

第5章

【3】 金属成分の酸分解法による 多元素同時測定法 (ICP-MS 法)

第5章
【3】 金属成分の酸分解法による多元素同時測定法 (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	2
3. 試薬	3
4. 試験液の調整	5
4.1 圧力容器の洗浄と確認	5
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	6
5. 試験操作	6
5.1 分析条件の設定と機器の調整	6
5.2 試料の分析	7
5.3 検量線の作成	7
6. 大気濃度の算出	11
7. 注意点	11
8. 精度管理	12
8.1 検出下限値、定量下限値の測定	12
8.2 操作ブランク値の測定	12
8.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正等	12
8.4 2重測定	13
8.5 装置の感度変動	13
8.6 条件の検討及び精度確認	13
9. 参考文献	14

第5章

【3】 金属成分の酸分解法による多元素同時測定法 (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。

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による酸分解法を例示した。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、それを採用してもよい。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国内で広く使用されている ICP-MS 法とした。

本マニュアルは、大気中の微小粒子を捕集したフィルタをまるごと、あるいはその一部について、ふっ化水素酸及び硝酸による酸分解処理を行い溶液化し、その分解溶液中の元素濃度を ICP-MS 法にて測定する手法について示している。

目的元素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 等を参考されたい。

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圧を加圧状態にし、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、排気システム及び分解容器よりなる。

(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分解容器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) 分解容器

耐熱性、耐圧性 (110 気圧程度)、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（±10℃）を有し、最高温度 200℃まで達する能力のあるもの。

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。

(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、四弗化エチレン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1）。

(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 0.1ng/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 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1 amu 以下であること。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、さらに硝酸（1+3）に半日以上浸した後、水で十分洗浄する（注2）。

(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

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(3) カッター

セラミック製または市販の金属カッターを用いてよい。カッターの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。

(4) ピンセット

四ふっ化エチレン等測定元素の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(5) ビーカー

四ふっ化エチレン等測定元素の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(6) 時計皿

四ふっ化エチレン等測定元素の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(7) 全量フラスコ

測定元素の汚染、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、フラスコの代わりに重量法で行ってもよい。

(8) 試料容器

ポリプロピレンあるいは四ふっ化エチレン等測定元素の汚染、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3）。

(10) 手袋

化学実験用の清浄なポリエチレン製のものを用いる。

3. 試薬

(1) 水

蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557 に規定する試薬の調整微量分析用に用いるものを使用する。測定対象物質が不純物として含まれないこと。

(2) ふっ化水素酸

重金属分析用の高純度分析用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。

(3) 硝酸

重金属分析用の高純度分析用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) メタノール

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。

(5) アセトン

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。

(6) 標準原液及び溶液

①混合標準原液

重金属用の精密分析用規格またはこれと同等以上のものを用いる。多くの元素を混合した金属混合標準液（混合標準原液）が発売されているので、それを使用してもよい。その場合、トレーサビリティが保証されているものを用いる。このような混合標準原液を適宜希釈して調整した検量線用標準液（例えば、1, 10 ng/mL）は、長期間の安定性に乏しいので注意する（目安として1ヶ月程度）。

②単元素標準原液

高濃度の元素は、各元素毎に計量法第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（1000000ng/mL）を用いる。これらの単元素標準原液は、硝酸ベースのものを用いるとよい。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。Al, Mg, Na, K, Ca, Zn, Fe, Cu, Mn, Pb 等の高濃度となる可能性のある元素は、高濃度用混合標準液を調整する。

③高濃度元素測定用混合標準溶液

②の各標準原液から各 2.5mL を全量フラスコ 50mL にとり、硝酸（2+98）を標線まで加え 50000ng/mL の混合標準原液を調製する。これらの標準原液の保存期限は、冷暗所貯蔵で一般的に6ヶ月程度見込めるが、元素によっては1週間持たないものもあるので注意する。

