

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

堀本泰秀 内藤季和 石井克巳 市川有二郎

1 はじめに

微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定については、2010 年 3 月 31 日に改正された大気常時監視に係る事務の処理基準で、常時監視として規定されるとともに、PM_{2.5}の成分分析ガイドラインによりイオン成分、無機元素成分及び炭素成分について分析するよう求められたものである。

環境研究センターでは、PM_{2.5}成分測定のうち、無機元素については蛍光 X 線分析法で測定を行ってきたが、2013 年に ICP-MS 装置を導入したことから、それぞれの装置を用いた測定法の検討を行った。

また、自排局を含む千葉県内 5 地点の PM_{2.5} 環境試料¹⁾について、それぞれの測定装置で PM_{2.5} 成分測定マニュアル²⁾に従った測定を行い、測定結果の比較・考察を行った。

2 方法

2・1 蛍光 X 線分析法

2・1・1 概要

蛍光 X 線分析法は、フィルター上に捕集した PM_{2.5} に励起 X 線を照射し、測定元素から発生する特性 X 線により定量を行う測定法で、非破壊分析法のため、酸分解等の前処理を不要とし、また分析後の試料を別の分析法により処理できるという利点がある。

測定装置は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 Epsilon5(PANalytical 製)を用いた。

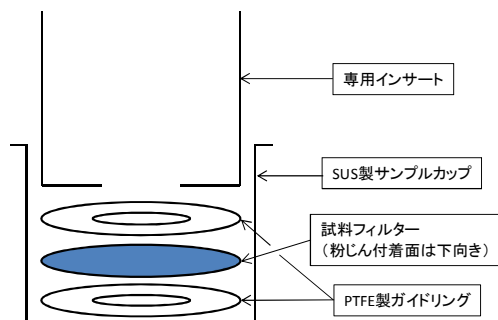


図1 フィルター試料の装着方法

試料測定は、図1のとおり専用インサートを使用し SUS 製サンプルカップに装着することとしているが、その際に試料フィルターの汚染等を避けるため、図1に示した PTFE 製ガイドリング（外径 47 mm，内径 25 mm，厚さ 0.05 mm）を作成し、試料フィルターの表裏に挟み込んだ。

2・1・2 定量方法

測定対象元素は、PM_{2.5}の成分分析ガイドラインに記載があり、かつ、NIST 標準物質 SRM-2783（フィルター上の大気粉じん）に認証値等が存在する元素のうち、当該標準物質から検出された元素とし、測定条件は表1のとおりとした。

表1 蛍光 X 線分析法測定条件

元素※	二次ターゲット	測定時間	X線管球励起条件
Al, Si, K	CaF ₂	600 s	40 kV, 15 mA
Ca, Ti, V, Cr	Fe	600 s	75 kV, 8 mA
Mn, Fe, Ni, Cu, Zn	Ge	600 s	75 kV, 8 mA
Pb	Zr	1,200 s	100 kV, 6 mA

※Pb は L β 線，それ以外の元素は K α 線を測定した。

PM_{2.5}成分測定マニュアルでは、標準物質を用いた検量線法を主たる方法と位置づけており、標準物質として Micromatter 社から市販されている標準物質及び前述の NIST 標準物質 SRM-2783 が例示されている。

環境研究センター保有の Micromatter 社の標準物質(TFS)は、マイラー上に真空蒸着して製造された薄膜フィルムであり、その試料量が重量法により定量されていることから（カナダ）国家標準にトレーサブルであるが、最も低濃度のもので約 12,000 ng/cm²であり、PM_{2.5}環境試料と比べて相当に高濃度であった。

また、単一物質（又は化合物）を蒸着したものであるため、検量線作成にあたって複数の標準物質を測定する必要があり、時間を要する。

一方、SRM-2783 は、大気粉じんの懸濁溶液をポリカーボネートフィルターに吸引ろ過し調製したもので、組成や認証濃度が PM_{2.5} 環境試料に近いというという特徴がある。

