

資料

マイクロウェーブ分解法による大気粉じん中の
金属元素の分析法の検討

後田 俊直

Examination on Microwave Sample Preparation
for Analysis of Metal in Ambient Particles

TOSHINAO USHIRODA

(Received Oct. 18, 2004)

マイクロウェーブを用いた圧力容器法により大気粉じん中の金属元素の分析法の検討を行った。その結果、2つの分解条件で有害大気汚染物質のモニタリング対象物質であるAs, Be, Cr, Mn及びNiの他、Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Na, Pb, Se, Ti, V及びZnが分析できることを確認した。また、この方法を用いて広島県内で実際に環境大気の測定を試み、Cuを除く元素について大気濃度を測定することができた。重金属の濃度は地域による特性が見られた。

キーワード：浮遊粉じん, 重金属, マイクロウェーブ

緒 言

圧力容器法は密閉された圧力容器に酸等を入れマイクロウェーブ等を用いて加熱し、加熱、加圧及び酸等の相互作用により試料の分解を行う方法である。この方法は使用する酸の量が極めて少なく済み、短時間で比較的高い分解効率で処理でき、しかも密閉系で処理を行うことから外からの汚染を受けにくい等の特徴がある[1]。有害大気汚染物質のモニタリングにおいても、モニタリングの標準的方法を提示した「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(以下、「マニュアル」と言う)[2, 3]の中に重金属類の前処理法として従来からのホットプレート法等[4]に加えて新たに圧力容器法が採用されている。現在では、優先取組物質として20物質がモニタリングの対象となっているが、このうち重金属の5物質(As, Be, Cr, Mn及びNi, 以下、「モニタリング対象5物質」と言う)については大気中ではいずれも微小な固体粒子として浮遊粉じん中に存在していることから、圧力容器法により前処理が行われている。浮遊粉じん中に含まれる重金属には、モニタリング対象5物質の他にも有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質としてリストアップされたものや発生源の指標として重要なものもある。

そこで本研究では、マイクロウェーブを用いた圧力容器法によりモニタリング対象5物質について測定方法、分析精度等の確認を行い、さらに他の重金属も同時測定

が可能かどうか検討を行った。また、この方法を用いて広島県内で大気環境中の重金属類の測定を試みた。

方 法

今回、測定方法の検討を行った金属は、モニタリング対象5物質(As, Be, Cr, Mn及びNi)の他、Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Na, Pb, Se, Ti, V及びZnである。以下の方法については全てマニュアルに準じて行った。

1 測定方法の検討

(1) 試料の前処理

試料の前処理は、マイクロウェーブ分解装置(Milestone社製ETHOS900)を用いたB法(圧力容器法)により行った。分解は分析する元素成分の種類に応じて、2つの条件(条件I, 条件II)で行った。各条件における分析フローを図1及び図2に示す。また、マイクロウェーブによる分解条件を表1に示す。回収率を確認するための標準試料としてはNIST(U.S.Department of Commerce, National Institute of Standard and Technology)の都市大気粒子標準試料(SRM1648)を用いた。標準試料は約10mgを秤量し、未使用の石英繊維ろ紙(実試料の測定の場合と同量, 条件I: 20φ×20枚, 条件II: 20φ×10枚)と合わせてマイクロウェーブ分解容器に入れ分解を行った。なお、試薬は硝酸、塩酸は有害金属測定用、ふっ化水素酸、過酸化水素水は試薬特級を用いた。

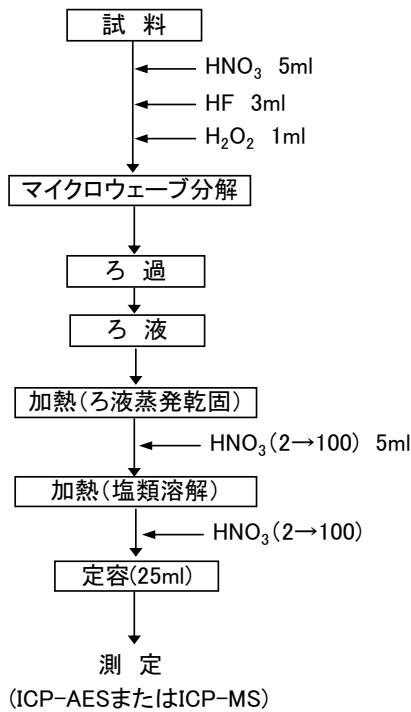


図1 条件Iの分析フロー図 (As, Seを除く元素)

