

[研究報告]

大気中金属成分の 分析方法に関する研究 (II)

Studies of metallic analysis in atmospheric aerosol sample (II)

泉川 泰三*、大歳 恒彦*、根津 豊彦*、川端 克彦**

Yasumi IZUMIKAWA, Tsumehiko OHTOSHI,
Toyohiko NEZU and Katsuhiko KAWABATA

1. はじめに

近年環境試料の分析には、高感度多元素同時分析法が適用される傾向にある。水試料については、工場排水試験方法 (JIS K 0102 1993年) で、ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) がいくつかの金属分析法として新たに採用され、また、水質汚濁に係わる環境基準の測定方法にも ICP 質量分析法 (ICP-MS) が導入されてきている。一方、大気試料については、当センターが環境庁の委託を受けて、昭和49年以降高感度多元素同時分析法である放射化分析法 (INAA) により浮遊粒子状物質 (SPM) 中の金属の分析を行っている¹⁾。本研究は、これらの大気試料について最新技術としての ICP-MS を適用するための基礎データを得ること、さらに、これを用いた分析方法を確立することを目的としており、本年度は、この際最も問題となる試料の溶液化 (いわゆる前処理) について以下に報告する。

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) 法は前回の報告²⁾ に示した通り、

* 財団法人日本環境衛生センター東日本支局環境科学部

Department of Environmental Science, East Branch, Japan Environmental Sanitation Center

** 横河アナリティカルシステムズ(株) 技術生産本部

Yokogawa Analytical Systems Inc. ICP/MS Application Engineer

多くの元素に対して感度 (検出限界) が優れていると共に多元素を同時に分析可能であるなど優れた特徴をもつ反面、原則として溶液状の試料について分析を行うため、個体状の試料については溶液化等の前処理が必要となる。そこで、本実験では、はじめにアメリカ-EPA によるホットプレートを用いた前処理方法を参考に溶液化の検討を行った。

しかし、このホットプレートを用いた加熱酸分解抽出法による前処理は、大量の硝酸や過塩素酸、フッ酸等の危険性の高い酸を使用し、長時間の分解時間を要することから多数の試料の前処理法としては問題が残った。このため難分解性試料の分解手法として利用されているマイクロウェーブを用いた加圧酸分解抽出方法³⁾ についても検討を行った。

2. 試薬、器具、装置及び試料等

2.1 試薬等

ICP-MS を用いた環境試料の分析については、我が国では未だ公定法的なものは存在せず、そのために用いる試薬等のグレードについても不明である。しかし、EPA によれば、既に Method-200、8⁴⁾、Method-6020⁵⁾ により環境試料の ICP-MS における分析方法が確立されており、本実験においてもそれに示すものと同等の試薬等を使用する事とした。

HClO₄ (70%) 多摩化学工業(株) TAMAPURE-AA-100

HNO₃ (68%) 同上

(2) N市浮遊粒子状物質 (以下 N市 SPM)

本試料は、大都市圏に位置するN市において10 μ mカットのローボリュウムエアサンプラーを用いて採取した浮遊粒子状物質であり、土壌、工業及び自動車起因の元素を含むと予想される。

採取フィルターはニトロセルロース製メンブランフィルター (ポアサイズ3 μ m) を使用した。

(3) NIST 1633b (コールフライアッシュ)

本試料は、ペンシルバニア及びウエストバージニア炭を使用した石炭火力プラントより供給された典型的な、れき青炭のコールフライアッシュであり、風乾、ふるい分けの後、24時間混合されたものである。

