

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410169

研究課題名(和文) 高い時間分解能を持つPM2.5中の無機元素分析技術の開発

研究課題名(英文) Development of Analytical Techniques for Elements in PM2.5

研究代表者

朱彦北(ZHU, Yanbei)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：90422790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：チューブ状フィルターによる試料捕集とオンライン溶出/ICP-MS測定を併用し、大気中の微小粒子状物質(PM2.5)の多元素同時測定のために、数時間の短時間試料採取で、高い分析感度を実現できる高い時間分解能(経時変化変化を可能)を持つ分析法を開発した。チューブ状フィルター捕集技術では試料捕集用フィルターの面積を大幅に縮小(従来の100分の1程度)でき、のちのオンライン溶出において所要溶出液量が少なく、無機元素の濃縮倍率と分析感度の向上を確保できた。一方、オンライン溶出/ICP-MS測定法では、従来の酸分解などの試料処理に比べ、瞬時的な高い計測信号を得ることができ、分析感度の向上に有効であった。

研究成果の概要(英文)：Tubular filter collection followed by on-line elution induction coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) measurement was developed as a technique for multielemental analysis of PM2.5, ensuring the sample collection for high-temporal-resolution analysis and the highly-sensitive analysis of the elements. Tubular filter collection ensured that the sample was enriched in a narrow space (decreased to 1/100 of that traditionally used), permitting the effective elution of the elements using a little bit of eluent for the measurement by ICP-MS. The on-line elution followed by ICP-MS ensured the highly-sensitive analysis of elemental signals due to the transient high concentration of the elements in the eluent.

研究分野：分析化学

キーワード：PM2.5 高い時間分解能 元素分析 繊維状フィルター

1. 研究開始当初の背景

PM2.5 は極めて小さいため、人間の肺の奥まで入りやすく、肺がん・呼吸器系や循環器系への影響が懸念されている。PM2.5 の発生源解析と挙動解明は PM2.5 による健康被害の軽減のために重要な情報を提供することができる。

PM2.5 には、様々な無機元素が含有されている。たとえば、アルミニウム (Al) は土壌粒子、ナトリウム (Na) は海塩粒子、鉄 (Fe) は鉄鋼工場、カリウム (K) は廃棄物焼却及び植物燃焼、バナジウム (V) 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 (K) やバナジウム (V) 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は発生源寄与割合の推計に欠かせない。PM2.5 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ことが必要であり、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。環境省は、平成 23 年 7 月 29 日に PM2.5 中の無機元素分析の分析ガイドライン (以下、ガイドライン) を策定し、平成 25 年 6 月 28 に改訂した。¹⁾

改訂版分析ガイドラインには、試料の前処理法として酸分解法、多元素同時にかつ高感度で分析できる装置として誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) が採用されている。また、無機元素分析用 PM2.5 の採取方法として、一つの試料を 24 時間連続採取する平面状フィルター捕集法 (フィルタ直径: 47 mm) が採用されている。²⁾

この平面状フィルター捕集/酸分解/ICP-MS 法は PM2.5 中の無機元素の多元素・高精度分析が可能であるが、試料採取・酸分解・分析の時間合わせ 30 時間以上が必要である。

一方、発生源ごとの寄与割合は天候や人為活動によって経時変化が大きく、上記の分析手法では 24 時間に平均された情報を得ることができるが、発生源ごとの寄与割合の経時変化は反映されない。PM2.5 の発生源解析と挙動解明のために、高い時間

分解能を持つ無機元素の分析技術の開発が必要である。

申請者のこれまでの研究では、酸分解/ICP-MS を用いた固体試料中の無機元素分析および固相抽出/ICP-MS を用いた天然水試料中の微量元素の高感度分析を行ってきた。固相抽出/ICP-MS に関する研究では、固相抽出カラムに捕集・濃縮した微量元素をオンラインに溶出し ICP-MS を用いて計測する手法を確立した。同法に関する知恵は PM2.5 中の無機元素の高感度分析法の開発に活用可能である。また、酸分解/ICP-MS に関する研究は、PM2.5 中の無機元素の分析ガイドラインに指定した分析法に適應でき、新規開発法の有効性確認に応用できる。
<参考文献>

環境省, 「微小粒子状物質 (PM2.5) の成分分析ガイドライン」, https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/110729/no_110729001b.pdf.

