

# 無機元素の多元素同時測定法

(酸分解／ICP-MS 法)

## 無機元素の多元素同時測定法（酸分解／ICP-MS 法）

### 目 次

1. 概要 .....	1
2. 装置及び器具 .....	1
2.1 前処理 .....	1
2.2 分析装置 .....	2
2.3 使用器具 .....	3
3. 試薬 .....	4
4. 試験液の調製 .....	6
4.1 圧力容器の洗浄と確認 .....	6
4.2 試料フィルタの分解 .....	6
4.3 ブランクフィルタの分解 .....	7
5. 試験操作 .....	7
5.1 分析条件の設定と機器の調整 .....	7
5.2 試料の分析 .....	11
5.3 検量線の作成 .....	11
6. 大気濃度の算出 .....	12
7. 注意点 .....	12
8. 精度管理 .....	13
8.1 検出下限値、定量下限値の測定 .....	13
8.2 操作ブランク値の測定 .....	13
8.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正 .....	14
8.4 二重測定 .....	14
8.5 装置の感度変動 .....	14
8.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認 .....	15
【参考資料】発生源と指標成分 .....	18

## 無機元素の多元素同時測定法（酸分解／ICP-MS 法）

### 1. 概要

フィルタに捕集された微小粒子の分解法には、酸分解法、アルカリ融解法等があり、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、要求される測定値の信頼性等を勘案して選択される。

本マニュアルでは分解法として、多くの元素に適用できる圧力容器を用いた、硝酸、ふっ化水素酸、過酸化水素による分解法を例示した。ただし、この方法による酸分解法と同程度以上の分解方法があれば、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」等を参考にそれを採用してもよい。また分解溶液の分析法については、多元素を同時にかつ高感度で測定でき、国内で広く使用されている ICP-MS 法とした。

微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) には多くの無機元素が含まれるが、測定対象とする元素は巻末に示した参考資料「発生源と指標成分」や環境省が示している「微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分分析ガイドライン」を参考に地域の実情などを考慮して選定すること。元素の種類及び濃度によっては原子吸光法或いは ICP-AES 法を用いてもよい。それらの分析法については「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」及び関連 JIS 等を参考にされたい。ただし実施推奨項目のうちケイ素 (Si) はふっ化水素酸による酸分解では分析できないので蛍光 X 線等の分析法が必要となる。(注 1)

### 2. 装置及び器具

#### 2.1 前処理

##### 2.1.1 圧力容器分解装置

密閉容器に適切な酸などを入れて容器を加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うもの。装置としては、樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方法や、四ふっ化エチレン (以下、PTFE という) 内容器をステンレス製の外容器に入れて密閉し、恒温乾燥機等で加熱する方式などがある。分解装置本体、排気システム及び密閉容器よりなる。

##### (1) 分解装置本体

マイクロウェーブを用いて加熱する方式では、工業用高周波設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

##### (2) 排気システム

耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

##### (3) 密閉容器

微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、加圧防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

### 2.1.2 ホットプレート

温度調整機能( $\pm 10$  °C)を有し、分解に用いる硝酸、ふっ化水素酸、過酸化水素の沸点以上の温度に加熱できるもの。(注 2)

## 2.2 分析装置

ICP 質量分析(ICP-MS)装置にて分析する。前処理した試料溶液をプラズマ中に噴霧し、プラズマ中で生成する測定対象元素のイオン種を質量分析計で分離・定量するもの。試料導入部、イオン化部、インターフェース部、質量分析部、検出部よりなる。(注 3)

### (1) 試料導入部

試料吸引量を制御できかつ一定流量で送液が可能なポンプ、及び同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能を持った霧化装置を有し、温度制御が可能な冷却機能を有するもの。試料導入ラインの材質は、石英、PTFE 等汚染を生じないものであること。

### (2) イオン化部

プラズマトーチ、誘導コイルで構成され、プラズマトーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入されるもの。工業用高周波設備として許可されている周波数を用いて、高周波出力を発生することができる装置であること(注 4)。

### (3) インターフェース部

ニッケル、銅あるいは白金等でできた細孔により、大気圧プラズマと質量分析部を介す。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、対象元素の信号強度に換算して 0.001 ng/mL 以下であること。

### (4) 質量分析部

電場(四重極)型または磁場型の質量分析計で、走査範囲は 5~250 amu 以上であり、分解能は 5 %ピーク高さにおいて 0.65~0.8 amu であること。また、任意の質量数にピークジャンプが可能であり、任意に各質量数のデータ取りこみ時間を変えられるもの。

### (5) 検出部

検出器はチャンネルトロンまたは2次電子増倍管等からなる。

### (6) アルゴンガス

純度 99.99 %以上。

### (7) 運転条件

装置の状態を把握するために、装置製造者から指定された方法により装置の運転状態の確認が行えるもの。装置の質量目盛、質量分解能、感度等のチェックは低・中・高質量の元素を含んだ標準溶液により行い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングが行えるもの。