④内部標準物質原液

重金属用の精密分析用規格またはこれと同等以上のものを用いる。

使用する内標準物質原液は、大気試料中に内部標準とする元素が含まれていないか、または含まれていても添加する内部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。

表 3-1（注 5）に一般的に ICP-MS 分析において使用されている内部標準物質原液の一例を、表 3-2 に内部標準元素の選択を示す。なお、大気粒子状物質中には表 3-2 に示した元素も含有している場合が多いため、一般的な大気中にはほとんど存在しない In を内部標準物質として用いる場合の調整法について例示する。

表 3-1 内部標準原液

元素名	濃度[ng/mL]	規	格
Be	100000	原子吸光分析用	
Li	1000000	原子吸光分析用	
Sc	100000	原子吸光分析用	
Co	1000000	原子吸光分析用	JIS K0014
Y	1000000	原子吸光分析用	
Rh	1000000	原子吸光分析用	
In	1000000	原子吸光分析用	
Tl	1000000	原子吸光分析用	
Bi	1000000	原子吸光分析用	

表 3-2 内部標準元素の選択

被測定元素	内部標準元素	代替内部標準元素
B	7 Li	9 Be
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内部標準物質溶液

④の内部標準物質原液 In (1000000ng/mL) 0.25mL を全量フラスコ 50mL にとり、硝酸 (2+98) を標線まで加え 5000ng/mL の内標準物質溶液を調製する。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。この溶液を内標準物質溶液として、試料溶液に適宜添加する。この内標準溶液は冷暗所保存し、未使用状態でも1ヶ月程度ごとに再調製することが望ましい。

⑥チューニング用標準原液

重金属用の精密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,Tl 等が挙げられる。

⑦チューニング用標準溶液

⑥のチューニング用標準原液を、装置製造者から指定された濃度に硝酸 (2+98) を用いて全量フラスコで希釈したものを用いる。一般的に、低・中・高質量の3元素の溶液を各 10ng/mL あるいは 100ng/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。

*器具及び試薬等は、米国環境保護庁 (EPA) の環境試料の ICP-MS 分析に関する Method-200.8、Method-6020 に示されているものと同等のものを使用するのが望ましい。

4. 試験液の調整

4.1 圧力容器の洗浄と確認

試料の分解を行う際には、圧力容器にふっ化水素酸 3mL と硝酸 5mL を混ぜた酸を加え、試料と同じ分解操作を数回行うなど、圧力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。

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

4.2 試料フィルタの分解

直径 47mm の円形フィルタを例とした操作例を以下に示す。

秤量後、フィルタを 1/2 量にカットする（注 4）。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。

カット後フィルタを圧力容器に入れ、ふっ化水素酸 3 mL 及び硝酸 5 mL を加え、圧力容器分解装置にて分解を行う。分解終了後圧力容器を十分に冷却し、分解容器を開ける。圧力容器内の分解溶液を、四ふっ化エチレン製ビーカーに移す。圧力容器は水で 3 回程度洗浄し、その洗液も四ふっ化エチレン製ビーカーに合わせる。

この四ふっ化エチレン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、試料溶液が 0.5mL 程度になるまで蒸発させふっ化水素酸を除去する。ふっ化水素酸を除去した後、硝酸（2+98）を少量加えて数分間加温し、この溶液を全量フラスコ 50mL に移す。四ふっ化エチレン製ビーカーは硝酸（2+98）で数回洗浄し、その洗液も全量フラスコに合わせる。内部標準物質溶液を適宜添加し、硝酸（2+98）を標線まで加えたものを試料とする。試料容器に移す際には、試料容器を試料溶液で共洗いする。ただちに分析する。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、感度等のチェック調整を行うため、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.(6)⑥で調製したチューニング用標準溶液で行い、製造業社が指定した条件内の性能を維持していることを分析開始毎に確認する。

