

無機元素測定法

第 2 版

2019 年 5 月

無機元素測定法の概要

粒子状物質には、アルミニウム (Al)、ナトリウム (Na)、鉄 (Fe)、カリウム (K)、鉛(Pb)、亜鉛 (Zn) 及びバナジウム (V) 等の無機元素が含有されている。このうち、アルミニウムは土壌粒子、ナトリウムは海塩粒子、鉄は鉄鋼工場、カリウムは廃棄物焼却及び植物燃焼、バナジウムは石油燃焼を主たる起源とする元素として知られている。カリウムやバナジウム等の燃料燃焼起源の元素は、微小粒子として存在している。

これらの無機元素は各種発生源のよい指標となることから、無機元素の成分組成の情報をレセプターモデルに適用し発生源寄与割合の推計を行うことが可能となる。PM_{2.5} の発生源対策を効果的に進めるには発生源寄与割合を精度よく推定する必要があり、そのためにも多くの成分を効率よくかつ精度よく分析する方法が必要となる。

無機元素の多元素同時測定法には ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) や ICP-OES / ICP-AES (ICP- Optical Emission Spectrometry / ICP- Atomic Emission Spectrometry) などの湿式分解を必要とする方法と、蛍光 X 線分析法 (波長分散型、エネルギー分散型)、中性子放射化分析法、PIXE (Particle-induced X-ray emission) 法等の非破壊分析法がある。

非破壊分析法のうち中性子放射化分析法、PIXE 法は非常に高感度な分析法であるが、中性子放射化分析法においては、実験用原子炉の使用に係わる地理的な問題と放射性物質 (廃棄物も含む) の管理面から、PIXE 法では設備に係わる経費、管理等の面から、ごく一部の研究 (分析) 機関に限られているのが現状である。

ICP-MS 法は地方公共団体の研究機関や民間分析機関などの普及率が高く、感度が高い (一部元素を除き、溶液中の濃度として pg/mL レベルの分析が可能) という特徴がある。その反面、試料の溶液化のために前処理が必要となるため、溶液化条件の最適化や、汚染低減のための対策が重要となる。

一方、非破壊分析法である蛍光 X 線分析法は酸分解などの前処理を不要とし、多量の試料の処理に優れることや、分析後の試料を別の分析法により処理できることも利点である。しかし定量に使用する標準試料が標準物質とトレーサブルな関係が得られないことや、ピークの解析に影響を与える妨害ピークの存在や共存物質の影響があることに注意が必要である。また、微小粒子状物質の高感度分析に対応した装置の普及が進んでいない面も否定できない。

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドラインで掲げられている無機元素は、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム (Ca)、スカンジウム (Sc)、バナジウム、クロム (Cr)、鉄、ニッケル (Ni)、亜鉛、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb)、鉛、さらに実施推奨項目としてケイ素 (Si)、チタン (Ti)、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、セレン (Se)、ルビジウム (Rb)、モリブデン (Mo)、セシウム (Cs)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、ハフニウム (Hf)、タングステン (W)、タンタル (Ta)、トリウム (Th) 等がある。これらの元素

の多くは ICP-MS 法、蛍光 X 線分析法のどちらでも理論上分析可能であるが、成分分析マニュアル参考資料（環境省, 2012）に示された ICP-MS 法と蛍光 X 線分析を比較した結果では、蛍光 X 線はヒ素よりも原子番号の大きい元素で不検出となったものが多いとされている。

また、実施推奨項目のケイ素はふっ化水素酸による酸分解による方法では分析できないのでセルロースメンブランフィルタ捕集-灰化-アルカリ溶融-ICP-OES / ICP-AES や蛍光 X 線分析法等の分析法が必要となる。

ケイ素は土壌の主成分であるため PM_{2.5} の土壌由来を解析する際には良い指標となり得る。レセプターモデルのひとつである PMF (Positive Matrix Factorization) 法にはケイ素がなくとも解析は可能であるが、多くの元素があることが解析結果の信頼性を向上する要素ともなる。一方、別のレセプターモデルの CMB (Chemical Mass Balance) 法を利用する場合は、土壌成分の指標として他の元素（例えば、アルミニウムやスカンジウム等）を適切に選定した場合は必ずしもケイ素の分析値を必要としない。

本マニュアルの無機元素の測定法としては、酸分解/ICP-MS 法とエネルギー分散型蛍光 X 線分析法を採用したが、上述した分析手法の特徴や、測定地点周辺の発生源の特性や分析にかかる経費等を勘案して、分析手法及び分析対象元素を選定することとする。また、分析手法の特性を考慮した比較、解析ができるよう、分析結果には分析手法を特定できる情報を添付することが重要である。

参考資料

環境省：大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル参考資料, (2012).

資料 発生源と指標成分

この表は大気環境の PM_{2.5} 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	○								○	
Al		○	○							
Si*										
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*										
Th*										
Pb										
EC**				○				○		

* 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 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。測定法は炭素成分測定方法 (サーマルオプティカル・リフレクタンス法) を参照のこと。

無機元素測定法

目 次

第1章 無機元素の多元素同時測定法（酸分解／ICP-MS 法）	1
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.....	7
4.3 ブランクフィルタの分解.....	9
5. 試験操作.....	9
5.1 分析条件の設定と機器の調整.....	9
5.2 試料の分析.....	12
5.3 検量線の作成.....	12
6. 濃度の算出.....	13
7. 注意点.....	14
8. 精度管理.....	14
8.1 検出下限値、定量下限値の測定.....	14
8.2 操作ブランク値の測定.....	17
8.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正	18
8.4 二重測定	19
8.5 装置の感度変動	20
8.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認	23
9. 参考文献.....	24

第2章 無機元素の非破壊多元素同時測定法（エネルギー分散型蛍光X線分析法）	25
1. 概要	25
2. 装置及び器具	25
2.1 分析装置	26
2.2 使用器具	27
2.3 試薬	28
3. 測定準備	28
3.1 試料のセット	28
3.2 分析条件の設定	29
4. 試験操作	29
4.1 濃度定量法	30
4.2 検量線法	30
4.3 ファンダメンタルパラメータ（FP）法	31
5. 濃度の算出	31
6. 測定における注意点	32
6.1 X線管球の電圧と電流の最適化	32
6.2 試料測定室の雰囲気	32
6.3 測定時の干渉について	32
6.4 ピークの補正について	33
6.5 蛍光X線分析装置の設置について	34
7. 精度管理	34
7.1 検出下限値、定量下限値	34
7.2 操作ブランク値の測定	35
7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正	36
7.4 二重測定	38
7.5 装置の感度変動	38
7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認	41
8. 参考文献	41

第1章 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 発光分析法（ICP-OES / ICP-AES）、ICP 質量分析法（ICP-MS）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。（注1）

（注1）このマニュアルで示した ICP-MS は多元素を高感度に測定できるが、PM_{2.5} 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-OES / 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。

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、加圧及び酸と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により加熱する方法や、四ふっ化エチレン（以下、PTFE という）内容物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、酸の噴出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 ($\pm 10^{\circ}\text{C}$) 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)

(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、グラファイト製等の耐酸性の素材のものが望ましい。

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、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、及び二重管形やサイクロン形等のスプレーチャンバを有するもの。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 $5\sim 250 \text{ amu}$ 以上であり、分解能は5%ピーク高さにおいて $0.65\sim 0.8 \text{ amu}$ 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形またはディスクリット形二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。装置の質量軸、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。

(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。

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、溶液の密度が既知の場合、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のものを用いる。

(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ので注意して使用する。

(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。

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 0.1 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。

(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 0.1 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。

(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) HNO₃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_{2.5} 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。

（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ので、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。

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

（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℃以上になるように分解条件を設定する。

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。

PM_{2.5} を捕集したフィルタをセラミックス製はさみ等で 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））

（注 13）。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 14）（注 15）。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熱し、この溶液を全量フラスコ（10～50 mL）に移す（注 16）（注 17）。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。

（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に十分に注意すること。

(注 13) PTFE フィルタは親水性が弱いので、PM_{2.5} の捕集面が閉じられた状態で酸分解を行うと、PM_{2.5} が酸と接触できず、効果的に分解されない可能性がある。とくに、サポートリング付きのフィルタの場合、リング部分を切り離すとフィルタ部分が収縮し、丸まりやすくなる。事例として、PM_{2.5} を捕集したフィルタを 2 分の 1 に分割し、開いた状態と折りたたんだ状態のそれぞれで酸分解を行い、折りたたまれた状態では大半の元素で分解率が大幅に低下することが確認された報告がある¹。フィルタが丸まらないための対処法として、経験的な例になるが、フィルタの切断時にイオナイザー等で静電気を除去する等の対応をし、できるだけ開いた状態で密閉容器に入れ、酸を加えた後でフィルタが丸まってしまった場合には、容器を揺ると徐々にフィルタが開いてくることが多い。なお、丸まってしまう度合いは、フィルタ種類によって異なるので、事前にブランクフィルタ等で確認するとよい。

(注 14) 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℃を超えないこと。

(注 15) 加熱蒸発後の残存酸液量が多い場合には、分析に供する試験液中の酸濃度が高くなり、一部の元素では内標準では補正できない感度変化が見られた報告もある¹。また、乾固させてしまった場合、希酸による再溶解が困難になるだけでなく、元素によっては揮発性物質として損失する可能性があるため注意が必要である。

(注 16) 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 17) 希硝酸が蒸発しないように、50℃程度で加温する。

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またはフィールド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
測定質量数	23	27	39	40, 43	45	47	51	52	55	56, 57	59	60

測定対象元素	Cu	Zn	As	Se	Rb	Mo	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La
測定質量数	63	66	75	78, 82	85	95	111	118	121	133	137	139