## (8) 半定量

試料中に含まれる元素の概略濃度が求められるように、半定量分析あるいはそれと同等の機能を有するデータ解析機能が含まれていると便利である。

## 2.3 使用器具

基本的には、ポリエチレン製容器に入れた約 3.5 mol/L 硝酸溶液(硝酸(1+3))に半日以上浸した後、水で十分洗浄する。なお、購入後初めて使用する場合には、洗剤で洗った後アセトン、水で洗浄し、さらに約 3.5 mol/L 硝酸溶液に半日以上浸した後、水で十分洗浄する(注 5)。

### (1) フィルタ 保存用袋

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

### (2) フィルタ 保存用容器

清浄な硬質ガラス製シャーレ、ポリエチレン製等のものを用いる。

### (3) はさみ、カッター

セラミック製または金属製のはさみまたはカッターを用いる。材質による汚染が生じないように、十分にメタノール等で洗浄したものを用いる。(注 6)

### (4) ピンセット

PTFE 製等の測定対象元素の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

### (5) ビーカー

PTFE 等を材質とし、4.2 の操作における使用条件下で耐熱・耐酸性を有し、測定対象元素の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

### (6) 時計皿

PTFE 等を材質とし、4.2 の操作における使用条件下で耐熱・耐酸性を有し、測定対象元素の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

### (7) 全量フラスコ

JIS 規格など公的に容量が規定され、且つ、測定対象元素の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。希釈、定容にあたっては、溶液の比重が既知の場合、あるいは実測できる場合にはフラスコの代わりに重量法で行ってもよい。

### (8) 試料容器

ポリプロピレン製あるいは PTFE 製等の測定対象元素の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

### (9) マイクロピペット

プッシュボタン式液体用微量体積計または自動注入装置で校正済みのものを使用する。測定元素の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。またピペット本体からの汚染が生じないように十分注意する(注7)。

#### (10) 手袋

化学実験用の清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

### 3. 試薬

#### (1) 水

蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557 に規定する試薬類の調製、微量分析の試験等に用いるものを使用する。測定対象元素が不純物として含まれないこと。

#### (2) ふっ化水素酸

分析用高純度規格またはこれと同等以上の純度のものを用いる。測定対象元素の含有量が 0.1 ng/mL 以下のもの。測定対象元素の汚染がないことを確認した後に用いる。

#### (3) 硝酸

分析用高純度規格またはこれと同等以上の純度のものを用いる。測定対象元素の含有量が 0.1ng /mL 以下のもの。測定対象元素の汚染がないことを確認した後に用いる。

#### (4) 過酸化水素

分析用高純度規格またはこれと同等以上の純度のものを用いる。測定対象元素の含有量が 0.1ng /mL 以下のもの。測定対象元素の汚染がないことを確認した後に用いる。

#### (5) 希硝酸 (約 0.3~1 mol/L)

標準溶液や試料溶液の調製に用いる。希硝酸の濃度は約 0.3~1 mol/L の範囲で作成し、全ての標準溶液や試料溶液で同一濃度のものを使用する。(3)の硝酸を(1)の水で希釈して作成し、その濃度は、無機元素の保存性の観点からは、例えば約 0.7 mol/L や約 1 mol/L の希硝酸が望ましいが、ICP-AES の分析でも併用する場合には濃度を低くし、例えば約 0.3 mol/L にするとよい。なお、ここで示した濃度である約 0.3 mol/L、0.7 mol/L、1 mol/L はそれぞれ(2+98)、(5+95)、(7.5+92.5) HNO<sub>3</sub> に対応している。

#### (6) メタノール、アセトン

器具等の洗浄に用いる。

試薬特級またはこれと同等以上の純度のものを用いる。測定対象元素の汚染がないことを確認した後に用いる。

#### (7) 標準原液及び溶液

##### ① 標準原液

計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)に対して適合した標準液を用いる。これらの標準原液は、硝酸溶液のものをを用いると ICP-MS の分析において妨害を受けにくい。ただし、元素によっては塩酸溶液など硝酸溶液以外で調製されており、硝酸溶液で希釈した検量線用標準溶液の濃度

範囲において ICP-MS 分析に影響の無いことを確認して用いる。また、その他の測定対象元素の汚染がないことを確認した後に用いる。(注 8)

## ②混合標準原液

国家計量標準にトレーサブルな標準液またはこれと同等のものを用いる。多くの元素を混合した ICP-MS 用の金属混合標準液が市販されているので、それを使用してもよい。(注 8)

## ③混合標準溶液

①の各標準原液または②の混合標準原液の適量を全量フラスコ 50 mL にとり、希硝酸(約 0.3~1 mol/L)を標線まで加え混合標準溶液を調製する。この溶液の濃度は、5.3 の「検量線の作成」において調製する標準濃度系列を考慮して設定し、必要に応じて複数の混合標準溶液を調製する。(注 9)

## ④内標準原液及び溶液調製

国家計量標準にトレーサブルな標準液またはこれと同等のものを用いる。

内標準に用いる元素は、大気試料中に含まれていないか、または含まれていても添加する内標準元素の濃度によってはその影響が無視できるもの、不純物含有量の少ないものを用いる。以下、一般的な大気中にはほとんど存在しない In を内標準原液(1,000,000 ng/mL)として用いる場合の調製法について例示する。

