

大気中の粒子状物質における金属成分測定法の変更について

堀本泰秀 内藤季和

1 はじめに

当センターでは、大気中の粒子状物質における金属成分測定として、降下ばいじん（ダストジャー法）、浮遊粒子状物質（ローボリウムエアサンプラー法）、有害大気汚染物質（重金属類）及び微小粒子状物質に含まれる金属成分を測定する業務を行っている。

2013年度までは、原子吸光分析装置（電気加熱法又はフレーム法）を用いて、降下ばいじん、浮遊粒子状物質及び有害大気汚染物質（重金属類）の測定を行って来たが、原子吸光分析装置が老朽化し、フレーム法については完全に使用できなくなった。

そのため、大気中の粒子状物質の測定法を2013年度に導入した ICP-MS 装置を用いたものに変更することとし、測定条件等の各種検討を行った。

なお、微小粒子状物質の測定法については、別報¹⁾で報告する。

2 方法

2・1 概要

本報告では、降下ばいじん（ダストジャー法）、浮遊粒子状物質（ローボリウムエアサンプラー法）及び有害大気汚染物質（重金属類）の測定方法のうち、主に前処理後の試料溶液の測定法を検討したものである。

なお、前処理方法については、過去に検討済みであること及びこれまでの測定との連続性を勘案し、従前の方法を引き続き採用することとした。

2・2 試薬

前処理には、和光純薬工業社製の硝酸（電子工業用）及び過酸化水素（原子吸光用）を使用した。

標準試薬は、SPEX 社製の混合標準液 XSTC-1667、1668 又は和光純薬工業社製の呼称濃度 100mg/L の標準液(JCSS)を混合し、(2 + 98)HNO₃ で希釈調製した。

内標準は、和光純薬工業社製の呼称濃度 1,000mg/L の In 標準液(JCSS)を(2 + 98)HNO₃ で希釈調製した。

2・3 装置

前処理に用いる圧力容器分解装置は、マイルストーンゼネラル社製のMLS-1200 MEGA を、ICP-MS 装置はPerkin Elmer 社製のNexION 300Dを使用した。

2・4 前処理方法

各種試料の前処理方法概要を表1に示す。試料は、表2のマイクロ波加熱条件で圧力容器分解装置による分解を行い、分解液をろ紙5種Bでろ過し、温純水を加え50 mL デジチューブで定容し、試料溶液とした。

表1 各種試料の前処理方法概要

	試料ろ紙	試料使用量	分解用試薬
降下ばいじん(DJ)	ミリポア社製 RAWP04700	全量	H ₂ O 5mL HNO ₃ 5 mL
浮遊粒子状物質(SPM)	Pall 社製 2500QAT-UP 110 mm	26mm φ 片 2 枚 [※]	H ₂ O ₂ 1 mL HNO ₃ 5 mL
有害大気汚染物質(HAPs)	Pall 社製 2500QAT-UP 8×10inch	26mm φ 片 12 枚 [※]	H ₂ O ₂ 1 mL HNO ₃ 5 mL

※ 二つ折りにした試料ろ紙をダンベル社製フィルターカッターで切り抜いて、前処理に供した

表2 圧力容器分解装置のマイクロ波加熱条件

Step	1st	2nd	3rd	4th	5th
時間	1 min	1 min	5 min	5 min	5 min
出力	250 W	0 W	250 W	400 W	600 W

2・5 ICP-MS 測定条件の検討

実試料の分析に先立ち、測定対象元素の測定条件、検量線の濃度範囲及びメモリー効果並びに内標準物質の選択等の検討を行った。

2・6 蛍光 X 線分析法との比較

従前に使用していた原子吸光分析装置が使用不能であったため、従前の原子吸光法と ICP-MS 法の測定値

の比較は不可能であった。

そのため、非破壊分析法で、ICP-MS法と測定原理が異なる蛍光 X 線分析法による事前測定を行い、ICP-MS法の測定結果と比較することにより、精度確認を行った。

