

<報文>

PM2.5自動測定機テープろ紙を用いた成分分析1時間値の分析精度*

—公定法との並行試験—

辻 昭博**・日置 正**

キーワード ①精度管理 ②イオン成分 ③無機元素成分 ④高時間分解能 ⑤エアロゾル

要 旨

PM2.5自動測定機のテープろ紙を用いた成分分析1時間値の分析精度を、標準サンプラーを用いた公定法の24時間値との並行試験により比較検討した。テープろ紙法は公定法と比べると積算流量が4%程度と少ないため、装置検出下限値は大幅な上昇が避けられないが、試料の面積が小さいために方法検出下限値は逆に低下する成分も認められた。t検定や相関散布図を確認のうえ、平均値の差が30%以内であれば一致性良好と判定したところ、イオン成分及び無機元素成分のうち、硫酸イオン、アンモニウムイオン、カリウム、バナジウム、マンガン、亜鉛、ヒ素、セレン、アンチモン、バリウム、セリウム、鉛は大気濃度が定量下限値を上回り、公定法との一致性も良好であることが確認できた。

1. はじめに

国や自治体の常時監視局で運用されている微小粒子状物質 (PM2.5) 自動測定機は、一部の形式を除き、テープろ紙に1時間毎にPM2.5を採取して、質量濃度を逐次測定している。テープろ紙はデータ確定後に順次廃棄されるとみられるが、成分分析試料として活用すれば、PM2.5常時監視局から、過去に遡って任意時刻の試料を取得できる。先行研究として、日置ら (2006) や辻と日置 (2013) は、PM2.5及びPM10-2.5中のイオン成分及び無機元素成分を連続観測しているが^{1, 2)}、十分な試料量を確保するため、3~12時間程度の試料をまとめて分析している。テープろ紙の成分分析結果を有効活用するために、最小単位の1時間値の分析精度や、ケイ素Siを除く成分分析ガイドライン³⁾記載元素の分析精度を把握することは重要であるが、これまで報告されていない。

これらの課題に対処するため、テープろ紙を用いた成分分析と、米国の連邦標準法 (Federal Reference Method : FRM) のPM2.5等価性認定サンプラーを用いた公定法の並行試験を行った。

2. 方法

2.1 並行試験

並行試験は京都府久御山局における野外観測として実施した。PM2.5自動測定機 (PM-712c, 紀本電子工業) とFRMの等価性認定サンプラー (Partisol model 2025D,

Thermo Scientific) (以下、「FRMサンプラー」という。) を用いた。両機種ともバーチャルインパクトによる分粒を行っている。試験期間は、2015年7月30日10時から8月5日10時までの6日間とした。期間中、気温は31.6±3.5℃ (平均±標準偏差) であり、6日間のうち5日間は最高気温35℃以上の猛暑日に相当し、2日間は光化学オキシダント濃度の1時間値が120ppbを越え、光化学反応が活発であった。PM2.5質量濃度は33.4±7.3μg/m³と高かった。高濃度期間は、採じん面 (以下、「スポット」という。) の確認が容易であるため、遡って並行試験を実施することとした。PM2.5自動測定機は、標準仕様のフッ素樹脂テープろ紙 (KFT730, 紀本電子工業) を使用し、スポットからの損失及び外部汚染を防止するため、カバーテープ (同上) を装着した。1スポットは1時間の大気0.922m³に含まれるPM2.5が採取され、φ11mmである。テープろ紙は8月13日の巡回点検時に回収し、分析まで-25℃で冷凍保管した。計144 (=24×6) スポットについて、1スポット毎にイオン成分及びSiを除く無機元素成分を分析した。ブランクは、回収されたテープろ紙の未使用部分を1m程度確保してランダムに採取した。テープろ紙の成分分析 (以下、「テープろ紙法」という。) の詳細は次章に述べる。同時に、PM2.5成分測定マニュアル⁴⁾に基づき、FRMサンプラーを用いて24時間毎に石英ろ紙 (φ47mm, 2500QATUP, Pallflex) 及びPTFEろ紙 (φ47mm, WP500-50, 住友電工) に採取した。ろ紙1枚 (=24時間) 当たり大気

*Analysis Accuracy of Hourly Component Analysis Using Tape Filter of a PM2.5 Automatic Measuring Monitor - Parallel Exam with Official Method

**Akihiro TSUJI, Tadashi HIJOKI (京都府保健環境研究所) Kyoto Prefectural Institute of Public Health and Environment [全国環境研会誌] Vol.43 No.1 (2018)

