

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（第二報）

堀本泰秀 内藤季和 石井克巳 市川有二郎

1 はじめに

当センターでは、大気中の微小粒子状物質、降下ばいじん、浮遊粒子状物質及び有害大気汚染物質における金属成分測定を行っている。

既報^{1) 2)}では、これら大気中の粒子状物質の金属成分測定法を 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、直線関係にあったことを報告した。

本報では、2015 年度にマイクロ波前処理装置を更新し、それに伴い ICP-MS 法の前処理方法を変更したところ、多くの金属成分で両測定法の一致性が向上したことから、変更点及びその考察を報告する。

2 方法

2・1 概要

マイクロ波前処理装置の更新に併せて、微小粒子状物質、浮遊粒子状物質及び有害大気汚染物質の測定方法のうち、ICP-MS 法における前処理方法の変更を行ったものである。

なお、降下ばいじんの前処理方法については、大幅な変更は無かったため、記載を省略した。

また、変更後の ICP-MS 法の測定値について、蛍光 X 線分析法での測定値と比較・考察を行った。

2・2 前処理方法

表 1 の試料ろ紙並びに HNO₃ 8mL、HF 1mL 及び H₂O₂ 1mL を圧力容器に加え、マイクロ波前処理装置 ETHOS EASY (マイルストーンゼネラル社) を用い、図 1 の加圧加熱条件で酸分解を行った。

なお、微小粒子状物質の酸分解の際、半分に切った捕集フィルターが丸まらずに、平らな状態で酸分解できるよう留意した。

その後、分解溶液をマイクロ波前処理装置によって減圧加熱し、0.5mL 以下に濃縮した後に、(2+98)HNO₃ 及び In 内標準溶液を加えて 15mL デジチューブで定容し、試料溶液とした。

表 1 各種粒子状物質試料の概要

	捕集フィルター	試料使用量
微小粒子状物質	PTFE フィルター (Teflo)	半分 (サポートリングを除去; 約 12 m ³ 相当)
浮遊粒子状物質	石英フィルター (2500QAT-UP 110 mm)	26mm φ 片 2 枚 (約 97 m ³ 相当)
有害大気汚染物質	石英フィルター (2500QAT-UP 8×10inch)	26mm φ 片 4 枚 (約 76 m ³ 相当)

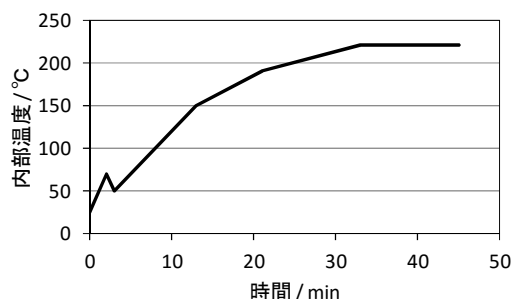


図 1 マイクロ波前処理装置昇温プログラム

2・3 定量方法

試料溶液を ICP-MS 装置 NexION 300D (Perkin Elmer 社) に導入し、内標準法により定量を行った。

内標準は、和光純薬工業社の呼称濃度 1,000mg/L の In 標準液(JCSS)を(2+98)HNO₃ で希釈し、2mg/mL の内標準溶液とし、これを試料溶液に直接添加し、In 濃度が 20ng/mL となるよう調製した。

本報では検討の際の不確定要素を減らすため、内標準溶液を直接添加することとしたが、将来的には、既報^{1) 2)} で用いたオンライン添加法に戻す予定である。

検量線溶液は、SPEX 社の混合標準液 XSTC-1667, 1668 又は和光純薬工業社の呼称濃度 100mg/L の標準液(JCSS)を混合し、In 内標準溶液を加えて(2+98)HNO₃ で希釈調製した。

2・4 蛍光 X 線分析法との比較

微小粒子状物質及び浮遊粒子状物質について、既報^{1) 2)}と同様に、非破壊分析法である蛍光 X 線分析法で測定を行った後に、ICP-MS 法で測定を行い、両測定法の比較を行った。

なお、浮遊粒子状物質の Cd、有害大気汚染物質の Be 及び As は蛍光 X 線分析法では検出されないため、有害大気汚染物質で比較可能な元素は、浮遊粒子状物質と同一となる。

また、両者のろ紙の材質も同一であったため、有害大気汚染物質における比較は行わなかった。

3 結果と考察

3・1 微小粒子状物質

微小粒子状物質における蛍光 X 線分析法と ICP-MS 法の比較結果は図 2 のとおりであり、既報²⁾と比べて K, Ti, V, Cr, Mn, Fe 及び Ni の傾きが大きくなり、1 に近づく等の一致性の向上が確認された。

