよりも，これに残存するアミノ基に，自身はなんらかの形で陰イオンとなり，吸着するものがあると考えられる。そこでBUDとアミノセルロースであるBUAについて，pH 4～pH 5に吸着の極大を持つAs^{5+}，Cr^{6+}，及びHg^{2+}の吸着挙動を比較検討した。この結果はFig(4・5)に示したようにAs^{5+}，及びCr^{6+}の場合，ともにBUDよりもBUAに対する吸着率のほうが高い値を示した。ここで用いたAs^{5+}トレーサーはAsO_4^{3-}の化学種の陰イオンであり，明らかにBUAのアミノ基又はBUDに残存するアミノ基が主として吸着に関与していると考えられる。Cr^{6+}，はおそらく$Cr_2O_7^{2-}$となり，As^{5+}の場合と同様と考えられる。Hg^{2+}についてはBUDでは全pH領域で高い吸着率を示す一方，BUAでも酸性側で吸着が認められることから，酸性領域ではアミノ基が関与していることが考えられる。

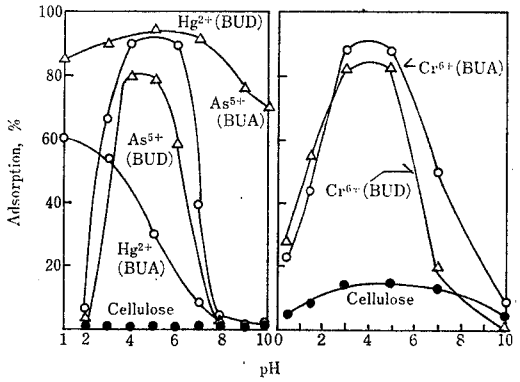


Fig. (4.5) Adsorption behavior

Amount of carrier : As^{5+}-free, Cr^{6+}-500 μg, Hg^{2+}-1000 μg; △ 50 mg of BUD; ○ 50 mg of BUA; ● 50 mg of cellulose

iv) ＢＵＤの交換容量

代表例としてCr^{6+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}及びHg^{2+}について交換容量を求めた。すなわち，Cr^{6+}の 100 ppm標準溶液（pH 2.6），Cu^{2+}の100 ppm 標準溶液（pH 5.6），Pb^{2+}の 100 ppm標準溶液（pH 5.6）をＢＵＤ１ｇを充てんしたカラムに流した。その結果，Cr^{6+}は１５mg／ｇＢＵＤ，Cu^{2+}は5.5 mg／ｇＢＵＤ，Pb^{2+}は 4.7 mg／ｇＢＵＤであった。なお，Cr^{6+}の容量がCu^{2+}及びPb^{2+}のそれに比べて大きいのはカルバメート基による吸着の外にアミノ基による吸着及びＢＵＤに対するCr^{6+}の酸化反応によりCr^{3+}として吸着するためと思われる。

一方，Hg^{2+}はバッチ法によりＢＵＤに対する吸着量の変化を調べた。すなわち，純水５０mlに対してＢＵＤ５０mgを加え，pH３で３０分間かくはんする条件下でHg^{2+}の添加量を１mg，２mg，３mg，５mg及び１０mgの５段階に変化させたときの吸着量を求めた。その吸着率が９８％となる交換容量は４０mg／ｇＢＵＤであった。この結果はカルバメート基による吸着の外に硫黄，窒素を含む官能基による吸着も寄与していると思われる。

v) ＢＵＤの酸および熱安定性

ＢＵＤ１ｇを0.1 N，0.5 N，及び2.0 Nの塩酸中に１時間個別に浸せきした後，水洗後これらのＢＵＤをカラムに充てんし，Cu^{2+}の100 ppm標準溶液（pH 5.4）を流して，それぞれの吸着量を求めた。その結果，塩酸処理しないＢＵＤに対して，0.1 N処理の場合２５％，0.5 N処理の場合１９％，そして2.0 N処理の場合１６％のそれぞれ吸着を示した。

次に110℃で１時間又は２０時間加熱したＢＵＤ１ｇをカラムに充てんし，同様にCu^{2+}の吸着量を測定した。その結果，１時間の加熱では加熱しなかったものと比較して７３％，２０時間の加熱では４８％の吸着であった。

vi) 原料及びＢＵＤに不純物として含まれる元素

原料セルロース，トシルセルロース，ＢＵＡそしてＢＵＤそれぞれに不純物として含まれる元素を中性子放射化分析法により検討した。得られた分析結果はTable(4・2) に示した。Table(4・2)から明らかなように，原料セルロースで

は比較的多種の元素が検出されたが，合成の段階を経るごとに，その種類が減少し，ＢＵＤではサマリウム，クロム，トリウム，臭素，スカンジウム，金がわずかに検出された。これはＢＵＤ合成の過程で繰り返される反応及び浄浄などの操作により不純物が減少したものと思われる。

Table (4.2) Impurities in materials and synthesized resin measured by neutron activation analysis

Element	Material			
	Cellulose	Ts-Cellulose	BUA	BUD
Au	0.012	0.001	0.01	0.02
Br	0.30	0.60	0.40	0.60
Ce	0.08	—	—	—
Co	—	0.04	—	—
Cr	0.40	1.2	1.2	1.8
Fe	16.0	20.0	—	—
La	0.07	—	—	—
Na	140	16.0	—	—
Sc	0.002	0.002	—	0.004
Sm	0.01	—	—	—
Th	0.02	—	—	—

Unit : ppm

4・1・3 考　察

ジチオカルバメート基を有するセルロース（ＢＵＤ）を合成し，これについて，１９種のイオンの吸着挙動をpHとの関係において検討した。すなわち，Cr^{6+}，Mo^{6+}，Sb^{3+}，Sb^{5+}，Se^{4+}及びTe^{4+}は酸性領域で，As^{5+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Hg^{2+}，In^{3+}及びPb^{2+}は中性領域で，Ag^{+}及びCo^{2+}はアルカリ領域で，それぞれ良く捕集された。As^{5+}及びCr^{6+}の捕集にはＢＵＤに残存するアミノ基も関与していると考えられる。Ca^{2+}及びNa^{+}は全く吸着されなかった。以上の結果はジエチルジチオカルバメートによる抽出法のpHと分配の関係に良く類似している。

