

GED-ICP-MS による浮遊粒子に含まれる金属元素測定

西口 講平

Chapter I 序論	4
1-1 はじめに	
1-2 浮遊微粒子に含まれる金属元素の発生源	
1-3 一般的な測定方法	
1-4 自動測定装置について (PM2.5 自動成分分析装置)	
1-5 本論文の目的と構成	
参考文献	
Chapter II ガス交換器(Gas Exchange Device)の開発	10
2-1 金属元素の測定装置の感度と空気の導入	
2-2 ガス交換器の開発	
2-3 ガス交換器の原理 (グレアムの法則)	
2-4 ガス交換器に求められる性能	
2-4-1 ガス置換性能	
2-4-2 粒子の回収率	
2-5 GED の最適化	
2-6 GED-ICP-MS の装置構成	
2-6-1 試料ガスの導入方法	
2-6-2-1 アスピレーター法	
2-6-2-2 ダイヤフラムポンプ法	
2-6-3 サンプルガス用チューブの決定	
2-7 結果のまとめ	
参考文献	
Chapter III 定量方法の開発	30
3-1 ナノ粒子を使用した定量方法	
3-1-1 装置図	
3-1-2 評価結果	
3-2 金属標準溶液とフィルター捕集法の組合せによる定量法	
3-2-1 装置図	
3-2-2 評価方法	
3-2-3 計算方法	
3-2-4 文献	
3-3 金属エアロゾル発生装置 (MSAG) による定量方法	
3-3-1 装置図	
3-3-2 評価方法	
3-3-3 計算方法	

3-2-4 Au ナノ粒子を用いた噴霧量の検証

3-4 結果のまとめ

参考文献

Chapter IV ICP-MS による粒子測定の分析モードとバックグラウンドの関係 38

4-1 ICP-MS のイオン測定法

4-1-1 スペクトル分析と時間分析

4-1-2 時間分析の粒子の信号とバックグラウンド信号の関係

4-1-3 粒子の信号強度を粒径に変換

4-2 時間分析での粒径と信号強度の関係

4-3 まとめ

参考文献

Chapter V 定量方法の検証 フィルター捕集法と MSAG 法の測定結果の比較 42

5-1 測定装置図

5-2 測定方法

5-3 OPS の測定結果

5-4 GED-ICP-MS の測定

5-5 フィルター捕集法

5-6 フィルター捕集法と GED-ICP-MS 法の結果に比較

5-7 まとめ

参考文献

Chapter VI サンプリングバッグを用いた測定 54

6-1 初めに

6-2 粒子サンプリング用バッグの開発

6-3 測定方法

6-4 測定結果

6-5 考察

6-6 まとめ

Chapter VII オンサイト測定車による福島浪江町での測定 57

7-1 測定車

7-2 測定場所までの移動

7-3 測定方法

7-4 考察

7-5 まとめ

Chapter VIII LA-GED-ICP-MS の開発	60
8-1 初めに	
8-2 測定装置図	
8-3 測定結果および考察	
8-4 まとめ	
参考文献	
Chapter IX GED-ICP-MS の今後の展開	68
9-1 浮遊粒子に含まれる放射性核種の測定	
9-2 浮遊粒子に含まれる炭素の測定	
9-3 まとめ	
参考文献	
Chapter X 本研究の結論	73
謝辞	

Chapter I 序論

1-1 はじめに

気相中に浮遊する粒子中金属の測定は、環境大気や工業用ガス、工場での作業環境測定のほか、非常に多くの場面で実施されている。

浮遊微粒子に含まれる金属元素を直接測定する技術は無く、浮遊微粒子を一旦フィルターに捕集した後、酸溶液によって水溶液に溶解後、金属測定装置で測定される。このフィルター捕集法は、古くから用いられ、あらゆる浮遊粒測定に用いられている。

環境大気の測定は日本国内の多くの観測所で測定され、環境省に関連した観測所の測定結果は、“環境省大気汚染物質広域監視システム（そらまめくん）”で一般公開されている。

環境測定は、1時間平均濃度、1週間平均濃度、1年間平均濃度等あり、定常状態か異常状態かを判断する指標として非常に重要であり、大気環境に含まれる浮遊微粒子の濃度としてPM2.5が測定されている。PM2.5は粒径が2.5マイクロメートル以下の粒子の質量濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であり、粒子の化学組成に関する環境基準はない。浮遊粒子に含まれる金属成分は、粒子の発生源に明確には関係している。一例として、Vは石油燃焼によって大気中に発塵する事が知られており、船舶の排気ガスに高濃度で含まれる。身近な発生源として、Sbは柔粘剤として自動車のブレーキパッドに加えられていることから、交通量の多い沿道では濃度が上昇する。また、工場地帯ではCr、Mn、Fe、Ni、Cu、Znを多く含む粒子が発塵している。また、野焼きや廃棄物の焼却、海風によっても多くの粒子が発塵する。

浮遊している粒子に含まれる金属元素は環境省が示す公定法によって一般的に測定が行われる。公定法での測定では浮遊粒子をフィルターに捕集した後、酸分解/ICP-MS法やエネルギー分散型蛍光X線分析法で測定が行われるが、公定法では浮遊粒子をフィルターに捕集する必要があることで、大量の試料ガスと長い捕集時間が必要である[1-1]。また、ICP-MS法では粒子中金属を溶液に溶解する為、金属濃度が薄まり測定濃度下限値が上昇する。また、エネルギー分散型蛍光X線分析においても高感度な検出法でない為にそれほどの感度は得られない。このように、浮遊粒子に含まれる金属を、少量の試料量で、高感度にリアルタイム測定できる分析方法はない。

近年、フィルター捕集と前処理を必要としないエネルギー分散型蛍光X線分析法による金属測定を組み合わせたPM2.5自動測定装置が、国内外のメーカーによって開発され市販されている。この装置を用いる事によって、1時間毎のPM2.5に含まれる金属濃度の自動測定が可能となり、これまで、月平均濃度や年平均濃度が1時間平均濃度となり、環境空気中金属濃度の短時間濃度変化が明確となりつつある[1-2]。

浮遊粒子に含まれる発生源は非常に多くあることから金属測定のニーズはあるが、測定感度や試料量などの制約を受けた分析方法によって測定されているのが現状であり、十分な測定データを得られない場合もある。

1-2 浮遊微粒子に含まれる金属元素の発生源

図 1-1 に環境省が示す無機元素測定法 第 2 版に示された発生源と金属元素の関係を示す。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) 等の様々な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用いて発生源寄与割合の推計を行うことが可能となる[1-1]。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[1-1]。一般的には 1 週間毎に測定された長期モニタリング測定結果を用い、各元素の相関から発生源寄与割合が推定されるが、風向・風速・気温・湿度等の環境の変化や、発生源からの発生量・発生する微粒子に含まれる金属組成等発生源からの発生状況の変化が混ざり合い、観測地点での金属濃度は刻々と変化する事から、測定結果から得られる発生寄与割合は推定する事は可能であるが、発生源を調査する事は出来ない。

短時間の測定時間で高感度な測定が可能な測定方法を用いた場合、測定結果に上記に示した環境要因の影響を含め解決する事が可能となり、大まかな発生源の場所が推測できる。またその発生源からの発塵微粒子に含まれる金属組成等も解析が可能となる。

現在の測定技術での時間分解能は 1 時間であり、数分毎の測定が可能な場合、得られたデータは、環境を評価する上で非常に重要なデータとなると思われる。

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。

図 1-1 発生源と金属元素の関係

1-3 一般的な測定方法

1) サンプリング

一般的に用いられる方法として、フィルター捕集法が用いられる。ステンレス鋼、アルミニウム合金または陽極酸化処理アルミニウムのフィルターホルダーが用いられる。無機元素分析では PTFE 製フィルタ又は石英繊維製フィルタを使用し、流量コントロール可能なポンプを用いてサンプルガスを吸引し、サンプルガスに含まれる浮遊微粒子をフィルターに捕集する。

サンプリング場所は、雨水が入らない構造とし、地表面から舞い上がった埃の影響を受けないサンプリング箇所でのサンプリングする必要がある。

大気中 PM2.5 の測定では、インパクト方式（慣性衝突型）サイクロン方式（遠心分離型）バーチャルインパクト方式（仮想慣性衝突型）をサンプリング吸引口とフィルターホルダーの間に設置し、粗大粒子を除去する。捕集フィルターに微小な昆虫等が付着していた場合、ピンセットを用いて除去する。[1-1]

2) 酸分解/ICP-MS 法

フィルターに捕集した微粒子を酸溶液で分解し捕集した粒子に含まれる金属を溶液に溶解しなければならない。分解法には酸分解法が一般的に用いられる。微粒子を捕集したフィルターを PTFE 容器に入れ、少量の水分と酸を加えステンレス製の外容器に入れ密閉した後、恒温乾燥機で加熱し溶解する方法やマイクロウエーブ法がある。マイクロウエーブ法はテフロン性の圧力容器にサンプルと共に酸を加え密閉した後、マイクロウエーブにセットする。マイクロウエーブでは圧力容器の温度と圧力をコントロールし、加熱、加圧と酸の総合作用により、微粒子を分解し金属成分を溶液に溶解する[1-1]。

前処理を終えた溶液を、ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) や ICP-OES / ICP-AES (ICP- Optical Emission Spectrometry / ICP- Atomic Emission Spectrometry)を用いて溶液中の金属濃度を測定する。

3) エネルギー分散型蛍光 X 線分析法

非破壊分析法であるエネルギー分散型蛍光 X 線分析法では、捕集したフィルターを直接分析する事から、前処理が必要なく大量のサンプルを分析する事が可能である。しかし、妨害ピークがデータ解析に影響を及ぼす事や、共存物質の影響にも注意が必要である。本法は環境分析レベルの感度があり微小粒子状物質の測定が可能であるが、徐々に普及しつつある[1-1]。

1-4 自動測定装置について (PM2.5 自動成分分析装置)

蛍光 X 線分析を使用した PM2.5 用の自動分析装置が開発された。国内では HORIBA 製作所がモデル名 PX-375 として販売している。海外では Sailbri Cooper 社の Xact-625 がある[1-3,4]。

図 1-2 に Xact-625 の図を示す。装置内にはテフロン性のテープフィルターをセットする。このテープフィルターは約 45 分のサンプリング後毎に巻き取られる構造となっている。テープフィルターはサンプルガスが通過する場所にセットされポンプで吸引されたサンプルガスが通過し、サンプルガス中の微粒子が捕集される構造となっている。捕集後、テープフィルターは検出器の場所まで巻き取られる。検出部では蛍

光 X 線によって、フィルター上の金属が自動測定される。1 時間毎に自動で大気中 PM2.5 の測定を行う [1-3,4]。

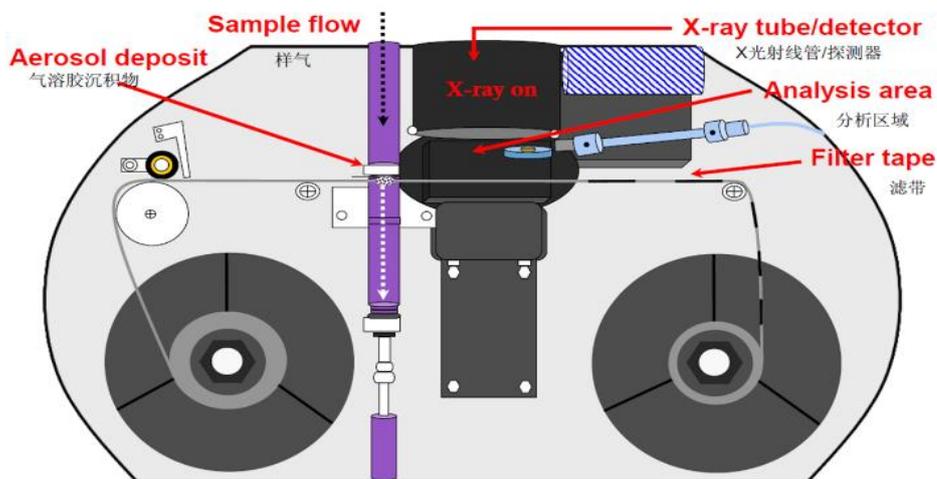


図 1-2 Cooper Xact-625 の装置図

これまで大気中 PM2.5 の測定は、フィルター捕集や分解作業があり、自動分析が困難であったことから、24 時間毎や 1 週間毎の測定であった。しかし、自動測定装置の開発によって 1 時間毎の測定結果が可可能となり、発生源の調査やより詳しい解析が出来るようになったことから、環境改善に繋がるデータ取得が可能となった。[1-5,6,7,8]

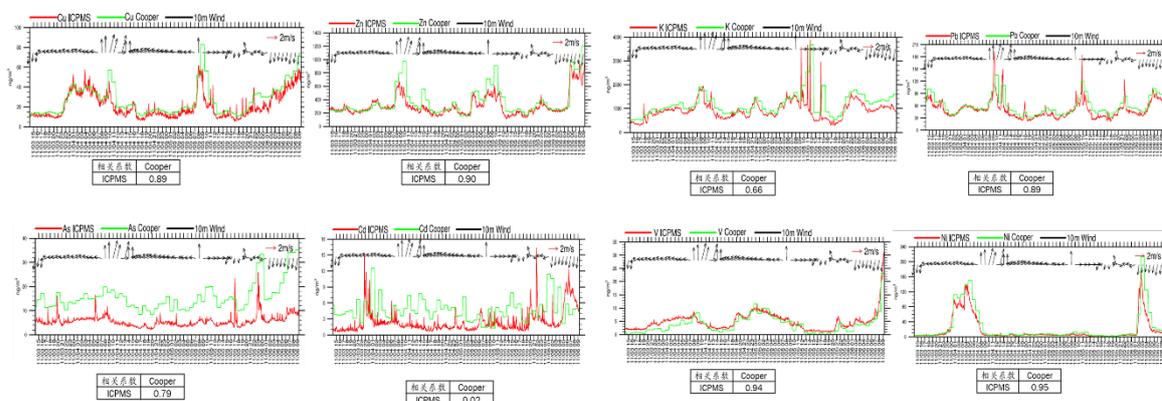


図 1-3 自動測定装置と GED-ICP-MS による PM2.5 の測定結果

図 1-3 は、自動測定装置と GED-ICP-MS の PM2.5 の測定結果である。この二法の測定結果は一致し、自動測定装置の結果の妥当性を示している。1 時間毎の測定結果を出力する PM2.5 測定装置の測定装置では 1 時間毎の測定値として出力する事から、GED-ICP-MS 法の結果に比べ平滑化した結果となるが、これまで測定不可能であった 1 時間毎の大気環境に含まれる粒子中金属元素の測定が可能となった事は、地域ごとの時間や季節、天候における発塵源と大気中浮遊粒子中金属濃度の関係を明確にすることが出来る為、非常に大きなことであると思われる。

1-5 本論文の構成

本研究は、浮遊微粒子に含まれる金属元素を、捕集や前処理を必要とせず、超高感度（0.01ng/m³レベル）の測定が数百 ml の試料ガス量で、数秒間隔で測定できる GED-ICP-MS 法を開発し、さらにその応用に関して検討することを目的とする。ここで GED とは Gas Exchange Device（ガス交換器）の略である。図 1-4 に本論文の概要を示す。

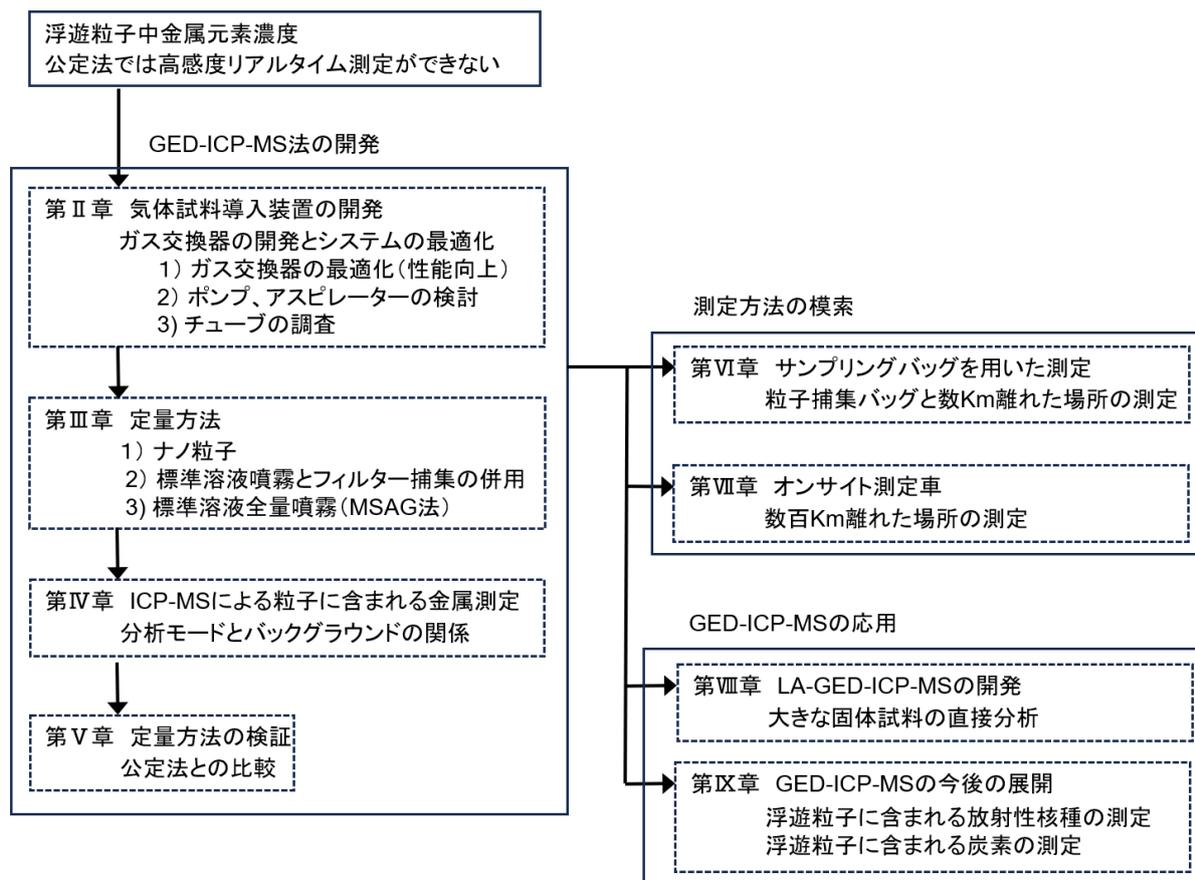


図 1-4 本論文の概要

第II章に ICP-MS に気体試料を直接導入する為の気体試料導入装置の開発について記した。構造の最適化によって、性能の向上を行った。さらに、本システムに最適な試料導入方法。チューブの調査を行い GED-ICP-MS の最適化を実施した。

第III章に最適化した GED-ICP-MS で得られた浮遊微粒子に含まれる金属の信号強度を濃度に換算する為の定量方法を示した。コンセプトとして、迅速で正確な定量方法を目指し、金属エアロゾル発生装置 (MSAG) を開発した。

第IV章に粒子中金属を測定する ICP-MS の測定モードについて記した。更に、イオン取込み時間とバックグラウンドの関係について示したのち第V章で、開発した GED-ICP-MS 法と公定法による PM_{2.5} に含まれる金属測定を行い、開発した分析方法の妥当性を示した。

第VI章に数Km離れた測定の測定をするために、粒子捕集用サンプリングバッグを作成し、測定テストを行った。第VII章では、数百 km 離れた場所の測定をするためにオンサイト測定車を製作し測定した。

第VIII章に、個体試料に含まれる金属を直接分析する事が可能な、LA-ICP-MS に GED を組み合わせて、大きな固体試料でも分析可能な LA-GED-ICP-MS の装置について記した。

第IX章に今後の展開を2つ示した。

一つは、浮遊粒子に含まれる放射性核種は、フィルター捕集が必要であることからリアルタイム測定が出来ないが、GED-ICP-MS 法によってリアルタイム測定が可能であることを記した。もう一つは浮遊粒子に含まれる炭素の測定を試みた結果を記した。浮遊粒子に含まれるカーボンも公定法ではフィルター捕集が使用される事からリアルタイム測定は出来ないが、GED-ICP-MS 法ではリアルタイム測定が可能となる。

第X章に、本研究のまとめを述べると共に今後の課題について記した。

参考文献

- 1-1 成分測定用微小粒子状物質捕集方法_第2版 <https://www.env.go.jp/content/900400183.pdf>
2023/12/09
- 1-2 無機元素測定法_第2版 <https://www.env.go.jp/content/900400186.pdf>, 2023/12/09
- 1-3 PM2.5 自動成分分析装置 PX-375
https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Company/About_HORIBA/Readout/JA/imported/R50J_06_029_01.pdf, 2023/12/09
- 1-4 Xact® 625i Multi-Metals Monitoring System <https://storage.googleapis.com/am-corporate-downloads/625i-Spec-Sheet.pdf>, 2023/12/09
- 1-5 Atmospheric Environment: X Volume 5, January 2020, 100065, Automated alternating sampling of PM10 and PM2.5 with an online XRF spectrometer
- 1-6 Atmos. Meas. Tech., 11, 3541–3557, 2018, Field and laboratory evaluation of a high time resolution x-ray fluorescence instrument for determining the elemental composition of ambient aerosols
- 1-7 ACP, 18, 11793–11812, 2018 First long-term and near real-time measurement of trace elements in China's urban atmosphere: temporal variability, source apportionment and precipitation effect
- 1-8 Atmospheric Pollution Research 5 (2014) 119-128 Field evaluation of a near-real time elemental monitor and identification of element sources observed at an air monitoring supersite in Korea

Chapter II ガス交換器(Gas Exchange Device)の開発

2-1 金属元素の測定装置の感度と空気の導入

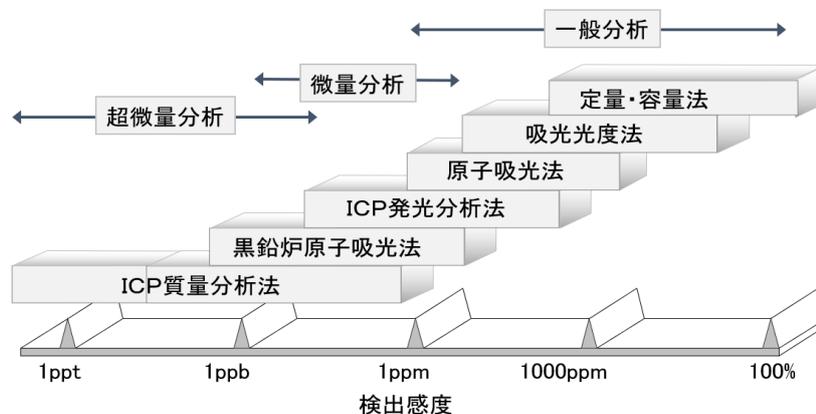


図2-1 測定法と検出感度

金属の測定法を図2-1に示す。環境分析では主に、吸光光度法や原子吸光法、黒鉛炉原子吸光法が用いられてきた。これら分析方法はサンプルに含まれるマトリックスの影響を受けにくい長所はあるが、元素毎に測定する為、測定時間が長い欠点がある。最近では、高感度であり、CID検出器等を備え、複数の元素を一斉に測定可能なICP発光分析法が主に用いられている。空气中に浮遊する粒子は、数 μm から数nmと非常に小さく1粒子に含まれる金属量が少ない事から、金属測定装置には非常に高い感度と測定速度が求められる。そこで、測定器にはICP質量分析計(ICP-MS)を用いた。

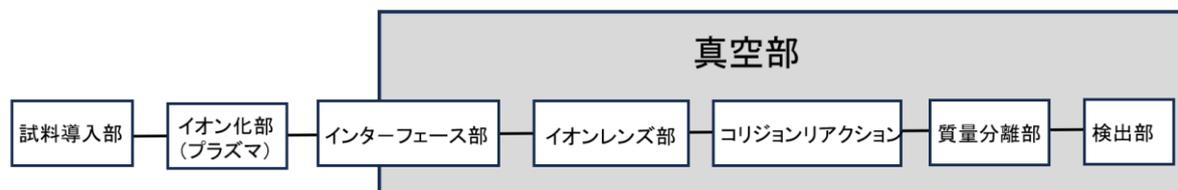


図2-2 ICP-MSの構造

ICP-MS装置は、分析種の流れに沿って、試料導入部、イオン化部(イオン源、プラズマ励起源)、インターフェース部、イオンレンズ部、質量分離部(質量分析計)、イオン検出部から構成されている。イオンを検出するので質量分析計、検出器は高真空下に置かれ、これらを機能させるための電源部、ガス流量制御部、真空制御部などからなる。

溶液試料は負圧吸引(自然吸引ともいう)またはペリスタルティックポンプを使用して送液され、ネブライザー(霧吹き)によりスプレーチャンバー内へ噴霧される。噴霧された霧状の試料エアロゾルはスプレーチャンバー内で粒径選別され、選別された微細な試料エアロゾルの一部はICPトーチへと搬送され、残りはドレインとして系外に排出される。石英トーチにはプラズマガス、補助ガス、キャリアガスが導入され外周の誘導コイルに高周波電力を印可し、発生した電磁場によって電子とアルゴン原子の衝突が繰り返

され、アルゴン原子が継続してイオン化されてプラズマが形成、維持される。誘導結合プラズマではドーナツ構造のプラズマが形成されるので、ネブライザーにより噴霧されたエアロゾルは容易にプラズマ内に導入され、エアロゾルが通過する中心部周辺の高温プラズマで脱溶媒、解離、原子化、多くの元素が高い効率でイオン化される。

イオン化された金属は、サンプリングコーンと呼ばれる円錐形の金属板に設けた数 mm 程度の微小な孔（オリフィス）を經由して大気圧から真空計へと差動排気システムによって導入され、さらに続くスキマーコーンによってプラズマ中のイオンは真空系へ導かれる。真空系に導かれた金属イオンは、複数のイオンレンズによって、加速減速や偏向・収縮を繰り返し、干渉イオンを除去するコリジョンリアクションセルを通過する。プラズマ部では、不純物や試料溶媒である水、金属成分を安定に溶存させるために添加した酸やアルカリに由来した多量の干渉イオンが生成するが、コリジョンリアクションセルでは、これらの干渉イオンをイオン反応や荷電交換、衝突によって除去し、測定したい目的元素の測定バックグラウンドを低下させる。コリジョンリアクションセルを通過した後、目的元素以外を除去するための四重極マスフィルターを通過させた後、パルス検出器によってイオン数が検出される。

ICP-MS に使用される質量分析計には走査型質量分析計として四重極型質量分析計、磁場型の二重収束型（高分解能型）質量分析計などがあるが、構造が単純で、比較的低真空で動作可能で、低価格、質量分析計として技術的に確立されている四重極型質量分析計が主流である。最近ではコリジョン・リアクションセルの前後に四重極質量分析計をタンデム配置させたタンデム型四重極型質量分析計（トリプル型四重極質量分析計）を装備した ICP-MS/MS も急速に普及している。また、複数イオンの同時検出を可能にした多チャンネル同時検出型の磁場型質量分析計や飛行時間型質量分析計などもある。

2-2 ガス交換器（GED）の開発

ICP-MS は、高周波で約 8000 度に加熱されたアルゴンプラズマ中で、金属をアルゴンイオンによってイオン化し、真空に引き込まれた後、四重極マスフィルターで測定したい質量数のみを分別し検出器に導入し、金属元素の信号強度を測定する。

アルゴンプラズマは、高周波電力を印可し生成されるが、Ar ガス以外のガスがプラズマに混入した場合、ガスの抵抗値が急激に変化し、高周波発信機が抵抗値の急激な変化に追随できず、プラズマを消化し装置は停止する。異種ガスの混入によっても、プラズマが維持できた場合であっても、プラズマのイオン密度が変化し感度が急激に低下する事から、アルゴンガス以外のガスを導入できない。

浮遊する粒子を ICP-MS に導入するためには、試料ガスに含まれる浮遊粒子のみをアルゴンガスに移動する必要があり、ガス交換器を開発した。

GED セルに多孔質膜を用い、気体の拡散速度を用いて、気体と粒子分離した。GED の構造を図 2-23 に示す。

GED セル内には多孔質膜があり、膜を隔て片側にサンプルガス、片側にアルゴンガスが流れる。

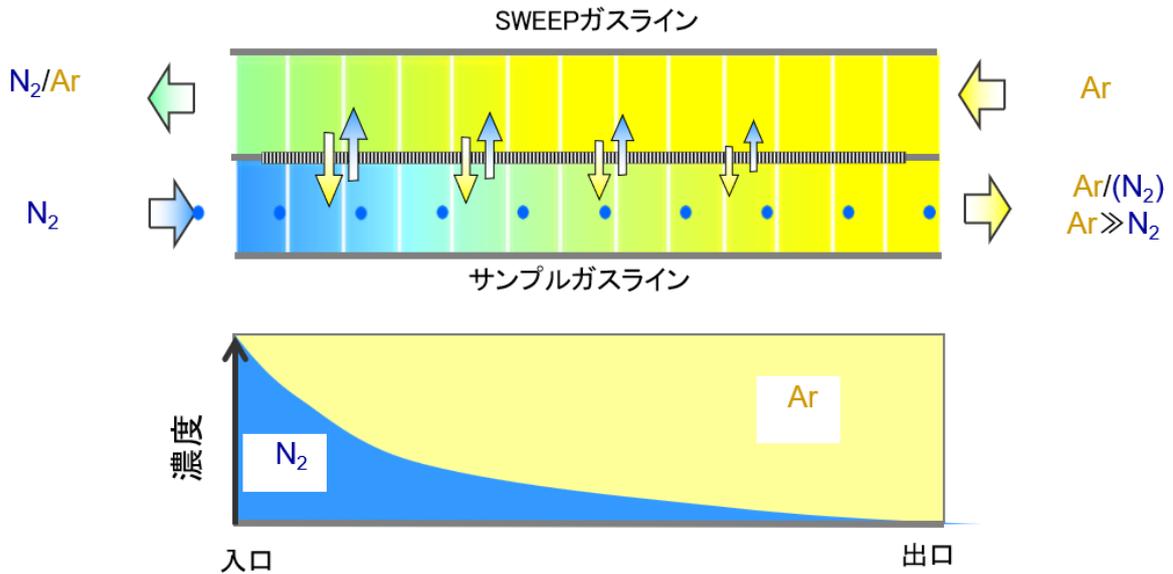


図2-3 GED セルの原理

気体の拡散に方向性はないが、膜に導入された窒素は、濃度が高い側から低い側に拡散する原理によって、膜を経たアルゴンガス側に拡散する。アルゴンガス側に拡散した窒素は、膜を隔てた窒素側のほうがアルゴン側に比べ濃度が高く、再び窒素ガス側に拡散することなく、SWEEP ガス側の出口より排出される。この拡散が生ずることから、入口から導入された、窒素濃度は出口に近づくにつれ濃度が低下する。一方アルゴンガスも同様の原理によって、窒素ガス側に拡散することから、ガス交換器の窒素ガス側（サンプルガス側）では、出口に近づくにつれ濃度が上昇しガス交換器出口からは99.99%のAr ガスが流出する。窒素ガスに含まれる浮遊粒子は個体であり、拡散の物性を持っていない。そのため、サンプルガスラインを流れる際に拡散をせず、通過する事から、GED セルからは、窒素ガス中の浮遊粒子を含むアルゴンガスが流出する。この浮遊微粒子を含むアルゴンガスを ICP-MS に直接導入する事でリアルタイム測定が可能となる。

2-3 ガス交換器の原理（グレアムの法則）

気体の拡散は膜内外の分圧差が推進力となって生じる。この拡散速度は式 2-1 に示すグレアムの法則によって決定され、膜を隔てた2つの気体の分子量によって決定される。GED セルでの拡散速度は、SWEEP ガスの Ar ガスとサンプルガスの分子量によって求めた拡散速度比によって求められ、ガス交換セルの入口流量に対しての出口流量が計算から求められる。

グレアムの法則（気体の拡散の公式）

$$\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$$

V_A : Aの拡散速度
 V_B : Bの拡散速度
 M_A : Aの分子量
 M_B : Bの分子量

式2-1 グレアムの法則

試料ガスとして、He ガスを流した場合、質量数が軽く、拡散速度が速いことから、ガス置換が短時間完了する為、アルゴンガスが試料ガス側に拡散する時間が短く、ガス交換出口の流量は入口流量に対して少なくなる。一方、炭酸ガスや亜酸化窒素の分子量はアルゴンガスとほぼ同じであることから、試料ガスと同じ速度で Ar ガスが試料ガス側に拡散する為、入口流量と出口流量はほぼ同じとなる。