内標準原液 In(1,000,000 ng/mL) 0.25 mL を全量フラスコ 50 mL にとり、希硝酸(約 0.3~1 mol/L)を標線まで加え 5000 ng/mL の内標準溶液を調製する。なお、測定対象元素の汚染がないことを確かめた原液を用いる。内標準法で測定する場合には、この内標準溶液の一定量を試験液や標準濃度系列に添加する。この内標準溶液は冷暗所保存し、未使用状態でも1ヶ月ごとに再調製することが望ましい。

参考として、表 3-1 に内標準元素の選択を示す。なお、大気中の PM<sub>2.5</sub> は表 3-1 に示した内標準元素も含有している場合が多いため、内標準法を採用する場合には、試験液中の内標準元素の含有量が、内標準元素の添加量に比べて定量分析を行う上で問題にならない程度に低いことを確認する必要がある(目安として、試験液中に内標準元素が存在する場合には、試験液中で 100 倍以上の濃度となるように添加する。)

表 3-1 内標準元素の選択（例）

被測定元素	内標準元素	代替内標準元素
Cr	45 Sc	59 Co
Mn	45 Sc	59 Co
Ni	45 Sc	59 Co
Cu	59 Co	89 Y
Zn	59 Co	89 Y
As	89 Y	115 In, 103 Rh
Se	89 Y	115 In, 103 Rh
Mo	89 Y	115 In, 103 Rh
Cd	115 In	89 Y, 103 Rh
Sb	115 In	89 Y, 103 Rh
Pb	205 Tl	209 Bi

#### ⑤チューニング用標準原液及び溶液調製

化学分析用規格またはこれと同等以上の規格のものを用いる。

チューニングは低・中・高質量の元素を含んだ標準溶液により、最低3質量数を同時にモニターしながら行う。チューニング用標準原液の成分の一例として Li、Y、In、Ce、Ba、Tl 等が挙げられる。チューニング用標準原液を、分析装置の状態管理に適した濃度まで希硝酸（約 0.3～1 mol/L）を用いて全量フラスコで希釈する。一般的に、低・中・高質量の 3 元素の溶液を各 1 ng/mL あるいは 10 ng/mL になるよう同一濃度に混合したものを用いることが多い。

## 4. 試験液の調製

### 4.1 圧力容器の洗浄と確認

試料の分解を行う際には、密閉容器に適量の酸を加え、密閉容器を十分に洗浄し、汚染がないことを確認した後に試料の分解操作を行う。マイクロウェーブを用いる方式の圧力分解条件の一例を以下に示す。（注 10）

処理時間	2 分	1 分	6 分	6 分	10 分	3 分
出力	250 W	0 W	250 W	400 W	650 W	400 W

### 4.2 試料フィルタの分解

直径 47 mm の円形フィルタを例とした操作例を以下に示す。ただし、「8.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認」で記載した認証標準物質により測定値の信頼性が確保された方法であればこの限りではない。

PM2.5 を捕集したフィルタをセラミックス製のはさみ等で 1/2 量にカットする（注 11）。円形フィルタは、必ずフィルタの中心を通るよう扇型に切断する。切断刃はフィルタ毎に洗浄する。

カットしたフィルタを密閉容器に入れ、分解装置の性能や分解条件に応じた適切な量の硝酸、ふっ化水素



酸及び過酸化水素を加え圧力容器分解装置にて分解を行う(汎用性の高い条件として、硝酸 5 mL、ふっ化水素酸 2 mL、過酸化水素 1 mL(注 12))。分解効率を確認する場合は、分解終了後のフィルタを同じ手順で再度、分解操作を行い、それぞれを分析するとよい。分解終了後、密閉容器を十分に冷却し、容器の蓋を開け、容器内の分解溶液を、PTFE 製ビーカーに移す。密閉容器内部及び分解後のフィルタは水で 3 回程度洗浄し、その洗液も PTFE 製ビーカーに合わせる。

この PTFE 製ビーカーをホットプレートに置き、時計皿を少しずらした状態でのせた後、試料溶液を 0.1 mL 程度になるまで、加熱蒸発させる(注 13)。このとき決して乾固させてはならない。希硝酸(約 0.3~1 mol/L)を少量加えて数分間加温し、この溶液を全量フラスコ(10~50 mL)に移す(注 14)(注 15)。PTFE 製ビーカーを希硝酸(約 0.3~1 mol/L)で数回洗浄し、その洗液も全量フラスコに合わせる。内標準法で測定する場合には、内標準溶液を適切な濃度になるよう添加する。希硝酸(約 0.3~1 mol/L)を全量フラスコの標線まで加えたものを試験液とし、できるだけ速やかに分析する。圧力分解後の前処理操作は、クリーンベンチ内等清浄な環境で行うことが望ましい。

