

Keywords

Aerosol

Airborne particulates

Cooling time

Counting time

Irradiation time

Multi-element analysis

Neutron activation analysis

X線回折分析法による大気浮遊粒子状物質中 α -酸化第二鉄 及び四三酸化鉄の定量

及川紀久雄*, 野村 敏男**, 円山 弘**

(1976 年 2 月 17 日受理)

大気浮遊粒子状物質中の結晶物質、 α -酸化第二鉄 (α -Fe₂O₃) 及び四三酸化鉄の定量方法を確立した。すなわち、大気浮遊粒子状物質をローボリウムエアサンプラーを用い、ニトロセルロース製メンブランフィルターに捕集する。この捕集試料を回転試料台用試料板に入れアセトンに溶解し、内標準としてルチル型二酸化チタンを添加し、すばやく混合した後自然乾固させ、フィルター状のX線回折試料を作成する。検量線用標準試料はガラス粉末を希釈剤とし、 α -酸化第二鉄及び四三酸化鉄を、2, 5, 8% (w/w) になるように量りとり、内標準物質ルチル型二酸化チタンを 10% (w/w) 添加し粉碎した後未捕集メンブランフィルター1枚を加え、捕集試料と同様のアセトン処理を行う。このようにして調製した後回折X線強度を測定し、検量線を作成する。

基礎的検討として、試料と試薬との化学反応性、内標準物質の選択、粉碎混合時間、分析精度などについて検討を行った。

本実験における α -酸化第二鉄及び四三酸化鉄の分析精度の変動係数 (C.V.%) は 10% 程度で、定量限界は前者が 0.7% (w/w) で後者が 0.5% (w/w) であった。

1 緒 言

従来より大気浮遊粒子状物質中の金属成分の分析結果は原子吸光分析法、発光分光分析法、放射化分析法及びけい光 X 線分析法などによって、数多く報告されている。しかし、それらはいずれも元素そのものの濃度だけの分析であって、大気中における存在状態についてはほとんど触れられていない。大気中における金属成分の結晶形態を解明することは、それらの金属が生物環境、特に人体に及ぼす影響を考えると、その意義は大きい。又、大気中における化学的、物理的挙動を知るとは、光化学スモッグ及び酸性降雨など大気汚染のメカニズム

解明の上で、あるいはその物質の由来を追求する上に極めて重要な意味を持つものと考えられる。

著者らがX線回折法により浮遊粒子状物質中の結晶物質の同定分析を行ったところ大気中には石英 (α -SiO₂)、硫酸カルシウム・2水塩 (CaSO₄·2H₂O)、 α -酸化第二鉄 (α -Fe₂O₃)、四三酸化鉄 (Fe₃O₄)、塩化アンモニウム (NH₄Cl)、炭酸カルシウム (CaCO₃) 及び塩化ナトリウム (NaCl) などの物質が確認され、これらのものは地域あるいは季節により興味ある変化を示すことが分かった¹⁾。

本報告は大気中において酸化触媒作用をなし、硫酸ミストや硝酸ミストの生成に関与しているといわれる^{2)~4)} α -酸化第二鉄 (α -Fe₂O₃) 及びこの関連化合物四三酸化鉄 (Fe₃O₄) の定量法について検討したものである。

* 日本環境衛生センター：神奈川県川崎市川崎区四谷上町 10-6

** 理学電機(株)分析センター：東京都昭島市松原町 3-9-12

2 装置及び試薬

2.1 装 置

X線回折計: 理学電機製 X線回折装置 Rotaflex

管球: コバルト回転対陰極

グラフアイトモノクロメーター

回転試料台

粉碎機: 平工製作所・高速振動試料粉碎機 Model TI-100

2.2 試 薬

アセトン, エチレングリコール, α -酸化第二鉄 (α - Fe_2O_3), 四三酸化鉄 (Fe_3O_4): 試薬特級品

ルチル型二酸化チタン (TiO_2): アナターゼ型の二酸化チタン (TiO_2) をニッケルするつぼに入れ, 電気マッフル炉で 1100°C , 2時間加熱し, ルチル型にしたものを用いた (X線回折図形をとり ASTM カードによって確認した)

