

## 7. 大気中濃度測定方法

### 7.1. 粒子状物質の測定方法

現在、我が国においては SPM 濃度の環境基準が 1 時間値及び 1 時間値の 1 日平均値で定められており、1 時間ごとの測定が可能な  $\beta$  線吸収法、光散乱法及び圧電天秤法が環境基準を評価する自動測定法として定められている。しかし、これら自動測定機の校正や試験はフィルタ法による測定との並行試験によって行われている。また、米国において定められている PM<sub>2.5</sub> 環境基準は、フィルタ法による測定を標準測定法 (FRM) として日平均値及び年平均値が定められており、フィルタ捕集による質量測定法は質量濃度測定方法の基本となる測定方法であると考えられる。

一方、PM<sub>2.5</sub> の測定においても現行の SPM と同様、時間変動をリアルタイムに確認できる自動測定機が有用であるが、米国ではこれまでのところ、FRM 及び FRM と同等の性能を有するとされる連邦等価法 (FEM) に認定された自動測定機はないことから、諸外国において、PM<sub>2.5</sub> の各種自動測定機の開発や改良が活発に行われている状況にある。

なお、大気環境中の微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 濃度に関して調査を行う場合の参考として活用されることを目的として、平成 12 年に大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 質量濃度測定マニュアルが作成されている。さらに、平成 19 年には同マニュアル作成以降に収集された PM<sub>2.5</sub> 計測技術に関する情報等をもとに、同マニュアルの改訂版が作成され、併せて成分測定マニュアルも作成されたところである。

### 7.2. 粒径別測定方法

大気粉塵は、さまざまな発生源から生じ、広範な形態学的、化学的、物理的、熱学的な性質を持っている。大気粉塵中には、無機イオン、金属化合物、炭素元素、有機化合物、地殻化合物など、様々な起源の粒子が存在する。そのような粒子群は、空気力学径に依りサイクロンやインパクタによって分離測定・捕集される。

米国では、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> のそれぞれの分離径を対象としたモニタリングが実施されている。PM<sub>10</sub> を測定するための FRM (連邦規則集 2001a, b) は、粒子を透過効率 50%、空気力学的直径(Da)  $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$  で慣性作用を利用して分離することがサンプラの規格として定義されている。

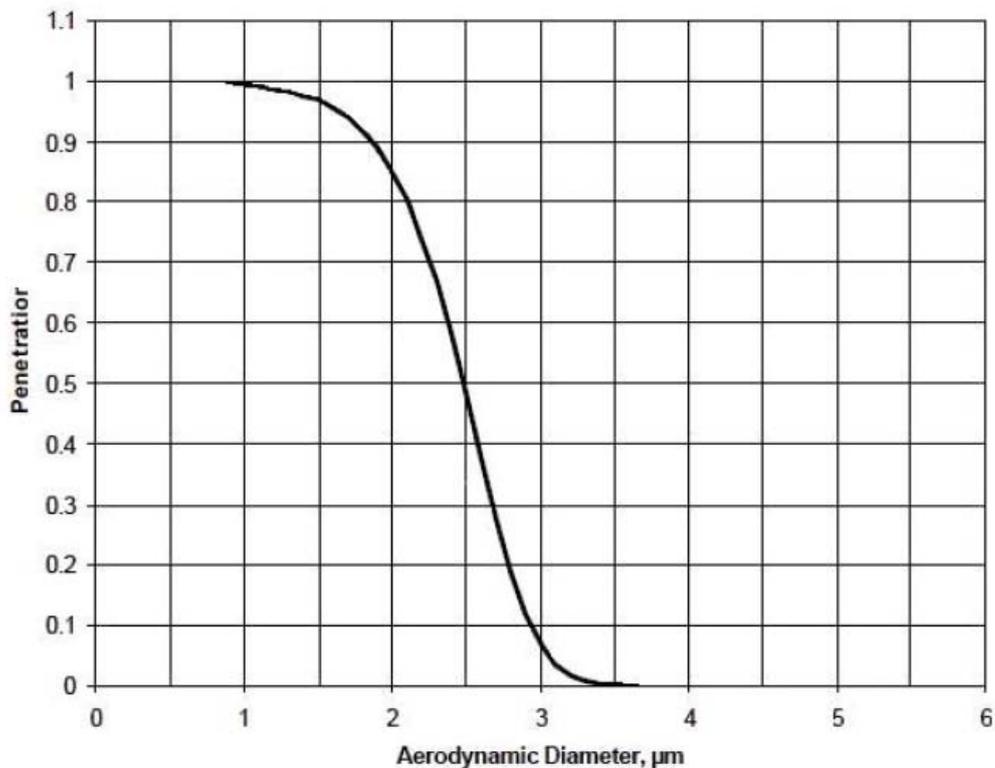


図 7.2.1 PM<sub>2.5</sub>分粒装置の透過率特性

機器メーカーは、複数による 24 時間の並行フィールドテストで、大気中濃度が  $80\mu\text{g}/\text{m}^3$  以下の場合、測定値間のばらつきが  $\pm 5\mu\text{g}/\text{m}^3$  以内に入ること、 $80\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える場合はそのばらつきは平均値の 7%以内におさまることを実証するよう規定されている。一方、PM<sub>2.5</sub> を測定するための FRM サンプラは、大気吸引口のあとに PM<sub>10</sub> と PM<sub>2.5</sub> のインパクタを直列にして FRM 本体につないだ導入部と粒子収集効率が 99.7%以上の 47mmPTFE フィルタ捕集部から成る。サンプリングの持続時間は 24 時間で、その間の捕集試料の温度と周辺気温との差は 5°C 以内とされている。試料を採取した後、試料は温度 20~23°C(±2°C)、相対湿度 30~40%(±5%) の範囲で 24 時間エージングを行う。フィルタの重量測定は、同じ温度と相対湿度の条件下で行うこととされている。周辺相対湿度 30%以下で行われたサンプリングについては、秤量において、相対湿度 20%まで許容されている(連邦規則集、2001a)。

我が国では、大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定暫定マニュアルの中で、その捕集方法が記述されている。その中で、試料大気の導入口、分粒器、大気導入管、デニュウダ、フィルタ保持部、流量制御部、吸引ポンプ、表示記録部および温度計部などが定められている。特に分流器は、サイクロン式、バーチャルインパクタ式またはオイル無しタイプのインパクタ式で、米国 EPA 連邦標準法 (WINS インパクター式による) で定めた分級特性と同等の性能をもつものと規定されている。大気流量については、世界的動向に対応し実流量とされている。従来、20°C、1気圧換算方式を用いていたため、過去のデータとの比較においては換算が可能とな