測定対象元素	Ce	Sm	Hf	Ta	W	Pb	Th	In (内標準元素)
測定質量数	140	147	178	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 ₃	HCl	H ₂ SO ₄
20	Ne(90.5 %)	OH ₂		
21	Ne(0.27 %)	OH ₃		
22	Ne(9.2 %)			
23	Na(100 %)			
24	Mg(79.0 %)			
25	Mg(10.0 %)			
26	Mg(11.0 %)			
27	Al(100 %)			
28	Si(92.2 %)	CO, N ₂		
29	Si(4.7 %)	N ₂ H, COH		
30	Si(3.1 %)	NO		
31	P(100 %)	NOH		
32	S(95.0 %)	O ₂		S
33	S(0.75 %)	O ₂ H		SH, S
34	S(4.2 %)	O ₂		S, SH
35	Cl(75.8 %)	O ₂ H	Cl	SH
36	S(0.02 %), Ar(0.34 %)	Ar	ClH	S
37	Cl(24.2 %)	ArH	Cl	SH
38	Ar(0.06 %)	Ar	ClH	
39	K(93.2 %)	ArH		
40	Ar(99.6 %), K(0.01 %), Ca(96.9 %)	Ar		
41	K(6.7 %)	ArH		
42	Ca(0.65 %)	ArH ₂		
43	Ca(0.14 %)			
44	Ca(2.1 %)	CO ₂		
45	Sc(100 %)	CO ₂ H		
46	Ti(8.2 %)	NO ₂		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 %)	ArC, ArO	ClO, ClN	
52	Cr(83.8 %)		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 ₂ , S ₂
65	Cu(30.8 %)			SO ₂ , S ₂
66	Zn(27.9 %)			
67	Zn(4.1 %)			
68	Zn(18.8 %)	ArN ₂	ClO ₂	SO ₂ , S ₂
69	Ga(60.1 %)			
70	Zn(0.62 %), Ge(20.5 %)	ArNO	ClO ₂	SO ₂ , S ₂

71	Ga(39.9 %)		ArCl	
72	Ge(27.4 %)	Ar ₂		ArS
73	Ge(7.8 %)		ArCl	ArS
74	Ge(36.5 %), Se(0.87 %)	Ar ₂		ArS
75	As(100 %)		ArCl	
76	Ge(7.8 %), Se(9.0 %)	Ar ₂		ArS
77	Se(7.6 %)	Ar ₂ H	ArCl	
78	Se(23.5 %), Kr(0.36 %)	Ar ₂		
79	Br(50.7 %)	Ar ₂ H		
80	Se(49.8 %), Kr(2.3 %)	Ar ₂		SO ₃
81	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 : 50 mg/L each

Unit : ng/mL

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: 1.35 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 18)。

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 18)。

(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 18)

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 19) (注 20)

(注 18) 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_{2.5} 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_{2.5} 中の元素濃度が示されている

(注 19) 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 20) 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／アナログの感度比（感度係数）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。

6. 濃度の算出

大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる対象元素の濃度は式 1 を用いて算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S}{s \times V} \quad (\text{式1})$$

C : 大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる対象元素濃度（ng/m³）

M_s : PM_{2.5} 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またはフィールド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_{2.5} 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)
 s : 分析に用いたフィルタ面積 (cm²)
 V : 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 PM_{2.5} 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発除去する必要がある。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ですが、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

ICP-MS 法による無機元素の測定にあたり、以下に示す精度管理を実施する。なお、各精度管理項目の詳細や注意事項、ここに示されていない内容については「精度管理解説」を参照のこと。

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、装置検出下限値、装置定量下限値を算出する。

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5回以上の測定を行い、得られた測定値（ M_i : ng/mL）を式1の（ $M_s - M_b$ ）に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差（ σ_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。

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

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

また、ICP-MSの場合、次のように装置検出下限を求めることもできる。

検量線作成時のゼロ濃度の標準溶液において、所定の操作により分析を行ったときのカウント値が100 cps程度あれば、繰り返し分析を5回以上行って得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算し、その標準偏差の3倍を装置検出下限、10倍を装置定量下限とすることができる。ただし、ゼロ濃度の標準溶液においてバックグラウンドのカウント値が非常に低い場合には標準偏差が求められないため、ゼロ濃度の代わりに0.01 ng/mLの標準溶液を調製したものを使用する。

参考として、表8.1-1の目標検出下限値で最も低い値は0.02 ng/m³であり、仮にこの濃度の試料を24 m³捕集したフィルタ全量を分解後に酸で50 mLに調製した場合の試験液濃度は約0.01 ng/mLとなる。

(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が低減できていることを確認するために、方法検出下限値、方法定量下限値を算出する。

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（ M_m : ng/mL）を式1の（ $M_s - M_b$ ）に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差（ σ_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。

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

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

(3) 検出下限値、定量下限値の算出

(1)及び(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、定量下限値とする。PM_{2.5}中の元素濃度はこの検出下限値、定量下限値と測定値の比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告する。検出下限値が目標検出下限値を超える時には、試薬、器具、機器等を確認して、目標検出下限値以下になるよう調整する（対処方法等については「精度管理解説」の4章も参照のこと）。

装置検出下限、装置定量下限は使用する分析装置や測定条件によって異なるため、分析装置や測定条件の設定を変更した場合、分析装置の感度低下が見られた場合等には適宜(1)の操作を行い、十分に低いことを確認する必要がある。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確認し、装置の状態を適切に管理する必要がある。日常的な確認において検出下限値が高くなった場合

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。

方法検出下限、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、これについての実施頻度や対処法は 8.2 に示す。

これらの改善を行ったとしても検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、次のように結果を環境省へ報告すること。

- (a) 測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。
- (b) 測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

表 8.1-1 無機元素の目標検出下限値(1) (注 21)

測定対象		目標検出下限値	重要管理項目 ¹⁾
ナトリウム	Na	10 ng/m ³	☆
アルミニウム	Al	6 ng/m ³	☆
ケイ素	Si	10 ng/m ³	☆
カリウム	K	10 ng/m ³	☆
カルシウム	Ca	7 ng/m ³	☆
スカンジウム	Sc	0.04 ng/m ³	
チタン	Ti	0.7 ng/m ³	☆
バナジウム	V	0.2 ng/m ³	☆
クロム	Cr	0.4 ng/m ³	
マンガン	Mn	0.5 ng/m ³	☆
鉄	Fe	10 ng/m ³	☆
コバルト	Co	0.04 ng/m ³	
ニッケル	Ni	0.2 ng/m ³	☆
銅	Cu	0.4 ng/m ³	☆
亜鉛	Zn	3 ng/m ³	☆
ヒ素	As	0.09 ng/m ³	☆
セレン	Se	0.2 ng/m ³	
ルビジウム	Rb	0.03 ng/m ³	
モリブデン	Mo	0.07 ng/m ³	
アンチモン	Sb	0.09 ng/m ³	☆
セシウム	Cs	0.02 ng/m ³	
バリウム	Ba	0.3 ng/m ³	

1) 重要管理項目 (☆印の成分) は、とくに管理基準を満たすことが望まれる。

表 8.1-1 無機元素の目標検出下限値(2) (注 21)

測定対象		目標検出下限値	重要管理項目 ¹⁾
ランタン	La	0.02 ng/m ³	
セリウム	Ce	0.02 ng/m ³	
サマリウム	Sm	0.03 ng/m ³	
ハフニウム	Hf	0.03 ng/m ³	
タングステン	W	0.05 ng/m ³	
タンタル	Ta	0.02 ng/m ³	
トリウム	Th	0.02 ng/m ³	
鉛	Pb	0.6 ng/m ³	☆
カドミウム	Cd ²⁾	0.02 ng/m ³	

- 1) 重要管理項目 (☆印の成分) は、とくに管理基準を満たすことが望まれる。
 2) カドミウムは成分分析ガイドラインには記載が無いが、無機元素の測定法のマニュアルに示されているので、ここで目標検出下限値を設定した。

(注 21) スズ (Sn) はブレーキ粉じんの指標成分として、今後の発生源解析に有用となる可能性があるほか、有機スズに有害性があることから、測定項目への追加を検討している成分である。現状では測定例が少ないが、スズの目標検出下限値の暫定値として、0.1 ng/m³ を設定する。

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。

【実施頻度】

測定条件や測定環境の影響を受けるため、器具、試薬、操作手順等を変更する場合や一連の作業毎に、その都度確認を行うこと。

【試料数】

操作ブランク用フィルタとして、捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 5 試料 (5 枚) 以上用意する。

【試験方法及び操作ブランク値の算出と評価】

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を行い、測定対象の各成分の操作ブランク値を算出する。操作ブランク値 (平均値) の大気濃度への換算値は目標定量下限値以下 (目標検出下限値の 10/3 倍以下) になるように管理するが、目標定量下限値を超える場合においても、操作ブランク値の標準偏差 (σ_m) から求めた検出下限値 (大気濃度への換算値) が目標検出下限値以下になればよい。これらを満たさない場合には、使用したフィルタ、前処理操作、分析装置、測定環境等を十分に確認し、操作ブランク値を低減した後に再測定を行うこと (算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 6 章も参照のこと)。

8.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

8.3.1 トラベルブランク値

トラベルブランク試験は、捕集用フィルタの準備時から捕集した試料の分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランク値を求めて、汚染の程度に応じて測定値の補正を行う必要がある。

【実施頻度】

トラベルブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の 10%程度の頻度で実施する。ただし、トラベルブランク値はフィールドブランク値に含まれるため、フィールドブランク試験を実施する場合には、トラベルブランク試験を省略できる。（「精度管理解説」の 7.1 も参照のこと）

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 3 試料 (3 枚) 以上用意する。トラベルブランクのばらつきが大きい場合には、トラベルブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

3 試料以上のトラベルブランク用フィルタを、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのトラベルブランク用フィルタの取り扱いは「成分測定用微小粒子状物質捕集方法（第 2 版）」の 3.2.2 及び「精度管理解説」の 7.1 を参照のこと。トラベルブランク試験後のトラベルブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【トラベルブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3 試料以上のトラベルブランクの分析結果から、トラベルブランク値（平均値）及び標準偏差 (σ_t) を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 7.1 も参照のこと）

- (1) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、輸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測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。8.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、8.1(3)の(a)または(b)のとおり結果を環境省へ報告すること。
- (2) 輸送中に汚染があり、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測定値からトラベルブランク値を差し引いて大気濃度を計算し、検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。ここで比較する検出下限値、定量下限値は、8.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と、トラベルブランク値の標準偏差 (σ_t) から求めた検出下限値 ($DL_t = 3\sigma_t$)、定量下限値 ($QL_t = 10\sigma_t$) の大きいほうとする（つまり、検出下限値は、 DL_i 、 DL_m 、 DL_t の最も大きい値とする）。次のように結果を環境省へ報告すること。
(2-1)測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値未満であれば、通