蛍光 X 線分析法の測定法に変更はなかったため、ICP-MS 法の測定値が相対的に大きくなったと考えられた。

3・1・1 一致性が向上した元素

K, Ti, V, Cr, Mn, Fe 及 Ni の ICP-MS 法の測定値が相対的に大きくなったのは、マイクロ波前処理装置の更新により、加熱分解条件及び濃縮条件が以下の理由で改善されたためと考えられた。

①熱電対測定での溶液温度管理が可能となり、正確に 220℃へ升温させることにより、難分解性化合物の分解率が上昇した。

②密閉系（減圧加熱）の濃縮が可能となり、従前のホットプレート法と比べてコンタミネーションを防ぐとともに揮発性成分の回収率が向上した。

また、捕集フィルターが平らな状態で酸分解させたことによっても、分解率が向上したと考えられた。

これは、酸分解時に一部の捕集フィルターが図 3 のように丸まり、捕集面が内側になることにより、分解率が大幅に低下する現象を防止したものである。

なお、当センターでは、マイクロ波前処理装置の更新前にサポートリング無しの捕集フィルターを半分に切断し、捕集面を内側に折りたたんだ状態と開いた状態での分解率の比較を行っている。

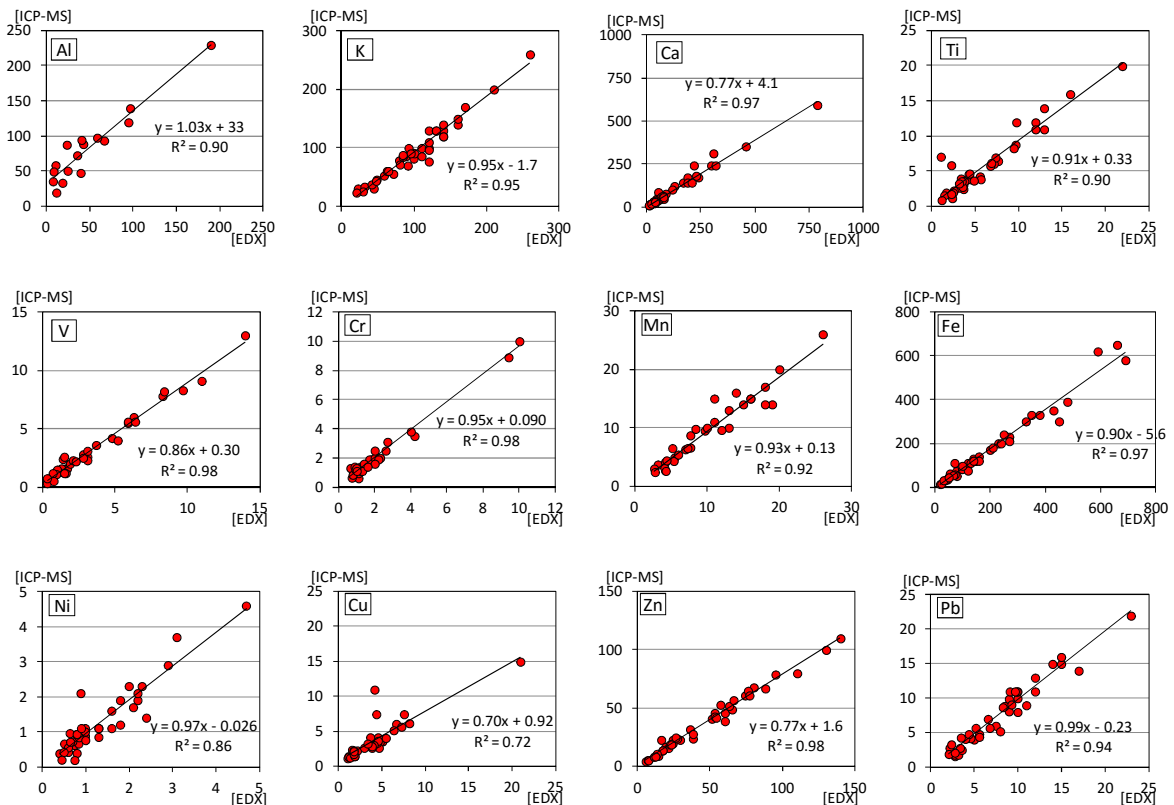


図 2 微小粒子状物質における蛍光 X 線分析法と ICP-MS 法による測定値の比較（単位：ng/m³）

試験結果は表2のとおりであり、折りたたまれた状態では大半の元素で分解率が大幅に低下することを確認している。

また、捕集フィルターの丸まりの度合いが異なると、分解率の低下の度合いも異なっており、それが両測定法の関係にバラツキをもたらしていたと考えられた。

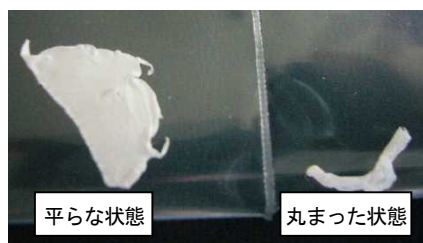


図3 酸分解後の捕集フィルター

表2 折りたたみ試験結果^{a)}

元素名	Close/Open	元素名	Close/Open	元素名	Close/Open
Na	3.6%	Co	<26% ^{b)}	Sb	5.8%
Al	3.0%	Ni	<1.4% ^{b)}	Cs	<33% ^{b)}
K	<4.4% ^{b)}	Cu	1.3%	Ba	1.3%
Ca	4.1%	Zn	2.0%	La	<6.4% ^{b)}
Ti	10%	As	42%	Ce	8.8%
V	89%	Se	120%	Hf	72%
Cr	40%	Rb	<7.3% ^{b)}	W	32%
Mn	1.8%	Mo	28%	Ta	74%
Fe	2.1%	Cd	1.5%	Pb	2.0%

a) 開いた状態(Open)で装置検出下限値以上であった27元素を表記
 b) 折りたたんだ状態(Close)では装置検出下限値未満のため、検出下限値と比較