図 2-4 に SWEEP ガスと試料ガスのガス種が異なるときのガス交換器の入口流量と出口流量の関係を調査した評価装置図を示す。SWEEP ガスとサンプルガス流量はマスフローコントローラーによって流量コントロールし、ガス交換器に流した。ガス交換セルは試料ガスを十分にガス置換する性能を有するセルを用いた。ガス交換セルは多孔質膜を使用しており、ガス交換器の出口流量を測定するための流量計は試料ガスの通気によって差圧が生じる流量計は使用できない。差圧が生じる流量計を使用した場合、ガス漏れによってサンプルガスが SWEEP ガス側にガス漏れを生じて正確な流量測定が得られない。そこで、石鹼膜流量計を使用して、ガス交換器出口の流量を測定した。

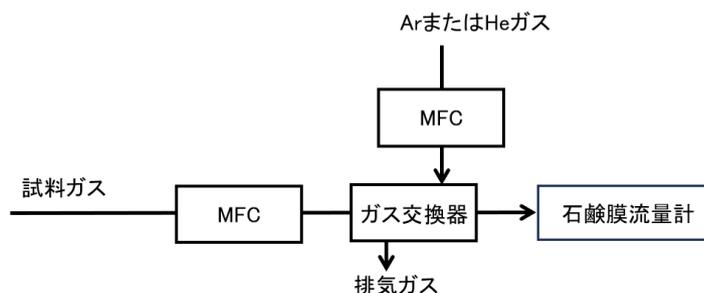


図 2-4 ガス交換器の出入り口のガス流量を評価する評価装置図

表 2-1 に、各サンプルガス種のガス交換セルの出入口流量の実測値とグレアムの法則によって求めた理論値を示す。SWEEP ガスに Ar と He ガスを用いた 2 つの測定結果を示したが、SWEEP ガスが Ar ガスの場合、Ar ガスの分子量の 40g/mol より重たいガス種では出口ガス流量が入口ガス流量に比べ増加し、軽いガス種では減少する。SWEEP ガスが He の場合も同様に出口流量が変化するが、グレアムの法則から計算した理論値に近い出口流量が計測されたことから、ガス置換速度がグレアムの法則に従っているこ

表 2-1 サンプルガス種の違いによる入口流量と出口流量の関係

サンプルガス	質量 MW	SWEEPガス		グレアムの法則による 出口流量の理論値	SWEEPガス		グレアムの法則による 出口流量の理論値
		Ar			He		
		入口流量	出口流量		入口流量	出口流量	
N2	28	600	500	502	180	600	476
CO2	44	500	500	524	150	480	497
N2O	44	500	500	524	150	480	497
Air	29	600	500	511	180	600	485
He	4	1980	500	626	2000	1980	2000

とが確認できた。

複数の混合ガスでも同様の法則によって拡散が生じ、ガス交換出口からは、試料ガスの平均分子量に従ったガス流量が GED セルから流出する。

2-4 ガス交換器に求められる性能

ガス交換器の性能にはガス置換性能と微粒子の回収率とウォッシュアウトタイムの3項目がある。この項では、ガス置換性能と微粒子の回収率の評価方法を示す。

2-4-1 ガス置換性能

図 2-5 にガス交換性能の測定装置図を示す。サンプルに窒素ガス、SWEEP ガスにアルゴンガスを用い、マスフローコントローラー (MFC) で流量コントロールし、ガス交換器に通気しながら、ガス交換器出口から流出するアルゴンガス中の窒素濃度を測定した。測定には 10ppm から 5000ppm 程度までの濃度範囲が可能な濃度測定装置であればどのような測定器も使用でき、下記に示すガス置換性能の評価には TCD 検出器を備えたガスクロマトグラフ (TCD-GC) を用いキャリアガスには Ar を使用した。

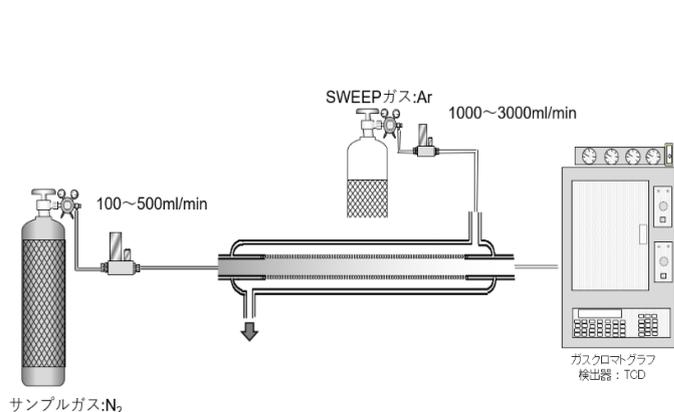


図 2-5 ガス交換性能の測定装置図

ガス交換テスト結果を図 2-6 に示す。

横軸にサンプルガス流量、縦軸にガス交換器出口のアルゴンガス中窒素濃度とし、ガス置換をするための SWEEP ガス流量、1000, 2000, 3000 ml/min の結果を示す。

ガス交換膜の性能は、交換膜の内径、肉厚、長さによって決定され、評価に用いたガス交換セルの場合、SWEEP ガス流量がいずれの場合によっても、サンプルガス流量が 200 ml/min では 99.99%以上のガス置換性能であった。SWEEP ガス流量を 1000 ml/min 以下の場合、ガス置換が低下し、99.99%のガス置換性能が得られる試料ガス流量は 200 ml/min 以下に低下する。200 ml/min 以上のガス置換性能を得るには、ガス交換器の膜の長さを長くする事で、ガス置換性能を増加させる事が可能であり、評価に必要な試料ガス流量を通気してガス交換をし、99.99%以上のガス置換性能が得られる事を確認する必要がある。

GC を用いた場合、測定可能な状態にするために多くの準備と時間が必要であり、容易に評価する事が出来ない。そこで、試料ガスに空気を用いた場合等は、O₂ 検知器等を用いる事で容易にガス置換性能を評価する事が可能となる。GC や検知器が無い場合、GED を ICP-MS に接続し、試料ガスに空気、SWEEP ガスに Ar ガスを流し、ArO 等の干渉イオンを測定する事でガス置換性能を測定する事も可能である。

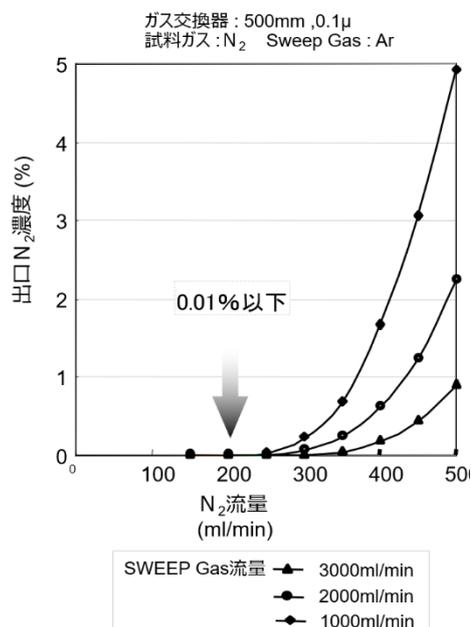


図 2-6 ガス交換性能の測定

2-4-2 粒子の回収率

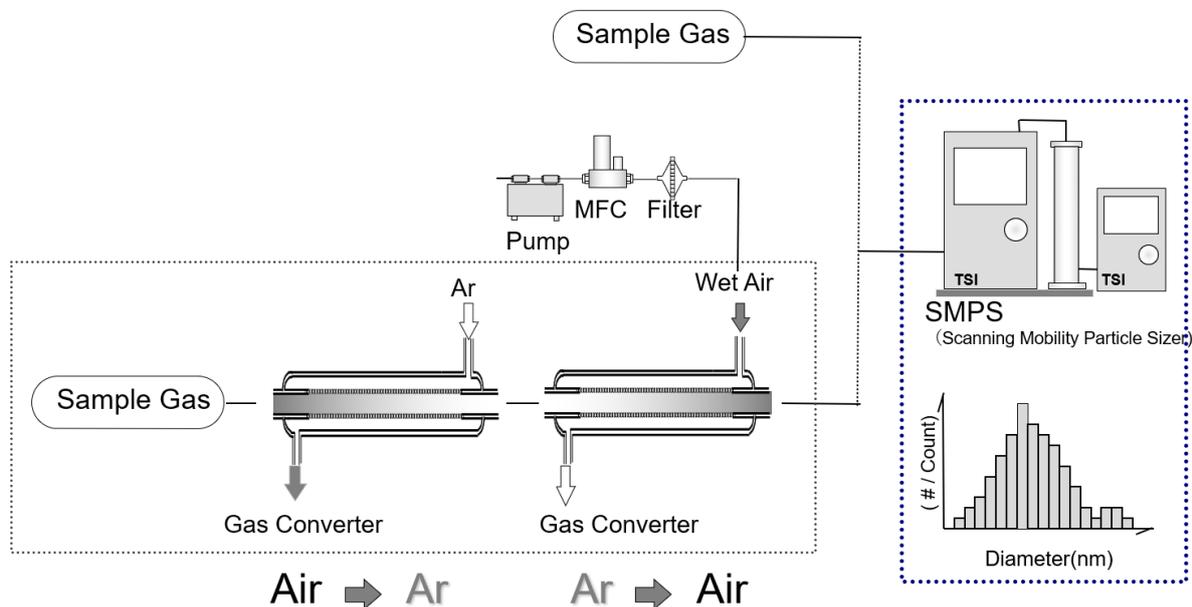


図 2-7 粒子の回収率の評価装置図

図 2-7 に粒子の回収率の評価装置図を示す。

図 2-8 に測定に用いた SMPS（走査式モビリティパーティクルサイザー）の装置を示す。SMPS は微分型静電分級器(DMA)と各凝縮カウンター(CPC)で構成される。分級部の微分型静電分級器は、同軸円筒からなる内筒に高電圧を印加して外筒との間に電場を形成する。

エアロゾルは、外筒の壁面を流れ、そのうち側を清浄空気（シース）が流れる。エアロゾル内の微粒子は、クーロン力により内筒に引き寄せられる。粒子の大きさにより、移動距離が異なるため、粒子は、サイズ別に内筒に付着することになる。本装置では、高電圧を可変することで下流に設けた1つのスリットから分級粒子を連続的にサンプル出来る[2-5]。DMA から流出した微粒子を核凝縮カウンターに導入する。CPC は Saturator 部、Condenser 部及び光学検出部から構成され、粒子検出部の原理自体は一般的なパーティクルカウンターと同じ、レーザー光を照射し、対象粒子からの散乱光検出によって検出される。サンプルガス入口から吸引された粒子は加熱された Saturator 部を通過する過程で、凝縮液のアルコールは気化し、サンプルエアア中に拡散する。その後、粒子と気化したアルコールは、冷却された Condenser 部を通過するが、アルコールが過飽和状態となり、粒子を核としてアルコールが凝縮する。アルコールで凝縮成長した粒子は、散乱光検出器で検出可能な大きさに成長するため、個数計測が可能になる[2-6]。DMA と CPC が組み合わさった SMPS は、DMA と CPC を連動させ、各粒径毎の個数濃度をスキャンする事で、浮遊微粒子の粒径分布の測定が可能となる[2-8,9,10,11]。

評価テストでは、1~1000nm の測定範囲が測定可能な TSI 社の Model Series 3938 を使用した[2-7]。

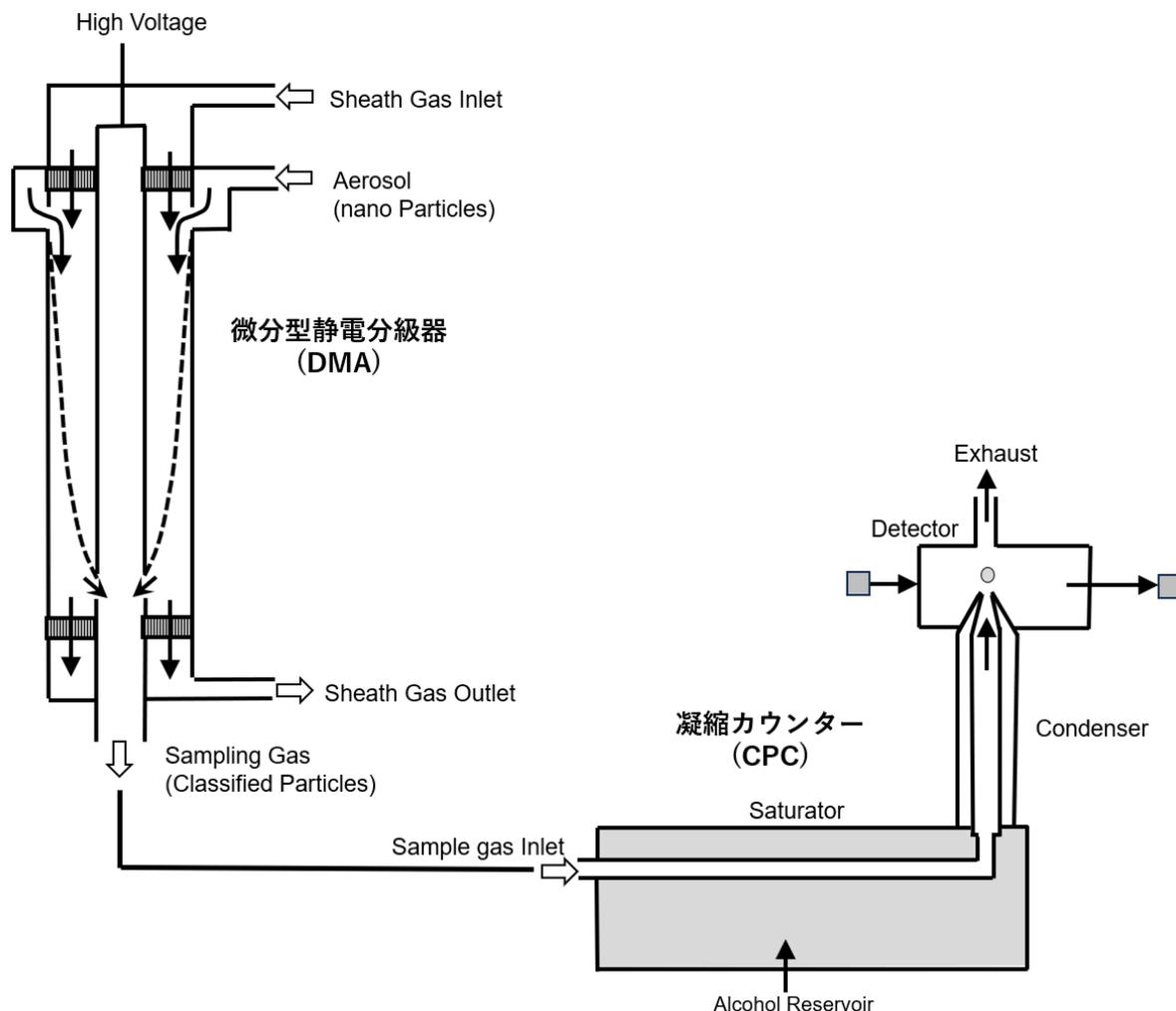


図 2-8 SMPS の装置図

サンプルガスには環境空気を用い、ガス交換セルを通じた時と通じない時の粒径分布を比較して評価した。ガス交換セル出口の測定ガスの湿度を直接導入した時と一致させる為に、同じ 2 本のガス交換セルを直列に接続し、1 本目の GED セルの SWEEP ガスに Ar ガスを流し一旦 Ar にガス置換した後、2 本目のガス交換セルに、環境空気をポンプで吸引し、MFC で流量コントロールされた空気を、フィルターを通じて微粒子を除去したクリーン空気を通じて、2 本目のガス置換された空気の湿度を試料ガスの空気湿度と一致させ SMPS に導入し、ガス交換での微粒子の損失を調査した。

サンプル流量が 200ml/min と 300ml/min での微粒子の回収率の評価を図 2-9 に示す。

横軸に粒径(nm)、縦軸に粒子濃度 (#/cm³) の粒径分布を表し、ガス交換器の有無でのパターンの一貫度で評価を行った。

ガス交換器で粒子が損失した場合、ガス交換器有に対して無しの場合の損失した粒径の箇所で、縦軸に表す個数濃度が低下する。図に示す結果は、ガス交換器の有無に関わらず、パターンが同じであり、

すべての粒径においてパーティクルの損失が無いことを確認した。得られた結果を解析したところ、ガス交換器での粒子の回収率は、すべての範囲において、95%以上であった。

ガス交換器出口の粒子をフィルターに捕集し、捕集した微粒子を溶液に溶解後、金属濃度として評価する方法も考えられる。しかしながら、微粒子の体積は、 $10\text{ (nm)} \times 10000\text{ 個} = 100\text{ (nm)} \times 100\text{ 個} = 1000\text{ (nm)} \times 1\text{ 個}$ と同じであり、小さな微粒子が多少損失しても結果には表れない為、フィルターを用いた評価方法は使用できない。微粒子の評価には、各粒径での個数濃度を評価できる SMPS を用いる事が非常に重要である。

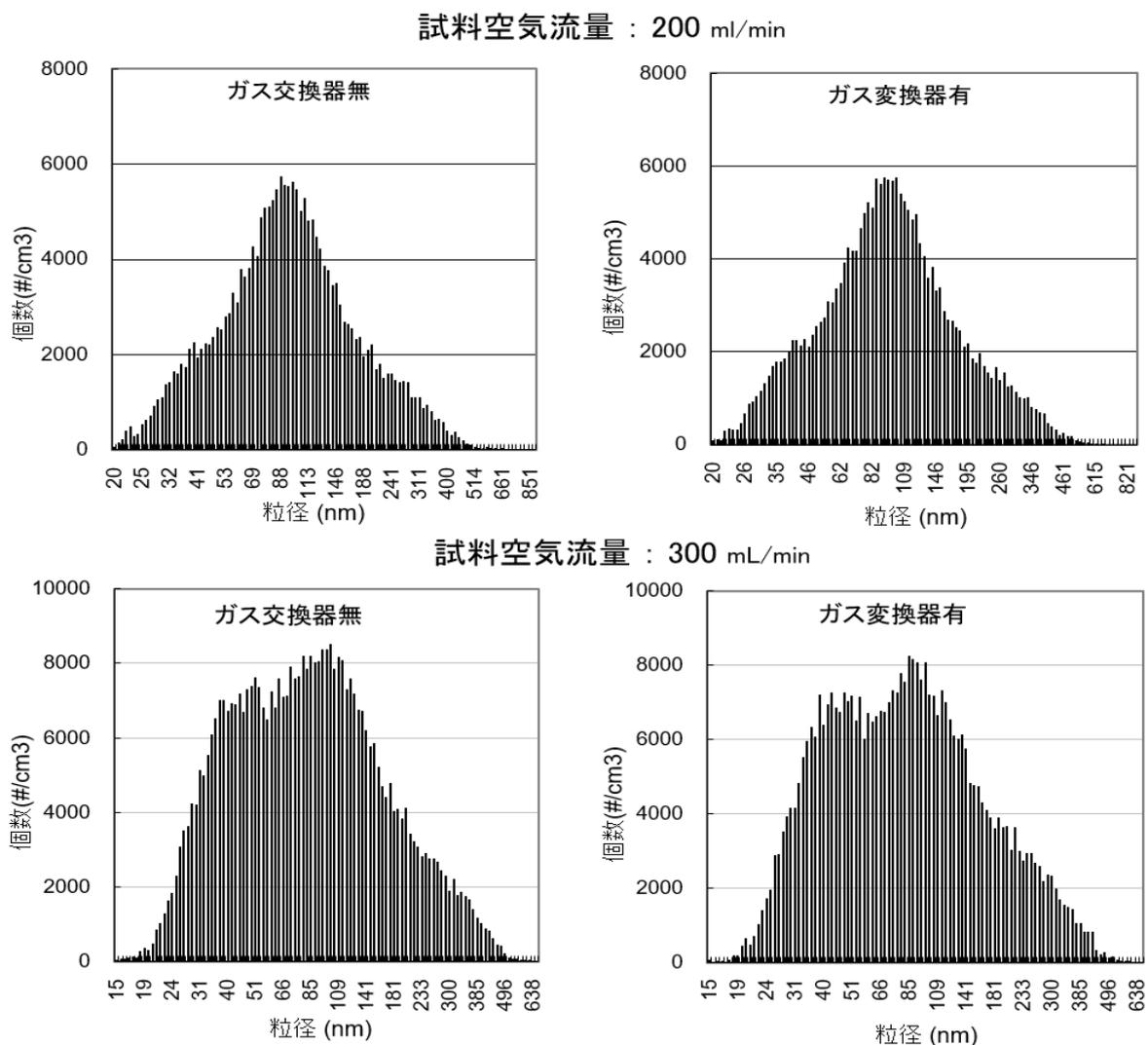


図 2-8 粒子の回収率の評価結果

2-5 GED の最適化

ガス交換膜の最適化について以下に示す。

交換膜の膜材構造として多孔質膜と非多孔質膜がある。非多孔質膜の材質としては、ポリイミドやシリコン、ナフィオン等がある。非多孔質膜のガスの除去原理として、膜材にガスが分圧によって透過し除去する。一方、多孔質膜はガラスやセラミック、テフロン材の膜材がある。

ガス交換器の必要な性能として、あらゆるガスが除去できる事が重要である。非多孔質膜は膜材との親和性によって除去する為、除去できるガス種が制限されるが、多孔質膜は、すべての気体が除去可能であり、分圧差によってガスを交換することから、非常に高い交換効率が得られる長所もある。

一方、粒子の損失の面においては、膜内外の差圧が生じた際に生じるガス漏れと共に粒子の損失が生じる。そこで、多孔質膜を使用する際には、膜内外の圧力をコントロールし SWEEP ガス側を若干加圧にすることで、外から内向きのガスの流れを生じさせ内側の微粒子の損失を防ぐことが可能であり、GED 交換膜には多孔質膜を用いた。

多孔質膜を用いる際、膜内外の差圧をコントロールする必要があるが、膜材の孔径が大きい場合、膜を気体が通過する際に生ずる差圧が小さく、圧力コントロールが困難となる。

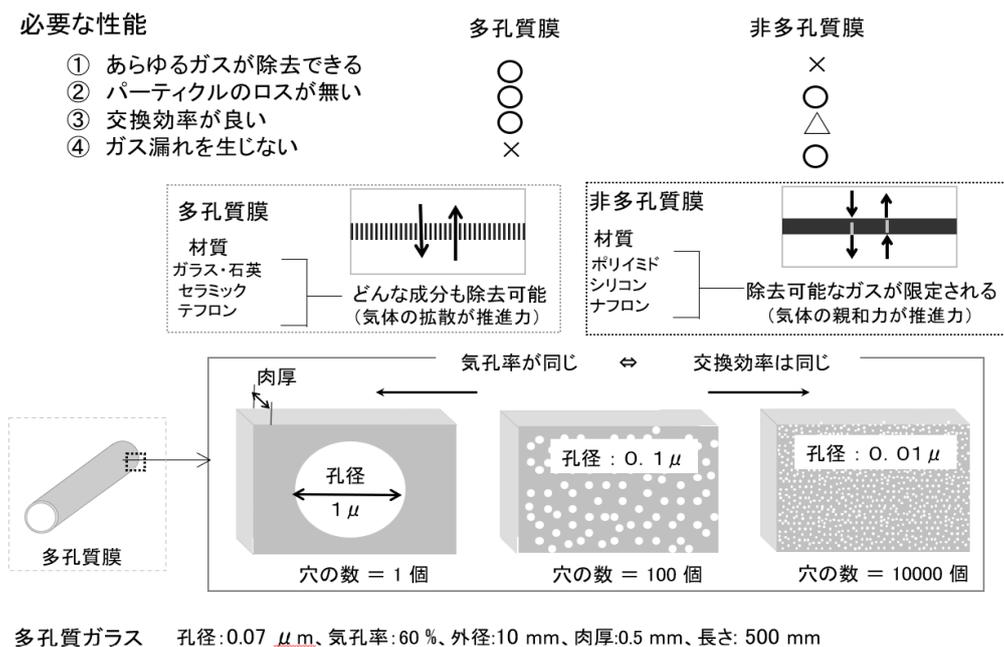


図 2-10 ガス交換器に必要な性能、および気効率と穴の孔径の数の関係

ガス交換の為の膜には、孔径と気孔率が非常に重要である。気孔率が同じである、各孔径に対しての穴の数を図 2-10 に表した。1 μm×1 個 = 0.1 μm×100 個 = 0.01 μm×10000 個 の膜があった場合、これらの 3 種の膜の気効率は同じであることからガス交換性能は同じである。しかし、0.01 μm×10000 個の膜は圧力に対してのガス漏れ量が圧倒的に少なく、ガス交換器に使用した際の圧力コントロールが容易となることがわかる。このことから、交換膜の必須条件として、孔径が小さく、気効率が高い膜を用いる事が重要である。更には、高いガス交換効率を得るために肉厚の薄い膜を選択する事も重要である。

GED用のガス交換膜にSPG膜を用いた。SPG膜は、シラスに石灰やホウ酸などを加えて1300～1400°Cで熔融し、CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂系基礎ガラス成形体を作成する。これを650～750°Cの温度範囲で24時間～10日間熱処理し、CaOB₂O₃系ガラスおよびAl₂O₃-SiO₂系ガラスに二相分離させる。前者は酸に溶解して細孔となり、後者は骨格となって多孔質ガラスができあがる。このシラス多孔質ガラス（Shiras Porous Glass: SPG）は、ほぼ50%の空隙を形成する細孔の大きさが非常に均一で、熱処理条件を調節することによって1nm～50μmの範囲で自由に孔径を制御できる[2-1,2,3]。

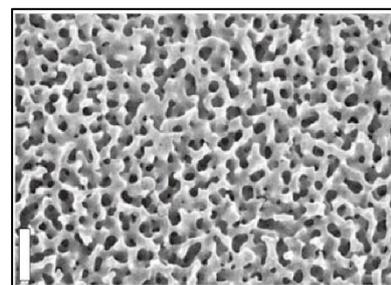


図2-11 SPG膜の電子顕微鏡写真

GEDに用いるセルは、高いガス置換性能が必要であり、チューブ状SPG管の肉厚、孔径、気孔率が非常に重要であり、ガス交換器用に最適化し、装置のテストに使用した。

ガス交換性能の構造は、ガス置換性能の基本性能に大きく影響を及ぼすことから、3パターンの構造で、使用する膜の内径を複数準備し、ガス置換性を測定し、最適なGEDセルの構造を調査した。

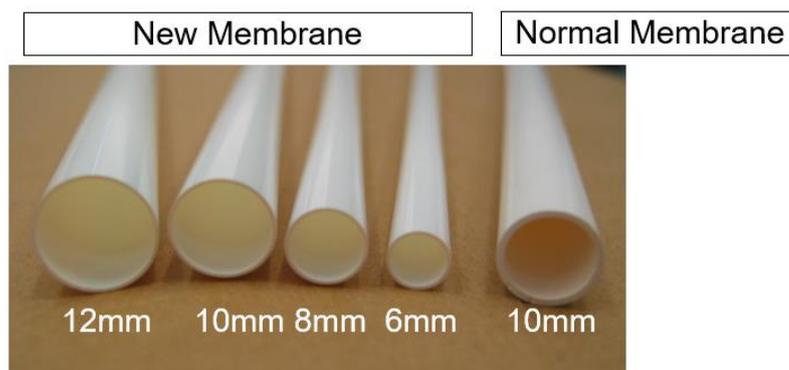


図2-12 試験に使用したガス交換膜の写真

図2-12は、検討に使用したガス交換膜の写真である。ノーマル膜は、外径が10mmで肉厚が0.6mmである。一方、調査した膜は、形成から膜処理までオーダーメイドで、複数の内径の異なるガス交換膜を準備した。更に、準備した多孔質膜の内径は0.3mm程度とガス交換性能が向上するよう薄く製作した。

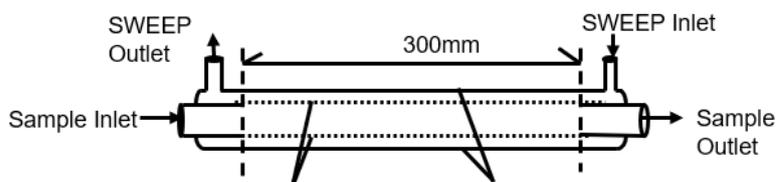
図2-13に、評価に用いた3種類のガス交換セルの構造図を示す。

TEST Cell-1は、6, 8, 10, 12mmの4種類の膜内径によって製作されたガス交換セルである。

TEST Cell-2は、内径10mmの膜を使用したガス交換セルの膜の内側に、5, 6, 7, 8, mmのガラス棒を配置し、ガス交換膜の体積を小さくしたガス交換セルである。

TEST Cell-3は、3重管のガス交換構造となっており、内径17.6mmのハウジングガラスの内側に、ガス交換膜が配置され、さらに内径が細いガス交換膜が配置された構造となっており、一番細いガス交換膜とハウジングガラス管と太いガス交換膜の間にアルゴンガスが流れる構造となっている。試料ガスは、太いガス交換膜と細いガス交換膜の間を流し、試料ガスの膜との接触面積を最大限に大きくさせた構造となっている。これらの3種類のガス交換セルの評価結果から、ガス交換器の構造が与えるガス置換性能や、ウォッシュアウトについて示す。

TEST Cell-1

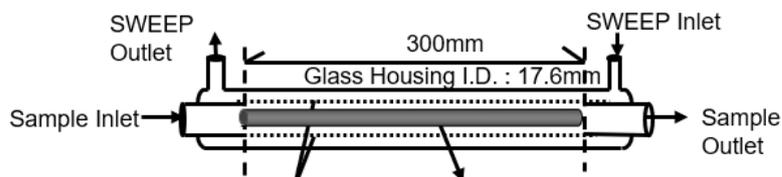


I.D. of Membran
(6mm, 8mm, 10mm, 12mm)

Glass Housing I.D.
(15.6mm,16.6mm,17.6mm,19.0mm)

Membrane mm	Membrane		
	mm	I.D.	Volume cm ³
0.6	0.039	0.560	7.38
0.8	0.036	0.738	12.82
1.0	0.035	0.960	21.69
1.2	0.035	1.194	33.57

TEST Cell-2

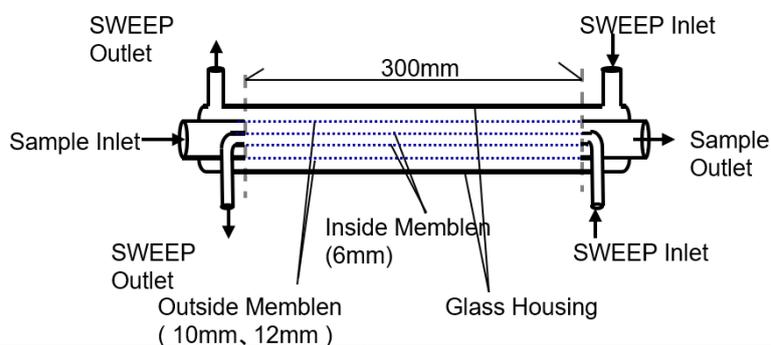


I.D. of Membran : 10mm

Glass rod
(5mm, 6mm, 7mm, 8mm)

Membrane			Glass rod		GED Cell		
I.D.	volume	surface area	Thickness	volume	volume	surface area	Rate
cm	cm ³	cm ²	cm	cm ³	cm ³	cm ²	%
0.960	21.7	90.4	0	0.0	21.7	90.4	100.0
0.9596	21.7	90.4	0.5	5.9	15.8	90.4	72.9
0.9596	21.7	90.4	0.6	8.5	13.2	90.4	60.9
0.9596	21.7	90.4	0.7	11.5	10.1	90.4	46.8
0.9596	21.7	90.4	0.8	15.1	6.6	90.4	30.5

TEST Cell-3



Outside Membrane			Inside Membrane			GED Cell	
I.D.	volume	surface area	I.D.	volume	surface area	volume	surface area
cm	cm ³	cm ²	cm	cm ³	cm ²	cm ³	cm ²
0.960	21.7	90.4	0.599	8.4	56.4	13.2	146.8
1.194	33.6	112.5	0.599	8.4	56.4	25.1	168.9