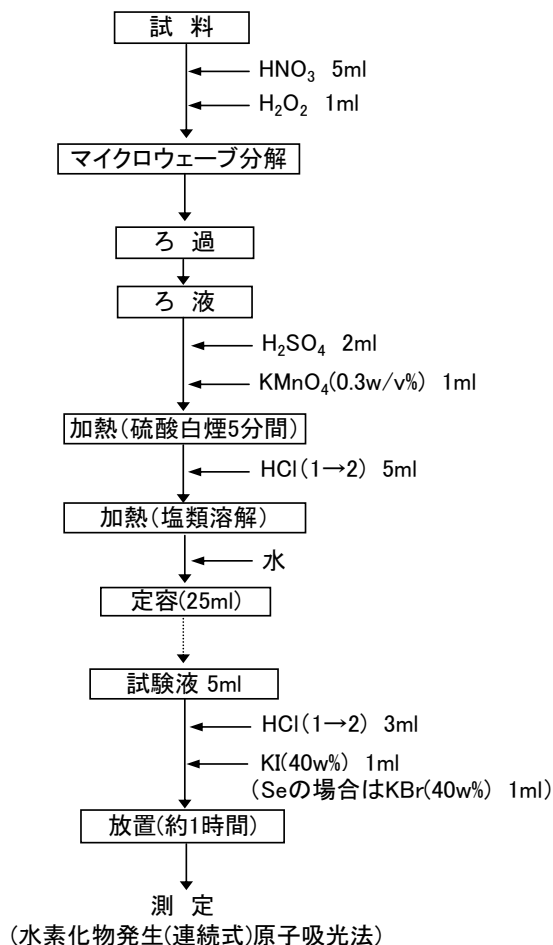


図2 条件IIの分析フロー図 (As, Se)

表1 マイクロウェーブ分解条件

STEP	分解時間(分)	出力(W)
1	1	250
2	1	0
3	5	250
4	5	400
5	10	600
6	20	400

総分解時間47分 (VENT Time 5分を含む)

(2) 分析方法

条件Iで分解した試料は、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)によりCr, Mn, Ni, Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Na, Pb, Se, Ti, V及びZnの分析を行った。また、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)でBeの分析を行った。分析条件をそれぞれ表2及び表3に示す。

条件IIで分解した試料は、水素化物発生原子吸光法でAs及びSeの分析を行った。その分析条件を表4に示す。

表2 ICP-AESの分析条件

装置	セイコーインスツルメント社製SPS5000
測定法	内標準法
測定元素 (波長nm)	Cr(267.716), Mn(257.610), Ni(231.152), Al(396.152), Ba(455.403), Cd(226.502), Co(230.786), Cu(327.395), Fe(238.204), K(766.491), Na(589.592), Pb(220.353), Ti(336.122), V(292.401), Zn(213.857)
RFパワー	1200W
プラズマガス	Ar 15l/min
補助ガス	Ar 1.5l/min
キャリアガス	Ar 0.9l/min
ネブライザ	コンセントリック型
内標準液	Y

表3 ICP-MSの分析条件

装置	Hewlett Packard社製HP4500
測定法	内標準法
測定元素	Be
RFパワー	1300W
プラズマガス	Ar 15l/min
補助ガス	Ar 1l/min
キャリアガス	Ar 1.3l/min
ネブライザ	バピントン型
内標準液	In

表4 水素化物発生原子吸光の分析条件

水素化物発生装置	日本ジャーレルアッシュ社製HYD-10
原子吸光分析装置	日本ジャーレルアッシュ社製AA-782
測定法	連続式
測定元素(波長nm)	As(193.7), Se(196.0)
ランプ電流	10mA
Sample	4.0ml/min
Acid(6N HCl)	1.2ml/min
Aux.(H ₂ O)	1.2ml/min
NaBH ₄ (1% in 0.1MNaOH)	1.2ml/min
キャリアガス	N ₂ 0.3l/min
加熱吸収セル温度	900℃

2 実試料の測定

(1) 試料採取地点及び採取期間

広島県内の5地域で2001年4月から2002年3月まで月1回のサンプリングを行った。測定地点を図3に示す。地点はいずれも住居地域であり、油見公園、西条小学校、竹原高校及び三原宮沖常時監視測定局は県実施の有害大気汚染物質のモニタリング地点である。

