

## [研究報告]

## 大気中金属成分の分析方法に関する研究 (Ⅲ)

Studies on metallic analysis of atmospheric aerosol samples (Ⅲ)

泉川 泰三\*、大歳 恒彦\*、根津 豊彦\*

川端 克彦\*\*、長岡 修三\*\*、田中 茂\*\*\*

Yasumi IZUMIKAWA, Tunekiko OHTOSI, Toyohiko NEZU  
Katuhiko KAWABATA, Syuzou NAGAOKA and Sigeru TANAKA

## 1. はじめに

近年、金属の超高感度多元素同時分析方法として、ICP質量分析法（ICP-MS分析法）が急速に普及してきており、大気試料への適用も可能となってきている。ICP-MS分析法では試料の前処理として溶液化を行う必要であるが、多元素成分の溶液化は困難を伴う一方、ルーチン分析を行うためには分析操作が単純であることが求められる。前回の報告<sup>1) 2) 3)</sup>ではホットプレートを用いた溶液化方法を検討したが、この結果は大気試料の溶液化に使用する試薬の種類・量、溶液化時間、外部からの汚染等の面でかなり問題が残ることがわかった。

そこで、今回はこれらの点を考慮した上で難分解性試料の溶液化方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について検討を行った。

検討にあたっては、大気試料の溶液化状況の観

察を行い、溶液化した試料をICP-MS分析法により定量するとともに、予め同一試料について多元素成分の分析法としてルーチン分析に利用されている放射化分析（以下INAAと略す）による定量結果と比較することにより、ICP-MS分析法による各元素の精度を確認することを目的とした。

## 2. 試薬、器具、装置等

## 2.1 試薬

ICP-MSによる分析を行うことを前提としているため、米国環境保護庁（EPA）が規定したMethod-200.8<sup>4)</sup>、Method-6020<sup>5)</sup>を参考にし、それらに使用されているものと同等の試薬を用いた。

硝酸（68%）

多摩化学工業㈱ TAMAPURE-AA-100

純水

日本ミリポア MILL-Q™ Water purification systemにより蒸留水をイオン交換した水

## 2.2 器具類

器具類からの汚染を極力低減させるためガラス製器具の使用は避け、メスピペット、メスフラスコ、保存容器、ロートはポリプロピレン製、洗びん、ピンセットはテフロン製をそれぞれ使用した。また、加圧酸分解抽出用容器はライナータイプ分解容器（内容器：テフロン製）を使用した。

\* ㈱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㈱技術生産本  
部

Yokogawa Analytical Systems Inc. ICP/MS  
Application Engineer

\*\*\* 慶応義塾大学理工学部

Faculty of Science and Technology, Keio  
University

### 2.3 装置

マイクロウェーブ装置：コロナ電子レンジDR-511

定格高周波出力 500W

定格消費電力 940W

## 3. 実験方法

### 3.1 大気試料の採取

大気試料は、神奈川県川崎市及び東京都内のビルの屋上において10 $\mu$ mカットローポリウムエアサンプラを用いて、一試料につき毎分20 $l$ の割合で25日間採取を行い1年間で計26試料を採取した。

使用したフィルタ：

TOYO-A300A110C

(ニトロセルロース製メンブランフィルタ

ポアサイズ：3 $\mu$ m)

バックアップフィルタ：

TOYO-PF060

(ポリフロン製フィルタ ポアサイズ：10 $\mu$ m)

### 3.2 マイクロウェーブ法による大気試料の溶液化条件

純水で十分洗浄した図-1に示すライナータイプ分解容器の内容器に、硝酸5mlおよび試料(採取した試料フィルターの1/8量)を入れ、上ふたで密栓する。

この内容器を外容器に入れ、漏れがないように外容器のふたをしっかりと締め、マイクロウェーブ照射用の電子レンジに入れ、マイクロウェーブ

を照射する。

照射時間は前回の報告<sup>3)</sup>に基づき7分間連続照射で行い、7分間で溶液化が不十分な場合は、冷却後、再度7分間の照射を行った。

冷却後、その全量をメスフラスコに移し純水を加えて50mlとし、ICP-MS分析用の大気試料溶液とした。

### 3.3 ICP-MS分析条件等

#### 3.3.1 使用したICP-MS装置

ICP-MS Model PMS2000

(横河アナリティカルシステム(株)製)

