

PM_{2.5}成分分析における精度管理について

浜松市保健環境研究所 ○赤池綾太、吉川英治、市川良、牧野良則

【はじめに】

本市では、微小粒子状物質（以下「PM_{2.5}」という。）に対する取り組みとして、自動測定機による質量濃度の測定に加え、発生源解析を目的とした成分分析を年4季、各14日間実施している。

また、PM_{2.5}の発生源解析に統一的な精度を有する測定値を供与するため、平成29年度に成分分析における精度管理のための目標検出下限値が設定された。本市における当時の目標達成率は、無機元素において約40%と低くなっており、前処理中の汚染等により操作ブランク値が高いことが原因と考えられた。

今回、PM_{2.5}成分分析の精度管理の一環として、無機元素の測定における前処理操作の注意点等について調査したので、その結果を報告する。

【方法】

1. 試薬・機器等

- ・標準原液
：SPEX CertiPrep XSTC-1667,1668
- ・硝酸：関東化学(株) 電子工業用
- ・ふっ化水素酸
：富士フィルム和光純薬(株) 超微量分析用
- ・過酸化水素
：富士フィルム和光純薬(株) 原子吸光分析用
- ・認証標準物質：CRM No. 28（都市大気粉塵）
- ・フィルター：Pall Teflo 47mmφ 2.0μm
- ・マイクロ波分解装置（濃縮機能を有する）
：AntonPaar Multiwave 3000
- ・ICP-MS：Agilent 7800

2. 前処理方法・測定項目

特に断りの無い限り、前処理方法及び測定項目は次のとおりとした。

フィルター又は認証標準物質を入れた分解容器に、硝酸5mL、ふっ化水素酸2mL、過酸化水素1mLを加え、マイクロ波分解装置で分解し、0.1mL以下になるまで濃縮した。この濃縮液を0.7mol/L硝酸で15mLにメスアップし、ICP-MSで測定した。測定項目は、PM_{2.5}の成分分析ガイドラインに掲げられている項目のうち、Siを除いた29項目とした。

3. 調査方法

3. 1 ふっ化水素酸の影響

前処理における濃縮操作が不十分である場合、酸濃度が高くなることでICP-MS測定での感度補正に影響が出ることや、ふっ化水素酸によって装置に影響を与えることがあるとされている¹⁾。そこで、0.7mol/L硝酸にふっ化水素酸を0.1～1.0%の濃度となるように加え、ICP-MSで測定してその影響を確認した。

3. 2 器具の汚染の影響

密閉容器を用いた前処理では、開放系の場合と比較して汚染のリスクは低いと考えられるが、濃縮時に使用しているフタの内側に白い粉状の物質が付着しているのが確認された（図1）。これが前処理中に剥離して試料に混入したと仮定し、0.5mm程度の1欠片を0.7mol/L硝酸15mLに溶解させ、ICP-MSで測定した。



図1 白い粉の付着の様子（右図は回収時）

3. 3 ICP-MSのメモリー効果の影響

検出下限値は、操作ブランク又は標準液の5回繰り返し測定を行い、その標準偏差から算出する。ICP-MSでは直前までの試料の影響が残ること（メモリー効果）があるため、検量線用の標準液（1～250ng/mL）の測定前後に0.7mol/L硝酸を繰り返し測定し、カウント値の変動を確認した。

3. 4 フィルターの状態の影響

3. 1～3. 3の結果を踏まえて前処理及び測定を行うことによって、操作ブランク値は低減し、目標検出下限値の達成率は向上した。しかし、それ以降の測定においても二重

表1 ふっ化水素酸の影響

| | | (ng/mL) | | | | | | |
|----------|------|---------|------|------|-------|------|-------|--|
| ふっ化水素酸濃度 | Na | Al | K | Sc | Ti | Rb | Hf | |
| 定量値 | 0% | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | |
| | 0.1% | n.d. | n.d. | n.d. | 0.035 | n.d. | n.d. | |
| | 0.5% | 58.3 | 27.1 | 10.6 | 0.165 | n.d. | n.d. | |
| | 1.0% | 124.8 | 56.2 | 22.3 | 0.281 | 0.88 | 0.049 | |
| 目標検出下限値* | | 8 | 4.8 | 8 | 0.032 | 0.56 | 0.024 | |

*目標検出下限値(ng/m³)を試験溶液換算した値(フィルター使用量1/2、最終液量15mLとして)
 目標検出下限値未満:n.d.