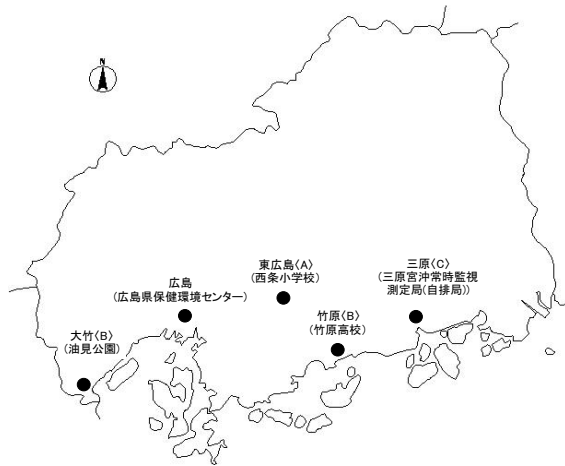


図3 調査地点

〈 〉内の記号は有害大気汚染モニタリングにおける地域分類
 〈A〉:一般環境, 〈B〉:発生源周辺, 〈C〉:沿道

(2) 採取方法等

(a) 大気粉じんの採取

ハイボリウムエアサンプラ(柴田科学機器工業(株)製HVC-1000Nまたは紀本電子工業(株)製MODEL-123V)を用いて流量700 l/minで24時間のサンプリングを行った。なお、ろ紙は石英繊維ろ紙(東京ダイレック製Pallflex2500 QAT-UP)を用いた。

(b) 測定方法

試料の前処理は、先に検討した測定方法で行った。分析に用いたろ紙の量は条件Iでは、20φ×20枚、条件IIでは20φ×10枚とした。

結果および考察

1 測定方法の検討

(1) 回収率

試料の分解は、Be, Cr, Mn, Ni等を測定するための条件IとAs等を測定するための条件IIの2通りの方法で行った。回収率の測定は、条件I及び条件IIでNIST標準試料を分解し、その分析結果から保証値に対する回収率を求めた。

試料の前処理としてはマニュアルでは全量抽出(全量分解)を基本としている。そこで条件Iの分解法でふ

つ化水素酸を添加して分解を行った場合(全量分解)とふつ化水素酸を添加しなかった場合について比較を行った。その結果を図4に示す。なお、条件Iで分解した試料は、ICP-AESにより同時分析を行ったが、測定感度を満足できなかったBeについてはICP-MSで分析を行った。

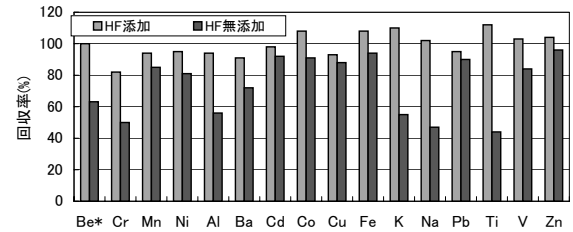


図4 条件IにおけるHF添加(全量分解)と無添加の場合の比較

*Beは保証値がないため全量分解の場合を100%とした

ふつ化水素酸を添加した場合はほとんど全ての元素で高い回収率が得られた。Cd, Co, Fe, Pb, Znについては、ふつ化水素酸を添加しない場合でも保証値の90%以上の回収率が得られたが、Cr, Al, K, Na及びTiは回収率が悪く、保証値の40~60%程度の値であった。これらの元素は土壌粒子等のケイ酸塩として存在している割合が高いと考えられ、ふつ化水素酸を添加しない場合では完全に分解できなかったものと思われた。このためこれらの元素を同時に測定するためには試料の前処理はふつ化水素酸を用いた分解で行うことが適当であると考えられた。

Asについては、硝酸が水素化物発生の際に負の干渉を与えることやハロゲンイオン存在下での加熱濃縮の際にAs(III)がハロゲン化物(AsX₃)となって揮散すること[5]を防ぐために、硫酸、過マンガン酸カリウムを用いて加熱濃縮を行う条件IIの方法で分解を行った。条件IIでは同時分析が可能と思われるSeについて検討を行った。なお、Seの場合は水素化物発生装置導入前の操作で、ヨウ化カリウムで還元を行うと0価まで還元され水素化物を発生しないので還元力の弱い臭化カリウムを用いた[6, 7]。