るよう、気象成分も同時に記録しておくことが望ましい。秤量条件は、 $21.5^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $50 \pm 5\%$ と規定されている。湿度に関する検証実験では、35%から50%へ湿度を上げた場合、最大で  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度の質量変化が生じるとの結果が得られている。近年は、吸湿性、潮解性を有する二次粒子の占める割合が相対的に高くなっており、湿度変化が  $\text{PM}_{2.5}$  の重量濃度に及ぼす影響が大きくなっている。米国における標準法では、それらの湿度影響を排除するために、温度  $21.5 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $35 \pm 5\%$ と規定されている。EUでは、温度  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $50 \pm 5\%$ であるが、相対湿度を米国基準に移行する動きも見られる。

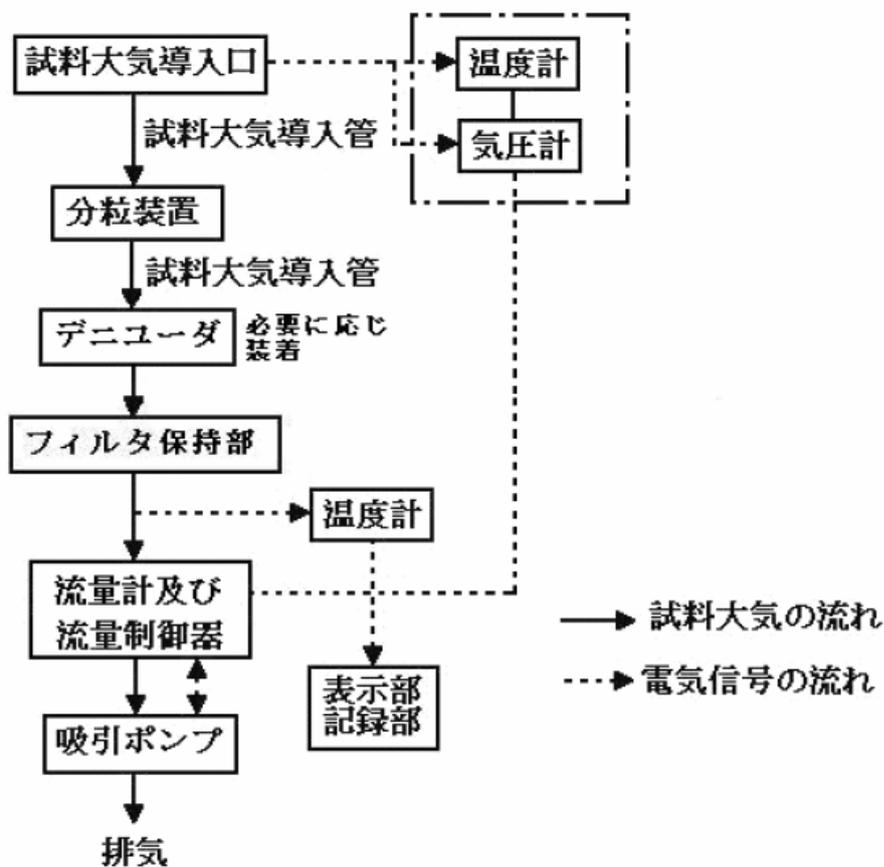


図 7.2.2 フィルタ法による採取装置の基本構成

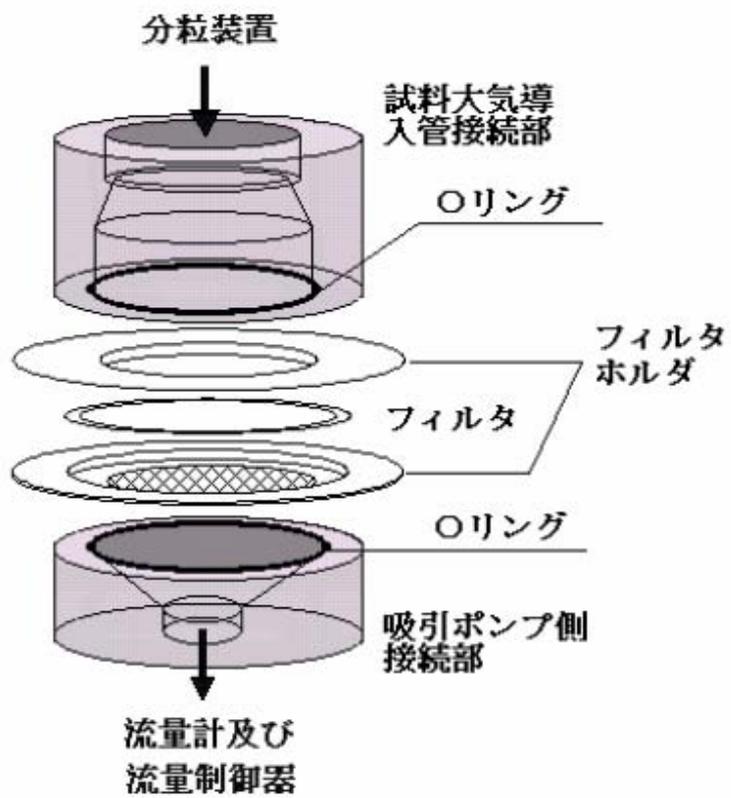


図 7.2.3 フィルタ保持部の図解

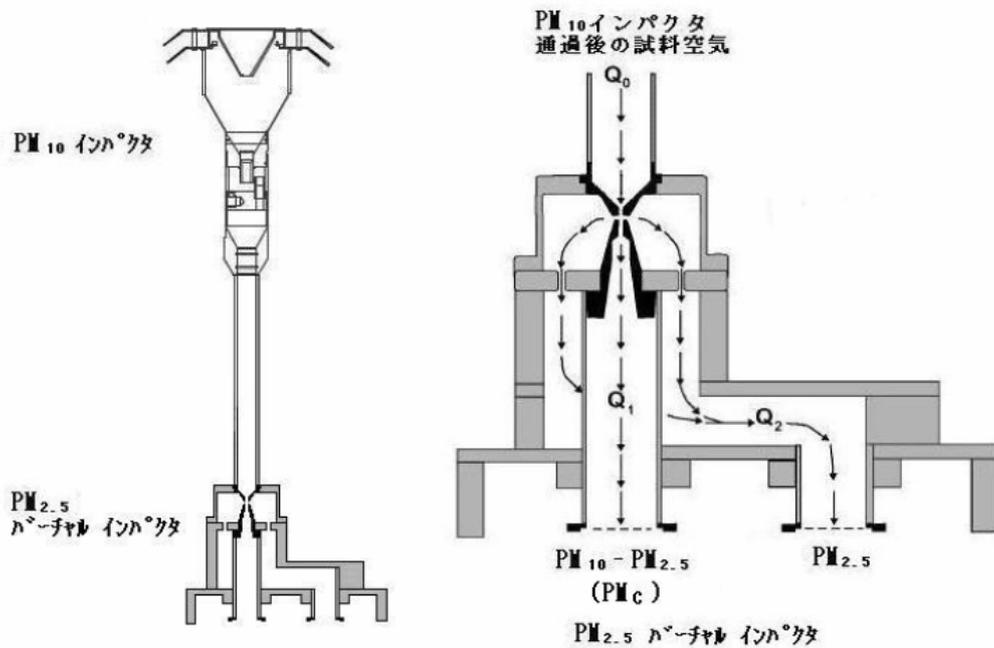


図 7.2.4 バーチャルインパクトの概要図

また、PM<sub>2.5</sub>ローボリュームサンプラ以外にもさまざまなサンプラがある。例えば、スーパーサス(Super Speciation Air Sampling System,以下 S/SASS という)がある。S/SASSは、サイクロン式分級器を装着した8チャンネル成分分析試料採取用サンプラで、比較的小型、軽量である。チャンネルごとに捕集条件を個別に競って出来る。その結果、PM<sub>2.5</sub> サンプリングにおける様々な影響を個別に解消することができる装置であるが、流量が6.7L/分と少なく、長時間のサンプリングとならざるを得ない点が欠点である。

発生源の推定を行う場合、成分の粒径別濃度分布情報が非常に重要となるため、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>の分離では不足で、ローボリュームアンダーセンエアサンプラ等を用いた採取が行われる。ローボリュームアンダーセンエアサンプラは、(8段+バックアップフィルタ))が基本タイプである。50%分離径は、11.0 $\mu$ m, 7.0 $\mu$ m, 4.7 $\mu$ m, 3.3 $\mu$ m, 2.1 $\mu$ m, 1.1 $\mu$ m, 0.65 $\mu$ m, <0.43 $\mu$ m (バックアップ)である。さらに4段追加すれば微小粒子域0.06 $\mu$ mまで分級が可能となるが、微小粒子域の捕集段は著しい減圧状態での捕集となるため二次粒子の消失などの恐れがある。また、多段型カスケードインパクトのMOUDIがあり、0.056~18 $\mu$ mまで11段の粒径区分のサンプリングが可能であるが、ナノサイズの粒子捕集を対象とするステージが減圧状態になるのは同じである。