常どおりに測定値を報告する。

(2-2a)測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。

(2-2b)測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

8.3.2 フィールドブランク値

フィルタを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置では、毎日フィルタが回収されず、捕集装置内に放置されることになる。そのため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を受ける可能性がある。このような捕集装置を用いる場合には、フィールドブランク試験を行い、試料の汚染の有無を把握し、汚染の程度に応じて測定値の補正を行うことが必要である。

【実施頻度】

フィールドブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で行う。

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料（3枚）以上用意する。フィールドブランクのばらつきが大きい場合には、フィールドブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

フィールドブランク用フィルタは、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱い扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのフィールド用フィルタの取り扱いは「成分測定用微小粒子状物質捕集方法（第2版）」の3.2.2及び「精度管理解説」の7.2を参照のこと。フィールドブランク試験後のフィールドブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【フィールドブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のフィールドブランクの分析結果から、フィールドブランク値（平均値）及び標準偏差（ σ_f ）を算出する。フィールドブランクを実施した場合の測定値の算出及び報告については、8.3.1の(1)及び(2)において「トラベルブランク」を「フィールドブランク」に、(σ_t)、(DL_t)、(QL_t)を(σ_f)、(DL_f)、(QL_f)に、それぞれ置き換えて読む。（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の7.2を参照）

8.4 二重測定（二重測定全体について「精度管理解説」8章も参照のこと）

捕集及び分析における総合的な信頼性を確保するために実施する。

【実施頻度】

二重測定試験は、一連の測定数の10%程度の頻度で行う。

【試験方法】

捕集試料と同一ロットのフィルタを用意し、同一条件で2つ以上の試料を捕集する。

【二重測定結果の算出と報告】

同一条件で捕集した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である測定対象の各成分について、2つの測定値の差が30%以内であることを確認する（個々の測定値が2つの平均値から±15%以内であることを確認する）。この判定基準を超過する場合には、測定値の信頼性に問題があるため、原則では欠測扱いとなるが、環境省への報告では、二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告すること。

なお、通常の成分測定で使用している捕集装置（「A」とする）に対して、二重測定用として別の捕集装置（「B」とする）を用意して二重測定試験を実施した場合、成分測定結果には「A」の測定値を報告し、二重測定試験には「A」と「B」の両方の結果を報告すること。

二重測定の判定基準を超えた場合には、次の調査に向けて、捕集流量、系の漏れの有無、分析装置の安定性など、必要な事項について確認して改善すること。

8.5 装置の感度変動

本試験は、捕集試料やブランク試料の一定数の分析毎に標準溶液を分析し、検量線作成時に比べて感度変動が大きい場合に感度補正や再分析を実施するものである。

感度変動の補正は、分析値の系統誤差（偏り）を小さくするために行う必要があるが、一方で、補正計算に伴う誤差の伝搬によって分析値のランダム誤差（偶然誤差）が大きくなる。そこで、感度変動が小さい場合は感度の補正を行わず、変動が大きい場合に補正を行う方法としている。ただし感度変動が一定の範囲を超えたら、それまでに分析した試料は再分析の対象となる。

感度補正や再分析の実施に係る判定は、表8.5-1の判定基準との比較により行う。ただし、この判定には標準溶液の分析値に含まれる誤差も考慮する必要がある。そのため、事前に分析値の再現性を求めておく必要がある。分析値の再現性により、標準溶液の分析回数や、感度変動の判定における対応が異なる。

詳細については「精度管理解説」第5章を参照のこと。

【実施頻度】

捕集した10試料毎に、検量線の間程度濃度の標準溶液を原則として1～3試料分析する。装置の感度が安定していれば標準溶液の分析間隔を延ばしてもよい。ただし、捕集試料の一連の分析後には必ず実施すること。なお、分析を行う前には、チューニング等により分析条件が変化していないことを必ず確認すること。

【判定基準】

表 8.5-1 に示すように、感度が大きく外れた場合に再分析の実施を判定する基準 $R(\%)$ と、感度の変動分の補正を実施するための判定基準 $C(\%)$ がある。感度補正の判定基準 C は再分析の判定基準 R の2分の1とする。

感度変動が、再分析の判定基準 R を超過した場合は、それ以前に分析した試料の再分析を行う。判定基準 R 以内で、かつ、感度補正の判定基準 C を超えた場合には系統誤差（偏り）を小さくするために感度補正を行い、判定基準 C 以内の場合には感度補正を行わない。感度補正を必要最小限にすることで、感度補正によるランダム誤差（偶然誤差）の増大と、測定の煩雑化が避けられる。

また、再分析や感度補正の判定基準に対応した分析再現性 $A(\%)$ 及び $B(\%)$ を設定した。ただし、分析再現性が判定基準 B を超える場合には、「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

表8.5-1 感度変動に係る判定基準

分析項目	分析再現性の判定基準(A)	分析再現性の判定基準(B)	感度変動に伴う判定	
			再分析の判定基準(R)	感度補正の判定基準(C)
無機元素	2.27%	3.94%	±15%（できるだけ±10%を目標とする）	±7.5%

【試験方法と評価】

1) 事前の分析再現性の確認

事前（装置下限の算出時等）に分析再現性($a\%$)を算出する。感度変動の確認用の濃度の標準溶液を繰り返し5回以上分析して標準偏差を求め、標準偏差÷標準溶液濃度×100より算出する。この分析再現性は再分析や感度補正の判定に使用する。表8.5-1の判定基準 B 未満であることを確認し、この値以上の場合には「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

2) 感度の補正と再分析の判定

再分析や感度補正の実施を精度よく判定するために、分析再現性が悪い場合には感度変動確認時の標準溶液の分析回数を増やす必要がある。

表 8.5-1 に示す分析再現性の判定基準 A は、1 回分析の判定による信頼区間が、再分析の判定基準に対して 25%の誤差に相当する範囲、感度補正の判定基準に対して 50%の誤差に相当する範囲となるように設定した。1)で算出した分析再現性が判定基準 A 以上かつ判定基準 B 未満の場合には、以下のように状況に応じて3回の分析が必要となる。

以下に、感度の補正と再分析の判定の手順を示す。

2-1) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ 以内の場合 ($a \leq A$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動($b\%$)が表8.5-1の感度補正の判定基準 C 以内であれば ($|b| \leq |C|$)、感度補正は行わない。

② 感度の補正

感度変動 b が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |b| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

感度変動 b が再分析の判定基準 R を超えている場合 ($|b| > |R|$) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

2-2) 1)の結果による分析再現性がA%を超える場合 ($A < a \leq B$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動 b が、分析再現性を考慮したうえで感度補正の判定基準内に入れば ($|b| \leq |C| - 1.65 \times a$)、感度補正は行わない。

分析再現性を考慮に入れると感度補正の判定基準を超過する可能性がある場合 ($|b| > |C| - 1.65 \times a$) には、さらに2回、標準溶液を分析し、合計3回の標準溶液の感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ($|E(b)| \leq |C|$) であれば、感度補正は行わない。

② 感度の補正

この平均値が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |E(b)| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準溶液を1回分析の感度変動 b が、分析再現性が考慮された再分析の判定基準を超過すれば ($|b| > |R| + 1.65 \times a$)、再分析と判定できる。また、①で求めた3回分析の平均値が再分析の判定基準 R を超えて変動する場合 ($|E(b)| > |R|$) にも再分析と判定できるので、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【感度の補正方法】

10試料に1回の感度確認を行う場合、その間の感度が直線的に変動したと仮定して、個々の分析値に対して相当する感度の変動分を補正する（具体的な補正方法は「精度管理解説」第5章を参照）。

なお、詳細な検量線を作成した日と分析する日が大きく異なるために長期的な感度変動を補正する場合にも、上記と同様に感度の補正を実施する（注22）。

【その他の確認】

無機元素測定方法で使用するICP-MS装置では、濃度ゼロの標準溶液（バックグラウンド）を分析した結果が装置の検出下限値の10倍以上となった場合には、メモリー効果による妨害等を取り除くために、分析を中断して機器の再調整を行い、検量線を再

度作成する。(注23)

(注 22) 成分毎に環境濃度の差が大きいことから、作成する検量線の濃度範囲も成分毎に異なり、標準溶液の調製と検量線の作成(標準溶液の分析)に要する労力が大きくなる。そこで、詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、分析条件の変更が無ければ、日々の分析では感度変動が判定基準内であることを確認した上で、検量線を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。このとき、内標準を使用する分析法の場合は、内標準物質の感度が検量線作成時と大きく変動していないことを確認すること。その他、無機元素の ICP-MS 法では、濃度ゼロの標準溶液の分析(バックグラウンド測定)によるバックグラウンド値を合わせて管理することも必要である。

(注 23) 感度変動の確認に用いる標準溶液の濃度が、その直後に分析する試料に比べて非常に高い場合には、標準溶液の分析に続いてゼロ濃度の標準溶液を 1~2 回分析し、試料の分析にメモリーの影響が無いことを確認する。事前に、標準溶液の直後の分析にどの程度メモリーの影響があるか確認しておくが良い。

【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】

分析再現性 a が判定基準 B を超える場合 ($a > B$) には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

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。

認証標準物質とは、その物質中の成分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、分析法の妥当性を確認して、測定システムを総合的に校正することができる。

大気浮遊粉じんと組成の近い標準物質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。(注 24)

U.S.NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST)

: SRM1648a Urban Particulate Matter

: SRM2783 Air Particulate on Filter Media

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES (NIES)

: CRM No.8 (自動車排出粒子)

: CRM No.28 (都市大気粉塵)

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

: NMIJ CRM 7308-a (トンネル粉塵)

(注 24) 個々の認証標準物質では認証値(保証値)を持つ元素に限られるが、複数の種類を使用することで、カバーできる元素を増やすことができる。また、認証値(保証値)以外に参考値も示されており、目安として使用することができる。保証値や参考値の付与されていない元素についても、繰り返し測定の平均値や繰り返し再現性を比較することで、分解条件の変更による影響は評価できると考えられる。条件の変更前後の確認であれば、PM_{2.5}を採取したフィルタ試料を2分割して、それぞれを変更前後の条件で測定することも、比較検証できる。

9. 参考文献

- 1 堀本泰秀, 内藤季和, 石井克巳, 市川有二郎: 大気中の粒子状物質における金属成分測定法の変更について(第二報), 平成27年度千葉県環境研究センター年報, 71-74.