4・2　ジチオカルバメートセルロース誘導体（AND．BZD．PID）の合成と、その機能性

まずトシルセルロースを合成し，これにアニリン，ベンジルアミンそしてピペラジンの3種のアミンを個別に反応させ，それぞれのアミノセルロース誘導体（この順にANA，BZA，そしてPIAと略称）を合成した。

次に，これらのアミノセルロースに二硫化炭素を反応させジチオカルバメートセルロース誘導体（反応させたアミンと同順にAND，BZD，そしてPIDと略称）を合成した。

本項では（4・1）項で検討したBUDの結果と対比しつつ，これら3種のジチオカルバメートセルロース誘導体の数種の金属イオンに対する捕集機能を比較検討した。特にジチオカルバメート基の置換度が最も大きいPIDについては15種の金属イオンに対する吸着挙動を検討した。

4・2・1　実　　験

i）装　　置

用いた実験装置は（4・1）と同様である。

ii）試　　薬

合成；原料にはセルロース微結晶を用いた。溶媒としてのピリジンはNaOHで脱水処理したものを，そしてN．N－ジメチルホルムアミド（DMF）はモレキュラー・シーブ（5A，1/16）で脱水処理して用いた。

アミノ基の導入に用いたアミン類はアニリン，ベンジルアミンそしてピペラジンである。これらの試薬はピペラジンを除いてNaOHで脱水処理した後，蒸留して精製した。

その他，用いた試薬はp－トルエンスルフォニルクロリド，二硫化炭素，アンモニア水，メタノールそしてアセトンである。以上用いた試薬は全て特級品である。また水はイオン交換水を石英蒸留器で二段蒸留したものである。

放射性トレーサー；^{74}As(V)，^{51}Cr(III)，^{59}Fe(III)，^{54}Mn(IV) を除く8種の核

種は，それぞれの高純度金属（99.999％）または酸化物（試薬特級）を１０mg程度とり，石英細管に溶封し，アルミニウム製照射容器に納めて，8.15×10^{13} n・cm^{-2}・Sec^{-1} の熱中性子束をもつＫＵＲ水圧輸送管により，１０時間中性子照射して製造した。なお，^{67}Cu は $^{67}Zn(n\cdot p)^{67}Cu$ そして ^{58}Co は $^{58}Ni(n\cdot p)^{58}Co$ により生成したものを，それぞれイオン交換分離して製造した。Table(4・3)にトレーサー実験に使用した放射性核種，ターゲット物質および，それぞれの比放射能を示す。^{74}As ，$^{51}Cr(III)$，^{59}Fe および ^{54}Mn は日本アイソトープ協会から入手した。

Table (4.3)

Radioactive tracers used

Nuclide	Target materials	Half-life (days)	Specific activity (Ci g^{-1})
^{110m}Ag	Ag metal	253	3.6×10^{-5}
^{74}As	H_3AsO_4	17.9	Carrier-free
^{58}Co	Ni metal	71.3	Carrier-free
$^{51}Cr(VI)$	Cr_2O_3	27.8	1.9×10^{-2}
$^{51}Cr(III)$	$CrCl_3.6H_2O$	27.8	9.9×10
^{67}Cu	Zn metal	58.5	Carrier-free
^{59}Fe	$FeCl_3$	45.1	8.1
^{54}Mn	$MnCl_2$	303	Carrier-free
^{124}Sb	Sb_2O_5	60.4	6.5×10^{-2}
^{75}Se	Se metal	120	1.1×10^{-2}
^{123m}Te	Te metal	117	6.1×10^{-3}
^{65}Zn	Zn metal	245	1.9×10^{-2}

担体用標準溶液；As ，Cr(III) ，Fe ，Mn および Te を除く １０種の元素については市販原子吸光用 1000 ppm標準溶液を使用した。Te は高純度金属(99.999％）を塩酸に溶解し，1000 ppmの標準溶液を調製して使用した。As ，Cr(III)，Fe および Mn は担体を用いなかった。

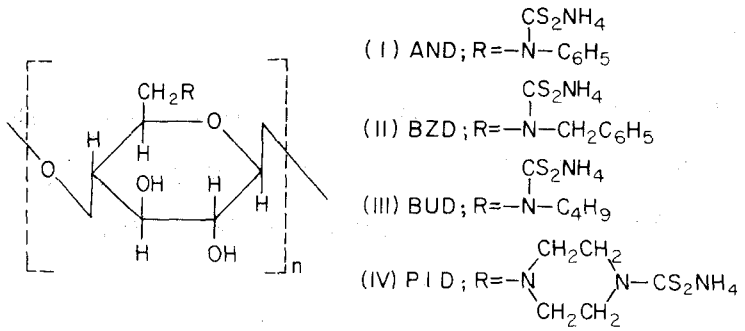
iii) 実験操作

合成法；トシル化反応：セルロース６４g（グルコース単位0.4 mol)をピリジン１ℓに懸濁させ，これにピリジン500 mlに溶解したｐ－トルエンスルホニルクロリド762 gを滴下しつつ攪拌を開始した。室温で７日間攪拌後，氷冷下純水

150 mℓを含むアセトン1.5 ℓを再び攪拌しつつ滴下した。続いて大量の純水中に注ぎ，沪別した後，純水，メタノールの順で十分に洗浄し，乾燥した。 収量は172 gであった。