### 7.3. PM<sub>2.5</sub>測定方法に関する動向

現在、諸外国においてPM<sub>2.5</sub>標準測定法として定められている方法は、米国EPAのFRMの規定に代表されるフィルタ法による質量濃度測定のみである。わが国においてはSPM濃度の環境基準が1時間値及び1時間値の1日平均値で定められており、1時間毎の測定が可能な $\beta$ 線吸収法、光散乱法、圧電天びん法が環境基準を評価する方法として定められている。

一方、米国において定められている PM<sub>2.5</sub> の環境基準値は日平均値及び年平均値であり、1 時間値の基準値は設定されていない。しかしながら、現行の SPM と同様、時間変動をリアルタイムに確認できる自動測定機は有用であると考えられており、わが国を含む諸外国において、PM<sub>2.5</sub> 自動測定機、特に TEOM、β 線吸収法及び光散乱法による各種自動測定機の開発・改良が活発に行われている。

以下に各手法別に PM<sub>2.5</sub> 自動測定機器の特徴と現在の動向を記述する。

#### a) β 線吸収法

β 線吸収法は SPM 質量濃度測定機としてわが国において広く使われており、メンテナンスについても十分熟知されている。この方法による PM<sub>2.5</sub> 自動測定機は開発途上のものであり、保守管理基準等については諸外国にも規定はないが、β 線吸収法は SPM 質量濃度測定機としてわが国において広く使われてきたことから、この手法による機器の潜在的需要は高く、近年、PM<sub>2.5</sub> 測定専用機が国内外で新たに開発され、市販されるようになっている。β 線吸収式自動測定機の基本構成は図 7.3.1 に示すように試料大気導入部、分粒装置、PM<sub>2.5</sub> 検出機構（フィルタ供給機構、β 線源、検出器等からなる）、流量計及び流量制御器、吸引ポンプ、演算制御器、表示部及び記録部等からなる。

SPM 質量濃度測定機以上に高感度性能が要求されるため、各社とも以下に示す改良点が施されている。

- (1) 計数時間の延長、β 線の照射位置の改良及び適切な線源量の設定等により感度上昇が図られている。
- (2) 石英繊維製フィルタの厚みを従来品より薄いものへの変更及び、フィルタ材質をポリテトラフルオロエチレン(以降「PTFE」と表記)製への変更。これらの改良により、バックグラウンドの低減を図ることが可能となり感度が上昇した。
- (3) (1)と(2)を組み合わせることにより、従来機に比べて数倍(約 3～5 倍) 感度が上昇した。これに伴い、低濃度域での再現性について改良が図られている。
- (4) 測定粒子を直接直管に通してフィルタに導入する構造に統一され、サンプリング時のロスが最小限となるよう改善されている。

しかし、PM<sub>2.5</sub> 測定機として必ずしも十分な感度を得るには至っていないこと、機械的な構造改良がまだ途上であることから、低濃度域と高濃度域の測定誤差が大きくなること、PTFE 製フィルタの吸湿性は低い、高温多湿であるわが国の夏季において、測定値は正の誤差を生じやすいこと、また、気温や PM<sub>2.5</sub> の組成等により程度の差はあるが、試料採取時の半揮発性物質の揮散による負の誤差を生じること等が今後の課題として挙げられている。