#### 3.3.2 分析条件

プラズマガス流量：Ar 16 $l$ /分

補助ガス流量：Ar 1 $l$ /分

キャリアガス流量：Ar 0.85 $l$ /分

高周波出力：1.35kW

反射波出力：<5W

サンプリング位置：RFコイルより6mm

積分時間：1秒/mass

繰り返し測定回数：3回

#### 3.3.3 標準液の調製及び検量線の作成

標準液の調整に使用した試薬を以下に示す。

SPEX社製 10ppm

ICP多元素混合標準溶液

関東化学社製 100ppm

原子吸光分析用標準原液

これらの溶液を混合して、55元素の標準液を調製し検量線の作成を行った。

#### 3.3.4 分析用試料溶液

3.2で調整した大気試料溶液を20倍に希釈して分析を行った。

### 3.4 放射化分析における分析条件等

#### 3.4.1 使用装置等

原子炉：立教大学原子力研究所

TRIGAII型炉

$\gamma$ 線検出器：Ge半導体検出器

：EG&G ORTEC社製

GEM-15190-PS

：ORTEC社製

GEM-15200

波高分析装置：SEIKO EG&G社製

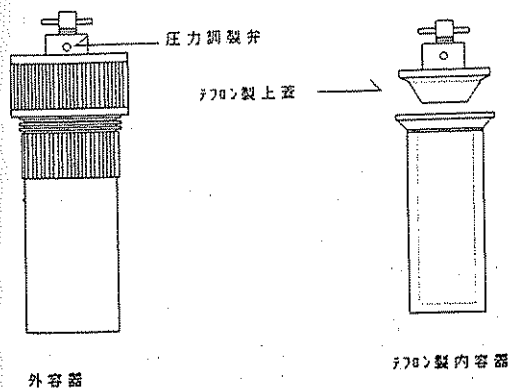


図-1 ライナータイプ分解容器

MODEL-7800

解析装置: NEC社製

PC-9801RX

3.4.2 分析条件等<sup>6)</sup>

中性子照射条件: 短寿命核種 RSR孔を用いて3分間照射

中・長寿命核種 F孔を用いて6時間照射

γ線測定条件: 短寿命核種 中性子照射後約3~4分間冷却した後、300秒間測定

中寿命核種 中性子照射後約3~4日間冷却した後、1000秒間測定

長寿命核種 中性子照射後約20日間冷却した後、3000秒間測定

中性子束密度: RSR孔

$0.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

F孔

$1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

3.4.3 標準試料の調製及び検量線の作成

原子吸光用の標準原液を希釈して、フィルタ上

に滴下し乾燥させた多元素混合標準試料フィルタを調製し、このフィルタに中性子を照射して各元素の検量線を作成した。

3.4.4 分析試料の調整

3.1で採取した試料フィルタの各1/4ずつをポリ袋に二重に封入して、それぞれ短寿命核種および中・長寿命核種分析用試料とした。

4. 実験結果

採取した26個の大気試料をICP-MSおよび放射化分析した結果を統計処理し、まとめたものを表-1に、その相関図を図-2~4に示す。なお、ほとんどの結果が検出下限以下の元素については検討を行わなかった。また、数値はblank補正前の結果で示した。