(2) 条件

測定条件等の一例を以下に示すが、適宜設定すること。

ガス : アルゴン（プラズマ 15L/min、補助 1.0L/min、キャリアー 1.35L/min）

積分時間 : 質量数毎 0.34sec

繰り返し測定回数 : 3 回

測定対象元素と測定質量数 : Li: 7, Be: 9, Na: 23, Mg: 24, Al: 27, K: 39, Ca: 43, Sc: 45, V: 51, Cr: 52, Mn: 55, Fe: 57, Co: 59, Ni: 60, Cu: 63, Zn: 66, Ga: 69, As: 75, Se: 82, Rb: 85, Sr: 88, Y: 89, Cd: 115, Ba: 137, La: 139, Ce: 140, Pr: 141, Nd: 146, Sm: 147, Gd: 157, Tb: 159, Dy: 163, Ho: 165, Er: 166, Tm: 169, Yb: 172, Lu: 175, Tl: 205, Pb: 208, Bi: 209, In: 115

(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。

5.2 試料の分析

4.2 の処理を行った試料を 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。内部標準法の場合は、内部標準物質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対象元素の量を求め、試料中の対象元素濃度 (ng/mL) を算出する。

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試験溶液についても、試料と同一の測定方法でトラベルブランク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.(6)で調製した標準溶液(例えば、各元素濃度が 500ng/mL) 1~15mL を全量フラスコ 50mL にゼロを含め 6 段階程度に取り、各標準濃度系列に調製した内部標準物質溶液 (例えば、In が 5000ng/mL)を 0.5mL 加えた後、硝酸 (2+98) を標線まで加える (注 5)。

②絶対検量線法

3.(6)で調製した標準溶液 (例えば、500ng/mL)1~15mL を全量フラスコ 50mL にゼロを含め 6 段階程度に取り、硝酸 (2+98) を標線まで加える (注 5)。

(2) 検量線の作成

(1)①あるいは(1)②で調製した標準濃度系列を ICP-MS 装置に導入し、各対象元素の内部標準物質とのイオンカウント値の比または質量数のイオンカウント値を測定する。内標準法では対象物質濃度と対象物質及び内部標準物質のイオンカウント値の比との関係から、絶対検量線法では対象物質濃度の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。

大気粉じん中の重金属類を測定する場合、元素によってその存在する濃度差は非常に大きくなる。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。以下に例示するように、検量線用混合標準液のマトリックスを合わせる事が望ましい。比較的汚染された地域での各元素に対する検量線の調整濃度の一例を以下に示す。マトリックス調整した標準液は用事調製とする。

0~1ng/mL : Li, Be, Sc, Co, As, Se, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl

0~2.5ng/mL : Rb, Y, Cd, La, Ce

0~20ng/mL : V, Cr, Ni, Ga, Sr, Pb, Bi

0~50ng/mL : Mn, Cu

0~100ng/mL : Zn, Ba

0~5000ng/mL : Na, Mg, Al, K, Ca, Fe

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 ₃	HCl	H ₂ SO ₄
2 0	Ne(90.5%)	OH ₂		
2 1	Ne(0.27%)			
2 2	Ne(9.2%)			
2 3	Na(100%)	OH ₃		
2 4	Mg(79.0%)			
2 5	Mg(10.0%)			
2 6	Mg(11.0%)			
2 7	Al(100%)			
2 8	Si(92.2%)	CO, N ₂		
2 9	Si(4.7%)	N ₂ H, COH		
3 0	Si(3.1%)	NO		
3 1	P(100%)	NOH		
3 2	S(95.0%)	O ₂		S
3 3	S(0.75%)	O ₂ H		SH, S
3 4	S(4.2%)	O ₂		S, SH
3 5	Cl(75.8%)	O ₂ H	Cl	SH
3 6	S(0.02%), Ar(0.34%)	Ar		
3 7	Cl(24.2%)	ArH	ClH	
3 8	Ar(0.06%)	Ar	Cl	S
3 9	K(93.2%)	ArH	ClH	SH
4 0	Ar(99.6%), K(0.01%), Ca(96.9%)	Ar		
4 1	K(6.7%)	ArH		
4 2	Ca(0.65%)	ArH ₂		
4 3	Ca(0.14%)			
4 4	Ca(2.1%)	CO ₂		
4 5	Sc(100%)	CO ₂ H		
4 6	Ti(8.2%)	NO ₂		SN
4 7	Ti(7.4%)			SN
4 8	Ca(0.19%), Ti(73.7%)			SO, SN
4 9	Ti(5.4%)			SO
5 0	Ti(5.2%), V(0.25%), Cr(4.4%)	ArN	ClH	SO
5 1	V(99.8%)			
5 2	Cr(83.8%)	ArC, ArO	ClO, ClN	
5 3	Cr(9.5%)		ClOH	
5 4	Cr(2.4%), Fe(5.8%)	ArN	ClO	SO
5 5	Mn(100%)	ArNH	ClOH	