環境省, 「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル: 捕集法」, <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-1.pdf>.

2. 研究の目的

本研究は、PM2.5 の発生源解析と挙動解明のための、経時変化の情報が得られる高い時間分解能を持つ、PM2.5 中の無機元素の分析技術の開発と有効性確認である。研究期間中には、新規開発技術のプロトコルと操作条件を確立すると共に、従来技術と平行に検証実験を行い、新規開発技術有効性を確認する。また、新規開発技術を用いて、PM2.5 の経時変化のモニタリングと高い時間分解能の発生源解析を挑戦する。

3. 研究の方法

PM2.5 について、高い時間分解能を持つ、無機元素の新規分析技術として、チューブ状フィルターによる試料捕集技術とオンライン溶出/ICP-MS 分析技術による実現する。チューブ状フィルター捕集技術では試料捕集用フィルターの面積を大幅に縮小 (従来 1735 mm²; 新規 13 mm²; 倍率 138 倍) し、のちのオンライン溶出において所要溶

出流量が少なく、無機元素の濃縮倍率と分析感度の向上を確保する。一方、オンライン溶出/ICP-MS 法は、従来の酸分解などの試料処理に比べ、瞬時的な高い計測信号(推測値:3倍以上)を得ることができ、分析感度の向上に有効である。

本研究はチューブ状フィルターを用いて試料を捕集し、オンライン溶出/ICP-MS によってPM2.5中の無機元素を分析することが特徴である。

(1) 試料採集: 従来法^{1,2)}では、試料は広い面積の平面状フィルターに捕集され、酸分解による試料中の無機元素の回収が必要である。新規開発技術では、狭い断面積を有するチューブ状フィルターに捕集し、酸分解せずに溶出液で無機元素の回収が可能である。

(2) 試料処理と測定: 従来法^{1,2)}では、平面状フィルターに捕集された試料を酸分解して50 mLの分解液を得て、ICP-MSに導入し、安定な信号が得られてから一定の分析時間内の信号強度の平均値を用いて、無機元素の濃度を測定する。本法では、少量(1 mL)の溶出液を用いて、チューブ状フィルターに捕集された試料を回収し、そのままICP-MSに導入し、得られた高感度の瞬時信号を積分し、無機元素の濃度を測定する。酸分解処理必要しないため、分析時間も大幅に短縮できる。

<参考文献>

環境省, 「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル: 捕集法」, <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-1.pdf>.

環境省, 「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル: 無機元素測定法」, <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/130628/manual-2.pdf>.

4. 研究成果

研究期間内において、下記の研究成果が得られた。

(1) チューブ状フィルター設計の最適化: チューブ状フィルターの形状(長さなど) 充填剤の性質(材質、充填密度)などについて検討し、PM2.5の捕集効率を確認した。

実験では、エレクトロスプレー方式微粒子発生装置を用いて微粒子物質を発生させ、最適化されたチューブ状繊維フィルターを用いて捕集・分析を行った。確認した結果、本法を用いて微粒子物質の捕集効率は99%以上であった。

(2) オンライン溶出/ICP-MS法の溶出条件の最適化: 溶出液の種類(硝酸溶液、硝酸・塩酸の混酸溶液など)および溶出液の流速と補助手段(振動や超音波など)について検討し、PM2.5試料中の無機元素の定量的溶出条件を確立した(図1. 結果例)。また、微粒子物質の元素成分の濃度は捕集時間と正の相関性があることが確認できた。

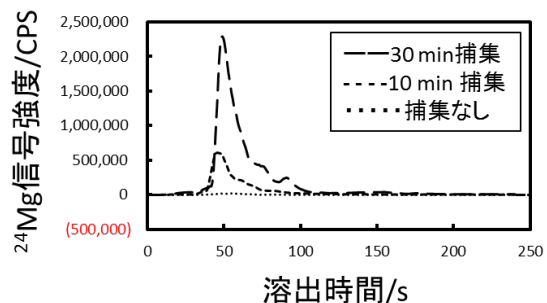


図1. チューブ状フィルターによって捕集された微粒子成分の溶出曲線結果例。(捕集後、硝酸・塩酸の混酸を用いて溶出し、ICP-MSを用いて測定した。)