表-2にICP-MSにより定量したblank値(試薬blank及び操作blank)を示す。

結果を表示した元素は放射化分析により定量できるもの限り、単位は溶液中の濃度(ppb)とした。

表-1 ICP-MS及びINAAによる分析結果のまとめ

方法	INAA(単位:ppb)		ICP-MS(単位:ppb)		回帰式等			
	濃度範囲	平均	濃度範囲	平均	n	相関係数	傾き	切片
Al	2700~ 310	958	2600~ 380	895	26	0.920	1.06	7.46
Ca	2000~ 430	938	2700~ 300	772	24	0.539	0.574	457
Cu	120~ 25	63.4	97~ 39	61.4	25	0.525	0.938	5.61
In	0.50~ 0.040	0.222	0.57~ 0.040	0.280	26	0.673	0.717	0.0212
Mn	180~ 20	76.2	170~ 23	74.6	25	0.941	1.07	-3.17
Ti	190~ 30	81.1	89~ 13	38.7	26	0.577	1.74	13.8
V	33~ 4.7	11.6	32~ 4.0	10.8	25	0.943	0.943	0.880
As	7.2~ 2.7	4.62	9.6~ 2.5	5.82	25	0.742	0.619	0.982
La	1.4~ 0.20	0.735	1.2~ 0.30	0.751	26	0.417	0.859	0.0902
Mo	18~ 1.6	5.74	25~ 1.5	7.01	25	0.901	0.706	0.789
Na	1800~ 450	1040	5300~ 540	1620	26	0.316	0.170	766
Sb	39~ 6.8	17.6	54~ 8.3	21.8	26	0.654	0.599	4.59
Sm	0.24~ 0.039	0.0975	0.16~ 0.030	0.0862	26	0.526	0.966	0.0142
W	2.4~ 0.38	1.16	3.5~ 0.43	1.40	26	0.769	0.645	0.257
Ag	13~ 0.55	4.79	14~ 0.91	4.93	15	0.932	0.991	0.349
Ba	62~ 20	38.2	48~ 18	33.1	24	0.543	0.902	7.72
Ce	4.4~ 0.71	2.40	2.4~ 0.010	1.12	25	0.418	0.903	1.34
Co	1.5~ 0.30	0.716	1.5~ 0.38	0.908	15	0.551	0.715	0.118
Cr	53~ 10	26.0	45~ 7.2	19.3	25	0.897	1.25	1.82
Cs	0.55~ 0.10	0.231	0.48~ 0.10	0.231	26	0.383	0.658	0.129
Fe	2900~ 620	1500	4000~ 420	1320	15	0.887	0.644	568
Th	0.44~ 0.060	0.143	0.53~ 0.040	0.150	26	0.759	0.732	0.0333
Zn	740~ 220	450	440~ 140	322	26	0.805	1.29	31.7

注) \*印: 回帰式  $INAA(ppb) = a \times ICP-MS(ppb) + b$  のうち a: 傾き, b: 切片 とした。

表-2 ICP-MSによる試薬及び操作ブランクの分析結果

単位:ppb

元 素	試薬ブランク (1+10)HN03	操作ブランク			
		最大値	最小値	平均値	標準偏差
Al	40	46	24	32	9.5
Ca	180	760	<2	160	260
Cu	3.3	33	0.9	8.7	11
Dy	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—
In	<0.04	0.07	<0.04	<0.04	—
Mn	0.30	1.8	<1	0.67	0.55
Ti	3.0	5.2	1.1	3.9	3.0
V	<0.05	0.02	<0.05	<0.05	—
As	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	—
Eu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—
La	0.01	0.06	0.01	0.026	0.021
Mo	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Na	65	290	51	170	94
Sb	0.18	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Sm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
W	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Yb	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	—
Ag	<0.2	0.24	<0.2	<0.2	—
Ba	0.25	1.2	0.34	0.66	0.29
Ce	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	—
Co	0.58	1.8	0.17	1.3	1.1
Cr	<1	5.3	<1	2.0	2.2
Cs	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—
Fe	<20	<20	<20	<20	<20
Hf	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	—
Lu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Rb	0.03	0.44	0.03	0.16	0.13
Sc	<0.1	0.11	<0.1	<0.1	—
Se	<2	<2	<2	<2	<2
Th	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Zn	11	17	1.4	9.9	6.4

(注) 操作ブランクには、試薬ブランク、フィルターブランクその他一連の操作におけるブランクを含む

### 5. 分析方法の検討

#### 5.1 大気試料の溶液化状況

前回報告したホットプレートによる溶液化方法では、定量の妨害となる有機物等の分解のために硝酸、過塩素酸、過酸化水素水を添加し開放系で長時間加熱を続ける必要があった。これに対し、3.2に示したマイクロウェーブによる溶液化方法では、5ml程度の硝酸を添加し密閉状態で数分間マイクロウェーブを照射することより固体状の残留物は消失し、容易に有機物等を分解することが可能であった。ただし、市販の加圧容器では密閉性および内容物の強度面で問題が生じたため、本研究では肉厚の内容器を作製して溶液化に使用した。これらの結果よりホットプレート法による溶液化法に比べ、マイクロウェーブ法は密閉系で処理で

きることから外部からの汚染防止の面で、また、数分間のマイクロウェーブ照射で有機物等の分解が可能のため、溶液化時間の面でかなり有利であることが確認された。また、添加する試薬量も少なく硝酸のみを使用していることから、CeやV等の定量に対するClの分子イオンによる影響を防ぐことも可能であると推測された。