蛍光 X 線分析法は、別報¹⁾に報告した測定条件で測定したが、Al は、石英ろ紙由来の Si のピークに妨害を受けるため、既報²⁾の方法により定量を行った。

なお、降下ばいじん試料については、試料ろ紙から粉じんが落ちやすく、装置を汚染するおそれがあったため、蛍光 X 線分析法による測定を実施しなかった。

3 検討結果

3・1 ICP-MS 測定条件

ICP-MS の測定条件は、表 3 のとおりとした。

表 3 ICP-MS 測定条件

	m/z	Mode	DJ	SPM	HAPs
Be	9	標準	—	—	○
Al	27	KED*	○	○	—
V	51	KED*	—	○	—
Cr	52	KED*	—	○	○
Mn	55	KED*	○	○	○
Fe	57	KED*	○	○	—
Ni	60	KED*	—	○	○
Cu	63	KED*	—	○	—
Zn	66	KED*	—	○	—
As	75	KED*	—	—	○
Cd	111	KED*	—	○	—
Pb	208	標準	—	○	—

※ Kinetic Energy Discrimination : 測定の妨害となる多原子イオンに不活性ガスの He を衝突させ、除去する手法

表 4 降下ばいじんの検量線試料(ng/mL)

	DJ0	DJ1	DJ2	DJ3	DJ4
Al	0	150	300	600	1,000
Mn	0	3	6	12	20
Fe	0	150	300	600	1,000

表 5 有害大気汚染物質の検量線試料(ng/mL)

	HAPs0	HAPs1	HAPs2	HAPs3	HAPs4
Be	0	0.030	0.075	0.15	0.25
Cr	0	12	30	60	100
Mn	0	30	75	150	250
Ni	0	12	30	60	100
As	0	1.2	3	6	10

定量法は内標準法によることとし、実試料導入量の 1/4 程度の内標準溶液をオンラインで自動添加することとした。内標準物質は複数の物質の使用を検討したが、有害大気汚染物質の環境試料から測定に影響を与えるレベルの ⁸⁹Y 及び ²⁰⁵Tl が検出されたため、¹¹⁵In のみを使用することとし、溶液濃度は、環境試料から検出された感度の 100 倍以上となるよう、50 ng/mL とした。

検量線の濃度範囲は、過去の測定値が含まれるよう、以下のとおり作成した。

降下ばいじんは表 4 の濃度系列で検量線を作成し、試料溶液を 100 倍希釈して測定した。

浮遊粒子状物質は XSTC-1667 と XSTC-1668 を混合し、0, 12, 30, 60 及び 100 µg/L の濃度系列で検量線を作成した。高濃度の Al 及び Fe は 200, 400, 800, 1,200 及び 2,000 µg/L の検量線で定量した。

有害大気汚染物質の検量線は表 5 の濃度系列とした。

ICP-MS 装置のメモリー効果については、検量線の最高濃度試料を測定後に(2 + 98)HNO₃を測定し、検出下限値未満であることを確認している。

有害大気汚染物質の As については、多原子イオン ArCl⁺(m/z:75)の妨害により、正確な定量が困難であるとされていたことから、KED モードに加えて DRC(Dynamic Reaction Cell)モードで測定を行った。これは、反応性ガスの O₂を加え、As⁺を AsO⁺(m/z:91)に変換し、測定の妨害となる多原子イオンと異なる質量数に変換する手法であったが、測定値の比較結果は図 1 のとおり、ほぼ 1:1 の関係にあった。

測定済試料の報告では、検出下限値がより低い DRC モードの測定値を採用したが、今後は他の成分と同様に KED モードで測定することとした。

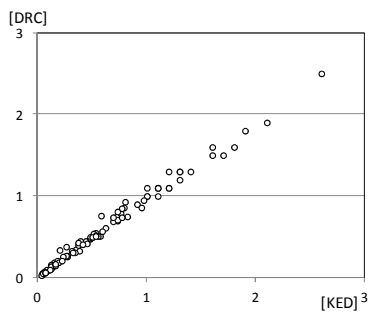


図1 As 測定値の比較(ng/m^3)

3・2 定量下限値

定量下限値は、検量線の最低濃度試料の繰り返し測定による装置定量下限値(IQL)と、複数のブランク試料の測定による方法定量下限値(MQL)を比較し、大きい方の数字を採用することとした。

