

家屋内外 PM_{2.5} 中の無機元素成分測定における ICP-MS 法および EDXRF 法の比較

○牧木涼輔¹⁾, 奥田知明²⁾, 萩野浩之³⁾, 福崎有希子⁴⁾, 馬場優介¹⁾, 中井里史¹⁾

¹⁾横浜国立大学, ²⁾慶應義塾大学, ³⁾日本自動車研究所, ⁴⁾横浜市環境創造局環境科学研究所

【緒言】 大気中 PM_{2.5} の無機元素分析法として、酸分解/ICP-MS 法や EDXRF 法が推奨されている。また、両測定法の比較検討はいくつか報告されており、両測定結果はほぼ直線関係にあり、測定値の違いもほとんど無いことが認められている。一方、本研究でも用いている個人曝露測定や室内 PM_{2.5} 測定で使用する小型サンプラー（柴田科学社製 ATPS-20H）に装填するフィルタに関しては、EDXRF の照射面積よりも小さく、また ICP-MS 法の測定値との比較検討は行われていない。本研究では、屋内外 PM_{2.5} および無機成分濃度を調べることを目的とし、小型フィルタで捕集した PM_{2.5} を両測定法によって分析し、測定値を比較した結果について報告する。

【方法】 PM_{2.5} 試料の採取は、横浜市一般住居の屋内(リビング)と屋外(ベランダ)において行った。捕集フィルタには PTFE 製ろ紙(ADVANTEC 製)を直径 19mm にくり抜いたものを ATPS-20H に装填し、吸引流量 1.5 L/min のミニポンプ(柴田科学社製 MP-Σ300)を用いて、2015 年 11 月 9 日～2016 年 1 月 25 日、2017 年 1 月 27 日～2 月 28 日にかけて、1 週間または 5 日間の連続捕集を実施した。捕集後は質量濃度を測定し、無機元素成分を EDXRF(リガク社製 EDXL300)で測定を行った後、ICP-MS(Agilent 社製 7700x)で測定を行った。測定法は、EDXRF ではファンダメンタル・パラメータ法、ICP-MS では内標準法を採用した。また、両測定法における回収率を得るために、EDXRF には SRM2783(NIST)を、ICP-MS には CRM No.28(NIES)を使用した。ICP-MS 分析前処理の酸分解では、圧力容器に捕集フィルタと HNO₃ 5mL, HF 2mL, H₂O₂ 1mL を加え、マイクロ波分解装置(Milestone 社製 ETHOS UP)により密閉状態で 220℃まで昇温させた。酸分解後は、コンタミネーション防止のため成分濃縮は行わず、溶液を直接超純水で希釈し、試料溶液とした。両測定法の比較には、両法ともで測定可能であった 8 元素(Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb)の測定値を用いた。なお、比較は質量[μg]で行った。EDXRF の測定値の単位は[μg/cm²]であるため、本研究では照射径(20mm)から照射面積を算出したものを掛け合わせて質量を求めた。

【結果・考察】 両測定法の比較結果は表 1 の通りである。ほとんどの元素において、両測定値の関係は概ね直線性を示していたが、回帰式の傾きは一致しなかった。Al は傾きが 3.26 となり、全てのサンプルにおいて ICP-MS 測定値が EDXRF 測定値を上回っていたが、軽元素である Al に対する EDXRF 測定の感度不足が要因の 1 つとして考えられる。Ca については、傾きが 0.16 と EDXRF 法による測定値の方が高かった。ICP-MS 分析における Ca の回収率が低いことが原因と考えられる。Mn, Fe, Cu, Zn, Pb に関しては、傾きが 0.3～0.7 程度であり EDXRF 測定値が ICP-MS 測定値をやや上回っていた。これらの元素は、両測定法における回収率や相関係数も良好であることから、測定値の違いは、EDXRF の測定値に捕集フィルタ径を上回る照射面積を掛け合わせたことで、本来の質量より

表1 ICP-MSおよびEDXRFの測定結果の比較について

元素名	回帰分析 y[ICP-MS (μg)] = 傾き × x[EDXRF (μg)] + 切片			回収率(%)		
	傾き	切片	相関係数	観測数	ICP-MS	EDXRF
Al	3.26 ± 0.73	0.083 ± 0.097	0.77	16	67.0 ± 4.1	88.9 ± 1.6
Ca	0.16 ± 0.02	-0.0088 ± 0.010	0.81	24	11.7 ± 0.8	76.0 ± 3.0
Ti	0.56 ± 0.20	-0.011 ± 0.021	0.56	18	80.8 ± 10.5	80.3 ± -
Mn	0.61 ± 0.11	-0.041 ± 0.0149	0.78	23	96.1 ± 6.4	76.6 ± -
Fe	0.33 ± 0.07	0.26 ± 0.14	0.69	27	97.1 ± 8.4	82.6 ± 0.8
Cu	0.37 ± 0.08	0.014 ± 0.0092	0.67	23	119.6 ± 11.4	76.4 ± 9.5
Zn	0.56 ± 0.04	-0.040 ± 0.022	0.95	27	88.2 ± 3.9	88.7 ± 1.1
Pb	0.56 ± 0.15	-0.049 ± 0.035	0.67	20	110.8 ± 11.6	89.2 ± 13.8

※傾き、切片、回収率には標準誤差を付記している

も大きく評価してしまったことによるものと考えられる。また Ti については相関係数が最も低く、現時点での両測定法の比較は困難と判断した。Ti の地殻中存在割合が比較的高く、ICP-MS でのブランク測定でも最も高い濃度を示したことから、前処理中のコンタミネーションが ICP-MS 測定値に影響を与えたことが原因の一つとして挙げられる。

以上のことから、小型サンプラーで捕集した PM_{2.5} の無機元素成分測定には、ICP-MS 法と EDXRF 法の両方を使用できることが示唆された。両測定法を併用することで、1 試料からより多くの成分情報の集積が可能となることも期待できる。

また、家屋内外 PM_{2.5} の質量濃度と ICP-MS での無機元素成分測定結果から I/O 比を求めた結果を表 2 に示す。Pb 以外の I/O 比は 1 を下回る結果となっていた。

表2 家屋内外の濃度比較

質量濃度	I/O比(Ave.±S.E.) [-]		n [pair]
	I/O比	標準誤差	
Al	0.43 ± 0.25	7	
Mn	0.86 ± 0.51	8	
Fe	0.57 ± 0.28	8	
Cu	0.82 ± 0.28	7	
Zn	0.62 ± 0.19	8	
Pb	1.04 ± 0.50	8	