残ったフィルタを保存する場合は、清浄な硬質ガラス製シャーレやポリ袋等に入れ保存する。

### 4.3 ブランクフィルタの分解

トラベルブランクフィルタ及び操作ブランクフィルタについても 4.2 と同様の操作を行う。

## 5. 試験操作

### 5.1 分析条件の設定と機器の調整

#### (1) チューニング

ICP-MS 法は装置の質量目盛、質量分解能、感度等の調整を行うため、低・中・高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低3質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

3.(7)⑤で調製したチューニング用標準溶液で行い、装置性能が良好な状態に維持されていることを分析開始毎に確認する。

#### (2) 測定元素と測定質量数の例 (注 1)

測定対象元素	Na	Al	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
測定質量数	23	27	39	43	45	47	51	52	55	57	59	60	63

測定対象元素	Zn	As	Se	Rb	Mo	Cd	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Hf
測定質量数	66	75	82	85	95	111	121	133	137	139	140	147	178

測定対象元素	Ta	W	Pb	Th	In(内標準元素)
測定質量数	181	182	208	232	115

※・・・試験液が十分ある場合、複数の質量数を同時選択し各元素の測定値の確からしさをさらに確保することが推奨される。

### (3) 試料マトリックスによる妨害

ICP-MS 法は、高感度測定が可能であるが、共存元素によるマトリックス干渉の影響を大きく受ける場合がある。特に、質量数 80 以下の元素では、アルゴンや酸素、塩素等の分子イオンによる干渉を受ける。試料の液性が塩酸や硫酸酸性では干渉を受けやすいため、硝酸酸性にすることを原則とする。海塩粒子が多く含まれている試料は、塩素原子がアルゴン等と共に妨害となるイオン種を生成するため、本法の適用の際に検討が必要である。ICP-MS 法における妨害成分例を表 5.1-1、及び表 5.1-2 に示す。

表 5.1-1 酸により生成する主な分子イオン

m/z	妨害を受ける元素	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
20	Ne(90.5 %)	OH <sub>2</sub>		
21	Ne(0.27 %)	OH <sub>3</sub>		
22	Ne(9.2 %)			
23	Na(100 %)			
24	Mg(79.0 %)			
25	Mg(10.0 %)			
26	Mg(11.0 %)	CO, N <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H, COH NO		
27	Al(100 %)			
28	Si(92.2 %)			
29	Si(4.7 %)			
30	Si(3.1 %)			
31	P(100 %)	NOH		S SH, S S, SH SH
32	S(95.0 %)	O <sub>2</sub>		
33	S(0.75 %)	O <sub>2</sub> H		
34	S(4.2 %)	O <sub>2</sub>		
35	Cl(75.8 %)	O <sub>2</sub> H		
36	S(0.02 %), Ar(0.34 %)	Ar ArH Ar ArH Ar	ClH	S SH
37	Cl(24.2 %)		Cl	
38	Ar(0.06 %)		ClH	
39	K(93.2 %)			
40	Ar(99.6 %), K(0.01 %), Ca(96.9 %)			
41	K(6.7 %)		ArH	
42	Ca(0.65 %)	ArH <sub>2</sub>		
43	Ca(0.14 %)			
44	Ca(2.1 %)	CO <sub>2</sub>		
45	Sc(100 %)	CO <sub>2</sub> H		

46	Ti(8.2 %)	NO <sub>2</sub>		SN
47	Ti(7.4 %)			SN
48	Ca(0.19 %), Ti(73.7 %)			SO, SN
49	Ti(5.4 %)		ClH	SO
50	Ti(5.2 %), V(0.25 %), Cr(4.4 %)	ArN		SO
51	V(99.8 %)		ClO, ClN	
52	Cr(83.8 %)	ArC, ArO	ClOH	SO
53	Cr(9.5 %)		ClO	
54	Cr(2.4 %), Fe(5.8 %)	ArN	ClOH	
55	Mn(100 %)	ArNH		
56	Fe(91.8 %)	ArO		
57	Fe(2.2 %)	ArOH		
58	Fe(0.29 %), Ni(68.3 %)			
59	Co(100 %)			
60	Ni(26.1 %)			
61	Ni(1.1 %)			
62	Ni(3.6 %)			
63	Cu(69.2 %)			
64	Ni(0.91 %), Zn(48.6 %)			SO <sub>2</sub> , S <sub>2</sub>
65	Cu(30.8 %)			SO <sub>2</sub> , S <sub>2</sub>
66	Zn(27.9 %)			
67	Zn(4.1 %)			SO <sub>2</sub> , S <sub>2</sub>
68	Zn(18.8 %)	ArN <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>	
69	Ga(60.1 %)			SO <sub>2</sub> , S <sub>2</sub>
70	Zn(0.62 %), Ge(20.5 %)	ArNO	ClO <sub>2</sub>	
71	Ga(39.9 %)		ArCl	
72	Ge(27.4 %)	Ar <sub>2</sub>		ArS
73	Ge(7.8 %)		ArCl	ArS
74	Ge(36.5 %), Se(0.87 %)	Ar <sub>2</sub>		ArS
75	As(100 %)		ArCl	
76	Ge(7.8 %), Se(9.0 %)	Ar <sub>2</sub>		ArS
77	Se(7.6 %)	Ar <sub>2</sub> H	ArCl	
78	Se(23.5 %), Kr(0.36 %)	Ar <sub>2</sub>		
79	Br(50.7 %)	Ar <sub>2</sub> H		
80	Se(49.8 %), Kr(2.3 %)	Ar <sub>2</sub>		SO <sub>3</sub>
81	Br(49.3 %)	Ar <sub>2</sub> H		SO <sub>3</sub> H