なお、有害大気汚染物質には、目標定量下限値として、環境基準や指針値の1/10の濃度が設定されていることから、比較のため、表6に目標定量下限値、IQL及びMQLを示した。

Be及びAsは、MQLの方が小さく、目標定量下限値を下回っていた。Cr、Mnは、石英ろ紙に当該成分が含有されており、MQLの方が大きい傾向にあったが、目標定量下限値を下回っていた。

一方、Niは、MQLの方が大きく、一部測定で目標定量下限値を上回っていた。これは、一部測定でNi含有量の多い石英ろ紙のロットを使用したためと考えられ、このことの詳細は後述する。

3・3 蛍光X線分析法との比較結果

3・3・1 浮遊粒子状物質

2013年度調査において、両測定法で検出下限値以上であった試料の蛍光X線分析法とICP-MS法による測定結果は図2のとおりであり、若干のバラツキはあるものの、概ね直線関係にあり、妨害要因による重大な影響は受けていなかったと考えられた。

降下ばいじんの測定対象成分もほぼ同様の測定条件で測定していることから、同様に妨害要因による重大な影響は受けていないと推察された。

3・3・2 有害大気汚染物質

2014年度調査において、両測定法で検出下限値以上であった試料の蛍光X線分析法とICP-MS法による

測定結果の比較を図3に示した。

Cr及びMnは、概ね直線関係にあったが、Niは、両測定法で測定値が検出下限値未満であった試料が多く、若干のバラツキが存在した。

これは、石英ろ紙に含有されるNiの影響と考えられたため、各ロットにおいて大気濃度換算した石英ろ紙ブランク測定結果を表7に示した。

蛍光X線分析法と比べてICP-MS法の石英ろ紙ブランク濃度は低かったが、変動係数(標準偏差/平均値)が大きかった。なお、表に示していないが、他の金属成分も同様であった。

これは、蛍光X線分析法では、原則、石英ろ紙に含有される金属成分の全量を測定しているのに対し、当センターのICP-MS法の前処理では、石英ろ紙が完全分解しないため、含有される金属成分の一部のみが分解液に溶解したものと考えられた。

なお、石英ろ紙ブランク濃度差引き後濃度について、両測定法で良好な関係にあったことから、大気粉じんの分解状況は良好であったと考えられた。

表6 有害大気汚染物質の定量下限値(ng/m^3)

	目標定量 下限値	装置定量下限値 (IQL)	方法定量下限値 (MQL)
Be	0.4	0.0024~0.0030	0.00041~ 0.00092
Cr	10	0.33~0.43	0.96~4.5
Mn	14	0.80~0.91	0.36~2.1
Ni	2.5	0.35~0.58	1.9~4.8
As	0.6	0.096~0.15	0.011~0.030

表7 石英ろ紙のNiブランク測定結果(ng/m^3)

	n	EDX ^{a)}	ICP-MS ^{a)}	参考値 ^{b)}
Lot.1	2	1.8±0.0	0.34±0.19	—
Lot.2	15	8.2±0.4	0.77±0.29	23
Lot.3	11	30±1	1.2±0.4	46
Lot.4	6	0.98±0.17	1.0±0.5	<1.1

a)標準偏差を付記

b)後日、メーカーから取り寄せた測定値を大気濃度換算したもの(ふっ化水素酸による前処理を実施)

有害大気汚染物質測定方法マニュアルでは、ふっ化水素酸を使用して石英ろ紙を完全分解する前処理方法も記載されているが、一部のロットでは環境試料よりも高濃度の金属が石英ろ紙から溶出するおそれがあり、好ましくないと考えられた。

また、より低濃度まで精度良く測定するためには、極力、金属含有量が少ない石英ろ紙を確保することが望ましい。

4 まとめ

大気中の粒子状物質の金属測定法について、原子吸光法から ICP-MS 法に変更し、蛍光 X 線分析法による測定値と比較した結果、概ね直線関係にあり、妨害要

因による重大な影響は受けていなかったと考えられた。

ただし、金属含有量が多い石英ろ紙が測定に悪影響を与えるおそれがあったことから、金属含有量の少ない石英ろ紙を確保する必要性が認められた。

引用文献

- 1) 堀本泰秀, 内藤季和, 石井克巳, 市川有二郎: PM_{2.5} 成分測定における無機元素測定法の検討について. 千葉県環境研究センター年報(2015).
- 2) 内藤季和: エネルギー分散型蛍光 X 線による多元素分析の検討 (I) - 大気粉じんの分析 -. 千葉県公害研究所研究報告, 18(2), 27~38p(1986).