21.6m³に含まれるPM_{2.5}が採取される。ろ紙は8月5日に回収し、分析まで-25℃で冷凍保管した。石英ろ紙の1/4片をイオン成分分析に使用し、PTFEろ紙の1/2片を無機元素成分分析に使用した。6日間計6枚のろ紙試料を分析して公定法による測定値とした。この並行試験の標本サイズは6である (n=6)。その他、分析条件は表1のとおりである。なお、現在は、XSTC-13に代えて水銀を含まないXSTC-331を使用していることを申し添える。成分分析ガイドライン記載成分³⁾のうち、塩化物イオンCl⁻、硝酸イオンNO₃⁻、マグネシウムイオンMg²⁺、カルシウムイオンCa²⁺、スカンジウムSc、コバルトCo、サマリウムSm、ハフニウムHf、タンタルTa、トリウムThは、試験期間における大気中濃度が低く、公定法の定量下限値をほとんど上回らないことから、並行試験が困難であり、評価対象外とした。一方で、カドミウムCdを追加することとした。

久御山局(北緯34.93° 東経135.76°)は京都府久世郡久御山町の中学校校庭の南東隅に設置された一般大気汚染常時監視測定局であり、周囲は起伏のない風通しの良い平地である。町道を挟んで田畑に囲まれている。南東20mに町道の交差点があり、南東0.4kmに国道1号線、東1.1kmに第二京阪道路、北1.2kmに名神高速京滋バイパスが通過する。南東約1kmに非鉄金属精錬等を含む工業団地がある。南西に大阪都市圏、北に京都市があり、淀川河口から約40kmの距離にある。

2.2 テープろ紙を用いたイオン成分分析

カバーテープと共にテープろ紙スポットの1/4片をセラミックスハサミで切り抜き、5.5×5.5mm角の紙片を得た。カバーテープは剥がさず、純水(Milli-Q, 18.3 MΩ) 0.5mLを入れた孔径0.45 μm PTFEフィルタ付きバイアル(ミニユニ, ワットマン)に入れてからプランジャーを液面まで押し込み、テープろ紙が純水と完全に接した状態とした。卓上ミキサーで軽く攪拌してからプランジャーをさらに押し込み(完全に押し込まない)、気泡が挟まっていれば指で弾いて取り除いた。チューブフロートにミニユニをはめ込み、15分間の超音波処理を行った。その後、プランジャーを完全に押し込んだ。気泡が挟まっていれば取り除いた。オートサンプラを用いてイオンクロマトグラフによりイオン成分を分析した。操作ブランク5枚および最低濃度の標準液(0.1ppm)を5回連続測定して、その標準偏差のいずれか大きい方の3倍を検出下限値とした。なお、オートサンプラのニードルが金属製で耐久性に優れることから、旧式のイオンクロマトグラフを使用した。もし繊細なニードルを使用する場合は、スリット入りセプタムタイプか、アルミ箔をセプタムとして使用することを推奨する。

表1 分析条件

イオン (公定法)	
機種名	ICS3000 (Thermo)
溶離液	12mMメタンズルホン酸 15mM KOH
カラム	Dionex IonPac CG14A+CS14A 4-mm (34°C) Dionex IonPac AG17+AS17 4-mm (34°C)
サブレッサ	Dionex CSRS300 4-mm Dionex ASRS300 4-mm
流速	1.0mL/min
注入量	100 μL

イオン (テープろ紙法)	
機種名	Dionex DX-500 (Thermo)
溶離液	20mMメタンズルホン酸 2.7mM Na ₂ CO ₃ +0.3mM NaHCO ₃
カラム	Dionex IonPac CG12A+CS12A 4-mm Dionex IonPac AG12A+AS12A 4-mm
サブレッサ	Dionex CERS500 4-mm Dionex ASRS300 4-mm
流速	1.0mL/min (カチオン); 1.5mL/min (アニオン)
注入量	50 μL

無機元素 (共通)	
機種名	7900ICP-MS (Agilent Technologies)
使用セルガス	No Gas (23 Na, 27 Al, 45 Sc) H ₂ (40 Ca, 56 Fe, 78 Se) He (上記以外の全元素*)
オンライン内標	1ppm 103 Rh (リカバリクライテリア: ±20%)
混合標準液	XSTC-13, XSTC-1, XSTC-7, XSTC-8 (SPEX)
硝酸	電子工業用(和光純薬工業)
フッ化水素酸	Ultrapur (関東化学)
過酸化水素	Ultrapur (関東化学)
水	Millipore Milli-Q Direct8

*測定質量数は特に記載しないかぎり、公定法記載のとおり

2.3 テープろ紙を用いた無機元素成分分析

カバーテープと共にテープろ紙スポットの1/2片をセラミックスハサミで切り抜き、5.5×11mm角の紙片を得た。カバーテープを先細チタンピンセットで引き剥がし、ライナー容器に移した。HNO₃ 5mL, HF 1mL, H₂O₂ 1mLを添加後、マイクロ波試料調製装置(Multiwave3000, アントンパール)を用いて、容器外側IR温度180~200℃、保持時間20分の条件で加熱した。冷却後、ライナー容器を蒸発用ローター(EVAP8)に再装填し、上記のマイクロ波試料調製装置を用いて乾固直前まで濃縮した。その後、(5+95) HNO₃により10mLの定容とし、ICP質量分析装置を用いて絶対検量線法により無機元素成分を測定した。操作ブランク5枚および最低濃度の標準液(0.1ppb)を5回連続測定して、その標準偏差のいずれか大きい方の3倍を検出下限値とした。