条件I(ふつ化水素酸を添加した場合)及び条件IIで分解を行った結果を表5に示す。

なお、Beについては標準試料の保証値が明記されていないので回収率の確認はできなかった。条件Iで分解した元素については、回収率は概ね保証値の90~110%の範囲にあった。また、相対標準偏差(RSD)も概ね5%前後であり良好な再現性が得られた。Be, Cr, Alについては相対標準偏差が10%以上であり、ばらつきが大きく、Crについては回収率も82%と他の元素と比べて若干低い値であった。これらについてはマイクロウェーブの分解条件、操作方法等検討の必要があると思われる。

表5 各金属における回収率

	分析法	n	分析値 ^(注) (mg/kg)	保証値 (mg/kg)	回収率 (%)	相対標準偏差 (%)
As*	II	3	112±1.2	115±10	98	1.1
Be*	I	6	1.9±0.24	なし	—	12.5
Cr*	I	6	331±31	403±12	82	11.6
Mn*	I	6	740±35	786±17	94	4.8
Ni*	I	6	78±3	82±3	95	4.1
Al	I	6	32200±3500	34200±1100	94	11.6
Ba**	I	6	671±44	737	91	6.6
Cd	I	6	74±2.9	75±7	98	4.0
Co**	I	6	19±1.2	18	108	6.1
Cu	I	6	568±1.2	609±27	93	3.8
Fe	I	6	42100±1550	39100±1000	108	3.7
K	I	6	11500±800	10500±100	110	6.9
Na	I	6	4350±150	4250±20	102	3.5
Pb	I	6	6250±260	6550±80	95	4.2
Se**	II	3	25±1.4	27±1	93	5.7
Ti**	I	6	4450±180	4000	112	4.1
V**	I	6	131±5.2	127±7	103	4.0
Zn**	I	6	4940±200	4760±140	104	4.1

(注) 分析値：平均値±標準偏差

*優先取組物質(モニタリング対象物質)

**有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質

表6 各金属における定量下限値

	定量下限値 ^(注1) (ng/m ³)	目標定量下限値 ^(注2) (ng/m ³)
As	0.2*	0.2 [#]
Be	0.0053	0.4 [#]
Cr	2.7	0.08 [#] (注3)
Mn	2.4	100 [#]
Ni	4.0	4 [#]
Al	86	—
Ba	31	—
Cd	0.40*	—
Co	0.75*	—
Cu	2.5	—
Fe	223	—
K	34	—
Na	40	—
Pb	2.1	—
Se	0.38*	—
Ti	5.8	—
V	0.24*	—
Zn	4.8	—

(注1) 流量700l/minで24時間捕集したときの大気換算値 (ng/m³)

(注2) マニュアル [2, 3] において原則として基準値又は参考値の1/10濃度と定められている。

#：参考値としてEPA発がん性10⁻⁵リスク濃度

##：参考値としてWHO欧州事務局ガイドライン濃度

(注3) 6価クロムを対象

*標準溶液から算出, 他は操作ブランクから算出

条件IIで分解したAs及びSeについては、回収率は、As98%、Se93%、相対標準偏差はAs1.1%、Se5.7%と良好な結果が得られた。これらの元素はふっ化水素酸を加えなくても高い回収率を得ることができ、ほぼ全量が酸可溶性成分として粉じん中に存在しているものと考えられた。

(2) 定量下限値

次に定量下限値の測定結果を表6に示す。定量下限値は、検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の標準溶液を5試料以上測定し、その標準偏差から求めた。また、操作ブランクがある元素(As, Cd, Co, Se及びVを除く元素)は操作ブランク試料について同様の測定を行い、標準溶液から求めた値のいずれか大きいほうを定量下限値とした。モニタリング対象5物質については、定量下限値の許容性を判断する基準として目標定量下限値が定められているため[2, 3]、測定値との比較を行った。As, Be, Mn, Niについてはこの目標値を満足した。Crについては現段階では形態別に捕集分析することは困難なため粉じん中の全てのクロム化合物が測定対象になっている。しかし、目標定量下限値は健康影響等の観点から特に問題となる6価クロムを対象として定められており、かなり低く設定されている。測定により求めた定量下限値は目標定量下限値(0.08ng/m³)よりかなり高い値(2.7ng/m³)となった。Crについてはブランク値も高い値(大気換算値：4.2ng/m³)となった。重金属類はろ紙中にも含まれておりろ紙の種類やロットによってもその含有量は異なり[4, 8]、その結果が定量下限値を求める際に影響を与える。ブランク値の低いろ紙や試薬等の選定、ロットの管理、操作方法の検討等が必要であると思われた。