第2章 無機元素の非破壊多元素同時測定法（エネルギー分散型蛍光X線分析法）

1. 概要

蛍光 X 線分析法は、一次 X 線を試料に照射したときに放出される元素に固有な蛍光 X 線を測定して、試料の構成元素を分析する様々な方法の総称である。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（WDXRF）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（EDXRF）がある。

微小粒子状物質の分析には多元素同時分析が可能な EDXRF が実用上の利点が多く、本マニュアルでは特に断りがない限り、EDXRF を指す。

蛍光 X 線による代表的な定量方法には標準物質を使った検量線による方法と、試料の X 線強度から理論的に計算するファンダメンタルパラメータ（FP）法がある。米国の PM_{2.5} 成分分析モニタリングネットワークにおいては無機元素成分の分析法に EDXRF が採用されており、その定量方法は標準物質による検量線を利用するものである。本マニュアルでは両方法を記載しているが、諸外国の実績等を考慮し検量線法を主たる方法と位置づけ、ファンダメンタルパラメータ法はスクリーニングなどの迅速分析としての方法とする。

2. 装置及び器具

エネルギー分散型蛍光 X 線装置の概略図を図 2-1 に示す。基本的な構成は X 線発生部（X 線管球）、分光・検出器及び信号処理回路となる。市販の装置では通常オートサンプルチェンジャが付属しており、試料を一度に多数並べると自動的にサンプルが測定位置に送られ、自動連続測定できる。

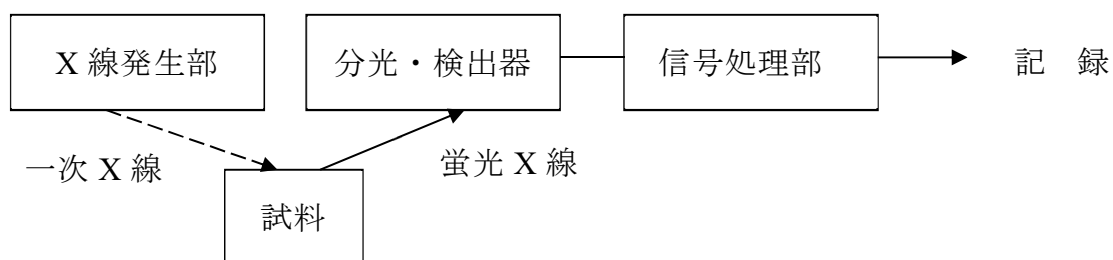


図 2-1 蛍光 X 線分析装置の基本構成

2.1 分析装置

(1) X 発生部

フィルタ上に捕集した微小粒子状物質に X 線を照射して、蛍光 X 線を発生させるための一次 X 線源である。一般的に用いられる X 線管球のほかにラジオアイソトープ線源などがある。目的の元素を分析するために必要となる、十分なエネルギーの X 線を発生できること。励起 X 線のエネルギーが分析目的元素の吸収端エネルギー以下では、どんなに強い X 線を照射しても目的元素を励起できないことに注意すること。測定元素に応じて、X 線の励起電圧を選択することにより、効率よい励起が可能となる。X 線発生には、一般に X 線管球が用いられ、一次ターゲット材には Au、Pt、W、Gd、Ag、Pd、Rh、Mo、Cr、Sc などが用意されている。X 線発生装置は装置システムに組み込まれているため、通常使用者が直接操作することはないが、保守点検が必要な場合は、装置への供給電源を切り、高圧電荷を十分放電させること。

(2) 試料室

試料の照射面と X 線管及び検出器との距離、照射面積などの繰返し性が高くなるような構造とする。試料回転機構をもつものもある。測定感度の向上のためには試料室は真空にできるか、ヘリウムガス等で雰囲気置換できる必要がある。

(3) 分光・検出器

試料から放射される蛍光 X 線スペクトルの中から必要な蛍光 X 線を取り出し、その強度に比例したパルスに変換し、分析に必要なパルスを分離及び計数できるもの。検出器には、比例計数管 (Proportional Counter, PC)、シンチレーション計数管 (Scintillation Counter, SC)、半導体検出器 (Solid State Detector, SSD)、シリコンドリフト検出器 (Silicon-Drift Detector, SDD) があり、EDXRF では SSD、SDD が用いられる。半導体検出器は必要に応じて、液体窒素やペルチエ素子などで冷却する。液体窒素を用いる場合は定期的に補給する必要がある。

(4) 一次フィルタ

X 線管と試料との間に適切な金属薄膜を挿入することにより、その吸収特性によって X 線管からの特性 X 線、連続 X 線を軽減させる方法。一次フィルタを用いることで目的のスペクトルに対する妨害を除去したり、バックグラウンドを低減させたりすることで検出下限を向上させる効果がある。

(5) 二次ターゲット

分析線を効果的に励起するため、管球などからの X 線を適切なターゲットに照射して、そこから発生する蛍光 X 線を励起に使用する方法。目的元素励起用のターゲットを X 線管とは別に用意し、X 線管からの一次 X 線を用いてターゲット材の特性 X 線を励起すれば X 線管を変更することなく測定元素に適した励起 X 線を得ることが可能となる。

(6) 偏光光学系

試料からの散乱 X 線が直接検出器に入ることによって起こるバックグラウンドが増加することを抑制させるため、3次元の光学系を用いる方法。

(7) 信号処理部

検出器から出力される微弱な信号を一定の割合で増幅し、波高分析器へ出力すること。マルチチャンネルアナライザやデジタルシグナルプロセッサなどがある。

(8) 記録部

測定結果及び分析結果を、記憶装置に保存し、必要に応じて再出力する。

2.2 使用器具

(1) フィルタ保存袋

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) ピンセット

PTFE 製等の測定対象元素の汚染、溶出及び吸着のないものを用いる。

(4) 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。

(5) サンプルホルダ

PM_{2.5}を捕集した試料を収納して、分析装置で測定するためのホルダ。分析対象の試料を汚染することなく、また測定妨害にならないような形状、材質で作られているものを用いる。通常 PM_{2.5}の捕集で使用される直径 47 mm のフィルタが収納できるように、使用する装置に合わせて用意されている。

(6) 試料カップ

上記のサンプルホルダよりも小さな試料（直径 10 mm 程度にくりぬいた試料など）を分析する場合に使用する治具。分析対象の試料を汚染することなく、また測定妨害にならないような形状、材質で作られているものを用いる。

(7) 試料カップフィルム

試料カップの上からかぶせて、試料の脱落を防ぐためのフィルム。測定に支障ない厚さと材質で作られているものを用いる。

2.3 試薬

(1) 標準試料

PM_{2.5}を蛍光 X 線分析法で分析する際の標準試料には、ポリカーボネート上に真空蒸着して製作された薄膜フィルムなどがある。例としてカナダ Micromatter 社

(Vancouver, BC) から市販されている標準試料を表 2.3-1 に示す。Micromatter 社では単位面積当たりの試料量を 15~25 µg/cm² (Light)、40~60 µg/cm² (Regular)、80~120 µg/cm² (Heavy) の 3 条件で調整したものが用意されている。

また NIST SRM 2783 (フィルタ上の大気粉じん) もある。(注 1)

表 2.3-1 Micromatter 社から販売されている標準物質 (一部抜粋)

Na 及び Cl (NaCl)	Ti (金属 Ti)	Zn (ZnTe)	In (金属 In)
Mg (MgF ₂)	V (金属 V)	As (GaAs)	Sn (金属 Sn)
Al (金属 Al)	Cr (金属 Cr)	Se (金属 Se)	Sb (金属 Sb)
Si (SiO)	Mn (金属 Mn)	Br 及び Cs (CsBr)	Ba (BaF ₂)
P 及び Ga (GaP)	Fe (金属 Fe)	Rb (RbI)	Ce (CeF ₃)
S (CuSx)	Co (金属 Co)	Sr (SrF ₂)	Pb (金属 Pb)
P 及び Ga (GaP)	Fe (金属 Fe)	Rb (RbI)	Ce (CeF ₃)
S (CuSx)	Co (金属 Co)	Sr (SrF ₂)	Pb (金属 Pb)
K (KI)	Ni (金属 Ni)	Ag 及び Hg (Ag-Hg アマルガム)	—
Ca (CaF ₂)	Cu (金属 Cu)	Cd 及び Se (CdSe)	—

(注 1) 蛍光 X 線法による検量線は、一般的にはゼロ濃度及び標準試料 (1 濃度) による 2 点検量線で測定されることが多い。

Micromatter 社の標準試料では、元素毎にトレーサブルなものを用意できるが、多元素を測定する場合には、元素毎に用意する必要があり、また、最も低濃度の標準試料でも、PM_{2.5}を捕集した試料に比べるとかなり濃度が高くなる。NIST の SRM 2783 は、多元素の濃度が認証されており、組成や濃度が PM_{2.5} 試料に近い特徴があるが、共存元素の影響に注意が必要である。Micromatter 社の標準試料と NIST SRM 2783 の測定値を比較検証した事例もある¹。

3. 測定準備

3.1 試料のセット

PM_{2.5}を捕集した試料をサンプルホルダにセットする。通常はフィルタに捕集した試料をフィルタからかきとったりせず、そのままセットすればよい。このときサンプ

ルホルダはエタノール等で清浄にしておくこと。また、試料が水平を保持するように注意することと、表面を汚染することがないように注意すること。

X線が下から照射される装置の場合は、PM_{2.5}の捕集面が下になるようにセットすることになる。メーカーや販売店では試料の脱落を防ぐために薄膜フィルムを用意しているが、薄膜フィルムにより測定感度が低下することがあるので、通常は使用する必要がない。しかし、試料捕集量が多い場合や、捕集試料の一部を切り分けて使用する場合などは試料の脱落を防ぐために適切に使用すること。

