

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

背景①

PM_{2.5}:直径2.5 μ m以下の粒子の総称（髪の毛の約30分の1）
肺の奥まで入り込み循環器系への影響のおそれ

①自動測定器による常時監視 (市内9地点)



高濃度が予測される日 ➡ **注意報**
(日平均値70 μ g/m³超)

②成分分析 (春、夏、秋、冬の各14日間)

- ・イオン成分
- ・無機元素成分
- ・炭素成分



発生源によって特徴的な項目



発生源解析

(石炭燃焼、植物燃焼、自動車…)

背景②



●これまで…

全国の測定値の極端な例

(ng/m³)

	Na	Al	Sc	V
検出下限値以上の最小値	0.04	0.005	0.0001	0.0001
検出下限値未満の最大値	<98	<250	<3.3	<2

微小粒子状物質 (PM2.5) の測定精度に関する説明会資料より (2019年)

- ・自治体によって検出下限値に大きな差 (1,000倍以上)
- ・発生源解析に支障が生じる



平成29年度

精度管理のための目標検出下限値が設定

(全国でも達成率が7割程度の項目も複数ある)

背景③

● 浜松市の状況（平成29年度）

無機元素（全29項目）

- ・ 検出下限値：目標達成項目 約40%
- ・ 二重測定：測定値の差が30%を超過する項目多

● 検出下限値の求め方

装置検出下限値

- ・ 装置の感度、安定性

標準液



ICP-MS



方法検出下限値

- ・ フィルター、試薬
前処理中の汚染



空白フィルター（5試料）



5回測定のばらつき
(標準偏差) から算出

背景③

- ・ 問題となっている項目は**方法検出下限値**が高い
- ・ 前処理中の操作や汚染等により**ブランク値**が高い
- ・ 検体の測定値にも影響がある（二重測定の違い）

方法検出下限値

- ・ フィルター、試薬
前処理中の汚染



ブランクフィルター（5試料）

→ **前処理** →



目的・検討内容

1. ブランク値の低減（前処理中の問題点）

- ・フッ化水素酸の影響
- ・器具の汚染の影響 …等



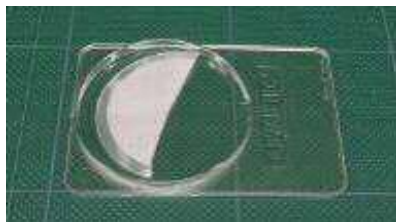
目標検出下限値の達成率向上したが…
二重測定の違いはいまひとつ

2. 二重測定の改善

- ・フィルターの状態が分解効率に与える影響

前処理の概要

硝酸 5mL
過酸化水素 1mL
フッ化水素酸 2mL



フィルターカット



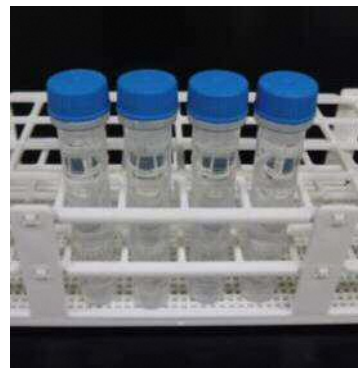
分解容器



マイクロ波分解装置



濃縮
0.1mL以下まで



0.7mol/L硝酸
メスアップ



ICP-MS分析

① フッ化水素酸の影響



0.7mol/L硝酸にフッ化水素酸（HF）を添加して測定（ng/mL）

	HF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.	n.d.
	0.1%	n.d.	n.d.	n.d.	0.035	n.d.	n.d.	n.d.
	0.5%	58.3	27.1	10.6	0.165	n.d.	n.d.	n.d.
	1.0%	124.8	56.2	22.3	0.281	0.88	0.049	0.043
目標検出下限値※		8	4.8	8	0.032	0.56	0.024	0.024