表2 器具の汚染の影響

| | | (ng/mL) | | | | | | |
|---------|------|---------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| | Na | Al | Ca | Ti | Ba | La | Ce | Th |
| 定量値 | 14.5 | 272.8 | 567.4 | 1.58 | 1.44 | 0.066 | 0.125 | 0.018 |
| 目標検出下限値 | 8 | 4.8 | 5.6 | 0.56 | 0.24 | 0.016 | 0.016 | 0.016 |

測定の違いが30%を超える項目が多かったことから、汚染等の問題だけでなく分解効率にも問題があると疑われた²⁾。そこで、PM_{2.5}を捕集したフィルター（令和元年5月12～13日捕集）を4分割し、フィルターの折りたたみ方や丸まり具合を変えて前処理及び測定を行い、その影響を確認した。

3. 5 認証標準物質による添加回収試験

前処理から測定までの一連の分析操作により得られる測定値の信頼性を担保するため、認証標準物質による添加回収試験を行った。認証標準物質21.6mgを量りとり、前処理及び測定を行い、認証値又は参考値に対する回収率を求めた。

【結果及び考察】

1. ふっ化水素酸の影響

目標検出下限値（溶液濃度換算）を超えたのは7項目あり、ふっ化水素酸の濃度に比例して値の上昇が確認された（表1）。これらの項目は、ICP-MSのネブライザ（ホウケイ酸ガラス製）やスプレーチャンバ（石英ガラス製）等に含まれる不純物であり、ふっ化水素酸によって溶出したと考えられる。

また、目標検出下限値と比較して特に高い値で検出されたNa、Al及びScは、過去の成分分析においても検出下限値が目標を大きく超過していた項目であり、濃縮操作が不十分であったことが操作ブランク値の上昇に繋がったと推測された。

2. 器具の汚染の影響

目標検出下限値（溶液濃度換算）を超えたのは8項目あり、特にAl及びCaについては目標検出下限値の50～100倍と非常に高い値で

あった（表2）。このように、わずかな器具の汚染であったとしても測定値としては非常に大きな影響があるため、使用する器具等の状態には十分に注意することが必要である。

3. ICP-MSのメモリー効果の影響

検量線用標準液（最終250ng/mL）を測定後、0.7mol/L硝酸を5回測定し、その標準偏差から装置検出下限値を求めた結果、Mo及びThにおいて目標検出下限値を超えていた。AlやCr等のカウント値の変動が小さい項目と比較して、Mo及びThのカウント値は検量線用標準液を測定する前後で大きく変わっており、メモリー効果の影響が大きい項目であることが分かった（図2）。検出下限値を求める繰り返し測定時や低濃度の項目を測定する際には、各元素のカウント値が十分安定しているかを確認することが重要である。

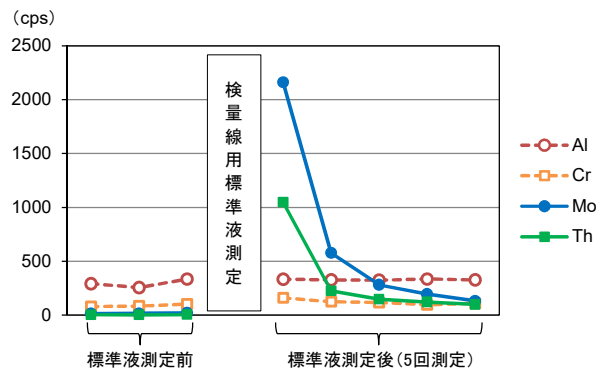


図2 メモリー効果によるカウント値の変動

4. フィルターの状態の影響

フィルターをそれぞれ、捕集面が内側又は外側になるように折りたたんだものの、丸まりが強い又は弱いものの4つの状態とし、前処理後、ICP-MSで測定した。目標検出下限値を