操作ブランク、トラベルブランク、フィールドブランクフィルタについても、同様に実施すること。

3.2 分析条件の設定

装置を起動し、一定の基準に従って装置の点検を行う。異常のないことを確認してから、暖機運転を行って装置の安定化を図る。分析対象元素に最適なX線管電圧、電流、測定時間、測定室雰囲気を検討し、その条件を設定する。

4. 試験操作

試験操作は個別の製品の取扱い説明書などを参照すること。

表 4-1 に一次フィルタを用いた分析条件の一例を、表 4-2 に二次ターゲットを用いた分析条件の一例を示す。

表 4-1 蛍光 X 線分析法分析条件の一例 (RTI, 2009) ²

一次フィルタ	分析対象元素	試料室の 雰囲気	電 圧 (kV)	電 流 (mA)
なし	Na, Mg	真空	4	1.98
グラフィート	Al, Si, P, S, Cl, K, Ca	真空	10	1.98
Pd (薄)	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cs, Ba, Ce	真空	30	1.98
Pd (厚)	As, Se, Br, Rb, Sr, Pb	真空	50	1.98
Cu (薄)	Zr, Ag, Cd, In, Sn, Sb	真空	50	1.98

注) Cs, Ba, Ce, Pb は L 線により定量し、それ以外の元素は K 線により定量する。
測定時間は 200 s ~ 300 s

表 4-2 蛍光 X 線分析法分析条件の一例 (米澤ら, 2010) ³

二次ターゲット	分析対象元素	測定時間 (s)	励起電圧 (kV)	電流 (mA)
Ti	S, K, Ca	300	40	15
Ge	Cr, Mn, Fe, Cu, Zn	300	75	8
Mo	Pb	300	100	6

X 線管球 : Gd

検出器：ゲルマニウム半導体検出器
測定室気圧：6 Pa

4.1 濃度定量法

蛍光 X 線分析法による濃度の定量法には下記に示した検量線法とファンダメンタルパラメータ法があり、それぞれ表 4.1-1 に示した特徴をもっている。本マニュアルでは「1. 概要」にも記載した通り、検量線法を主たる定量法と位置づけ、ファンダメンタルパラメータ法はスクリーニング等の迅速分析の手法とする。

表 4.1-1 検量線法と FP 法の特徴

	長 所	短 所
検量線法	標準試料を使用した検量線により精度の高い定量が可能となる。	多元素同時分析をする場合には目的成分の標準試料をすべて用意する必要がある。また、共存元素によるマトリクス効果の影響があるため、季節、測定地点が異なる試料を分析する際には注意が必要である。
FP 法	標準試料のない未知試料でも定量することが可能である。また、共存元素によるマトリクス効果が問題となる場合でも適用することができる。	検量線法に比べると定量精度の点では劣る。 全体を 100 % として計算するため、炭素成分等を含む PM _{2.5} 試料の場合は計算前に不明分を適切に把握しておく必要がある。

4.2 検量線法 (注 2)

標準試料を用いて検量線を作成し、未知試料の含有量を測定する方法。標準試料は薄膜蒸着フィルムや、フィルタに標準溶液を点滴して調整したものを使用する。この方法において共存元素の影響が無視できない場合には、数式によって計算、補正を行う。一般的な補正の手順は表 4.2-1 に示したとおりであり、詳細は参考資料等の成書を参考にされたい。

ただし PM_{2.5} 試料の分析の場合、共存物質の影響は、フィルタ上に薄く捕集した試料であることや、PM_{2.5} の成分組成のほとんどは炭素成分（有機炭素及び元素状炭素）とイオン成分（硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムが主成分）であることから実際の問題はほとんどないとされる（RTI, 2009）²が、黄砂が飛来した場合など捕集量が多くなり試料厚みが大きくなった場合などは必要に応じて補正を行うこと。

表 4.2-1 検量線法による定量分析の手順（中井ら, 2005）⁴

No.	項 目	内 容	計 算 式
1	測定強度	未処理の強度（ピーク全強度）	I_0
2	バックグラウンド補正	蛍光 X 線の強度（Net）の計算	$I_1 = I_0 - I_{BG}$

3	ドリフト補正	装置の変動を補正	$I_2 = \alpha I_1 + \beta$
4	重なり補正	共存元素の重なりを引き算	$I_3 = I_2 - k \cdot I_j$
5	内部標準補正	他のスペクトルとの強度比を計算	$I_4 = I_3 / I_j$
6	定量計算	検量線を使用	$W_1 = b \cdot I_4 + c$
7	共存元素補正	共存元素による吸収励起と重なりを補正	$W_2 = W_1 (1 + \sum d_j \cdot W_j) - \sum l_j \cdot W_j$

(注2) 検量線のゼロ濃度は、標準試料のフィルタと同種類のフィルタを使用して設定する。標準試料のフィルタがポリカーボネート製であれば、ゼロ濃度用のフィルタもポリカーボネート製となる。

この検量線で、PM_{2.5} 捕集に使用する PTFE フィルタを分析する場合、標準試料のフィルタ材質とブランクレベルが異なることから、操作ブランク値が負の値となることがある。なお、操作ブランク値が負の値となっても、大気濃度の算出には、そのまま使用する。捕集試料の測定値は、同種類の PTFE フィルタを使用していることから、負の操作ブランク値と同程度減少している。そのため、捕集試料の測定値から負の操作ブランク値（またはトラベルブランク値等）を差し引くことにより、補正する必要がある。

4.3 ファンダメンタルパラメータ (FP) 法

試料の組成（含有元素および含有量）がわかれば、蛍光 X 線発生 の原理に基づいて、測定条件と物理定数（ファンダメンタルパラメータ）を用いて、蛍光 X 線強度を理論的に計算することができる。この理論強度計算を利用して、測定強度から組成を求める方法である。この方法は、いったん分析元素ごとの相関を決定しておけば、広い濃度範囲にわたって適用できる。標準物質を使用せずに未知試料の定量分析を行うことのできる数少ない技術である。

そのため、数多くの PM_{2.5} の試料を FP 法によりスクリーニング的に元素組成を把握しておき、元素組成が特徴的な試料や特異的な試料を抽出して詳細な分析をする試料を選定するには有効な方法である。

5. 濃度の算出

PM_{2.5} に含まれる対象元素の濃度は式 1 を用いて算出する。

$$C = \frac{M_s - M_b}{V} \quad (\text{式 1})$$

C : 大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に含まれる対象元素濃度 (ng/m³)

- M_s : PM_{2.5} 試料の対象元素分析値 (ng)
 M_b : ブランク試料の対象元素分析値 (ng)
 ※ 操作ブランク値とトラベルブランク値またはフィールドブランク値が同等の場合には操作ブランク値を差し引く。
 V : 捕集量 (m³)

6. 測定における注意点

6.1 X線管球の電圧と電流の最適化

管電圧は、目的元素の分析線を十分に励起できる電圧とする。管電流は、数え落としが少ない範囲で大きくする。

6.2 試料測定室の雰囲気

長波長の蛍光 X 線は、大気による吸収を受けやすく X 線強度が減衰するため、必要に応じて雰囲気を実験室にするか、ヘリウム又は窒素に置換する。

6.3 測定時の干渉について

分析時にはピークのオーバーラップ、エスケープピーク、サムピークの干渉がある。通常これらの妨害は分析プログラムにより自動的に修正されるが、ピークを解析するときには注意が必要である。

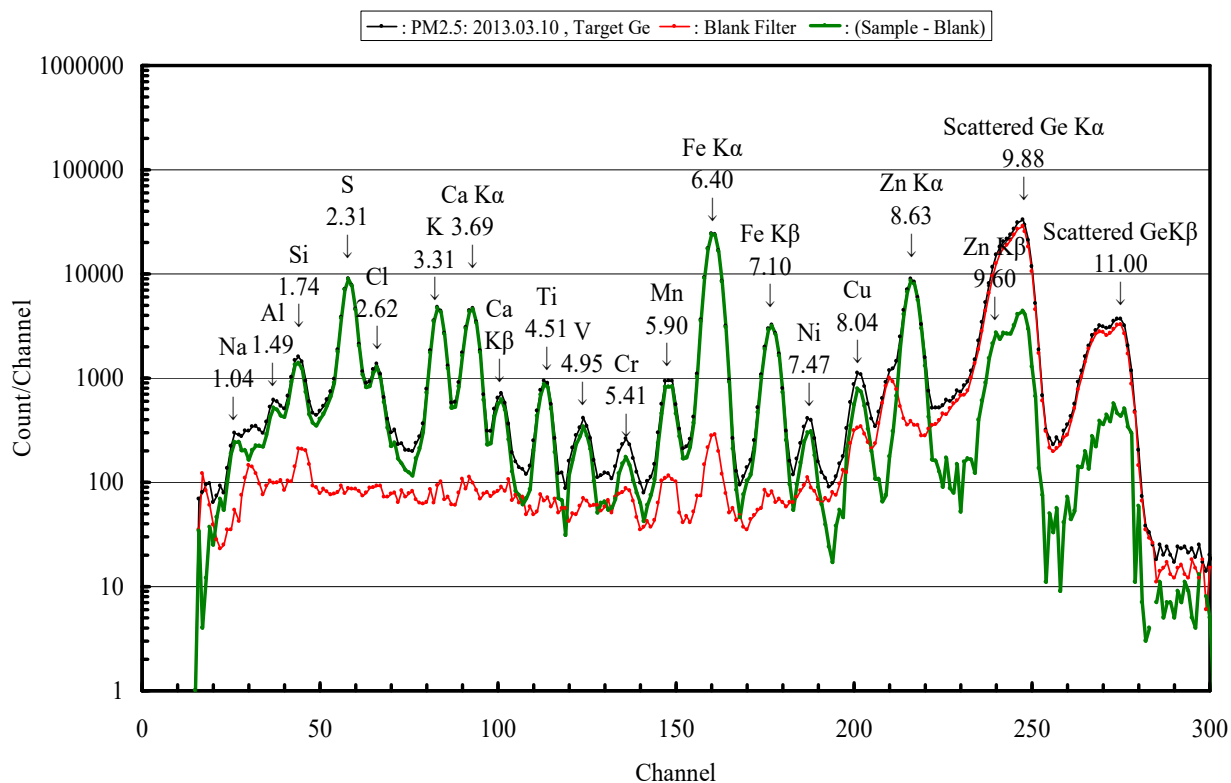


図 6.3-1 PM_{2.5} 試料の蛍光 X 線スペクトルの例
(2013 年 3 月 10 日に大阪府内で採取)