3. 前処理法及び ICP-MS による分析方法

3. 1 前処理方法

3. 1. 1 ホットプレートによる加熱酸分解抽出法

図-3にホットプレートによる前処理のフローシートを示す。

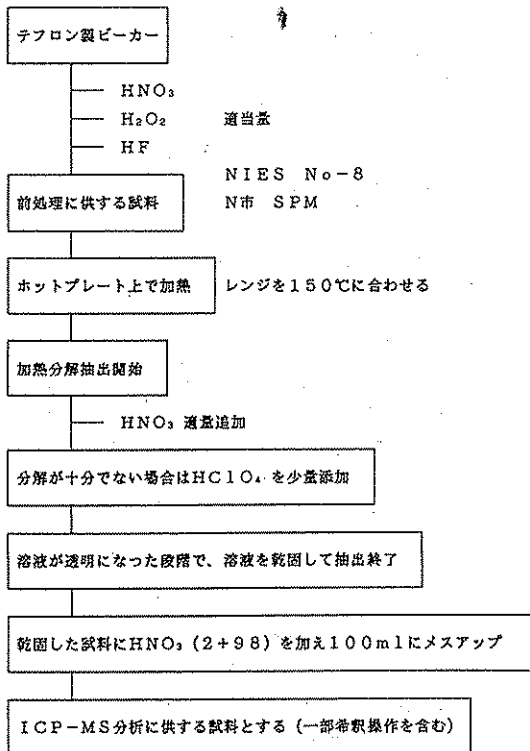


図-3 前処理フローシート

3. 1. 2 マイクロウェーブ装置による加圧酸分解抽出法

加圧容器による前処理は、次に示すようにマイクロウェーブ装置の運転時間及び酸の添加量についていくつかの条件を設定して行った。

- ① 運転時間 2分、HNO₃ 2 ml、純水 10 ml
- ② 運転時間 5分、HNO₃ 5 ml、純水 1~2 ml
- ③ 運転時間 15分、HNO₃ 15 ml、純水 1~2 ml、H₂O₂ 1 ml
- ④ 運転時間 7分、その後30分間水で冷却した後、さらに7分、HNO₃ 12.5 ml
- ⑤ 運転時間 7分、その後30分間水で冷却した後、さらに7分、HNO₃ 10 ml、H₂O₂ 1 ml、HF 2 ml、純水 1~2 ml

3. 2 ICP-MS による試料の分析方法

(1) 分析装置

ICP-MS Model PMS2000

(横河アナリティカルシステムズ(株)製)

(2) 分析条件

- ① プラズマガス流量 Ar 15.0 l/min
- ② 補助ガス流量 Ar 1.0 l/min
- ③ キャリヤーガス流量 Ar 0.8 l/min
- ④ 高周波出力 1.35 kW
- ⑤ 反射波出力 < 5 W
- ⑥ サンプリング位置 PF コイルより6mm

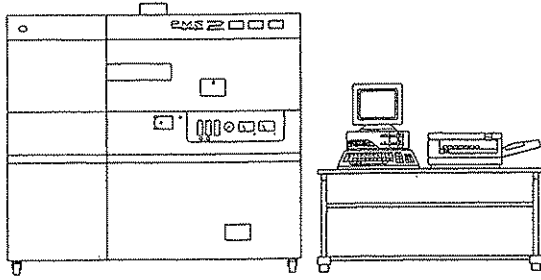
(3) 分析試料

- ① 試料調製用硝酸 (2+98) …… 1検体
前述の硝酸を純水で希釈して調製したもの (各試料調製用として使用)
- ② NIES No-8 (自動車排出粒子) 2検体
本試料の15.7 mg (No-1) および12.3 mg (No-2) を酸により分解抽出したもの
- ③ N市 SPM

SPMを採取したフィルターごと酸分解抽出したもの。SPM濃度は33 μ g/m³である。

(4) 分析手順

今回は、各試料にどんな元素が含まれているかを定性的に測定することを目的とし、さらに、各元素濃度のオーダーを確認する意味で半定量



IC-ICP-MS

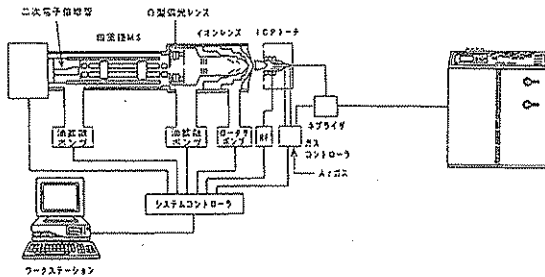


図-4 ICP-MSの外観図及び構成図

モードにより分析を行った。分析はICP-MS PMS2000を使用して、前処理をした試料ごとに測定を行った。

図-4に装置の外観図及び構成図を示す⁷⁾。

4. 結果

4.1 ホットプレート加熱による前処理の結果

ICP-MSの分析に供するため前処理を行った試料は、NIES No. 8 (自動車排出粒子) 及びN市SPMであり、多くの元素を抽出する必要から、通常の酸分解に用いる硝酸の他にフッ酸、過酸化水素を用いて抽出を行った。

しかし、両試料ともに難分解性の試料であるため容易に分解できず、硝酸をかなりの量添加したにもかかわらず加熱温度を高くできないこと等から分解が進まず、ビーカーの底に粉体状で残存した。

この処理を2~3日継続したが、分解不可能と予想されたため、過塩素酸を少量添加する事により粉体状の物質は消失させ、試薬を十分揮散させるため、溶液が乾固するまで加熱した。

以上のように、試料は難分解性であるため通常

の硝酸処理では十分に分解できず、過塩素酸の添加は必須と考えられる。

また、多くの元素を抽出する必要上、フッ酸の添加も必要と推測される。

ただし、塩素の存在は他の元素定量の妨害になり、フッ酸の存在は装置本体に悪影響を及ぼすことから添加した酸は分析装置に導入する前に十分に追い出しておく必要がある。

《前処理に使用した酸とその使用量》

HClO ₄	3 ml
HNO ₃	100 ml
H ₂ O ₂	10 ml
HF	30 ml (但し、使用量は最終使用量)