図 2-13 評価に用いた 3 種類のガス交換セルの構造

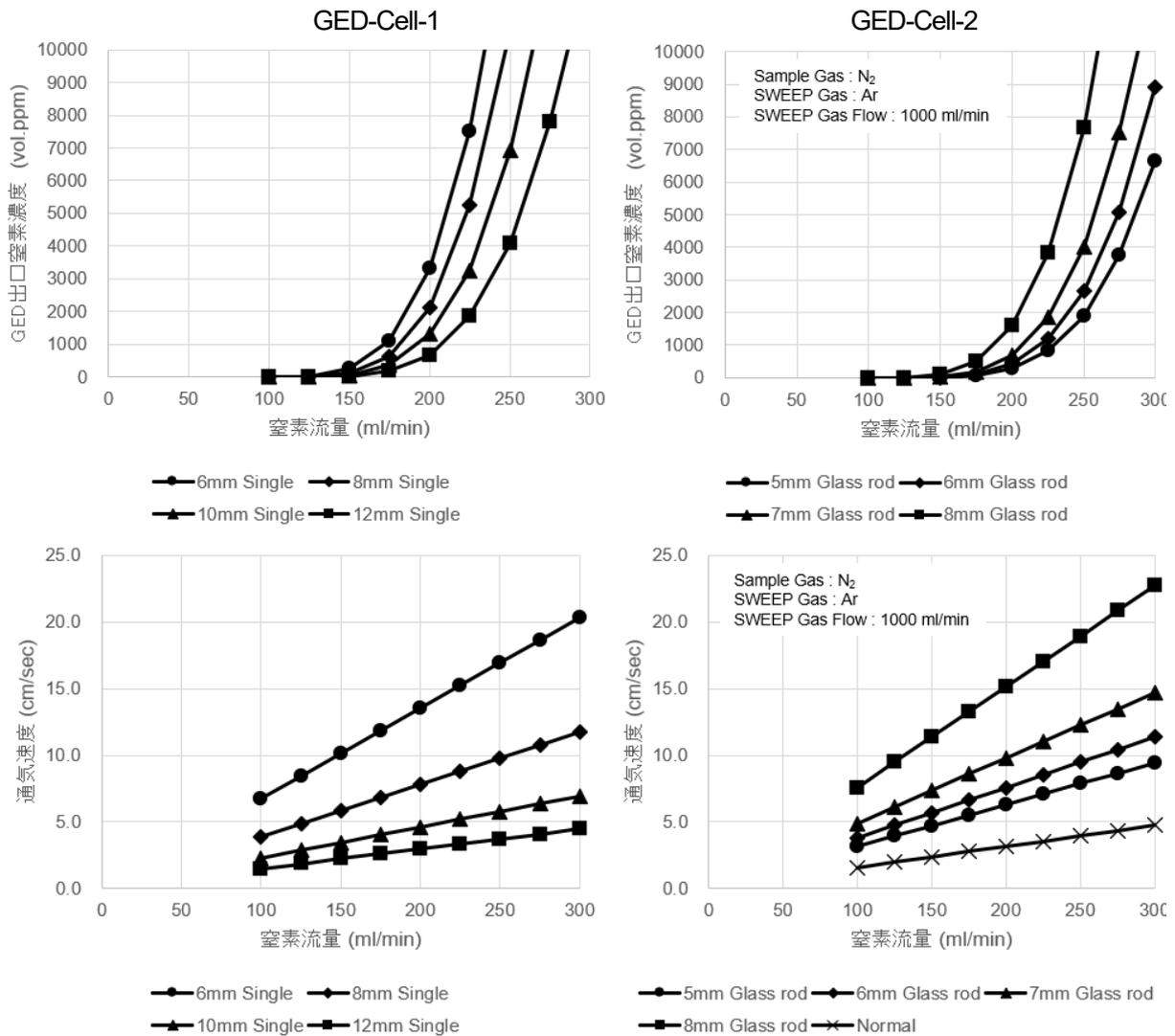


図 2-14 TEST Cell-1 と TESTCell-2 の評価結果

図 2-14 に、TEST Cell-1 と TESTCell-2 の評価結果を示す。

TEST Cell-1 では内径の異なる多孔質膜での測定結果であるが、内径が 6mm と 12mm の膜では、通気速度は 4 倍異なるが、ガス置換性能の違いは少なかった。内径 10mm のセルに、太さが異なるガラス棒を加えた TEST-Cell-2 の結果においても、太いガラス棒を設置した結果では、交換膜内の内容積が小さくなり、試料ガスの滞留時間が短くなるが、内部に入れるガラス管の太さに関係なく、ほぼ同様のガス置換性能が得られたことから、ガス置換性能は、試料ガスとガス交換膜の接触効率によって決まる事がわかる。

そこで、ガス交換膜の表面積を最大にした TEST Cell-3 を評価した結果を図 2-15 に示す。TEST Cell-1 および TEST Cell-2 のガス置換性能は 150 ml/min 程度であったが、TEST Cell-3 では、225 ml/min 程度のガス置換性能が得られ、交換膜表面積を増やした効果が得られた。また、通気速度もセルの内容積を小さくした事から約 10 cm/sec 程度の通気速度であった。以上の結果から、GED セルのガス交換性能を上昇させる為には、試料ガスと交換膜の接触効率を高くする事が重要であることがわかる。

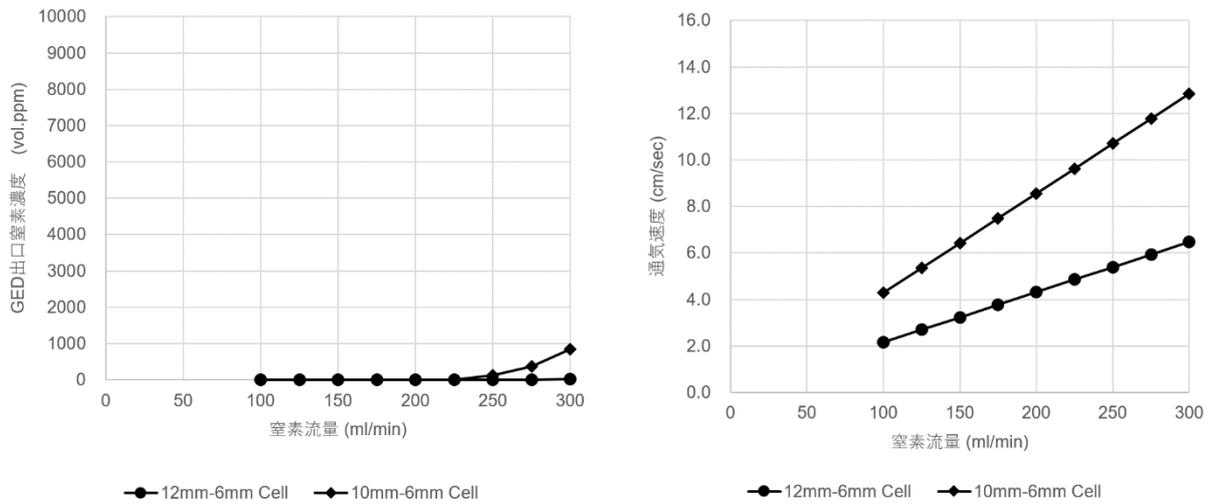


図2-15 TEST Cell-3 の評価結果

ガス交換器に試料ガスを通気開始した後の、GED セルから流出する粒子濃度が上昇し安定するまでの時間や試料ガスを外したのちにセル内の微粒子が完全に排出されるまでの時間をウォッシュアウト時間といい、GED セルの重要な性能の一つである。

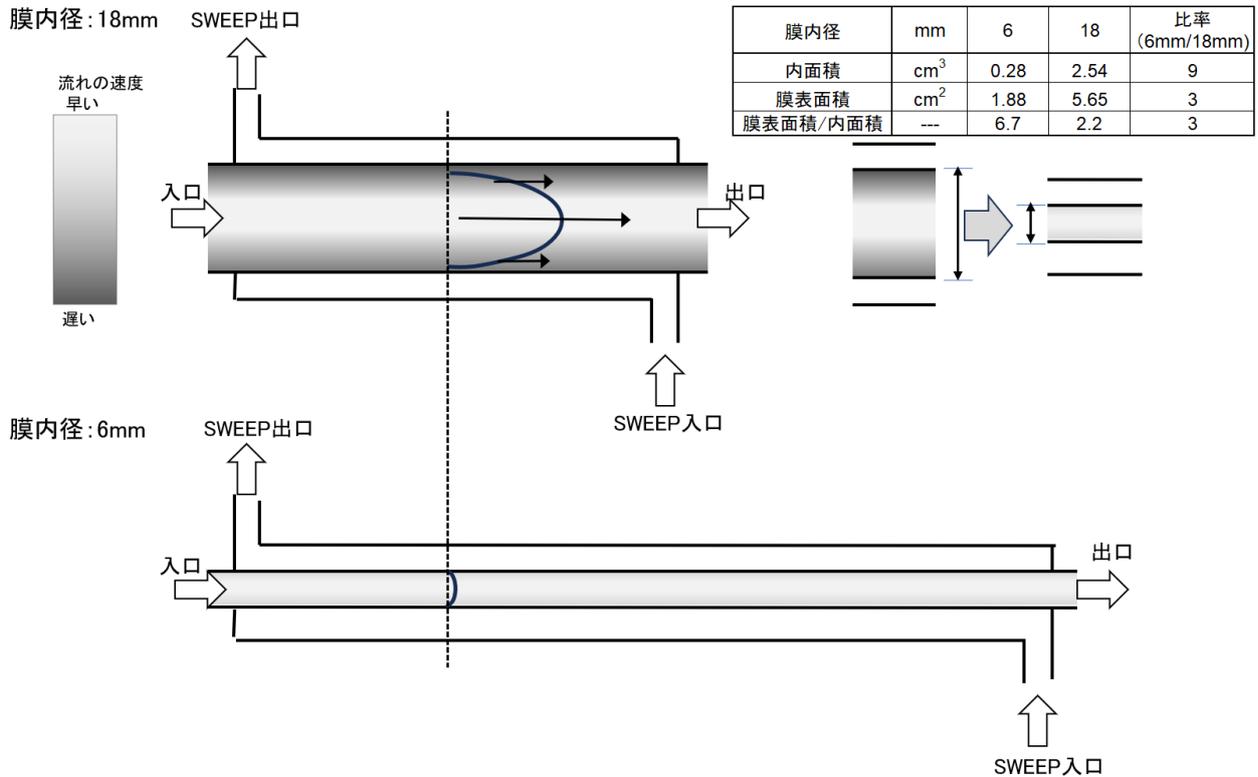


図2-16 膜内径が6mm と 18mm ガス交換セルのウォッシュアウト性能

ウォッシュアウト性能が低い場合、試料ガスを測定開始した後に長い安定時間が必要である。また、急激な濃度変化を観測できない等多くの問題を生じる。ガス交換器のウォッシュアウト性能は、ガス交換器の構造によって左右される。図 2-16 に膜内径が 6mm と 18mm ガス交換セルのウォッシュアウト性能を説明する図を示す。内径が 18mm のガス交換セルと 6mm のセルでは内容積が約 9 倍異なる。また、膜の表面積は 3 倍異なり、内容積 cm^3 当たりの膜表面積は内径 18mm の膜に対して 6mm の膜は 3 倍多く、また内径が細い事で、縦方向の濃度拡散が高いことからガス変換効率が高い。18mm の膜と 6mm の膜に同じ流量で試料ガスを流した場合、18mm のセルに対して 6mm のセルの通気速度は 9 倍速いがガス交換速度が速く、同じ性能を得るための膜の長さは 18mm のセルの 9 倍は必要なく、短い交換膜で同じ性能が得られることから、内容積が小さくなり、ウォッシュアウト性能が向上する。

さらに、18mm セルは、内径の中心部分の流れが速く、膜側面は流れが遅いため、膜表面の微粒子が滞留し、ウォッシュアウト性能が低下する。

6mm のガス交換セルは、内容積が小さく、さらに、膜壁面付近の微粒子の滞留が少ない事から、膜内部の気体の入れ替わりが早く、非常に高いウォッシュアウト性能が得られる。

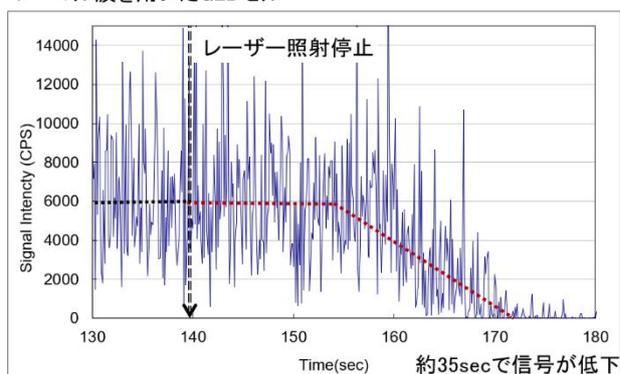
以上の結果から、ガス置換性能が高く、十分なウォッシュアウト性能を得られる膜の構造として、TEST Cell-3 が考えられるが、構造が複雑であることと、500mm の長さのセルの場合、3 重管の最も細い膜を中心に配置する事が困難であることから TEST Cell-1 の 6mm の膜を使用した構造とした。6mm の膜は構造がシンプルであることと、内容積が小さく、通気速度が速い事から、GED セルの構造として最適であると考えられた。

図 2-17 にレーザーアブレーションを用いたウォッシュアウト性能の性能評価結果を示す。

評価はレーザーを照射し微粒子を含む空気を GED セルに導入した後 ICP-MS で粒子に含まれる Pb の信号を測定し、粒子信号が安定した後、レーザーの照射を停止し、粒子の発生を停止後の ICP-MS での信号の低下速度を計測し評価を行った。

ノーマル膜を用いた場合、レーザー照射後 35 秒で信号が低下したが、内径が 6mm の GED-Cell-1 を用いた場合、約 10 秒で信号が低下した。ノーマルセルでは、内容積が大きく、セル内の通気速度が速い事から、膜壁面付近での粒子の滞留が生じて、ウォッシュアウト時間が長いと予測される。以上の結果から、ガス交換器の構造を最適化し、十分な性能を持った GED セルの構造の最適化が出来た[1-4]。

ノーマル膜を用いたGEDセル



内径6mmのガス交換膜を使用したガス交換セル(GED-Cell-1)

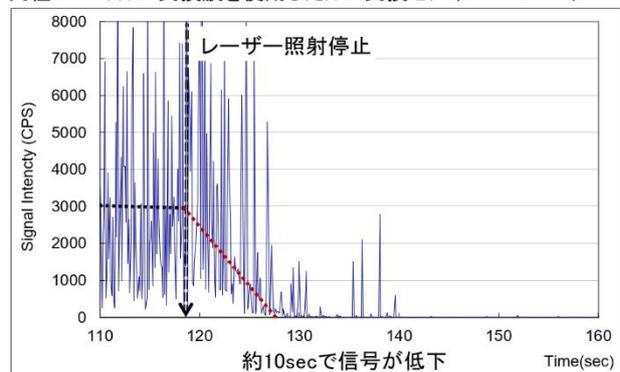


図 2-17 ウォッシュアウト性能測定結果

図2-18に内径が細く、気体の通気によって通気抵抗を持つガス交換器を示す。図の中に内部圧力を色で示したが、サンプルガスラインでは、入口側の圧力が上昇するが膜外側のSWEEPガスラインでは出口に近い事から内圧は下がる。サンプルガスは膜入口周辺では、膜を通じてガス漏れを生じて、SWEEPガス側にガス漏れを生じた後、排出される。同様にSWEEPガス入口では圧力が高く、サンプルガス出口では内圧が低いことから同様のガス漏れを生じる。

一見正常にガスの流れが起きているように見えるが、膜中心部ではガスの流れは停止し、正常なガス交換の性能は得られない。ガス交換器はガスの通気による差圧が生じない構造としなければならない。

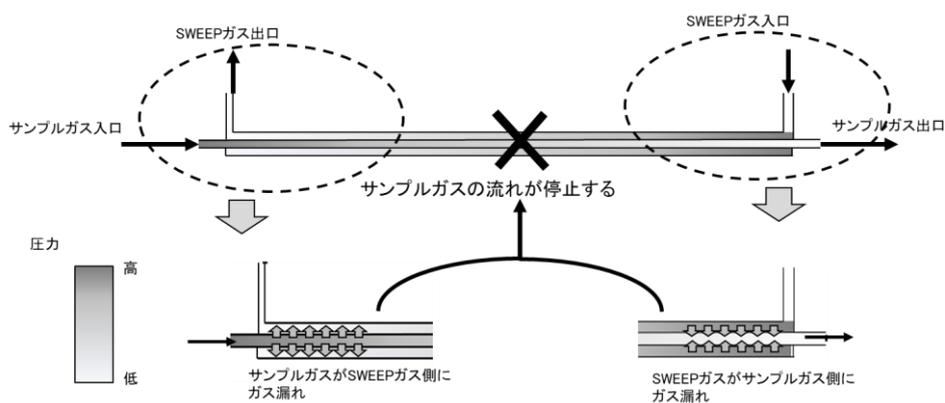


図2-18 ガス通気抵抗を生じるガス交換膜の問題点

2-6 GED-ICP-MS の装置構成

2-6-1 試料ガスの導入方法

GED はガスを置換する前処装置であり、ICP と接続し、環境空気等のサンプルガスを分析する際は、ポンプ等のツールを用いて、試料ガスを装置に導入する必要がある。図 2-19 にキャリアガスの脈動と感度の関係

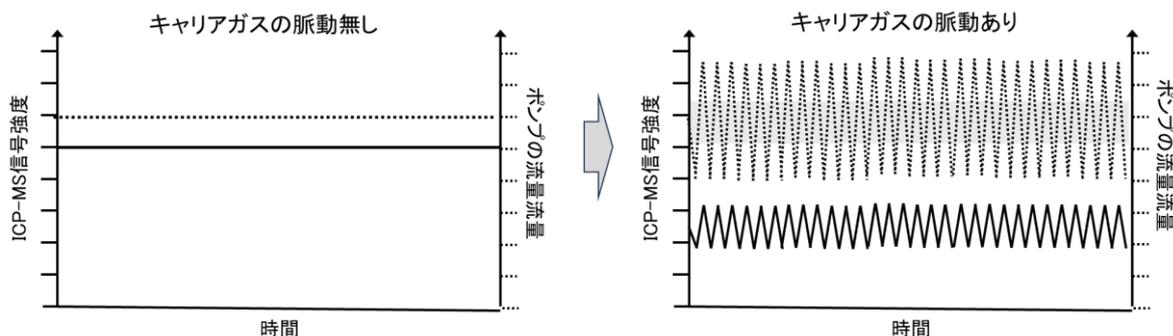


図 2-19 キャリアガスの脈動と ICP-MS の感度の関係

関係を示す。ICP-MS はキャリアガス流量（プラズマへのサンプルガス流量）に対して感度は繊細に変化する。ICP-MS のプラズマの条件とトーチインジェクターの内径によって最適キャリアガス流量は大きく異なるが、一般的な RF Power : 1500W での最適なキャリアガス流量は 1200~1500ml/min である。この最適キャリアガス流量が少しでも変化すると、ICP-MS の信号強度は、1/2 や 1/4 へと急激に低下する。

GED-ICP-MS に通常のダイヤフラムポンプを用いた際、キャリアガスは脈動を生じる。その結果、最適キャリアガス流量付近のみの感度が得られ、それより外れた流量付近ではほとんど感度が得られないことから、急激な感度低下と感度の激しい上下変動を生じ、分析に使用できない状態となる。

そこで、GED-ICP-MS を用いる際には、脈動を生じない安定してサンプルガスを導入可能なツールを用いる必要がある。

2-6-2-1 アスピレーター法

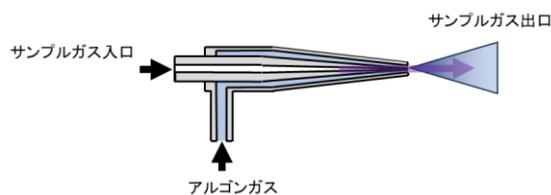


図 2-20 ネブライザーを用いたアスピレーター

ICP-MS の溶液噴霧に用いられるネブライザーをサンプルガスの吸引ツールとして使用できる。

ネブライザーは二重管となっており、外側にアルゴンガスを高圧で供給する。ネブライザーの先端からは、アルゴンガスが勢いよく放出され、二重管の内側管の先端では陰圧が生じる。溶液の噴霧では、溶液が陰圧で吸引されるとともに、アルゴンガスの勢いによって霧となり噴霧される。

この溶液を接続している箇所サンプルガスを接続する事で脈動無しで、サンプルガスを吸引する事が

表 2-2 アスピレーターへの供給 Ar ガス流量、吸引流量、吸引力の関係

AspiratorGas 【ml/min】	TQ-30-K10 Serial : 78161 0.5SLPM/34psig/9.04ml		TR-50-K5 Serial : 87718 0.7SLPM/49psig/4.7ml		TQ-50-K3 Serial : 79437 0.7SLPM/48psig/2.7ml	
	【ml/min】	【Pa】	【ml/min】	【Pa】	【ml/min】	【Pa】
0		0			0	0
100		0			8	1200
200		533	51	2933	25	3733
300	253	1333	75	7333	45	7066
400	436	2133	116	12532	65	12132
500	596	3200	165	16932	90	17599
600	736	4266	212	21598	112	26531
700	862	5466	251	28931	133	27198
800	959	6533	285	28531	150	31997
900	1048	7599	310	25065	163	31997
1000	1193	8666	334	22398	183	31064

可能である。このアスピレーター法の欠点として、ICP-MS へ供給するアルゴンガス流量は 1200 ml/min ~1500 ml/min と決まっており、吸引効率が低いアスピレーターを用いた際は、多量のサンプルガス導入が困難となる。多量の試料ガスを導入したい場合、少ないアルゴンガス流量で多くサンプルガスを吸引できるアスピレーターを用いる事が重要である。

表 2-2 に 3 種類のアスピレーターの、供給する各アルゴンガス流量、吸引流量、吸引力の測定結果を示す。TQ-30-K10 は供給するアルゴンガスが 600 ml/min に対して 736 ml/min 吸引する事が出来るが TQ-50-K3 は 112 ml/min と少ない。しかし吸引力は、TQ-30-K10 は 4266 Pa に対して 26531 Pa と TQ-50-K3 は吸引力が非常に高い。

GED-ICP-MS のサンプル吸引口に、粒径を分級するインパクターを設置した際、通気抵抗によって、サンプルガスを吸引できない可能性もあるので注意が必要である。更に、アスピレーターを用いた接続例にも示すように、GED のガス変換性能には制限があり、アスピレーターの設置場所として、図 2-16 のアスピレーターを用いた測定装置図に示すように GED と ICP-MS の間に配置する。GED より上流に設置した場合、サンプルガスを吸引するためのアルゴンガスとサンプルガスのトータル流量をガス置換する性能を持った GED を用いる必要が生じる。

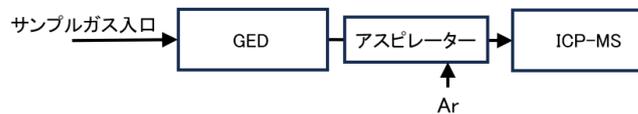


図 2-21 アスピレーターを用いた測定装置図

2-6-2-2 ダイアフラムポンプ法

ダイアフラムポンプは、ポンプ内部の吸排気口にチェックバルブがある。このチェックバルブは吸気口と排気口の両方にあり、吸気側では吸引する時は開き、排気する際は逆に閉じる。このチェックバルブは排気口では逆の動きをし、シリンダー内の空気をピストンの動きと共に、ポンプから吸排気を行う。

一般的なポンプでは、この吸排気の動作原理から、ポンプから吐出される気体の流れは一定ではなく脈動をしている。キャリアガスラインに脈動するポンプを使用した場合、安定的な信号は取得できず、信号

強度の低下と信号の上下を繰り返し、ICP-MS は正常に測定できない。

GED 用のポンプとして図 2-22 に示す 3 シリンダーを備えたダイヤフラムポンプを用いた。このダイヤフラムポンプは 3 つのシリンダーが連結されている。モーターの回転によって、3 つのピストンが吸気、排気を順々に行う。その結果、ポンプからは、脈動がほとんどなく吐出される [2-12]。

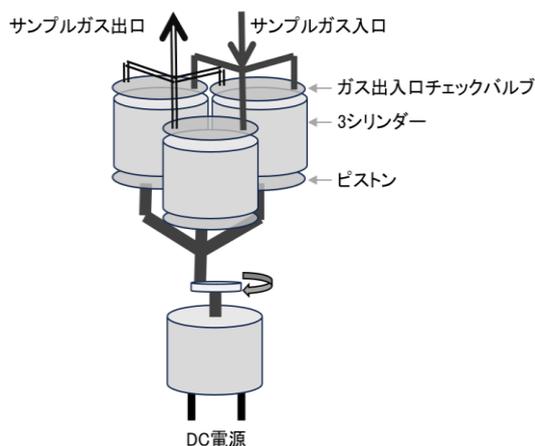


図 2-22 3 シリンダーダイヤフラムポンプ

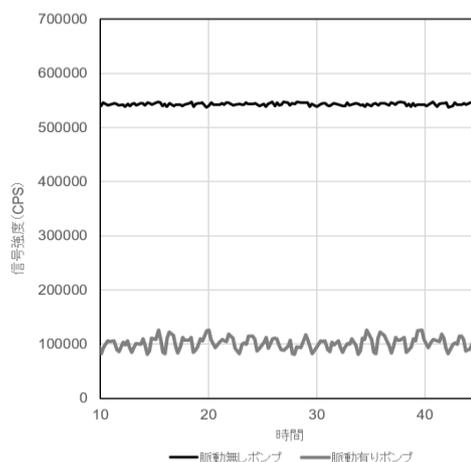


図 2-23 脈動の有無と信号強度

脈動有りポンプは、KNF 社製ダイヤフラムポンプ NMP シリーズを使用した。脈動無しポンプは電装産業製 DSA シリーズのポンプを用いた。ICP-MS に一定量の金属を導入しながら、ポンプでアルゴンガスを約 300 ml/min 導入した。キャリアガス流量の最適化をするために、ICP-MS のアディショナルガスをキャリアガスラインに添加し、脈動の影響を調査した。その結果を図 2-23 に示す。脈動が無い電装産業製ポンプでは 55 万 CPS 程度の信号強度が得られたが、脈動有りでは、信号強度が 10 万 CPS 程度へと低下すると共に信号強度の上下を観測した。

GED-CP-MS に使用するポンプには電装産業製 DSA ポンプを使用した。アスピレーターではインパクター等の差圧を生じる分級器の使用が困難であったが、ポンプの吸排気力は 50KPa 程度が使用できるメリットがある。また、アスピレーターのように、吸引するためのアルゴンガスが必要ない。そのため、ポンプを用いた試料ガスの導入では、図 2-24 に示すように、ポンプで吸引した空気を GED に押し込んだのち ICP-MS で測定出来、大流量のサンプルガスを GED に導入可能となる。



図 2-24 ポンプを用いた測定装置図

2-6-3 サンプルガス用チューブの決定

パーティクルが吸着や沈降で損失しないチューブを測定装置に用いる必要がある。パーティクルの損失が生じないチューブの特徴として、静電気の荷電を放電させるための導電性がある。金属性のチューブは輸送効率が良い材質として知られている。金属配管は、配管の取り回しや、定期的な交換が困難であり、室内や装置周辺の配管として、TSI 社の導電性シリコンチューブが用いられる。粒子測定用の導電性シリコンチューブは材質にカーボンが練り込まれており、高い導電性を持たせている[2-13]。

これらの導電性チューブ以外に一部の TYGON チューブも使用する事が可能である。パーティクルを用いた、チューブを選定した方法を以下に示す。

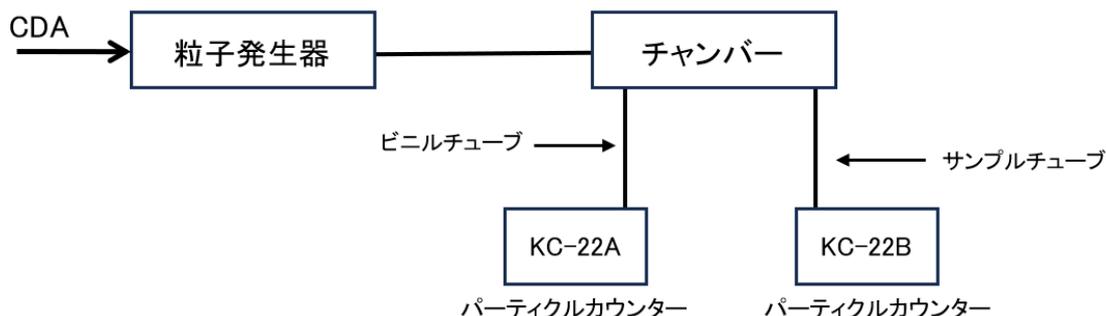


図 2-25 パーティクル測定に使用可能なチューブの調査測定装置図

パーティクル測定に使用可能なチューブの調査測定装置図を図 2-25 に示す。発生器に装備されたネブライザーに CDA を供給し、 $0.202\mu\text{mPSL}$ 粒子を噴霧し、パーティクルカウンターには KC-22A と KC-22B の両方のカウンターで粒子個数を測定しカウンターの器差を計測した。次に、KC-22B 側に接続されたチューブを 2M のサンプルチューブに付け替え同様の評価を行った。得られた結果を器差で修正し、各チューブのパーティクル透過性とした。

評価した結果を表 2-3 に示す。パーティクル測定機器に用いられる導電性タイゴンチューブは 96.1(%)と非常に高い通過率であった。PTFA や PFA のテフロン系チューブは粒子を吸着する力が強く、通過率は非常に低く 0.3%、0.4%であった。導電性 PFA は静電気の影響を除去する効果があり、48.3%で高かったが、粒子測定機器に使用するチューブ性能には不十分であった。タイゴンチューブ R-3603(LMT-55)は、109.1% と 100% を超えていることから、何らかの測定誤差を含んでいると思われるが、粒子測定機器に使用するチューブ性能が十分にあることが分かった。

表 2-3 チューブの評価結果置図

材質	通過率 (生データ)	器差補正 通過率
タイゴン2275	19.2%	20.3%
導電性シリコン	91.1%	96.1%
導電性PFA	45.8%	48.3%
PFA	0.3%	0.3%
PTFE	0.4%	0.4%
タイゴンR3603	103.5%	109.1%

2-7 結果のまとめ

気中浮遊粒子を Ar ガスに移動するガス交換器を開発し、ICP-MS と組み合わせる事で、浮遊粒子を、直接 ICP-MS に導入し、浮遊粒子中金属元素をリアルタイムで測定可能となった。

そこでガス交換器の構造の最適化を行った。最適化は、微粒子の回収率とガス置換性能、ウォッシュアウト性能を最適化する事を目指し、内径の異なる多孔質膜を製作し3種類の構造のガス交換セルにおいて、膜の内径を変えテストを行った結果、2重管の構造の内径6mmのガス交換膜を用いた場合、十分なガス置換性能が得られ、粒子の回収率も95%以上の良い結果が得られた。内径6mmの細い交換膜の場合、膜内のサンプルの通気速度が上昇する事から、ウォッシュアウト性能の面においても、良好な結果が得られ、内径6mmを用いたガス交換セルをガス交換器の膜として使用する事とした。

GED-ICP-MSでは何かしらの試料導入装置を用いて試料ガスを装置に導入する必要がある。試料導入装置に求められる性能として、脈動が無く安定して試料ガスを導入できるものでなくてはならないことからアスピレーターとダイヤフラムポンプの2種類を検討した。アスピレーターは試料ガスを高速なガスの流れによって発生する陰圧により試料ガスを吸引する為、ガス流量が増加する為、大流量の試料ガスの導入には適さないが、400 ml/minのアスピレーターガスによって436 ml/minの試料ガスを吸引するアスピレーターをGEDの試料導入装置として選定した。もう一つの導入方法であるダイヤフラムポンプでは、3シリンダーの脈動がほとんど発生しないポンプを用いる事で試料ガスを導入できる事を確認した。

さらに装置に使用する粒子輸送効率が高いチューブを調査し、タイゴンチューブLMT-55と導電性シリコンチューブで100%に近い粒子の輸送効率がえられ、装置のチューブとして使用可能であることがわかった。

