

気相中粒子の直接元素分析の現状と課題

西 口 講 平

1 緒 言

気相中に浮遊する粒子中金属の測定ニーズは年々高まり、環境測定や半導体産業での品質管理、ナノ粒子関連のリスク調査等様々な分析が必要とされている。環境大気中の浮遊粒子状物質（SPM：suspended particulate matter）は、呼吸によって人体に取り込まれ、健康に影響を及ぼすことが懸念される大気汚染物質の一つであり、日本では環境基本法第16条の大気汚染に関わる環境基準に定められている。2016年4月現在の粒径2.5 μm以下のSPM（PM2.5）の環境基準は年平均15 μg/m³以下（1日平均値35 μg/m³）と定められている¹⁾。

前述した環境基準は、SPMの粒径と質量濃度について定められたものでありSPMの化学組成については言及されていない。しかし、SPM中に多量のPb, Cd, Hgなどが含まれていた場合には、人体に有害と考えられる。SPMの化学組成によって人体への健康影響が大きく異なることから粒径及び質量濃度だけでなく化学組成を明らかにすることが最近求められている。

2 浮遊粒子測定ニーズとフィルター捕集方法

一般にSPMの元素分析を行うには測定対象粒子を含む気体をフィルターに通じて捕集した後、酸分解によって粒子を水溶液に溶解し、金属測定機器によって分析するフィルター捕集法が用いられる。この方法は分析コストが安く、長期モニタリングに向いているという利点はあるが、リアルタイム測定はできない。

図1に微粒子濃度時間変化とフィルター捕集方法の

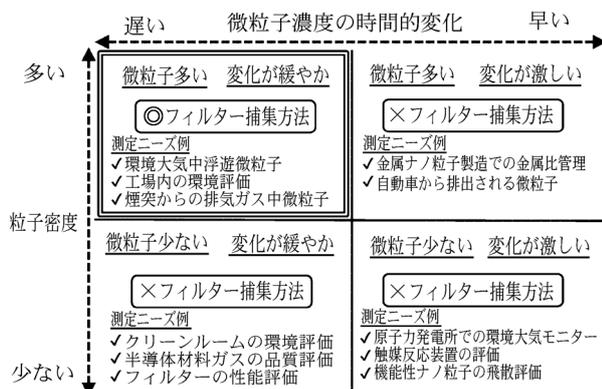


図1 微粒子濃度時間変化とフィルター捕集方法の関係

関係を示す。気相中の粒子測定ニーズは、測定周期と粒子密度で整理することができる。長期的で粒子密度が高い測定ニーズとして、前述した環境大気等が考えられる。また、短期的ではあるが粒子密度が高い測定ニーズとして、自動車エンジンの始動によって発生し短時間で濃度に変化する排気ガス中粒子に含まれる金属元素の測定等があり、短時間に濃度変化する現象の調査や特定・解析等が求められる測定が考えられる。フィルター捕集法は、微粒子を溶液溶解する前処理に使用する器具や試薬に含まれる元素が処理液へ混入するため、低濃度の測定には適さない。処理液中の元素濃度を高めるためには長い捕集時間が必要であり粒子密度が高い試料ガスの分析であっても短い捕集時間では捕集した粒子の溶解後の処理液中元素濃度は測定を行うに十分な元素濃度に達しない。長期的、短期的に関わらず粒子密度が少ない測定ニーズとして、半導体材料の品質評価、触媒反応装置の評価、原子力発電所での環境大気モニター等があるが、前述と同様に処理液中元素濃度は測定を行うに十分な元素濃度に達しない。

フィルター捕集法は、長期的でしかも粒子密度が高い場合のみに適しており、短期的な周期での測定や粒子密度が低い試料ガスの測定には適さない。気相中の微粒子測定ニーズは様々であり、試料ガスの種類や試料ガス量、微粒子濃度・微粒子組成によって選択可能な分析方法が求められている。

3 気相中粒子の測定方法

3.1 荷電粒子線励起 X 線分析法（PIXE 法）²⁾

フィルターへ捕集した後に、酸分解を伴わない元素分析法としてPIXE法がある。フィルター捕集法は石英繊維およびテフロン®フィルターを用い浮遊微粒子を捕集するが、PIXE法ではポリカーボネートフィルターを用いて粒子を捕集した後、サイクロトロンからの数MeVの重荷電粒子を真空チャンバー内で試料に照射し、これにより発生した特性X線を測定して粒子に含まれる元素を直接分析する。本装置の特徴としては、捕集したフィルターを酸分解する必要がなく多元素を高感度で検出できる点と粒子の捕集時間が必要で装置が大きく高価であることが挙げられる。