(1) コンプトン散乱

コンプトン散乱は、管球の特性 X 線が試料に照射された後、一部の X 線はコンプトン散乱としてエネルギーの一部を失って検出される。対陰極物質の $K\alpha$ 、 $K\beta$ などに対応してそれぞれ 1 本ずつみられる。コンプトン散乱は蛍光 X 線のピークよりブロードであり、その強度は試料の構成元素の平均原子番号が高いほど弱くなる。試料が有機物のようなもので、C、H、O、N などが主成分である場合には、コンプトン散乱が弾性散乱（対陰極物質の特性 X 線のピーク）より強くなる。また、入射 X 線のエネルギーが大きいほど、コンプトン散乱のピークが強くなる。

(2) サムピーク

サムピークは、検出器に 2 つの光子がほぼ同時に入ってきた場合に起る。プリアンプ（前置増幅器）の不感時間からの制約のため、2 個の光子を 2 個と区別できずに両方の光子エネルギーの和に相当する電圧パルスを生ずる。上述の(1)の散乱ピークとは異なり、常に生じるわけではないが、とくに強度の強いピークに対してみられる。これらのサムピークは、一次 X 線の強度を低下させることにより、またサムピークに寄与する低エネルギーのピークを選択的に吸収するフィルタを使用することにより除去できる。

(3) エスケープピーク

半導体検出器に入射する X 線のエネルギーが、検出器の元素すなわち Si の吸収端より高エネルギー側にある場合には、入射 X 線のエネルギーの一部は検出器の真性領域において Si のイオン化に消費される。スペクトル上では通常、入射 X 線のエネルギーから Si の $K\alpha$ (1.74 keV) のエネルギーを差し引いた位置にエスケープピークがみられる。

6.4 ピークの補正について

PM_{2.5} 試料はフィルタ上に捕集された粉じんであり、均一な層であることを仮定している。しかし大気中の PM_{2.5} 濃度が高くなると、単位面積当たりの試料の厚みが増すことになる。X 線のカウント数は試料が厚くなるにつれて比例関係からはずれて減衰する。これは試料が厚くなると、試料自体に入射 X 線及び発生する蛍光 X 線が吸収されて減衰するためである。そのため下層に存在する元素に X 線が照射されなくなることにより、試料由来の蛍光 X 線が発生しなくなるために起こる現象である。この場合、検量線法による定量方法では定量値を過小評価することになるため、補正計算が必要となる。この影響は軽元素ほど大きくなるため、定量結果の解析には注意が必要である。

参考としてピークの補正計算式を参考資料 1 に示した。

6.5 蛍光 X 線分析装置の設置について

蛍光 X 線分析装置の設置には労働安全衛生法、労働安全衛生規則および電離放射障害防止規則にしたがって所管する役所（労働基準監督署、人事委員会又は人事院）への届出が必要である。放射線管理区域については、外部に放射線が漏れない構造で（3月間で 1.3 mSv 以下）、扉が閉まってなければ X 線が照射されない安全機構（インターロック）がついていて、その安全装置を簡単に解除できない構造であれば、設ける必要はない。

7. 精度管理

蛍光 X 線による無機元素の測定にあたり、以下に示す精度管理を実施する。なお、各精度管理項目の詳細や注意事項、ここに示されていない内容については「精度管理解説」を参照のこと。

7.1 検出下限値、定量下限値

検出下限値及び定量下限値はブランクフィルタの実測から求める方法と、理論的に求める方法がある。

(1) ブランクフィルタの実測から求める方法

蛍光 X 線分析の検出下限値は次の誤差の伝播からなる。

X 線計測の統計誤差

X 線測定の影響（オーバーラップ等）による誤差

X 線減衰による誤差

バックグラウンドレベルの変動による誤差

ブランクフィルタの変動による誤差

分級装置の不確実性による誤差

ブランクフィルタの分析から求めた誤差 (s_i) から検出下限値を計算する。

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

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

参考資料 2 に検出下限値の例を示す。ただし、実際の試料では共存する元素により、特性 X 線のエネルギー位置が近接している元素の影響を受けることがあることに注意する。例えば Co の $K\alpha$ 線 (6.924 KeV) は Fe の $K\beta$ 線 (7.057 KeV) と近いため、Co はそれよりも濃度の高い Fe の影響を受けるため、ブランクフィルタの繰り返しで求めた検出下限値より実試料の検出下限値が高くなる可能性がある。元素の特性 X 線のエネルギーは参考表 1 を参照のこと。

(2) 理論的に求める方法

標準試料の分析結果から理論的に求める場合、次式により算出する。

$$\text{検出下限値} = 3 \times \frac{C}{I_{Net}} \times \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}}$$

$$\text{定量下限値} = 10 \times \frac{C}{I_{Net}} \times \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}}$$

ここで

C : 標準試料の量 (ng/cm²)

I_{Net} : Net 強度 (cps)

I_{BG} : バックグラウンド強度 (cps)

t : 測定時間 (s)

(3) 検出下限値、定量下限値の算出

PM_{2.5} 中の元素濃度は(1)または(2)で得られた検出下限値、定量下限値と測定値の比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告する。検出下限値が目標検出下限値(第1章 表 8.1-1 参照)を超える時には、試薬、器具、機器等を確認して、目標検出下限値以下になるよう調整する。

これらの改善を行ったとしても検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、次のように結果を環境省へ報告すること。

- (a) 測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。
- (b) 測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

7.2 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、フィルタの前処理操作、試験液の調製、分析装置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。

【実施頻度】

測定条件や測定環境の影響を受けるため、器具、試薬、操作手順等を変更する場合や一連の作業毎に、その都度確認を行うこと。

【試料数】

操作ブランク用フィルタとして、捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも5試料(5枚)以上用意する。

【試験方法及び操作ブランク値の算出と評価】

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を行い、測定対象の各成分の操作ブランク値(平均値)を算出する。操作ブランク値の大気濃度への換算値は目標定量下限値以下(目標検出下限値の10/3倍以下)になるように管理するが、目標

定量下限値を超える場合においても、操作ブランク値の標準偏差 (σ_m) から求めた検出下限値（大気濃度への換算値）が目標検出下限値以下になればよい。これらを満たさない場合には、使用したフィルタ、前処理操作、分析装置、測定環境等を十分に確認し、操作ブランク値を低減した後に再測定を行うこと（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の6章も参照のこと）。

7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

7.3.1 トラベルブランク値

トラベルブランク試験は、捕集用フィルタの準備時から捕集した試料の分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランク値を求めて、汚染の程度に応じて測定値の補正を行う必要がある。

【実施頻度】

トラベルブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で実施する。ただし、トラベルブランク値はフィールドブランク値に含まれるため、フィールドブランク試験を実施する場合には、トラベルブランク試験を省略できる。（「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料（3枚）以上用意する。トラベルブランクのばらつきが大きい場合には、トラベルブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

3試料以上のトラベルブランク用フィルタを、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのトラベルブランク用フィルタの取り扱い成分測定用微小粒子状物質捕集方法（第2版）の3.2.2及び「精度管理解説」の7.1を参照のこと。トラベルブランク試験後のトラベルブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様の実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【トラベルブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のトラベルブランクの分析結果から、トラベルブランク値（平均値）及び標準偏差 (σ_t) を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

- (1) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、輸送中の汚染は無視できるものとして、試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、7.1(3)の(a)または(b)のとおり結果を環境省へ報告すること。
- (2) 輸送中に汚染があり、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、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて大気濃度を計算し、検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。ここで比

較する検出下限値、定量下限値は、7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と、トラベルブランク値の標準偏差 (σ_t) から求めた検出下限値 ($DL_t = 3\sigma_t$)、定量下限値 ($QL_t = 10\sigma_t$) の大きいほうとする（つまり、検出下限値は、 DL_i 、 DL_m 、 DL_t の最も大きい値とする）。次のように結果を環境省へ報告すること。

(2-1) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値未満であれば、通常どおりに測定値を報告する。

(2-2a) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値（大気濃度）が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。

(2-2b) 測定値と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

7.3.2 フィールドブランク値

フィルタを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置では、毎日フィルタが回収されず、捕集装置内に放置されることになる。そのため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を受ける可能性がある。このような捕集装置を用いる場合には、フィールドブランク試験を行い、試料の汚染の有無を把握し、汚染の程度に応じて測定値の補正を行うことが必要である。

【実施頻度】

フィールドブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で行う。

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料（3枚）以上用意する。フィールドブランクのばらつきが大きい場合には、フィールドブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

フィールドブランク用フィルタは、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのフィールド用フィルタの取り扱いには成分測定用微小粒子状物質捕集方法（第2版）の3.2.2及び「精度管理解説」の7.2を参照のこと。フィールドブランク試験後のフィールドブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【フィールドブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のフィールドブランクの分析結果から、フィールドブランク値（平均値）及び標準偏差 (σ_f) を算出する。フィールドブランクを実施した場合の測定値の算出及び報告については、7.3.1の(1)及び(2)において「トラベルブランク」を「フィールドブランク」に、(σ_t)、(DL_t)、(QL_t)を(σ_f)、(DL_f)、(QL_f)に、それぞれ置き換えて読む。（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の7.2を参照）

7.4 二重測定（二重測定全体について「精度管理解説」8章も参照のこと）

捕集及び分析における総合的な信頼性を確保するために実施する。

【実施頻度】

二重測定試験は、一連の測定数の10%程度の頻度で行う。

【試験方法】

捕集試料と同一ロットのフィルタを用意し、同一条件で2つ以上の試料を捕集する。

【二重測定結果の算出と報告】

同一条件で捕集した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である測定対象の各成分について、2つの測定値の差が30%以内であることを確認する（個々の測定値が2つの平均値から $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。この判定基準を超過する場合には、測定値の信頼性に問題があるため、原則では欠測扱いとなるが、環境省への報告では、二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告すること。

なお、通常の成分測定で使用している捕集装置（「A」とする）に対して、二重測定用として別の捕集装置（「B」とする）を用意して二重測定試験を実施した場合、成分測定結果には「A」の測定値を報告し、二重測定試験には「A」と「B」の両方の結果を報告すること。

