

環境標準試料

NIES No.8 自動車排出粒子
(VEHICLE EXHAUST PARTICULATES)

—保証値、取り扱い法等について—

見

1987年4月
国立公害研究所

自動車排出粒子標準試料は、大気浮遊粒子状物質の化学分析を行う際に、本試料を用いて分析値および分析方法の正確さが評価できることを目的として、国立公害研究所において研究開発中の環境標準試料である。本標準試料は、高速道路トンネル内の静電集塵器に捕集された物質から調製した天然物試料であり、元素組成は自動車排出粒子の典型的なものと考えられる。自動車排出粒子標準試料は元素含有量に関する標準試料であり、現時点では、16元素に対して保証値(Certified value)および14元素に対して参考値(Reference value)が定められている。

I. 「自動車排出粒子」標準試料の保証値

元 素	含有量 ¹	分析方法 ²	元 素	含有量 ¹	分析方法 ²
少量成分	重量パーセント		微量成分	μg/g	
カルシウム (Ca)	0.53±0.02	a, c, e	鉛 (Pb)	219±9	a, c, d
アルミニウム(Al)	0.33±0.02	a, c, e, g	ストロンチウム(Sr)	89±3	a, c, e
ナトリウム (Na)	0.192±0.008	a, b, c, e	銅 (Cu)	67±3	a, c, d, e
カリウム (K)	0.115±0.008	a, b, c, e	クロム (Cr)	25.5±1.5	a, c, e
亜鉛 (Zn)	0.104±0.005	a, c, d, e	ニッケル (Ni)	18.5±1.5	a, c, d, e
マグネシウム (Mg)	0.101±0.005	a, c, e	バナジウム(V)	17±2	a, c, e, f
			アンチモン(Sb)	6.0±0.4	a, c, e
			コバルト (Co)	3.3±0.3	a, c, e, f
			ヒ素 (As)	2.6±0.2	a, c, e
			カドミウム(Cd)	1.1±0.1	a, c, d, e

1. “as received” 重量当り。試料取り扱い法を参照すること。
2. 用いた分析方法
 - a 原子吸光分析法, b 炎光光度分析法, c 誘導結合プラズマ発光分析法,
 - d 同位体希釈質量分析法, e 中性子放射化分析法, f 吸光光度法,
 - g 蛍光光度法

自動車排出粒子標準試料の保証値は、表に示した分析方法による8～18個の分析値に基づいて決定されており、各元素に対して少なくとも3種類の原理が異なる分析方法が用いられている。保証値の範囲は、すべての分析値の標準偏差の2倍および各分析方法ごとの平均値の95%信頼限界を含む範囲として決定されており、測定誤差および分析方法間のかたよりを含む。なお、自動車排出粒子標準試料に関する研究は現在も進行中であり、表に示した保証値は1987年4月におけるものである。

II. 「自動車排出粒子」標準試料の参考値

元 素	含有量 ¹	元 素	含有量 ¹
リン (P)	510 $\mu\text{g/g}$	スカンジウム (Sc)	0.55 $\mu\text{g/g}$
臭素 (Br)	5.6	トリウム (Th)	0.35
モリブデン (Mo)	6.4	セシウム (Cs)	0.24
ルビジウム (Rb)	4.6	銀 (Ag)	0.20
セリウム (Ce)	3.1	サマリウム (Sm)	0.20
セレン (Se)	1.3	ユウロピウム (Eu)	0.05
ランタン (La)	1.2	ルテチウム (Lu)	0.02

1. “as received” 重量当り

III. 「自動車排出粒子」標準試料の取り扱い法

1. 試料の採取法

秤量前に試料ビンを約1分間良く振って、試料を十分混合すること。1回の分析に少なくとも300mgの試料をとること。更に細かな試料が必要な場合には、メノウ乳鉢に移して粉砕すること。

本試料は、静電気によりガラス器具やテフロン器具に付着しやすいので取り扱いに注意すること。

2. 分析値の表示法

分析値を表すベースとして、受け取ったままの状態“as received”での重量を用い、試料を乾燥せずにそのまま分析に用いること。熱重量分析や国公研でのデータから“as received”ベースで十分再現性の良い分析値が得られることが示されている。使用後は内ぶたをきつく締めて、試料ビンはシリカゲルデシケータ中に保存すること。