4.2 ICP-MSによる分析結果

表-1~5に分析結果を、図-5~9に分析スペクトルを示す。

4.3 加圧容器による前処理の結果

3.1.2において5つの条件設定により前処理を行ったが、その結果を各設定条件ごとに以下に示す。

① 前処理試料であるNIES No. 8およびNIST 1633bをそれぞれ約10mg程度容器に入れてマイクロウェーブの照射を行った。

マイクロウェーブ照射後の変化はほとんど見られず分解はされていないと推測された。

その後、この試料に硝酸3mlを添加し、さらに3分間照射を2回行ったが、溶液の変化は認められなかった。

② 新たに前記の条件で照射を行った際、NIES試料については溶液が黄褐色を呈したが、容器の底にはまだ粉状の試料が残存していた。NIST試料についてはほとんど変化が認められなかった。

さらに硝酸、過酸化水素水を加え数回照射を行い全体で硝酸15ml、過酸化水素水1ml、純水2~3mlを加え照射時間は総計で32分間となったが、両試料とも最初の段階とほとんど変化は認められなかった。

③ 前記の条件で照射を行ったが、途中で容器の安全弁が破れ、内部の溶液が噴出したため、

照射時間を10分にして同様の操作を行ったが、8分程度で安全弁が破れ溶液が噴出した。

このことから8分以上の照射は不可能と判断した。

- ④ ③の経験より照射時間を7分間とし途中内部の圧力を低下させるため一定時間冷却した後、さらに7分間照射を行った。

NIES 試料は容器開封時に黄褐色の気体が噴出した。溶液は薄い黄色を呈し粉状の試料は消失しており分解がかなり進行していたと推定できた。黄褐色の気体は、NO₂と考えられる。

NIST 試料については変化が認められなかった。

- ⑤ その後、酸化力を高めるために過酸化水素水を加え、さらに多くの金属を溶解させる必要からフッ酸を加え照射を行ったが、溶液は黄褐色を呈するものの粉状の試料は残存したままであった。

このため、④の操作を数回行ったが、良好な結果を得ることはできなかった。

これは加圧容器の密封性に問題があり十分加圧できていないためではないかと考えられる。

表-1 硝酸(2+98)の分析結果

```
<定性分析メソッド>
スキャン範囲:
  <1> 2 ~ 260 [AMU]
  <2> 0 ~ 0 [AMU]
  <3> 0 ~ 0 [AMU]
  <4> 0 ~ 0 [AMU]
滞在時間: 2.00 [mSec]
1回スキャン時間: 3048.54 [mSec]
スキャン回数: 25 回
積分時間: 0.05 [sec]
分析時間: 76.2 [sec]
Bkgファイル: A:<NIKKAN >MILLIQ .QLD
```

Li:	18.5(7.56)ppt
B:	18.9(0.43)ppb
Na:	20.8(0.42)ppb
Mg:	3.4(0.14)ppb
Al:	777.1(56.23)ppt
Ti:	498.6(128.73)ppt
Mn:	19.1(5.75)ppb
Fe:	1.2(0.19)ppb
Cu:	23.2(9.48)ppt
Zn:	45.5(26.26)ppt
Br:	19.7(5.70)ppt
Sr:	17.7(6.25)ppt
Y:	6.7(3.89)ppt
Sn:	70.8(23.60)ppt
I:	19.8(4.42)ppt
Au:	66.0(24.93)ppt
Pb:	26.5(13.25)ppt

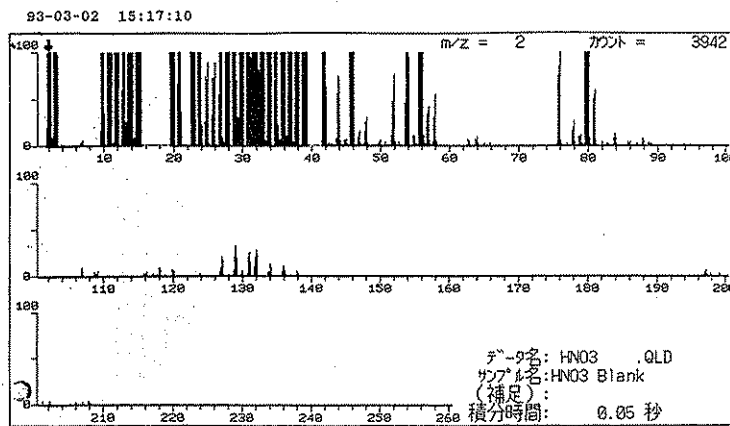


図-5 硝酸(2+98)のスペクトル

- ① 硝酸(2+98) 試料調整用として使用するものであり、ブランク溶液の役割をもつわけであるが、本分析に際しては他の試料の結果に影響を与えるような濃度の元素はほとんど存在しなかった。