参考文献

- 2-1 宮崎県工業技術センターの シラス多孔質ガラス SPG 研究
<https://www.kagoshima-it.go.jp/kit2021/pdf/shirasu/shirasu77.pdf> 2023/12/09
- 2-2 中島忠夫、清水正高；「カルシウムアルミノホウケイ 酸塩系多孔質ガラス」、セラミックス、21、p408-412 (1986)
- 2-3 久木崎雅人、清水正高；「シラス台地の資源を生かし 多孔質ガラスの作成と膜技術への応用」、化学工学、No.2、7、p66-68 (2010)
- 2-4 Aerosol entrainment and a large-capacity gas exchange device (Q-GED) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in atmospheric pressure air, J. Anal. At. Spectrum., 2013, 28, 831-842 | 831
- 2-5 https://www.sokken.co.jp/files/downloads/ParticleMeasurementSystem/EMC/EMC_catarogue.pdf 2023/12/10
- 2-6 凝縮粒子カウンター <https://www.t-dylec.net/service/cpc3750/> 2023/12/10
- 2-7 走査式モビリティパーティクルサイザー Model Series 3938 <https://www.t-dylec.net/wp-content/uploads/2022/07/3938July22.pdf> 2023/12/09
- 2-8 村島淑子：気中粒子の個数基準粒径分布測定と標準に関する調査研究, 産総研計量標準報告, Vol 9, No.3, p381-396,
- 2-9 Morawska, L. Johnson, G. Ristovski, Z. D. Agranovski, V., Relation between particle mass and number for submicrometer airborne particles, Atmospheric Environment 33, p1983-1990, 1999
- 2-10 Lidia Morawska¹, Congrong He¹, Jane Hitchins¹, Kerrie Mengersen² and Dale Gilbert, Characteristics of particle number and mass concentrations in residential houses in Brisbane, Australia, Atmospheric Environment, 37(30), pp. 4195 - 4203.
- 2-11 Congrong He^a, Lidia Morawska^a, Jane Hitchins^a, Dale Gilbert^b, Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses, Atmospheric Environment 38 (2004) 3405-3415
- 2-12 電装産業 https://www.densou.com/cms/wp-content/uploads/2021/05/DSA_pomp_202306.pdf 2023/12/09
- 2-13 TSI 導電性シリコンチューブ https://www.t-dylec.net/wp-content/uploads/2020/04/conductive_silicon_tube.pdf 2023/12/10

Chapter III 定量方法の開発

3-1 ナノ粒子を使用した定量方法

ICP-MS で得られた結果から濃度を計算するためには、測定した粒子の信号を金属量に変換する必要がある。

変換するには、ICP-MS へ何らかの金属を ICP-MS に導入し、得られた信号強度から、濃度に換算する事が可能となる。サンプルガスに含まれる微粒子の存在形態が不明であることから、定量性に疑問があった。

プラズマに導入された微粒子は 1 msec で、 $\text{固体} \Rightarrow \text{液体} \Rightarrow \text{気化}$ し最終的にイオン化した後 ICP-MS で測定される。一般的に酸化物の融点沸点は高い温度である。一例として、酸化チタンの沸点は 2972 度であり、粒径が大きい粒子の場合、プラズマ内に導入された酸化チタン微粒子は 1 msec でイオン化まで到達できず、本来得るはずの信号強度より低い信号強度となることが予測される。

サンプルガスに含まれる同じ組成の標準微粒子を定量に用いる事は出来ない事と上記金属形態の違いによる ICP-MS でのイオン化の影響が、粒径が数 μm 程度で生じる事がわかってきた事から、ICP-MS に導入する金属元素の組成の制限が低くなった。

上記理由より、定量するための ICP-MS へ導入する金属形態として、標準ナノ粒子や標準溶液を用いる方法を検討した。

3-1-1 装置図

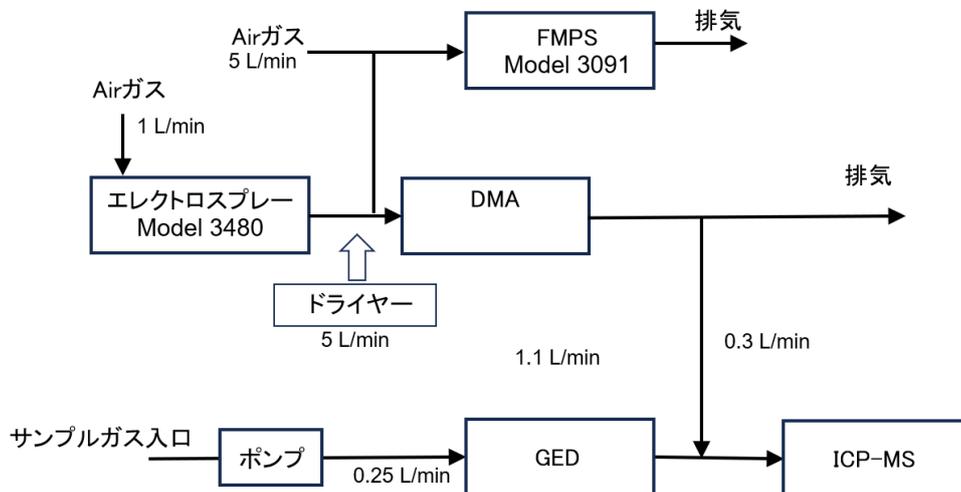


図 3-1 ナノ粒子を用いた定量方法の評価装置図

図 3-1 にナノ粒子を用いた定量方法の評価装置図を示す。標準にはシグマアルドリッチ社製銀ナノパーティクルを用いた。ナノパーティクルは TSI 社製モデル 3480 エレクトロスプレー式エアロゾル発生器に銀ナノ粒子をセットし、清浄空気 1 L/min を導入し噴霧した[3-1]。エレクトロスプレー出口の清浄空気を 5 L/min の速度で添加した後、DMA で任意の粒径を含む粒子を抽出した後、0.3 L/min で ICP-MS へ導入し信号強度を測定した。エレクトロスプレーでの粒子の発生を図に示す箇所からサンプリングし TSI 社製モデル 3091 高速応答型パーティクルサイザー(FMPS)でモニターし、発生状況を確認しながら測定

を行った[3-2]。

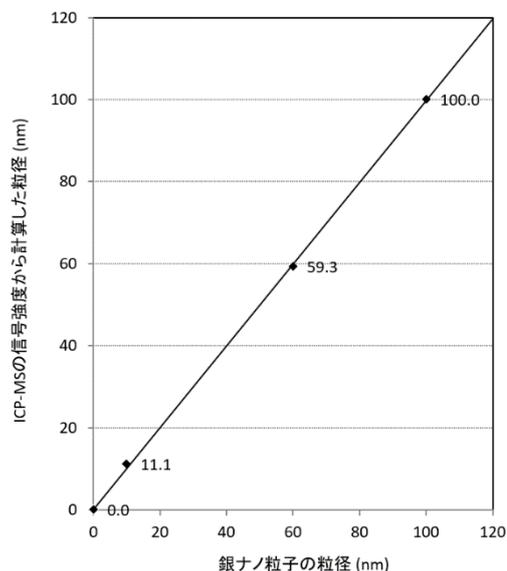
3-1-2 評価結果

テストに用いた銀ナノ粒子は 10 nm, 60 nm, 100 nm を使用した。標準ナノ粒子には粒径分布がありエレクトロスプレーによって、さらに分級し、測定ナノ粒子として用いた。その結果を図 3-2 に示す。

各ナノ粒子を ICP-MS に導入しながら、ThermoFisher 社製 ICP-Q を用い、 ^{107}Ag を測定した。得られた信号強度の 100nm の粒径のデータを基準として、60 nm、10 nm の信号強度を粒径に変換した。その結果を図に示す。

10 nm, 20 nm, 100 nm の結果は相関係数 $R=0.9999$ と非常に高い直線性が得られた。Ag の沸点は 2162 度と金属元素の中では、比較的高めの沸点の元素である。不完全なイオン化が生じた場合、100 nm の粒径が低めの結果となるが、いずれの粒径の標準ナノ粒子においても同様のイオン化効率で測定出来ていることを示している。

複数の元素の定量を行う場合、複数の元素を含む各元素の含有率が保証された標準を用いる必要があるが、複数元素を含む標準ナノ粒子の種類はそれほど多くなく、標準物質の準備が困難である。しかしながら、ナノ粒子を用いた定量は、完全なイオン化によって測定出来ていることを証明出来る重要な定量方法である[3-3]。



nm	Measurement result	
	Count	Measurement nm
0	0.00	0.0
10	0.28	11.1
60	43.47	59.3
100	207.99	100.0

図 3-2 Ag ナノ粒子の粒径と ICP-MS から得られた粒径の直線性

3-2 金属標準溶液とフィルター捕集法の組合せによる定量法

3-2-1 装置図

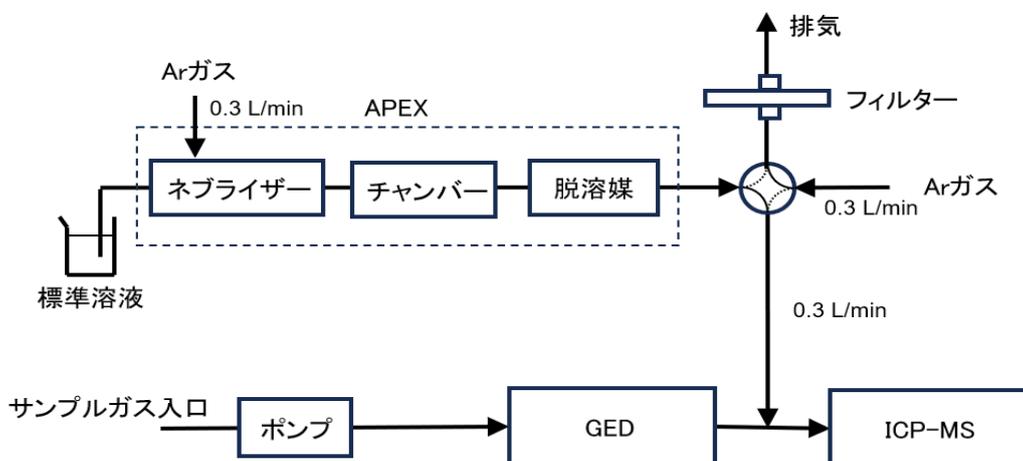


図 3-3 金属標準溶液を用いた定量方法の検討装置図

金属標準溶液を用いた定量方法の検討装置を図 3-3 に示す。標準溶液は SPEX 社製 XSTC-622 (汎用混合標準液) 10 ppm を 10 ppb (3%-HNO₃) に希釈し使用した。溶液噴霧部には、Elemental Scientific 社製 APEX 高感度試料導入システムとオプションの脱水膜を使用した。GED はジェイサイエンスラボ製 GED-01 を用い、ICP は ThermoFisher 製 ICP-Q を使用した[3-5,6]。

3-2-2 評価方法

標準溶液を APEX で噴霧した。APEX は、加熱チャンバーで高効率に溶液を噴霧する。その後、冷却部で余分な水分を除去した後、オプションのフルオロポリマー製の脱水膜を通じてさらに水分を除いたエアロゾルを ICP-MS に導入し、金属元素の信号を取得する[3-7]。通常の溶液噴霧では、100 ul/min 程度の流速で溶液を噴霧し、約 70% がドレンとして噴霧部のチャンバーから排出される。このドレン量は使用するネブライザーやチャンバーの構造によって異なる。更に装置内部の冷却部や脱水膜での金属エアロゾルの損失が生じるため、ICP-MS へ導入された正確な金属量はわからない。

そこで、APEX 出口の 4 方コックを 5 分間切り替え、エアロゾルをフィルター (エキクロディスク) に捕集した後、プラスチックシリンジを用いて 5%-HNO₃ 溶液 10ml をエキクロディスクに通じて捕集した金属を 10ml の目盛りが付いたプラスチック試験管に抽出する。この抽出溶液には、APEX で発生したエアロゾルが溶解しており、ICP-MS でこの抽出液に含まれる金属濃度を ICP-MS で測定する。

(濃度計算方法)

$$\text{APEX からの金属エアロゾル量(ng/sec)} = (\text{抽出液金属濃度(ng/ml)} \times \text{抽出液量(ml)}) / 300 \quad \text{式(3-1)}$$

$$\text{APEX からの金属エアロゾル量(ag/sec)} = \text{APEX からの金属エアロゾル量(ng/sec)} \times 10^9 \quad \text{式(3-2)}$$

$$\text{ICP-MS の測定感度} = \text{エアロゾルの信号強度(CPS)} / \text{APEX からの金属エアロゾル量 (ag/sec)} \quad \text{式(3-3)}$$

(count/ag)

$$\text{濃度換算係数(ag/count)} = 1 / \text{ICP-MS の測定感度(count/ag)} \quad \text{式(3-4)}$$

上記計算式で得られる濃度換算係数(ag/count)は、ICP-MS の 1 count の検出した際の金属重さを表す。

$$\text{検出量(ng)} = (\text{サンプルガスの信号強度(CPS)} \times \text{濃度換算係数(ag/count)}) \times 10^{-9} \quad \text{式(3-5)}$$

$$\text{サンプルガス量(m}^3\text{)} = (\text{サンプルガス流量(ml/min)} / 60) / 1000000 \quad \text{式(3-6)}$$

$$\text{サンプルガスの金属濃度(ng/m}^3\text{)} = \text{検出量(ng)} / \text{サンプルガス量(m}^3\text{)} \quad \text{式(3-7)}$$

本方法によって複数元素の定量は可能であるが、液噴霧によって、噴霧液の一部がドレンとして発生する為、フィルター捕集や抽出作業、抽出液濃度の測定が必要であり、迅速な定量方法とは言えない[3-8]。

3-3 金属エアロゾル発生装置 (MSAG) による定量方法

3-3-1 装置図

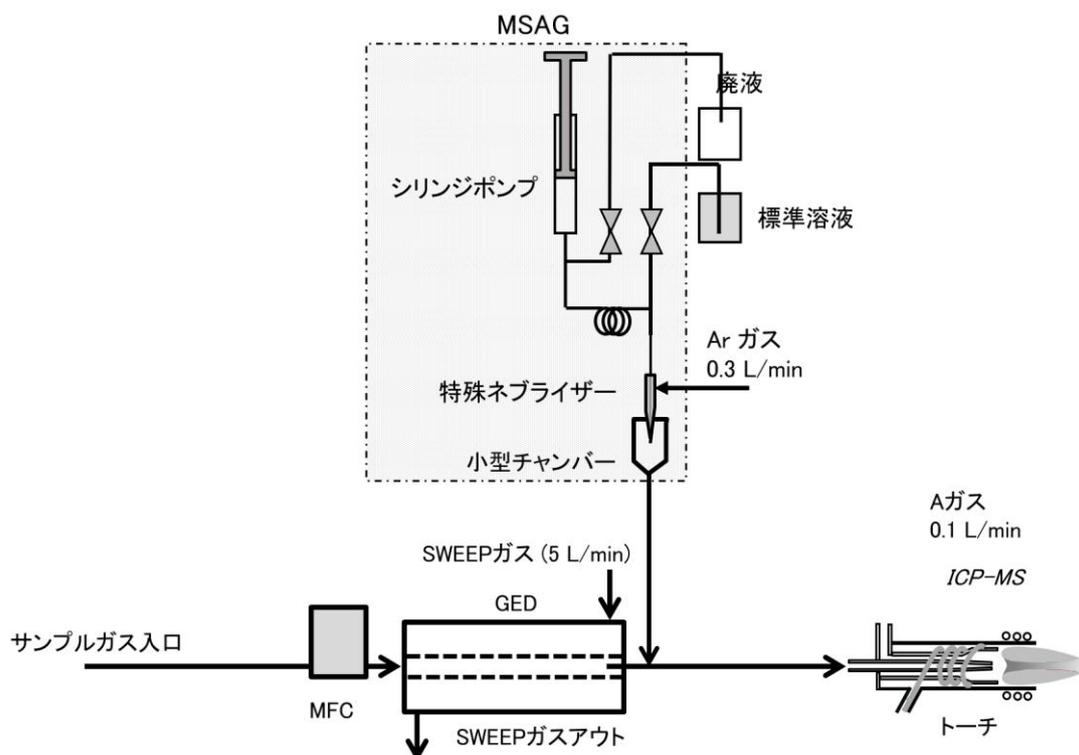


図 3-4 金属エアロゾル発生装置 (MSAG)を用いた定量方法の検討装置図

株式会社イアス製 金属エアロゾル発生装置 (MSAG) は、最大 $3 \mu\text{l}/\text{min}$ の速度で標準溶液を吐出する共に噴霧された標準溶液の 100% を噴霧し ICP-MS に金属エアロゾルを導入する事から、定量操作が非常に容易となる。この MSAG と GED-ICP-MS を組み合わせ、迅速な定量が可能となる [3-9]。

3-3-2 評価方法

図 3-4 に MSAG を用いた定量方法の検討装置図を示す。MSAG には、 $0.5 \text{ ml}/\text{min}$ のシリンジがあり、シリンジが下がる動作と共に標準溶液ラインのバルブが開き、標準溶液が標準溶液ループに吸引される。シリンジが下方に到達後、サンプルラインのバルブが閉じ、廃液ラインのバルブが開いて、シリンジが上がり、標準溶液廃液ボトルに排出する。この動作を繰り返し、装置内の気泡の排出と標準溶液の置換を行う。標準溶液の置換が完了後、標準溶液吸引動作によって、標準溶液をシリンジ内に吸引した後、シリンジは停止する。

MSAG は任意の吐出流量が設定できる。この MSAG は約 $300 \text{ ml}/\text{min}$ の Ar ガスによって標準溶液の噴霧を行う。 $300 \text{ ml}/\text{min}$ の Ar ガスの飽和水分濃度は 23°C で $6 \mu\text{g}/300 \text{ ml}$ である。MSAG の最大吐出流量は $3 \mu\text{l}/\text{min}$ であるが、噴霧後の水分濃度は飽和水分濃度の半分程度であり、噴霧された溶液は迅速に気化し、標準溶液に溶解していた金属はエアロゾルとして Ar ガス中に浮遊する。

本装置は GED アプリケーションなどの浮遊微粒子分析の為に開発した装置である。標準添加操作には、捕集やバルブの切り替えなど無く、PC ソフトですべての操作を行う為、自動分析装置への構築が可能と

なる。噴霧する標準溶液の濃度には制限はなく、ICP-MS のアプリケーションでは、10 ppb 程度の標準溶液が用いられる。希釈した標準溶液が 3% の硝酸濃度になるように酸を加える。Si 等の為にフッ酸を加えた場合、酸濃度によっては、MSAG のシリンジがダメージを受ける恐れがある。

GED と ICP-MS を接続するサンプルチューブを分岐し、MSAG から吐出するエアロゾルを含む Ar ガスを添加する。MSAG から標準溶液を吐出し、各流量での信号強度を ICP-MS で測定し検量線を作成する。

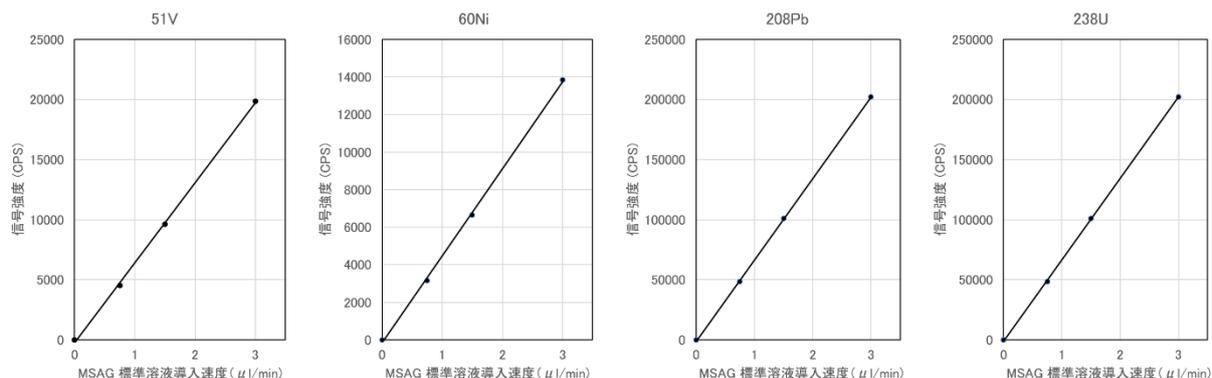


図 3-5 MSAG による検量線の作成例

図 3-5 は MSAG によって作成された検量線である。良好の直線性が得られ、相関係数は 0.999 以上であった。GED を使用したパーティクル測定アプリケーションの全てにおいて、MSAG による定量方法が使える、定量の正確さや迅速性が飛躍的に向上する。

3-3-3 計算方法

1) MSAG からの金属エアロゾルの噴霧量

$$\text{MSAG からの金属の噴霧量 (pg/min)} = \text{標準溶液濃度 (pg/ul)} * \text{MSAG の噴霧速度 (ul/min)} \quad \text{式(3-8)}$$

$$\text{MSAG からの金属の噴霧量 (pg/sec)} = \text{MSAG からの金属の噴霧量 (pg/min)} / 60 \text{ (sec/min)} \quad \text{式(3-9)}$$

$$\text{MSAG からの金属の噴霧量 (ag/sec)} = \text{MSAG からの金属の噴霧量 (pg/sec)} * 10^6 \text{ (ag/pg)} \quad \text{式(3-10)}$$

2) 濃度換算係数

X 軸に金属の噴霧量 (ag/sec)、Y 軸にその金属の信号強度 (CPS) で検量線を作成し、傾き (count/ag) を計算する。

$$\text{濃度換算係数 (ag/count)} = 1 / (\text{検量線の傾き (count/ag)}) \quad \text{式(3-11)}$$

3) 濃度への換算

$$\text{検出量 (ng/sec)} = (\text{サンプルガスの信号強度 (CPS)} * \text{濃度換算係数 (ag/count)}) * 10^{-9} \quad \text{式(3-12)}$$

$$\text{サンプルガス量 (m}^3\text{/sec)} = (\text{サンプルガス流量 (ml/min)} / 60) / 10^6 \quad \text{式(3-13)}$$

$$\text{サンプルガスの金属濃度 (ng/m}^3\text{)} = \text{検出量 (ng/sec)} / \text{サンプルガス量 (m}^3\text{/sec)} \quad \text{式(3-14)}$$

3-3-4 Au ナノ粒子を用いた噴霧量の検証

図 3-6 に Au ナノ粒子を用いた MSAG 噴霧量の検証を行った装置図を示す。MSAG と ICP-MS へ溶液

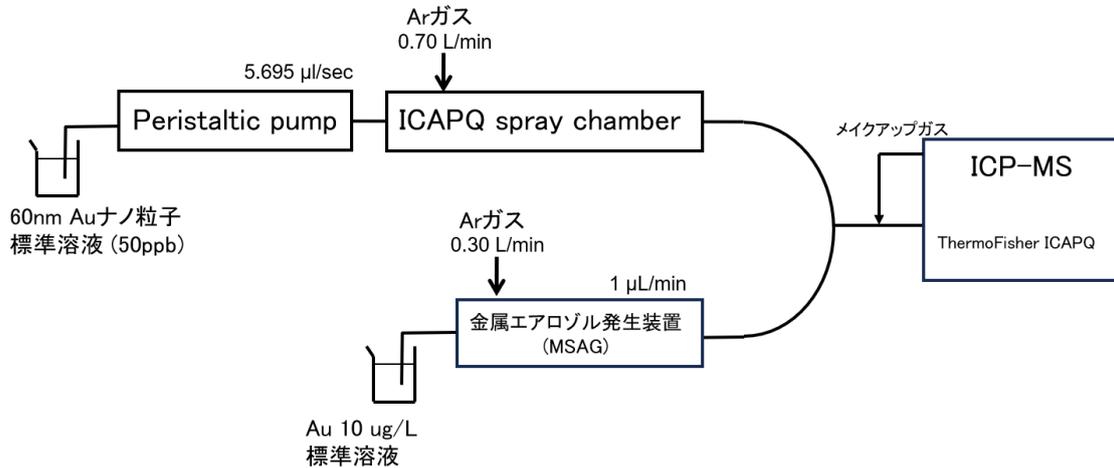


図 3-6 Au ナノ粒子を用いた MSAG の噴霧量の検証

を導入するスプレイチャンバーを並列に接続し、ICP-MS へ両方お導入系から標準を導入できる。MSAG からは 10 $\mu\text{g/L}$ の Au を含む標準溶液を、300 ml/min の Ar ガスを用いて 1 $\mu\text{l/min}$ で噴霧し、濃度換算係数 (ag/count) を求めた。一方のスプレイチャンバーからは、60 nm の Au ナノパーティクル溶液をペリスタリックポンプを用いてチャンバーに導入しナノ粒子を 700 ml/min のアルゴンで噴霧した後、ICP-MS へ導入し、濃度換算係数を求めた。測定は個別に行い、各方法による濃度換算係数の比較を行った。ICP-MS は ThermoFisher 製 ICAPO を使い、1550W の Hoto プラズマモードで測定を行った。

1) Au ナノ粒子を用いた濃度換算係数

MSAG から超純水を 1 $\mu\text{l/min}$ 導入しながら、スプレイチャンバー側から、60 nm のナノ粒子を 50 ppb 含む溶液をペリスタリックポンプを用いて噴霧しながら、ICP-MS で Au ナノ粒子を時間分析で測定を行い、Au ナノ粒子の信号を測定した。ナノ粒子は、粒径の分布があることから、図 3-7 に示す信号強度と検出頻度の頻度図を作成し、ピークトップを探り、50 nm の 1 粒子当たりの信号強度 (Count) を求めた。60 nm の Au 1 粒子当たりの信号強度が 385 Count であった。また、60 nm の粒径から求めた 1 粒子当たりの体積は $1.13\text{E-}16 \text{ cm}^3$ であり、Au の比重の 19.32 g/cm^3 から 1 粒子当たりの重量 (ag) を求めた。

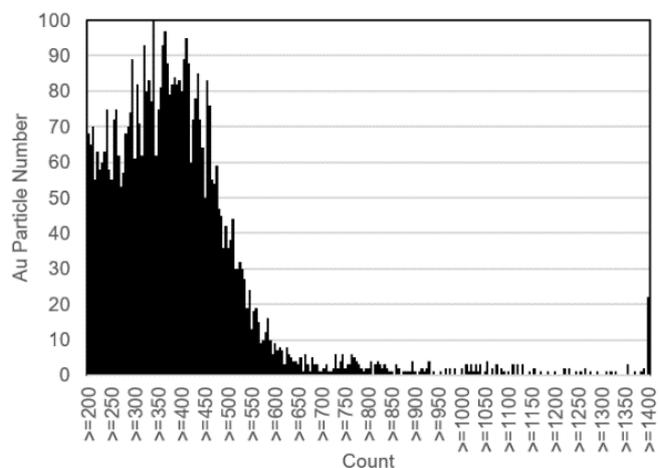


図 3-7 Au ナノ粒子の信号強度と検出頻度の関係

ICP-MS で求めた、1 粒子のあたりの信号強度

(count)と重量 (ag)から濃度換算係数を求めた。その濃度換算係数は 5.67 (ag/count)であった。

2) 標準溶液から求めた濃度換算係数

スプレイチャンバーから超純水を導入しながら、MSAG を用いて 10 ppb の標準溶液を 1 μl/min の速度で導入し、エアロゾルを発生させ ICP-MS で測定を行った。標準溶液濃度と導入速度から求めたエアロゾル量 (ag/sec)と ICP-MS で測定した信号強度(CPS)から濃度換算係数を求めた。

MSAG		ICAPQ spray chamber	
標準物質	標準溶液	標準物質	60nm Auナノ粒子
濃度	10 μg/L	60nm Au粒子の体積	1.1304E-16 cm ³
	1.00E-05 μg/μL	Auの比重	19.32 g/cm ³
送液速度	1 μL/min	金ナノ粒子の重さ	2184 ag
金属エアロゾル発生量	1.67E-07 μg/sec	Au粒子のピークカウント	385 count
	1.67E+05 ag/sec	濃度換算係数	5.67E+00 ag/count
ICP-MSでのAuの信号強度	29159 count/sec		
濃度換算係数	5.72E+00 ag/count		

噴霧効率

$$= 5.67 \text{ ag/count} / 5.72 \text{ ag/count} \times 100$$

$$99.13 \%$$

図 3-18 Au ナノ粒子を用いた MSAG の噴霧量の検証テスト結果

3) MSAG の噴霧効率

MSAG の濃度換算係数は、噴霧効率が高い場合、低めの値となり、低い場合、高い値となる。このことから、ナノ粒子を導入した際に得られた濃度換算係数 5.67 (ag/count)を MSAG によって求めた濃度換算係数 5.72 (ag/count)で割ることで MSAG の噴霧効率を求める事が可能である。

図 3-18 に検証テスト結果を示す。得られた MSAG の噴霧効率は 99.13 %で、ほぼ 100 %の噴霧効率であった。以上の結果から、定量に用いる標準溶液噴霧装置として十分な性能があることが分かった。

3-4 まとめ

GED-ICP-MS で測定した信号強度を、濃度に換算する為には、浮遊した金属を ICP-MS に導入し、ICP-MS の金属に対しての感度(ag/count)を求める必要がある、どのように浮遊した金属を作成するかがポイントである。また、開発する定量方法は、容易で迅速に、正確な定量が可能である必要がある。

ナノ粒子を用いた定量方法では、エレクトロスプレーで噴霧後、DMA に通じて目的粒径のみを取り出した後、ICP-MS に導入したが、エレクトロスプレー DMA が高価であることと、最適なナノ粒子が入手困難な問題があった。

そこで、金属混合標準溶液を噴霧し脱水後のエアロゾルを標準に用いる方法を検討したが、ドレンによって標準溶液の一部をロスする事から、エアロゾル量がわからない。そこで、発生したエアロゾルをフィルターに捕集後、抽出して、抽出液中の金属濃度を測定する事で定量が可能であった。しかしながら、フィルター捕集や抽出作業が手間であり実用的ではなかった。

最終的な方法として、標準溶液を全量噴霧する金属エアロゾル発生装置 (MSAG) を開発した。本装置は高効率ネブライザーに 3 ul/min (最大流量) の標準溶液を通液する事が可能であり、300 ml/min の Ar ガスによって噴霧する事から 100 % の溶液噴霧が可能である。この 100 % の噴霧効率は、金ナノ粒子を ICP-MS に導入し得られた信号強度と金ナノ粒子の体積から求められる ag/count と MSAG の ag/count を比較する事で実証された。

参考文献

- 3-1 エレクトロスプレー式粒子発生器 3480 <https://www.t-dylec.net/service/3480/> 2023/12/10
- 3-2 高速応答型モビリティパーティクルサイザー Model 3091
https://www.t-dylec.net/wp-content/uploads/2020/05/tsi_3091.pdf 2023/12/10
- 3-3 Exposure assessment method for products containing nanomaterials using a gas sample introduction system for ICP-MS, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 838 (2017) 012008
- 3-4 https://www.sokken.co.jp/files/downloads/ParticleMeasurementSystem/EMC/EMC_catarogue.pdf
2023/12/10
- 3-5 GED 気体中金属微粒子導入システム <https://iasinc.jp/pdf/product/04/GED.pdf> 2012/12/10
- 3-6 Kohei Nishiguchi, Keisuke Utani, Eiji Fujimori, Real-time multielement monitoring of airborne particulate matter using ICP-MS instrument equipped with gas converter apparatus, J. Anal. At. Spectrum, 2008, 23, 1125–1129 | 1125
- 3-7 APEX 高感度試料導入システム
<https://www.stjapan.co.jp/WP/wp-content/uploads/2014/01/APEX.pdf> 2023/12/10
- 3-8 気体中金属元素の測定方法、測定用演算式決定方法および測定システム 特許番号 5871314
- 3-9 MSAG 金属エアロゾル発生ユニット <https://iasinc.jp/msag/> 2023/12/10

Chapter IV

ICP-MS による粒子測定の実験モードとバックグラウンドの関係

4-1 ICP-MS のイオン測定法

粒子分析する場合、平均信号 (CPS) を計測するか、パーティクルの生データ (Count) を計測するかによって、測定モードが異なる。また、イオン取り込み時間の設定も測定目的によって異なる。

4-1-1 スペクトル分析と時間分析

1) 定量分析 (Quantitative Analyses)

主に溶液分析で使用される。定量分析では設定したイオン取り込み時間で計測したカウント数が、1 秒間あたりのカウント数 (CPS : Count per Sample) で出力される。一般的に一元素のイオン取り込み時間は、0.2 秒程度×5 回繰り返しのよう設定される。複数元素の測定では、測定する元素を順々に測定するが測定順番などはメーカーによって異なる。結果は測定元素ごとに 1 結果が出力される。

粒子測定では、PM2.5 のような環境分析のように、瞬間的に金属濃度が増加することは無く、時間と共に緩やかに増加する場合に定量分析モードを使用する。

2) 時間分析 (TRA : Time Resolved Analysis)

1 元素または複数元素を繰り返し測定し、得られた生データを出力する分析モードを時間分析という。メーカーによっては出力単位をソフトウェアで切替えることもできる。時間分析は 1000 回測定を繰り返した場合、1000 個のデータが出力されることが定量分析と大きく異なる。

詳細は後述するが、1 微粒子の信号は 1msec で検出される。粒子測定では、イオン取り込み時間を 1~0.1msec とし 1 元素のみを繰り返し測定する。

4-1-2 時間分析の粒子の信号とバックグラウンド信号の関係

図 4-1 に浮遊微粒子に含まれる鉛を 0.1 msec で時間分析をした結果を示す。1 微粒子の検出時間は分析条件によって若干異なるが、おおむね 0.5 ~1 msec で検出される。

図 4-2 にイオン取り込み時間とバックグラウンドの関係を示す。1 msec で測定した場合、一つの粒子の合計した信号強度 (count) が出力される。場合によっては、1 粒子の信号が分割された 2 個の信号強度が出力されることもある。更に 10 msec では、