5 6	Fe(91.8%)			
5 7	Fe(2.2%)	ArO		
5 8	Fe(0.29%), Ni(68.3%)	ArOH		
5 9	Co(100%)			
6 0	Ni(26.1%)			
6 1	Ni(1.1%)			
6 2	Ni(3.6%)			
6 3	Cu(69.2%)			
6 4	Ni(0.91%), Zn(48.6%)			SO ₂ , S ₂
6 5	Cu(30.8%)			SO ₂ , S ₂
6 6	Zn(27.9%)			
6 7	Zn(4.1%)			
6 8	Zn(18.8%)	ArN ₂	ClO ₂	SO ₂ , S ₂
6 9	Ga(60.1%)			
6 9	Ga(60.1%)		ClO ₂	SO ₂ , S ₂
7 0	Zn(0.62%), Ge(20.5%)	ArNO		
7 1	Ga(39.9%)		ArCl	
7 2	Ge(27.4%)	Ar ₂		ArS
7 3	Ge(7.8%)		ArCl	ArS
7 4	Ge(36.5%), Se(0.87%)			ArS
7 5	As(100%)	Ar ₂	ArCl	
7 6	Ge(7.8%), Se(9.0%)	Ar ₂		ArS
7 7	Se(7.6%)	Ar ₂ H		
7 8	Se(23.5%), Kr(0.36%)	Ar ₂		
7 8	Se(23.5%), Kr(0.36%)	Ar ₂	ArCl	
7 9	Br(50.7%)	Ar ₂ H		
8 0	Se(49.8%), Kr(2.3%)	Ar ₂		SO ₃
8 1	Br(49.3%)	Ar ₂ H		SO ₃ H

参考文献：河口広司、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 : 50mg/L (ppm) each

Unit:ppb

m/z	Element	Pure water	1% HNO ₃	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 ₂ 60				CaO 10
57	Fe	ArOH 15			MgO ₂ 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 ₂ 0.1		
68	Zn					ArSi 0.8			
75	As						ArCl 0.05		
76	Se	Ar ₂ 150							
77	Se						ArCl 0.2		

78	Se	Ar ₂ 15							
82	Se								
92	Mo								
94	Mo								
95	Mo							ArOK 0.04	
96	Mo					ArSi ₂ 0.2			
97	Mo								
98	Mo					ArSi ₂ 0.01			
100	Mo								

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

6. 大気濃度の算出

対象元素の大気濃度は以下の式を用いて算出する。

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

C : 大気中の対象元素濃度 (ng/m³)

M_s : 対象元素分析値 (ng/mL)

M_b : 対象元素ブランク値 (ng/mL)

*操作ブランクとトラベルブランクが同等の場合は操作ブランクを差し引く。

E : 試験液の定容量 (mL)

S : 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)

s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm²)

V : 試料捕集量 (m³)

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 捕集フィルタ

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希硝酸浴（10%程度）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、圧力容器を十分に冷却してから圧力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。