表-2 NIES No-8 (15.7mg) の分析結果 (No.-1)

<定性分析メソッド>
スキャン範囲:

<1> 2 ~ 260 [AMU]
<2> 0 [AMU]
<3> 0 [AMU]
<4> 0 [AMU]

滞在時間: 30.48.54 [mSec]
スキャン回数: 25 回
積分時間: 0.05 [sec]
分析時間: 76.2 [sec]
B K プログラム: A: <NIKKAN > HNO3 .QLD

L1:	388.7(36.90)ppt	Nb:	155.5(22.69)ppt
B:	7.4(0.35)ppt	Mo:	843.4(114.41)ppt
Na:	268.1(5.86)ppt	Pd:	33.3(19.25)ppt
Mg:	145.9(2.92)ppt	Pb:	12.6(5.82)ppt
Al:	393.3(7.87)ppt	Cd:	148.1(8.62)ppt
Ca:	819.8(40.89)ppt	In:	8.1(3.62)ppt
Sc:	83.0(19.64)ppt	Sn:	982.5(89.69)ppt
Ti:	34.7(1.14)ppt	Sb:	543.5(64.27)ppt
V:	13.1(0.26)ppt	I:	17.6(3.32)ppt
Cr:	33.8(0.88)ppt	Ba:	32.3(8.62)ppt
Mn:	8.3(0.17)ppt	Bi:	13.1(0.48)ppt
Fe:	466.7(9.33)ppt	La:	426.6(91.89)ppt
Co:	251.1(23.83)ppt	Ce:	1.0(0.05)ppt
Ni:	1.0(0.10)ppt	Pr:	80.3(12.87)ppt
Zn:	4.2(0.14)ppt	Nd:	36.0(20.79)ppt
Ga:	62.5(0.68)ppt	Sm:	1.0(0.05)ppt
Ge:	11.0(2.74)ppt	Eu:	27.7(13.84)ppt
As:	4.1(0.89)ppt	Vy:	41.5(18.54)ppt
Se:	2.2(0.09)ppt	W:	56.0(15.01)ppt
Rb:	12.6(0.25)ppt	Hf:	20.3(22.78)ppt
Sr:	200.0(20.86)ppt	Pb:	4.8(0.12)ppt
Y:	948.3(69.35)ppt	Bi:	90.8(22.89)ppt
Zr:		Tl:	105.2(22.89)ppt
		U:	22.1(9.04)ppt

93-03-02 15:22:50

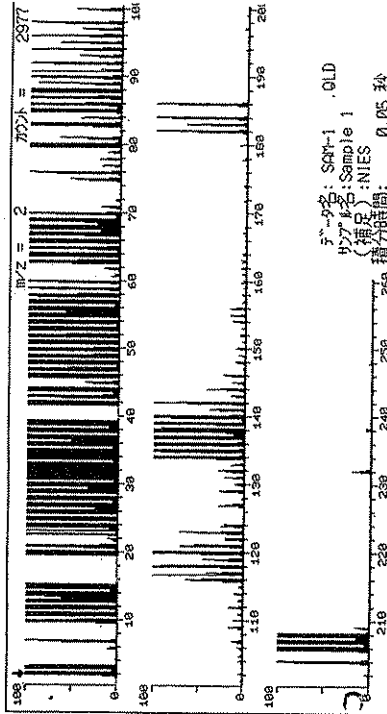


図-6 NIES No-8 (15.7mg) のスペクトル (No.-1)

プログラム: SAM-1 .QLD
サンプル名: Sample 1
(補正) NIES
積分時間: 0.05 秒

表-3 NIES No-8 (12.3mg) の分析結果 (No.-2)

<定性分析メソッド>
スキャン範囲:

<1> 2 ~ 260 [AMU]
<2> 0 [AMU]
<3> 0 [AMU]
<4> 0 [AMU]

滞在時間: 30.48.54 [mSec]
スキャン回数: 25 回
積分時間: 0.05 [sec]
分析時間: 76.2 [sec]
B K プログラム: A: <NIKKAN > HNO3 .QLD