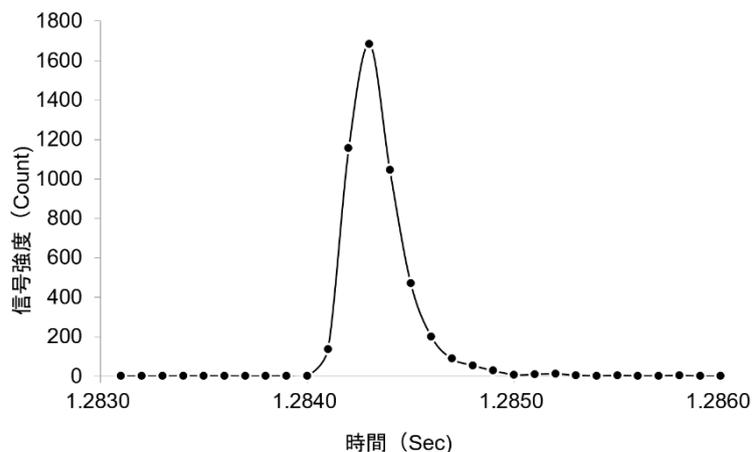
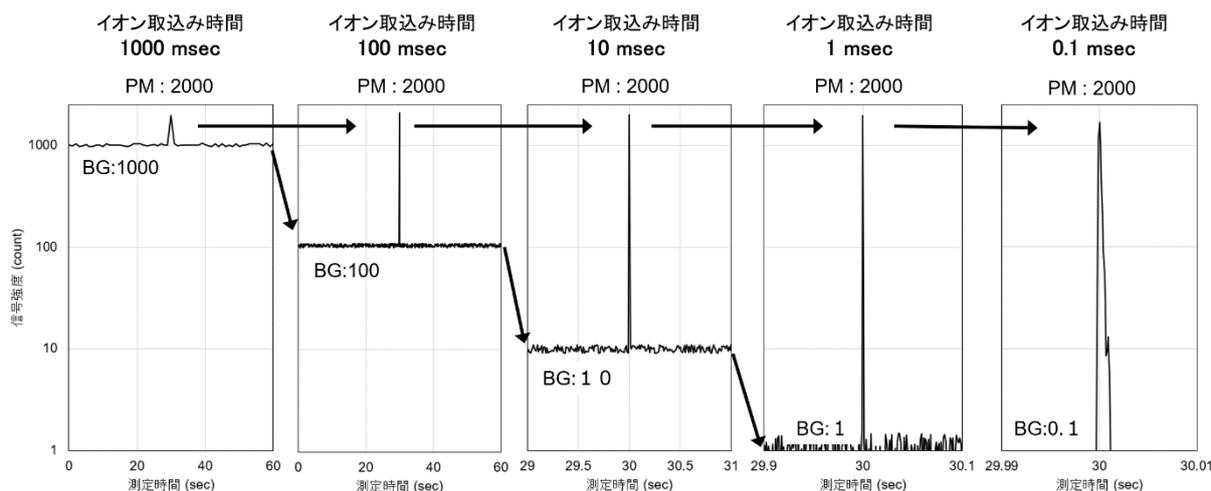


図 4-1 1 粒子の検出時

9 msec のブランク信号と 1 msec の合計信号が出力される。1 msec 以下のイオン取込み時間では 1 粒子の信号カウントが分割され信号強度自体は低下するが粒子の信号のみを出力できる、しかし、1 msec より大きいイオン取込み時間では粒子の信号とブランクの信号が合計され、ピーク高さは低くなる、さらにイオン取込み時間が長くなるにつれ、ブランクの信号強度（粒子信号を検出していない信号強度）に近づく。

微粒子の測定では、イオン取込み時間を短くすることで、バックグラウンドの信号を下げるだけでなく、高感度に粒子の信号を検出できる[4-1]。



※PM: 微粒子中金属の信号強度
 ※BG: バックグラウンドの信号強度

図 4-2 イオン取込み時間とバックグラウンドの関係

粒子測定でのイオン取込み時間は、1 ~0.1 msec が用いられる。0.1 msec で測定した場合、1 粒子の信号が分割され山なりのピークとなる為、専用の粒子解析ソフトが必要である。

4-1-3 粒子の信号強度を粒径に変換

粒子組成が明確な場合、1 粒子の信号強度からナノ粒子の粒径を求める事が可能である。

MSAG で検量線を作成し、式(3-8)~式(3-11)によって、濃度換算係数 (ag/count) を求める。

粒径の計算式を式(4-2)に示す。

式(4-1)は球の体積の公式であるが、この公式を展開することで、式(4-2)の粒子直径を求める公式となる。

$$\text{粒子の体積}(\text{cm}^3) = \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left(\frac{\text{粒径}(\text{nm}) \times 10^{-7}}{2} \right)^3 \quad \text{式(4-1)}$$

$$\text{粒子の直径}(\text{nm}) = \sqrt[3]{\left(\frac{\left(\frac{\text{質量数}(\text{g})}{\text{比重}(\text{g}/\text{cm}^3)} \times \frac{\text{粒子信号}(\text{Count}) \times \text{濃度換算係数}(\text{ag}/\text{count})}{\text{質量数}(\text{g}) \times 10^{18}(\text{ag})} \right) \times 3}{4 \times 3.14} \right) \times 10^7 \times 2} \quad \text{式(4-2)}$$

図 4-3 粒子の直径の計算式

ナノ粒子の評価やテスト材からの発塵粒子などの粒子の金属組成が明確な場合に上記式により粒径が求められる。一例として、3-1-2 項は銀ナノ粒子を用いたテストである。粒径を求める公式は 1 元素で構成されていることを前提としており、複数元素で構成されている場合は、含有率によって補正する必要がある。

大気中浮遊微粒子の測定では、粒子の組成がわからない為用いる事は出来ないが、1 元素で構成されていると考え参考粒径として用いる事は可能である。

粒子の直径を求める公式に金属の比重が含まれている。標準ナノ粒子であれば、表記されている比重を用いなければならない。塩化水素雰囲気中に微粒子であれば、塩化物として浮遊している可能性が非常に高い。その場合は、金属単体の比重ではなく、塩化物での比重を用いて計算する事で、実際の粒径に近い結果が得られることがある。

4-2 時間分析での粒径と信号強度の関係

図 4-4 に環境大気に浮遊する粒子に含まれる鉛を 10 msec で測定した結果を示す。粒子に含まれる金属は、プラズマに導入された瞬間にイオン化し 1 msec という短い時間で検出されることは、4-1-2 項の“時間分析の粒子の信号とバックグラウンド信号の関係”で説明したが、粒子を含む環境空気を測定した場合、検出した金属がスパイク状の信号として検出され、図のようなノイズを観測したような測定結果が得られる。観測したすべてのスパイク状の信号は、粒子に含まれる鉛であり、大気中粒子の金属を測定した場合、通常はすべての元素で、このような信号となる。

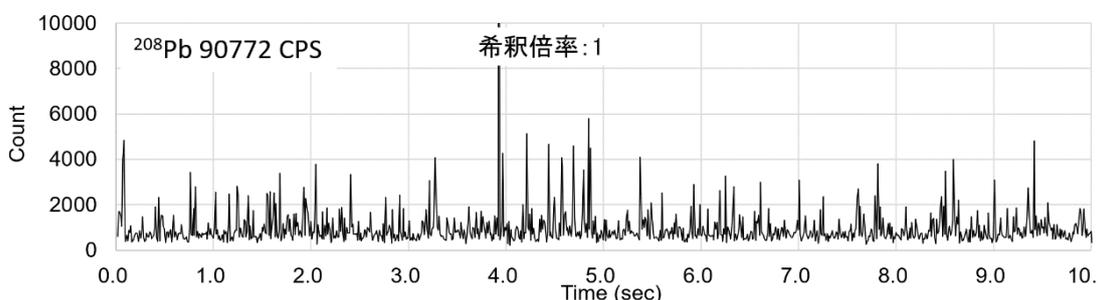


図 4-4 大気中に浮遊する粒子に含まれる鉛の時間分析測定 (10 msec×10 sec)

図 4-5 は、西日本の関西エリアで、環境空気を帯電防止バッグに採取し、GED-ICP-MS で ^{118}Sn を、10 msec のイオン取込み時間で 10 sec 測定した結果である。

希釈倍率 1 の結果は希釈無しでの測定結果であるが、信号強度が、約 130 万 CPS と非常に高く、信号の形状が、スパイク状ではなく、安定した形状であったことから、ICP-MS が Sn で汚れ、Sn のバックグラウンドが上昇している状態と思われた。そこで清浄空気で希釈をして確認を行った。

10 倍の希釈倍率では、信号強度が、約 130 万 CPS が 11 万 CPS に低下し、100 倍の希釈倍率では、0.8 万 CPS に低下し、1000 倍希釈では、0.09 万 CPS と希釈倍率に比例して低下した。時間分析の測定結果も、信号高さも、希釈倍率が 1 の場合、10000 Count 程度あったが、1000、100 と希釈倍率と共に低下し、10000 倍希釈の場合、 ^{118}Sn の信号高さは、ほぼ 0 Count に低下し、100 Count 程度の ^{118}Sn の粒子信号が多数検出されている。

スペクトル分析では、1 質量数のイオン取込み時間を 5 秒程度に設定し、平均信号強度である CPS で金属の検出強度を測定することから、個々の粒子の情報を得ることはできないが、時間分析を用いる事で、大気中に浮遊する粒子の浮遊状況を観測できる。

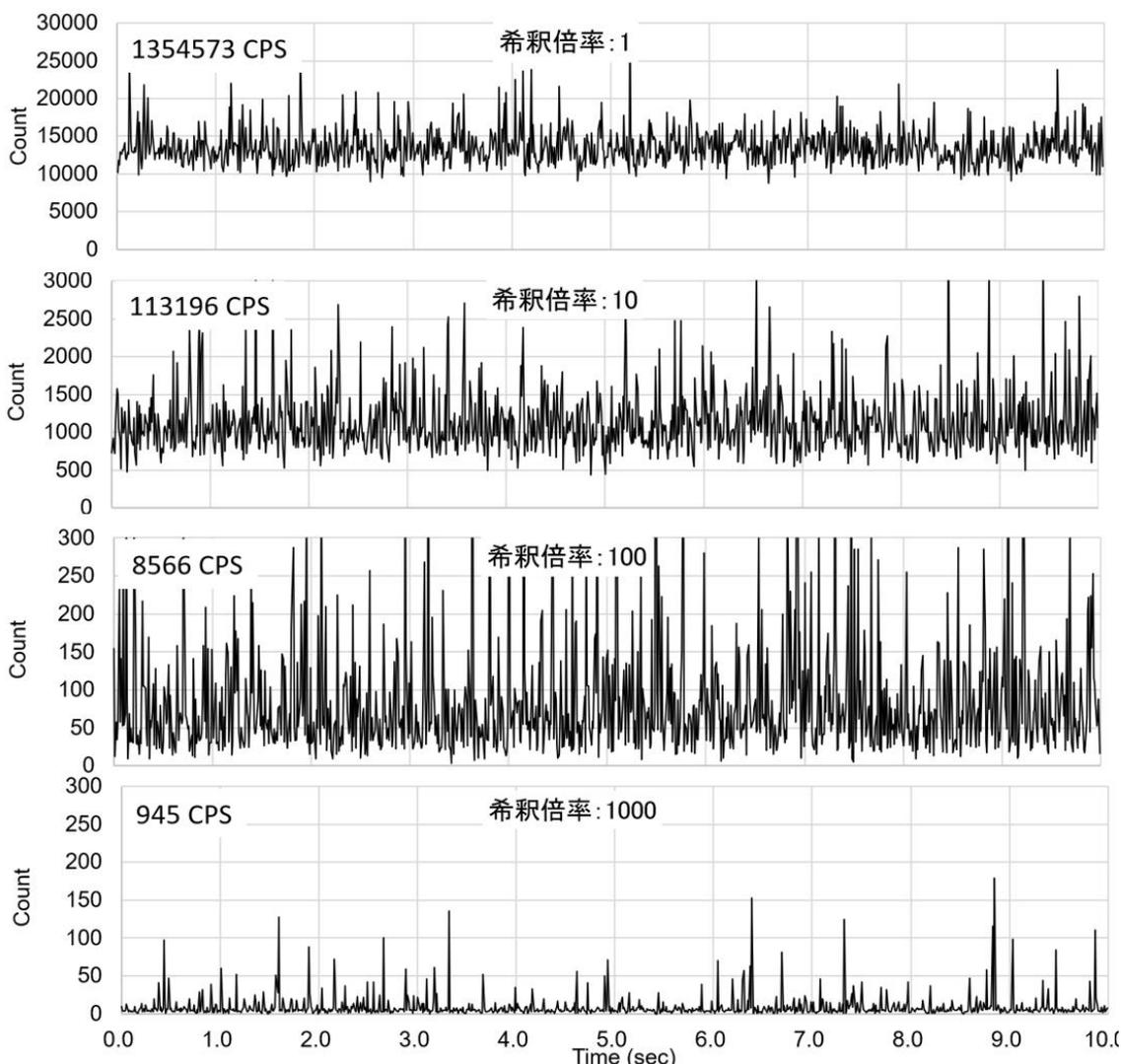


図 4-5 大気中に浮遊する粒子に含まれる鉛の希釈を用いた時間分析測定結果 (10 msec×10 sec)

本測定は、ジェイサイエンス社製 GEDQ を用いて 600 ml/min のサンプルガス流量で測定した結果である。100 Count 程度の Sn を含む粒子は、1000 個/ml の個数濃度で環境空気に存在していた[4-1]。また、ICP-MS の一般的な Sn 感度から、約 600 ng/m³であった。

4-3 まとめ

ICP-MS で粒子に含まれる金属を測定する際の分析モードとバックグラウンドの関係を記した。ICP-MS の分析モードには、定量モードと時間分析モードの 2 モードがあり、粒子の測定では、1 msec と短い時間で検出される粒子信号の情報が必要である為、時間分析モードを使用する。粒子に含まれる金属は、

0.5 から 1 msec で検出されるが、イオン取込み時間が 1000 msec と長い場合、999 個のバックグラウンドの信号と 1 個の微粒子のカウント信号が合計される為 S/N 比が低下することからイオン取込み時間を 1 msec や 0.1 msec に設定し粒子中金属のみの信号を検出しなければならない。

MSAG で得られた濃度換算係数 (ag/count) を用いる事で、時間分析の粒子中金属の信号から粒径に変換が可能である。しかし、粒径を正確に求めたい場合は、金属の含有率が必要になる。含有率がわからない場合、計算した粒径は誤差を多く含む為、参考値となる。

時間分析で大気中浮遊粒子に含まれる Sn を測定した結果、非常に高い信号強度を検出した。クリーン空気で希釈したところ、100 Count の粒子が 1000 個/cm³ の高濃度で浮遊していることが分かった。また、600 ng/m³ の高濃度であった。

参考文献

4-1 2016 年 10 月 ぶんせき「10 月特集号」

<https://www.jsac.or.jp/bunseki/pdf/bunseki2016/201610tokusyu-kisou.pdf>.

Chapter V 定量方法の検証

フィルター捕集法と MSAG 法の測定結果の比較

5-1 測定装置図

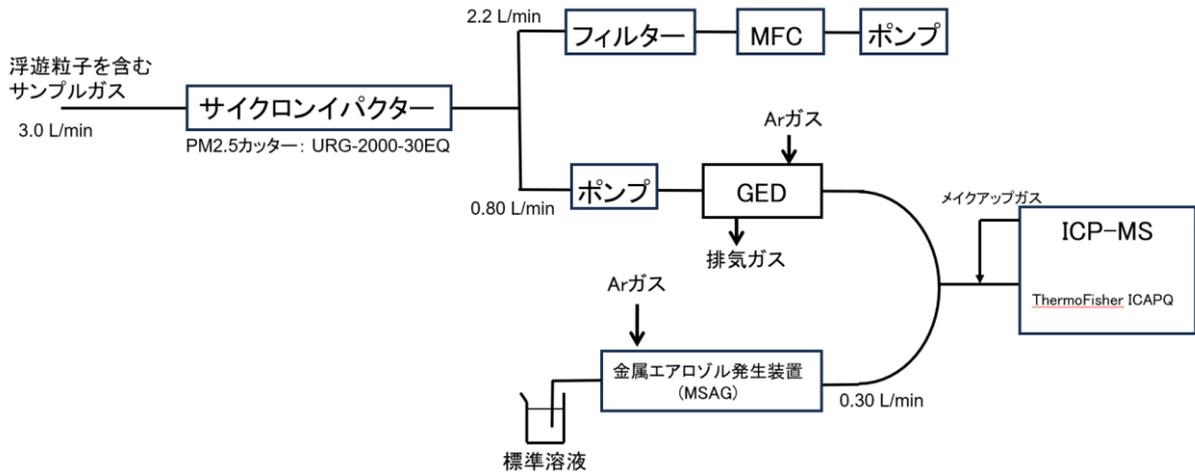


図 5-1 フィルター捕集法と MSAG 法の比較検証装置図

図 5-1 フィルター捕集法と MSAG 法の比較検証装置図を示す。

URG 社製 サイクロンカッター (URG-2000-30EQ) を用いて、サンプルガスに含まれる粒径が $2.5 \mu\text{m}$ 以上の微粒子をカットしてサンプル粒子とした[5-1]。URG-2000-30EQ の PM2.5 のカット条件は 3 L/min である。サイクロンカッターの出口を金属性の Y 字コネクターを用い、分岐し片方を GED に接続した。GED は J-Science Lab 社製 GEDQ-01 (800 ml/min) を用いた。GED への試料ガスの導入には GED-01 用のポンプユニット (PUQ-01) を使用した。2-6-2-2 項に示すダイヤフラムポンプを用いた PU-01 は、脈動が無く安定した ICP-MS の信号が得られる。また、アスピレーターではインパクターにサンプルガスを通じる際に生ずる差圧による吸引流量の低下を生じるが PU-01 は流量低下を生じない。

GED から流出する Ar ガスを ThermoFisher 社製 ICA PQ に導入し、リアルタイムモニタリングを行った。得られた ICP-MS の信号は金属エアロゾル発生装置 (MSAG) を用い定量を行った。

MSAG の定量結果の検証の為にフィルター捕集法を同時に行った。サイクロンカッター出口に配置された Y 字コネクターの GED へ接続した箇所の反対側に Pall 社製 インラインフィルターホルダー (25mm、Pall 1109) を接続し、マスフローコントローラーとダイヤフラム真空ポンプを接続し、吸引流量をコントロールしながら、サンプルガスに含まれる浮遊粒子を捕集した。

各装置を接続には、TSI 社製 導電性シリコンチューブ (Model: 3001788) を用いた。

5-2 測定方法

5-2-1 測定場所と測定時刻

測定場所： 〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂 C3 棟地下2F RI 実験室

測定開始時刻：2021/9/16 11:26

測定終了時刻：2021/9/17 11:30

実験室の空気をサンプルガスに用い24時間モニターをして評価した。

実験室は排気設備によって陰圧となっており、屋外の空気が大風量で流入する構造となっており、実験室の空気に含まれる粒子濃度は、屋外空気とほとんど同じである。

5-2-2 PM2.5 の濃度

測定中の PM2.5 の参考値として京都市西区の PM2.5 の濃度を“京都府 大気常時監視情報”より情報を入手した。更に実験室の PM2.5 は OPS を用いて概算濃度として観測した[5-2]。

5-3 OPS の測定結果

TSI 社製 Optical Particle Sizer (OPS) モデル 3330 を用いて実験室の粒子濃度を測定した。OPS は1分毎に16チャンネル(測定粒径レンジ数)を同時に測定ができる。測定可能粒径は $0.3\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ である。

図5-2 は OPS による $0.3\mu\text{m}$ ~ $2.4\mu\text{m}$ の粒径の重さを測定した結果である。測定中の PM2.5 の濃度は測

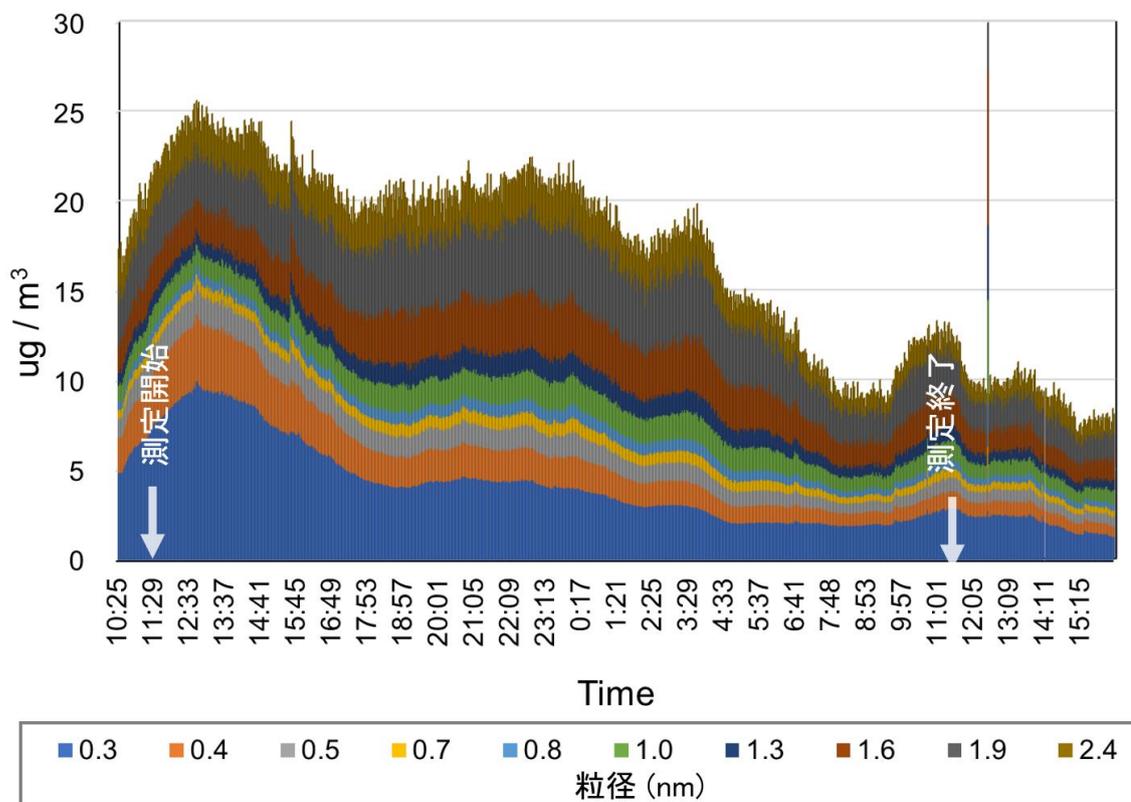


図5-2 OPS で測定した実験室の粒子濃度

定開始から徐々に上昇し、その後低下する挙動であった。

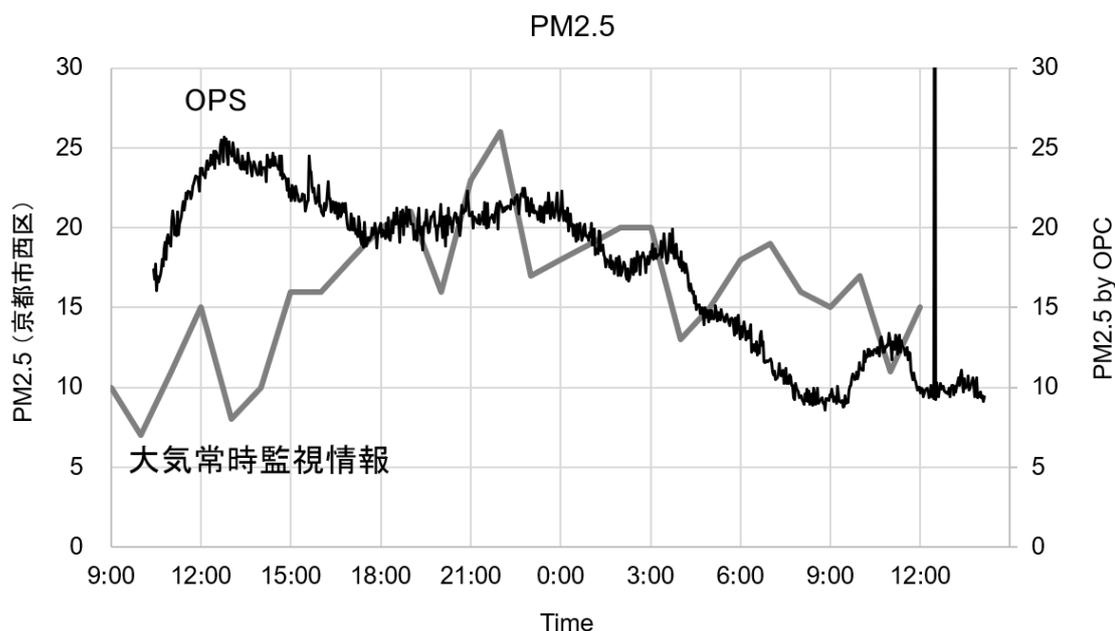


図 5-3 “京都府 大気常時監視情報”と OPS の PM2.5 の比較

図 5-3 は “京都府 大気常時監視情報”と OPS の PM2.5 の比較結果である。2 つの PM2.5 の濃度は同じ挙動をしており、実験室のテストに用いた空気は、屋外の環境空気と同程度の微粒子を空気であったと考えられる。

5-4 GED-ICP-MS の測定

5-4-1 GED-ICP-MS の分析条件

浮遊微粒子のリアルタイムモニタリングの分析条件を表 5-1 に示す。ICP-MS のプラズマ条件は Hot プラズマとし、測定イオンとセル内で生成された副生成物イオンの運動エネルギー差を利用して分別する (KED) によって干渉イオンを除去した。

ガス交換器は GEDQ (800ml/min) タイプを使用した。

液化アルゴンガスに気化器を接続し、測定を行った。1 本の液化アルゴンガスで約 60 時間測定が可能である。

表 5-1 GED-ICP-MS の測定条件

ICP-MS	
ThermoFisher 製	ICAPQ
Torch injector diameter	2 mm
Plasma Power	1550 W
Cool Flow	14 L/min
Auxilliary Flow	0.8 L/min
Cell gas Flow	4.5 ml/min
ガス交換器	
ジェイ・サイエンス・ラボ社製	GEDQ
Model	GEDQ-01
SWEEP Gas Flow	6 L/min
SWEEP Gas Press	200 Pa
試料ガス用ポンプ	
株式会社イアス社製	PUQ-01
Flow rate	800 ml/min
ドライプラズマ用標準溶液供給装置	
株式会社イアス製	MSAG
噴霧流量	1 µL/min
アルゴンガス流量	300 ml/min

5-4-2 GED での測定元素

表 5-2 に示す 40 元素を、1 質量のイオン取込み時間を 5 sec に設定し、繰り返し測定した。1 回の測定は約 5 min で屋外空気を 24 時間モニタリングした。

表 5-2 24 時間待機モニターで計測した元素一覧

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6Li	7Li	23Na	24Mg	26Mg	27Al	44Ca	48Ti	51V	52Cr
53Cr	55Mn	56Fe	57Fe	59Co	60Ni	62Ni	63Cu	65Cu	66Zn
68Zn	71Ga	72Ge	74Ge	75As	77Se	85Rb	87Rb	89Y	95Mo
98Mo	101Ru	103Rh	105Pd	107Ag	109Ag	111Cd	112Cd	114Cd	113In
115In	118Sn	120Sn	121Sb	123Sb	137Ba	138Ba	203Tl	204Pb	206Pb

5-4-3 測定方法

GEDQ を起動した後、ICP-MS を起動した。GED のサンプルガス吸引口にフィルターを取り付け、MSAG から 10 ppb の標準溶液を 1 ul/min で噴霧し ICP-MS の感度を調整した後、MSAG を停止し、ICP-MS の信号が低下することを確認した。

ICP-MS でサンプル測定を開始した。プラズマ点灯後は ICP-MS のトーチやサンプリングコーンの汚れの影響によりバックグラウンド信号が高い傾向があり、プラズマ点灯後から徐々に低下する。バックグラウンドの信号が安定後、ブランク信号の信号強度の測定を開始した。