それぞれの標準物質は、組成、濃度レベル及びフィルター材等が異なるため、それぞれの測定値を比較し、定量方法の検討を行った。

なお、検出下限値算出にあたっては、検量線作成に使用する標準物質の元素濃度が高濃度であったため、複数の操作ブランク試料の測定値から算出した。

操作ブランクが検出されない元素においては、標準物質のブランク試料（PM_{2.5} 捕集用 PTFE フィルターよりも高濃度）の繰り返し測定から算出した。

2・1・3 検討方法

TFS と SRM-2783 では、フィルター材のブランクレベルが異なることから、ブランクを差し引いた測定強度(cps/mA)を算出し、認証値(ng/cm²)を除することにより、試料濃度あたりの感度(cps/mA)/(ng/cm²)を算出し、比較することとした。

なお、SRM-2783 には2枚の粉じん付着フィルター試料（#2108，#2109）が添付されているため、粉じん付着フィルター毎に感度を算出した。

2・2 酸分解/ICP-MS 法

2・2・1 概要

酸分解/ICP-MS 法は、圧力容器分解装置を用いて、フィルター上に捕集した PM_{2.5} を酸分解等の前処理を行い、溶液化した後に ICP-MS 装置で定量を行うもので、微量元素を定量可能という利点がある。

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の MLS-1200 MEGA を、ICP-MS 装置は Perkin Elmer 社製の NexION 300D を使用した。

2・2・2 前処理

前処理には、和光純薬工業社製の硝酸（電子工業用）、ふっ化水素酸(Ultrapur)及び過酸化水素(Ultrapur)を使用した。

前処理は、捕集フィルターの半分に硝酸 5mL，ふっ化水素酸 1mL，過酸化水素 1mL を加え、圧力容器分解装置により表 2 のマイクロ波加熱条件で分解した。

その後、分解溶液をホットプレートで加熱蒸発させた後に(2+98)硝酸を加え 15mL デジチューブで定容し、試料溶液とした。

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	6th
時間(min)	2	1	6	6	10	3
出力(W)	250	0	250	400	650	400

2・2・3 定量方法

測定対象元素は、SPEX 社の混合標準液 XSTC-1667 及び 1668 に含まれるもののうち、Si を除く 31 成分（PM_{2.5} 成分分析ガイドライン記載元素に Be 及び Cd を追加）とした。

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

元素	m/z	Mode	元素	m/z	Mode
Be	9	標準	Se	82	KED※
Na	23	標準	Rb	85	KED※
Al	27	KED※	Mo	95	KED※
K	39	KED※	Cd	111	KED※
Ca	43,44	標準	Sb	121	標準
Sc	45	KED※	Cs	133	標準
Ti	47	KED※	Ba	137	標準
V	51	KED※	La	139	標準
Cr	52	KED※	Ce	140	標準
Mn	55	KED※	Sm	147	標準
Fe	57	KED※	Hf	178	標準
Co	59	KED※	Ta	181	標準
Ni	60	KED※	W	182	標準
Cu	63	KED※	Pb	208	標準
Zn	66	KED※	Th	232	標準
As	75	KED※			

※ 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

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した。

内標準溶液は、和光純薬工業社製の呼称濃度1,000 mg/LのIn標準液(JCSS)を(2 + 98)硝酸で希釈し、50 ng/mL溶液を調製した。

検量線は、XSTC-1667とXSTC-1668を混合し、(2 + 98)硝酸で希釈し、0, 0.24, 2.4, 6, 12及び20 ng/mLの濃度系列とした。

高濃度元素(Na, Al, K, Ca, Fe, Zn)は、和光純薬工業社製の呼称濃度100 mg/Lの標準液(JCSS)を混合し、(2 + 98)硝酸で0, 60, 150, 300及び500 ng/mLの濃度系列に希釈調製した高濃度検量線で定量した。