溶液化については終了時の確認が容易でなかったため、マイクロウェーブ照射の時間を設定して繰り返し行い、溶液化が十分行われ得る時間を確認した。これにより、本研究では7分間以上連続して照射を継続しなければそれ以下の時間で照射回数を重ねても溶液化はほとんど起こらないことが確認された。

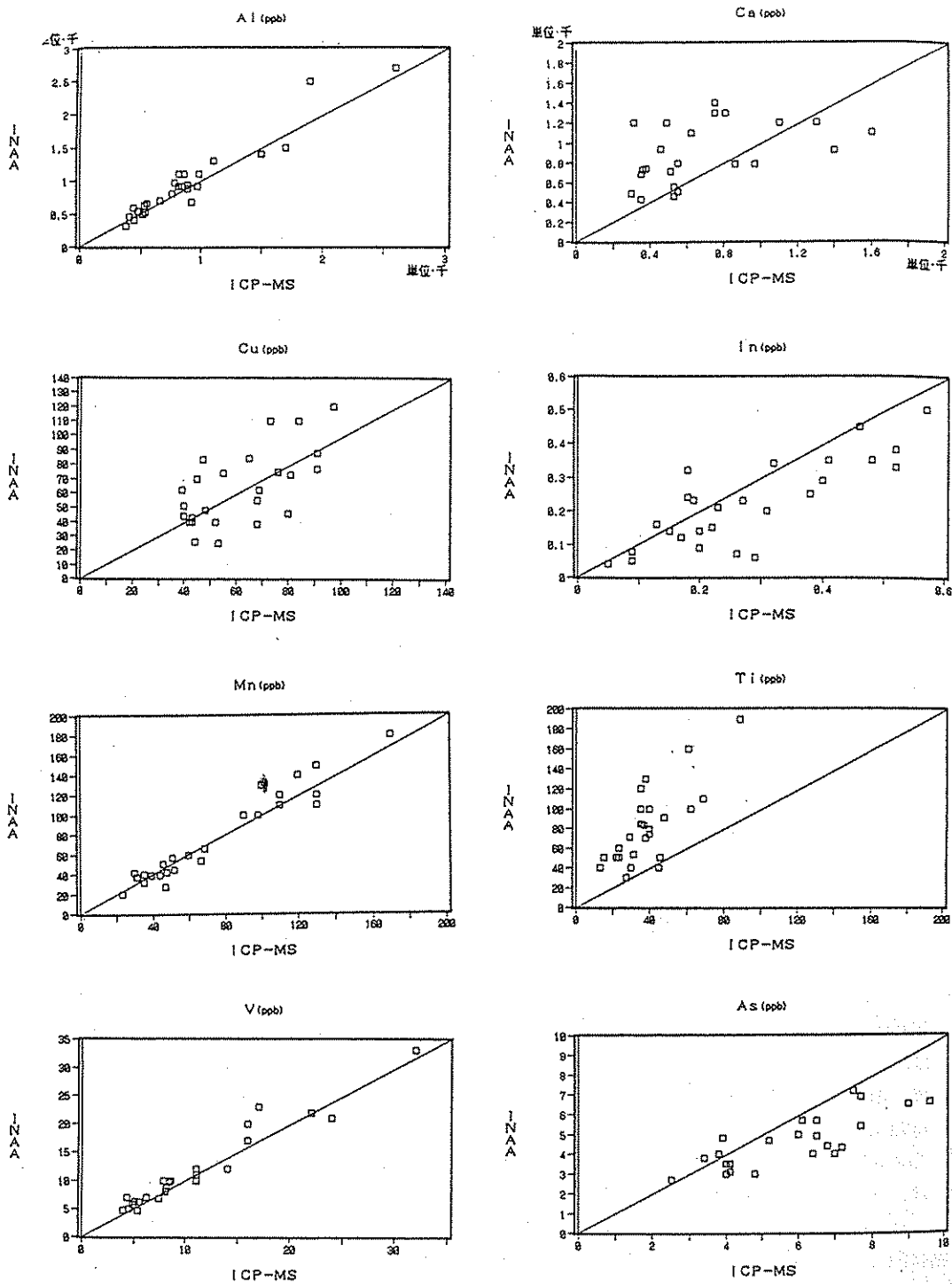


図-2 ICP-MS及びINAAによる分析結果の相関図(その1)