その後、サンプル吸引口に取り付けたフィルターを外し、浮遊粒子の測定を開始した。

24 時間の測定終了後、サンプル吸引口のフィルターを取り付け、ブランク測定を行った。ブランク信号強度が低下したことを確認した後、測定装置を停止した。

5-4-4 測定結果

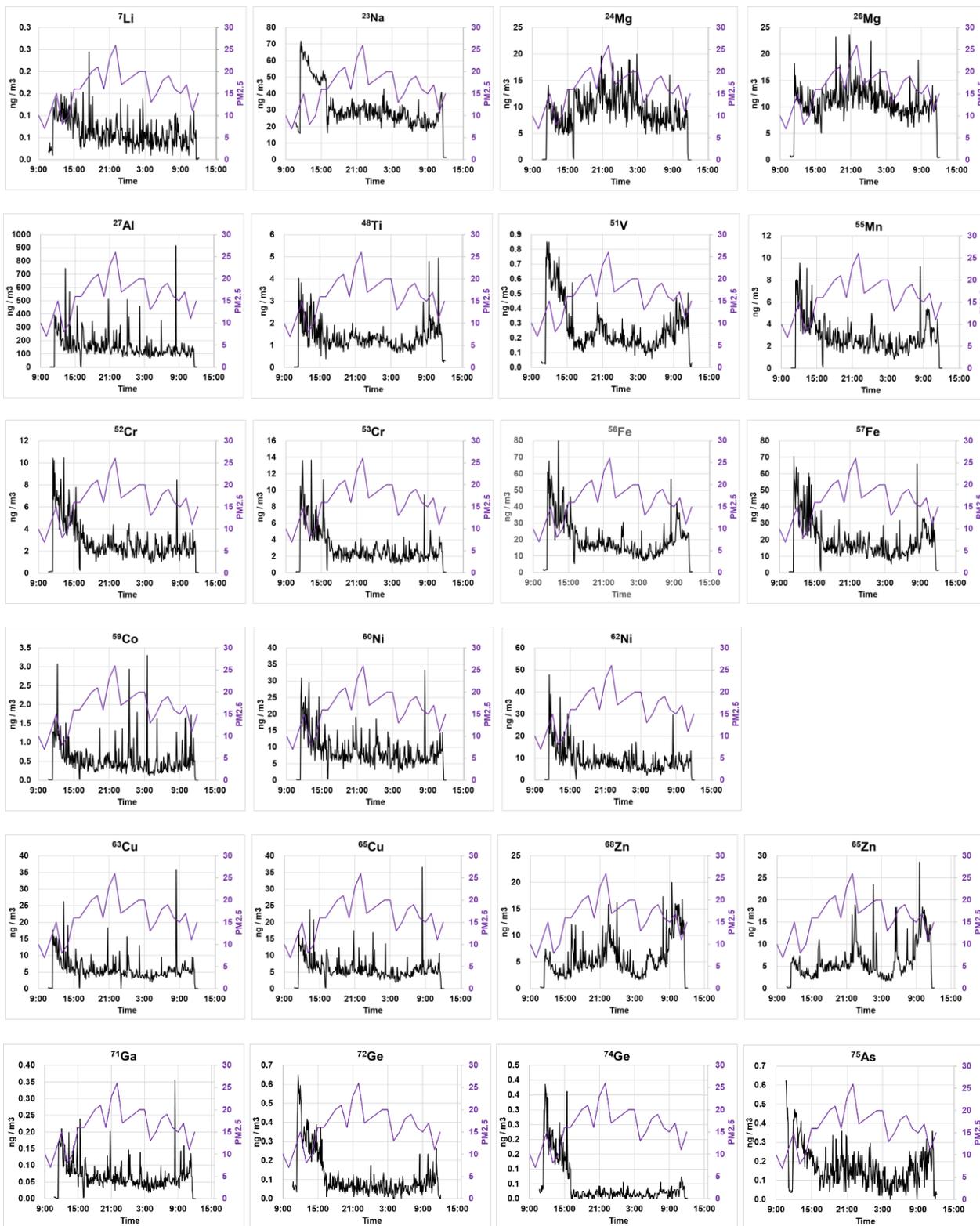


図5-4 GED-ICP-MSでの測定結果一1

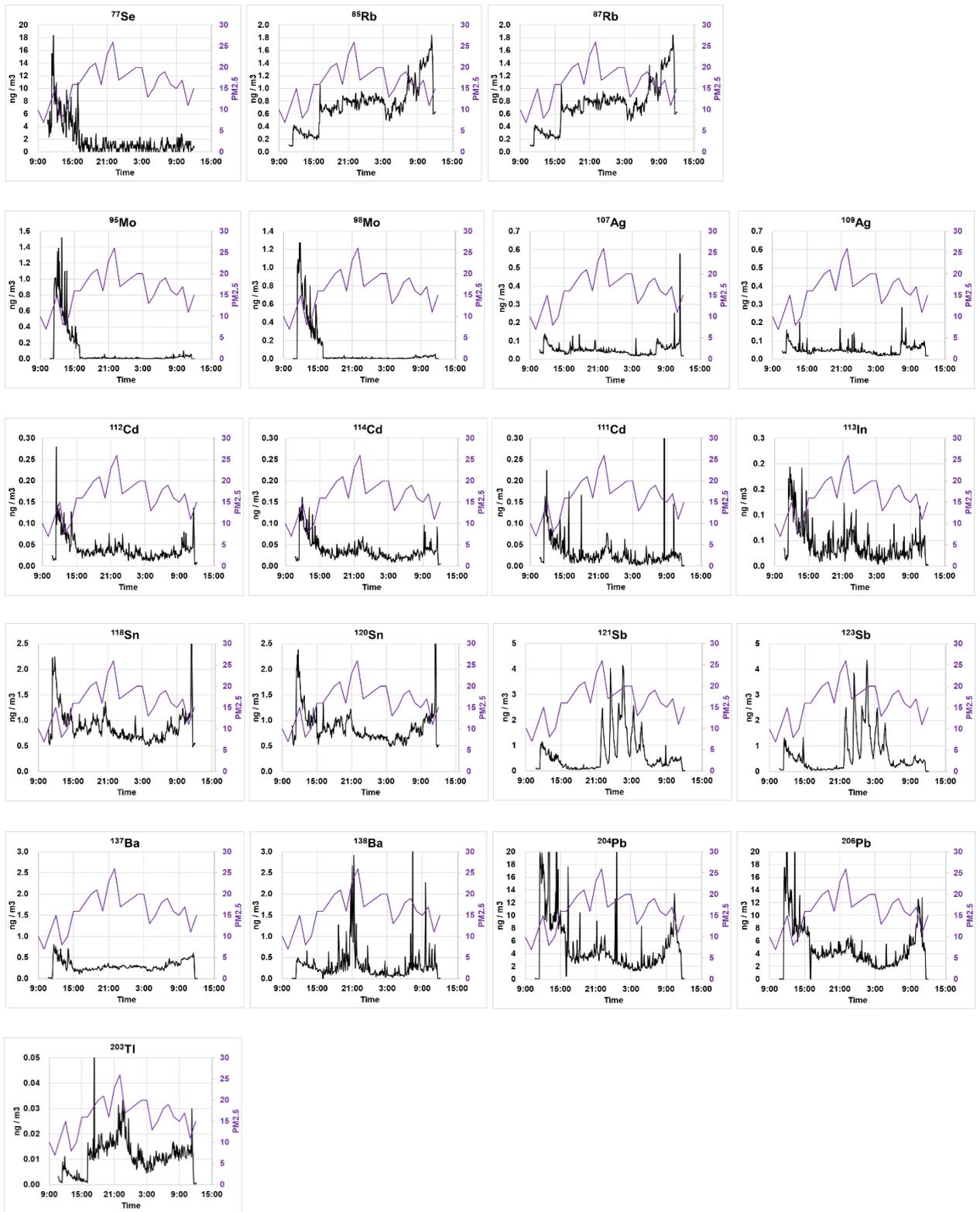


図 5-5 GED-ICP-MS での測定結果—2

図 5-5 は、MSAG の検量線を作成し、GED-ICP-MS で 24 時間測定した信号強度から、式(3-8)から式(3-14)を用いて濃度を計算した。

元素	モニタリング平均信号強度(CPS)			MSAG (µl/min)			濃度換算係数		サンプルガス流量		濃度 ng/m ³
	Sample	Blank	Sample-Blan	0	0.5	1	ag/count	ng/sec	ml/min	m ³ /sec	
7Li	0.24	6.58	6	0	609	1317	126.5	8.03E-07	793	1.32E-05	0.061
23Na	669	15890	15221	777	3743	7007	26.8	4.07E-04	793	1.32E-05	30.810
24Mg	1	1644	1643	0	987	2169	76.9	1.26E-04	793	1.32E-05	9.555
26Mg	15	342	327	17	178	404	430.3	1.41E-04	793	1.32E-05	10.650
27Al	14	5522	5508	16	232	452	382.5	2.11E-03	793	1.32E-05	159.412
48Ti	6.7	30.3	24	8	145	281	609.1	1.43E-05	793	1.32E-05	1.086
51V	2.2	31.1	29	3	717	1450	115.2	3.34E-06	793	1.32E-05	0.252
52Cr	83	4414	4331	97	8649	18365	9.1	3.95E-05	793	1.32E-05	2.990
53Cr	9.0	554.4	545	12	1059	2269	73.8	4.03E-05	793	1.32E-05	3.047
55Mn	35	2790	2756	40	5558	11945	14.0	3.86E-05	793	1.32E-05	2.919
56Fe	707	31053	30346	821	10138	19544	8.9	2.70E-04	793	1.32E-05	20.439
57Fe	69	899	830	81	296	584	330.9	2.74E-04	793	1.32E-05	20.768
59Co	1	1844	1843	1	19536	42062	4.0	7.30E-06	793	1.32E-05	0.553
60Ni	74	9046	8972	29	5965	12607	13.3	1.19E-04	793	1.32E-05	8.995
62Ni	11	1394	1383	4	863	1889	88.4	1.22E-04	793	1.32E-05	9.254
63Cu	51	18905	18854	59	18422	39660	4.2	7.93E-05	793	1.32E-05	6.004
65Cu	35	9304	9269	41	9097	19041	8.8	8.13E-05	793	1.32E-05	6.152
66Zn	17	864	847	20	786	1731	97.4	8.25E-05	793	1.32E-05	6.242
68Zn	13	656	643	16	671	1402	120.3	7.73E-05	793	1.32E-05	5.847
71Ga	0.1	30.2	30	0	2477	5407	30.8	9.26E-07	793	1.32E-05	0.070
72Ge	0.5	6.1	6	1	327	647	257.7	1.44E-06	793	1.32E-05	0.109
74Ge	0.2	4.0	4	0	476	1029	162.1	6.23E-07	793	1.32E-05	0.047
75As	0.6	3.8	3	1	137	299	558.1	1.83E-06	793	1.32E-05	0.139
85Rb	359	443	83	278	3761	7645	22.6	1.89E-06	793	1.32E-05	0.143
87Rb	135	170	35	105	1795	3753	45.7	1.59E-06	793	1.32E-05	0.121
95Mo	0.0	53.7	54	0	3182	5919	28.2	1.51E-06	793	1.32E-05	0.114
98Mo	0.5	87.2	87	1	5269	10589	15.7	1.37E-06	793	1.32E-05	0.103
107Ag	102	275	174	118	30401	64382	2.6	4.51E-07	793	1.32E-05	0.034
109Ag	96	273	177	111	29944	64097	2.6	4.62E-07	793	1.32E-05	0.035
111Cd	0.3	8.6	8	1	1408	3003	55.5	4.61E-07	793	1.32E-05	0.035
112Cd	3.3	20.2	17	8	2866	6178	27.0	4.55E-07	793	1.32E-05	0.034
114Cd	3.0	23.9	21	6	3691	7868	21.2	4.41E-07	793	1.32E-05	0.033
118Sn	244	411	167	215	3010	6016	28.7	4.81E-06	793	1.32E-05	0.364
120Sn	342	599	257	294	4464	8888	19.4	4.98E-06	793	1.32E-05	0.377
121Sb	2.5	136.7	134	3	1177	2482	67.2	9.02E-06	793	1.32E-05	0.683
123Sb	2.0	111.8	110	2	981	2067	80.7	8.87E-06	793	1.32E-05	0.671
137Ba	0.4	33.1	33	251	831	1573	126.1	4.12E-06	793	1.32E-05	0.312
138Ba	6.6	230.6	224	0	4011	8668	19.2	4.31E-06	793	1.32E-05	0.326
203Tl	2.7	65.1	62	3	348	950	176.1	1.10E-05	793	1.32E-05	0.832
204Pb	20	1133	1113	24	1243	2563	65.6	7.30E-05	793	1.32E-05	5.526
206Pb	80	20471	20391	93	24088	49493	3.4	6.88E-05	793	1.32E-05	5.205

図 5-6 GED-ICP-MS で測定した各元素の濃度(ng/m³)

5-5 フィルター捕集法

5-5-1 粒子の捕集

Pall 社製 インラインフィルターホルダー（25 mm、Pall 1109）を使用して粒子を捕集した。フィルターホルダーの吸引側の、金属製のメッシュ板を取除き、5%硝酸溶液に3日間漬けた後、硝酸溶液から取り出し、超純水で洗浄後乾燥し使用した。ホルダーに付属するOリングはバイトン製であった。バイトンは多くの金属を含んでおり、フィルターの金属汚染を起こす可能性が非常に高く、ホルダー同様酸洗浄をしたPTFE製Oリング（P-25）を使用した。

フィルターはアドバンテック東洋社製 メンブレンフィルター（親水性PTFEタイプ）孔径 $0.1\mu\text{m}$ 、 ϕ 25 H010A025A を用いた。50 ml プラスチック試験管に超純水を30ml加えた後、60%超高純度硝酸溶5mlと超高純度エタノール5mlを加え、試験管内の溶液を攪拌させた後、プラスチック製ピンセットを用いてフィルターを試験管内の溶液に5日間浸した。その後、フィルターを超純水で洗浄した後、サンプリングに使用した。

試料ガスの吸引には、ULVAC 社製ダイヤフラム型ドライ真空ポンプ DA シリーズを用いエフコン社製マスフローコントローラ（C1005）で 2.2 L/min の流量でサンプリングを行った。

5-5-2 フィルターに捕集した微粒子の前処理

酸溶液に3日間浸した後、超純水で洗浄した20 mlのテフロン容器に微粒子を捕集したフィルターを入れた後、少量の水と硝酸を加えた後、テフロン容器を金属製の容器に入れ密栓した後、恒温乾燥機で 90°C ×8時間加熱した。冷却後分解駅を酸洗浄した15 ml試験管に移したのち、全量を10 mlとした。

サンプルフィルターと同様の操作で3枚のブランクフィルターを前処理した[5-3]。

5-5-3 分解液の分析

SPEX 社製 XSTC-622（汎用混合標準液）10 ppm を希釈し分解液と同じ液組成の標準溶液を調製した後、ICP-MSで測定を行った。分析はサンプルを分解した溶液と3つのBlank溶液を測定し、サンプル溶液の濃度をBlank溶液で補正した。

5-5-4 濃度計算

サンプル溶液に含まれる金属(ng) = サンプル溶液の濃度(ng/ml) × 標準溶液液量(ml) 式(5-1)

ブランク溶液に含まれる金属(ng) = ブランク溶液の濃度(ng/ml) × 標準溶液液量(ml) 式(5-2)

サンプル溶液に含まれる金属量(ng)をブランクの結果から補正する

検出量(ng) = サンプル溶液に含まれる金属(ng) - ブランク溶液に含まれる金属(ng) 式(5-3)

サンプルガス量(m^3) = サンプルガス流量(ml/min) × サンプリング時間(min) / 1000 式(5-4)

サンプルガスの金属濃度(ng/m^3) = 検出量(ng) / サンプルガス量(m^3) 式(5-5)

元素	MSAG				フィルター分析					サンプルガス量 m ³	濃度 ng/m ³
	標準溶液濃度(ppb)			検量線の傾き CPS/1ppb	分解溶液の信号強度			溶液濃度 ng/ml	金属量 ng		
	0	0.5	1		Sample	Blank	ample-Blar				
7Li	11	324	737	727	20	11	10	0.013	0.14	3.168	0.045
23Na	90949	101616	116324	25375	177140	90949	86191	3.397	37.36	3.168	11.794
24Mg	1160	10905	6636	5477	19208	1160	18048	3.295	36.25	3.168	11.442
26Mg	854	2782	1905	1051	3455	854	2600	2.475	27.22	3.168	8.593
27Al	2853	4015	4812	1959	69150	2853	66297	33.840	372.25	3.168	117.502
48Ti	403	8383	15656	15252	3700	403	3296	0.216	2.38	3.168	0.750
51V	65	17756	37074	37009	1754	65	1689	0.046	0.50	3.168	0.159
52Cr	5600	27971	50888	45288	35935	5600	30335	0.670	7.37	3.168	2.326
53Cr	399	3136	6040	5642	3641	399	3242	0.575	6.32	3.168	1.996
55Mn	555	18086	35401	34845	26188	555	25632	0.736	8.09	3.168	2.554
56Fe	29508	56067	76157	46650	270338	29508	240830	5.163	56.79	3.168	17.926
57Fe	654	1423	1824	1170	6743	654	6089	5.203	57.23	3.168	18.066
59Co	137	44279	89235	89098	18401	137	18264	0.205	2.25	3.168	0.712
60Ni	8681	19206	31825	23144	91346	8681	82665	3.572	39.29	3.168	12.402
62Ni	1233	2860	4708	3474	13619	1233	12386	3.565	39.21	3.168	12.378
63Cu	6603	31969	65320	58717	121006	6603	114403	1.948	21.43	3.168	6.765
65Cu	3089	14810	30718	27629	58376	3089	55288	2.001	22.01	3.168	6.948
66Zn	4219	6626	10590	6371	20337	4219	16118	2.530	27.83	3.168	8.784
68Zn	3120	5028	8483	5363	16645	3120	13525	2.522	27.74	3.168	8.757
71Ga	12	7264	15392	15380	171	12	159	0.010	0.11	3.168	0.036
72Ge	22	3411	7276	7254	51	22	29	0.004	0.04	3.168	0.014
74Ge	5	4842	10404	10399	93	5	88	0.008	0.09	3.168	0.029
75As	20	6091	12496	12476	468	20	448	0.036	0.39	3.168	0.125
85Rb	860	12183	24698	23839	1103	860	244	0.010	0.11	3.168	0.035
87Rb	317	6363	13095	12778	514	317	197	0.015	0.17	3.168	0.054
95Mo	40	10453	22504	22464	756	40	716	0.032	0.35	3.168	0.111
98Mo	62	17454	37079	37017	1260	62	1198	0.032	0.36	3.168	0.112
107Ag	277	28224	64634	64357	736	277	459	0.007	0.08	3.168	0.025
109Ag	275	27264	62616	62341	753	275	479	0.008	0.08	3.168	0.027
111Cd	3	4553	9280	9277	84	3	81	0.009	0.10	3.168	0.030
112Cd	16	8964	18306	18290	243	16	227	0.012	0.14	3.168	0.043
113In	5	4539	9256	9251	90	5	85	0.009	0.10	3.168	0.032
114Cd	13	10841	22333	22320	275	13	262	0.012	0.13	3.168	0.041
118Sn	274	11022	22642	22367	2569	274	2295	0.103	1.13	3.168	0.356
120Sn	390	15582	31890	31500	3644	390	3254	0.103	1.14	3.168	0.359
121Sb	103	12339	25161	25058	5382	103	5279	0.211	2.32	3.168	0.732
123Sb	80	9909	20063	19983	4232	80	4151	0.208	2.29	3.168	0.721
137Ba	709	5213	10632	9923	967	709	259	0.026	0.29	3.168	0.090
138Ba	3928	34788	75285	71357	5461	3928	1533	0.021	0.24	3.168	0.075
203Tl	9	18961	36762	36754	73	9	65	0.002	0.02	3.168	0.006
204Pb	70	696	1334	1264	1931	70	1861	1.473	16.20	3.168	5.113
206Pb	1141	12748	25254	24113	34680	1141	33539	1.391	15.30	3.168	4.830
209Bi	184	47713	92488	92304	5654	184	5470	0.059	0.65	3.168	0.206
235U	0	165	342	342	1	0	1	0.001	0.0161	3.168	0.005
238U	31	50183	99298	99267	46	31	14	0.000	0.00	3.168	0.001

図 5-7 フィルター捕集法の測定結果

図 5-7 に、GED-ICP-MS 法による 24 時間モニタリングと並行測定したフィルター捕集法の測定結果を示す。

5-6 フィルター捕集法と GED-ICP-MS 法の結果の比較

	7Li	23Na	24Mg	26Mg	27Al	48Ti	51V	52Cr	53Cr	55Mn	56Fe	57Fe	59Co	
フィルター捕集法	0.045	11.8	11.4	8.6	118	0.75	0.159	2.33	2.00	2.55	17.9	18.1	0.712	
GED-ICP-MS法	0.061	30.8	9.6	10.7	159	1.09	0.252	2.99	3.05	2.92	20.4	20.8	0.553	
	60Ni	62Ni	63Cu	65Cu	66Zn	68Zn	71Ga	72Ge	74Ge	75As	85Rb	87Rb	95Mo	98Mo
フィルター捕集法	12.40	12.38	6.77	6.95	8.78	8.76	0.036	0.014	0.029	0.125	0.035	0.054	0.111	0.112
GED-ICP-MS法	8.99	9.25	6.00	6.15	6.24	5.85	0.070	0.109	0.047	0.139	0.143	0.121	0.114	0.103
	107Ag	109Ag	111Cd	112Cd	114Cd	118Sn	120Sn	121Sb	123Sb	137Ba	138Ba	203Tl	204Pb	206Pb
フィルター捕集法	0.025	0.027	0.030	0.043	0.032	0.356	0.359	0.73	0.72	0.090	0.075	0.006	5.11	4.83
GED-ICP-MS法	0.034	0.035	0.035	0.034	0.033	0.364	0.377	0.68	0.67	0.312	0.326	0.832	5.53	5.21

図 5-8 フィルター捕集法と GED-ICP-MS 法の結果比較

図 5-8 で示したフィルター捕集法と GED-ICP-MS 法 (GED 法) の結果は、ほとんどの元素で一致した。フィルター捕集法は 24 時間平均濃度であるが、GED 法は、5 分毎にデータを出力する為、24 時間で 270 個の測定結果を取得した。この 270 個の測定結果を解析することで、金属元素の濃度変化を得ることが出来る。

フィルター捕集法と GED 法のアンチモン (Sb) の同位体結果は一致した。同位体比は結果の妥当性を示し Sb の信号であることがわかる。GED 法によって測定されたアンチモンの結果では、PM 22:00 から翌朝の AM 6:00 の間に、濃度が激しく上昇・下降を 5 回繰り返した。

GED 法の特徴として、発生源からの粒子を含む空気が、風の流れに従い移動し、観測地点に到達した場合に、GED-ICP-MS によって粒子中金属が計測される。発生源から観測地点までの距離が遠い程、粒子は拡散し濃度分布は広がる為、観測地点で検出された場合、緩やかに上昇した後、緩やかに下降する。逆に観測地点と発生源が近い場合は、移動時間が短い為、急激な濃度上昇と下降を生じる。アンチモンは自動車のブレーキパッドに含まれ、交通量の多い沿道では濃度が上昇する元素である。検出された時間は、PM 22:00 から翌朝の AM 6:00 と交通量が少ない時間帯であったこと、観測地点は京都市西京区の小山に位置する閑静な地域であることから、自動車以外の発生源が疑われる。GED 測定結果に風向風速を加えることで、発生源の大まかな範囲を予測できる。

以上の結果から、MSAG と組み合わせた GED-ICP-MS 法は、浮遊粒子に含まれる元素の迅速分析が可能であることがわかった。GED 法は 0.01 ng/m³ レベルの非常に高い分析感度を有しており、浮遊粒子の測定が必要な多くのアプリケーションで使用できる [5-4]。

5-7 まとめ

最大流量が 3 ul/min と 300 ml/min のアルゴンガスで標準溶液を 100 %噴霧可能な MSAG (金属エアロゾル発生装置) を開発した。本装置は、混合標準溶液を用い、複数元素の検量線を同時に作成できる。

濃度計算は、MSAG で求められる濃度換算ファクター (ag/count) によって求められる。濃度換算ファクターは標準溶液濃度と標準溶液流量によって求められる MSAG の金属噴霧量 (ag/sec) と、ICP-MS で検出される各金属の信号強度から求めることが出来る。

開発した GED-ICP-MS 法の結果を MSAG によって用いて定量する新しい測定法と、公定法であるフィルター捕集法と酸分解/ICP-MS 法を、並行測定し結果を比較して、新し測定法の結果の妥当性を評価した結果、測定した 16 元素で±30%の誤差で公定法と結果が一致したことから、開発した測定方法は使用可能である事がわかった。

一部の元素では、公定法と一致しなかった。その原因として、以下の3つの要因が考えられた。

- 1) 干渉イオンを金属濃度として加算して測定・・・分析条件の最適化
- 2) ICP-MS のブランク信号強度・・・測定前の枯らし測定時間の不足
- 3) ICP-MS の安定性・・・想定装置の安定性の向上対策

以上の各原因に対して対策を講ずる事で、GED-ICP-MS の結果は公定法の結果に近くなると思われる。

参考文献

5-1 URG-2000-30EQ 2023/10/20

5-2 京都府 大気常時監視情報 2023/10/20

5-3 微小粒子状物質の成分分析 | 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル

5-4 GED-ICP-MS を用いる大気中 PM2.5 に含まれる金属元素のリアルタイム測定結果の新たな定量方法の検討 その2巻: 70th ページ: ROMBUNNO.P3101 (WEB ONLY) 2023/10/31

Chapter VI サンプリングバッグを用いた測定

6-1 初めに

殆どの ICP-MS は、計測室に設置され、GED を ICP-MS に接続し GED-ICP-MS として測定する為、離れた場所の試料ガスの測定ができない。そこで、粒子サンプリングに特化したサンプルバッグの開発を行い、測定場所から離れた工場地帯の沿道で環境空気を風向きの異なる時刻にサンプリングし発生源の調査を行った。

6-2 粒子サンプリング用バッグの開発

6-2-1 粒子サンプリング用バッグの作成

粒子はサンプリングバッグに捕集後、バッグ内に浮遊する粒子の濃度は、粒子の静電気の影響によるバッグ壁面への付着や、沈降によって、サンプリング後徐々に低下する。この粒子濃度の低下速度はバッグに使用する材質によって大きく異ことから、図 6-1 に示す 4 種類のバッグで評価した。

	名称	メーカー	サイズ(L)
1	デドラーバッグ	米国デュポン社	10
2	薄いごみ袋	不明	20
3	ESDバッグ、STATSHIELD、メタルイン	デンソー産業株式会社	20
4	導電性黒色ポリ袋 MI-CCP	タニムラ株式会社	20

図 6-1 試験した粒子サンプリング用バックの材質

バッグに、GL Science 社製 ミニバルブ付きスリーブ (外径 6mm) を取り付け、スムーズな試料ガスの採取や分析の時の排出が出来るようにした。スリーブを取り付けた後、袋の解放部をヒートシーラーで密閉し袋状とした。

6-2-2 粒子サンプリング用バッグの試験方法と試験装置図

柴田科学社製 捕集用気密容器を用いて、室内空気を採取した。捕集用気密容器は容器内にバッグをセットし、容器内の空気をポンプで吸引する事で容器内の気圧が低下し、セットしたバック内に試料ガスが吸引される。このサンプリング容器を用いて、試料ガスを採取する事で試料ガスの汚染を防ぐことが出来る。

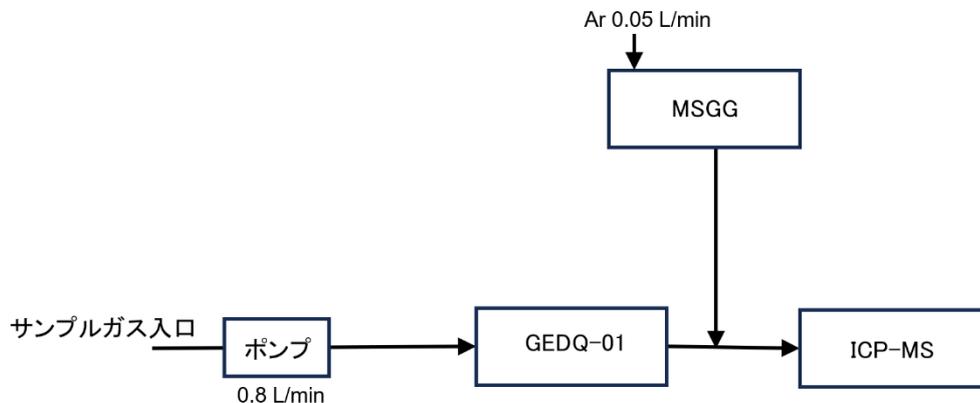


図 6-2 粒子サンプリング用バッグを調査するための測定装置図

サンプリングした後のバッグにグラウンド（接地）を接続し、静電気の影響を防いだ。

測定は図 6-2 に示す装置で測定した。ICP-MS は Agilent 社製 7500cs を用いホットプラズマの Non Gas モードで測定を行った。ガス交換器は 250 ml/min で空気が ICP-MS へ導入可能な GED-01 を用い、試料ガスは GED-01 用ポンプを用いて GED に導入し、試料ガスに含まれる粒子を測定した。

ICP-MS の感度を一定に調整する為に株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ社製 金属元素標準ガス発生装置 (MSGG) を使用した。MSGG は Cr、Mo、W の標準ガスを vol.ppt レベルの一定濃度を発生する事が可能である。この MSGG を用いて、ICP-MS の感度を測定毎に一定に調整し測定を行った。

測定は ^{208}Pb を測定し、サンプリング直後、3 時間後、6 時間後、12 時間後、24 時間後に測定して評価した。

6-2-3 評価結果

図 6-3 に粒子サンプリング用バッグの評価結果を示す。EDS バッグは調査したバッグ材質の中で、最も浮遊率が高く 3 時間後で 86.9 %、6 時間後で 75.5 % の浮遊率であった。最も浮遊率が低いバッグは薄いごみ袋で、3 時間後で 30.4 %、6 時間後で 14.9 % の浮遊率であった。テドラバッグはバッグ材質にテフロンを用いており、静電気の影響で、バッグ内の浮遊粒子が壁面に付着したと考えられる。

導電性ポリ袋も EDS バッグに近い浮遊率が得られたことから、バッグ内の静電気や室内空気の静電気の影響が浮遊率に作用したと考えられ、今回評価したバッグよりさらに導電性の高いバッグを用いた場合、今回の EDS バッグの結果より、さらに良い結果が得られると考えられる。

今回の測定結果から、サンプリングバッグに EDS バッグを用いた。

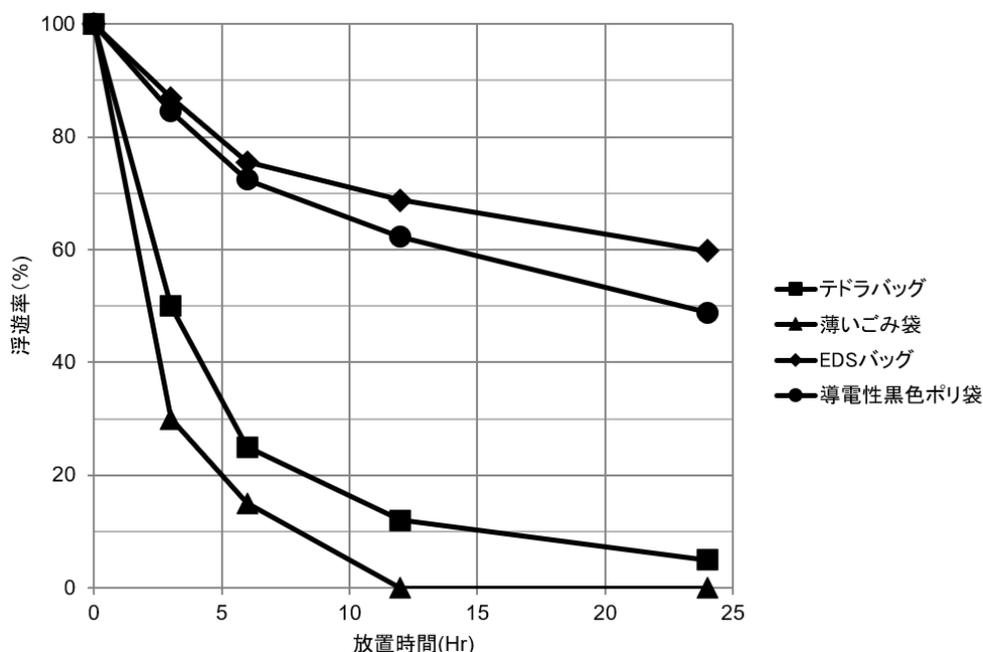


図 6-3 粒子サンプリング用バッグの評価結果

粒子用サンプリングバッグの浮遊率は、サンプリングした試料ガスの湿度や、保管時のバッグ周辺の環境空気に帯電する静電気量の影響を受ける為、日々の浮遊率は変化すると考えられる。そのため、バッグに採取後、一定時間保管した試料ガスの分析濃度は、採取時濃度に比べ必ず低い値となることから、バッグ捕集を用いた場合の分析濃度はサンプリング時の濃度を表していない。保管時間と浮遊率の関係から、濃度を補正する事も可能だが測定値の扱いには注意が必要である。

バッグサンプリングを用い複数の試料ガスを採取する場合、採取から分析までの時間を統一して測定する事で、保管時間と浮遊率の影響をキャンセルする事が出来、採取時の濃度分布を求める事は可能である。

6-3 測定方法

サンプリング場所は、測定場所から約 3Km 離れた工場地帯で行った。本測定は、発生場所を特定するものではなく、GED-ICP-MS の浮遊粒子の測定方法を評価・検討する事が目的であり、詳細なサンプリング場所について非公表とした。

サンプリングは自動車で移動し、各サンプリング点で柴田科学社製 捕集用気密容器を用いて環境空気を捕集した。各サンプリング点での捕集時間は3分あった。捕集時間をバッグに記載し、すべての試料ガスは捕集後1時間後に測定した。

6-4 測定結果

粒子サンプリング用バッグを用い、微粒子の発生源を調査した結果を図6-4に示す。

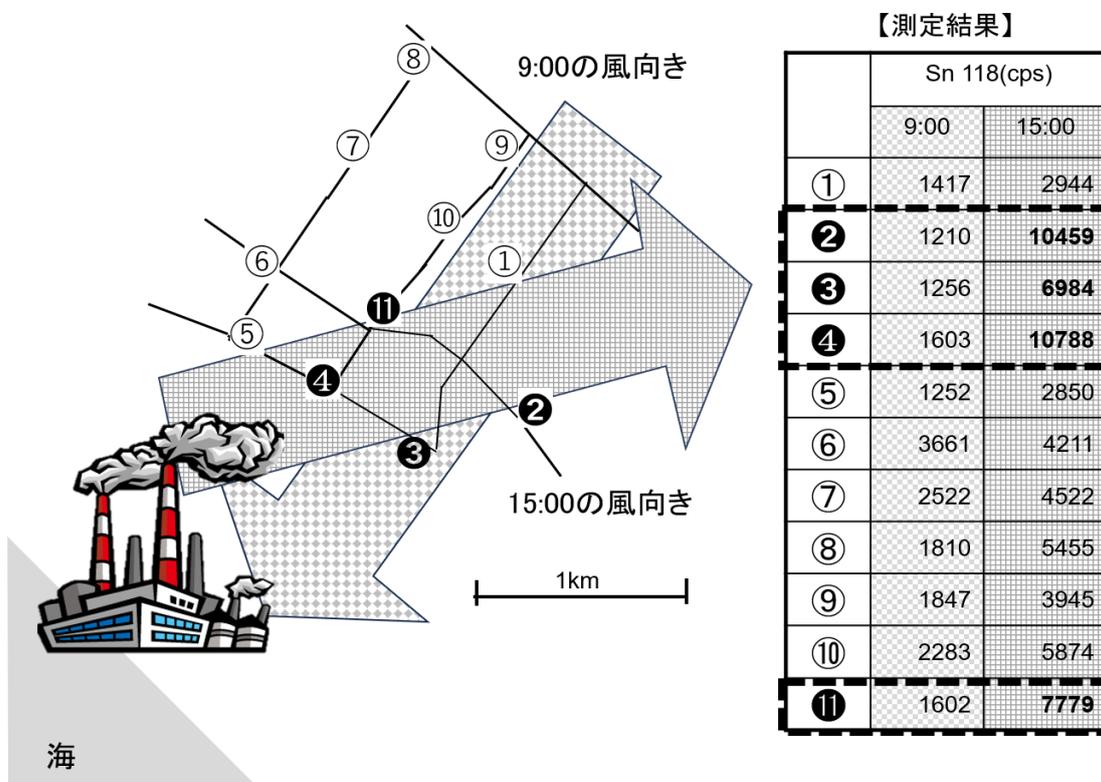


図6-4 粒子サンプリング用バッグを用いた粒子発生源の調査結果

GED-ICP-MS の測定から微小な Sn を含む粒子が浮遊するエリアで粒子用バッグの評価テストを行った。結果に示す 11 の地点で、9:00 と 15:00 の風向きが異なる時刻に環境空気を捕集して測定を行った。