参考文献:河川広司、中原武利編:プラズマイオン源質量分析(学会出版センター)p.51

表 5.1-2 分子イオンによる各元素への影響度合(BEC)

Matrix : 50 mg/L each

Unit : ng/mL

m/z	Element	Pure water	1% HNO <sub>3</sub>	Na	Mg	Si	Cl	K	Ca
52	Cr	ArC 1							
53	Cr						ClO 0.2		
54	Fe		ArN 10						
55	Mn								
56	Fe	ArO 100			MgO <sub>2</sub> 60				CaO 10
57	Fe	ArOH 15			MgO <sub>2</sub> 8				CaOH 30
60	Ni								CaO 0.1
61	Ni								CaOH 2
62	Ni								
63	Cu			ArNa 1					
64	Zn				ArMg 2				
65	Cu				ArMg 0.2				
66	Zn				ArMg 0.4				
67	Zn						ClO <sub>2</sub> 0.1		
68	Zn					ArSi 0.8			
75	As						ArCl 0.05		
76	Se	Ar <sub>2</sub> 150							
77	Se						ArCl 0.2		
78	Se	Ar <sub>2</sub> 15							
82	Se								
92	Mo								
94	Mo								
95	Mo							ArOK 0.04	
96	Mo					ArSi <sub>2</sub> 0.2			
97	Mo								
98	Mo					ArSi <sub>2</sub> 0.01			
100	Mo								

<Conditions>RF power: 1.35 kW, Sampling depth: 7 mm, Carrier gas:1.2 L/min, Sample uptake: 0.5 mL/min.

## 5.2 試料の分析

4.2 の処理を行った試験液を ICP-MS に導入し、対象元素の質量数のイオンカウント値を測定する。内標準法で定量する場合は、内標準元素の質量数のイオンカウント値も測定する。5.3 で作成した検量線から測定対象元素の量を求め、試験液中の分析値 (ng/mL) を求める。

4.3 で調製したトラベルブランク及び操作ブランクフィルタの試験液についても、上記と同一の測定方法でトラベルブランク値及び操作ブランク値を測定する。

## 5.3 検量線の作成

### (1) 標準液の作成

#### ①内標準法

3.(7)で調製した標準溶液を全量フラスコ 50 mL にゼロを含め 6 段階程度に取り、内標準溶液 (例えば、In が 5000 ng/mL) を 0.5 mL 加えた後、希硝酸 (約 0.3~1 mol/L) を標線まで加え、標準濃度系列を調製する (注 16)。

#### ②絶対検量線法

3.(7)で調製した標準溶液を全量フラスコ 50 mL にゼロを含め 6 段階程度に取り、希硝酸 (約 0.3~1 mol/L) を標線まで加え、標準濃度系列を調製する (注 16)。

### (2) 検量線の作成

#### ①内標準法

(1)①で調製した標準濃度系列を ICP-MS 装置に導入し、各測定対象元素と内標準元素とのイオンカウント値の比を測定する。測定対象元素の濃度とイオンカウント値の比との関係から検量線を作成する。検量線の作成は測定開始毎に行う。

#### ②絶対検量線法

(1)②で調製した標準濃度系列を ICP-MS 装置に導入し、各測定対象元素のイオンカウント値を測定する。測定対象元素の濃度とイオンカウント値との関係から検量線を作成する。検量線の作成は測定開始毎に行う。

最小二乗法による回帰式 (検量線) は、通常では切片が得られる形 ( $y=ax+b$ :  $a$  は傾き、 $b$  は切片) で求められるが、このように求めた検量線では、環境試料のように濃度範囲が広いほど、高濃度域の測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、低濃度域では検量線の信頼性が低下し、測定値の誤差が大きくなりやすい。この問題を回避するためには、①低濃度側、高濃度側それぞれの検量線を作成する等、誤差が広がらない濃度範囲内での検量線とする、②濃度ゼロに相当する標準液を 5 回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、傾きだけを最小二乗法を用いて求めて検量線を作成する、等の方法が有効である。

大気中の微小粒子状物質に含まれる無機元素を測定する場合、元素によってその存在する濃度差は非常に大きいものとなる。したがって、対象とする元素によって検量線の範囲が大きく異なるため、元素の濃度に合わせた適切な範囲の検量線が必要となる。例えば元素毎に 0~1、0~10、0~100 ng/mL のように 100 倍程度の濃度差をつけて検量線用混合標準液のマトリックスを合わせることも可能である。マトリックスを合わせた標準液は用時調製とする。(注 16)

