

ガス微粒子化装置-ガス交換器-ICPMS による 大気中の粒子状及びガス状ヒ素の直接分析

Direct analysis of particulate and gaseous arsenic in the atmosphere by gas to particle device-gas exchange device-ICPMS

応用化学専攻 鈴木 幸志

SUZUKI Koshi

1. 緒言

大気粉塵 (Airborne Particulate Matter, APM) は大気中に浮遊する粒子であり、その中でも As は毒性の高い元素であるため大気中の As 濃度をモニタリングする必要がある¹。先行研究により、ガス成分を Ar ガスに置換するガス交換器 (Gas Exchange Device, GED) と誘導結合プラズマ質量分析計 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS) を接続することで APM を直接分析するリアルタイムモニタリング法が開発された²。一方、大気中にはガス状 As も存在しており、猛毒なアルシン類が含まれている可能性があるためガス状 As の濃度をモニタリングする必要がある。しかし、従来のリアルタイムモニタリング法ではガス成分は GED で Ar ガスに置換するため、ガス状 As は ICPMS で分析できない。そこで、ガス状 As を粒子化するガス微粒子化装置 (Gas to Particle conversion Device, GPD) を用いてガス状 As を As 粒子に変換し、GED と組み合わせることによってガス状 As の直接分析が可能になると考えた³。本研究では GPD の粒子化性能の評価を行い、大気中の粒子状 As とガス状 As の直接分析を目的とした。

2. 実験

2-1. GPD-GED-ICPMS の装置構成

GPD-GED-ICPMS の装置構成を図 1 に示す。

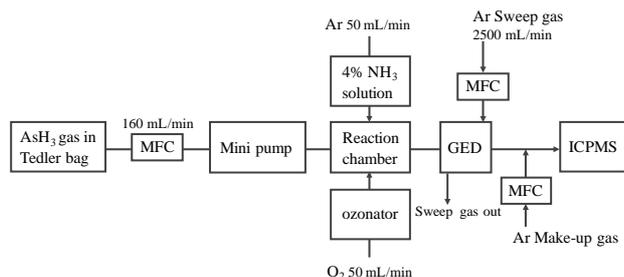


図 1 GPD-GED-ICPMS の装置構成

GPD の反応管内で AsH₃ ガスと O₃ ガスとの反応によって As₂O₃ の粒子を生成させた。同時に O₃ ガスと NH₃ ガスから生成する NH₄NO₃ を As₂O₃ と凝集させることで粒子を成長させた。この際、ガス成分が ICPMS に導入されないようにするため、GED を用いて Ar ガスに置換した。

2-2. GPD の粒子化効率の評価

10 ppm の AsH₃ ガスをガスタイトシリンジによりテドラーバックに 10, 50, 100, 500, 1000 ppt になるよう Ar ガスで調製した。調製した AsH₃ ガスを直接 ICPMS で測定した。この試験は AsH₃ ガスを Ar ガスで希釈しているため、ICPMS で直接分析が可能である。同時に AsH₃ ガスを GPD で粒子化させ、GED で Ar 雰囲気下にした As 粒子を ICPMS で測定した。

2-3. GPD-GED-ICPMS による大気中のガス状 As の直接分析

大気試料を厚さ 120 μm、孔径 0.5 μm の PTFE フィルターに通過させて APM を除去し、フィルターを通過した画分をガス状 As とした。このガス状 As を GPD で粒子化させた後、GED-ICPMS で測定した。定量のため 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 ppt の AsH₃ ガスを清浄空気で調製し、検量線を作成した。

2-4. GED-ICPMS による大気中の粒子状 As の直接分析

大気試料をインパクターに導入し、粒径 1 μm 以下の APM を GED-ICPMS で測定した。定量のため、5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 ppt の As 標準溶液を調製し、超音波ネブライザー (Ultrasonic Nebulizer, USN) から導入することで検量線を作成した。また、USN の導入効率を算出するため、0.5, 1, 50, 100, 500 ppb の Cr, Mo, W 標準溶液及び金属元素標準ガス発生装置 (Metal Standard Gas Generator, MSGG) から Cr(CO)₆,

Mo(CO)₆, W(CO)₆の標準ガスを発生させ、USNの導入効率を算出した。

3. 結果及び考察

3-1. GPDの粒子化性能の評価

GPDの粒子化効率の測定結果を表1に示す。10, 50, 100, 500, 1000 pptに調製したAsH₃ガスをGPDで粒子化した信号強度に対し、AsH₃ガスを直接ICPMSで分析した信号強度で除することでGPDの粒子化効率を算出した。その結果、各濃度において同程度の信号強度が得られた。したがって、GPDは10, 50, 100, 500, 1000 pptのAsH₃濃度で98-100%の粒子化効率を示した。