L1:	188.8(25.01)ppt	Nb:	79.4(16.21)ppt
B:	1.7(0.04)ppt	Mo:	633.6(93.42)ppt
Na:	112.4(2.26)ppt	Pd:	33.3(19.25)ppt
Mg:	83.1(1.66)ppt	Pb:	103.9(46.45)ppt
Al:	228.9(4.58)ppt	In:	6.1(3.04)ppt
Ca:	600.5(34.96)ppt	Sn:	794.7(76.60)ppt
Sc:	52.5(10.30)ppt	Sb:	487.4(60.92)ppt
Ti:	18.8(0.84)ppt	Cs:	23.0(7.28)ppt
V:	30.4(0.21)ppt	Ba:	10.3(0.43)ppt
Cr:	4.5(0.10)ppt	La:	170.2(20.08)ppt
Mn:	280.4(5.61)ppt	Ce:	477.4(34.86)ppt
Co:	118.7(16.30)ppt	Pr:	53.6(10.50)ppt
Ni:	514.9(70.73)ppt	Nd:	193.2(46.86)ppt
Cu:	2.2(0.10)ppt	Sm:	76.6(29.79)ppt
Zn:	28.0(0.65)ppt	Gd:	20.8(1.63)ppt
Ga:	1.5(0.08)ppt	Er:	19.0(10.99)ppt
Ge:	93.8(95.44)ppt	As:	16.7(3.85)ppt
As:	1.1(0.14)ppt	Hf:	50.9(22.78)ppt
Se:	4.5(0.94)ppt	W:	828.0(93.76)ppt
Rb:	1.4(0.07)ppt	Pt:	38.8(22.43)ppt
Sr:	7.8(0.16)ppt	Pb:	34.7(0.69)ppt
Y:	121.4(16.08)ppt	Bi:	84.7(21.87)ppt
Zr:	375.3(43.63)ppt	Tl:	84.2(20.41)ppt
		U:	28.5(10.04)ppt

93-03-02 15:27:22

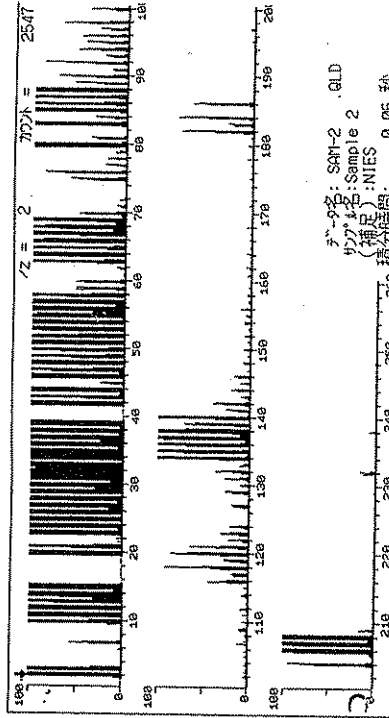


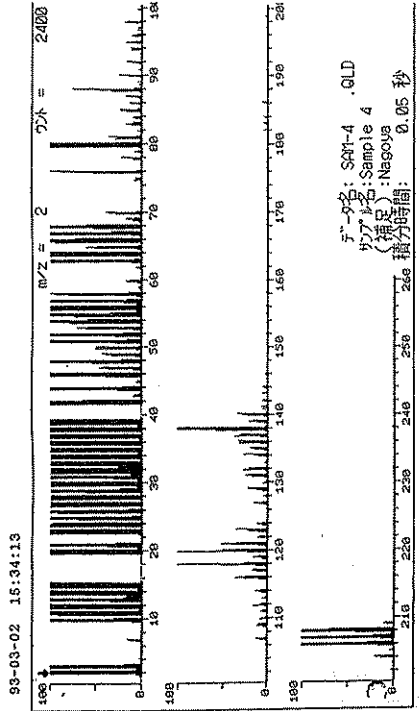
図-7 NIES No-8 (12.3mg) のスペクトル (No.-2)

プログラム: SAM-2 .QLD
サンプル名: Sample 2
(補正) NIES
積分時間: 0.05 秒

表一4 N市SPMの分析結果 (No.一1)

<定性分析メソッド>
 スキャニング範囲 : 2 ~ 260 [AMU]
 <1> 0 ~ 0 [AMU]
 <2> 0 ~ 0 [AMU]
 <3> 0 ~ 0 [AMU]
 <4> 0 ~ 0 [AMU]
 測定時間 : 3048.54 [mSec]
 スキャン回数 : 25 回
 積分時間 : 0.05 [sec]
 分析時間 : 76.2 [sec]
 B K 8 7 7 4 0 : A1->NIKKAN >HM03 .QLD