2 実試料の測定

検討した測定法により実際に大気環境濃度の測定を試みた。広島県内5地域における測定結果を図5に示す。測定値は毎月の値を算術平均して年平均値とした。また、毎月1地点で2重測定を行った。2重測定は、試料採取

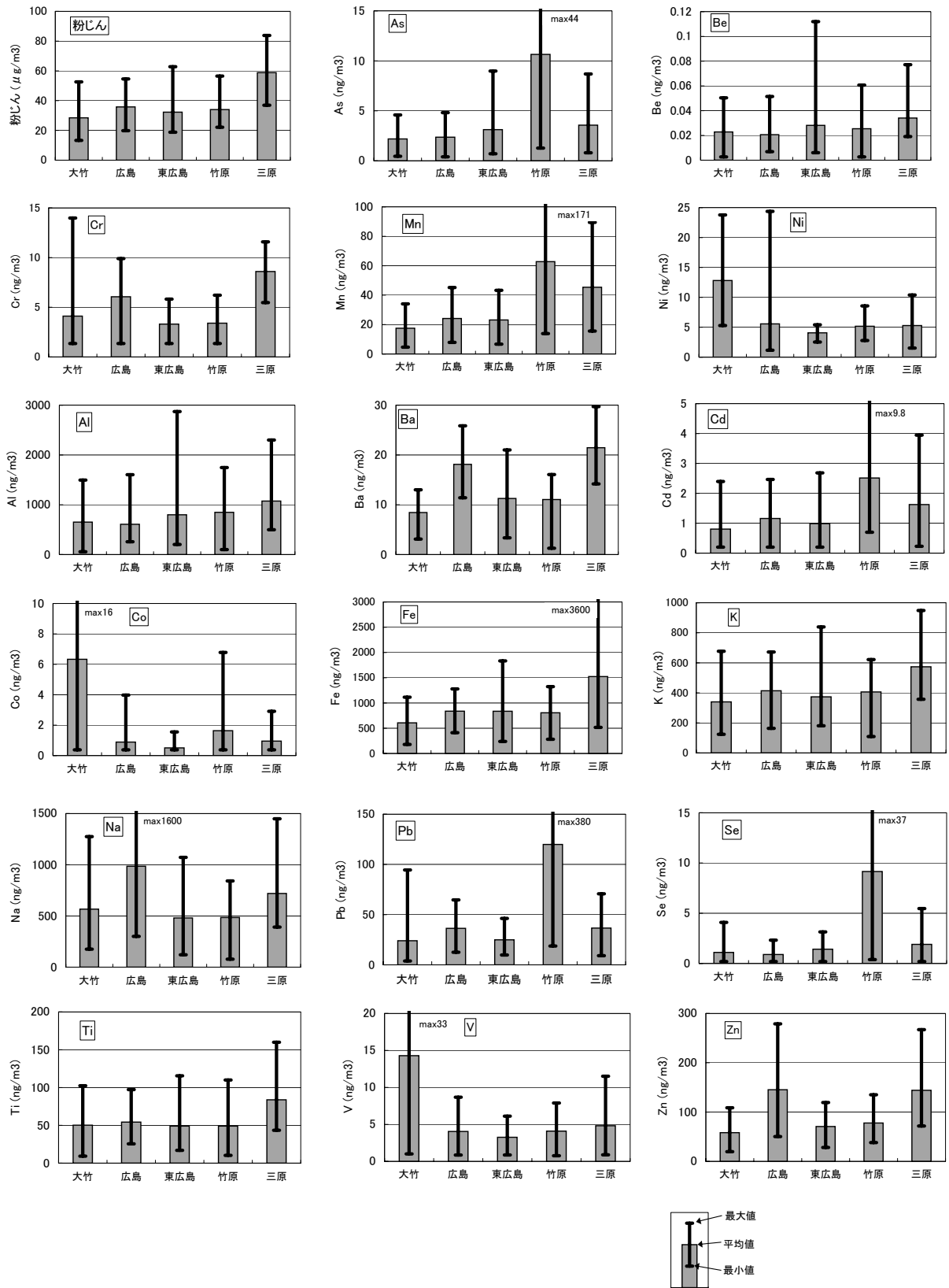


図5 各地点における重金属濃度

及び分析における総合的な信頼性を確認するものである。マニュアルでは2重測定における濃度差は30%以下であることと規定されている。Cuを除く全ての元素で30%を超えることはなく、ほとんどが10%以下であった。しかしCuは25~118% (平均 $58 \pm 25\%$) とほとんどの月で30%を超えていた。Cuについてはハイポリウムエアサンプラのシリーズモーターの磨耗によりCuを含んだ粉じんが排出されており[9], これが実際の大气粉じんを捕集中に、フィルターに捕集されていることが考えられた。このためCu濃度を高く見積もる可能性がありデータの精度が低いものと思われた。