ガラス粉末: 和光純薬

3 測定方法

3.1 試料採取

新宅機械製作所製サイクロン式分粒装置付きローボリウムサンプラー (10 μm 以下の粒子のみを捕集するもの) を用い, 47 mm ϕ , ポアサイズ 1 μm の東洋汙紙 TM-100 ニトロセルロース製メンブランフィルターを装着し, 20 l/min で7日間連続採取した。

3.2 定量操作

ガラス板にエチレングリコールを塗布した後回転試料台用試料板を置き, 密着固定する。次に試料の付着したニトロセルロース製メンブランフィルターをこの試料板 (試料充てん部分直径 25 mm ϕ , 厚み 2.5 mm) に細切して入れ, 次いで内標準試料ルチル型酸化チタンを試料

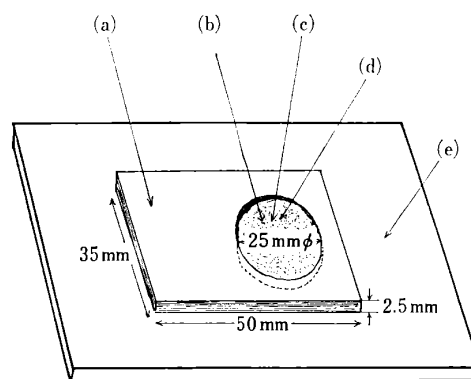


Fig. 1 Schematic schetch of the sample plate treated with acetone

(a) Sample plate; (b) Sample; (c) Acetone; (d) Internal standard TiO_2 ; (e) Glass board

Table 1 Operating condition

Target	Co
Voltage and current	40 kV, 200 mA
Time constant of ratemeter	8 s
Scanning speed of goniometer	0.5°/min
Chart speed	2 cm/min
Slit divergency	1°
Receiving slit	0.3 mm
Counter	S. C.
Graphite monochromator	
Sample rotating attachment	

量の 10% を加えた後, アセトン 0.5 ml 滴下し, すばやくミクロスパーテルで混合し, 自然乾固させる。この処理の様子を Fig. 1 に示した。回転試料台用試料板の下に平板のガラス板を台として用いるため, 測定試料の表面は直接外気にふれることなく乾固成形され, これをそのまま Table 1 の測定条件で X 線回折測定を行い, 内標準法によって α -酸化第二鉄 (α - Fe_2O_3) 及び四三酸化鉄 (Fe_3O_4) を定量する。定量には他の回折線と重

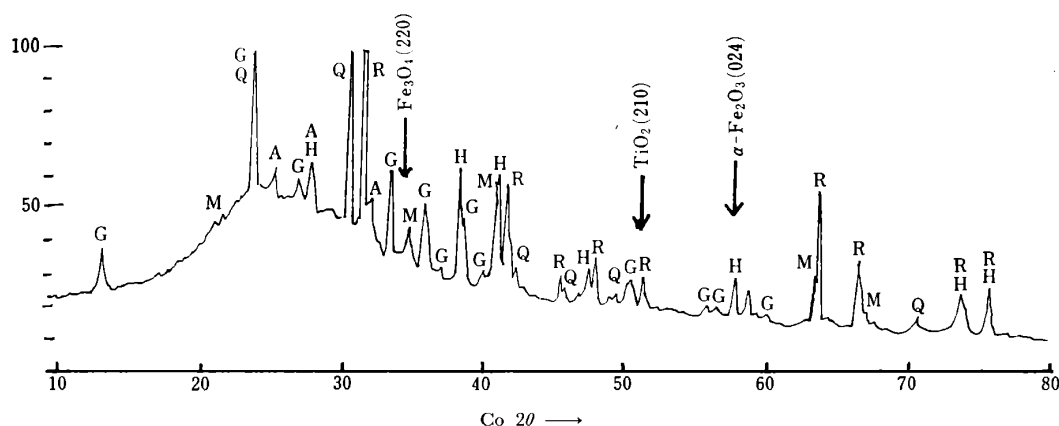


Fig. 2 Measured diffraction line

G : CaSO_4 ; Q : SiO_2 ; M : Fe_3O_4 ; H : α - Fe_2O_3 ; A : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; R : TiO_2