3・2 エネルギー分散型蛍光 X 線分析法 (XRF 法)³⁾

テフロン[®]製テープフィルターに浮遊粒子を捕集した後、テープフィルターでの捕集した箇所が蛍光 X 線の照射部まで自動で巻き取られて X 線が照射される。粒子から発生した蛍光 X 線のエネルギーや強度から元素分析を自動で行う方法である。XRF 法は PIXE 法と同様に気相中微粒子をフィルターに捕集するが、本方式はフィルターがテープ状になっており 1 時間周期の自動測定が可能である。小型の装置サイズであることや NIST の標準物質による定量方法が確立されているが、十分な検出感度を得るための粒子量が必要なため、約 1 時間程度の捕集時間が必要である。

以上が公定法で使用されている気相中粒子の直接元素分析方法である。

4 気相中粒子の高感度直接測定装置の課題

直接分析装置は、①高い検出性能（濃縮に用いられる捕集材を使用しない）、②短時間での測定（1 秒前後の計測時間）、③少ない分析ガス量（0.1~1 L）で測定する性能が必要であり、直接分析の可否を決める重要な要因である。

本章では、以下に示す元素測定器を用いた自動車エンジンの排気ガスとともに排出される粒子中元素のモニタリング測定についての技術的な課題や特徴について以下に示す。

4・1 連続モニタリングに必要な検出性能

測定に必要な測定下限値として、兵庫県で測定された環境中 PM2.5 に含まれる金属成分濃度⁴⁾を参考にし、低濃度の元素濃度が 1 ng/m³ 程度であったことからその 1/10 の 0.1 ng/m³ を直接分析に必要な検出下限とした。自動車排ガスを排気ガス出口から 0.2 L/min の流速で採取し、排気ガスに含まれる微粒子を 1 秒ごと繰り返し測定し、0.1 ng/m³ の測定下限の感度で直接測定するために必要な計測器の検出性能は 3×10⁻⁷ ng レベルとなり、直接分析に必要な検出感度となる。

4・2 原子吸光光度計

原子吸光光度計は元素ごとにホロカソードランプを切り替えて測定する必要があるため多元素同時測定ができないだけでなく、測定感度は溶液分析において 0.1 ppm (μg/mL) 程度が測定下限であることから原子吸光の純粋な検出下限は 10 % の噴霧効率を除いた、1.7×10⁻¹ ng 程度と考えられ、直接分析に必要なとされる 10⁻⁷ ng の検出感度を有しないことから直接分析のための測定機器として使用できない。

4・3 ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析装置)

ICP-OES は、誘導結合プラズマによって、導入される試料中の元素を励起-発光し、この光に含まれている試料中の元素に特有のスペクトル線に分光し、それぞれの強度の測定値から元素の含有量を定量する装置である。このプラズマの安定性は高いが、微弱なスペクトルを検出するには数秒以上の計測時間が必要である。この装置の測定感度は溶液分析において 1 ppb (ng/mL) 程度が測定下限であり、10 % の噴霧効率と 1 mL/min の噴霧量を除いた 1 秒間あたりの純粋な検出限界は、1.7×10⁻³ ng 程度であり 10⁻⁷ ng を満足しないが、気相中金属濃度が高く金属濃度が安定している場合に限り、金属ナノ粒子を多量に含む試料ガス等の直接分析に使用できる。

4・4 ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析装置)

誘導結合プラズマに導入された元素は、脱溶媒、気化、原子化の過程を経てイオン化される。プラズマ中で生成したイオンはインターフェイス（サンプリングコーン、スキマーコーン）を通過して、高真空中に引き込まれる。このイオンは、イオンレンズで収束され、質量分析計で質量/電荷数 (m/z) に応じて分離され、検出器で計測される。

ICP-MS は多元素分析が可能である。また、イオン化した原子の個数を計測するため、1 回の計測時間は 0.1 秒と非常に短く、測定感度は溶液分析において 0.1 ~ 0.01 ppt (10⁻³ ng/mL) 程度が測定下限であり 10 % の噴霧効率と 0.1 mL/min の噴霧量を除いた 1 秒間あたりの純粋な検出限界は、ICP-MS の機種や測定元素によって異なるが、一般的に 1.7×10⁻⁸ ng~10⁻⁹ ng 程度であり、気相中浮遊粒子の直接分析に用いる測定機器として使用可能である。