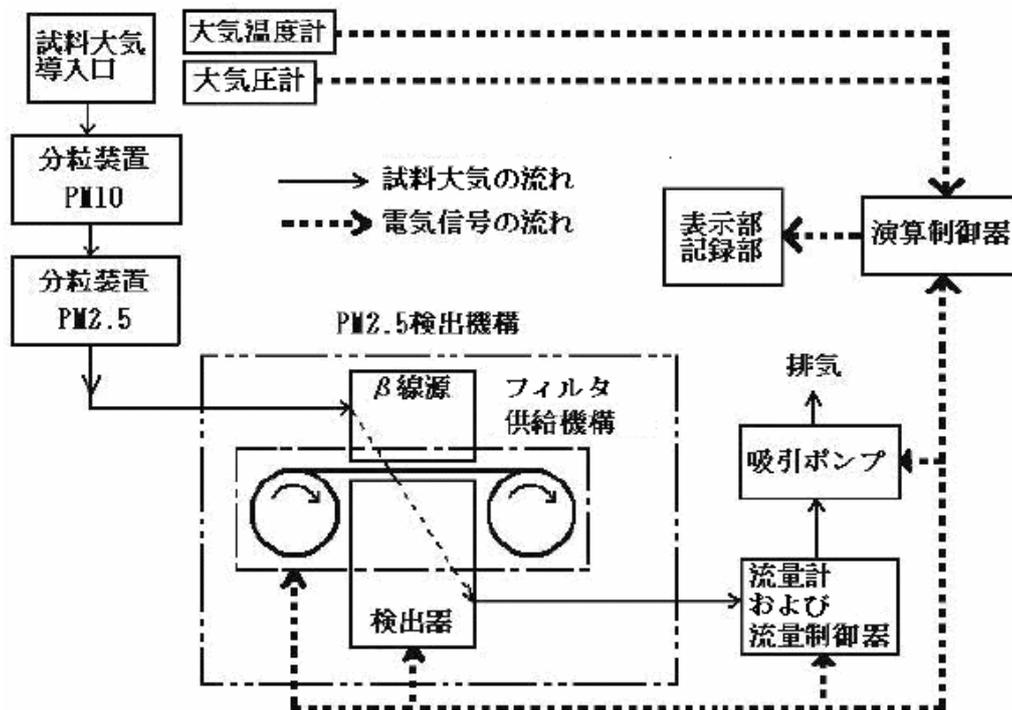


図7.3.1 β線吸収法自動測定機の構成例

b) TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance)

TEOM は図 7.3.2 に示すように試料大気吸引部、PM<sub>2.5</sub> 捕集・検出機構 (センサー部)、コントロールユニット等から構成されている。

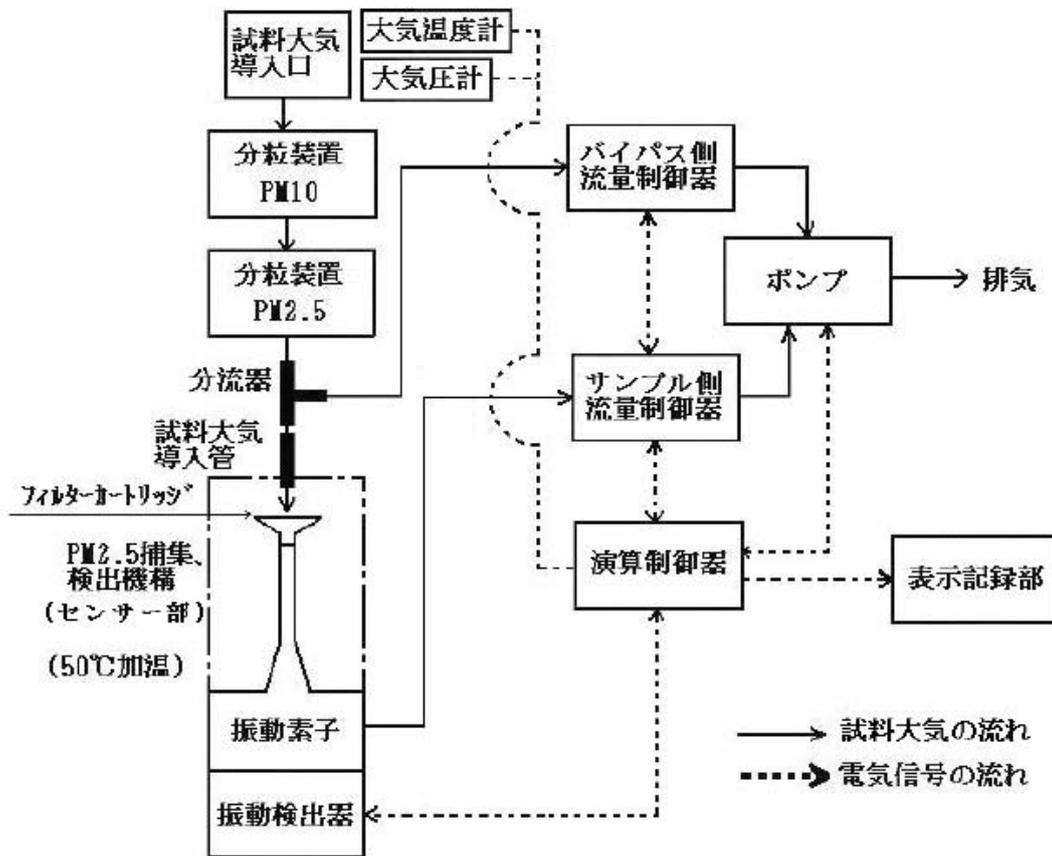


図 7.3.2 TEOM 自動測定機の構成例

TEOM による質量測定は分解能は  $0.01\mu\text{g}$  と非常に高感度であり、粒子状物質の粒径、形状、比重などに影響されず連続測定が行えるという特徴を持つ。現在 TEOM 自動連続秤量機能については米国サーモエレクトロン社が特許権を有しており、市販されている機器は同社製のみである。

現在、環境濃度測定用として市販されている機種は Series 1400a Ambient Particulate Monitor (以下、1400a という) で、フィルタ設定温度は  $50^{\circ}\text{C}$  である。

また 1400a に除湿ユニットとして拡散式除湿管(パーマピュアドライヤ)を取り付け、フィルタ温度を  $30^{\circ}\text{C}$  に設定した Sample Equilibration System (SES TEOM) も市販されている。SES TEOM では拡散式除湿管による除湿を行うことにより水分影響を取り除き、かつフィルタ部の温度を  $30^{\circ}\text{C}$  とすることにより半揮発性物質の揮散を抑制しているが、設定温度  $30^{\circ}\text{C}$  であっても、揮散の影響は無視できない。半揮発性物質の揮散による負の誤差要因について改善するためのシステムも近年開発されている。

TEOM 法の課題としては、高感度であるがゆえに、周辺条件があまり変化しない場所に設置する必要がある。例えば、温度依存性があることから、フィルタ捕集部を含む振動子等を一定の温度条件に設定し、気温変化による影響の抑制が図られている。また、湿度変化による影響も受けやすい。