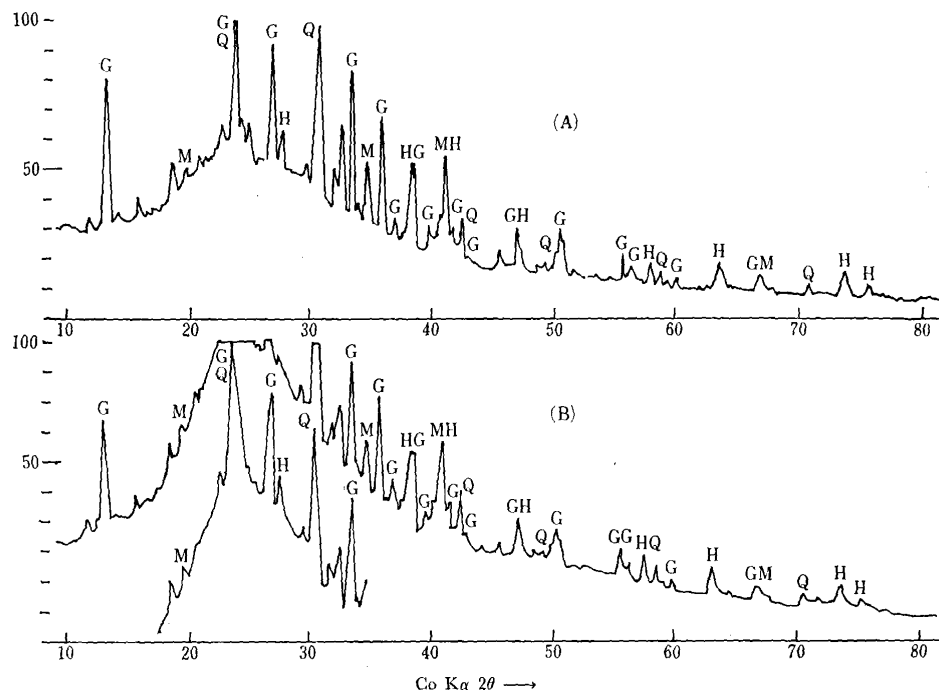


Fig. 3 Diffraction pattern of the atmospheric particulates

G : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Q : SiO_2 ; M : Fe_3O_4 ; H : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (A) Atmospheric particulate sample; (B) Sample of treated with acetone

ならず十分なX線強度が得られる Fig. 2 に示してある回折線, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: (024), Fe_3O_4 : (220) 及び TiO_2 : (210) を用いた. 積分強度はチャートよりプランメーターを用いて測定した.

4 実験及び検討

4.1 試料と試薬との化学反応性の検討

ビルの屋上の空調用エアフィルターより採取した浮遊粒子状物質をニトロセルロース製メンブランフィルターとともにアセトンで溶かし, 乾固させ, アセトンと試料の化学反応を調べた. Fig. 3 はこの試料によるX線回折図形である. アセトンと試料の間ではX線回折図形の変化が認められない. 次に試料に内標準として検討しているルチル型二酸化チタン及び塩化カリウムをそれぞれ独立に添加し, アセトンを加え, 内標準物質, 試料, アセトンとの間の化学反応性を調べた. ルチル型二酸化チタンの場合アセトンとの間にも, 試料との間においても化学反応性は見られなかったが, 塩化カリウムの場合は試料との間に化学反応性が見られた. すなわち, 塩化カリウムの回折ピークが小さくなり, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が新しく生成した.

