

広島市における浮遊粉じん調査結果(第2報)

環 境 科 学 部

は じ め に

大気環境中には、工場や自動車排ガス、土壌の巻き上げ等によって多くの粒子状物質が含まれている。

本所では平成3年度から、市内の伴小学校で浮遊粉じん中に含まれる12元素を対象に調査を行っている。既報¹⁾では平成3年度から平成24年度の調査結果について報告した。

しかし、調査対象以外の元素については調査を行っておらず、濃度の把握ができていない。

今回、浮遊粉じん調査対象物質に新たに20元素を加えた32元素の一斉分析について検討を行ったので報告する。また、実試料の分析結果も併せて報告する。

方 法

1 試薬

硝酸は関東化学(株)製Ultrapur-100、過酸化水素水は関東化学(株)製原子吸光分析用、フッ化水素酸は森田化学工業(株)製試薬特級を使用した。

検量線用の標準液にはSPEX社製ICP用混合標準液XSTC-1667, XSTC-1668及び関東化学(株)製マグネシウム標準液(原子吸光分析用, 1000 mg/l)を使用した。内部標準溶液はSPEX社製混合標準液ZSTC-1826を使用した。認証標準物質にはNIST製のSRM1648を使用した。

希釈等にはメルク(株)製MILLIPORE純水装置により精製したMILLI-Q水を使用した。

試料の採取には住友電工ファインポリマー(株)製PTFE繊維フィルター(ポアフロムWP500-50)を使用した。

2 分析方法

(1) 試料の前処理

試料の前処理にはマイクロ波分解装置(マイルストーンゼネラル(株)製START D)を使用した。

試料をPTFE製のマイクロ波分解容器に入れ、フッ化水素酸3ml, 硝酸5ml, 過酸化水素水1mlを加え一晩静置した。マイクロ波分解装置で分解後、分解溶液をPTFEビーカーに移し、ホットプレート上で溶液量が0.1ml以下になるまで加熱濃縮を行った。濃縮後、(2+98)硝酸でPTFEビーカーを洗いこみ、50mlにメスアップし、ICP-MS用試験溶液と

した。

(2) 元素分析

元素分析はICP-MS(サーモフィッシャーサイエントフィック(株)製X-series II)を用いて行った。測定元素とICP-MSの測定条件を表1に示す。表中の測定モードは、STDがNoガスモード、CCTがHeとH₂の混合ガスを使用したコリジョンセル

表1 測定元素とICP-MS測定条件

	測定質量数	測定モード	内部標準物質
Mg	24	STD	6Li
Al	27	STD	115In
Ca	43	STD	115In
Ti	47	STD	115In
V	51	CCT	115In
Mn	55	CCT	115In
Fe	57	STD	115In
Ni	60	CCT	115In
Cu	63	STD	115In
Zn	66	STD	115In
Cd	111	STD	115In
Pb	208	STD	115In
Be	9	STD	115In
Na	23	STD	115In
K	39	STD	115In
Sc	45	STD	115In
Cr	52	CCT	115In
Co	59	STD	115In
As	75	CCT	115In
Se	78	CCT	115In
Rb	85	STD	115In
Mo	95	STD	115In
Sb	121	STD	115In
Cs	133	STD	115In
Ba	137	STD	115In
La	139	STD	115In
Ce	140	STD	115In
Sm	147	STD	115In
Hf	178	STD	115In
Ta	181	STD	115In
W	182	STD	115In
Th	232	STD	115In

モードを表す。

3 添加回収試験 1

PTFE 繊維フィルターを直径 50mm のポンチで切り抜き、検量線用標準液を 100µg/l に調製したものを 0.5ml 加え、前処理及び元素分析を行った。

4 添加回収試験 2

マイクロ波分解容器に認証標準物質を約 20 mg 量りとり、分解及び元素分析を行った。併行試験を 5 回行い、平均値及び標準偏差を求めた。

5 実試料の測定

(1) 調査地点及び調査期間

調査地点は既報¹⁾に準拠した。

調査期間は平成 26 年 5 月 19 日～22 日(春季), 7 月 14 日～17 日(夏季), 10 月 21 日～24 日(秋季), 平成 27 年 1 月 16 日～19 日(冬季)とした。

(2) 試料採取

試料はハイボリウムエアサンプラー(10µm カット)を用いて PTFE 繊維フィルター上に捕集した。吸引速度は 1000L/min で 72 時間連続採取した。

結果と考察

1 添加回収試験 1

添加回収試験 1 の結果を表 2 に示す。

Ta 及び W 以外の元素は回収率 81.3～103.4% であった。Ta の回収率は 48.4%, W の回収率は 57.7% であった。Ta, W ともに溶液中で溶解していない

表 2 添加回収試験 1 における回収率

測定元素	回収率 (%)	測定元素	回収率 (%)
Be	101.5	As	93.8
Na	93.4	Se	91.0
Mg	94.9	Rb	97.1
Al	94.9	Mo	89.3
K	95.3	Cd	98.6
Ca	101.4	Sb	85.0
Sc	94.6	Cs	97.9
Ti	81.3	Ba	100.0
V	94.7	La	97.7
Cr	93.3	Ce	97.0
Mn	97.6	Sm	97.3
Fe	98.0	Hf	92.6
Co	95.2	Ta	48.4
Ni	95.8	W	57.7
Cu	96.8	Pb	101.3
Zn	97.1	Th	103.4