検出下限値は、装置定量下限値と方法定量下限値のうちで大きい方を採用した。

2・3 両測定法の測定結果比較

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、両測定法で測定対象とした元素の比較を行った。

3 結果と考察

3・1 蛍光X線分析法

3・1・1 標準物質の感度比較結果

標準物質の感度比較結果は図2のとおりであり、V, Cr及びNi以外は、TFSとSRM-2783の感度が同程度であった。

また、SRM-2783に添付された2枚の粉じん付着フィルター試料(#2108, #2109)同士の感度を比較すると、Ni及びCrに大きな差が存在した。

なお、#2108の感度の方がよりTFSに近く、V及びNiを除いた元素は、±15%の範囲に収まっていた。

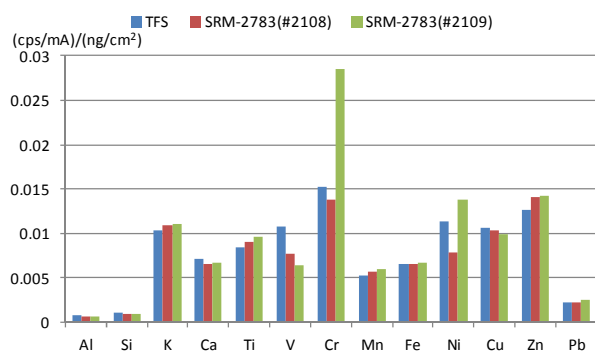


図2 標準試料の感度(n = 3)

3・1・2 考察

TFSとSRM-2783で感度が一致していなかったV, Cr及びNiについては、SRM-2783の付着量が全般的に低濃度で、表4に示すとおりブランク試料との測定強度差が小さかった。また、V及びNiはブランク試料、粉じん付着試料ともに標準誤差が大きく、測定強度を適切に測定できていないおそれがあった。

表4 SRM-2783測定強度(n = 3)

元素名	ブランク試料	#2108	#2109
V	0.0037 ± 0.0013	0.041 ± 0.004	0.035 ± 0.004
Cr	0.070 ± 0.002	0.26 ± 0.00	0.46 ± 0.01
Ni	0.028 ± 0.007	0.082 ± 0.003	0.12 ± 0.01

測定強度(cps/mA)には、標準誤差を付記

なお、Vの感度がTFSとSRM-2783で異なっていたのは、SRM-2783において、V(4.9 ng/cm²)と比べて、干渉成分のTi(149.6 ng/cm²)が高濃度であったため、TiのKβ線(4.931 keV)の干渉を適切に補正できていなかったおそれも考えられた。

Cr及びNiでは、#2108と#2109の測定感度に大きな差が生じたが、Cr又はNiを多く含有する粒子が存在し、その粒子のみのフィルター付着量が異なっていたとは考えがたく、また、Cr又はNiの測定強度に大きな違いをもたらす要因が2枚のフィルターにあったとは考えがたい。

SRM-2783の分析証明書に、フィルター材からも著しい量のCr及びNiが検出される旨の記載があることから、一つの可能性として、ブランク試料、2枚の粉じん付着フィルターでそれぞれフィルター材に含有されるCr及びNi量が異なっており、適切にブランク補正ができなかったために、測定感度に差が生じたことが考えられた。

3・1・3 定量方法の決定

TFSとSRM-2783でフィルター材のブランク濃度が異なっており、試料の濃度レベルも大幅に異なることから、両方の標準物質を同時に用いて検量線を作成することはできず、どちらか一方を選ぶ必要があった。

そのため、SRM-2783(#2108)とTFSで同程度の感度を示した元素は、PM_{2.5}環境試料に認証値や試料マトリックスが近いと考えられるSRM-2783(#2108)を用いた検量線により定量することとしそれ以外のV

及びNiはTFSを用いて検量線を作成することとした。

なお、SRM 2783の一部元素について、繰り返し測定の変動が大きかったため、1試料あたり3回繰り返し測定を行い、検量線を作成した。

3・2 両測定法の測定結果比較

3・2・1 比較結果

両測定法による測定結果の関係は、表5及び図3の

とおりで、概ね直線関係を示していた。

本検討においては、一般環境、発生源近傍（石油化学、鉄鋼工業）、道路沿道及びバックグラウンドと千葉県内の各種環境における低濃度から高濃度の四季試料を測定しており、概ね、直線関係を示していたことから、両測定法とも、妨害要因による重大な影響を受けずに測定できていたと考えられた。