4.2 内標準物質の選択

内標準物質の選択条件として, 試料中の物質と化学反応しない, アセトンと反応しない. 他のピークと重ならない, 摩砕効果が少ないなどがあげられる.

塩化カリウムはアセトンと反応しないが, 試料との化学反応性が大きいことが分かった. これに対しルチル型二酸化チタンはアセトン及び試料中の物質との反応性はX線回折図形から認められなかったこと, 又試料の定量に用いる回折ピークと重ならず, 摩砕効果が非常に小さかったことから内標準物質としてルチル型二酸化チタンを選んだ.

4.3 粉砕混合時間の検討

内標準試料としてのルチル型二酸化チタン及び分析目的化合物の最適粉砕混合時間の検討を行った. ルチル型二酸化チタンの粉砕時間を前記粉砕機で 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120 分としたときの回折X線積分強度が増加する傾向を示し, (2~3) 分の間に安定な領域があり, その後回折X線強度の減少傾向が現れ, 20 分で約 50% となった.

又, α -酸化第二鉄については粉砕混合時間による回折X線の積分強度の変化は見られなかった. 四三酸化鉄については7分までは変化がないがその後やや強度の減少

が見られた。

以上の結果より粉碎混合時間を2分とした。

4.4 検量線の検討及び分析精度

検量線作成用の標準試料はガラス粉末を希釈剤とし、 α -酸化第二鉄及び四三酸化鉄をそれぞれ2, 5, 8% (w/w) になるように量りとり、内標準物質としてルチル型二酸化チタンを10% (w/w) 添加した後、粉碎機で2分間混合して、標準粉末試料とした。

次にアセトン処理試料の標準はこの標準粉末試料を回転試料台用円形試料板に入れ、更に47 mm ϕ 、ポアサイズ1 μ mのニトロセルロース製メンブランフィルター(東洋汙紙 TM-100)1枚を細切し、加えた後アセトンを0.5 ml 滴下し、すばやく十分に混合し自然乾燥した。このものをアセトン処理試料とした。

このようにして調製した標準粉末試料と標準粉末試料をアセトン処理した試料(アセトン処理試料)を用いて検量線の精度及び定量限界について検討した。

Fig. 4, Fig. 5 にそれぞれ α -酸化第二鉄、四三酸化鉄の検量線を示した。標準粉末試料による検量線とアセトン処理試料の検量線は同じ傾きを持っているが、切片を異にしている。切片の相違はメンブランフィルターを加えてアセトン処理したものと、未処理のものとバックグラウンドが異なる(メンブランフィルターを加えてアセトン処理したもののほうがX線の散乱が多くバックグラウンドが大きい)ためである。従って、標準試料は捕集試