Li :	370.2(92.56)ppb	Ba :	6.2(1.02)ppb
Na :	337.3(6.75)ppb	La :	455.4(101.83)ppb
Mg :	78.4(1.78)ppb	Ce :	795.6(138.50)ppb
Al :	161.5(3.23)ppb	Pr :	144.2(6.54)ppb
Ca :	123.0(43.48)ppb	Nd :	340.9(136.84)ppb
Ti :	11.5(1.72)ppb	W :	322.6(161.31)ppb
V :	8.8(0.50)ppb	Pb :	61.2(2.32)ppb
Cr :	15.8(1.89)ppb	Bi :	605.0(182.42)ppb
Mn :	14.2(0.58)ppb		
Fe :	216.2(13.95)ppb		
Ni :	1.3(0.40)ppb		
Cu :	242.6(6.08)ppb		
Zn :	664.3(161.12)ppb		
As :	1.3(0.46)ppb		
Rb :	771.6(160.89)ppb		
Sr :	1.7(0.20)ppb		
Zr :	1.2(0.25)ppb		
Mo :	2.3(0.55)ppb		
Ag :	184.4(53.23)ppb		
Cd :	1.5(0.55)ppb		
Sa :	10.1(0.91)ppb		
SB :	3.9(0.55)ppb		
CS :	69.1(39.90)ppb		



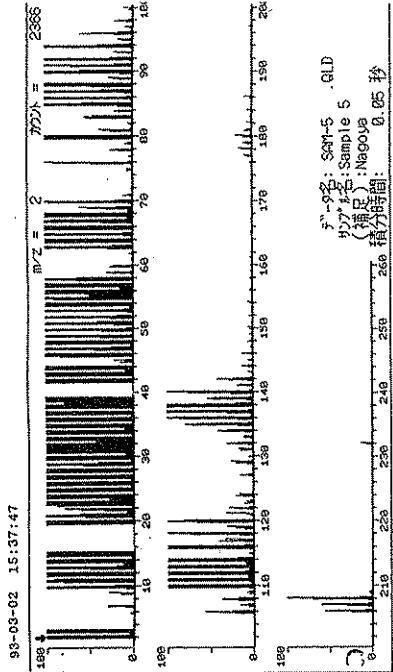
図一8 N市SPMのスペクトル (No.一1)

データ名: SAM-4 .QLD
 サンプル名: Sample 4
 (測定): Nagoya
 積分時間: 0.05 秒

表一5 N市SPMの分析結果 (No.一2)

<定性分析メソッド>
 スキャニング範囲 : 3 ~ 260 [AMU]
 <1> 0 ~ 0 [AMU]
 <2> 0 ~ 0 [AMU]
 <3> 0 ~ 0 [AMU]
 <4> 0 ~ 0 [AMU]
 測定時間 : 3048.54 [mSec]
 スキャン回数 : 25 回
 積分時間 : 0.05 [sec]
 分析時間 : 76.2 [sec]
 B K 8 7 7 4 0 : A1->NIKKAN >HM03 .QLD

Li :	888.6(162.23)ppb	Y :	539.4(103.82)ppb
Be :	53.0(9.85)ppb	Zr :	27.7(1.19)ppb
Na :	2.0e+01(3.97e-01)ppm	Nb :	661.9(148.00)ppb
Mg :	3.9(0.08)ppm	Mo :	2.1(0.53)ppb
Al :	1.5(0.03)ppm	Ag :	368.8(95.22)ppb
Ca :	6.5e+01(1.31e+00)ppm	Cd :	88.5(4.52)ppb
Sc :	414.8(88.43)ppb	In :	81.0(36.22)ppb
Ti :	41.6(16.57)ppb	Sn :	14.6(1.11)ppb
V :	40.6(3.05)ppb	Sb :	2.4(0.42)ppb
Cr :	20.6(0.70)ppb	Cs :	230.4(72.85)ppb
Mn :	6.3(0.13)ppm	La :	28.2(0.71)ppb
Co :	639.1(118.68)ppb	Pr :	31(0.28)ppb
Ni :	2.4(0.49)ppb	Pt :	370.8(87.40)ppb
Cu :	21.8(1.00)ppb	Nd :	1.5(0.41)ppb
Zn :	783.8(18.87)ppb	Sm :	360.2(207.84)ppb
Ga :	7(0.31)ppb	Hf :	1.5(0.39)ppb
Rb :	26.2(0.66)ppb	Ta :	436.1(192.37)ppb
Sr :	44.6(1.06)ppb	W :	10.2(0.85)ppb
		Pb :	131.2(6.25)ppb
		Bi :	631.3(178.08)ppb
		Th :	



図一9 N市SPMのスペクトル (No.一2)

データ名: SAM-5 .QLD
 サンプル名: Sample 5
 (測定): Nagoya
 積分時間: 0.05 秒

② 前処理試験
 NIES No.一8(自動車排出粒子)及びN市SPMの同一の試料について、2検体ずつ同様の前処理を行ったわけであるが、抽出が十分でない等により両者の濃度が異なっており、元素や、コンタミ等により一方が非常に高くなってしまった元素が存在した。