表 3 フッ化水素酸を加えた場合の Ta, W 回収率

	フッ化水素酸なし	フッ化水素酸あり
Ta	48.4	80.5
W	57.7	83.1

単位 : %

可能性があると考え、試験溶液でフッ化水素酸が 0.01% となるよう、測定溶液にフッ化水素酸を加えた。フッ化水素酸を加えた場合の Ta 及び W の測定値を表 3 に示す。

Ta 及び W ともに、フッ化水素酸を加えることで回収率は 80% 以上に向上した。この結果から、ICP-MS を使用して Ta 及び W の測定を行うためには試験溶液にフッ化水素酸を加える必要があることがわかった。しかし、現在本所が所有している ICP-MS はフッ化水素酸用ではないため、現段階では Ta 及び W を含む一斉分析は行わないこととした。

2 添加回収試験 2

添加回収試験 2 の結果を表 4 に示す。Be, Ca 及び Mo については認証値又は参考値の表示がないため、回収率の算出は行っていない。

Hf 以外の元素で回収率は 81.0～110.0% であり、相対標準偏差はすべての元素で 10% 未満と安定した測定が可能であった。Hf は平均回収率 70.0% と他の元素と比較して低かった。このため、今後分解に使用する試薬、マイクロ波分解装置の分解条件等の検討が必要であると考えられる。

以上の結果より、Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Pb 及び Th の 29 元素については一斉分析が可能であると判断した。

3 実試料の測定

実試料について 29 元素一斉分析を実施した。

定量下限値は有害大気汚染物質測定マニュアル²⁾に準じ算出した。測定結果を表 5 に示す。

まとめ

今回検討した方法では、Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Pb 及び Th の 29 元素について一斉分析が可能であった。

検討した方法により、実試料の分析を行った。

今後もデータの蓄積を行い、発生源解析等詳細な解析を行いたい。

- 文 献
- 1) 環境科学部：広島市における浮遊粉じん調査結果，広島市衛生研究所年報，32，87～
- 2) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成23年3月)

表4 添加回収試験2における回収率

測定元素	認証値(μg/g)	分析値(μg/g)	回収率(%)	相対標準偏差(%)
Be	-	2.4±0.082	-	3.4
Na	4250±20	4100±26	96.5	0.6
Mg	(8000)	8000±100	100.0	1.3
Al	34200±1100	35000±240	102.3	0.7
K	10500±100	11000±68	104.8	0.6
Ca	-	60000±540	-	0.9
Sc	(7)	5.9±0.11	84.3	1.9
Ti	(4000)	3900±47	97.5	1.2
V	140±3	130±2.5	92.9	1.9
Cr	403±12	340±11	84.4	3.2
Mn	(860)	770±10	89.5	1.3
Fe	39100±1000	38000±480	97.2	1.3
Co	(18)	16±0.52	88.9	3.3
Ni	82±3	74±2.7	90.2	3.6
Cu	609±27	530±11	87.0	2.1
Zn	4760±80	4500±45	94.5	1.0
As	115±10	120±1.8	104.3	1.5
Se	27±1	25±1.2	92.6	4.8
Rb	(52)	45±0.81	86.5	1.8
Mo	-	17±1.0	-	5.9
Cd	75±7	70±1.9	93.3	2.7
Sb	(45)	44±1.1	97.8	2.5
Cs	(3)	3.3±0.068	110.0	2.1
Ba	(737)	730±18	99.1	2.5
La	(42)	34±0.87	81.0	2.6
Ce	(55)	49±1.0	89.1	2.0
Sm	(4)	4.3±0.11	107.5	2.6
Hf	(4)	2.8±0.20	70.0	7.1
Pb	6550±80	6700±170	102.3	2.5
Th	(7)	7.7±0.17	110.0	2.2

認証値：括弧内の数値は参考値(認証値ではないが，参考に記載されている値)

分析値：平均値±標準偏差

表 5 平成 26 年度浮遊粉じん測定結果

測定項目	単位	春季	夏季	秋季	冬季
粉じん量	μg/m ³	16.0	17.3	10.4	17.0
Be	ng/m ³	<0.013	<0.013	<0.013	<0.013
Na	ng/m ³	87	65	76	85
Mg	ng/m ³	68	6.9	11	<0.5
Al	ng/m ³	210	17	11	35
K	ng/m ³	170	48	78	170
Ca	ng/m ³	90	20	13	26
Sc	ng/m ³	37	<0.0075	<0.0075	<0.0075
Ti	ng/m ³	14	<5	<5	<5
V	ng/m ³	2.7	4.7	2.1	1.9
Cr	ng/m ³	0.84	1.1	0.37	1.5
Mn	ng/m ³	12	14	7.3	8.4
Fe	ng/m ³	190	78	56	71
Co	ng/m ³	0.097	0.18	0.091	0.11
Ni	ng/m ³	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5
Cu	ng/m ³	35	45	31	32
Zn	ng/m ³	43	24	52	25
As	ng/m ³	1.5	0.93	0.89	2.5
Se	ng/m ³	0.99	0.79	0.53	1.1
Rb	ng/m ³	0.83	0.17	0.19	0.64
Mo	ng/m ³	0.5	1.6	1.2	1.1
Cd	ng/m ³	0.47	0.28	0.2	0.33
Sb	ng/m ³	0.8	1.3	0.61	0.82
Cs	ng/m ³	0.15	0.038	0.035	0.1
Ba	ng/m ³	2.7	1.6	0.77	1.4
La	ng/m ³	0.15	0.11	0.04	0.078
Ce	ng/m ³	0.25	0.068	0.032	0.076
Sm	ng/m ³	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025
Pb	ng/m ³	12	4.6	3.9	15
Th	ng/m ³	0.044	<0.013	<0.013	<0.013