表5 蛍光X線分析法及び酸分解/ICP-MS法の測定結果の比較結果

元素名	回帰分析 ^{a)}				(参考)検出下限値 ^{c)}	
	回帰係数a(傾き)	切片b	決定係数R ²	有効データ数 ^{b)}	蛍光X線	ICP-MS
Al	0.92 ± 0.03	12 ± 8	0.92	95	20	15
K	0.80 ± 0.01	-4.7 ± 1.9	0.94	286	5.9	8.9
Ca	0.63 ± 0.02	10 ± 5	0.88	209	3.0	25
Ti	0.76 ± 0.02	-1.3 ± 0.4	0.95	109	3.4	7.9
V	0.71 ± 0.01	0.28 ± 0.05	0.99	257	0.39	0.057
Cr	0.72 ± 0.02	0.29 ± 0.09	0.94	104	1.0	1.3
Mn	0.72 ± 0.01	0.00 ± 0.15	0.92	261	2.6	0.44
Fe	0.70 ± 0.02	13 ± 5	0.86	258	3.7	22
Ni	0.81 ± 0.03	0.28 ± 0.09	0.76	222	0.62	0.39
Cu	0.66 ± 0.05	1.2 ± 0.3	0.58	132	3.4	4.2
Zn	0.93 ± 0.01	-7.8 ± 0.8	0.99	260	2.0	6.0
Pb	0.94 ± 0.02	-0.33 ± 0.17	0.93	240	2.7	0.14

a) [ICP-MS] = a[EDX] + b 回帰係数a及び切片bには標準誤差を付記している

b) 蛍光X線分析法及びICP-MS法のいずれも検出下限値以上であった試料を対象としている

c) 一連の測定における最大値を示している(単位: ng/m³)