5. まとめ

表-6 標準試料保証値等と

ICP-MS 分析結果の比較

(NIES No-8)

単位: ppb

	分析結果 No-1		分析結果 No-2	
	保証値等	保証値等	保証値等	保証値等
Li	0.39		0.19	
B	7.4		1.7	
Na	270	300	110	240
Mg	150	160	83	130
Al	390	520	230	410
Ca	320	830	600	650
Sc	0.38		0.52	
Ti	35		19	
V	13	2.7	10	2.1
Cr	34	4.0	32	3.1
Mn	8.3		4.5	
Fe	470		280	
Co	0.25	0.52	0.12	0.41
Ni	1.0	2.9	0.51	2.3
Cu	4.2	11	2.2	8.6
Zn	57		28	
Ga	1.7		1.5	
Ge	0.62		0.94	
As	1.0	0.41	1.1	0.32
Se	4.1		4.5	
Rb	2.2		1.4	
Sr	13		7.8	
Y	0.20		0.12	
Zr	0.95		0.38	
Nb	0.16		0.079	
Mo	0.94	1.0	0.63	0.78
Pd	0.033		0.033	
Ag	0.018	0.031		0.024
Cd	0.12	0.17	0.1	0.13
In	0.0081		0.0061	
Sn	0.98		0.73	
Sb	0.54	0.94	0.49	0.74
I	0.018			
Cs	0.032	0.038	0.023	0.030
Ba	13		10	
La	0.43	0.19	0.17	0.15
Ce	1.0	0.49	0.48	0.38
Pr	0.080		0.054	
Nd	0.27		0.19	
Sm	0.036	0.031	0.036	0.024
Eu	0.014	0.0079	0.011	0.0062
Gd	0.027		0.021	
Er			0.019	
Lu		0.0031	0.0067	0.0024
Dy	0.042			
Yb	0.026			
Hf	0.051		0.051	
W	1.4		0.83	
Pt			0.039	
Pb	42		0.034	
Bi	0.091		0.085	
Th	0.11		0.084	
U	0.022		0.027	
Br		8.8		6.9
K		180		140

5.1 加熱酸分解抽出法による前処理

前処理に供した試料は、自動車排出粒子及び都市大気浮遊粒子状物質であり、硝酸による通常の酸分解では十分分解ができず、過塩素酸の添加が必要であった。

また、多くの元素を抽出する必要から、フッ酸の添加も必要と考えられる。

一方、過塩素酸からの塩素は、いわゆる分子イオンを生成し特定元素の検出限界を悪化させ、また、フッ酸の混在は装置に悪影響を生じることなどから、これらの酸を十分揮散させる必要がある。

5.2 ICP-MS による分析

(1) 試料調製用硝酸 (2 + 98)

前述の純水及び硝酸を所定の割合で混合し調製するわけであるが、通常の実験室(クリーンルームでない)において調製したにもかかわらず、ICP-MSによる他の試料の分析に支障を来すような高濃度の元素は存在せず、通常の実験室での操作でもこれらの溶液の調製(試料の調製も含む)は可能と考えられる。

ただし、ほう素(B)は18.9 ppbと高い数値になっている。

(2) 前処理試料

表-6にNIES No-8のICP-MSによる分析結果及びその保証値(溶液中の濃度に換算)、表-7にN市SPMのICP-MSによる分析結果及び放射化分析結果(同上)を示す。

① NIES No-8 試料については、半定量モードにもかかわらずNa、Mg、Al、Ca、Mo、Cd、Cs、Sm等は比較的分析値が一致しており、また、他の元素についてもCr、Vを除いて大きな差異は認められない。

Vについては過塩素酸によるClと酸素または窒素が結合したClO、ClN等の分子スペクトルが、また、Crについてはプラズマ発生ガスであるArと炭素、酸素が結合したArC、ArO等の分子スペクトルが発生し各定量値にプラスの誤差を生じさせたものと考えられる。