15:00 の風向きの測定結果では、結果に示す②、③、④、⑪の 4 地点で ^{118}Sn の気中濃度が特に上昇した。この 4 地点の 15:00 の風上に発生源があることがわかる。15:00 の風上には大きな工場があり、工場の奥は海であることから、工場が発生源と思われる。

6-5 考察

図 6-4 の結果から、粒子サンプリング用バッグによって、測定点から離れたエリアでの測定が可能であると思われる。

Sn を含む粒子について、工場内で、4 価または 2 価の Sn と Cl が共存する物質が存在し加熱されると、 SnCl_4 または SnCl_2 となる。塩化物の金属化合物の融点・沸点は酸化物に比べ低く SnCl_4 と SnCl_2 の沸点は 114°C と 623°C であり、加熱した場合、塩化鉛の気体が発生する。塩化鉛は沸点以下の環境になった場合、気体⇒液化⇒粒子化する。粒子化した塩化鉛粒子は、数 nm 程度のナノ粒子として大気中に浮遊する可能性がある。このような微粒子を高濃度で吸引した場合や低濃度においても長時間吸引した場合、人体へのどのような影響を及ぼすか不明であり、発生源の特定および、発生粒子の無害化が必要であると考えられる。現在の環境基準では SPM や PM2.5 の浮遊粒子の重量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) はあるが、浮遊粒子に含まれる金属濃度の基準はない。

風向・風速は地域的地形の影響を受け大きく異なる。霧の発生頻度は異なるが、日本国内においてどのような場所においても気象環境によって霧が発生する。霧の発生する気象条件として、気温が低い事と風の動きが停滞する事で霧の発生確率は高くなる。特定元素の粒子発生源があった場合、発生源からは、粒子が常に発生されるが、地域的な風が停滞する事で、発生源周辺の大気中金属濃度は高濃度になる場合がある。生産活動が活発な地点での環境大気中粒子に含まれる金属の測定体制を整備し、風の停滞する気象条件においては、警報が発生する環境システムの構築が必要であると思われる。

6-6 まとめ

EDS バッグによって作成した粒子捕集用バッグは、環境空気を封入し、捕集した粒子の浮遊率を測定したところ、1 時間後の粒子の浮遊率は 95 % 以上であった。この粒子用捕集バッグを用いて、測定場所から離れた観測場所を車で移動しながら 11 地点で風向きの異なる時刻にサンプリングして測定を行い風向きと測定経過を重ね合わせる事で発生源の調査を行い、大まかな発生源の方向を特定が可能である事を示した。

本報で示した測定例のサンプリング間隔は約 1 km 毎であったが、このサンプリング間隔を狭める事で、発生源調査の精度を高められると思われる。

開発した EDS バッグでのサンプリングは、高温度の試料ガスの捕集には使用できない。一例として、試料ガスとして自動車排ガスを捕集した場合、捕集後に捕集気体の温度は環境温度となり温度が低下し、激しい結露がバッグに内で発生する。そして、結露によって浮遊粒子量は急激に低下する。湿度の高い試料ガスを捕集する場合は、シリカゲル等の乾燥する為の筒に試料ガスを通じながら水分を除去して捕集する事や、捕集後のバッグの保温など、対策を講じて、捕集バッグ内の結露を防がなければならない。

Chapter VII オンサイト測定車による福島浪江町での測定

GED-ICP-MS は、浮遊する微粒子の高感度測定が出来るが、測定場所での測定に限定される。そこで、車に ICP-MS と GED を積載し特定の測定の場所へ移動し測定を行うオンサイト測定を行ったので説明する。

7-1 測定車と測定方法

図 7-1 にオンサイト測定車とユーティリティの接続を示す。オンサイト測定車には、トヨタ自動車のハイルーフタイプのハイエース(リフト付き)を使用した。

決められた測定場所に、100V、200V 用外部コネクタを事前に設置し、測定に使用した。

液化アルゴンボンガス 3 本は現地のガス会社によって設置された。

ICP-MS に走行時の大きな衝撃が常に加わり、故障のリスクが高まるため、使用する ICP-MS 専用の防振台を株式会社松田技術研究所で制作し、ハイエースの荷台の中央に固定した後、ICP-

MS を設置した。160kg の重量がある ICP-MS の、スペースが限られる車内への設置は非常に困難である。そこで、測定車後方の車いす用リフトに、パレットに乗せた ICP-MS をリフターによってリフト台に乗せた。その後、車いす用リフトを上昇させ車内に ICP-MS を車載した。車載後は、ICP-MS を横にスライドさせ防振台に設置した。

アズワン社製 ポータブルヒュームフードを ICP-MS の排気に使用した。車内にブロワーを設置し、吸引側を ICP-MS に接続し、排気側にフレキシブルホース(30m)を接続し車窓から車外の離れた場所に設置し排気した。ICP-MS の冷却に使用するチラーは、放熱量が大きく、社外に設置し、冷却水配管を車窓を通じて ICP-MS に接続した。250 ml/min タイプの GED を車内に設置した。車内での定量作業は困難であったことから、GED 法と並行してフィルター捕集を行い、後日、実験室にてフィルターの分析を行い、GED 法の結果をフィルター捕集法の結果によって定量した。車外にポールを立て、地表から 1.7M の高さにサンプル吸引口を設置した。雨風が入らないよう下向きにチューブを設置しサンプリングをした。

フィルター捕集法と GED 法の総サンプルガス流量を 3 L/min とし URG 社製 サイクロンカッター(URG-2000-30EQ)を用い粒径 2.5 μm 以上の粗大粒子を除去して測定を行った。

測定車には通信機器を設置し、ICP-MS 用 PC をインターネットに常に接続し、遠隔操作して測定をした。安全な場所から、数時間毎に ICP-MS 用 PC に接続し測定状況を確認した。現地に行くのはトラブル

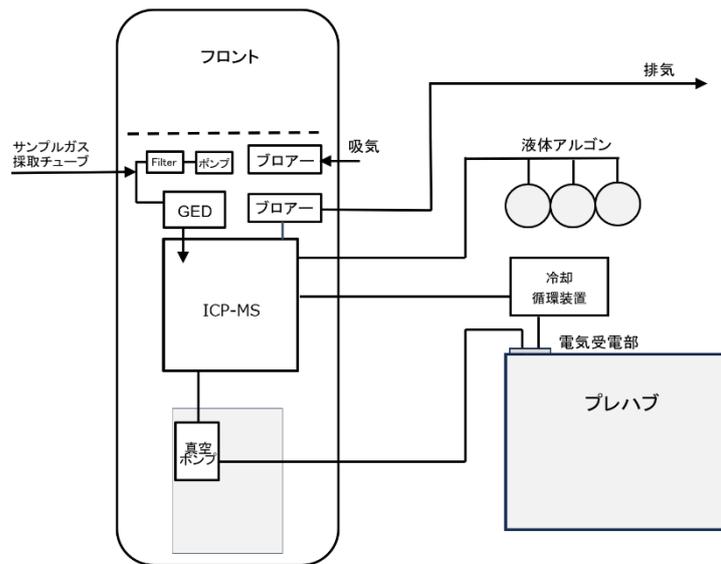


図 7-1 オンサイト測定車とユーティリティの接続

時のみとし、被ばくする放射線量を最小限に抑え測定を行った。

ICP-MS の発熱量が多く車内温度上昇が予測された為、屋外からブロワーを用いて、屋外空気を車内に導入して車内温度を下げた。

7-2 測定場所と測定期間

測定場所： 〒979-1756 福島県双葉郡浪江町大字下津島字大和久 56-16
福島県立浪江高等学校 津島校

測定開始時刻：2014/3/21 12:00 ～ 2014/3/27 (6日間)

環境空気に浮遊する粒子中金属元素を6日間測定した。

7-3 測定場所までの移動

出発地の京都市内から測定場所までの移動中の交通事故による積載物の破損に対する保険を掛ける事が出来ない事から、交通事故による機材の破損リスクを下げる為、京都市内から高速道路で名古屋まで移動した後、仙台まで船舶に乗船し移動後、高速道路と一般道を走行し、測定場所まで、走行距離が最小になる移動ルートで移動した。

7-4 考察

福島でのオンサイト測定では、無人による126時間のリアルタイムモニタリングが可能であることを示した。電源とアルゴンガスを積載する事で、走行しながらの測定も可能となる可能性がある。

移動測定車ではなく設置された測定装置では、測定地点のサンプルガスを測定するかサンプルガスをバッグ等にサンプリングした後、測定場所まで輸送し測定しなければならない。バッグを用いたサンプリングの場合、バック内の捕集した微粒子はバック壁面や沈降によって減少する為、サンプリング後30分以内に測定する必要がある。この為、バッグ捕集を用いても分析するサンプリング地点と測定場所は限定される。

しかしながら、本方法を用いる事で、測定範囲の制限がなくなり、電源とアルゴンガスを確保できる場所であれば、測定が可能となる。

7-5 まとめ

自動車にGED-ICP-MSを車載したオンサイト測定によって、移動する為の振動による測定器の故障を発生せず測定地点まで移動する事が可能であった。

測定する為のアルゴンガスと電源を確保する事で、オンサイト測定車が移動可能な範囲で測定が可能であった。更に通信設備を車載する事で、遠隔操作で装置を走者することや監視カメラで、状況把握する事が可能であり、無人で測定が可能である事も実証した。

Chapter VIII LA-GED-ICP-MS の開発

8-1 初めに

レーザーアブレーション (LA) と ICP-MS を組み合わせた LA-ICP-MS は個体試料の直接分析方法として徐々に広まりつつある。LA の試料台のセルに小さくカットした試料を入れる。

セルにはガスの入口と出口があり一般的にはアルゴンガスやヘリウムガスを通気する。セル上部には石英板があり、上部からレーザーから照射されたレーザー光をサンプル表面にフォーカスし照射する。レーザー光が照射されたサンプル表面は約 3000°C に加熱され、サンプルに含まれる元素が微粒子化され浮遊する。浮遊した微粒子は、セル出口と ICP-MS を接続するチューブ内をガスの流れと共に移動し、ICP-MS に導入され、金属元素が測定される。

LA セルは、主に小さいセルが用いられ、小さなサイズの分析を行う。これは、レーザー照射によって発塵する微粒子を短時間で ICP-MS に導入し、短い安定時間によって試料に含まれる金属を測定する為である。大きいサンプルを分析するには、内容積の大きな LA セルに入れる必要があるが、レーザー照射によって発塵する粒子のセル内の濃度が安定するためには非常に長い時間が必要であり、大きいサイズの LA セルが用いられることはほとんどなく、LA では大きなサンプルの分析が出来ない。

8-2 大きなレーザーアブレーション(LA)セルを用いたパージ時間と信号の安定時間

大きな LA セルは、使用されることが無く、また、市販の LA の装置にセルをセットできないことから、実際の測定は出来ないが、一般的なセルの内容積と安定時間から、大きなセルでの分析時の信号の安定時間を予測した。

一般的な LA セルの内容積は約 60cm³ である。このセルに小さくカットされた固体試料を入れる。セルには、ガスノズルが 2 本あり、片方からアルゴンガスや He ガスを導入する。もう一つのノズルはガスの出口で、ICP-MS に接続する。ICP-MS で検出をスタートさせたのち、レーザー照射を開始すると、ICP-MS の金属信号は上昇し、5 秒で信号が安定する。大きな試料の一例として 30cm ウエハーが入るセルの大きさが直径 34cm、高さ 4cm の円筒形をしていた場合、内容積は 3630cm³ となる。試料をセルにセット

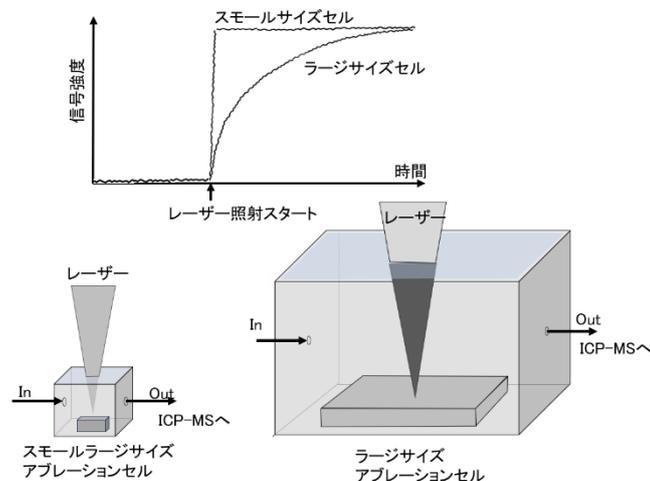


図 8-1 大きなレーザーアブレーションセルを用いたパージ時間と信号の安定時間

するが、セル内は空気であることから、Ar ガスを 3630 ml/min でパージし、1 分毎に空気濃度が 50% 低下すると仮定すると、セル内の空気濃度が 10ppm 以下になるには約 17 分必要である。また、レーザー照射後の信号が安定するまでの時間は、302 sec 必要であると予測される。

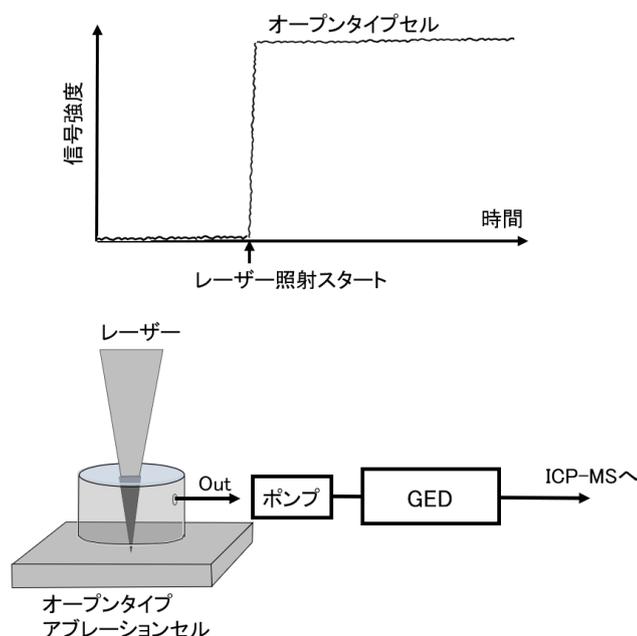


図 8-2 オープンセルを用いた信号の安定時間

この問題を解決する為に LA セルを用いない LA-GED-ICP-MS 法を開発した。レーザーを照射する箇所だけにカプセルで覆い、カプセル内の空気を吸気できるようにノズルを取り付けた。カプセルの天板には石英板を取り付け、上部からレーザー光が石英板を透過して、サンプル表面に照射可能な構造とし、アブレーションによって発塵した粒子を小型ポンプで吸引できる構造とした。使用するポンプは脈動を生じないダイヤフラムポンプを用い、GED は試料ガス流量をガス置換する為の十分なガス置換性能性を持ったガス交換器を使用した。ガス置換をするための SWEEP ガスに Ar を用いガス置換した後、ガス交換器の出口から流出する粒子を含むアルゴンガスを ICP-MS に導入する事で、サンプルサイズの制限がなくなり、大きなサンプルでも分析が可能となる [8-1,2]。

8-3 測定装置図

図 8-2 に LA-GED-ICP-MS の装置図を、図 8-3 に LA-GED-ICP の装置情報を示す。レーザーの発振器からのレーザー光はガルバノのレンズに反射した後、F θレンズによって、フォーカスされ、その照射部分を覆うカプセル上部の石英板を透過し、サンプル表面で集約される。このレーザー光によってアブレートされ微粒子が発生する。粒子はポンプによって吸引された後 ICP-MS に導入され測定される。GED と ICP-MS の間からは、定量の為の検量線作成時に MSAG によって発生したエアロゾルを添加した。レーザーの照射は、X-Y-Z ステージと共にガルバノを高速で動かすことで、高速で広範囲のアブレーションが可能である。

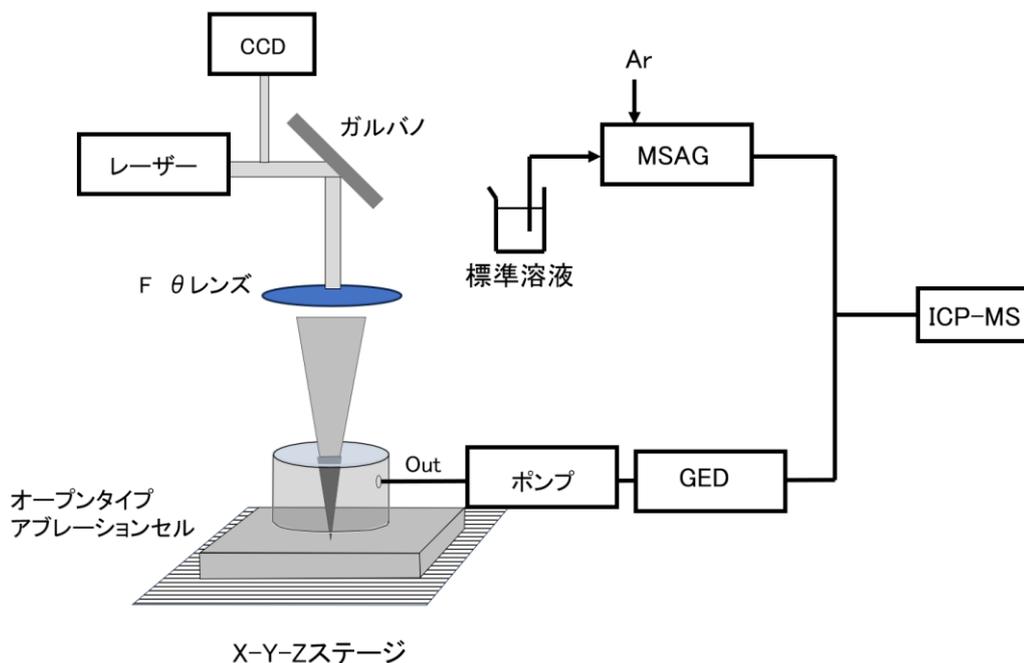


図 8-2 LA-GED-ICP-MS の装置図

装置情報

レーザー発振器	レーザー発振波長	: 257 nm
	出力エネルギー	: 最大120 mW
	パルス幅	: 250 fs以下
ステージ	X-Y軸	: 300 mm × 300 mm
	Z軸	: 12 mm
GEDQ-01	最大ガス変換流量	: 800 ml/min
	Arガス流量	: 8 L/min
ポンプ	吸引流量	: 約500ml/min
	MSAG	標準溶液最大流量
ICP-MS	Arガス流量	: 300 ml/min
	Type	: ICP-QQQ

図 8-3 LA-GED-ICP の装置情報

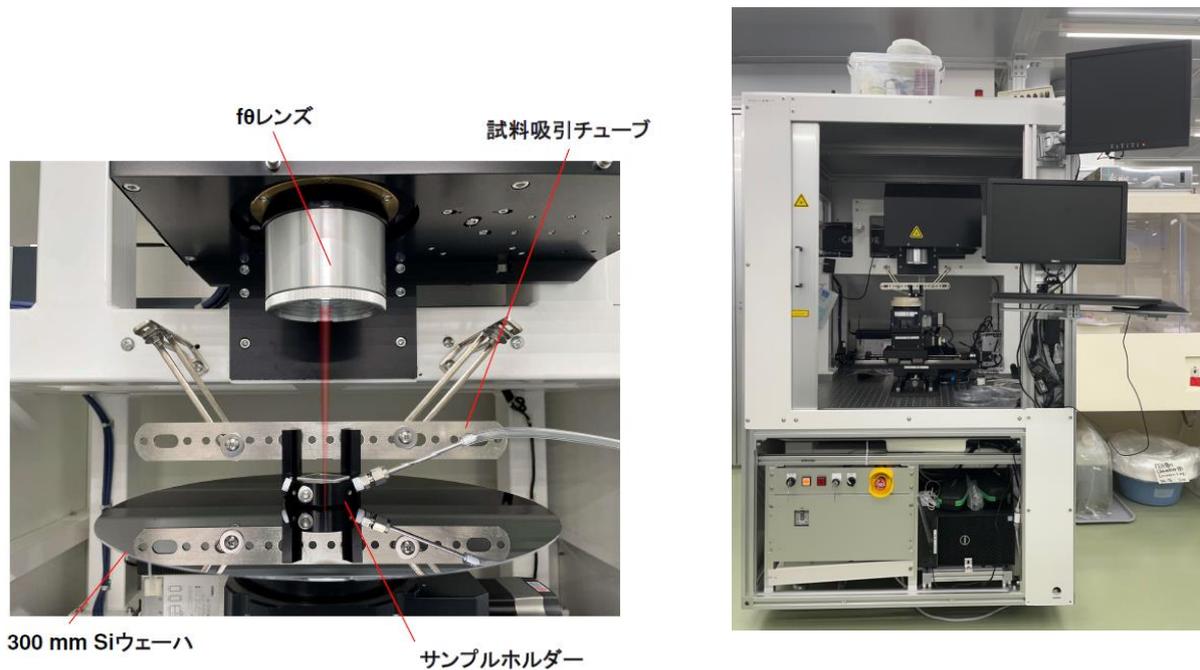


図 8-4 LA-GED の装置写真

図 8-4 に LA-GED の写真を示す。レーザーは上部 F θ レンズより下方に照射される。レーザーとサンプルのフォーカスは、装置に内蔵された CCD カメラの映像を装置のディスプレイに投影しながらサンプルステージを上下させ調整する。図 8-4 の写真は、半導体ウエハー用の試料台が設置されたもので、X-Y-Z への移動や回転が可能である。

8-4 測定結果

サンプル表面上に、100 ppt (100 pg/ul) の標準溶液をピペットで 5 ul (500000 ag) 添加した。サンプル表面の液滴を乾燥させた後、レーザーでアブレーションしながら、添加した元素を ICP-MS で 3 回測定し、総カウントを取得する。

得られた総カウントを、MSAG で得られる ag/count によって総金属量 (ag) に換算し、添加した 500000 ag と比較し回収率を求めた。

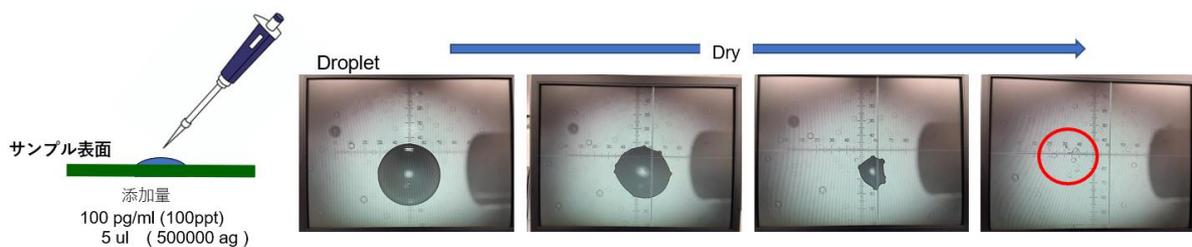


図 8-5 金属の添加方法

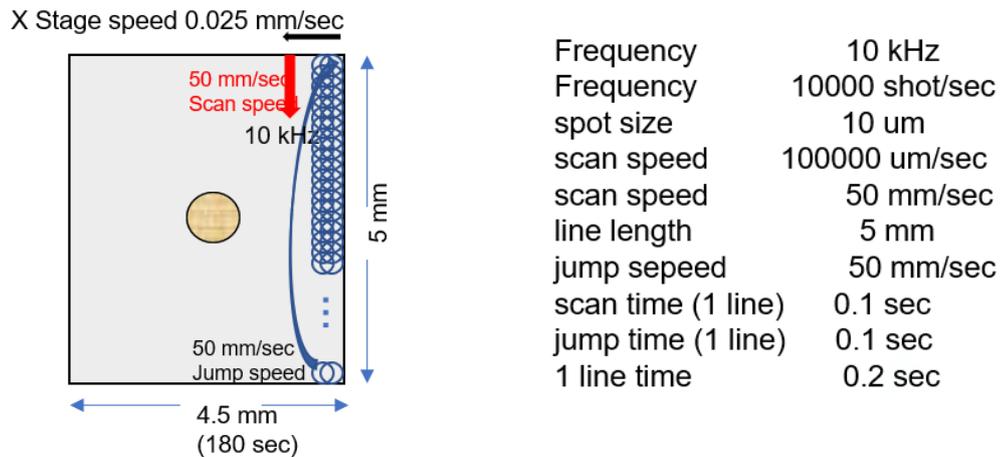


図 8-6 添加した金属のアブレーション条件

図 8-6 にウエハーに添加した金属のアブレーション条件を示す。アブレーションは、10 μm のスポット径で、10000 shot/sec でレーザーを照射した。レーザーの照射速度は 50 μm/sec (照射面積の 50% を重ねた) であり、測定の縦ラインの長さは 5 mm であることから 0.1 sec となる。ラインの移動に 0.1 sec 必要のため、1 ラインの測定は 0.2 sec となる。その後 5 μm ずらして測定する事から、幅 4.5 mm を 180 sec で測定する。この測定を 3 回繰り返す、試料表面に添加した金属量を測定し、回収率の評価を行った。図 8-7 は 3 回の測定の信号である。信号が上昇した箇所が金属を添加した箇所であり、1 回目は金属が検出されているが、2 回目、3 回目では金属が検出されておらず、はじめの 1 回目でほとんどの金属が回収されていることがわかる。

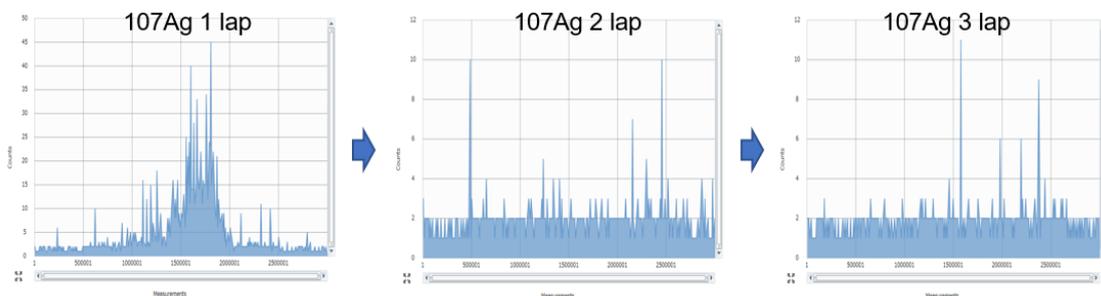


図 8-7 1 から 3 lap の添加した Ag の信号強度

評価結果

図 8-8 に回収実験の結果を示す。レーザー照射一回目で 80% 以上の金属が回収された。2 回目、3 回目の測定を含めた 3 回の合計は約 100 % に達し、添加したほぼすべての金属を回収できた。LA-GED-ICP-MS は、試料台を、サンプルに合わせて変更する事で大きなサンプルにも使用できる。今後考えられる試料としては、細胞に金属を分布させたマッピングや海洋調査によって採掘されたボーリング試料等が考えられる。LA はこれまで、標準物質の問題が有り、広く普及しなかった。しかし、MSAG を用いる事で、標準物質の問題が無くなり、サンプルの大きさに関係せず、分析が可能となる。

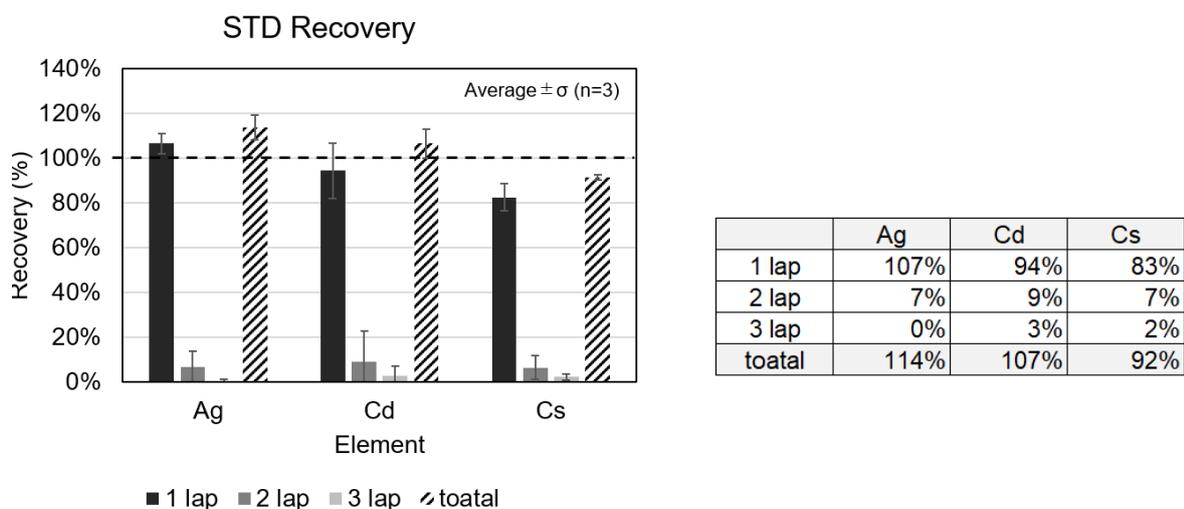


図 8-8 回収実験の結果

8-4 まとめ

LA セルを用いず、クリーンな環境でアブレーションし、固体試料含まれる金属を含む発塵した粒子をカプセルで覆いチューブでカプセル内の粒子を吸引した後、GED で空気を Ar にガス置換した後、ICP-MS で粒子中金属を測定する LA-GED-ICP-MS によって、大きな固体試料の直接分析が可能となった。試料の形状に合わせた X-Y-X ステージを準備する事で、様々な形状の固体試料の直接分析が可能となる。

試料固体面に標準溶液を添加した後乾燥させた後、乾燥させた箇所を本装置で分析した結果、添加した金属を約 100 % で回収する事が可能であった。

参考文献

8-1 Development of direct atmospheric sampling for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, J. Anal. At. Spectrom., 2010,25, 142-147

8-2 Aerosol entrainment and a large-capacity gas exchange device (Q-GED) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in atmospheric pressure air, J. Anal. At. Spectrom., 2013,28, 831-842

Chapter IX GED-ICP-MS の今後の展開

9-1 浮遊粒子に含まれる放射性核種の測定

浮遊微粒子に含まれる放射性核種は、フィルターに捕集した後、放射線量を測定し評価されることが多い。通常の浮粒子の金属測定は、捕集や前処理、測定と濃度結果を得るために多くの作業が必要である。一方、GED-ICP-MS は非常に高感度であるにもかかわらず、前処理等を必要としない。2011年3月11日の東日本大震災の津波によって福島原子力発電所事故が発生し、現在廃炉作業が進められている。廃炉作業では、自然風や重機作業によって放射性核種を含む粒子の飛散が考えられ、廃炉作業におけるモニタリング装置として使用可能と考えられる。

図 9-1 は環境空气中浮遊粒子に含まれる ^{235}U の測定結果である。GED-ICP-MS を用い試料ガス流量 800 ml/min を ThermoFisher 社製 ICPQ に Hot プラズマモードで 10 msec の時間分析で測定した結果である。大気中には微量のウラニウムを含む土壌が舞い上がった浮遊粒子や、海塩粒子に含まれるウラニウムが浮遊している。自然界のウラニウムは主に 235 と 238 の質量数であり、0.7 : 99.3 の割合である。

屋外空気とフィルターを通じた清浄空気の結果を比較すると明確に屋外空気の方が、 ^{235}U ウラニウムの信号が多い。また、図にはイオン取込み時間を 20 秒に設定し、235 と 238 のウラニウムをモニターした結果を図 9-2 に示す。ウラニウム 238 の縦軸の最大を 200 (CPS) と設定し、235 は 2 (CPS) と設定した。238 と 235 は同じ挙動で変化し、信号比は自然界の同位体比と一致したことからこれらの信号は ^{235}U ウラニウムの信号強度と断定できる。