アミノセルロース；トシルセルロース４３g（0.1mol相当）をＤＭＦの400 mℓに懸濁し，120℃で必要量の各アミン（0.2mol），(I)アニリンの１９g，(II)ベンジルアミンの２１g，(III)ピペラジンの１７gを個々に滴下した。攪拌は(I)では５時間，(II)では２時間，(III)では４時間それぞれ続けた。攪拌終了後アセトン－ドライアイスで冷却し，冷５％アンセニア水中に注ぐ。沪別したのち，純水で洗液が中性となるまで洗浄をくり返えす。そして，さらにソックスレー抽出器を用い約８時間メタノール抽出をおこなった。収量は(I)では２２g，(II)では１２g，(III)では１８gであった。

ジチオカルバメートセルロース；それぞれのアミノセルロース（0.035 mol相当），(I)ＡＮＡ　10.4g，　(II)ＢＺＡ　8.4g，　(III)ＰＩＡ　8.4gと二硫化炭素の１８mℓ，アンモニア水（２８％）の３６mℓ，そしてメタノールの200 mℓを混合し，室温で７日間攪拌を続けた。反応終了後，沪別し，乾燥後，アンモニアガスを封じて密栓貯蔵した。得られたジチオカルバメートセルロース誘導体の構造は次のとおりである。



吸着実験法；Cd^{2+}，Pb^{2+}およびHg^{2+}を除く１２種の金属イオンの吸着挙動はRadioactive tracer techniqueにより行なった。すなわち，ビーカー中に純水５０mℓを採り，これに担体100 μgを個別に，それぞれの標準溶液から添加し

さらに放射性トレーサーの一定量を加える。続いて５０㎎の樹脂を添加した後，攪拌を開始し，0.1 Nまたは，0.01 NのNaHCO$_3$溶液，Na$_2$CO$_3$ 溶液，塩酸（Ag^+，およびPb^{2+} については硝酸）を用いてpHを調整した。攪拌はAg^+ では１５分間，その他の元素については３０分間行なった。攪拌後，直ちにメンブラン・フィルター（ミリポア・フィルターRAWP 047 ）を用いて樹脂を沪別する。沪紙上に集めた樹脂は，沪紙と共に放射能測定用ポリエチレン容器（直径１５㎜，高さ８５㎜，ネジブタ付）に移し，これに１㎖の濃硫酸を流し込み溶解し，徐々に水を加えて全量を５㎖とした。これらの試料は別途調製した対照用標準試料と共に放射能測定に供した。放射能測定は井戸型NaI（Tl）シンチレーション・カウンターで１分間計測し，対照用標準試料の計測値を100として各金属イオンの吸着率を算定した。

Cd^{2+} およびPb^{2+} は原子吸光分光分析法を適用し，その吸着率を求めた。すなわち純水５０㎖中に，これらの元素を個別に100 μg 添加し，攪拌しつつ上述のようにpH調整した。３０分間攪拌した後，樹脂を沪別し，沪液を濃縮または希釈して定容とし，常法により定量分析し各樹脂に対する吸着率を算定した。

Hg^{2+} は還元気化法を適用し，同様に行なった。尚，いずれの場合にも対照として原料セルロースについて同様の操作を行なった。

4・2・2 結　果

i） 合成結果

トシルセルロース（Ｓ含量11.4％，置換度1.28 ）より得られた各アミノセルロースおよび，それから導びかれたジチオカルバメートセルロースの窒素およびイオウの分析値，そして，これから計算された組成をTable(4・4)に示した。表から明らかなようにアミノ基およびジチオカルバメート基の導入の割合はＰＩＤが最も大きい。またＡＮＡは残存するトシル基の割合から考えて，反応時間の延長や反応温度の上昇によって，なおアミノ含量を増大させる事が可能と思われる。

Table(4.4)

Components of aminocellulose and dithiocarbamatecellulose derivatives

	Amine	Contents (%)		Components
		S	N	
ANA	$C_6H_5NH_2$	8.41	0.91	$(OTs)_{0.78}\ (C_6H_5NH)_{0.19}$
BZA	$C_6H_5CH_2NH_2$	4.51	2.04	$(OTs)_{0.35}\ (C_6H_5CH_2NH)_{0.36}$
BUA	$C_4H_9NH_2$	4.15	1.75	$(OTs)_{0.29}\ (C_4H_9NH)_{0.27}$
PIA	$(C_2H_4NH)_2$	4.48	4.74	$(OTs)_{0.34}\ (C_4H_{10}N_2)_{0.41}$
AND		9.30	0.82	$(C_6H_5NH)_{0.14}\ (CS_2NH_4)_{0.05}$
BZD		6.52	1.83	$(C_6H_5CH_2NH)_{0.27}\ (CS_2NH_4)_{0.09}$
BUD		5.67	1.83	$(C_4H_9NH)_{0.21}\ (CS_2NH_4)_{0.06}$
PID		8.24	5.14	$(C_4H_{10}N_2)_{0.25}\ (CS_2NH_4)_{0.16}$

