

ICP-MSによる大気粉じん中の金属元素分析法

環境科学部

はじめに

有害大気汚染物質は長期の暴露により人体への健康影響が懸念される物質であり，大気汚染防止法では健康リスクが高いと考えられる 23 物質を優先取組物質と定めている。

本市でも測定方法が確立されている 19 物質のモニタリングを行っており，昨年度までベリリウム(Be)，クロム(Cr)，マンガン(Mn)，ニッケル(Ni)については誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)を用いて，ヒ素(As)については水素化物発生原子吸光法(HG-AAS)を用いて分析を行ってきた。

平成 22 年度に誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を導入し，上述の 5 物質について測定方法，析精度の確認を行ったので報告する。

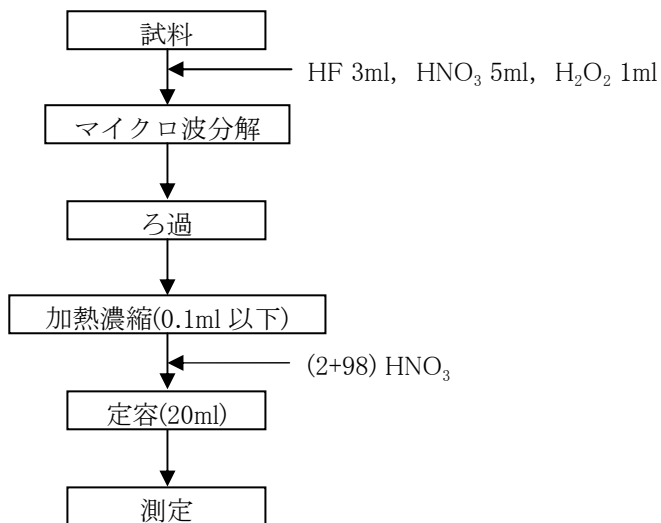


図 1 分析フロー

方 法

1 装置

マイクロ波分解装置は Milestone 社製 START D を使用した。マイクロ波照射プログラムを表 1 に示す。

ICP-MS は Thermo Fisher 製 X series II を使用した。測定条件を表 2 に示す。

2 試薬および器具

硝酸(Ultrapur-100)，過酸化水素(原子吸光測定用)：関東化学

フッ化水素酸(特級)：森田化学工業

石英繊維ろ紙(2500 QAT-UP)：東京ダイレック

添加回収用標準試料：平成 2 年度統一精度管理粉じん試料¹⁾

使用する実験器具は使用直前に硝酸および水で洗浄を行った。

3 分析方法

(1) 試料の前処理

試料の前処理は「有害大気汚染物質測定方法マニ

ュアル」²⁾(以下、「マニュアル」とする)に記載される B 法に従い行った。

ろ紙(φ50×2 枚)を切り抜き，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，マイクロ波分解を行った。分解液を 5B のろ紙でろ過し，約 170℃で加熱濃縮し，0.1ml 以下とした後(2+98)硝酸で 20ml とした。

分析フローを図 1 に示す。

(2) 検出下限値および定量下限値の算出

分析方法の検出下限値および定量下限値はマニュアルに従い算出した。

求めた定量下限値はマニュアルに記載される目標定量下限値と比較した。大気濃度換算は気体採取量を 144m³として行った。

(3) 添加回収試験

標準試料を約 30mg 秤量し，ブランクろ紙とあわせ分解を行った。

操作ブランクはブランクろ紙の測定を 3 回行い，その算術平均とした。

表 1 マイクロ波照射プログラム

Step	time (min)	Temp (°C)
1	2	50
2	3	30
3	25	210
4	1	180
5	4	210
6	15	210

結 果

1 検出下限値および定量下限値

検出下限値および定量下限値の算出結果を表 3 に示す。

Be, Mn, Ni, As については目標定量下限値を達成していた。

Cr についてもマニュアルに示される全クロムとしての定量下限値(10ng/m³)は十分に達成していた。

表 2 ICP-MS 測定条件

装置	Thermo Fisher 製 Xseries II
測定元素	No Gas モード : 9Be, 55Mn コリジョン・リアクションモード : 52Cr, 60Ni, コリジョン・リアクション KED モード : 75As
RF 出力	1400 W
キャリアガス流量	1.0 l/min
内部標準	In (10ppb)
コリジョン・リアクションガス	He+H ₂ (8ml/min)

2 添加回収試験

添加回収試験の結果を表 4 に示す。

Be については認証値がなかったため、回収率の確認はできなかった。

Cr, Mn, Ni, As の回収率は 87~108%であった。

5 物質とも相対標準偏差は 10%以内と良好な再現性が得られた。

As については HG-AAS により測定を行っていた過去試料との測定値の比較を行った。その結果、ほとんどの場合で ICP-MS による測定値が HG-AAS による測定値を上回っていた。

ま と め

ICP-MS を使用して 5 物質のモニタリング対象元素 (Be, Cr, Mn, Ni, As) の同時分析を行い、十分な回収率を得ることができた。

As については、Ca²⁺, Cl⁻ 等の共存イオンから干渉を受けると知られている^{3), 4)}ため、前処理方法や ICP-MS 測定条件などさらに検討を行いたい。

文 献

- 1) 環境庁：平成 2 年度環境測定分析統一精度管理調査結果(報告書)(平成 3 年)
- 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)
- 3) 高橋純一 他：誘導結合プラズマ質量分析法におけるコリジョン/リアクションセル技術の展開, 分析化学, 53(11), 1257~1277(2004)
- 4) 白崎俊浩 他：マイクロ波誘導プラズマ質量分析法による生体試料中のヒ素及びセレンの定量, 分析化学, 44(7), 543~547(1995)

表 3 検出下限値および定量下限値の算出

元素	標準偏差 (μ g/L)	検出下限値 (ng/m ³)	定量下限値 (ng/m ³)	目標定量下限値 (ng/m ³)
Be	0.01	0.001	0.005	0.4
Cr	1.6	0.4	1.3	0.025
Mn	0.7	0.16	0.54	15
Ni	1.9	0.44	1.5	2.5
As	0.03	0.015	0.049	0.6

検出下限値 = $\sigma_{n-1,1} \times 3$

定量下限値 = $\sigma_{n-1,1} \times 10$

表 4 添加回収試験結果

元素	n	認証値 (mg/kg)	分析値 (mg/kg)	回収率 (%)	相対標準偏差 (%)
Be	4	-	0.23	-	9.4
Cr	4	200	174	87	4.5
Mn	4	120	109	91	6.6
Ni	4	120	118	99	6.4
As	4	3.17	3.43	108	4.7

回収率 = 分析値 / 認証値