また、全ての元素を ICP-MS で測定するのではなく、元素の濃度に応じて複数の分析機器を使用したり、

分析装置の定量範囲に合わせて試験液を段階的に希釈して測定することも適切である。(注 1)(注 17)(注 18)

## 6. 大気濃度の算出

大気中の微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)に含まれる対象元素の濃度は以下の式を用いて算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S}{s \times V}$$

$C$  :大気中の微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)に含まれる対象元素濃度(ng/m<sup>3</sup>)

$M_s$  :PM<sub>2.5</sub>に対応した試験液の対象元素分析値(ng/mL)

$M_b$  :ブランクに対応した試験液の対象元素分析値(ng/mL)

※ 操作ブランク値とトラベルブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。

$E$  :試験液の定容量(mL)

$S$  :PM<sub>2.5</sub>試料を捕集したフィルタ面積(cm<sup>2</sup>)

$s$  :分析に用いたフィルタ面積(cm<sup>2</sup>)

$V$  :捕集量(m<sup>3</sup>)

## 7. 注意点

### (1) フィルタ

#### ① ブランクフィルタ

秤量時、分析時以外は清浄なポリ袋内等で保管する。取り扱いに注意する。

#### ② PM<sub>2.5</sub> 試料を捕集したフィルタ

保存用袋等に1試料ずつ、個別の袋に入れて冷暗所で保管する。

### (2) 汚染防止

粒子状物質中の微量元素を測定するため、使用する前処理分析器具はあらかじめ約3.5 mol/L硝酸溶液に漬けたものを洗浄して用いる。試薬においても極力コンタミネーションを防ぐよう注意する。

### (3) 圧力容器分解法

分解操作が終了した後、密閉容器を十分に冷却してから密閉容器をはずす操作を行う。内圧が十分に下がっていない場合、内容物が噴出す恐れがあるので十分に注意する。圧力容器分解法は急激に圧力を上げると危険であるため、適当な分解条件を検討すること。また、ふっ化水素酸を用いた場合、ICP-MS装置内のチャンバやトーチ等石英や硬質ガラス製部品にダメージを与えるおそれがあるため、溶液化した試料を乾固する直前まで蒸発し、残存するふっ化水素酸を揮散させておく必要がある。このとき、乾固しないように十分に注意する。

密閉容器による分解操作は密閉系であるため外部からの汚染が起こりにくい、溶液化した試料の蒸発操作は開放系であるために汚染を受けやすいので、この操作中に汚染を受けないよう、クリーンベンチ内

等清浄な環境で行うことが望ましい。また、自動濃縮機能を有する圧力容器分解装置も市販されている。

## 8. 精度管理

### 8.1 検出下限値、定量下限値の測定

#### (1) 装置検出下限、装置定量下限

チューニング等により最適化した分析装置において、十分に低い濃度まで測定できることを確認するために行うものである。

検量線作成時の最低濃度(装置定量下限付近)の標準溶液について、所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。5回以上測定して、その標準偏差( $s_i$ )を算出し、その3倍を装置検出下限、10倍を装置定量下限とする。

$$\text{装置検出下限} = 3s_i \quad (\text{ng/m}^3)$$

$$\text{装置定量下限} = 10s_i \quad (\text{ng/m}^3)$$

#### (2) 方法検出下限、方法定量下限

フィルタや試薬に由来するブランクや前処理操作中の汚染等による分析操作上の工程に起因するものである。

操作ブランク値がある場合には、5試料以上の操作ブランク試験用の溶液について所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。その標準偏差( $s_m$ )を算出し、その3倍を方法検出下限、10倍を方法定量下限とする。

$$\text{方法検出下限} = 3s_m \quad (\text{ng/m}^3)$$

$$\text{方法定量下限} = 10s_m \quad (\text{ng/m}^3)$$

(1)および(2)で得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値として、PM<sub>2.5</sub>中の元素濃度の計算や報告に用いる。定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、低減するよう調整する。

装置定量下限は使用する測定機器や条件によって異なるため、機器の分析条件を設定した場合等必要に応じて1回以上測定し、十分に低いことを確認する。また、日常的には濃度ゼロの標準溶液の繰り返し分析を行ってカウント値や標準偏差をチェックし、装置の状態を適切に管理する必要がある。日常的なチェックにおいて定量下限値が悪くなった場合や、測定条件の変更等があった場合には、再度(1)の操作を行う必要がある。

方法定量下限は操作ブランクの影響を大きく受けるので、操作ブランク値を適切に管理する必要があるが、これについての頻度や対処法は8.2に示す。

### 8.2 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、フィルタの分解操作、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、試料の測定に先だって行うものである。器具、試薬、操作工程等の変更や汚染の発生等、測定条件や測定環境の影響を受けるので、一連の測定毎にその都度行わなければならない。

5試料以上の操作ブランク用フィルタについて所定の操作により各測定対象元素の操作ブランク値を求める。操作ブランク値の大気濃度への換算値は極力低減を図るように管理するが、大きくなった場合には、