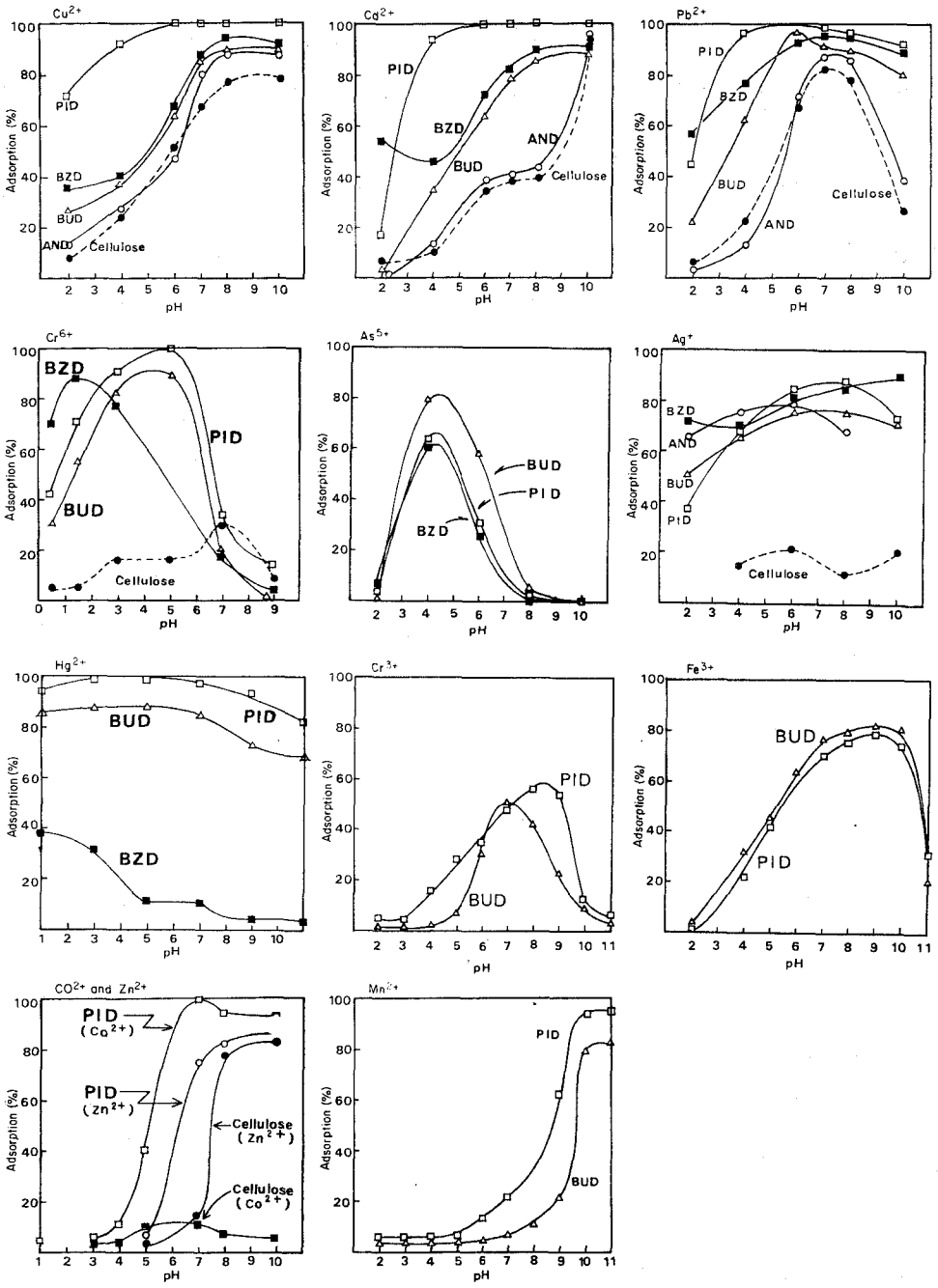
ii) pH依存性

4種のジチオカルバメートセルロース誘導体に対する諸種金属イオンの吸着のpH依存性を比較検討した。得られた結果はFig(4・6)に示した。

Cu^{2+}，Cd^{2+}，Pb^{2+}に対して4種のジチオカルバメートセルロース誘導体はいずれも中性領域に吸着の極大を示した。また，その吸着の割合はPIDにおいて顕著であり，ANAにおいては対照のセルロースと大差なかった。Ag^{+}についてはBUD．BZD，ANDのいずれも類似の吸着挙動を示したが，一方，PIDはpH 7～8に吸着の極大を持ち，他に比べて大きな吸着量を示した。

Cr^{6+}，As^{5+}についてはBUDと同様BZD，PIDともに酸性領域に吸着の極大を示した。Hg^{2+}はBUD，PID共に広いpH領域でよく吸着する事がわかった。

Fe^{3+}，Mn^{2+}およびZn^{2+}は他の金属イオンに比べて，比較的低濃度で中性以上のpH領域にて沈殿生成が始まる。そのため，これらのイオンについてはキャリヤー・フリーまたは，それに近い状態で検討した。すなわち，Fe^{3+}はBUD，PIDともにアルカリ領域に吸着の極大を持つが，対照としてのセルロースでは中性領域に吸着の極大を示し，アルカリ領域では吸着は急激に低下しており，沈殿生成は生じていないと思われる。Mn^{2+}の場合は中性領域での吸着はFe^{3+}の場合より少なく，アルカリ領域で急激な増加を示した。またセルロースによる吸着はFe^{3+}の場合と同様，中性領域で極大を示した。Cr^{3+}はCr^{6+}が酸性領域でよく



Fig(4.6) Adsorption behavior of the ions studied by the batch method on 50 mg of resin in 50 ml of water with equilibration for 30 min (unless noted otherwise). Amount of carrier added: Cu^{2+}, 200 μg; Cd^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, 100 μg; As^{5+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, none; Hg^{2+}, 1000 μg. For Ag^{+}, only 10 mg of resin was used, with 15-min equilibration; the amount of carrier was 500 μg for PID and 100 μg for AND, BZD and BUD. For Cr^{6+}, the amount of carrier was 1000 μg for PID and 500 μg for BZD and BUD with 100 mg of resin.