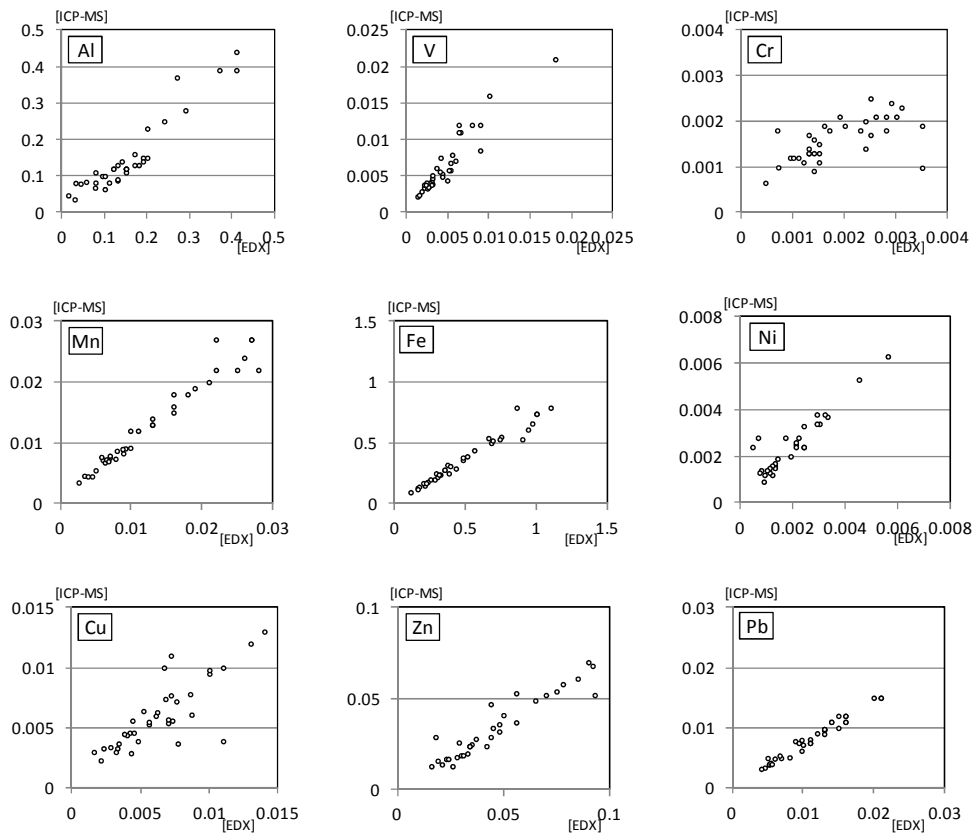


図2 浮遊粒子状物質における蛍光 X 線分析法と ICP-MS 法による測定値の比較(µg/m³)

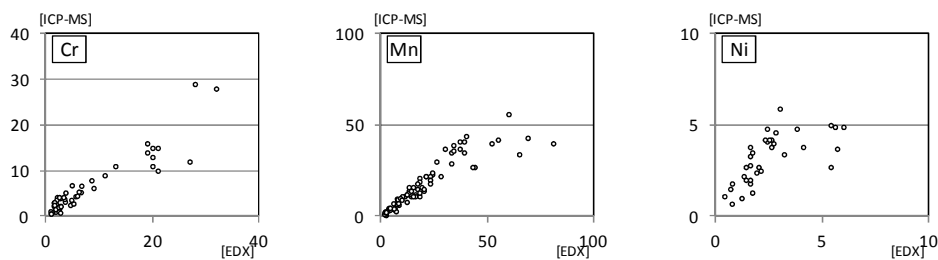


図3 有害大気汚染物質における蛍光 X 線分析法と ICP-MS 法による測定値の比較(ng/m³)