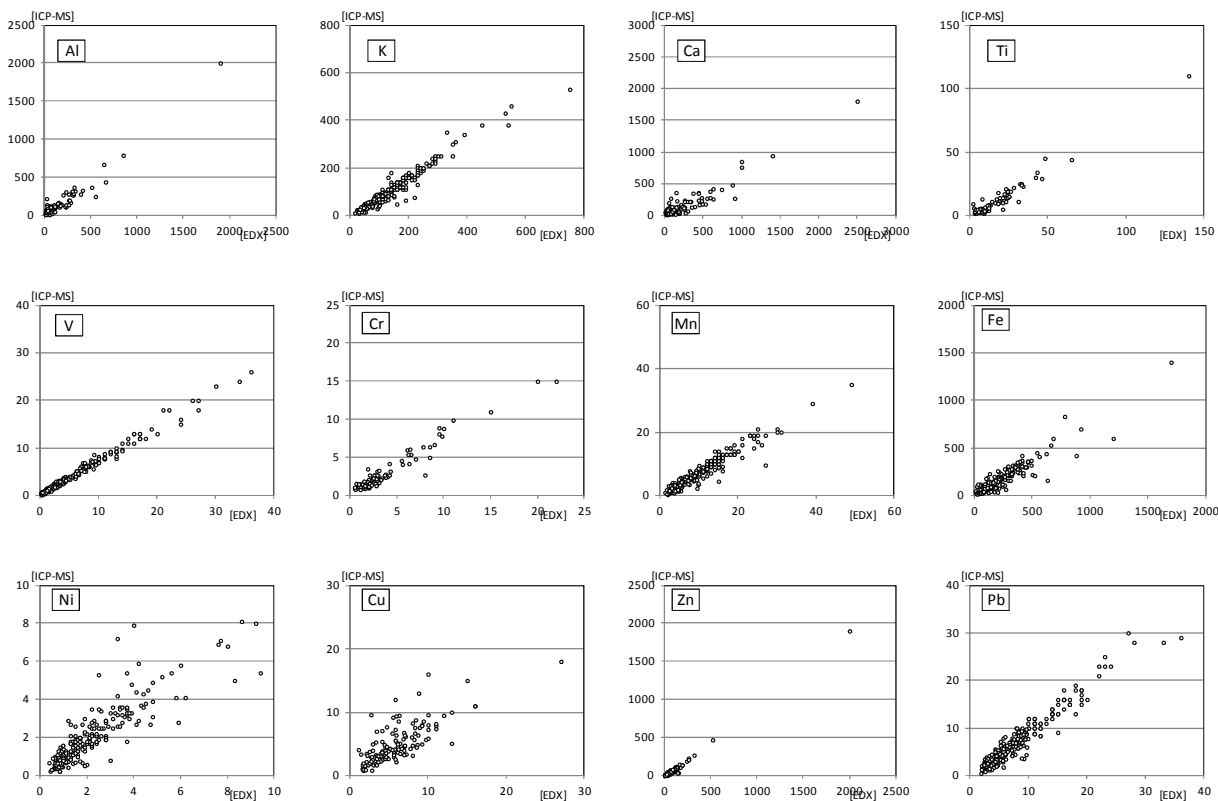


図3 蛍光X線分析法及び酸分解/ICP-MS法の測定結果の比較結果(単位: ng/m³)

3・2・2 考察

考察を行うため、各元素を以下のとおり整理した。

①決定係数 R^2 が 0.90 以上、傾きも 0.90 以上と測定値がほぼ一致していた元素(Al, Zn, Pb)

②決定係数 R^2 が 0.90 以上であったが、傾きが 0.70～0.80 と偏りが生じていた元素(K, Ti, V, Cr, Mn)

③決定係数 R^2 が 0.90 未満とバラツキが生じていた元素(Ca, Fe, Ni, Cu)

3・2・2・1 偏りが生じていた元素

②の元素(K, Ti, V, Cr, Mn)は、検量線誤差の影響により、両測定値の關係に偏りが生じたと考えられた。

蛍光 X 線分析法の検量線誤差は、検量線作成に使用した標準物質の測定誤差、認証値の不確実性に起因する可能性があるため、以下のとおり考察した。

標準物質は、V の定量では TFS を、それ以外の 4 元素では SRM-2783(#2108)を使用した¹⁾が、TFS は当該元素のみを蒸着した標準物質のため、スペクトル干渉等の影響を受けるとは考えがたい。

また、SRM-2783(#2108)もこれら 4 元素については TFS と同程度の感度を示しており、スペクトル干渉等の影響は適切に補正されていたと考えられた。

ただ、両標準物質の感度に±15%程度の差は生じており、また、SRM-2783 の認証値にも 4～19%程度の不確実性が存在し、TFS にも同様の不確実性が存在する可能性があることから、これらの複合的な影響を受けていた可能性がある。

酸分解/ICP-MS 法の検量線誤差は、ICP-MS 標準溶液と PM_{2.5} 試料溶液の組成が異なることにより生じるスペクトル干渉や非スペクトル干渉、溶液粘度に起因する内標準物質のオンライン添加の不確実性に起因する可能性があると考えられた。

だが、ICP-MS 標準溶液と PM_{2.5} 試料溶液の組成差による影響は、関東 SPM 調査における精度管理調査等の組成が異なる各種試料を用いた検証では確認されなかったことから、影響が存在したとしても、内標準物質により適切に補正できていると考えられた。

また、内標準物質の感度も安定しており、一定量がオンライン自動添加されていたと考えられた。

そのため、検量線誤差の原因は、主に蛍光 X 線分析

法の標準物質の測定誤差や標準物質の認証値の不確実性の複合的な影響で生じたものと考えられた。

3・2・2・2 バラツキが生じていた元素

③の元素(Ca, Fe, Ni, Cu)は、PM_{2.5} 環境試料の共存物質によるスペクトル干渉や非スペクトル干渉に加え、測定法固有の要因により、両測定値の關係にバラツキが生じた可能性があるため、以下のとおり考察した。

なお、測定法固有の要因として、蛍光 X 線分析法では、フィルターの有効捕集径 39 mm のうち中心部の直径約 22 mm 部分を測定しており、捕集フィルター上の粒子分布の不均一性を受ける可能性が考えられた。

酸分解/ICP-MS 法では、前処理工程におけるコンタミネーションや回収率の不確実性の影響を受ける可能性が考えられた。

上述の要因のうち、蛍光 X 線分析法のスペクトル干渉は、バラツキが生じた元素(Ca, Fe, Ni, Cu)の $K\alpha$ 線の強度は強く、特性 X 線の重複も確認されなかったため、影響は少なかったと考えられた。