吸着されるのと全く異なり，Fe^{3+}，Mn^{2+}の場合と同様ＢＵＤ，ＰＩＤともにアルカリ領域で吸着が増大した。Zn^{2+}ではＰＩＤはアルカリ領域で吸着は増大するが，なおpH８以上では若干沈殿が生成していると思われ，それ以上のpHでの吸着が確認できなかった。Sb^{5+}，Se^{4+}およびTe^{4+}の場合はＰＩＤが酸性領域に吸着の極大を示した。これは前項で検討したＢＵＤに対する吸着挙動とほぼ同様であった。またCo^{2+}に対してＰＩＤがアルカリ領域でよく吸着を示すこともＢＵＤの場合と同様であった。

iii) 金属イオン捕集時のアミノ基の影響

酸性側に吸着の極大を持つ金属イオンの内，あるものはジチオカルバメート基と吸着するよりも，樹脂に残存するアミノ基に，自身は何らかの形で陰イオンとなり吸着するものがあると考えられる。(4・1)ではアミノセルロースであるBUAとジオチルカルバメートセルロースであるＢＵＤについて，As^{5+}，Cr^{6+}およびHg^{2+}の吸着挙動を比較検討し，その結果，As^{5+}，Cr^{6+}は明らかにアミノ基がその吸着に寄与している事を報告した。

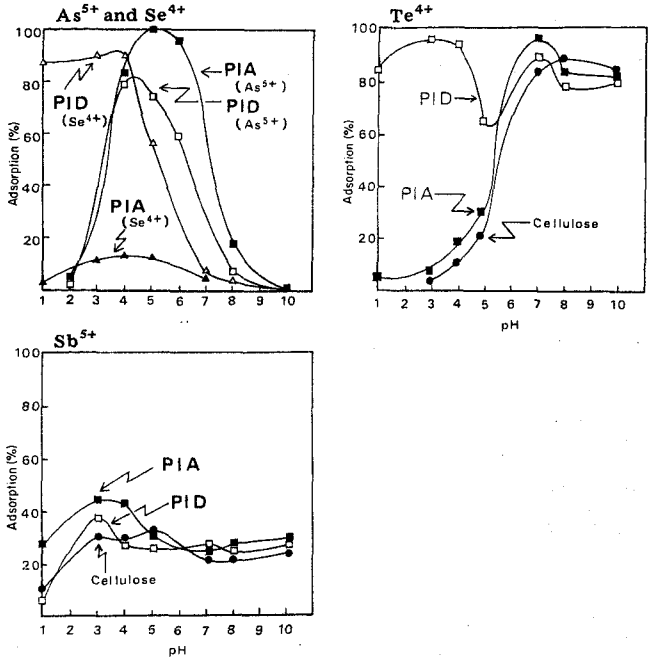
そこで本項ではＰＩＤとの吸着に関して酸性領域に吸着の極大を示したAs^{5+}，Se^{4+}，Te^{4+}そしてSb^{5+}についてＰＩＡとＰＩＤの吸着挙動を比較検討した。この結果をFig(4・7)に示した。

すなわち，Se^{4+}およびTe^{4+}はＰＩＡへの吸着は少なく，従ってＰＩＤにおける吸着は主として，ジチオカルバメート基によるものと考えられる。しかしAs^{5+}およびSb^{5+}ではＰＩＡへの吸着が認められ，これらの吸着もまたアミノ基が寄与していると思われる。

iv) ＢＵＤおよびＰＩＤの交換容量

ＢＵＤおよびＰＩＤについて６種の金属イオンの交換容量を貫流容量として求めた。すなわち，ＢＵＤおよびＰＩＤの１gをカラム（内径１０mm）に充てんし，Ag^{+} ($AgNO_3$)，Hg^{2+} ($HgCl_2$)，では１０００ppm標準溶液を，そしてCr^{6+} ($K_2Cr_2O_7$)，Cu^{2+}($CuSO_4$)，$Pb^{2+}$$\{Pb(CH_3COO)_2\}$，$Se^{4+}$ (SeO_2)では100ppmの標準溶液を，それぞれ所定のpHで，流速0.5 ml / $min.$で流した。得られた結果

をTable(4・5)に示した。



Fig(4.7) Adsorption behavior of As^{5+}, Se^{4+}, Te^{4+} and Sb^{5+} on PIA and PID on 50 mg of resin with equilibration for 30 min. The amount of carrier was 100 μg, except for As^{5+} which was carrier-free.

Table(4.5)

Break-through capacity for BUD and PID

Metal ion	Resin	pH	Capacity (mg M^{n+} g^{-1} resin)	Metal ion	Resin	pH	Capacity (mg M^{n+} g^{-1} resin)
Hg^{2+}	BUD	4.3	220	Se^{4+}	BUD	3.2	41
	PID	4.3	370		PID	3.2	86
Cr^{6+}	BUD	2.6	72	Cu^{2+}	BUD	5.4	7.3
	PID	2.6	155		PID	5.4	15
Ag^{+}	BUD	5.2	67	Pb^{2+}	BUD	5.9	6.9
	PID	5.2	120		PID	5.9	9.5

Table(4・5)から明らかなように，その交換容量の大きさはBUD，PIDともに，$Hg^{2+} > Cr^{6+} > Ag^{+} > Se^{4+} \gg Cu^{2+} > Pb^{2+}$の順であった。

Cr^{6+}の交換容量がCu^{2+}，Pb^{2+}のそれに比べて大きいのはジチオカルバメート基による吸着の他に樹脂に残存するアミノ基による吸着および樹脂に対するCr^{6+}の酸化反応によりCr^{3+}として吸着するためと思われる。

Hg^{2+}はジチオカルバメート基による吸着の他にS，Nを含む官能基による吸着も寄与していると思われる。

v) BUD，PIDの酸および熱安定性

BUDおよびPIDについて，酸および熱に対する安定性を検討した。

すなわち，樹脂1gを0.1N，0.5Nおよび2.0Nの塩酸中に1時間個別に浸漬した後，水洗後，これらの樹脂をカラムに充てんし，Cu^{2+}の100ppm標準溶液（pH 5.4）を流して，それぞれの吸着量を求め，無処理の樹脂に対するCu^{2+}の吸着量を100として，それぞれの吸着率を算定した。

次に110℃で1時間または20時間加熱した樹脂の1gをカラムに充てんし，同様にCu^{2+}の吸着率を求めた。これらの結果をTable(4・6)に示した。表から明らかなように酸処理によればBUD，PIDともに，その能力は1/4以下となる。

また熱処理によれば1時間では3/4程度であるが20時間では約1/2程度となった。

Table(4.6)

Stability of resin

Immersion in HCl			Heating at 110°C		
HCl (M)	Cu^{2+} Adsorption (%)		Time (h)	Cu^{2+} Adsorption (%)	
	BUD	PID		BUD	PID
0.1	25	7	1	73	87
0.5	19	7	20	48	50
2.0	16	7			

Immersion time; 1 h.