前処理および分析装置、分析環境等を十分にチェックし、操作ブランク値を低減した後、再測定する。

### 8.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析し、トラベルブランク値とする。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染の可能性がある場合には必ず行わなければならないが、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば、毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク値について十分検討しておく、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランク試験は、調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる一連の試料採取において、試料数の 10 %程度の頻度で少なくとも 3 試料以上行い、その平均値及び標準偏差( $s$ )を求めて以下のように測定値の補正を行う。なお、この 3 試料のトラベルブランク測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって、測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられる必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

- ①トラベルブランク値の平均値(以降トラベルブランク値という)が操作ブランク値と同等とみなせる時は移送中の汚染は無視できるものとして、4.2 で調製した試験液の分析値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。
- ②移送中に汚染がありトラベルブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、4.2 で調製した試験液の分析値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算し、検出下限値や定量下限値はトラベルブランク値を測定した時の標準偏差( $s$ )から求める。

移送中の汚染の影響を受けて、トラベルブランク値による定量下限値が大きくなってしまった場合、通常では検出されるような濃度の試料であっても下限値未滿となる危険があるので、このような場合には汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料採取を行う。

### 8.4 二重測定

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元素について、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)。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。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。

二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。

### 8.5 装置の感度変動

内標準法の場合、10 試料に 1 回以上、定期的に検量線の中間程度の濃度の標準溶液を測定して、内標準元素の感度が検量線作成時に比べ大きく変動していないことを確認する。また、測定対象元素と内標準元素との相対感度の変動が、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が、できるだけ $\pm 10$  %以内であることが望ましい。絶対検量線法の場合、測定対象元素の感度の変動が、検量線作成時の感度に比べて $\pm 20$  %以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10$  %以内であることが望ましい。

感度変動が $\pm 20$  %以内であれば感度補正を行い、 $\pm 20$  %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。

更に ICP-MS 装置は、メモリー効果による妨害を確認するため、濃度ゼロの標準液を測定し(バックグラウンド測定)、測定結果が装置の検出下限値の 10 倍以上になった場合は、測定を中断して機器を再調整し、検量線を作成しなおす。

## 8.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

分解条件及び ICP-MS 測定条件の検討には、認証標準物質(Certified Reference Material: CRM)を用いるとよい。一連の分析操作により得られる測定値の信頼性を担保するために、定期的に確認を行うことが必要である。

標準物質は、その物質中の測定対象となる各元素の含有量が保証されている物質である。特に大気粉じんのように組成が複雑な環境試料については、測定システムを総合的に校正するために、測定対象物質とできるだけ組成が似た標準物質を分析することにより、用いた分析方法の妥当性を検証することができる。

大気浮遊粉じんと組成の近い標準試料として一般に入手可能なものとしては、以下のものがある。

NIST): SRM1648a Urban Particulate Matter. (注 19)

NIST): SRM2783 Air Particulate on Filter Media (注 19)

NIES): CRM No.8(自動車排出粒子) (注 20)

NIES): CRM No.28(都市大気粉塵) (注 20)

AIST): NMIJ CRM 7308-a(トンネル粉塵) (注 21)

- (注 1) このマニュアルで示した ICP-MS 法は多元素を高感度に測定できるが、PM<sub>2.5</sub>に含まれる無機元素はそれぞれ濃度差があるので分解後の測定溶液の濃度に応じて適切な分析装置を用いてよく、例えば比較的高濃度で存在する低質量数側のアルカリ金属、アルカリ土類金属等は、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)にて測定することができる。ICP-MS は多元素を一度に分析できる利便性もあるが、測定溶液の濃度に適した複数の分析装置を使い分けることも測定値の信頼性を確保するためには有効である。また、高濃度で存在する無機元素を測定する場合には、4.2 で調製した試験液の他に、これを適宜希釈した試験液も準備し、測定装置に適した検量線の範囲においてそれぞれの試験液を測定するとよい。
- (注 2) 金属製のものは、酸による腐食(錆び)により汚染を引き起こす可能性があるため、グラファイト製の耐酸性の素材のものが望ましい。
- (注 3) ICP-MS には、コリジョン(リアクション)セルをイオンレンズと四重極マスフィルタの間に設置し、スペクトル干渉を低減する工夫がなされたものもある。各メーカーで方式に違いもあり、その効果も異なるので、元素毎に使用の有無も含めて適切な条件により分析を実施する。
- (注 4) イオン化部として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。
- (注 5) 一般ガラス製品は用いないことが望ましい。
- (注 6) 金属製のものはとくに、錆びや破損した欠片による汚染を引き起こす可能性があるため注意して使用する。
- (注 7) マイクロピペットの校正は、水を分取し、化学天秤により秤量する。調製した分取量に相当する重量であることを確認する。
- (注 8) トリウム(Th)は単元素の標準溶液の入手が困難であるため、測定対象である場合には Th を含