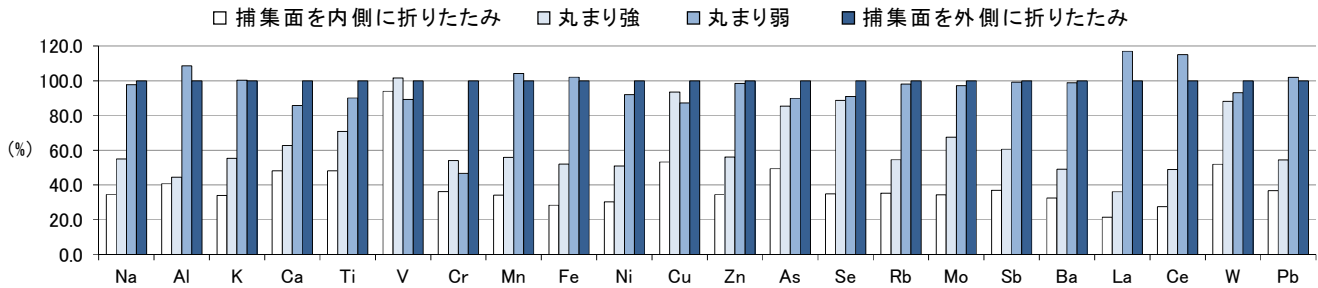
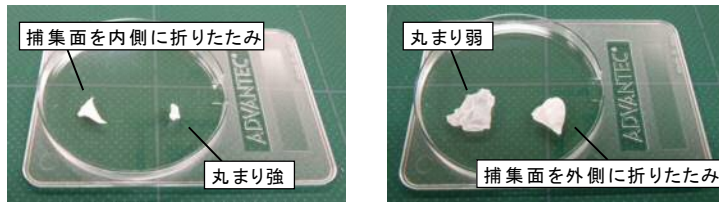


図3 フィルターの状態による定量値の比較

超えた項目を対象とし、定量値を比較した結果を図3に示す。捕集面を内側に折りたたんだものや丸まりが強いものでは、Vなどの一部を除き、ほとんどの項目において値が小さくなっていた。

二重測定に値に差が出る要因としては、捕集時の粗大粒子の混入等も考えられるが、複数の項目において二重測定の判定基準を超える場合には、前処理時のフィルターの状態も原因の一つであると考えられる。

5. 認証標準物質による添加回収試験

認証値又は参考値が設定されている項目について回収率を求めた結果、すべての項目において90～110%の範囲内と良好な結果が得られた(表3)。

標準溶液による添加回収試験では、試料の分解効率を含めた確認はできないため、一連の分析操作の信頼性を担保するためには、認証標準物質を使用した試験を定期的実施することが望ましい。

【まとめ】

PM_{2.5}の無機元素の測定においては、前処理中の様々な要因から影響を受けることが分かった。今回の調査結果を踏まえて成分分析を実施した結果、平成31年度の目標検出下限値の達成率は各季で93～100%まで改善した。

無機元素の測定に問題が生じた際、原因を特定することは困難なことが多い。そのため、前処理の細かな操作についても標準作業手順書に定める必要があり、また、ブランク試験結果の十分な確認や認証標準物質等による添加回収試験の実施が重要である。

表3 認証標準物質による添加回収試験結果

| | 認証値(mg/kg) 「※」付は参考値 | | 定量値 (mg/kg) | 回収率 (%) |
|----|------------------------|---------|----------------|------------|
| Na | 7,960 | ± 650 | 8,439 | 106 |
| Al | 50,400 | ± 1,000 | 50,928 | 101 |
| K | 13,700 | ± 600 | 13,633 | 100 |
| Ca | 66,900 | ± 2,400 | 64,958 | 97 |
| Sc | 10.7 | ※ | 10.7 | 100 |
| Ti | 2,920 | ± 330 | 2,961 | 101 |
| V | 73.2 | ± 7.0 | 69.7 | 95 |
| Cr | 65.6 | ※ | 68.6 | 105 |
| Mn | 686 | ± 42 | 679 | 99 |
| Fe | 29,200 | ± 1,700 | 31,957 | 109 |
| Co | 22.0 | ※ | 20.6 | 93 |
| Ni | 63.8 | ± 3.4 | 64.9 | 102 |
| Cu | 104 | ± 12 | 100 | 96 |
| Zn | 1,140 | ± 100 | 1,125 | 99 |
| As | 90.2 | ± 10.7 | 86.1 | 95 |
| Se | 14.4 | ※ | 15.4 | 107 |
| Rb | 64.1 | ※ | 58.3 | 91 |
| Mo | 28.4 | ※ | 26.2 | 92 |
| Sb | 20.1 | ※ | 21.2 | 106 |
| Ba | 874 | ± 65 | 905 | 104 |
| La | 32.7 | ※ | 34.1 | 104 |
| Th | 11.1 | ※ | 10.9 | 98 |
| Pb | 403 | ± 32 | 408 | 101 |

【参考文献】

1. 環境省：微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分分析マニュアルに関するQ&A (2018)。
2. 堀内泰秀, 内藤李和, 石井克巳, 市川有二郎：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), 平成27年度千葉県環境研究センター年報, 71-74。