4・2・3 考　察

4種のジチオカルバメート基を有するセルロースにおいて，金属イオンに対する吸着挙動について比較検討を行なった。Ag^{+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}そしてPb^{2+}の吸着に関するpH依存性は，その吸着量には差がある事を除けば，4種の樹脂ともによく似た挙動を示した。また，Cr^{6+}ではBZD，BUD，PIDが比較的類似のpH依存性を示し，Hg^{2+}でもBUD，PIDでは類似の挙動を示している。

ＢＵＤおよびＰＩＤに対して酸性領域で吸着の極大を示すものはAs^{5+}，Sb^{5+}，Se^{4+}そしてTe^{4+}であり，アルカリ領域ではCr^{3+}，Fe^{3+}，そしてMn^{2+}である。なおAs^{5+}およびSb^{5+}の吸着にはＢＵＤ，ＰＩＤに残存するアミノ基が関与していると思われる。

ＢＵＤおよびＰＩＤのHg^{2+}，Cr^{6+}，Ag^{+}，Se^{4+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}に対する交換容量はＢＵＤでは 6.9 mg～ 220 mg / g，ＰＩＤでは 9.5 mg～ 370 mg / g であり，ＰＩＤの交換容量はＢＵＤのそれと比較して 1.5 倍～ 2 倍であった。

ＢＵＤ，ＰＩＤともに熱には比較的安定であるが，酸には弱い。

以上に述べた 4 種の樹脂の内，ＡＮＤ，ＢＺＤは諸種の金属に対する吸着量が比較的小さい。これに反し，ＢＵＤ，ＰＩＤでは一般的に交換容量が大きく十分に実用に供せるものと思われる。また，前項で述べたようにＢＵＤにNa^{+}が捕集されない事，さらに，これに含まれる不純物としての金属元素が少ない事は本樹脂を天然水中の微量金属元素の中性子放射化分析法に適用する際有利であると思われる。また低温灰化法等の灰化手段により容易に分解，灰化できる性質は金属イオンの捕集後の試料の原子吸光分光分析法および発光分光分析法への適用を容易にするであろう。

4・3 要　約

水試料中の微量金属元素を中性子放射化分析する際，その前濃縮は必要不可欠である。

この事は原子炉においては安全管理の面から溶液系試料の直接照射が禁止されていること，また化学的にはマトリックスの影響を除くことにある。天然水試料はCa，MgおよびSiなどをマトリックスとし，副成分としてNa，Clなどを含む。Siを除く，これらの元素は中性子照射により（n・γ）核反応を起し，極めて強い誘導放射能を持つ放射性核種を生成する。特に海水においては多量のNaClを含むために，その放射能の生成量は極めて高く，長い冷却時間をとらない限り，その測定はとうてい不可能である。

以上のことから，中性子照射の前に分析対象となる微量元素群を予め分離濃縮することが不可欠なのである。しかも，その方法は操作が簡単なワンステップ分離法であることが望ましい。

このような観点から，上記の要因を満足する分離法の確立をめざして，キレート形成能を持つ官能基を有する機能性高分子の開発を行なった。すなわち，その骨格としての高分子にはセルロースを選び，これに導入するキレート形成官能基にはジチオカルバメート基を選んだ。ジチオカルバメート系のキレート剤は元来，先に述べた天然水中のマトリックス元素，つまり主としてアルカリ金属，アルカリ土類金属を捕集しない。しかし，その反面一定の条件でこれ以外の多種の金属元素を捕集する。従ってジチオカルバメート基は本研究の目的によく適合するものである。

まず，BUD樹脂の合成とその機能性を研究した。すなわち，セルロースをトシル化した後ブチルアミンを反応させて，水酸基をアミノ基で置換したブチルアミノセルロース（BUA）を得，更に二硫化炭素を作用させることによってジチオオカルバメートセルロース（BUD）を合成した。このBUDを用いて19種の金属イオンに対する吸着挙動をpHとの関係において，主としてトレーサー実験法により検討した。その結果，酸性領域では，Cr^{6+}，Mo^{6+}，Sb^{3+}，Sb^{5+}，及びTe^{4+}が吸着の極大を示し，中性領域ではAs^{5+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Hg^{2+}，In^{3+}

及びPb^{2+}が，その極大を示し，そしてアルカリ領域ではAg^{+}及びCo^{2+}が，その吸着量の増大を示した。一方，Ca^{2+}及びNa^{+}は全く吸着されなかった。

Hg^{2+}のＢＵＤへの交換容量を酸性領域でバッチ法により求めたところ，９８％の吸着率を得る場合に４０mgHg^{2+}／gＢＵＤに達する。又，中性領域でカラム法によりCu^{2+}，及びPb^{2+}の交換容量を，酸性領域でCr^{6+}の交換容量を求めたところ，それぞれ5.5mgCu^{2+}／gＢＵＤ，4.7mgPb^{2+}／gＢＵＤ，１５mgCr^{6+}／gＢＵＤであった。

更に，ＢＵＤの酸及び熱に対する安定性をカラム法により，Cu^{2+}吸着量の変化を調べて検討した。すなわち，0.1Ｎ～2,0Ｎの塩酸で処理した場合，その吸着は１６％～２５％であった。又，110℃の熱処理によれば1時間では７３％，20時間では４８％の吸着であった。

最後に，ＢＵＤ中の不純物元素について中性放射化分析法により検討したところ，この交換体を微量分析の前処理に適用する際に問題となるほどの不純物元素は検出されなかった。