次章では、ICP-MS を気相中浮遊粒子の直接分析に用いた際の問題点と解決方法を示す。

5 ICP-MS へのアルゴン以外の気体の導入

ICP-MS で使用されるアルゴンプラズマは高周波を用いた誘導結合によって生成され数パーセントのアルゴンイオンを含む約 10000 °C のプラズマを用い元素をイオン化するが、アルゴンプラズマに空気が少量混入した場合プラズマの収縮によって感度上昇が生じ不安定になることや、高周波電源に負荷がかかりプラズマが消えてしまう。最近の装置はプラズマに空気が混入してもプラズマは停止しないが、多量の空気が混入した場合、窒素、酸素はイオン化エネルギーが低くイオン化しやすいため、アルゴンイオンを奪いイオン濃度が低下する。アルゴンイオンによってイオン化した酸素イオン、窒素イオンのイオン化エネルギーは低いことからプラズマに導

入された元素はイオン化することができず、結果的に ICP-MS の急激な感度低下を生じ、分析困難となる。以上が ICP-MS へ空気等アルゴンガス以外の気体を導入できない理由である。ICP-MS は主に溶液分析に使用されるが、気相中の微粒子をアルゴンガス中に連続的に移動することができる気体試料直接導入装置 (GED : gas exchange device) がジェイ・サイエンス・ラボ(略: JSL) から開発されており、ICP-MS と組み合わせることで様々な気相中に浮遊する微粒子の直接元素分析が可能となった^{5)~9)}。

6 気体試料直接導入装置⁵⁾

6.1 構造と原理

GED 内部には主成分ガスをアルゴンガスに置換する多孔質のガス分離膜が配置されたガス交換セルがある。分離膜内部に測定対象粒子を含む試料ガスを流し、分離膜外側にアルゴンガスを流す構造である。ガス交換セルに導入された試料ガスは、膜の内外の分圧差が推進力となり膜外側を向流方向に流れるアルゴンガス中に拡散する。一方アルゴンガスは同じ原理によって膜内側に拡散し、その結果、ガス交換器出口からはアルゴンガスが流出する。試料ガス中に含まれる粒子は拡散速度が遅いためガス交換器出口からアルゴンガスとともに流出する。

6.2 ガス置換性能

JSL 社製の GED は、試料ガス種を空気とすると、最大導入流量が 250 mL/min のものと 800 mL/min のものの 2 種類がある。試料ガスのアルゴンへの置換性能は、99.99% 以上である。また、微粒子の回収率は GED に導入した微粒子数を 100 として出口からは 95% 以上が得られることから ICP-MS へのガス置換装置として十分な性能である。

6.3 システム構成

図 2 に GED-ICP-MS のシステム構成図を、図 3 に GED-ICP-MS の装置写真を示す。試料ガスは、特殊なダイヤフラムポンプによって GED に押し込まれる。GED 内部では試料ガスがアルゴンガスに連続的に置換され、GED 出口から流出する試料ガス中粒子を含むアルゴンガスを ICP-MS に導入し、粒子中の元素を測定する。ICP-MS で溶液試料を測定する場合は、測定前に金属の混合標準溶液を用いて分析条件を最適化するが、気体試料でも溶液分析のように感度調整の指標となる元素をなんらかの方法で ICP-MS に導入しなければならない。導入する方法としてレーザーアブレーションによって発生させた粒子やドロップレットディスペンサーにより金属を含むナノサイズの液滴をプラズマに導入し感度調整を行う方法等があるが、構成図に示す金属標準ガス発生装置 (MSGG : metallic standard gas