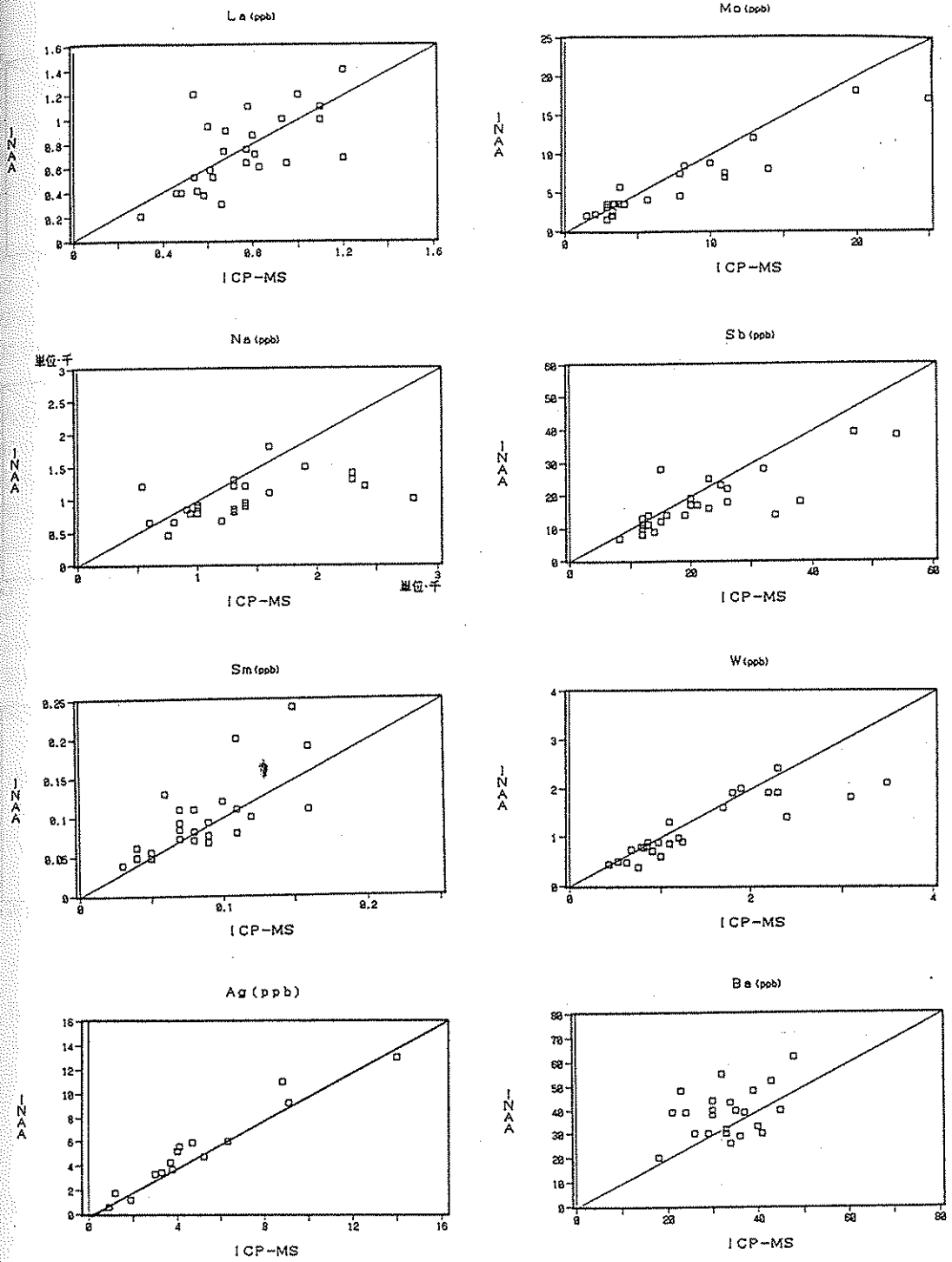


図-3 ICP-MS及びINAAによる分析結果の相関図(その2)