続いて，同様にトシルセルロースにアニリン，ベンジルアミン，そしそピペラジンを個別に反応させ，３種のアミノセルロース誘導体を合成した。さらに，それぞれに二硫化炭素を反応させて３種のシチオカルバメートセルロース誘導体（ＡＮＤ，ＢＺＤ，ＰＩＤ）を得た。

得られたジチオカルバメート誘導体について数種の金属イオンに対する捕集機能を，先に合成したＢＵＤと対比検討した。

特に４種の内でジチオカルバメート基の置換度が最も大きいＰＩＤについては１５種の金属イオン（Ag^{+}，As^{5+}，Cd^{2+}，Co^{2+}，Cr^{6+}，Cr^{3+}，Cu^{2+}，Fe^{3+}，Hg^{2+}，Mn^{2+}，Pb^{2+}，Sb^{5+}，Se^{4+}，Te^{4+}，Zn^{2+}）に対する吸着挙動を検討した。その結果良好な吸着特性が認められ，その内Ag^{+}，Cr^{6+}，Cu^{2+} Hg^{2+}，Pb^{2+}およびSe^{4+}に対する交換容量も（9.5～370）mg/g・樹脂と，比較的大きい。

このようにして４種のジチオカルバメート誘導体を合成し，その機能性を調べた結果，ＢＵＤ，ＰＩＤの２種が極めて高い実用性を持つことが明らかとなった。

4・4 文　献

1) 北条舒正：キレート樹脂・イオン交換樹脂，講談社，（1976）

2) 坂口武一，上野景平：金属キレート（Ⅰ・Ⅱ），南江堂，（1966）

3) 日本アイソトープ協会編集：放射化分析による環境調査，日本アイソトープ協会，（1979）

4) J.F.Dingman，Jr，K.M.Gloss，E.A.Milano，S.Siggia：Anal. Chem.，**46** 774(1974)

5) R.A.A. Muzzarelli，"Natural Chelating Polymers" Perganon Press(1973)

6) M. Okawara:Sen-i Gakkaishi,**30**，245(1974)

7) 林　滋彦，酒井公一，宇佐美絹代，小辻奎也：分化，**27** 579 (1978)

8) Z.A.Rogovin:Vysokomol Soyedin.,**13**，437(1971)

9) P.Lhoste，M.Aubouy：Compt. Rend.，**257**，2555(1961)

総　　括

微量元素の測定による環境調査の主たる目的は有害元素濃度が人間に対して直接あるいは間接的に障害を与えるレベルを越えているか否かを判定すること，および各環境試料のそれぞれの時点でのバックグラウンドとも言うべき濃度レベルを迅速かつ的確に把握することの２点であろう。前者の場合は問題となる環境試料について随時または定期的に調査・分析を行なえばよいが，後者については常時監視的意味合いが強く，多くの試料について長期間の連続的な調査・分析が必要である。すなわち，この種のデータの蓄積は時間的，局地的な環境の悪化を鋭敏に感知でき汚染の進行を防止することも可能である。

環境汚染の指標として第一次的なものは環境大気および環境水質にかかわる物質であるが，二次的に動物および植物にかかわる物質についてのデータも環境調査の上で看過できない重要なものである。動物や植物は，状況によっては人間以上に高濃度の有害物質による暴露を受け，顕著な被害を示す。従って，動植物の生態に慎重な注意を払えば，人間が受けるかも知れない重大な影響を事前に防止しあるいは最小限に止めることができる。

以上のような必然性に対応し得る分析方法は，さまざまな元素組成と広い濃度範囲を持つ試料に応用でき，かつ多数の試料を短時間に高感度で多元素同時分析できる簡便迅速性を兼ね備えなければならない。本研究で論じた発光分光分析法および中性子放射化分析法は，まさにこれらの要件を十分に満すものである。

第１章で確立した大気中浮遊粒子状物質の発光分光分析法は，その捕集材にメンブラン・フィルターを用いたことから，そのまま低温灰化できるため，得られた灰分を直接励起発光すると言う極めて簡易な方法である。従って，試料の分析処理能力が大きく６日間で３０試料中の１４元素が定量分析できる。筆者らは1975年４月以来現在まで４年間を越えて本法を実際のルーチン・ワークに適用してきた。すなわち，神戸市内７地点に設置したローボリューム・エアサンプラーを用い，毎月１回定期的にメンブラン・フィルターを交換し，１４種の微量元素濃度の月変動を継続して調査してきた。この経験から本法は実用的ルーチン分析法

として十分満足でき，推奨できる方法であると言える。

一方，第２章，第３章で論じた大気中浮遊粒子状物質，生体，および天然水の中性子放射化分析法は，照射の前・後に試料を破壊し，化学分離を施こして妨害元素（核種）の除去と微量元素（核種）の濃縮を行なうものである。すなわち，天然水試料については有機キレート剤としての８－ヒドロキシキノリンと低融点物質であるｏ－フェニル・フェノールによる固－液分離，およびＡＰＤＣとクロロホルムによる液－液抽出法を用いて照射後に強い誘導放射能を誘導し，妨害となる^{24}Naの除去と微量元素の前濃縮を行なうことにより，５元素～１０元素が満足すべき精度で分析できた。ただし，これらの分離法は照射前分離であるから一般的な微量分析の場合と同様に試薬，器具などからの操作中の微量元素による汚染に十分な注意を払わねばならない。

大気中浮遊粒子状物質および生体試料は，ＡＰＤＣ－クロロホルム系の液－液抽出法を用いて，照射後の放射化学分離を行なった。これらの試料はともに，アルカリ金属類を多く含むため，化学分離をしてこれらを除去しない限り，その妨害により測定値に大きな誤差を生じるばかりでなく，短寿命核種の測定がかなり困難である。