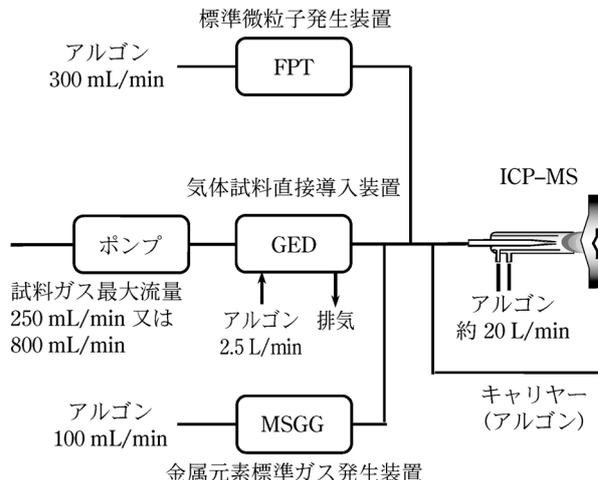


図 2 GED-ICP-MS のシステム構成図

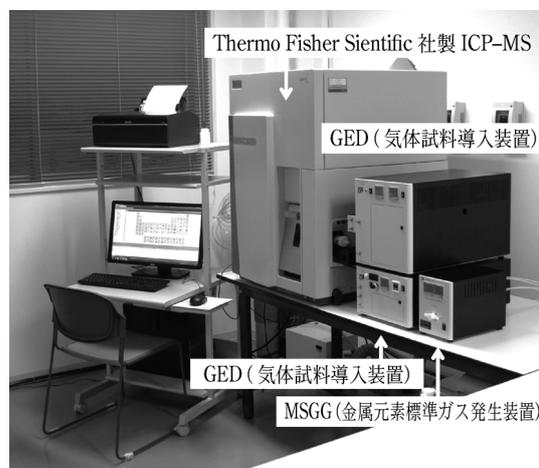


図 3 GED-ICP-MS の装置写真

generator) を使うことも可能である。MSGG は数百 vol. ppt レベルのクロム、モリブデン、タングステンの金属カルボニルガスを用い軽い質量から重い質量の全体の感度を調整できる。

6.4 車載測定

GED-ICP-MS を車載してオンサイトで測定することが可能である。測定機器を車載する場合は走行中の振動を測定機器に与えない工夫や装置稼働に必要なアルゴンガス・電気の準備が必要である。

7 ICP-MS の種類

市販されている大部分の ICP-MS は、四重極質量分析計 (QMS) が用いられている。QMS での複数元素の測定では一つ一つの元素 (質量数) に切り替え測定を行うため、測定元素数に比例した時間が必要である。一方、飛行時間型質量分析 (TOFMS) はすべての質量数を同時に検出可能であり、GED と接続することで粒子に含まれる元素を同時に測定できるので微粒子の組成分析が可能である。