二重測定の判定基準を超えた場合には、次回の調査に向けて、捕集流量、系の漏れの有無、分析装置の安定性など、必要な事項について確認して改善すること。

7.5 装置の感度変動

本試験は、捕集試料やブランク試料の一定数の分析毎に標準試料を分析し、検量線作成時に比べて感度変動が大きい場合に感度補正や再分析を実施するものである。

感度変動の補正は、分析値の系統誤差（偏り）を小さくするために行う必要があるが、一方で、補正計算に伴う誤差の伝搬によって分析値のランダム誤差（偶然誤差）が大きくなる。そこで、感度変動が小さい場合は感度の補正を行わず、変動が大きい場合に補正を行う方法としている。ただし感度変動が一定の範囲を超えたら、それまでに分析した試料は再分析の対象となる。

感度補正や再分析の実施に係る判定は、表7.5-1の判定基準との比較により行う。ただし、この判定には標準試料の分析値に含まれる誤差も考慮する必要がある。そのため、事前に分析値の再現性を求めておく必要がある。分析値の再現性により、標準試料の分析回数や、感度変動の判定における対応が異なる。

詳細については「精度管理解説」第5章を参照のこと。

【実施頻度】

捕集した10試料毎に、検量線の間程度濃度の標準試料を原則として1～3試料分析する。装置の感度が安定していれば標準試料の分析間隔を延ばしてもよい。ただし、捕集試料の一連の分析後には必ず実施すること。なお、分析を行う前には、分析条件が変化していないことを必ず確認すること。

【判定基準】

表 7.5-1 に示すように、感度が大きく外れた場合に再分析の実施を判定する基準 $R(\%)$ と、感度の変動分の補正を実施するための判定基準 $C(\%)$ がある。感度補正の判定基準 C は再分析の判定基準 R の 2 分の 1 とする。

感度変動が、再分析の判定基準 R を超過した場合は、それ以前に分析した試料の再分析を行う。判定基準 R 以内で、かつ、感度補正の判定基準 C を超えた場合には系統誤差（偏り）を小さくするために感度補正を行い、判定基準 C 以内の場合には感度補正を行わない。感度補正を必要最小限にすることで、感度補正によるランダム誤差（偶然誤差）の増大と、測定の煩雑化が避けられる。

また、再分析や感度補正の判定基準に対応した分析再現性 $A(\%)$ 及び $B(\%)$ を設定した。ただし、分析再現性が判定基準 B を超える場合には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

表7.5-1 感度変動に係る判定基準

分析項目	分析再現性の判定基準(A) *1	分析再現性の判定基準(B) *1	感度変動に伴う判定	
			再分析の判定基準(R)	感度補正の判定基準(C)
無機元素	2.27%	3.94%	±15%（できるだけ±10%を目標とする）	±7.5%

【試験方法と評価】

1) 事前の分析再現性の確認

事前（装置下限の算出時等）に分析再現性($a\%$)を算出する。感度変動の確認用の濃度の標準試料を繰り返し5回以上分析して標準偏差を求め、標準偏差÷標準試料濃度×100より算出する。この分析再現性は再分析や感度補正の判定に使用する。表7.5-1の判定基準 B 未満であることを確認し、この値以上の場合には「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

2) 感度の補正と再分析の判定

再分析や感度補正の実施を精度よく判定するために、分析再現性が悪い場合には感度変動確認時の標準試料の分析回数を増やす必要がある。

表 7.5-1 に示す分析再現性の判定基準 A は、1 回分析の判定による信頼区間が、再分析の判定基準に対して 25%の誤差に相当する範囲、感度補正の判定基準に対して 50%の誤差に相当する範囲となるように設定した。1)で算出した分析再現性が判定基準 A 以上かつ判定基準 B 未満の場合には、以下のように状況に応じて 3 回の分析が必要となる。

以下に、感度の補正と再分析の判定の手順を示す。

2-1) 1)の結果による分析再現性がA%以内の場合 ($a \leq A$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準試料を1回分析し、感度変動($b\%$)が表5-1の感度補正の判定基準 C 以内であれば ($|b| \leq |C|$)、感度補正は行わない。

② 感度の補正

感度変動 b が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |b| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

感度変動 b が再分析の判定基準 R を超えている場合 ($|b| > |R|$) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

2-2) 1)の結果による分析再現性がA%を超える場合 ($A < a \leq B$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準試料を1回分析し、感度変動 b が、分析再現性を考慮したうえで感度補正の判定基準内に入れば ($|b| \leq |C| - 1.65 \times a$)、感度補正は行わない。

分析再現性を考慮に入れると感度補正の判定基準を超過する可能性がある場合 ($|b| > |C| - 1.65 \times a$) には、さらに2回、標準試料を分析し、合計3回の標準試料の感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ($|E(b)| \leq |C|$) であれば、感度補正は行わない。

② 感度の補正

この平均値が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |E(b)| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準試料を1回分析の感度変動 b が、分析再現性が考慮された再分析の判定基準を超過すれば ($|b| > |R| + 1.65 \times a$)、再分析と判定できる。また、①で求めた3回分析の平均値が再分析の判定基準 R を超えて変動する場合 ($|E(b)| > |R|$) にも再分析と判定できるので、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【感度の補正方法】

10試料に1回の感度確認を行う場合、その間の感度が直線的に変動したと仮定して、個々の分析値に対して相当する感度の変動分を補正する（具体的な補正方法は「精度管理解説」第5章を参照）。

なお、詳細な検量線を作成した日と分析する日が大きく異なるために長期的な感度変動を補正する場合にも、上記と同様に感度の補正を実施する（注3）。

(注 3) 詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、分析条件の変更が無ければ、日々の分析では感度変動が判定基準内であることを確認した上で、検量線を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。

【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】

分析再現性 a が判定基準 B を超える場合 ($a > B$) には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

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、定期的の確認を行うことが必要である。

認証標準物質とは、その物質中の成分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、分析法の妥当性を確認して、測定システムを総合的に校正することができる。

大気浮遊粉じんと組成の近い標準物質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) : SRM2783 Air Particulate on Filter Media

U.S. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY.

8. 参考文献

- 1 堀本泰秀, 内藤季和, 石井克巳, 市川有二郎: PM_{2.5}成分測定における無機元素測定法の検討について, 平成 26 年度千葉県環境研究センター年報, 197-202.
- 2 RTI international: Standard operating procedure for the X-ray fluorescence analysis of particle matter deposits on Teflon filters, pp.17 (2009).
- 3 米澤周平, 保倉明子, 松田賢士, 紀本岳志, 中井泉: 三次元偏光光学系蛍光 X 線分析装置を用いる大気浮遊粒子状物質 (PM_{2.5})の微量元素分析, 分析化学, **59**(1), 23-33 (2010).
- 4 中井泉編, 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会監修: 蛍光 X 線分析の実際, pp 248, 朝倉書店, 東京 (2005).
- 5 State of Oregon, Department of environmental quality: Standard operating procedure, Elemental analysis of air particulate by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), (2003).
- 6 US.EPA: Harmonization of interlaboratory X-ray fluorescence measurement uncertainties, (2006).

その他

厚生労働省労働基準局長：基発第 253 号（平成 13 年 3 月 30 日）「労働安全衛生規則
及び電離放射線障害防止規則の一部を改正する省令の施行等について」.
日本規格協会：JIS K 0119 蛍光 X 線分析法通則, (2008).
US. EPA: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in
Ambient Air Compendium Method IO-3.3 Determination of metals in ambient
particulate matter using X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy, (1999).

参考表 1 ① 特性X線のエネルギー (keV)

元素	原子番号	K α b	K α	K β	LIIIab	LIIab	LIab	L α	L β 1	L β 2	L γ	M
Be	4	0.112	0.109									
B	5	0.192	0.183									
C	6	0.284	0.277									
N	7	0.400	0.392									
O	8	0.532	0.525									
F	9	0.687	0.677									
Ne	10	0.867	0.848									
Na	11	1.071	1.041									
Mg	12	1.303	1.253									
Al	13	1.560	1.486									
Si	14	1.840	1.739									
P	15	2.143	2.013	2.139								
S	16	2.470	2.307	2.465 (7)								
Cl	17	2.819	2.621	2.815 (5)								
Ar	18	3.202	2.957	3.190 (10)								
K	19	3.607	3.312	3.589 (10)	0.294							
Ca	20	4.037	3.690	4.012 (10)	0.349	0.353		0.341				
Sc	21	4.488	4.088	4.460 (13)	0.406	0.411	0.462	0.395				
Ti	22	4.964	4.508	4.931 (13)	0.454	0.460	0.530	0.452				
V	23	5.463	4.949	5.426 (13)	0.512	0.519	0.604	0.511				
Cr	24	5.988	5.411	5.946 (12)	0.599	0.693	0.742	0.573				
Mn	25	6.536	5.894	6.489 (13)	0.639	0.650	0.762	0.637				
Fe	26	7.110	6.398	7.057 (13)	0.707	0.721	0.849	0.705				
Co	27	7.708	6.924	7.648 (13)	0.779	0.794	0.929	0.776				
Ni	28	8.330	7.471	8.263 (13)	0.853	0.870	1.015	0.851				
Cu	29	8.979	8.040	8.904 (13)	0.933	0.953	1.100	0.930				
Zn	30	9.660	8.630	9.570 (13)	1.022	1.045	1.198	1.012				
Ga	31	10.336	9.241	10.262 (14)	1.117	1.145	1.303	1.098				
Ge	32	11.102	9.874	10.978 (14)	1.217	1.249	1.413	1.188				
As	33	11.862	10.530	11.722 (15)	1.323	1.358	1.529	1.282				
Se	34	12.652	11.207	12.494 (16)	1.434	1.474	1.652	1.419				
Br	35	13.468	11.907	13.289 (16)	1.553	1.599	1.781	1.480				
Kr	36	14.322	12.631	14.107 (16)	1.677	1.729	1.916	1.586				
Rb	37	15.200	13.373	14.956 (16)	1.806	1.866	2.063	1.694				
Sr	38	16.104	14.140	15.830 (16)	1.941	2.008	2.217	1.806				
Y	39	17.035	14.931	16.731 (17)	2.079	2.154	2.376	1.922				
Zr	40	17.996	15.744	17.660 (18)	2.222	2.305	2.541	2.042	2.124 (45)			
Nb	41	18.984	16.581	18.729 (8)	2.370	2.464	2.710	2.166	2.257 (45)			0.355
Mo	42	20.001	17.441	19.599 (17)	2.523	2.627	2.880	2.293	2.394 (45)			0.331
Tc	43	21.044	18.325	20.608 (16)	2.677	2.794	3.055	2.424	2.536 (45)			
Ru	44	22.116	19.233	21.646 (16)	2.837	2.966	3.232	2.558	2.683 (45)			0.461
Rh	45	23.216	20.165	21.712 (16)	3.002	3.144	3.416	2.696	2.834 (40)	3.001 (25)		0.496
Pd	46	24.344	21.121	23.806 (17)	3.172	3.330	3.607	2.838	2.990 (40)	3.171 (25)		0.523
Ag	47	25.512	22.101	24.928 (17)	3.350	3.525	3.807	2.984	3.150 (40)	3.347 (25)		0.568