1400a ではフィルタ補集部及び試料大気導入管部を 50℃に加温し、粒子状物質中に含まれる水分やフィルタカートリッジに付着した水分を蒸発させるシステムを持つため、加温により浮遊粒子状物質中に含まれている水分以外の半揮発性物質も同時に揮散することから、一般に 1400a による質量濃度の測定値は標準測定法に比べてやや低めの値を示す傾向が見られる。

SES TEOM では半揮発性物質の揮散が抑制されているが、高温多湿であるわが国の夏季においては十分な性能を得られない可能性があるため、使用条件について検討が必要である。

また、TEOM は電源電圧の変動の影響を受けやすい機器である。電源電圧の衝撃ノイズ(エアコン、モーター等の ON-OFF による電圧の急激な変化)によって周波数出力にノイズが発生し長く残留するため、実際とは異なる測定値を出力する場合があることにも留意が必要である。

#### c) 光散乱法

機器構成が単純であり高感度であるが、原理的に霧や雪などの影響を強く受ける測定法である。他の方式の測定機と比べて低コストであり、一般的に小型軽量で内蔵バッテリーを用いた測定が可能な機種が多く、容易に可搬できる特徴がある。視程と光散乱法の測定値は比較的よく一致するとされており、このような目的に特化して測定するのも一方法と考えられる。

最近、試料採取部に PM<sub>2.5</sub> 分粒装置を装着し、PM<sub>2.5</sub> のみが検出部に導入されるように改良した装置が実用化され市販されている。また、粒径別に区分してそれぞれの粒子数を計測し、あらかじめ粒径区別に設定した F 値を掛けることにより、測定精度の向上を図った装置が実用化され市販されている。粒径別測定方法は今後期待できる方法と考えられるが、光散乱法としては比較的高価であり、β線吸収法や TEOM などと比べて価格のメリットは減少する。一部の実測例では FRM と一致性も比較的良好であるが、詳細なデータがまだ取られておらず、わが国における有効性の検証が今後の課題である。

光散乱法は試料大気を光散乱式測定機の検出部に導入したときに例えば雪や霧のような PM<sub>2.5</sub> 以外の粒子も散乱光を発生し、粒子状物質として測定されることから注意が必要である。また F 値は測定する地域、季節によって異なることから、校正頻度も重要である。

#### d) その他自動測定機の動向

現在米国では、PM<sub>c</sub>(PM<sub>coarse</sub>)の自動測定機の開発が行われている。これは、分粒装置として PM<sub>10</sub> インパクトの後段に PM<sub>2.5</sub> バーチャルインパクトを装備し、PM<sub>2.5</sub> 及び PM<sub>c</sub>(PM<sub>10-2.5</sub>) を同時に測定するものであり、現在はβ線吸収法及び TEOM において開発が進行している。β線吸収法、TEOM 及び光散乱法以外の質量測定法として、CAMM(Continuous Ambient Mass Monitor)がある。CAMM 法は、メンブランフィルタに PM が付着捕集されることによる圧力損失を測定する方法で、標準に対するキャリブレーションが必要となる。ただし、現状では詳細なデータが取られておらず、わが国における有効性の検証が今後の課題である。

### 7.4. PM<sub>2.5</sub>の成分濃度測定方法

#### 7.4.1. 成分濃度測定のための捕集方法

環境大気中に浮遊する PM<sub>2.5</sub> は、PM<sub>2.5</sub> 分粒器付きのローボリュームエアサンプラを用いて捕集される。捕集にあつては、各目的成分の分析に適したフィルタを用いる。必要によりデニューダ等で妨害ガス成分を除去する場合もある。

成分分析を目的として試料採取を行う場合、分析方法、前処理方法、フィルタの目的成分含有量等を考慮して選択する必要がある。また、下記についても考慮する。

- (1) 0.3 $\mu\text{m}$  の粒子に対して 99.7%以上の捕集効率を有すること。
- (2) 化学的な反応性が少ないこと。特に、硫黄酸化物や窒素酸化物等の酸性ガスの吸着が少ないこと。
- (3) 取扱上十分な強度を持つこと。

質量濃度も測定する場合は吸湿性、帯電性等についても考慮しなければならない。一般に用いられているテフロンフィルタ及び石英繊維フィルタの特徴について表 7.4.1 に示す。

表 7.4.1 テフロンフィルタ及び石英繊維フィルタの特徴

フィルタ種類	テフロン(PTFE)	石 英
分析可能成分	金属成分 イオン成分 PAH Si 質量濃度	金属成分 イオン成分 PAH 炭素成分 質量濃度
フィルタの扱い易さ	サポートリング付きは使い勝手がよい。サポートリング無しは、フィルタが薄いこと静電気を帯びやすいことから扱いにくい。	フィルタがもろく、くずれやすい。
質量濃度測定	静電気の影響を受け、測定精度が上がりにくい。 静電気除去が必要。	比較的静電気の影響を受けにくい。
圧力損失	高い。 10~20mmHg 程度 (面速 1cm/sec)	低い。 5mmHg 程度(面速 1cm/sec)
不純物	比較的少ない。	多い。
吸湿性	小 石英フィルタの 1/3~1/4 程度	大
フィルタ強度	大	小
フィルタ厚み	薄い。 20~30 $\mu\text{m}$	厚い。 0.5mm程度

a) 金属元素分析用フィルタ

金属元素分析用試料採取に用いられるフィルタには石英繊維製フィルタ、ニトロセルロース製フィルタ、テフロン製フィルタなどがあるが、採用する分析法に応じて、適切なフィルタを選択する必要がある。例えば、蛍光 X 線分析法においては非破壊分析であり、フィルタの分解操作が無いことから、質量濃度測定に用いたフィルタ(テフロン製フィルタなど)を分析に供することができる。

b) イオン成分分析用フィルタ

粒子状物質中のイオン成分の測定では試料採取中に受けるガス状成分の吸着や、一旦フィルタ上に捕集されたイオン成分の揮散によって正や負の誤差を生じる可能性がある。硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン、アンモニウムイオンの採取にあたっては、ガス状成分を除くためのデニューダを使用すると正のアーティファクトによる過大評価を防ぐことができる。

また、フィルタ上に捕集したイオン成分の揮散による損失は、後段に吸着用試薬を含浸させたバックアップフィルタを使用することにより補正することができる。フィルタとデニューダ、バックアップフィルタとの組み合わせの一例を表 7.4.2 に示す。

