

大気粉塵中の多元素リアルタイム定量の評価のためのフィルター捕集法 Filter collection method for the real-time determination of multi-elements in airborne particulate matter

応用化学専攻 小野 祐輔

ONO Yusuke

1. 緒言

大気粉塵 (Airborne Particulate Matter, APM) の元素組成を分析することは健康被害の観点から重要である。本研究室では、5分ごとに APM の元素分析が可能なリアルタイムモニタリングを開発し¹、APM 中の元素濃度と、季節変化及び風向との関係を明らかにしてきた。しかし、リアルタイムモニタリングと同時にフィルターホルダーによる空気ろ過式フィルター捕集を行ったところ、As や Sb といった揮発性元素において、リアルタイムモニタリングの定量値の方がフィルター捕集で得られる定量値より大きくなるという問題が生じた。そこで本研究ではガラス標準物質をレーザーアブレーション (Laser Ablation, LA) することにより発生させた疑似 APM を用いて、大気中に含まれる揮発性元素におけるリアルタイムモニタリングと、フィルター捕集法で得られる定量値との差異の原因を解明することを目的とした。

2. 実験方法

定量値の差異の原因としてフィルターを通過する粒子の存在が考えられる。そこで図1に示した装置構成において孔径 0.1 μm PTFE フィルターを通過する粒子を分析した。疑似 APM の生成元として 61 の元素を含むガラス標準物質である NIST 610 を用いた。LA 装置のアブレートセル内で NIST 610 をアブレートすることにより生成した疑似 APM を、0.1 μm PTFE フィルターで空気ろ過した後誘導結合プラズマ質量分析計 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS) で分析した。さらにアブレート時に発生した、NIST 610 を由来とするガス成分を除去するために、フィルターでろ過した後ガス成分をガス交換器 (Gas Exchange Device, GED) でアルゴンガスに置換し ICP-MS で分析した。GED は導入された気体中の粒子をロスすることなくガス成分をアルゴンガスに置換する装置であり²、予備実験において本実験系でのガス交換効率が 99.8%であることを確

認している。

また、定量値の差異の原因としてフィルターに捕集された粒子中の揮発性元素が酸分解過程において揮発していることも考えられる。そこで NIST 610 粉末 10 mg に HF 及び HNO₃ を加え、マイクロ波分解を行った。その後、180°C のホットプレートで蒸発乾固させ HF を除いた後に HNO₃ で残渣を再溶解した。さらに 0.1M HNO₃ で 10 g に希釈した後 ICP-MS で分析し、定量値と認証値を比較した。

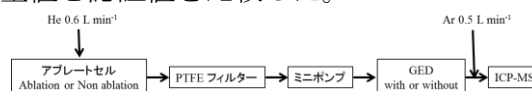


図1 フィルター通過粒子の検出システム

3. 結果及び考察

0.1 μm PTFE フィルターを通過した粒子を GED を通さずに直接 ICP-MS に導入した場合 (Ablation) と、アブレードをせずにキャリアガスのみを流した場合 (Non ablation) での各同位体の信号強度を図2に示す。その結果、⁶⁹Ga, ⁷²Ge, ⁷⁵As 及び ¹²¹Sb において、Non ablation と比較し Ablation で有意に高い信号強度を示した ($p < 0.05$, student's t-test)。したがって Ga, Ge, As 及び Sb がフィルターを通過していることが明らかとなった。

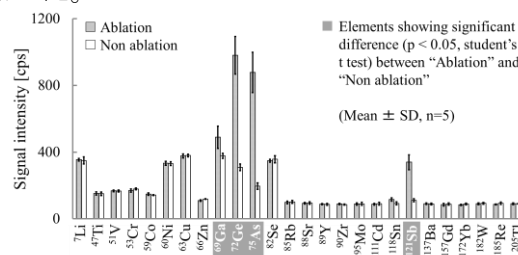


図2 フィルター通過粒子の分析結果 (without GED)

続いて GED を用いてフィルター通過後の NIST 610 由来のガス成分を除去した場合の各同位体の信号強度を図3に示す。なお、GED の有無によって感度の差異が生じないように ICP-MS の調整を行ったので、図2と図3で互いに比較可能である。GED を用いなかった場合

と同様に ^{69}Ga , ^{72}Ge , ^{75}As 及び ^{121}Sb において、Non ablation と比較し Ablation で有意に高い信号強度を示した。それゆえ Ga, Ge, As 及び Sb の一部は粒子としてフィルターを通過することが示された。