表1 GPDの粒子化効率算出

Concentration of AsH ₃ / ppt	Particle efficiency / %
10	98 ± 30
50	100 ± 10
100	100 ± 2
500	100 ± 4
1000	100 ± 5

3-2. 大気中のガス状As及び粒子状Asの直接分析

1.0, 2.5, 5.0, 7.5 pptに調製したAsH₃ガスにおける検量線の相関係数 $R^2 = 0.9995$ であり、検出下限は 0.49 ng m^{-3} と算出した。また、大気中のガス状AsをGPD-GED-ICPMSを用いて測定した結果、大気試料は清浄空気と同程度の信号強度が得られた。したがって、大気中のガス状Asは検出下限未満の濃度であると考えられる。

次に、0.5, 1, 50, 100, 500 ppbのCr, Mo, Wの標準溶液の信号強度、USNの導入流量MSGGから発生させたCr(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆の標準ガスの値付された濃度と信号強度からUSNの導入効率を $1.2 \pm 0.3\%$ と算出した。5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 pptに調製したAs標準溶液における検量線の相関係数 $R^2 = 0.9998$ であり、USNの導入効率と大気試料の導入流量を考慮することで、検出下限は 0.54 ng m^{-3} と算出した。

GED-ICPMSを用いて大気中の粒子状Asを分析した結果を図2に示す。USNの導入効率を考慮した検量線を用いて、スパイク状の信号強度(counts)からAsの質量(fg)を算出することができ、大気試料の導入流量と5分間の測定時間から大気中濃度(ng m^{-3})に換算した。スパイク状の信号強度を定量した結果、5分間における粒子状Asの平均濃度は 0.35 ng m^{-3} であった。本研究室の長期サンプリングにおける $1 \mu\text{m}$ 以下のAPMのAs平均濃度は 0.36 ng m^{-3} であるた

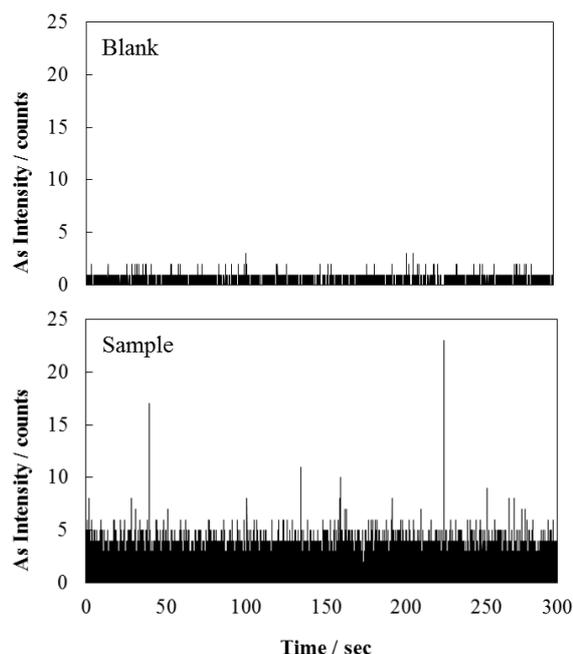


図2 大気中の粒子状Asの分析

め⁴、本手法により求められた粒子状Asのモニタリング結果は妥当な値であると考えられる。

4. 結論

GPDは10-1000 pptのAsH₃ガス濃度において98-100%の粒子化効率を示した。GPD-GED-ICPMSによるガス状Asの検出下限は 0.49 ng m^{-3} であり、大気中のガス状Asの濃度は検出下限未満の濃度であると考えられる。GED-ICPMSによる粒子状Asの検出下限は 0.54 ng m^{-3} であり、5分間における大気中の粒子状Asの平均濃度は 0.35 ng m^{-3} であった。

引用文献

- (1) Kuwayama, T. et al. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 13957–13966.
- (2) Suzuki, Y. et al. *Spectrochim. Acta B.* **2012**, 76, 113–139.
- (3) Nishiguchi, K. et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 1125–1129.
- (4) 金子公洋, 中央大学院修士論文 (2019)

対外発表

- 1) 鈴木幸志, 池田智洋, 古田直紀: プラズマ分光分析研究会 2019 筑波セミナー, 2019, 東京, ポスター発表.
- 2) 鈴木幸志, 池田智洋, 古田直紀: 日本分析化学会第68年会, 2019, 千葉, 口頭発表.