表 7.4.2 デニューダ、フィルタ材質及びバックアップフィルタの組み合わせ例

粒子中の対象成分	デニューダ	フィルタ材質	バックアップ フィルタ
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	—	石英繊維 ニトロセルロース テフロン	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MgO 製デニューダ	ナイロン	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 塗布デニューダ	石英繊維 ニトロセルロース テフロン	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 含浸フィルタ
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	クエン酸 塗布デニューダ	石英繊維 ニトロセルロース テフロン	クエン酸 含フィルタ

c) 炭素成分分析用フィルタ

炭素成分（有機炭素、元素状炭素、炭酸塩炭素）分析用試料採取フィルタには前もって 900℃—3 時間の加熱処理した石英繊維製フィルタを用いる。

d) 多環芳香族炭化水素(PAH)分析用フィルタ

粒子状多環芳香族炭化水素の分析用試料採取フィルタには、ガラス繊維製又は石英繊維製フィルタ等を用いる。

### 7.4.2. イオン成分測定法

大気微小粒子中のイオン分析方法は、多成分同時分析法としてイオンクロマトグラフ法 (IC) が広く使用されている。IC は別々のカラムを使って、アニオン（フッ素イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン他）とカチオン（カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン他）への適用が可能である。すべてのイオン分析法は、試料採取したフィルタを脱イオン蒸留水で抽出する必要があり、その後、ろ過を行って不溶性残渣を除去してから分析を行う。アンダーセンエアサンプラのような捕集面がスポット的な捕集試料は、スポットごとに均一捕集が保証されることを確認できない場合が多く、捕集試料を丸ごと分析試料とすることが望ましい。

IC においては、無機の陰イオン及び有機酸の同時分析が求められているが、保持状態が類似している成分が多く分析が難しい。特に無機イオンと酢酸、乳酸などの有機酸の分離には、グラジエント溶離法(溶離液の濃度を分析中に変化させる手法)や有機酸分離用の分離カラムを用

いて別に測定をするのがよい。

近年普及してきたオートサプレッサはサプレッサに連続自動再生機能を付加したもので、再生液を流す方式(化学的サプレッサ)のほか、電気透析形や電解形の再生液を用いない方式(電氣的サプレッサ)のものもある。溶離液ジェネレータは閉鎖系にて電氣的に溶離液を生成する装置で、カートリッジ化された溶離液原液を用い、超純水を供給するだけで任意の濃度(0~数百 mmol/L の範囲で任意に変更できる)の溶離液を自動生成する。また機器制御プログラムを用いて生成濃度を自動変化させることも可能で、容易にグラジエント分析を実施できるように改良されている。溶離液原液カートリッジには、水酸化カリウム、メタンスルホン酸、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等がある。溶離液の作成に掛かる操作が省略され、濃度も任意に変更可能であり、且つ汚染も少ないことから、現在急速に普及している。

精度管理においては、試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するため、同一条件で採取した2つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度の測定対象物質について、両者の差が30%以下であることを確認する(個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する)必要がある。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。2重測定は、その必要性に応じて、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行うとよい。

イオン成分測定において分析結果を用いたイオンバランス値の確認は、異常値判定の1手法として有効である。一般環境では、ほぼイオンバランスが成り立つことから、代表的なイオン(陰イオン( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), 陽イオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ))についての分析結果より、陰イオン、陽イオンの等量濃度の合計比以下になる。

$$\text{陰イオン等量濃度合計} / \text{陽イオン等量濃度合計} = 0.8 \sim 1.2$$

合計比が上記範囲内にある場合、大凡代表性のある結果であると判断して良い。但しすべてのイオン成分を用いているわけではないため、未測定成分(炭酸イオンなど)が多量に存在する場合などは範囲から外れる可能性があるため留意したほうがよい。

#### 7.4.3. 無機元素の測定方法

無機元素の分析に適用可能な方法は、大別すると次の2種類に分けられる。一つは、PM<sub>2.5</sub>など大気粉塵試料を湿式分解処理し、ICP発光分析法およびICP/MS法で測定する方法である。もう一つは、前処理操作をほとんど必要としない非破壊分析法であり、蛍光X線法(波長分散型、エネルギー分散型)、中性子放射化分析法、PIXE法等がある。まずこれらの方法について概要を述べ、後にこれらの手法における精度管理の留意事項を記す。

##### a) ICP/MS法

フィルタに捕集された微小粒子の分解法には、酸分解法、アルカリ分解法等があり、その分解溶液中の元素分析方法には、原子吸光法、ICP発光分析(ICP-AES)法、ICP質量分析(ICP-MS)法等がある。本来、元素ごとに最適な前処理法、分析法を選択すべきではあるが、通常は分析にかかる時間と経費、要求される精度等を勘案して選択される。

試料の前処理分解法としては、操作が手軽で多くの元素に適用できる压力容器による酸分解法が普及している。しかし、試料量や使用する酸の種類、使用量に制限が多い欠点もある。特に微量試料の分析に向かない。分析対象試料量と目的成分、測定法の全体を考慮して前処理法

を選択すべきである。また分析法については、多元素を同時にかつ高感度で測定できることから ICP-MS 法が特に普及してきた。ただし、質量数 80 以下の元素の分析において様々な干渉があること、10ppm 以上の主成分が多量に入っている複雑なマトリックス溶液では精度の良い結果を得ることが難しいことから、結果の解析に相当の熟練を要す。測定溶液や目的元素によっては、原子吸光法あるいは ICP-AES 法を用いるか、ICP/MS 法とそれらの方法と併用した方が安心である。

最近、微量試料の直接分析法としてレーザーアブレーション-ICP/MS 法が注目されている。直径 1mm 前後のスポットサンプリング試料で十分測定が可能であるが、ルーチン分析への応用にはまだかなりの時間がかかる。

#### b) 中性子放射化分析法(機器中性子放射化分析法)

原子炉において、安定な原子核(安定核種)に中性子を照射することによって不安定な原子核(不安定核種=放射性核種)に変換(放射化)する。この放射性核種は放射壊変を生じて再び安定核種に壊変するが、壊変により、始めに存在した放射性核種の個数が半分になるのに要する時間を半減期と呼び、核種により固有の値をとる。また放射壊変に伴って放出される放射線(壊変  $\gamma$  線)のエネルギースペクトルも核種により固有の値となる。従って半減期や壊変  $\gamma$  線のエネルギースペクトルを測定することにより核種を同定することができ、壊変  $\gamma$  線のエネルギー強度を測定することにより核種の存在量(個数)を求めることが可能となる。このような手法により、放射化前の安定核種からなる試料の元素成分を分析する方法を中性子放射化分析法(NAA:Neutron Activation Analysis)という。1960年代までは試料の放射化後、化学的分離操作を行い、放射性核種を放射化学的に目的元素別に精製した後に測定する手法が主流であったが、1970年代以降、高感度な半導体検出器( $\gamma$ 線測定用ゲルマニウム半導体検出器)が開発され、また多チャンネル波高分析器の性能が向上し、エネルギー分解能が飛躍的に向上した結果、計数機器のみを用いての高精度な分析が可能となった。機器中性子放射化分析法(INAA:Instrumental Neutron Activation Analysis)は試料の放射化後、目的元素の化学的分離操作を必要とせず、分析化学の経験がなくとも測定が可能であり、また非破壊分析であることから急速に普及した。現在では中性子放射化分析法とは機器中性子放射化分析法を指し、目的元素の化学的分離を行う手法は RNAA(Radiochemical Neutron Activation Analysis)と呼ばれ区別されている。