(3) オンライン溶出/ICP-MSによる定量法の確立: 検量線の作成法について検討した。内部標準補正法や標準添加法による検量線作成の有効性を確認し、定量法を確立した。

また、本法の妥当性を確認するため、従来技術であるインピンジャー式捕集デバイスとの比較実験を行った。同一場所同一時間で採集した試料を分析した結果、銅について両者一致した結果が得られた。これらの結果から、PM2.5中の元素分析における本法の妥当性が確認された。また、銅以外にも方法は10元素ほど分析できたが、従来法では十分な感度が得られず測定できなかった。このことから、本法は高感度であることが確認された。

(4) 現在、本研究で開発した新規技術に基づいて、PM2.5の元素成分分析のための試料捕集・オンライン溶出・測定システム

を構築し、PM2.5 の経時変化のモニタリングと高い時間分解能の発生源解析に関する研究に取り組んでいる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

朱彦北、「Electrospray ICP-MS and SPMS for the in situ Production of Nanoparticles and Simultaneous On-line Measurements of Its Elemental Signals and Particle Sizes」, Chemistry Letters、査読あり、Vol.46、No.4、2017、pp.569-572。

朱彦北、中野かずみ、鹿籠康行、「Confirmation of $^{40}\text{Ar}^+$ related production ions in the octopole reaction cell of an ICP-QMS/QMS with $^{18}\text{O}_2$ enriched oxygen as the reaction cell gas」、Journal of Analytical Atomic Spectrometry、Vol. 32、No. 4、2017、pp.816-821。

〔学会発表〕(計 10 件)

朱彦北、鹿籠康行、日置昭治、千葉光一、「ICP-MS を用いた元素分析におけるマトリックス効果と対策」(依頼講演) 日本分析化学会第 63 年会、2014/9/17、広島大学(広島)。

朱彦北、「ICP-MS with Various Sample Introduction/Preparation Techniques」, Analytix2014、2014/4/26、大連(中国)。

朱彦北、伊藤彰英、日置昭治、千葉光一、「Direct determination of cadmium in seawater by standard addition ICP-QMS/QM」, EWCP2015、Munster(ドイツ)。

朱彦北、日置昭治、千葉光一、「ICP-QMS/QMS を用いて硫黄の分析におけるスペクトル干渉の解明」, 第 4 回メタロミクス研究フォーラム、2014/11/08、東京。

朱彦北、青木信行、鹿籠康行、「The Reaction of Argon Ions with Oxygen Gas Molecules in the Reaction Cell of ICP-QMS/QMS」, WCPS2016、2016/1/14、

Tucson(アメリカ)。

朱彦北、「Development and Application of ICP-MS Techniques for Elemental Analysis in Chemical Metrology」(招待講演) 日本分析化学会第 64 年会アジアシンポジウム、2015/9/9、福岡。

朱彦北、「ICP-MS のリアクションセルにおけるイオンとガス分子の反応機構の解明」, 日本分析化学会第 64 年会、2015/9/9、福岡。

朱彦北、「Charge Transfer from Argon Ions to Reaction Gas Atoms in the ORC Observed by ICP-QMS/QMS」, APWC2015、2015/5/22、Xiamen(中国)。

朱彦北、「ICP-QMS/QMS によるフッ素の高感度分析法」, 日本分析化学会第 65 年会、2016/9/14、札幌。

朱彦北、「チューブ状フィルターを用いた大気浮遊粒子の捕集法および微量元素分析」, 第 76 回分析化学討論会、2016/5/29、岐阜。

6. 研究組織

(1)研究代表者

朱彦北(ZHU, Yanbei)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：90422790

(2)研究協力者

伊藤彰英(ITO, Akihide)

麻布大学・生命・環境科学部 環境科学科

藤森英治(FUJIMORI, Eiji)

環境調査研修所