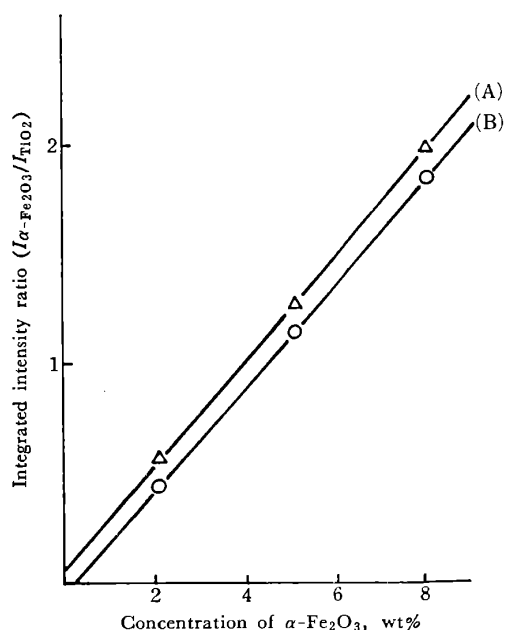


Fig. 4 Calibration curves for α -Fe₂O₃

—△— Treated with acetone; —○— Powder

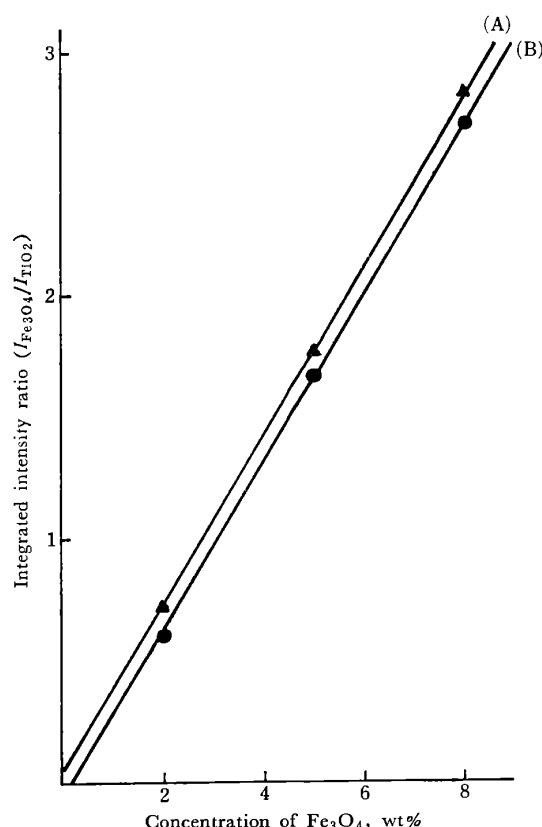


Fig. 5 Calibration curves for Fe₃O₄

—▲— Treated with acetone; —●— Powder

料と同様にメンブランフィルターを加えてアセトン処理する必要がある。

内標準物質ルチル型二酸化チタンの回折X線強度に対する α -酸化第二鉄及び四三酸化鉄の回折強度比により求めた変動係数(C.V. %)をTable 2に示した。標準粉末試料の場合は α -酸化第二鉄、四三酸化鉄ともに8%程度の変動係数であったが、アセトン処理試料ではそれより若干大きな変動係数を示した。これはアセトン処理をすることにより、測定試料表面の平坦度が粉末試料より悪くなるために起こるものと考えられる。

検量線の傾きと、その変動幅より求めた定量分析限界は四三酸化鉄は、標準粉末試料、アセトン処理試料とも0.5% (w/w) であり、 α -酸化第二鉄は標準粉末試料が0.5% (w/w)、アセトン処理試料が0.7% (w/w) であった。

5 応 用 例

実際の環境大気中の粒子状物質においてはニトロセルロース製メンブランフィルターをローボリウムエアサンプラーに装着し、20 l/min で7日間連続捕集した試料について α -酸化第二鉄及び四三酸化鉄量を求めてみた。

Table 2 Coefficient of variation (%)

Concentration of α -Fe ₂ O ₃ or Fe ₃ O ₄ (wt%)	2				5				8			
α -Fe ₂ O ₃ or Fe ₃ O ₄ / Internal standard	α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂		Fe ₃ O ₄ /TiO ₂		α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂		Fe ₃ O ₄ /TiO ₂		α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂		Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	
Treatment	Powder	Acetone	Powder	Acetone	Powder	Acetone	Powder	Acetone	Powder	Acetone	Powder	Acetone
$\bar{X}$, $n=10$	0.55	0.44	0.61	0.63	1.27	1.17	1.67	1.82	2.02	1.83	2.73	2.84
S. D.	0.045	0.052	0.055	0.064	0.101	0.125	0.07	0.110	0.142	0.165	0.151	0.23
C. V. (%)	8.2	11.8	9.1	10.2	8.0	10.7	3.9	6.1	7.0	9.0	5.5	8.1

$\bar{X}$: Mean of integrated intensity ratio; S. D.: Standard deviation; C. V.: Coefficient of variation (%)

その結果 α -酸化第二鉄は $6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、四三酸化鉄は $20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、鉄(Fe)として前者は $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、後者は $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。この両者を加えた鉄の値は原子吸光分析法による値とほぼ一致した。