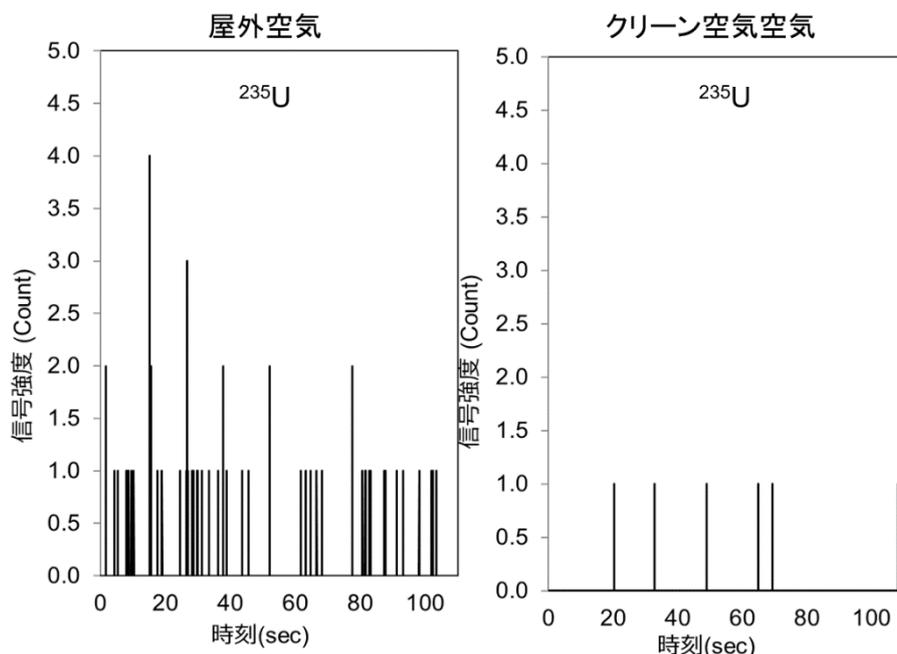


図 9-1 大気中浮遊粒子に含まれる ^{235}U ウラニウムの測定結果

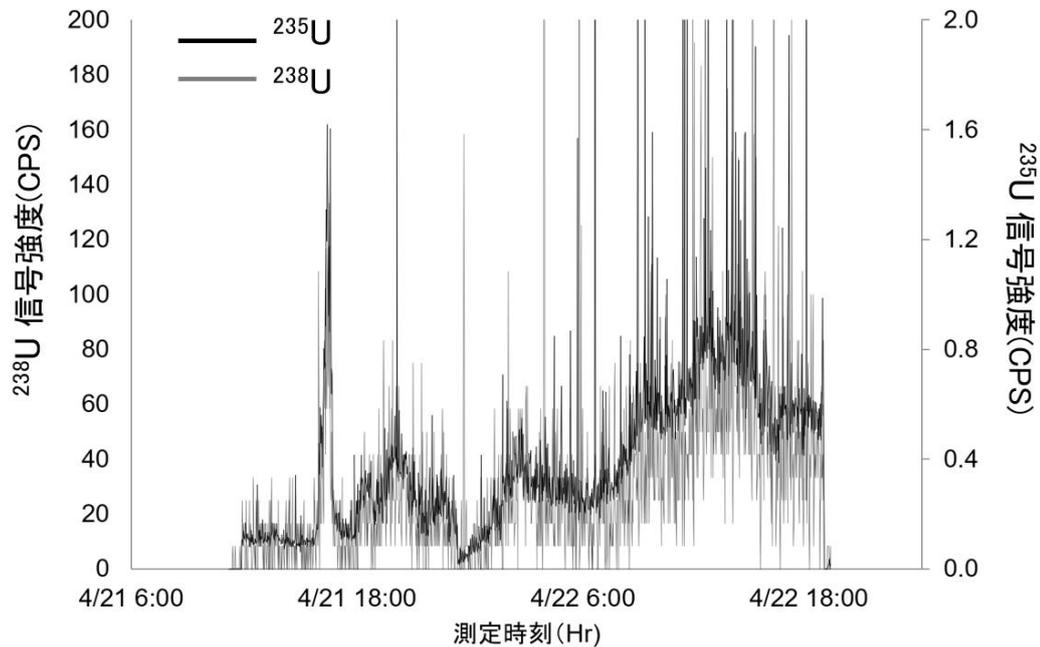


図9-2 大気中浮遊粒子に含まれる 235 ウラニウムの測定結果

ウラニウム 235						
比重	19.1 g/cm ³					
原子量	235					
原子数	6.02E+23					
1ag (10 ⁻¹⁸ g)に含まれる原子数	2562					
ICP-MSの検出信号 (Count)	1	10	100	1000	10000	100000
ICP-MSの検出量 (ag)	0.2	2	20	200	2000	20000
原子数	512	5123	51234	512340	5123404	51234043
体積 (cm ³)	1.05E-20	1.05E-19	1.05E-18	1.05E-17	1.05E-16	1.05E-15
粒径 (nm)	1.36	2.9	6.3	14	29	63

プルトニウム 239						
比重	19.1 g/cm ³					
原子量	239					
原子数	6.02E+23					
1ag (10 ⁻¹⁸ g)に含まれる原子数	2519					
ICP-MSの検出信号 (Count)	1	10	100	1000	10000	100000
ICP-MSの検出量 (ag)	0.2	2	20	200	2000	20000
原子数	504	5038	50377	503766	5037657	50376569
体積 (cm ³)	1.05E-20	1.05E-19	1.05E-18	1.05E-17	1.05E-16	1.05E-15
粒径 (nm)	1.36	2.9	6.3	14	29	63

図9-3 ウラン 235 とプルトニウム 239 の粒径と検出信号の関係

図9-3 にウラニウムとプルトニウムの粒径と検出感度の関係を示した。10 Count のウラニウム粒子を検出した場合の粒径は2.9 nm であり十分な感度を有している。

9-2 浮遊粒子に含まれる炭素の測定

環境に浮遊する PM2.5 の 50%に相当する量がカーボン成分であるとの報告がある[9-1,2,3,4,]。カーボン粒子は不完全燃焼によって主に生じる。または、大気中での有機成分とオゾンとの反応によっても生じると言われている[9-2,5]。

浮遊粒子に含まれる炭素成分は、石英繊維製フィルターで捕集し、燃焼による方法で分析され EC（元素状炭素）と言われる。He 雰囲気中で 600°C程度に加熱し OC（有機炭素化合物）を分離した後、約 900°C に温度を上昇させ He+O₂ 雰囲気中で燃焼させ EC を測定する[9-5,6]。

最近では、炭素は光を吸収して黒く見えることから、レーザー光を使って濾紙上の粒子状物質の黒さ（黒化度）を測定して濃度を求める光学法が注目されている[9-7]。

GED-ICP-MS を用いて環境空気に含まれるカーボン微粒子の測定を試みた。図 9-4 にカーボン粒子の測定図を示す。カーボンの信号強度を高めるため、J-SCIENCE LAB 社製 GEDQ-01 を使い、800ml/min の導入速度でガス交換を行い ICP-MS に粒子を導入した。ICP-MS の感度調整をするため MSAG を接続し、10 ppb の標準溶液を用い感度調整した。そして、40L ビニル袋に大粒のヤシガラ活性炭を約 30g 入れた後、室内空気を入れ、袋内で攪拌したバック内の空気と、フィルターを通じた清浄空気を用い、最終的な感度調整を行った。ICP-MS は ThermoFisher 社製 ICAPO を使い、ホットプラズマ (RF Power:1550W) の STD モードで 1 msec のイオン取込み時間で分析を行った。

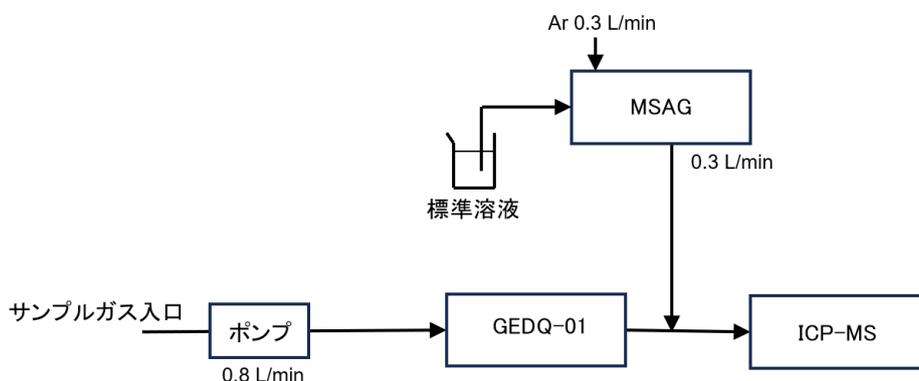


図 9-4 環境空気中に浮遊する炭素粒子の測定装置図

図 9-5 は、環境空気と清浄空気の C 粒子を各 4 回測定した結果である。ICP-MS のカーボンのバックグラウンド信号は高く、清浄空気を導入した場合の 4 回の平均は、333,524 CPS であった。一方実験室の環境空気を導入した信号強度は、334,455 CPS と清浄空気をほとんど同じであった。

環境空気を導入した結果では明らかにカーボン粒子と思われるスパイク状の信号を検出していることがわかるが、検出した信号のほとんどがバックグラウンド信号である為、差が得られなかった。

ICP-MS のカーボンのバックグラウンドが高い原因として、プラズマガスに使用するアルゴンガスにカーボンが含まれているといわれている。また、プラズマでの空気の巻き込みや、ICP-MS のイオンを取り込むサンプリングコーンやスキマコーン等が混入源と言われている。 図 9-6 は ICP-MS の感度調整で

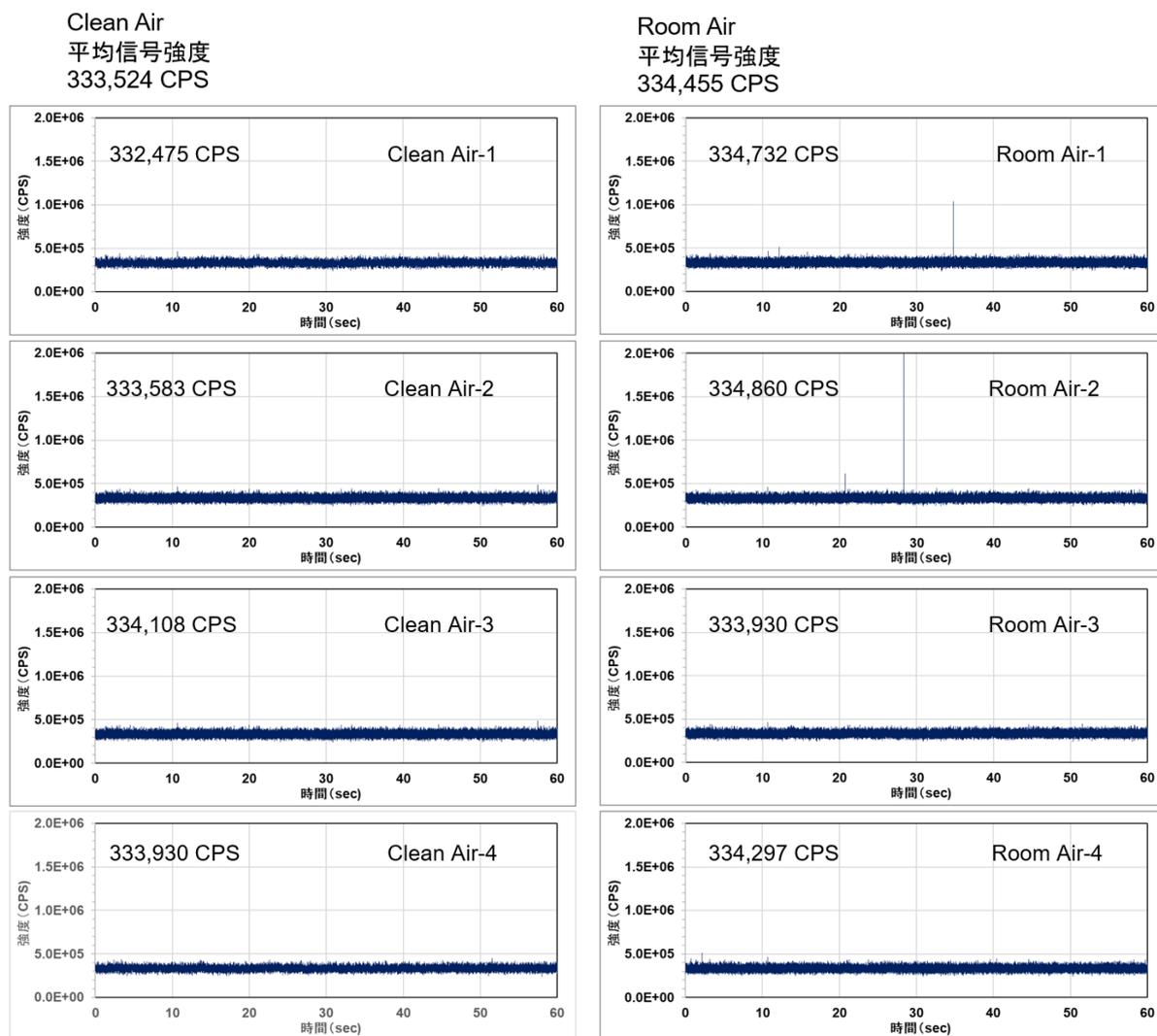


図 9-5 環境空気と清浄空気の C 粒子を各 4 回測定した結果

用いた、カーボン粒子を含むバッグ内空気を測定した結果である。測定開始は室内空気を吸引させその後バッグ内空気を測定した。 ^{12}C の信号は上昇し、環境空気とは明らかに異なる信号を得た。

ディーゼルエンジンの自動車の排気ガスをバッグにサンプリングして、測定を試みた。サンプリングバッグは、電子部品の梱包に使用される帯電防止袋 ESD バッグを使用した。約 20L 程度の空気捕集が可能な大きさのバッグに開閉バルブ付きノズルを取り付け、反対側をシーラーで密閉し袋状とした。

エンジンをスタートさせ約 5 分後に、排気管出口から直接採取した。サンプリングしたバッグを実験室に持ち帰り、 ^{12}C 及び ^{13}C の測定を行った。

図 9-7 は、自動車排気ガスの測定結果を示す。自動車排気ガスを導入後、環境空気を導入した。排気ガス導入時は 83 万 CPS 程度の信号強度が得られた。その後環境空気に切替えたところ、約 40 万 CPS まで

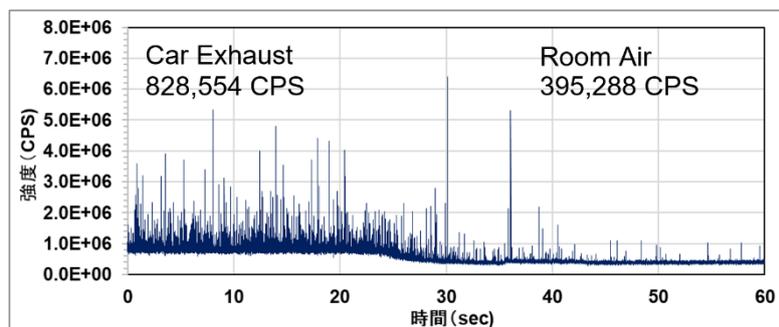


図 9-7 自動車排ガスに含まれるカーボン粒子の測定結果

低下した。イオン取込み時間は 1 msec で測定した。自動車排ガス測定で得られた検出信号はベースラインが浮き上がったような結果を得た。このような結果を得た場合の特徴として、4-2 項の“時間分析での粒径と信号強度の関係”で説明したように、粒径が小さく多量に検出した場合このような結果が得られる。

ディーゼル排気には、不完全燃焼によって生じるディーゼル排気粒子 (DEP) が多量に含まれる事が知られている。DEP は、揮発性の有機物質、硫酸化合物から成り、固体炭素や金属化合物を含むものと考えられている。粒径は 0.005~0.05 μm と非常に小さく、ベースラインが浮き上がった結果となったと考えられる。

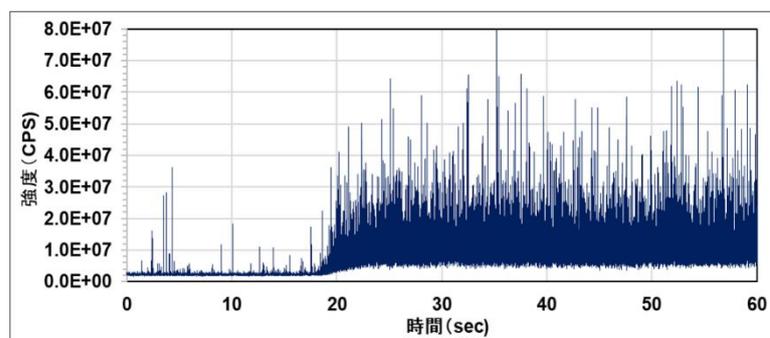
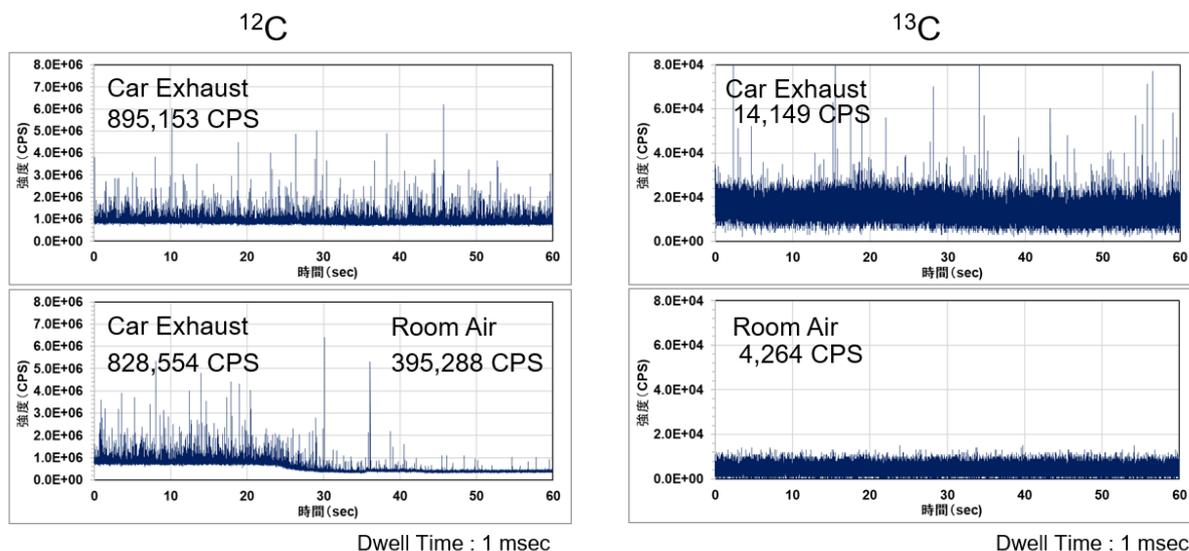


図 9-8 カーボン粒子を入れたバッグの測定結果

カーボンの信号強度であることを確認する為に、 ^{12}C と ^{13}C を測定し、同位体比を確認した結果を図 9-9 に示す。自然界の ^{12}C と ^{13}C の同位体比は、98.9 : 1.1 に対し、98.1 : 1.9 であったことからカーボンの信号と考えられる。

ICP-MS のカーボンのバックグラウンドは非常に高く、低濃度の測定が困難である。ICP-MS バックグラウンドを下げる為に、プラズマに混入するカーボンの混入源を調査し除去する必要がある。混入源として、プラズマに流れるガス流路部品からの有機成分の混入やサンプリングコーン、スキマコーンに付着したカーボンの他、アルゴンガス中に含まれるカーボンを含んだ不純物成分と考えられる。これらの混入源の洗浄による除去やアルゴン中不純物の除去によって、ICP-MS のバックグラウンドを低下させることが可能と考えられる。



	^{12}C	^{13}C
Carbon Isotope Rate (%)	98.9	1.1
Car Exhaust	895153	14149
Room Air	395288	4264
CPS	499865	9885
CPS Rate (%)	98.1	1.9

図 9-9 室内空気と自動車排ガスの ^{12}C と ^{13}C の信号強度と同位体比

参考文献

- 9-1 渡邊政彦・古賀公泰・大江慎・篠塚正義・高原啓二・古川滝雄：福岡市における浮遊粒子状物質の動向について(第2報)、福岡市保健環境研究所年報、22 128-133、1997
- 9-2 松本光弘・笠野光夫・齊藤和夫・富田晋：奈良市におけるエアロゾルの炭素成分の挙動、全国公害研会誌、14、173-177、1989
- 9-3 後田俊直・調枝勝幸：広島市の道路沿道における大気微小粒子(PM2.5)の特性、広島県保健環境センター研究報告、10、47-52、2002
- 9-4 濱村研吾・岩本真二・宇都宮彬・大石興弘・下原孝章・久富啓次：福岡県内の幹線道路近傍の大気環境及び自動車の影響、福岡県保健環境研究所年報、27、49-53、2000
- 9-5 安成哲平, 兼保直樹, 能田淳, 星野仏方, 野口泉, 村尾直人, 秋山雅行, 藤岡真路, 馬場賢治, 萩原

克郎, 甲斐憲次, 山口高志, 鈴木啓明, 松本利恵大気/ブラックカーボン及びその役割を知る,
細氷 2016 解説,

9-6 成分測定用微小粒子状物質捕集方法_第2版 <https://www.env.go.jp/content/900400183.pdf>
2023/12/09

9-7 ディーゼル排気の特徴 ・ 2023/11/03

Chapter X 本研究の結論

本研究では、浮遊粒子に含まれる金属測定方法に使用されるフィルター捕集法に必要な捕集や・溶解作業を必要とせず、高感度、リアルタイム測定が可能な新たな手法を検討した研究であり、以下に各章のまとめを示す。

まず第I章では、浮遊粒子の発生源と一般的な測定方法を示した。また、現在の測定技術レベルとして1時間毎の自動測定が可能な装置を示した。

次に第II章では、浮遊粒子に含まれる金属をICP-MSに導入する為のガス交換器の開発と分析システムを最適化した結果について示した。

- 1) 浮遊粒子に含まれる金属元素は、一般的にフィルター捕集法によって測定され、捕集・溶解工程があることから、リアルタイム測定は出来ない。フィルター捕集法を用いず浮遊粒子中金属元素を測定する方法として、高感度な金属分析装置であるICP-MSに直接試料ガスを導入する方法が考えられるが、ICP-MSにはアルゴンガスしか導入できない。そこで、試料ガス中の浮遊粒子をアルゴンガスに移動するガス交換器を開発した。
- 2) ICP-MSにGEDを接続したGED-ICP-MS法は、捕集や溶解作業を必要とせず、少量の試料ガス量で高感度なリアルタイム測定が可能となった。
- 3) ガス交換器用に肉厚の薄い交換膜の製作や構造の最適化を行い、信号の安定時間を約40秒から約5秒に短縮するとともに、十分なガス置換性能を備えたガス交換セルを完成させた。
- 4) GED—ICP-MSでの試料ガスの導入方法を検討し、脈動を生じない試料導入方法を検討した。

第III章にGED-ICP-MSで得られた信号を濃度に変換する定量方法を検討した結果を記した。

- 1) 約15分程度で定量が可能となる金属エアロゾル発生装置(MSAG)を用いた定量方法を開発した。
- 2) MSAGは、3ul/min等の超微粒子で標準溶液を流し、特殊ネブライザーでドレンが発生しない100%噴霧が可能である。
- 3) 金ナノ粒子を用いた噴霧効率の測定では、99.1%の噴霧効率であることが確認された。

第IV章に、粒子に含まれる金属をICP-MSで測定する為の、測定モードや得られるデータの特徴を説明した。

- 1) 濃度を測定したい場合は、スペクトル分析モードを使用し、個々の粒子を測定したい場合は時間分析モードを使用する事で目的にあった測定データが得られる。
- 2) 粒子に含まれる金属元素の検出時間は1msecであり、時間分析のイオン取込み時間が、1sec等のような長い場合、バックグラウンドの信号が上昇する。微粒子を測定する場合は1msecや0.1msec程度に設定する事で、低いバックグラウンドで高い微粒子信号を検出できる。
- 3) 時間分析で得られた金属の信号強度からおおよその粒径が計算でき、測定元素を含む粒子が均一に存

在しているか、大きな粒子として偏在しているかなどの情報が得られる。

- 4) 特に小さな微粒子が多く含まれていた場合、バックグラウンドが上昇したような信号が観測される。粒子を含まないクリーン空気です料ガスを希釈する事で微粒子かどうかを判断できる。

第V章に、環境大気中PM_{2.5}をGED-ICP-MS法とフィルター捕集法で24時間並行測定を行い、定量方法の妥当性を評価した結果を示した。

- 1) MSAG法の検証として、公定法であるフィルター捕集法とGED-ICP-MS法でPM_{2.5}に含まれる金属元素を並行測定し、MSAG法の定量結果の妥当性を、総捕集量3.168 m³で実施したフィルター捕集法と比較した。その結果、Li、Mg、Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、As、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Pbの空气中濃度の測定結果が、誤差30%以内で一致し、定量方法として十分に使用可能であることを確認した。

VI章に、計測地点から離れた場所を測定するために、粒子捕集用バッグを製作し、測定を試みた。

- 1) 粒子捕集に特化した捕集バッグを作成した。環境空気捕集に用いた捕集バッグの粒子の浮遊率は1時間後で約95%であった。
- 2) 測定場所から約3 km離れた工場地帯の空気を1000 mごとの距離毎に複数点で、風向きの異なる時刻にサンプリングし測定を行った結果、ICP-MSで得られた金属の信号強度と風向きを重ねて解析する事で、約1000 m範囲での発生源を同定する事が可能であった。捕集地点の間隔を狭めることで、同定精度を高められる。

第VII章に、測定地点から更に遠い場所の測定をする為にオンサイト測定車を開発し測定を行った手法について示した。

- 1) 捕集後数時間以内に測定できない場所の測定を目的に、自動車にGED-ICP-MSを搭載したオンサイト測定車を作成した。
- 2) オンサイト測定車で測定地点まで移動した後、現地でアルゴンガスト電気を接続し、測定を行い、6日間の長時間無人測定が可能であった。

第VIII章に、大きな個体試料を直接分析する為のオープンセルを備えたLA-GED-ICP-MSの開発を示した。内容積が約60 cm³の密閉されたセルに固体試料を入れ、セル上部から照射されたレーザーによって発生した個体試料に含まれる金属を含む粒子をガスの流れによってICP-MSに導入し測定する。LAではこのLAセルに固体試料を入れる必要があるが、大きなサイズの試料を分析できない。大きなセルを用いた場合、LAセルサイズが大きくなり、レーザー照射後の信号の安定時間が非常に長い。一例として直径30 cmの薄い円板を想定した場合、セルの内容積は3630 cm³であり約17分のパージ時間と302 secの信号安定時間が必要と予測され、イメージング等の分析は到底できない。そこで、試料をセルに入れず、照射する箇所をカプセルで覆うように配置し、レーザー照射によって発塵した粒子を、カプセル内の微粒子を吸引できるノズルからポンプを用いて吸引し、ガス交換器を用いてガス置換した後、ICP-MSに導入して測定をするオープンタイプセルのICP-MSの検討を行った

- 1) 結果、LA-GED-ICP-MS はセル内のガスパーズ時間を必要とせず、一般的なセルと同程度に約 5 秒の安定時間で大きな試料の分析が可能となった。
- 2) オープンセルを用いる事で、これまで測定が出来なかった大きな試料の測定が可能となった。試料を固定可能な X-Y-Z ステージを用いる試料の測定は可能と思われる。

第IX章に、GED-ICP-MS の今後の展開を記した。

1) 浮遊微粒子に含まれる放射性核種の測定

浮遊粒子に含まれる放射性核種の測定では、フィルター捕集法が用いられる。フィルターに捕集した後、フィルターの放射線量を測定するが、半減期が長い元素の放射線量は非常に少なく感度が低い。

GED-ICP-MS は放射線量を測定するのではなく、元素数を測定する事から、放射線量を測定する手法に比べ、非常に高い測定感度が得られる。また、フィルターに捕集する手間が無い事から、リアルタイムの測定が可能であると考えられる。

2) 浮遊粒子に含まれる炭素の高感度測定

浮遊粒子に含まれる炭素成分は、石英繊維製フィルターで捕集し、燃焼による方法や、黒化度で分析される。フィルター捕集法が用いられる事から、やはり、頻繁な測定ができない。PM2.5 には多くのカーボン成分が含まれ重要な測定項目の一つであり、GED-ICP-MS 法で C の直接測定を試みた。

- (1) 45L バッグにカーボン固体を入れ、袋内の空気を攪拌し、GED-ICP-MS で測定したところ、非常に高いカーボンの信号を検出した。
- (2) ディーゼル自動車の排気ガスでも非常に高い C の信号を検出したが、実験室の空気では、正常空気と同程度の C 信号であったことから感度が不足したと考えられる。
- (3) ICP-MS の C のバックグラウンドは非常に高く、ICP-MS の C の低濃度の測定は困難である。ICP-MS でのバックグラウンドを下げる為に、プラズマに混入するカーボンの混入源を調査し除去する必要がある。混入源として、プラズマに流れるガス流路部品からの有機成分の混入やサンプリングコーン、スキマコーンに付着したカーボンの他、アルゴンガス中に含まれるカーボンを含んだ不純物成分と考えられる

本研究は、浮遊粒子に含まれる金属元素の超高感度で、迅速測定が可能な方法の研究であるが、大気汚染問題が大きくは取り上げられない現時ではある。しかしながら、本研究で開発した技術は、廃炉作業での環境大気のモニタリングや、個体試料の試料サイズに捕らわれない直接分析等を可能にした。今後新たな発生源の出現や、更なる環境改善、学術的なデータ取得等、多くのニーズに対し、本研究で開発した技術に更なる改良を重ねることで、生活環境の改善に役立てることが期待できる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、米田教授、松井教授、山本孝子秘書に多大なるご協力を賜りましたこと深く感謝いたします。米田教授には、研究テーマの方向性に対して多くのご指導をいただき、先生のご配慮により良い研究環境を与えていただきましたこと、心より感謝申し上げます、ありがとうございます。松井教授には、多角的に助言を頂戴し、いつもお気遣いいただきましたこと誠にありがとうございます。粒子計測器を始め研究室が保有する分析機器を自由に使用させていただいたことで、GED の更なる研究開発が可能になり、世界に通用する技術に発展できましたのも先生方のご指導の賜物であります。未熟である私の視野を広げていただき、新たな可能性をご教示いただきましたこと重ねて御礼申し上げます。山本氏には、実験備品の準備や書類申請等のサポートをいただきありがとうございます。

私の研究テーマである GED は、住友精化株式会社の品質保証課に勤務していた頃の上司である、故 宇谷啓介氏と共に日々技術的討議を行いながら開発した技術であります。残念ながら宇谷氏は志半ばでご逝去されましたが、宇谷氏の職務を超えた積極的かつ妥協をせず技術開発を行う姿が、今、私が目指す姿であり、この技術を次代に繋ぐべく努力する原動力でもあります。宇谷氏には分析の基礎からご教授いただき、感謝の念に堪えません。

また、スイス連邦工科大学チューリッヒ校 (ETH) の Detlef Günther 教授には LA-GED-ICP-MS 技術の評価していただきました。共同研究で得られた技術情報を共有し、GED の不足した性能をご指摘いただいたことで、GED の最適化を行うことが出来ました。この率直な意見交換の機会を与えていただき、現在の GED の性能を得られましたこと深謝いたします。同じく、ETH の Robert Kovacs 氏には、LA-GED-ICP-MS の基本的データの取得にご尽力いただき、Daniel Tabersky 氏においては、更に研究レベルを向上させて共同で分析を試みていただきました。ETH 実験室にて精度の高い分析技術に接し見聞を深めることができましたこと併せまして御礼申し上げます。ETH で過ごした実験三昧の日々は、私の人生で忘れられない最高に充実した思い出です。

次に、中央大学理工学部 古田直樹教授には、大気中 PM2.5 の直接分析技術の評価していただき、定量分析方法に関する意見交換やデータ取得にご協力いただきましたこと感謝いたします。

続きまして、産業技術総合研究所の大畑昌輝博士には、GED に関して総合的に助言を頂戴し、ETH での実験のサポートや、アプリケーション開発のご支援を賜りましたことで GED の技術向上ができました、心より御礼申し上げます。

GED の開発から現在まで、私が在籍しておりました住友精化株式会社、株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ、株式会社イアスの関係各位にも多大なるご支援を賜りましたこと深く感謝いたします。株式会社イアス 代表取締役 川端克彦氏には、社会人博士課程にご理解をいただき、今日まで社内業務との両立をご支援いただきましたこと、心より感謝申し上げます。また、半導体ガス用 GED の開発や、LA-GED-ICP-MS の開発及び製品化において更なる技術向上が出来ましたのも、川端氏が新たな局面を見いだし GED の可能性を世界に発信してくださったおかげです、重ねて御礼申し上げます。

忘れてはならないのが家族の存在です。大学での研究と仕事の両立ができたのは、妻の献身、遊びたい盛りの幼い娘たちの我慢、家族一人一人が出来ることをしながらお互いを支えあい一丸となって努力した成果です。この 6 年間の経験は家族の絆を強固にし、これから生きる 2 人の娘の糧になることでしょう。

先ずはこの喜びを分かち合い、努力を労いたいと思います、本当にありがとう。

最後になりましたが、これまで GED 技術開発に携わっていただきましたすべての方に感謝の意を表します。今後も、この技術が生活環境や工業技術の発展に貢献できるよう開発に努めます。