② N市SPM 試料については、分析結果No

表-7 ICP-MS と放射化分析結果の比較

	(N市 SPM)		放射化分析 結果
	分析結果 No-1	分析結果 No-2	
Li	0.37	0.88	
Na	340	2000	660
Mg	78	3900	
Al	160	1500	310
Ca	120	6500	52
Sc		0.41	0.034
Ti	12	430	4.7
V	8.8	12	6.9
Cr	16	41	6.0
Mn	14	21	21
Fe	220	6300	380
Co		0.64	0.32
Ni	1.7	2.4	6.2
Cu	6.3	22	3.2
Zn	240	790	520
Ga	0.66	2.4	
As	1.3	1.3	1.2
Se			1.8
Rb	0.77	26	<0.4
Sr	1.7	44	
Y		0.54	
Zr	1.2	28	
Nb		0.66	
Mo	2.3	2.1	0.20
Ag	0.18	0.37	<0.07
Cd	1.5	99	
In		0.081	0.0043
Sn	10	15	1.2
Sb	3.9	2.4	4.9
Cs	0.069	0.23	<0.2
Ba	6.2	29	<0.4
La	0.46	1.2	<0.03
Ce	0.79	3.1	0.98
Pr	0.14	0.37	
Nd	0.34	1.5	
Sm		0.36	0.027
Eu			<0.05
Lu			<0.003
Dy			<0.2
Yb			<0.04
Hf		1.5	<0.02
W	0.32	0.43	0.065
Pb	61	10	48
Bi	0.61	0.18	
Th		0.63	<0.05
Br			13
K			270
Be		53	
Ta		0.38	<0.01
Cl			58
Hg			0.12

-2についてはなんらかにより汚染されたと考えられ、各元素とも非常に高い濃度となってしまう評価が出来なかった。

一方、分析結果No-1についてはNa、Al、V、Mn、Fe、Ni、Zn、As、Sb、Cs、Ce、Pb等のように放射化分析結果の方が比較的高いかまたは同程度の濃度の元素であるのに対し、Ca、Ti、Cr、Ce、Rb、Mo、Ag、Ba、La、W等はICP-MSの結果の方が放射化分析の結果より高く、そのうちRb以下の元素についてはオーダーが異なった結果を示した。

以上の結果からNIES Na-8試料についてはある程度の分解抽出されたと判断されるのに対し、N市SPM試料については1検体が汚染され評価が出来ない結果となってしまった。また、残りの1検体についても分析結果からその分解抽出が十分に行われたかを判断する事は困難と推測される。

5.3 加圧酸分解抽出法による前処理

加圧容器にマイクロウェーブを照射し加熱するとともに容器内の圧力を上げて金属等を分解抽出する方法であるが、大気試料についての報告例がほとんどなく分解の条件設定から開始したが、照射時間を7分程度にして途中一定時間冷却した後さらに7分程度の照射により硝酸の添加のみでも分解が可能と推測された。

また、多くの元素を抽出するためにはフッ酸の添加も必要とされるが、装置に悪影響をもたらすため、この逸散が問題となる。

今回の実験においては、加圧容器に支障が生じ分解抽出された試料を確保することが出来ず、ICP-MSによる分析を行うことが出来なかったため抽出が十分に行われたかの判断は出来なかった。

6. 今後の課題

ICP-MSの結果及び各保証値、放射化分析結果等との比較から、自動車排出粒子試料については加熱酸分解抽出による前処理は良好に行われたと判断できるが、SPM試料については結論を出

す事ができなかった。

また、試料の分解抽出に際して大量の硝酸や過塩素酸、フッ酸など注意を要する酸を使用し、長い分解時間を費やさなくてはならず問題が残った。

一方、密閉容器中に酸及び試料を混在させ、マイクロウェーブ装置（電子レンジの一種）を用いて溶液を加熱及び加圧することにより分解する前処理方法についてはいくつかの条件を設定することが出来たが、ICP-MSによる定量には至らなかった。また、加圧容器にも密封性等に問題があり今後の課題としたい。

参考文献

- 1) 財団法人日本環境衛生センター：国設大気測定網（NASN）浮遊ふんじん及び浮遊粒子状物質分析結果報告書（昭和49年度～平成4年度）
- 2) 泉川泰三、大歳恒彦、根津豊彦：大気中金属成分の分析方法に関する研究：日本環境衛生センター所報 No.19 p60～p69（1992）
- 3) M. Bettneili, U. Baroni and N. Pastorelli : Determination of Arsenic, Cadmium, Lead, Antimony, Selenium and Tellurium in Coal Fly Ash Using the Stabilised Temperature Platform Furnace and Zeeman-effect Background Correction : JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY VOL.3（1988. 10）
- 4) Stephen E. Long, Theodore D. Martin : Method 200.8 DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN WATERS AND WASTES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA SPECTROMETRY : U. S. Environmental Protection Agency（1990. 8）
- 5) Laing G. Stephen. M etc : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Method 6020 CLP-M Version 7.0 : ICP information Newsletter Volume 18 Number 9,584（1993. 2）
- 6) 岡本研作、森田昌敏：NIES No. 8 自動車排出粒子（VEHICLE EXHAUST PARTICULATES）保証値、取り扱い等について：国立公害研究所（1987）
- 7) 横河アナリティカルシステムズ(株)：ICP-MSの基礎理論と最新技術の紹介（1993. 5）

謝 辞

本研究は、日本環境衛生センターの研究奨励金（平成4年度）の交付を受けて行われたものである。