機器中性子放射化分析法の特徴は以下のようなものである。

- (1) 高感度(ppm より高い感度で分析できる)
- (2) 微量の試料でも分析できる(数 mg で分析可能)
- (3) 化学的狀態に影響されない
- (4) 照射時間、冷却時間を調整することにより、多数の元素について同時分析できる
- (5) 現在国内にある研究炉は少なく、炉の運転スケジュール(管理スケジュール及び施設利用の予約等)、地理的条件等の制約を受ける
- (6) 非破壊分析ではあるが、照射後の試料は放射線管理区域のみでしか取り扱えず、一般の実験室での試料の再利用は不可能
- (7) 照射を受ける試料、器具等の取り扱いは放射線管理規定に従う。分析後の廃棄物(試料、器具等)についても同様

#### c) PIXE 法

PIXE 法(Particle Induced X-ray Emission : 荷電粒子線励起 X 線分析法)とは 1970 年に

S.A.E.Johanson らにより提唱された超微量元素分析法であり、以下のような特徴がある。

- (1) 高感度(ppm より高い感度で分析できる)
- (2) 微量の試料(数  $\mu\text{g}$  の試料)でも分析できる(mg オーダーの試料に対して ng オーダーの微量分析も可能)
- (3) 化学的狀態に影響されない
- (4) 多元素同時分析(ナトリウムからウランまでの元素を同時に定量分析できる)
- (5) 大型設備 (加速器) が必要
- (6) 大氣中の微小粒子状物質の分析には、専用の採取装置が必要

PIXE 法において現在最も多く用いられている加速器は静電加速器であり、非常に大型、また価であることから、分析装置を所有している研究(分析)機関は一部に限られているのが現状である。従来高出力( $E_p=10\text{MeV}$  以上)であったサイクロトロンが改良が進んでおり、静電加速器に比べて小型、低価格な PIXE 分析専用極超小型サイクロトロン( $E_p=3.0\text{MeV}$ )も出現しており、今後の普及が期待される分析法である。PIXE 法は一般に真空中で実施されるが、近年大氣中 PIXE 分析法が注目されている。しかし、蛍光 X 線と同じく、粒子内部深くまで組成測定できる方法でないため、定量性が確保できている保証がなく、他方法との分析比較を行う必要がある。

#### d) 蛍光 X 線分析法

非破壊分析法の中で、蛍光 X 線法(波長分散型、エネルギー分散型)、は設備面、管理面において中性子放射化分析法や PIXE 法より手軽であり経費も比較的安価であることから一般に普及している。

蛍光 X 線分析法の測定原理について述べる。元素の原子核の周りにある電子軌道は、そのエネルギー準位がとびとびでかつ元素によって特有の値を持つ。試料中の元素に X 線を照射すると、照射された X 線が元素の電子軌道 (K 殻、L 殻、M 殻等) の電子を飛ばし、この空いた軌道に外殻の電子が落ち、そのエネルギー差が X 線として放出される。L、M 殻の電子が K 殻へ落ちた場合に生じる X 線をそれぞれ  $K\alpha$ 、 $K\beta$  線、M 殻の電子が L 殻へ落ちた場合の X 線を  $L\alpha$  線と呼ぶ。これらの X 線 (蛍光 X 線) は、各元素に特有な波長を持ち特性 X 線と呼ばれ、この特性 X 線の波長により定性分析、その強度により定量分析が可能になる。蛍光 X 線分析計には蛍光 X 線を分光結晶により分光し、X 線の波長と強度を測定する波長分散方式と、分光せず半導体検出器で測定し、波高分析器(マルチチャンネルパルスハイトアナライザ)で波長とエネルギー強度を得るエネルギー分散方式がある。

蛍光 X 線分析法は数 ppm レベルの成分の分析に有効であり、一般的に主成分の分析に用いられる。最近では放射光の利用による蛍光 X 線分析により、微量分析も可能となってきた。PM<sub>2.5</sub> など微量の大氣粉塵試料の分析には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析法が適用できる。エネルギー分散型蛍光 X 線分析法には以下のような長所がある。

- (1) 分析が迅速
- (2) 非破壊分析
- (3) スペクトルは化学的状態に影響されない
- (4) 同族元素の分析が容易
- (5) ホウ素からウランまでの分析が可能
- (6) 定性定量分析が可能である

蛍光 X 線分析法の問題点は、測定する蛍光 X 線がマトリックスの組成により吸収される強度の低下や、別のマトリックスでは共存元素の蛍光 X 線に励起されて強度が増加するマトリックス効果をいかに除去し、補正するかという点である。しかし、このような影響は、試料の厚さがろ紙上の煤塵やエアロゾルのように、数十  $\mu\text{m}$  以下の厚さでは無視できる。そのため、煤塵やエアロゾル中の成分測定は、蛍光 X 線法により精度よく分析ができる試料の 1 つである。

蛍光 X 線分析法はバルク分析法でないため、試料性状によって定量精度が大きく異なる。標準試料との比較分析や他方法による分析比較を行うことが精度管理において望ましい。

これらの方法による分析結果の精度管理にあたっては、試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するため、同一条件で採取した 2 つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度の測定対象物質について、両者の差が 30% 以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の  $\pm 15\%$  以内であることを確認する）こととされている。差が大きい場合は測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。また、類似標準試料の並行分析による測定値の精度管理を行うことも測定結果の精度管理に有効である。

無機元素に限らず全ての化学成分の分析において必須なことであるが、トラベルブランク試料による全行程の精度管理も重要である。

また、ICP/MS においては、ICP/MS による分析値は、低質量、中質量、大質量範囲で感度の安定性が異なるため、内標準元素をそれぞれの範囲で 1 成分（試料中に検出限界値以上の濃度で含まれていない成分）を目安として測定結果の補正を行う必要がある。