(4) 分析

分析において干渉の可能性がある場合は、あらかじめ濃度既知でマトリックスの似た標準物質（例えば米国 NIST 製都市大気粉じん SRM1648 等）について分析を行い、信頼できる測定値が得られることを確認しておく。

8. 精度管理

8.1 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）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試料以上を測定して、その標準偏差(s)を算出し、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。操作ブランク値がある場合には、操作ブランク試験用の溶液について同様の操作を行い、検量線の最低濃度から求めた標準偏差と操作ブランク値から求めた標準偏差の、いずれか大きい方を検出下限値及び定量下限値の計算に用いる。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\text{ng/m}^3)$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\text{ng/m}^3)$$

定量下限値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。必要な感度が出ていないときは、前処理に用いるろ紙の量や前処理方法を検討する。

8.2 操作ブランク値の測定

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。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、採取容器、捕集管、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等

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き、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、測定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、分析試料の測定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満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 2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。

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。

8.5 装置の感度変動

10試料に1回以上、定期的に検量線の間程度程度の濃度の標準溶液を測定して、内標準物質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、測定対象物質と内標準物質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±20%以内にあることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±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、0ng/mL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 条件の検討及び精度確認

分解条件及びICP-MS測定条件の検討には、標準物質(Certified Reference Material:CRM)を用いるとよい。一連の分析操作の精度を担保するために、定期的に確認を行うことが必要である。

標準試料は、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試料を分析することにより、用いた分析方法の正確さを検

定することができる。また標準試料を定期的に分析することにより、長時間の分析値の精度管理を行うことができる。さらに新しい分析法を開発する過程で、標準試料を使ってその方法の正確さと精密さを判定する事も可能となる。

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) : SRM1648 Urban Particulate Matter. (注 6)

NIST) :SRM1649 Urban Dust/Organics (本来は有機物用標準物質) (注 6)

NIES) :CRM No.8 (自動車排出粒子) (注 7)

NIES) :CRM No.28 (都市大気粉じん) *2007 年秋発行予定

注 1 : 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 2 : 一般ガラス製品は用いないことが望ましい。

注 3 : 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。調整した分取量に相当する重量であることを確認する。

注 4 : 試料採取量が少ない場合には、フィルタの全量を用いる。

注 5 : 標準溶液の濃度範囲は、分析対象試料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。

注 6 : U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY.

注 7 : NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES.

9. 参考文献

- 1 Stephen E.Long, Theodore D.Martin : Method 200.8 DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN WATERS AND WASTES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA SPECTROMETRY : U.S. Environmental Protection Agency 1990.8.
- 2 Laing G.Stephen.M etc : Method 6020 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry CLP-M Version 7.0 : ICP information Newsletter 1993.2;Volume 18 Number 9584.
- 3 浮遊粒子状物質削減手法検討会・汚染予測手法検討作業部会 : 浮遊粒子状物質の発生源寄与評価に係るリセプターモデル適用の現状と課題, 平成 4 年 1 月.
- 4 根津豊彦:大気中重金属類の粒径別測定に関する研究,生活環境中の汚染物質の存在状況の把握に関する研究報告書, 財団法人日本環境衛生センター, 1998; pp95-116.
- 5 根津豊彦 : 大気中重金属の多元素同時測定法に関する研究,生活環境中の汚染物質の存在状況の把握に関する研究報告書, 財団法人日本環境衛生センター, 1997;pp89-114.
- 6 横河アナリティカルシステムズ株式会社 : ICP 質量分析装置 HP4500 アプリケーションハンドブック,1996.
- 7 EPA Method IO-3.1 Selection Preparation and Extraction of Filter Material,1999.
- 8 EPA Method IO-3.5 Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry(ICP/MS),1999.
- 9 労働省安全衛生部 : 化学物質の危険・有害便覧, 平成 4 年 8 月;504p,762p.