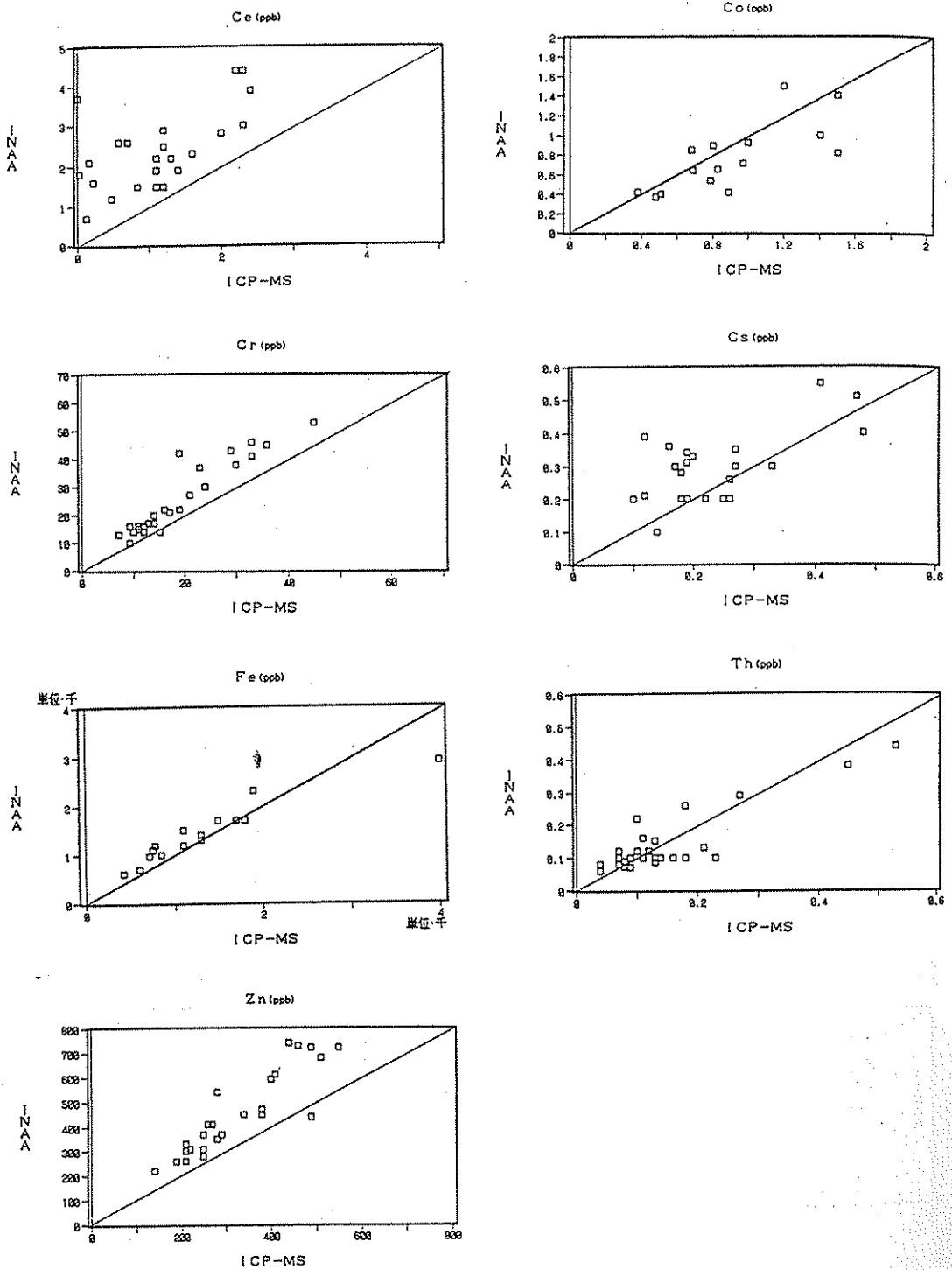


図-4 ICP-MS及びINAAによる分析結果の相関図(その3)

## 5.2 ICP-MS及びINAAによる分析結果の比較

表-1及び図-2～4の相関図によれば、Al、Mn、V、Agの4元素についてはICP-MSとINAAの結果がよく一致する傾向にあった。

In、As、Mo、Sb、W、Fe、Thの7元素についてはICP-MSの結果の方が、Cr、Znの2元素についてはINAAの結果の方が多少高い傾向が認められたが、5%の危険率で両者に有意の差は認められなかった。

Smについては分散の度合いが大きいものの、5%の危険率で有意な差は認められなかった。CoについてはICP-MSの結果の方が高い傾向が認められ、後述のブランクの影響によるものと推測されるが、5%の危険率では両者に有意な差は認められなかった。