#### 7.4.4. 有機化学成分測定方法

ローボリュームサンプリングなどを用いて石英ろ紙等の上に捕集された大気粉塵中の多環芳香族 (PAH) 類を測定する方法について解説する。大気粉塵中の PAH 類は、有機溶媒による抽出、精製などの前処理操作をへて、HPLC 蛍光検出法あるいは GC/MS 分析法による機器分析を行う。HPLC 法で測定する場合は、測定対象 PAH の適切な励起波長と蛍光波長を設定し、得られたクロマトグラムから検量線法を用いて定量を行う。GC/MS 法で測定する場合には、抽出時にサロゲートを添加し、それを内標準物質とする内標準法で定量する。適応できる抽出法は、いずれの機器分析法においても同じである。

##### a) HPLC 分析法

環境大気中の浮遊粒子試料では、原則としてジクロロメタンを抽出溶媒として、ソックスレー抽出または超音波抽出法で捕集フィルタから PAH 類を抽出する。一般に環境大気中の浮遊粒子試料では、どの抽出法を用いても抽出できるが、特に、ディーゼル粒子のような炭素含量の多い浮遊粒子試料の場合は、ソックスレー抽出を用いる必要がある。また、抽出中の紫外線による PAH 類の分解等を避けるため、各操作はできるだけ遮光下で行う。

大気浮遊粒子には PAH 以外にも多くの夾雑物が含まれており、PAH 類の精度の高い分析を行うためには、夾雑成分を除くための前処理が必要となる場合がある。例えば、沿道で採取した試料のように夾雑物が多い場合には、シリカゲルカラム処理が行われている。

## b)GC/MS 法

環境大気中の浮遊粒子試料では、原則としてジクロロメタンを抽出溶媒としてソックスレー抽出又は超音波抽出法で捕集フィルタから PAH 類を抽出する。一般に環境大気中の浮遊粒子試料では、どの抽出法を用いても抽出できるが、特にディーゼル粒子のような炭素含有量の多い浮遊粒子試料の場合は、ソックスレー抽出を用いる必要がある。また、抽出中の紫外線による PAH 類の分解等を避けるため、抽出操作はできるだけ遮光下で行う。また、GC-MS による測定精度を向上させるために、内標準物質としてサロゲートを添加し測定結果を補正するとともに、回収率の測定等を行い分析の精度管理を行う。

これらの方法による分析結果の精度管理として、10 試料に 1 回以上、検量線の間程度程度の濃度の標準溶液を測定して、その感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて $\pm 20\%$ 以内であることを確認する。なお、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行うこととなる。

操作ブランク試験は、操作ブランクフィルタについて各測定対象成分の測定等の操作を行い、フィルタ又は試験液の調製、分析機器への試料の導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものである。

### 7.4.5. 炭素成分測定法

環境大気中の粒子状物質の主要成分である炭素成分は、粒子を石英繊維フィルタ上に捕集して、有機性炭素 OC (Organic Carbon)、元素炭素 EC (Elemental Carbon)、及び炭酸塩炭素 CC (Carbonate Carbon) の 3 種類に区別して分析を行う。

炭素成分を OC と EC に区別して分析するには、熱二酸化マンガン酸化法 (Thermal Manganese dioxide Oxidation method) TMO、あるいは熱分離熱分解補正法 (Thermal volatilization pyrolysis correction method) が一般に適用される。しかし、EC には標準となる物質が存在しないので、OC と EC との区別は分析法によって定義されているのが現状である。

TMO 法ではグラファイト微粒子の酸化特性に因んで、二酸化マンガンによって  $525^{\circ}\text{C}$  までは酸化されない炭素成分が EC と定義されている。一方、熱分離熱分解補正法では EC が光を吸収する性質に着目して、吸光に関わる炭素成分が EC とされ、ヘリウム(He)雰囲気中で分析試料を加熱して OC を揮発分離する過程で、熱分解して炭化する量を試料の吸光率変化をモニターして補正する。この補正法には、試料のレーザー光反射率あるいは透過率によるものがあり、それぞれ TOR (Thermal Optical Reflectance) 及び TOT (Thermal Optical Transmittance) と呼ばれる。

米国では、IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) や STN (Speciation Trend Network) などにおいて、熱分離熱分解補正法による炭素成分分析が広く適用されている。

熱分解 (炭化) の寄与を補正するために、分析器の光学部分 (He-Ne レーザーと光検出器) では、レーザー光を試料に照射し、試料からの反射及び試料を透過するレーザー光強度を連続モニターし、EC 量の変化を計測する。その変化量を利用して熱分解炭素量を補正する。大気粉塵試料の分離分析条件は、表 7.4.3 の通りである。

表 7.4.3 炭素フラクシオンと測定条件

炭素フラクシオン	測定条件	
	設定温度	分析雰囲気
OC1	120°C	He
OC2	240°C	He
OC3	450°C	He
OC4	550°C	He
EC1	550°C	98%He+2%O <sub>2</sub>
EC2	700°C	98%He+2%O <sub>2</sub>
EC3	800°C	98%He+2%O <sub>2</sub>

炭素燃焼法の定量限界値は、分析方法によるのと同様に石英繊維フィルタに含まれる炭素濃度値の変動に依存する。定量限界値をより低くするためには、使用前のフィルタを高温炉中で数時間加熱処理して、炭素汚染物を除く必要がある。通常、900°Cで4時間以上の加熱処理が必要である。このように加熱処理されたフィルタのブランク濃度は、平均的に OC 0.41±0.2µgC/cm<sup>2</sup>、EC 0.03±0.2µgC/cm<sup>2</sup>、全炭素 TC 0.44±0.2µgC/cm<sup>2</sup> 程度である。加熱処理された石英繊維フィルタから酸で揮散させた炭酸濃度は、時間が経過するとともに 0.0～1.0µgC/cm<sup>2</sup> と極めて大きくブランク値が変動する。石英繊維上の塩基性部位と環境大気中 CO<sub>2</sub> との反応による生成物が、ブランクレベルでこのように変動する原因のようである。全炭素量 10µg 以上が均一にフィルタに沈着している場合、一般に精度は 5%以下であるが、沈着が不均一な場合、繰り返し測定の結果は 30%程度変動することになる。

試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した 2 つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度の測定対象物質について、両者の差が 30%以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する）。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。2重測定はその必要性に応じて、一連の試料採取において試料数の 10%程度の頻度で行うとよい。

8. まとめ（1～7の知見を踏まえ、作成中）

未定稿