次に測定値と定量下限値の比較を行った。Crについては、定量下限値は 2.7 ng/m^3 と目標定量下限値(0.08 ng/m^3)を大きく上回っていたが、実際の大气濃度は目標定量下限値と比べて2桁程度高い数 ng/m^3 のオーダーであり定量は十分可能であった。しかし比較的濃度の低い東広島、大竹では測定値が定量下限値以下となる月が若干あり定量下限値を低減する検討が必要であると思われた。

他の元素についてはCoが大竹を除く4地点で測定値が定量下限値以下となることがときどきあったが、その他の元素については実際の大气濃度は定量下限値と比べていずれも高い濃度であり十分測定できた。

各地域における重金属濃度の特徴は次のとおりであった。

大竹市：Ni, V, Coが他の地域と比べて高濃度。

広島市：Cr, Na, Znが他の地域と比べて高濃度。

東広島市：ほとんどの元素で5地域の中で最も低い値。

竹原市：As, Mn, Cd, Pb, Seが他の地域と比べて高濃度。

三原市(道路沿道)：ほとんどの元素で他の地域と比べて高濃度。粉じん濃度も高い。

大气中の重金属濃度はマクロ的には黄砂等のように越境して移流されるものやミクロ的にはその地域における人為的発生源や自然発生源の影響を受ける。例えば、Ni, Vは石油燃焼に特徴的な元素であり[10, 11], 自動車からは燃料及び潤滑油の燃焼やエンジン系統の機械的摩擦によってPb, Cr, Mn, Si, Cd, Al, Na, Mg, K, Zn, Cu, Ni, Fe, Ba, Ca等が排出される[10]。これらの元素は発生源の指標となるものもある。今回の結果は、主として分析法の信頼性等の確認を目的として大气環境の測定を行ったものであり単年度のデータであるため各地域の大气濃度については傾向の把握に留めた。今後は精度確認のためのデータ蓄積や経年的な調査も必要であると思われる。

結 語

- (1) 都市大气粒子標準試料を用いて測定方法の検討を行った結果、マイクロウェーブを用いた圧力容器法により2つの分解条件でモニタリング対象5物質(As, Be, Cr, Mn及びNi)の他、Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Na, Pb, Se, Ti, V及びZnが分析できることを確認した。なお、Crについては回収率の向上、定量下限値の低減等の課題も残された。
- (2) この測定法を用いて環境大气の測定を試み、Cuを除く元素について大气濃度を測定することができた。重金属の濃度は地域による特性が見られた。

文 献

- [1] 有害大气汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大气汚染物質測定の実際，(財)日本環境衛生センター，288，(1997)
- [2] 環境庁大气保全局大气規制課：有害大气汚染物質測定方法マニュアル，平成9年3月
- [3] 環境庁大气保全局大气規制課：有害大气汚染物質測定方法マニュアル，平成9年8月
- [4] 環境庁大气保全局：大气汚染物質測定法指針，昭和63年3月
- [5] 山重隆：大气粉じん中のヒ素測定における諸問題，公害と対策，18，761-765，(1982)
- [6] 環境測定分析検討会統一精度管理調査部会編：分析実務者のための環境分析“Q&A”，しらかば出版，82-95，(1997)。
- [7] 環境庁水質保全局海洋汚染・廃棄物対策室監修：産業廃棄物分析マニュアル，社団法人日本環境測定分析協会，243-254，(1996)
- [8] 加藤雅士，相原敬次，阿相敏明，小山恒人，武田麻由子，加藤陽一，片桐佳典：有害大气汚染物質モニタリング調査に係る神奈川県における標準作業手順，神奈川県環境科学センター研究報告，22，47-53，(1999)
- [9] 氷見康二，村松富美雄：市販ハイポリウム・エアサンプラーによる大气中の銅の定量の問題点，大气汚染研究，8，738-742，(1973)
- [10] 浮遊粒子状物質対策検討会：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル，東洋館出版，110，(1997)
- [11] 溝畑朗，伊藤憲男，楠谷義和：道路沿道における大气浮遊粒子状物質の物理的・化学的特性，大气環境学会，35，77-102，(2000)