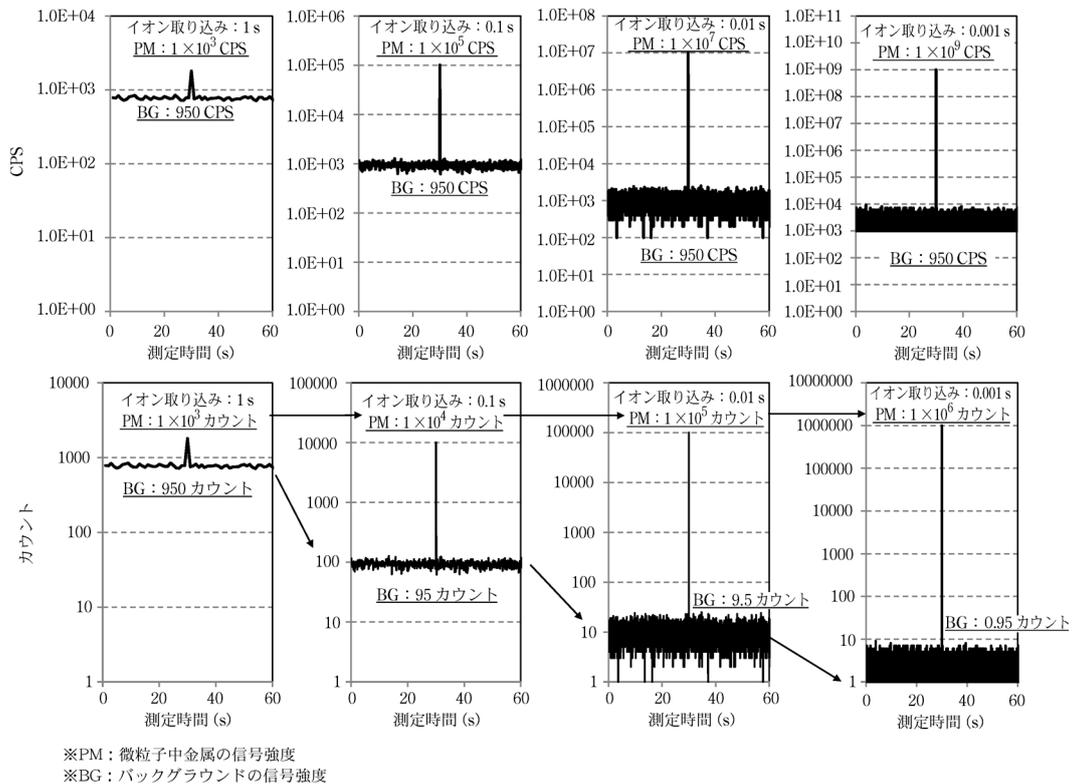


図4 単一微粒子測定でのイオン取り込み時間の違いによる微粒子中金属の信号強度とバックグラウンド信号強度の関係

8 直接分析例

ICP-MS (QMS) を用いた粒子の測定では、数秒間ごとの時間変化を測定するのか数分ごとでの平均値を測定するのかにより測定方法が異なる。

8.1 時間分析モード

図4に単一微粒子測定でのイオン取り込み時間の違いによる微粒子中金属の信号強度とバックグラウンド信号強度の関係を図5に環境空气中粒子（時間分析モード）の測定例を示す。測定元素を1元素に固定し、1個の単一微粒子を1秒のイオン取り込み時間で測定をし、950 cpsのICP-MSのバックグラウンド信号に1000 cpsの微粒子中金属の信号を検出した場合、バックグラウンド信号はイオン取り込み時間が1秒では950カウント、0.1秒では95カウント、0.01秒では9.5カウント、0.001秒では0.95カウントとなりイオン取り込み時間が短いほど、ICP-MSで得られるバックグラウンド信号は少なくなる。一方、粒子起因の信号は一般的に約0.001秒で検出されており、1秒で1000カウントであった場合、0.1秒では1秒に対して10個のデータ数になり、1秒で平均化された微粒子信号が10個のデータのいずれかに凝縮されるため、10倍の10000カウントになる。同様に0.01秒では100倍の100000カウント、0.001秒では1000倍の1000000カウントとなる、0.001秒以下ではバックグラウンドのカウントのみ小さ

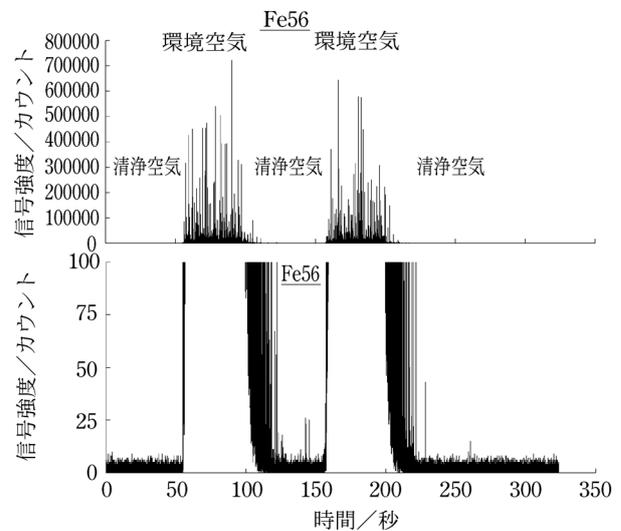


図5 環境空气中粒子（時間分析モード）の測定例

くなり、微粒子起因の信号は数個に分散される。すなわち、イオン強度測定時間を短くすることで、バックグラウンドの低下と微粒子起因信号強度の増加の相乗効果が生じて飛躍的にSN比を高められる特徴がある。時間分析モードは、粒子個数が少ない場合や粒子中の測定元素量が少ない場合等の高感度測定が必要な場合に有効であるが、長時間の測定ではデータ数に注意が必要である。

8.2 定量分析モード

図6に環境空气中粒子に含まれるスズの定量分析

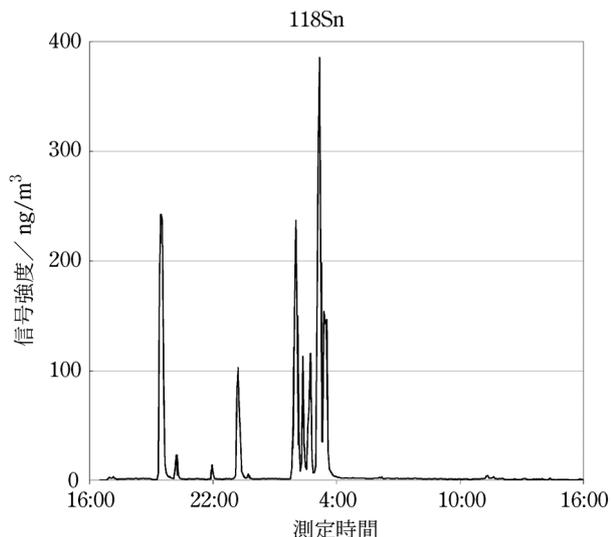


図6 環境空气中粒子に含まれるスズの定量分析モードでの測定例

モードでの測定例を示す。1元素約5~10sのイオン取り込み時間で同時に複数の元素を測定する。この方法は環境大気中の浮遊粒子測定のような粒子個数が多い場合や長時間の測定に有効である。