また、Ca、Cu、La、Ba、Csの5元素については分散の度合いが大きくなっている。大気試料中のこれらの元素の放射化分析では、他の元素に比べ感度が不十分であり精度が悪いため、分散の度合いが大きくなったと推測される。

Ti、CeについてはICP-MSの結果の方が明らかに低く、溶液化が十分に行われていないものと推測された。

Naについては低濃度域では両者の比はほとんど1に近いが高濃度域では両者の値にかなりの開きが認められた。原因は不明である。

なお、ICP-MSによるデータのうちAg、Co、Feについての11試料は同一標準液により校正されているが、校正結果が不適切と推測されるため、異常値としてこれらを削除し統計処理を行った。

## 5.3 ICP-MS分析によるブランク値について

Coについてはブランク値に変動があり試料の濃度に匹敵するものも認められ、試料の分析結果に問題が残った。

Naについてはブランク試料間で多少の変動がみられ、空気中からの汚染が起因していると考えられた。

また、Caについてはかなりの変動が認められた。これは、Caの定量に用いる質量数がArやCO<sub>2</sub>等の分子イオンにより影響されるために低

濃度域での分析に支障があるためと推測される。

なお、Coを除いてほとんどの元素について試料の結果に影響するようなブランク値を与えるものは認められず、通常の実験室での溶液化操作による汚染等は少ないものと考えられた。

## 6. まとめ

本研究では、マイクロウェーブを使用した大気試料の溶液化方法を検討した結果、溶液化の時間、外部からの汚染防止および使用する試薬の種類、量の面でホットプレート法に比べかなり有利であり、また、操作が単純なためルーチン処理も可能であることが確認できた。

ICP-MSとINAAの測定結果の比較ではAl、Mn、V、Ag、In、As、Mo、Sb、W、Fe、Th、Cr、Zn、Smの15元素については、ICP-MSとINAAの結果に5%の危険率で有為な差は認められなかった。なお、Coについては上述のとおり双方の結果に5%危険率で有為な差は認められなかったもののICP-MSによる測定値とブランク値が近接しており解析結果に問題が残った。

Ca、Cu、La、Ba、Csの5元素についてはINAAによる感度不足により分散の度合いが大きくなりICP-MSの精度の確認は困難であった。

Ti、CeについてはICP-MSとINAAの結果との間に開きが認められ、硝酸のみによる溶液化は不十分であり、フッ酸等の添加も必要と考えられ今後の課題としたい。

Naについては高濃度域で両者に差が認められ、再度の検討が必要である。

Cl、K、Brについては純水やArによる分子イオンの影響によりICP-MSでの定量に問題がある。しかし、これらの元素は大気中元素として重要なものであり分析定量は必須と考えられ、どのような対応をしてゆくか今後の課題としたい。

また、ICP-MS分析に当たり、試料溶液を20倍に希釈して定量分析を行い最終結果を算出しているが、Eu、Lu、Sc、Se等の元素について検出限界以下の結果が多く認められる。これらについては無希釈の溶液により分析を行えば十



分検出可能と推測されることから、定量操作の時間等を考慮して、一括で多元素を同時に分析できるような試料溶液の希釈倍率について検討する必要がある。

最後に、放射化分析と比較検討することが出来なかったその他30元素余りの評価については蛍光X線分析法、その他により比較評価する必要があり、今後の課題としたい。

## 謝 辞

本研究は、日本環境衛生センターの研究奨励金(平成5年度)の交付を受けて行われたものである。

## 参考文献

- 1) 泉川泰三、大歳恒彦、橋本芳一：大気中金属成分の分析法に関する研究 第2回日本環境衛生センター研究奨励金受給研究(1992.5)
- 2) 泉川泰三、大歳恒彦：大気中金属成分の分析法に関する研究(Ⅱ) 第3回日本環境衛生センター研究奨励金受給研究(1993.5)
- 3) 泉川泰三、大歳恒彦、根津豊彦、川端克彦：大気中金属成分の分析法に関する研究(Ⅱ) 日本環境衛生センター所報 No.20 p35～44 (1993)
- 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、etc:Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Method 6020 CLP-M Version 7.0:ICP information Newsletter Volume 18 Number 9,584 (1993.2)
- 6) 村上悠紀雄 他：放射線データブック 地人書館(1982)

1) 泉川泰三、大歳恒彦、橋本芳一：大気中金属成分の分析法に関する研究 第2回日本環境衛生