蛍光 X 線分析法の非スペクトル干渉（フィルター上の粒子による吸収効果）は、PM_{2.5} 環境試料の大半が 0.1 mg/cm² 未満で試料量が少ないため、ほぼ無視可能と考えられた。²⁾

また、PM_{2.5} 環境試料の粒子分布の不均一性については、奥田らが蛍光 X 線分析法の測定位置を中心からずらして測定する検討を行っており、中心部の測定結果と有意差が認められなかったと報告している。³⁾

酸分解/ICP-MS 法のスペクトル干渉については、妨害となる多原子イオンの影響を KED モードで除去することとしており、また、多原子イオン生成の原因となる元素と、濃度等の相関関係は確認されなかった。

PM_{2.5} 試料溶液の組成差に起因する非スペクトル干渉も、前述したとおり内標準物質により補正できていたと考えられた。

前処理工程におけるコンタミネーションや回収率の不確実性のうち、Ni と Cu については、同時に酸分解/ICP-MS 法の測定値が高くなることが多く、PM_{2.5} 捕集用 PTFE ブランクフィルターでも同時に異常値が検出されることから、前処理工程において生じたコンタミネーションが影響したものと考えられた。

また、Ni と Cu 以外の元素も、酸分解/ICP-MS 法の検出下限値が蛍光 X 線分析法より高いことが多く、前処理工程におけるコンタミネーションを受けたと考えられた。

なお、回収率の不確実性は、圧力容器の加熱ムラ、ふっ化水素との反応による難溶性化合物生成、揮発性化合物の生成等、様々な原因により生じることが知られている。

そのため、両測定値の関係のバラツキは、前処理工程におけるコンタミネーションや回収率の不確実性により生じたものと考えられた。

なお、2015 年度に圧力容器分解装置を濃縮機能付きのものに更新予定であり、これらの問題は改善される可能性が高いことから、更新後に更なる検討を行いたい。

4 まとめ

蛍光 X 線分析装置及び ICP-MS 装置を用いて、PM_{2.5} 成分測定マニュアルに従った測定法の検討を行い、測定法を確立した。

千葉県内の各種環境における低濃度から高濃度の四季試料について、両測定法による測定結果を比較したところ、概ね直線関係を示しており、妨害要因による重大な影響を受けずに測定できていたと考えられた。

両測定値の関係に偏りやバラツキが生じた一部元素については、圧力容器分解装置を更新後に更なる検討を行いたい。

引用文献

- 1) 内藤季和, 大橋英明, 市川有二郎, 堀本泰秀, 石井克巳: 千葉県における PM_{2.5} 対策検討調査 (2014). 第 56 回大気環境学会年会講演要旨集, 488p(2015).
- 2) 環境省: PM_{2.5} 成分測定マニュアル「無機元素測定法」. 32p(2013).
- 3) 奥田知明, 鳩谷和希: ファンダメンタルパラメーター法を用いた EDXRF による PM_{2.5} の非破壊多元素同時分析法の開発. エアロゾル研究, 28(3), 30~37p(2013).

Investigation of Measurement Method for Inorganic Elements in PM_{2.5}

Yasuhide HORIMOTO, Suekazu NAITO, Katsumi ISHII, Yujiro ICHIKAWA

環境研究センターでは、従前より蛍光 X 線分析法による大気中粒子の金属分析を行ってきたが、この度、ICP-MS 装置を導入したことから、それぞれの装置を用いて、PM_{2.5} 成分測定マニュアルに準拠した測定法の検討を行い、測定法を確立した。

それぞれの測定法で自排局を含む千葉県内 5 地点の PM_{2.5} 環境試料の測定を行ったところ、両測定結果は概ね直線関係を示していた。

一部元素については、両測定結果の関係に偏りやバラツキが生じており、偏りは蛍光 X 線分析法の標準物質の測定誤差及び標準物質の認証値の不確実性の複合的な影響で、バラツキは ICP-MS 前処理工程におけるコンタミネーションや回収率の不確実性の影響を受けたと考えられた。