6 結 言

X線回折法により、ルチル型二酸化チタンを内標準とする大気浮遊粒子状物質中の α -酸化第二鉄及び四三酸化鉄の定量方法を確立した。

従来の定量方法⁵⁾⁶⁾はフィルターに捕集した粒子状物質をベンゼン溶液中で超音波洗浄などによって分離し、標準添加法などによって目的結晶化合物を定量する方法であった。しかし、フィルターより粒子状物質の分離技術及びその回収率の変動などの問題点の外、添加法であるため多量の試料を要するなど実際的ではなかった。

本法はニトロセルロース製メンブランフィルターに捕集後アセトンに溶解し、内標準を添加し、自然乾固により又元のフィルター状に成形し、X線回折用試料とするものである。この方法によると定量操作に要する時間は2時間程度の迅速さであり、内標準の選択によって同時に数種類の結晶化合物を定量できる特徴を有する。

内標準はルチル型二酸化チタンがアセトンや捕集粒子状物質との化学反応性がなく、又、定量目的成分の α -酸化第二鉄及び四三酸化鉄の定量目的ピークと重ならず適することが分かった。このときのアセトン処理試料の定量精度はその変動係数(C.V.%) 10%程度であった。又、定量限界は前者が 0.7% (w/w) で、後者が 0.5% (w/w) であった。

文 献

- 1) 及川紀久雄, 岩井 哲, 円山 弘, 村瀬 暁: 大気汚染研究, **6**, 85 (1971).
- 2) T. Okita, K. Oikawa, Y. Ihara: 公衆衛生院研究報告, **19**, 252 (1971).
- 3) J. Freiberg: *Atmospheric Environment*, **9**, 661 (1975).
- 4) J. Freiberg: *ibid.*, **10**, 121 (1976).
- 5) A. E. Alcocer, L. B. Potter, M. Feldstein, H. Moore: *J. Air. Poll. Control Assoc.*, **19**, 236 (1969).

- 6) P. O. Warner, L. Saad, J. O. Jackson: *ibid.*, **22**, 887 (1972).

☆

Determination of α -ferric oxide and triiron tetraoxide in atmospheric particles by X-ray diffraction techniques. Kikuo OIKAWA*, Toshio NOMURA and Hiromu MARUYAMA** (*Japan Environmental Sanitation Center, 10-6, Yotsuya-kamicho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa; **Division of Analytical Center, Rigaku Denki Co., Ltd., 3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo)

It is important to know the crystal form of atmospheric particles for studying the effect of metals on biological environment as well as for clarifying the mechanism of air pollution including photochemical smog and acid mist.

The authors devised the following method for determining α -ferric oxide (α -Fe₂O₃) and triiron tetraoxide (Fe₃O₄) which are supposed to work as an oxidizing catalyst and thus contribute to the occurrence of sulfuric mist.

Weigh α -ferric oxide and triiron tetraoxide as standard samples for calibration, so that they may represent 2, 5 or 8 wt%, in glass powder diluent, respectively. Put each standard sample on the plate of a rotating sample board and add rutile titanium dioxide (TiO₂) as an internal standard. Put a nitrocellulose membrane filter and add acetone drop by drop. Mix quickly and dry it to mold a filter-type sample for X-ray diffraction analysis. The calibrations curve were obtained by measuring the integrated intensity ratios of reflection, $I_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}/I_{\text{TiO}_2}$, $I_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/I_{\text{TiO}_2}$.

Atmospheric particles were collected on a nitrocellulose membrane filter using a low volume air sampler and treated in the same manner as the standard samples.

The variation coefficient of the analytical data of α -ferric oxide and triiron tetraoxide obtained by the present method was approximately 10%. The detection limit was 0.7 wt % for the former and 0.5 wt % for the latter.

(Received Feb. 17, 1976)

Keywords

Airborne particulates
 α -Ferric oxide
Triiron tetraoxide
X-Ray diffraction