3. 結果と考察

3.1 イオン成分の並行試験

表2に、両者の検出下限値を示す。公定法の検出下限値は、成分測定マニュアルの目標検出下限値⁵⁾をほぼ達成できた。テープろ紙法の1時間値は、公定法の24時間値に比べて積算流量が4%程度(=0.922m³/21.6m³)と少ないため、装置検出下限値IDLは大幅な上昇が避けられない。しかし、方法検出下限値MDLはテープろ紙5.5mm角の小片を用いることもあり、むしろ低下する。結局、試験結果では、テープろ紙法の検出下限値は硫酸イオンSO₄²⁻及びアンモニウムイオンNH₄⁺とも公定法より低いか、同程度であった。しかし、ナトリウムイオンNa⁺及びカリウムイオンK⁺は公定法よりも上昇することがわかった。

表2 イオン成分の検出下限値

	目標検出 下限値 ⁵⁾	検出下限値	
		公定法	テープろ紙
SO ₄ ²⁻	0.05	0.031	0.046
Na ⁺	0.01	0.011	0.037
NH ₄ ⁺	0.05	0.039	0.011
K ⁺	0.01	0.005	0.082

単位: μg/m³

表3に、公定法 (FRM, 24時間値) とテープろ紙法 (1時間値の24時間平均値) のイオン成分の分析結果について、一対の標本による平均値のt検定の結果を示す。有意水準5%で両側のt検定を行ったところ、いずれも有意差が認められなかった。そもそもt検定は、両者に違いはないという帰無仮説を棄却して有意差があることを期待する検定である。「有意差あり」は測定値の統計的な偏りを意味する。精度改善のため、偏りの生じた原因を追究し、極力取り除く努力を要する。逆に「有意差なし」は測定値に統計的な偏りが無いことを意味する。いずれにせよ、本研究では一対のペアのばらつきを確認してから一致性を最終判定する。これは後述の無機元素も同様とする。

表3 一対の標本によるイオン成分のt検定の結果

	相関係数 r	自由度 (df)	t値	p値	結果
SO ₄ ²⁻	0.983	5	0.47	0.654	有意差なし
Na ⁺	0.649	5	1.41	0.218	有意差なし
NH ₄ ⁺	0.951	5	0.16	0.876	有意差なし
K ⁺	0.842	5	0.98	0.373	有意差なし

図1に、公定法 (FRM, 24時間値) に対するテープろ紙法 (1時間値の24時間平均値) のイオン成分の分析結果を散布図として示す。公定法とテープろ紙法の差が30%以内であれば適 (両者の一致性は良好) とし、30%を超過すれば不適 (両者の一致性は不良) とした。これは、公定法

の二重測定における一致性の評価基準を準用したものである。その結果、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺は公定法との一致性が良好であった。Na⁺は一致性不良のペアも含まれるが概ね良好であった。SO₄²⁻及びNH₄⁺は大気濃度が定量下限値 (検出下限値の10/3倍) を大きく上回る余裕があるため、頑健性の高い結果と考えられる。ここでいう頑健性とは、異なる分析機関や分析者が本研究と同一の分析手法を実施して同等の結果を得られるか、あるいは他の観測期間に適用可能であるかを意味する。Na⁺及びK⁺は大気濃度が定量下限値未満の微妙なデータも含まれるため、解析の目的に応じて慎重な判断を要すると考えられる。Cl⁻、NO₃⁻、Mg²⁺及びCa²⁺は、検出下限以下の低濃度のため評価対象とできなかった。