3・1・2 一致性が向上途上の元素

Ca, Cu 及び Zn については、前処理方法変更後も傾きが約 0.7 程度であり、その原因は以下のとおりと考えられた。

- ①Ca は、HF との反応により難溶性化合物が生成し、又は分解が不十分だったため、分解率が低くなった。
- ②Cu は、依然、ICP-MS 法の前処理工程で生じたコンタミネーションにより測定結果にバラツキが生じ、正の切片や傾き低下の原因となった。
- ③Zn は、追加で実施した図4の模擬試験のとおり、減圧濃縮後の残液により試料溶液中の HNO₃ 濃度が増加した際、それに伴う感度変化を内標準 In で適切に補正できず、ICP-MS 法の測定値が過小評価された。

なお、模擬試験では、酸分解に使用した試薬のうち、最も沸点が高い HNO₃ が残液に含有されると考えら

れたことから、残液量 (0, 0.1, 0.5 及び 1mL) に相当する HNO₃ を添加した混合標準溶液 (検量線の中間程度の濃度; 12ng/mL) を調整し、感度の変化を調べたものである。

HNO₃ 0.5mL 添加時の測定対象 31 元素及び内標準 In の相対感度は表3のとおりであり、内標準 In の感度が上昇するのに対し、Zn 以外にも As 及び Se の感度減少が大きく、残液量の増加による影響が大きいと考えられた。

残液量の増加による影響は、試料溶液を希釈、または検量線溶液に残液相当量の HNO₃ を添加するマトリックスマッチング法により、緩和可能と考えられた。

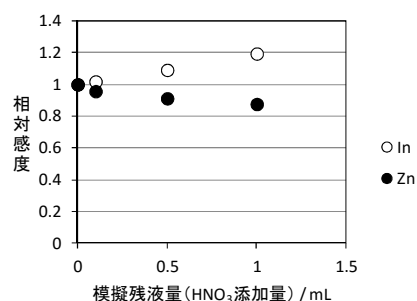


図4 模擬残液量と相対感度 (残液量 0 mL が基準)

表3 測定対象元素及び内標準の相対感度 (HNO₃0.5mL添加時)

元素	相対感度	元素	相対感度	元素	相対感度
Be	1.00	Co	1.10	Cs	1.14
Na	1.12	Ni	1.07	Ba	1.11
Al	1.06	Cu	1.01	La	1.17
K	0.96	Zn	0.91	Ce	1.10
Ca	1.15	As	0.94	Sm	1.13
Sc	1.12	Se	0.88	Hf	1.12
Ti	1.09	Rb	1.14	W	1.12
V	1.10	Mo	1.14	Ta	1.17
Cr	1.11	Cd	0.97	Th	1.08
Mn	1.12	In	1.09	Pb	1.09
Fe	1.06	Sb	1.02		

3・2 浮遊粒子状物質

浮遊粒子状物質における蛍光 X 線分析法と ICP-MS 法の比較結果は図5のとおりであり、既報¹⁾と比べて V を除く金属成分の傾きが大きくなるとともに、Cr, Ni 及び Cu については、決定係数が大幅に向上した。

