

京都大学	博士 (工学)	氏名	西口 講平
論文題目	GED-ICP-MS による浮遊粒子に含まれる金属元素測定		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、大気中浮遊粒子に含まれる金属測定において、フィルター捕集法に必要な捕集・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、10章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、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、次に研究の範囲と目的、論文の概要、研究の枠組みを説明している。</p> <p>第2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のパラメータ値を最適化した結果について示した。1) 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明らかにした。</p> <p>第3章では 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、3μl/min 等の超微量で標準溶液を流し、特殊ネブライザーでドレンが発生せず、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。</p> <p>第4章では、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試料ガスを希釈する事で微粒子かどうかを判断できる。</p> <p>第5章では、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。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、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、Li、Mg、Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、As、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Pb の空気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。</p> <p>第6章では、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。環境空気の測定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 3km 離れた</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	西口 講平
<p>工場地帯の空気を 1000m 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 1000m 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、同定精度はさらに高められる。</p> <p>第 7 章では、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結果について示した。1) 捕集バッグを用いる場合の限界時間である捕集後数時間以内に測定できない場所での測定を目的に、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と電気を接続し、6 日間の無人測定が可能であった。</p> <p>第 8 章では、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。通常のレーザーアブレーション (LA) では、内容積が約 60cm³ の密閉されたセルに固体試料を入れ、セル上部からレーザーを照射し、発生した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 ではこのセルに固体試料を入れる必要があるため、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、レーザー照射後の信号の安定時間が非常に長くなってしまふ。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 に導入して測定するオープンタイプセルの検討を行った。1) その結果、セル内のガスパーージ時間を必要とせず、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が可能である。</p> <p>第 9 章に、GED-ICP-MS の今後の展開を記した。1) 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た。2) 浮遊粒子に含まれる炭素成分は、通常、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。このように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 には多くの炭素成分が含まれ、炭素は重要な測定項目の一つであり、GED-ICP-MS 法で炭素粒子の直接測定を試みた。1) 45L バッグに炭素微粒子を入れ、袋内の空気を攪拌し、GED-ICP-MS で測定したところ、非常に高い炭素の信号を検出した。2) ディーゼル自動車の排気ガスでも非常に高い炭素の信号を検出したが、実験室の空気程度の濃度では十分な感度が得られなかった。3) ICP-MS の炭素のバックグラウンドは非常に高く、低濃度の炭素の測定が困難である。炭素のバックグラウンドを下げる為に、プラズマに混入する炭素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、サンプリングコーンやスキマコーンに付着した炭素、アルゴンガス中に含まれる炭素を含んだ不純物成分などが考えられた。</p> <p>第 10 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、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)、数百 ml の試料ガス量、数秒間隔で測定できる GED-ICP-MS 法の開発とその応用を検討したものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

- 1) 空气中浮遊粒子に含まれる金属元素をフィルター捕集法で測定しては、リアルタイム測定ができない。そこで、ガス交換器(GED)を開発した。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。さらに、ガス交換器の最適化を行い、信号の安定時間を約 40 秒から約 5 秒に短縮し実用可能な性能を備えたガス交換セルを完成させた。
- 2) 本法のための定量方法の開発を行い、約 15 分程度で検量線が作成できる金属エアロゾル発生装置(MSAG)を開発した。大気中 PM2.5 の測定において、MSAG 法による定量結果を、総捕集量 3.168 m³ で実施したフィルター捕集法による定量結果と比較し、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%以内で一致する事を示した。
- 3) 浮遊粒子捕集用に作成した捕集バッグの、捕集後 1 時間のバッグ内粒子浮遊率は約 95%であった。よって、測定装置を設置した実験室から 1 時間程度離れた場所までなら、捕集バッグを用いた測定が可能であることを示した。また、実験室から数時間以上離れた場所での測定を可能にするため、オンサイト測定車を作成した。現地でアルゴンガスと電気を接続し、6 日間の無人測定が可能であることを実証した。
- 4) レーザーアブレーション(LA)-ICP-MS 法は、通常、内容積が約 60cm³ の密閉されたセルに固体試料を入れ、5 秒の安定時間で分析が行われる。30cm ウエハーが入るセルの内容積は 3630cm³ であり約 17 分のページ時間と 302sec の信号安定時間が必要と予測され、ウエハー表面のイメージング等の分析は到底できない。そこでオープンタイプセルを用い、発塵した浮遊粒子を吸引し、GED-ICP-MS で測定する事で、ページ時間は必要なく、約 5 秒の安定時間で大きな固体試料の直接分析が可能であることを示した。

本論文は、粒子状エアロゾルのリスク評価で必要となる新たなリアルタイム測定技術の開発を可能とするものであり、今後の大気環境のリスク管理手法の発展に大きく貢献すると考えられ、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 6 年 1 月 29 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。