大気中浮遊粒子状物質の発光分光分析と本中性子放射化分析の結果を比較すると検出可能な元素の種類には，お互いに特色がある。すなわち，希土類元素，ハロゲン類，As ，Sb などは発光分光分析法では検出しにくいか，または出来ないが，放射化分析法では簡単に検出・定量できる。また，この逆の関係になるのはNi ，Cd ，Sn ，Ba ，Pb ，Ti などである。従って，この両法を適宜，駆使することが環境調査の目的を達成する上で有利であろうと思われる。

放射化分析法においては，非破壊－ＩＮＡＡ法と並んで化学分離法を併用する破壊分析法もなお重要な意義を持つことは言うまでもない。従って，これに適用する化学分離法の発展を計ることが重要な課題であり，また，このことが放射化分析の応用面での将来の発展に貢献することになろう。すなわち，操作が簡便で人手を要さず，しかも多くの微量元素を同時に分離・濃縮するような方法が要求される。

第４章で論じた機能性高分子はこのような要求をほぼ満すものである。これは

多くの金属元素とキレート形成能を持つジチオカルバメート基を官能基とする樹脂であり，その選択性の悪さが，むしろ多元素同時分析を目的とする場合においては利点となる。この機能性高分子を適当なカラムに充填して，天然水中の微量元素の前濃縮に適用すれば，ワンステップ濃縮が達成でき，その十分な交換容量の故に，後の放射化分析にとって極めて有用でかつ実用性の高い分離・濃縮法と言える。

以上，本論文で論じた発光分光分析法および中性子放射化分析法はともに，すでに原理，機器，システムのいずれの点においてもほぼ完成されたものと言って過言でない。従って，このように完成に近づいた方法の活路は当然応用面に向けられる。くしくも環境汚染の問題が重要な時期となり，極めて多岐に渡る環境試料を的確に調査・研究することが急務となった今，これらの方法は応用面で将来さらに大きく発展するであろう。

謝　　辞

おわりに，本論文の作成にあたり始終ご指導を賜わりました大阪大学大学院工学研究科教授　庄野利之博士に謹しんで感謝の意を表します。

また，有益なる御教示を戴きました大阪大学大学院工学研究科教授　小泉光恵博士，同教授　桜井洸博士，同教授　塩川二朗博士に深く御礼申し上げます。

そして，本研究を進める上で全面的な御指導，御鞭撻を賜わりました甲南大学理学部教授　日下譲博士に心から感謝の意を表します。

さらに，常に，あたたかく御指導，御激励くださいました甲南大学理学部助教授　辻治雄博士ならびに京都大学原子炉実験所助教授　小山睦夫博士に心より感謝いたします。

最後に，本研究を行うにあたって，あたたかい御支援をいただきました神戸市環境保健研究所　前島健治博士ならびに浜口彰博士に深くお礼申し上げます。

論　文　目　録

本論文に関する発表論文

1) 「発光分光分析法による大気中微量元素の定量」
今井，伊東；大気汚染研究（現大気汚染学会誌），**3**，322(1971)

2) 「メンブラン・フィルターを用いる大気浮遊粒子状物質の発光分光分析」
今井，伊東，浜口，日下，藁科；分化，**22**，551(1973)

3) "Radioactivation analysis of Al, V, Cu, Mo, Zn and U in natural water samples using organic co-precipitants"
T.Mitsuji, S.Imai, J,Okuda, T,Takamatsu, T.Ozaki : J. Radioanalytical Chem., **13**, 301(1973)

4) 「神戸市大気浮遊粒子状物質の発光分光分析」
今井，古谷，日下，浜口；大気汚染研究（現大気汚染学会誌），**4**，742(1975)

5) 「大気浮遊粒子状物質の簡易発光分光分析法」
今井，古谷，日下，辻；分化，**25**，549(1976)

6) "Neutron activation analysis of biologically essential trace elements in pyrolidinedithiocarbamate extraction"
Y.Kusaka, H.Tsuji. Y.Tamari,T.Sagawa, S.Ohmori, S.Imai. T,Ozaki ; J. Radioanalytical Chem., **37**, 917(1977)

7) 「低温灰化法における元素の損失」
今井佐金吾；分化，**27**,611(1978)

8) "Emission spectrographic determination of trace elements in atmospheric particulates matter"
S.Imai,Y.Kusaha,H.Tsuji, T.Hishiya, : Analytica Chimica Acta., **108**, 103(1979)

9) 「海水中の微量元素の中性子放射化分析」
日下，辻，今井，大森；Radiosotopes，**28**，139(1979)

10) 「ジチオカルバメートセルロースの合成と金属イオンに対する捕集機能」

今井，室井，浜口，松下，小山；分化，**28**，415(1979)

11) "Preparation of dithiocarbamate cellulose derivatves and thier properties on adsorption of metal ions"
S.Imai，M.Muroi，A.Hamaguchi，R.Matsushita，M.Koyama：
Analytica Chimica Acta.，**113**，139(1980)

参考論文

1) 「稲の微量元素の組織的放射化分析」
日下，陳，辻，今井：Radioisotopes，**16**，526(1967)

2) 「大気汚染の調査と放射化分析」
今井佐金吾，日下　譲；化学，**25**，916(1970)

3) 「1－ピロリンカルボジチオ酸キレート抽出分離法を用いる中性子放射化分析」
日下，辻，玉利，佐川，古谷，藁科，大森，今井；日化，No.8，1358(1975)

4) 「オンライン放射化分析法への期待」
今井佐金吾；Isotope News，(258)，24(1976)

その他の発表論文

1) 「大気中アクロレインおよび，その関連化合物のけい光定量」
鈴木，今井，浜口；大気汚染研究（現大気汚染学会誌），**12**，253(1977)

2) 「けい光分析法による大気中アクロレインの測定法」
鈴木，今井，浜口；分化，**28**，445(1979)

3) 「大気中アクロレインおよび，その関連化合物のけい光定量 (II)」
鈴木，今井，浜口；大気汚染学会誌，**14**，151(1979)