3. 試料の溶解法

表に示した保証値と参考値は、この標準試料を全分解した時の分析値にもとづいて決定されている。本試料はケイ酸物質を含むので、原子吸光法などのように試料の溶解を必要とする分析方法では、硝酸/過塩素酸/フッ化水素酸などの混酸を用いて試料を完全に溶解すること。

本試料は分解が極めて難しい試料であり、完全分解のためには過塩素酸を使って200℃付近で加熱することが必要である。また、分解液が澄んだ黄色になった後にフッ化水素酸を加えると、後の処理が容易である。但し、過塩素酸を使った加熱操作にはくれぐれも注意すること。

IV. 「自動車排出粒子」標準試料の調製法と均質性

本標準試料の調製には、高速道路トンネルの排気装置の静電集塵器から集めた試料（約7kg）を用いた。ここでは静電集塵器が可動式の布フィルターの間に置かれており、道路起源（舗装材、タイヤなど）の物質は最初のフィルターでカットされて、集塵器に捕集された物質は自動車排出物質がほとんどと予想された。採取したサンプルは真っ黒で微細な粉末で容易に舞上がり、またガソリンの刺激臭があるため、大量の試料を取り扱う場合には特に健康と爆発の危険性に注意し、出来る限り湿式での調製を行うこととした。標準試料の調製にあたっては、均質かつ取り扱い易い試料を作るため様々な方法を検討したが、最終的に、エタノールを加えてペースト化し、乾燥して顆粒とする方法を採用した。

試料に35%エタノールを加えてペーストを作り、全量を混合、風乾した後、通風乾燥器中で60℃で5日間乾燥し、ポリエチレン袋中で細かな粉末とした後、2mmのふるいを通し混合して瓶詰めをした。この段階で均質性のテストを行ったところ、均質性が十分でない元素があったので、試料の再混合を行った。瓶詰めした試料を30ℓのポリエチレン容器に戻し、アルミナボールを入れてボールミル装置上で回転させて約2時間混合した。均質化した試料は、酸洗浄したガラス瓶約1000本に7gずつ充填した。

「自動車排出粒子」標準試料の均質性を調べるため、6本の瓶をランダムに選び各ビンから5試料を取って、酸分解—原子吸光法および誘導結合プラズマ発光分析法により元素含有量を求め、そのバラツキから試料の均質性を推定した。分散分析の結果、Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Na, Ni, P, Sr, V, Znについてはビン間のバラツキに有意の差はみられず、均質であると考えられる。しかし、Fe, Mn, Tiについてはビン間のバラツキがまだ有意であった。

V. 分析協力者

自動車排出粒子標準試料の保証値を決定するにあたっては、次の方々から提供していただいた分析値を使用した。

一国雅己（東京工大・総合理工）、鎌田政明（鹿児島大・理）、鈴木俊雄（新潟大・理）、谷崎良之（東京都アイソトープ総合研）、西川泰治（近畿大・理工）、浜口博（日本分析センター）、室住正世（室蘭工大・工）、小山陸夫（京大・原子炉実験所）、原口絃丞（東京大・理）、野津憲治（筑波大・分析センター）、飯田忠三（名古屋工大・共通講座）、厚谷郁夫（北見工大）、本間廉三（山形大・農）、高城裕之（神奈川県衛生研）、平井昭司（武蔵工大・原子力研究所）、桐山哲也（鹿児島大・教育）、橋本芳一（慶応義塾大学・理工）、山崎素直（東京大・農）、熊丸尚宏（広島大・理）、加藤拓紀（北海道公害防止研）

VI. 分析値の送付依頼

国立公害研究所では、自動車排出粒子標準試料の品質の追跡調査を行い、また保証値と参考値の質を更に向上させるため、自動車排出粒子試料を分析された方から分析値の送付をお願いしている。分析値の送付先および自動車排出粒子標準試料全般に関する連絡先は下記の通りである。

〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16-2 TEL 0298-51-6111

国立公害研究所 計測技術部 岡本研作、森田昌敏

なお、「自動車排出粒子」標準試料の詳細は、季刊環境研究No.66（1987）に記載されるので参照されたい。