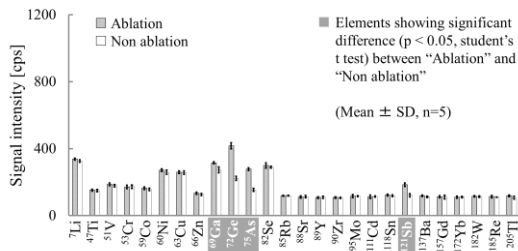


図3 フィルター通過粒子の分析結果 (with GED)

図4に主成分元素の分析結果を示す。 ^{23}Na 及び ^{42}Ca は GED でのガス交換の有無に関わらず Non ablation と比較し Ablation で有意に高い信号強度を示した。したがって Na と Ca の一部が粒子としてフィルターを通過したことが示された。深紫外レーザーでの NIST 610 のアブレートで生じるアブレート粒子の粒径範囲は約 10~1000 nm 程度であり³、本実験でも粒径がフィルターの孔径 0.1 μm を下回る超微粒子が発生しフィルターを通過したことが考えられる。

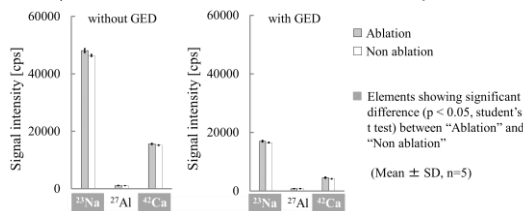


図4 主成分元素の分析結果

GED のガス交換による信号強度の減衰について考察する。Na, Ca, Ga, Ge, As 及び Sb について、Ablation から Non ablation の信号強度を差し引くことで、フィルターを通過した NIST 610 由来の各元素の信号強度を求めた。そして GED を使用しなかった場合の信号強度の平均値を 1 として規格化した結果を図5に示す。Ca は GED を使用した場合と使用しない場合で信号強度に有意な差が認められないため、Ca の大半が粒子としてフィルターを通過したと考えられる。一方、Na, Ga, Ge, As 及び Sb は、GED を使用しない場合と比較し、GED を使用した場合に有意に低い信号強度を示しており、これらの元素はガス及び粒子としてフィルターを通過していることが明らかとなった。さらに規格化信号強度の比較から、Na, Ga, Ge, As 及び Sb はフィルターを通過したうちの約 18~38%が粒子であると考えられた。APM において As や Sb

のような揮発性の高い元素は粒子表面に吸着し、粒径が小さくなるほど吸着度合いが大きくなることが知られている⁴。そのため、本実験においても Na, Ga, Ge, As 及び Sb がアブレートにより融解・気化し、Ca や Si といった主成分元素を核とした超微粒子に吸着することで粒子として検出されたと考えられる。

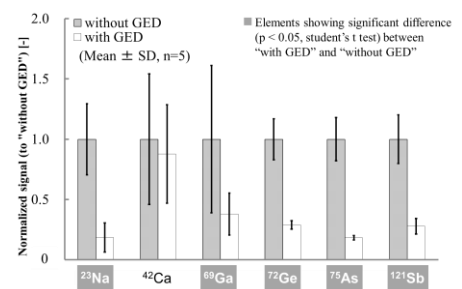


図5 GED による信号強度の減衰

NIST 610 を酸分解した場合の定量値と認証値を比較すると標準偏差 (k=2) の範囲内で一致した。したがって酸分解過程での元素の揮発は定量値の差異の原因では無いと考えられる。

4. 結論

空気ろ過においてフィルターを通過する超微粒子が存在することが明らかとなった。フィルターを通過することが確認された元素は Na, Ca, Ga, Ge, As 及び Sb であり、Na, Ga, Ge, As 及び Sb はアブレート時に融解・気化して超微粒子に吸着することでフィルターを通過していると考えられた。実際の APM においても、ごみの焼却やバイオマス燃焼等で融解・気化した元素が超微粒子に吸着していることが予想され、リアルタイムモニタリングにおいて揮発性元素が吸着した超微粒子が空気ろ過ではフィルターを通過していることが、定量値に差異が生じた原因であると考えられる。

引用文献

- (1) Suzuki, Y. et al. *Spectrochim. Acta Part B* **2012**, 76, 133–139.
- (2) Nishiguchi, K. et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 1125–1129.
- (3) Novakova, H. et al. *Spectrochim. Acta Part B* **2016**, 125, 52–60.
- (4) Natusch, D. et al. *Environ. Sci. Technol.* **1974**, 8, 1107–1113.

対外発表

- 1) 小野祐輔, 西田翔, 古田直紀: 日本分析化学会第 65 年会, 2016, 札幌, 口頭発表
他、ポスター発表 3 件 (国内学会 1 件、国際学会 2 件)