これらは微小粒子状物質と同様に、マイクロ波前処理装置の更新に伴う、前処理方法の改善に起因すると考えられた。

また、酸分解試薬に HF を追加したことによって、浮遊粒子状物質の分解率が向上した可能性もある。

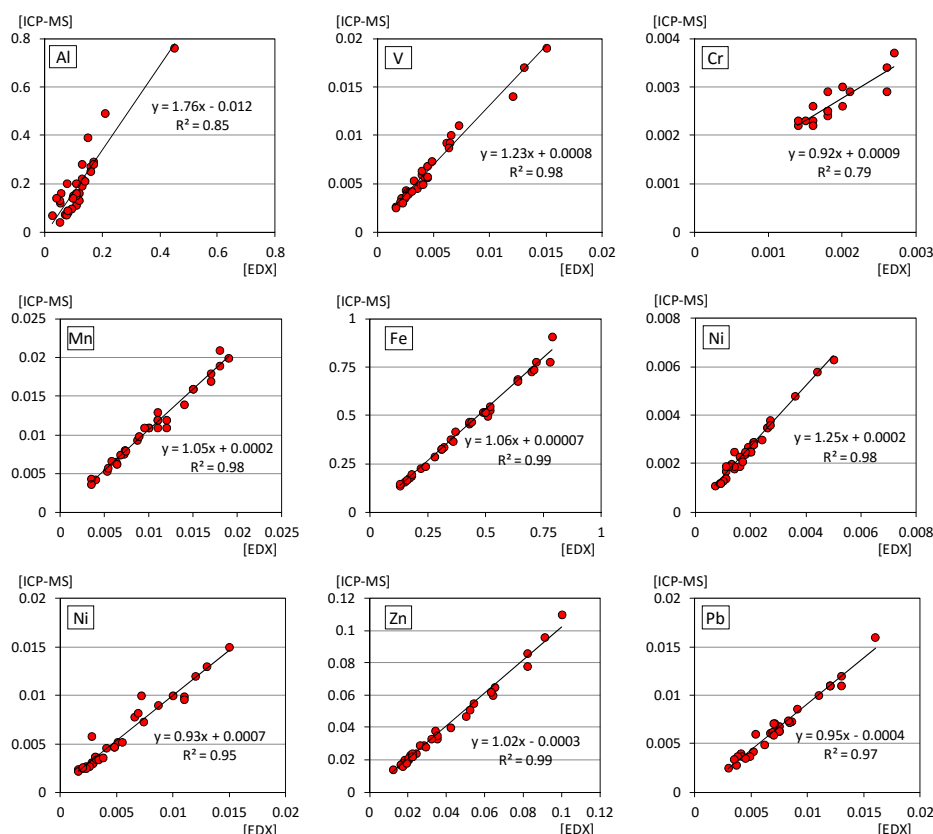


図5 浮遊粒子状物質における蛍光 X 線分析法と ICP-MS 法による測定値の比較($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

なお、各元素とも両測定法の関係が直線関係にあったが、その傾きは微小粒子状物質の場合と比べて、同等か大きかった。

これは、捕集フィルターの材質に起因すると考えられた。すなわち、微小粒子状物質の捕集フィルターが、PTFE 製で約 $50\mu\text{m}$ と薄いのに対し、浮遊粒子状物質測定では石英製で約 $400\mu\text{m}$ と厚みがあることによる。捕集された粒子の一部はフィルター内部に分散するが、浮遊粒子状物質の場合、励起 X 線や蛍光 X 線がフィルター材質の Si 等で吸収又は散乱されたため、蛍光 X 線分析法の測定値が低くなったと考えられた。

なお、蛍光 X 線分析法の検量線作成に使用している標準物質はフィルター状の試料であり、その厚さは微小粒子状物質の捕集フィルターに近い。

4 まとめ

大気中の粒子状物質の金属成分測定法について、マイクロ波前処理装置の更新に伴い ICP-MS 法の前処理方法を変更し、蛍光 X 線分析法による測定値と比較した結果、多くの金属成分で両測定法の一致性が

向上した。

向上の主な理由は、マイクロ波前処理装置の更新による加熱分解条件び濃縮条件の改善と考えられた。

また、微小粒子状物質については、捕集フィルターを平らな状態で酸分解させたことにより、フィルターの丸まりに起因する分解率のバラツキが抑えられたと考えられた。

一致性が向上途上である金属成分については、蛍光 X 線分析法による測定を行うとともに、引き続き改善方法を検討することとしたい。

引用文献

- 1) 堀本泰秀, 内藤季和: 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. 千葉県環境研究センター年報(2015).
- 2) 堀本泰秀, 内藤季和, 石井克巳, 市川有二郎: $\text{PM}_{2.5}$ 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).