む混合標準溶液を入手する。国家計量標準にトレーサブルなものを使用する。

- (注 9) スペクトル干渉の有無や溶液の安定性を考慮して混合標準溶液を調製する。具体的には、塩化物イオンの共存で沈殿を生成する Ag や塩酸酸性で安定な Sb などには特に注意が必要である。同一濃度に調製した単元素の標準溶液と混合標準溶液を分析し、得られた強度を比較して確認するとよい。
- (注 10) マイクロウェーブを用いて加熱する場合、装置の機種により同じ出力でも容器内温度は異なるので、圧力容器内の温度が概ね 200 °C 以上になるように分解条件を設定する。
- (注 11) フィルタの 1/2 量の使用は目安であり、残りの 1/2 量を再分析用や他の分析項目用として保存しておくことを想定した例である。試料採取量が少ない場合や定量的な切断が困難な場合には、フィルタの全量を用いる。プラスチック製のサポートリング付きのフィルタを使用する場合には、サポートリング及びフィルタとの接着部分に無機元素が含まれている可能性があるため、その部分を取り除いてフィルタ部分のみを分解に用いる。
- (注 12) 過酸化水素は、ブラックカーボンの効率のよい分解や、粉じん濃度が高いときに添加するとよいが、当該地域の微小粒子において過酸化水素がなくても十分分解できるのであれば、入れなくてもよい。事前に分解効率を確認して使用の有無を判断する。圧力容器分解では、加熱によって過酸化水素そのものが分解して密閉容器内の圧力が急激に高まり、密閉容器の耐圧性能を超えてバーストすることがあるので、注意を要する。分解に用いる酸にはほかに塩酸、硫酸、過塩素酸などがあり、測定対象とする元素によってはそれらを単独あるいは何種類か混合して用いることもあるが、ICP-MS の測定で妨害を与える恐れがあるので使用する場合には干渉等の影響が無いよう十分に注意すること。
- (注 13) 加熱蒸発時の温度は硝酸、ふっ化水素酸、過酸化水素の沸点以上の温度であり、かつ、170 °C を超えないこと。
- (注 14) 大気中濃度の高低や分析装置への導入に必要な量によって、全量フラスコの容量を決定する。大気濃度が低いことが想定される場合には、定容量を少なくし、測定溶液の濃度をできるだけ高くすることが望ましいが、機器分析に必要な溶液量は確保する必要がある。
- (注 15) 希硝酸が蒸発しないように、50 °C 程度で加温する。
- (注 16) 標準溶液の濃度範囲は、試験液中の目的元素の想定濃度範囲に対応させること。また、主要元素濃度によっては、マトリックスマッチングを行うことが望ましい。  
マトリックスを合わせた検量線用の標準溶液を調製する場合、地域の PM<sub>2.5</sub> 中の元素濃度に応じて調製する。地域における元素濃度情報が不足する場合には、過去の調査事例等を参考にするとよい。一例として「微小粒子状物質曝露影響調査報告書(平成 19 年 7 月、環境省)」に PM<sub>2.5</sub> 中の元素濃度が示されている。
- (注 17) 検量線作成用の混合標準溶液の調製方法として、各元素を同じ濃度に調製すると、多元素を混合する場合でも操作上の混乱や間違いが少なくなる。
- (注 18) 濃度範囲が広い場合には、低濃度ではパルス、高濃度ではアナログによる検出となり、これら 2 つの領域で感度差が生じる可能性がある。チューニングにおいてパルス/アナログの感度差を適切に補正する必要があるが、パルス検出領域で検量線を作成しておき、検量線の上限を超えた元素については適宜希釈して分析することも、この危険性を除く一つの方法である。
- (注 19) U.S.NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY.
- (注 20) NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES.

(注 21) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY.

【参考資料】発生源と指標成分

この表は大気環境のPM<sub>2.5</sub>成分と発生源との関係を事例的に表したものである。この成分を分析することでここに挙げたすべての発生源寄与割合の推定ができるとは限らない。また、これら以外の発生源として黄砂、石炭燃焼、火山活動、船舶、鉄道、セメント工業などもあり、地域の実情に応じて適切に選定する必要がある。

成分名	海塩粒子	土壌	道路粉じん	自動車排気	ブレーキ粉じん	タイヤ粉じん	鉄鋼工業	石油燃焼	廃棄物焼却	野焼き
Na	○								○	
Si*										
Al		○	○							
K									○	○
Ca		○	○				○			
Sc		○	○							
Ti*		○	○		○		○			
V								○		
Cr							○		○	
Mn*							○			
Fe			○		○		○			
Co*										
Ni							○	○		
Cu*					○		○		○	
Zn						○	○		○	
As									○	
Se*										
Rb*										
Mo*										
Sb					○				○	
Cs*										
Ba*					○					
La*										
Ce*										
Sm*										
Hf*										
W*										
Ta*										
Pb*										
Th*										
EC**				○				○		

\*微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）成分分析ガイドラインに示された実施推奨項目

\*\* EC（元素状炭素）は無機元素ではないが自動車排気及び石油燃焼の指標元素である