9 気相中粒子直接分析法の課題

9.1 粒子組成

一般的な金属分析では、サンプルを硝酸溶液として元素分析を行う。この場合、標準溶液もサンプル溶液と同様の液性で分析を実施する。一方GED-ICP-MS法では前処理をしないことから、粒子中金属を硝酸塩として統一できない。同じ金属であっても酸化塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化塩、フッ化塩すべて融点、沸点が異なるが、イオン化の段階のプラズマ内粒子滞在時間はおよそ0.001秒と非常に短く、酸化物のような融点・沸点が高い場合は、完全なイオン化ができず測定結果が低値を示すことがあるので注意が必要である。

9.2 定量方法

GED-ICP-MS法による直接分析では、粒子組成や粒径分布を統一することはできない。環境空气中の粒子組成は酸化物、硫化物、塩化物等様々であるが、定量分析を実施する鉄則としてサンプル組成と標準組成を一致させなければならない。しかし、環境空气中の粒子は様々な組成の粒子が浮遊しており組成・粒径分布を一致させることは不可能である。そこで、金属を含む標準溶液をネブライザーで噴霧し霧を発生させたのち脱溶媒装置を用いて水分を除去することで生成する既知濃度の標準微粒子を用いた定量方法が行われる。本定量方法は試料ガスに含まれる粒子組成や標準微粒子の組成が異なるために差異を生じやすいことから、フィルター捕集法による併行測定によって結果の確認及び差異を生じた場合の補正を行う場合もある。その他の方法としてドロップ

レットディスペンサーにより金属を含むナノサイズの液滴を生成しプラズマに導入することで定量する方法があるが、研究中であり今後普及すると考えられる。

9.3 ランニングコスト

本装置はアルゴンガスおよび電気使用量が多く、長期的な連続測定には適さない。GED-ICP-MS法による長期測定は液体アルゴンを使用することで対策が可能である。

9.4 サンプリング

粒子を含む気体試料はサンプリングバッグに採取すると、バッグ内の浮遊粒子は凝集、沈降によってバッグ内面に粒子が付着し気相中粒子濃度が変化する。バッグ捕集を用いた測定では、上記の影響を除去するために、捕集から測定までの時間を一定にする必要がある。粒子のバッグ内面に付着しないバック捕集方法を現在開発中である。

10 まとめ

GED-ICP-MSは日本発の技術を用いた世界初の分析手法であり、これまで測定できなかった短い間隔での浮遊微粒子の元素測定が可能となり、浮遊粒子の発生源の調査・解析や管理のための気体試料のリアルタイム・高感度多元素同時測定法としての利用が期待できる。

文献

- 1) 環境省：“環境基準” <<http://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>>, (accessed 2016 4 15)
- 2) 環境省：“第6章大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定暫定マニュアル” <www.env.go.jp/air/report/h19-03/manual/m06.pdf>, (accessed 2016 4 27)
- 3) 環境省：“第5章【4】金属成分の非破壊多元素同時測定法” <https://www.env.go.jp/air/report/h19-03/manual/m05_4.pdf>, (accessed 2016 4 27)
- 4) 兵庫県の2地点におけるPM2.5の発生源解析 <<http://www.eco-hyogo.jp/files/5513/8233/1689/notes201204.pdf>> (accessed 2016 4 28)
- 5) K. Nishiguchi, K. Utani, E. Fujimori: *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**, 1125 (2008).
- 6) 西口講平, 宇谷啓介: 環境と測定技術, **35**, 43 (2008).
- 7) Y. Suzuki, H. Sato, S. Hikida, K. Nishiguchi, N. Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**, 947 (2010).
- 8) 大畑昌輝, 西口講平, 宇谷啓介: ぶんせき **2013**, 785.
- 9) 大畑昌輝: ぶんせき **2008**, 641.



西口講平 (Kohei NISHIGUCHI)
 (株)ジェイ・サイエンス・ラボ (〒601-8144 京都市南区上鳥羽火打形町3-1)。
 国立都城工業高等専門学校卒。<現在の研究テーマ>GED-ICPを用いた浮遊微粒子超微量気体成分の直接元素分析技術の開発。<趣味>ドライブ, 園芸。
 E-mail: nishiguchi@j-sl.com