補注(a)このエネルギー表は、J. McNab and A. Sandborg:The EDAX EDITOR, Vol. 14, No. 1, p. 37による。
 (b)()内の数字は主放射線との対比強度。

参考表1② 特性X線のエネルギー (keV)

元素	原子番号	K α	K β	LIII α	LII α	LI α	L α	L β 1	L β 2	L γ	M	
Cd	48	26.711	23.106	26.081 (18)	3.537	3.727	4.018	3.133	3.316 (42)	3.528 (25)	0.606	
In	49	27.937	24.136	27.260 (18)	3.730	3.939	4.237	3.286	3.487 (75)	3.713 (17)		
Sn	50	29.190	25.191	28.467 (19)	3.928	4.157	4.464	3.443	3.662 (75)	3.904 (17)	0.691	
Sb	51	30.481	26.271	29.396 (19)	4.132	4.381	4.698	3.604	3.843 (75)	4.100 (17)	0.733	
Te	52	31.811	27.468	30.974 (19)	4.341	4.612	4.939	3.769	4.029 (75)	4.301 (17)	0.778	
I	53	33.167	28.607	32.272 (19)	4.558	4.853	5.191	3.937	4.220 (75)	4.507 (17)		
Xe	54	34.590	29.774	33.600 (20)	4.781	5.103	5.452	4.109	4.420 (50)	4.720 (20)		
Cs	55	35.987	30.968	34.960 (20)	5.011	5.357	5.720	4.286	4.619 (50)	4.935 (20)		
Ba	56	37.452	32.188	36.354 (21)	5.246	5.622	5.995	4.465	4.827 (50)	5.156 (20)	0.972	
La	57	38.934	33.436	37.771 (21)	5.483	5.888	6.267	4.650	5.041 (50)	5.383 (20)	0.833	
Ce	58	40.453	34.714	39.223 (21)	5.723	6.160	6.547	4.839	5.261 (50)	5.612 (20)	0.883	
Pr	59	42.002	36.020	40.771 (21)	5.962	6.438	6.833	5.033	5.488 (50)	5.849 (20)	0.929	
Nd	60	43.574	37.355		6.208	6.722	7.128	5.229	5.721 (50)	6.088 (20)	0.978	
Pm	61	45.198	38.718		6.459	7.013	7.434	5.432	5.960 (50)	6.338 (20)		
Sm	62	46.849	40.111		6.716	7.312	7.747	5.635	6.204 (50)	6.586 (20)	1.081	
Eu	63				6.979	7.618	8.059	5.845	6.455 (50)	6.842 (20)	1.131	
Gd	64				7.242	7.930	8.385	6.056	6.712 (50)	7.102 (20)	1.185	
Tb	65				7.514	8.251	8.715	6.272	6.977 (50)	7.365 (20)	1.24	
Dy	66				7.788	8.582	9.050	6.494	7.246 (50)	7.364 (20)	1.293	
Ho	67				8.066	8.915	9.398	6.719	7.524 (50)	7.910 (20)	1.347	
Er	68				8.356	9.260	9.756	6.947	7.809 (50)	8.188 (20)	1.405	
Tm	69				8.648	9.615	10.119	7.179	8.100 (50)	8.467 (20)	9.424 (5)	1.462
Yb	70				8.942	9.974	10.489	7.414	8.400 (50)	8.757 (20)	9.778 (5)	1.521
Lu	71				9.247	10.343	10.872	7.654	8.708 (50)	9.038 (20)	10.142 (6)	1.581
Hf	72				9.556	10.734	11.272	7.898	9.021 (50)	9.346 (20)	10.514 (10)	1.644
Ta	73				9.875	11.130	11.680	8.145	9.342 (20)	9.650 (20)	10.893 (10)	1.709
W	74				10.198	11.537	12.098	8.396	9.671 (50)	9.960 (20)	11.284 (10)	1.774
Re	75				10.529	11.953	12.529	8.651	10.008 (50)	10.274 (20)	11.683 (10)	1.842
Os	76				10.866	12.379	12.969	8.910	10.354 (50)	10.597 (20)	12.093 (10)	1.914
Ir	77				11.210	12.818	13.421	9.174	10.706 (50)	10.919 (20)	12.510 (10)	1.977
Pt	78				11.560	13.270	13.880	9.441	11.069 (50)	11.249 (20)	12.940 (10)	2.048
Au	79				11.919	13.734	14.351	9.712	11.440 (50)	11.583 (20)	13.379 (10)	2.121
Hg	80				12.284	14.212	14.840	9.987	11.821 (50)	11.922 (20)	13.828 (10)	2.195
Tl	81				12.658	14.698	15.340	10.267	12.211 (50)	12.270 (20)	14.289 (10)	2.267
Pb	82				13.038	15.203	15.852	10.550	12.612 (50)	12.621 (20)	14.762 (10)	2.342
Bi	83				13.424	15.717	16.373	10.837	13.021 (50)	12.978 (20)	15.245 (10)	2.419
Po	84				13.817	16.244	16.935	11.129	13.445 (50)	13.338 (20)	15.741 (10)	
At	85				14.215	16.784	17.490	11.425	13.874 (50)	14.065 (10)	16.249 (10)	
Rn	86				14.618	17.337	18.058	11.725	14.313 (50)	14.509 (10)	16.768 (10)	
Fr	87				15.028	17.904	18.638	12.029	14.768 (50)	14.448 (20)	17.300 (10)	
Ra	88				15.441	18.482	19.234	12.338	15.233 (50)	14.839 (20)	17.845 (10)	
Ac	89				15.865	19.078	19.842	12.650	15.710 (50)	15.929 (10)	18.405 (10)	
Th	90				16.296	19.679	20.459	12.967	16.199 (50)	15.621 (20)	18.979 (10)	2.991
Pa	91				16.765	20.358	21.168	13.288	16.699 (50)	16.022 (20)	19.565 (10)	3.077
U	92				17.162	20.943	21.766	13.612	17.217 (50)	16.425 (20)	20.164 (10)	3.165
Np	93				17.479	21.592	22.428	13.942	17.747 (50)	16.837 (20)	20.781 (10)	
Pu	94				18.050	22.247	23.105	14.276	18.291 (50)	17.252 (20)	21.414 (10)	

補注(a)このエネルギー表は、J. McNab and A. Sandborg: The EDAX EDITOR, Vol. 14, No. 1, p. 37による。

(b)()内の数字は主放射線との対比強度。

参考資料 1 : PM_{2.5} 試料に吸収される X 線の減衰係数の計算例

(State of Oregon, 2003) ⁵

PM_{2.5} 試料が均一な薄層と仮定したとき、試料自身に吸収される X 線の減衰係数 A は次式で表される。

$$A = \frac{(1 - e^{-x})}{x}$$

ここで

$$x = \frac{M(\mu_1 \sec Y_1 + \mu_2 \sec Y_2)}{\pi r^2}$$

M : フィルタ 1 枚当たりの重量

r : フィルタの半径

μ_1 : 入射 X 線の全質量吸収係数

μ_2 : 蛍光 X 線の全質量吸収係数

Y_1 : 入射 X 線の入射角

Y_2 : 蛍光 X 線の取り出し角

$$\sec = \frac{1}{\cos}$$

全質量吸収係数 (μ_1 、 μ_2) は、個々の質量吸収係数 (NIST や CRC ハンドブックの表を参照) から、分析対象試料の成分組成の比率から求める。

$$\mu = \sum \mu_i \times w_i$$

ここで

μ_i : 元素 i の質量吸収係数

w_i : 元素 i の含有率

表 フィルタ上の試料量による減衰係数 (US.EPA, 2006 より抜粋) ⁶

元素	試料量 0.1 mg/cm ²	試料量 0.5 mg/cm ²
Mg	0.90	0.61 ± 0.10 (16%)
Al	0.93	0.72 ± 0.08 (11%)
Si	0.95	0.79 ± 0.06 (7.6%)
Cl	0.96	0.83 ± 0.02 (2.4%)
K	0.98	0.89 ± 0.01 (1.1%)
Ca	0.98	0.90 ± 0.01 (1.1%)

注) 表はセルロースメンブランフィルタ上に試料を捕集した場合の推定値。元素組成は Si: 1.5%, S: 12.7%, Ca: 0.4%, Ti: 0.2%, Fe: 0.5%, Br: 0.4%, Pb: 1.8%を仮定した場合。

参考資料 2 : 蛍光 X 線による検出下限値の例 (State of Oregon, 2003 より抜粋) ⁵

元素	検出下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	元素	検出下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Na	<0.49	Cu	<0.0041
Al	<0.012	Zn	<0.0035
Si	<0.0062	As	<0.0043
K	<0.0075	Se	<0.0031
Ca	<0.0054	Rb	<0.0028
Sc	<0.0063	Mo	<0.0069
Ti	<0.021	Sn	<0.018
V	<0.0072	Sb	<0.019
Cr	<0.0034	Ce	<0.070
Mn	<0.0059	Sm	<0.25
Fe	<0.0054	Hf	<0.016
Co	<0.0041	W	<0.019
Ni	<0.0042	Pb	<0.0086

- 1) フィールドブランク (PTFE フィルタ) の
分析値に吸引空気量 9.68 m^3 を仮定