※目標検出下限値（ng/m³）を試験溶液換算した値

フッ化水素酸の濃度が大きいほど Na, Al 等の値が上昇

これまで目標検出下限値を大きく超過することがあった

① フッ化水素酸の影響

- Na, Al, K 等…ガラスに不純物として含まれる成分
ネブライザ：硼珪酸ガラス
スプレーチャンバ、トーチ：石英ガラス

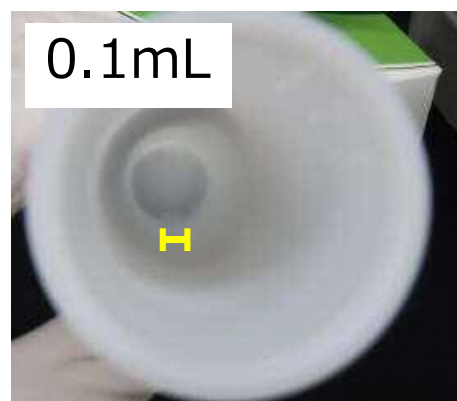
濃縮操作が不十分であったことでフッ化水素酸が残留



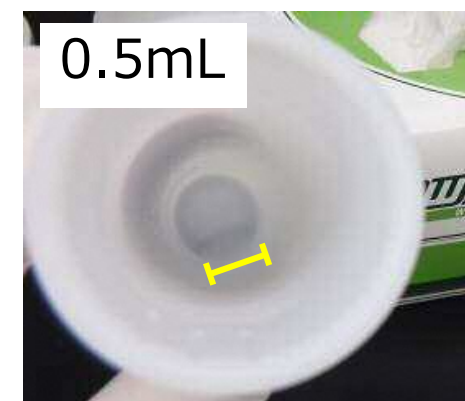
ガラスの成分が溶出しブランク値が上昇



試料導入部 (ICP-MS)



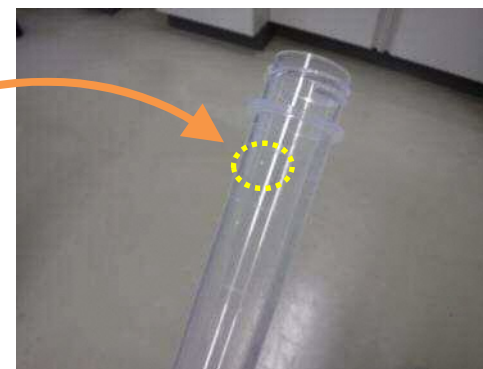
直径約6mmの球状



楕円形

②器具の汚染の影響

- 濃縮時のフタに付着した白い粉状の汚れ



1欠片を0.7mol/L硝酸に溶解

(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

わずかな汚染が異常値へとつながるため注意が必要

1 のまとめ

● 目標検出下限値達成率

平成29年度	平成31年度
平均 約40%	93~100%

ブランク値が低減
(異常値等が減少)



検出下限値が低下
(目標達成率向上)

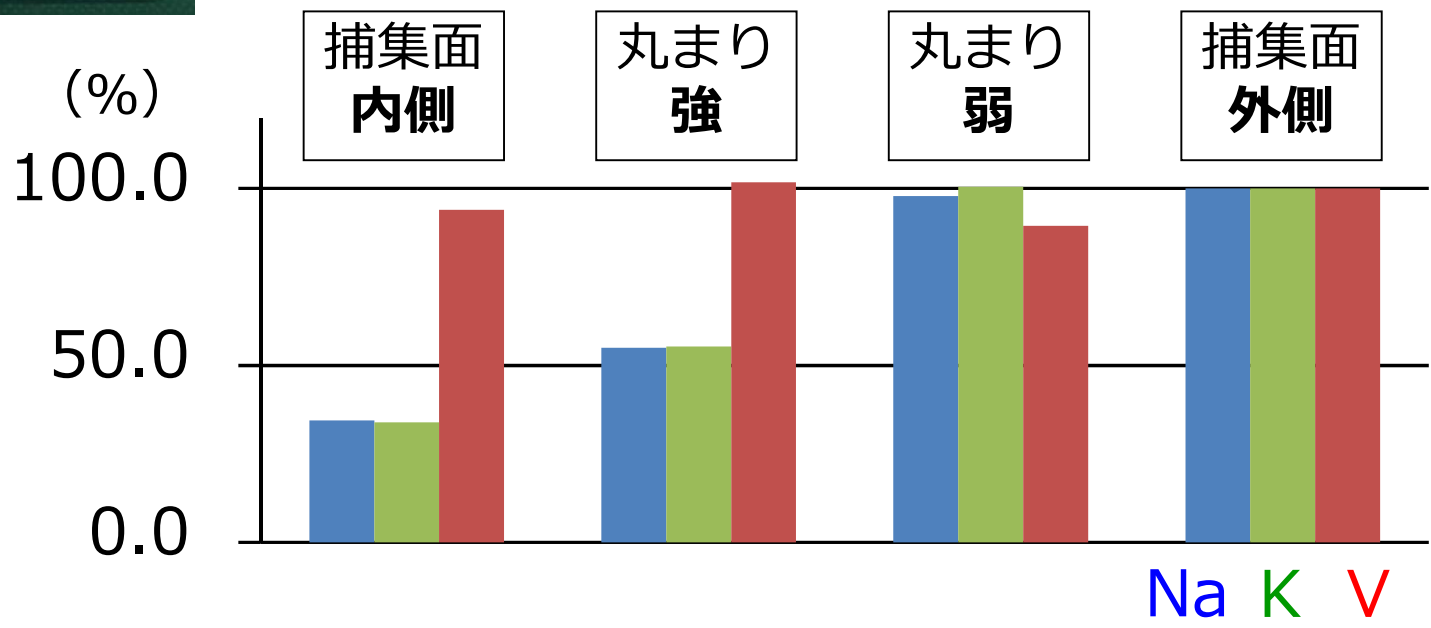
しかし…

二重測定値の差が30%を超える項目が多数あった

➡ 分解効率に問題がある可能性

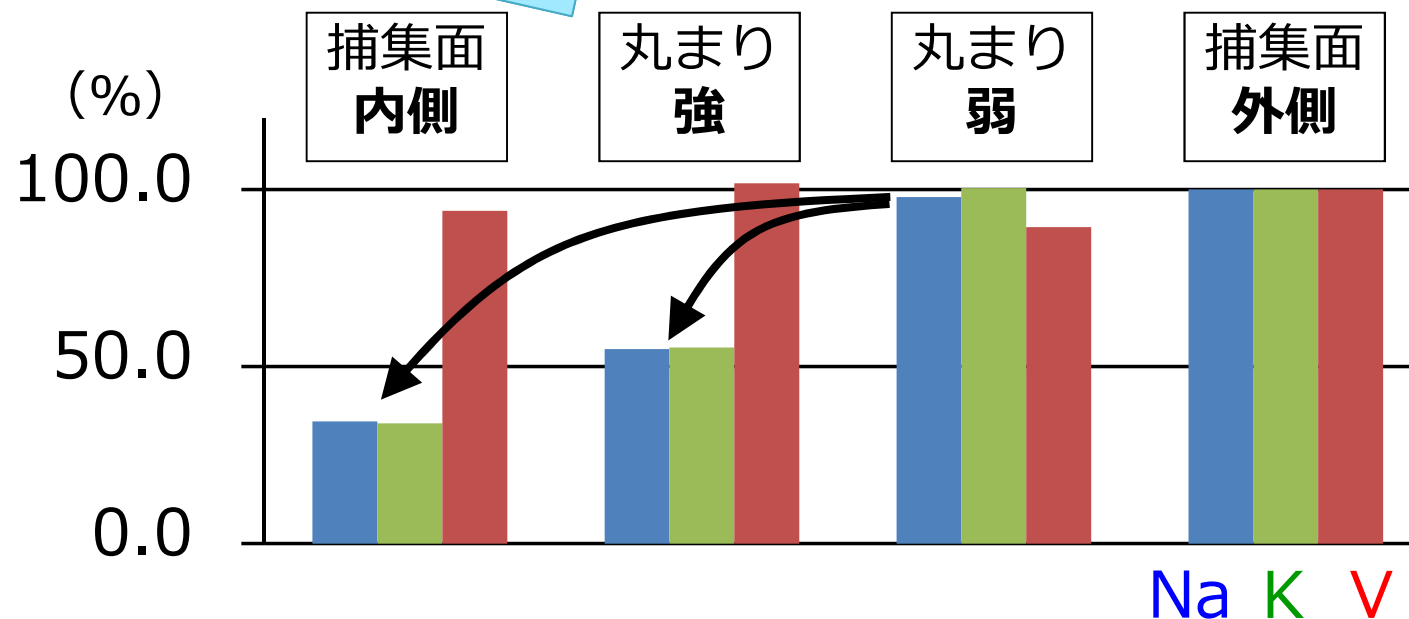
2. 二重測定の改善

●平成31年度夏季に採取したフィルター
フィルターの状態による分解効率の違いを確認



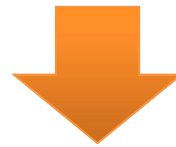
2. 二重測定の改善

フィルターの捕集面が内側に折りたたまれたり、丸まることによって分解効率が低下
(一部項目を除き平均 6 割程度減少)



まとめ

前処理中のフッ化水素酸の影響やフィルターの状態による分解効率の違いなどを確認



成分分析の測定精度の向上

- ・ 目標検出下限値達成率の向上
- ・ 二重測定値の差の改善



発生源解析の精度の向上