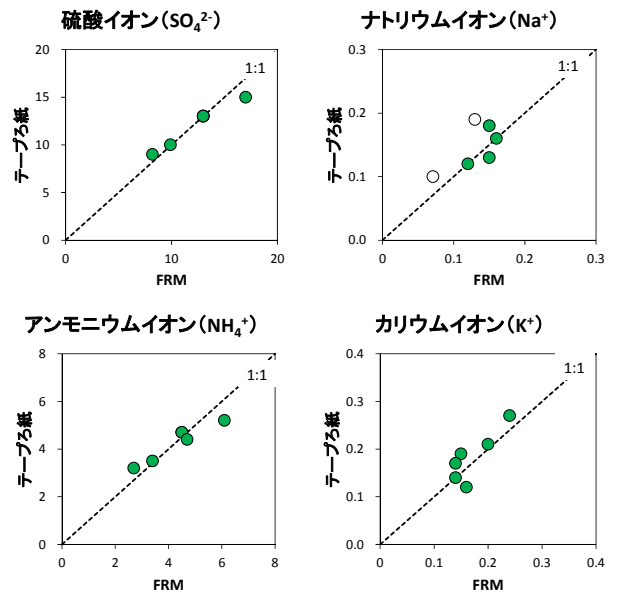


図1 イオン成分の公定法との比較

● : 一致性良好, ○ : 一致性不良, 単位: μg/m³,
検出下限以下は評価対象外

3.2 無機元素成分の並行試験

あらかじめ測定対象元素の分析精度を担保するため、認証標準物質ゴビ黄砂⁶⁾を分析した。その結果、認証値及び参考値が決定されている元素 (Na, Al, K, Ca, Ti, Fe, Mn, Zn, Ba, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, La, Pb, Th) の回収率は95~104%の範囲であった。これらの元素の酸分解とICP-MS分析の精度が十分に高いことが確認できた。

表4に、両者の検出下限値を示す。公定法の検出下限値は、Caを除けば成分測定マニュアルの精度管理における目標検出下限値⁵⁾を達成した。Caの低い精度は、実験室内の汚染 (床面コンクリートの劣化や、隣地での解体工事の影響) と考えられる。当所としては、建設中の新研究所への移転で改善を予定している。イオン成分と同様、テープろ紙法の1時間値は公定法の24時間値に比べて積

算流量が4%程度と少ないため、装置検出下限値IDLの大幅な上昇が避けられない。試験結果では、テープろ紙法の検出下限値は全元素とも公定法を上回った。テープろ紙法では、Ca, Cr, Cu, Cs, Wの大気濃度が検出下限付近や検出下限未満となり、定量分析が困難であることがわかった。以降はこれらの元素を除いて議論する。

表4 無機元素成分の検出下限値

	目標検出 下限値 ⁵⁾	検出下限値	
		公定法	テープろ紙
Na	10	7.2	49
Al	6	2.4	37
K	10	3.8	16
Ca	7	15	350
Ti	0.7	0.14	5.5
V	0.2	0.030	0.22
Cr	0.4	0.10	2.1
Mn	0.5	0.059	0.84
Fe	10	2.6	17
Ni	0.2	0.044	1.1
Cu	0.4	0.39	9.6
Zn	3	0.68	20
As	0.09	0.047	0.35
Se	0.2	0.036	0.66
Rb	0.03	0.028	0.32
Mo	0.07	0.059	0.79
Cd	0.02	0.034	0.30
Sb	0.09	0.015	0.52
Cs	0.02	0.0096	0.14
Ba	0.3	0.11	1.2
La	0.02	0.014	0.095
Ce	0.02	0.022	0.085
W	0.05	0.15	0.47
Pb	0.6	0.18	0.57

単位: ng/m³

表5に、公定法 (FRM, 24時間値) とテープろ紙法 (1時間値の24時間平均値) の無機元素成分の分析結果について、一対の標本による平均値のt検定の結果を示す。有意水準5%で両側のt検定を行ったところ、K, V, Mn, Ni, Zn, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sb, Pbは有意差が認められなかった。テープろ紙法が有意に低い元素はなかった。しかし、Na, Al, Ti, Fe, Ba, La, Ceは、テープろ紙法が有意に高かった。このうち、Fe, Ba, La, Ceは相関係数が高いが、残りのNa, Al, Tiは相関係数が低く、データの連動性にも問題があることから、その改善には抜本的な対策が必要だと考えられる。

図2に、公定法 (FRM, 24時間値) に対するテープろ紙法 (1時間値の24時間平均値) の無機元素成分分析結果を散布図として示す。判定基準はイオン成分と同様である。

無機元素成分を評価したところ、K, V, Mn, Ni, Zn, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sb, Ba及びPbは公定法との一致性は良好であった。このうち、K, V, Mn及びPbは、大気濃度が定量下限値を3倍以上上回る余裕があり、高い頑健性 (再現性) が期待できる。次いで、Zn, As, Se, Sb及びBaも、大気濃度が定量下限値を上回るため、それなりの頑健性が期待できる。一方、Ni, Rb, Mo及びCdは、大気濃度が定量下限値未満のデータが含まれており、一致性良好とはいえ、解析の目的に応じて慎重な判断を要すると思われる。Fe, La及びCeは、一致性が不良のペアも含まれるが概ね良好であった。ただし、テープろ紙法が高めの数値を示す傾向に留意が必要である。

一方、Na, Al及びTiは、公定法との一致性は不良であり、テープろ紙の方が高い値であった。これは、平均値のt検定から判断された結果と整合的であった。テープろ紙を用いた無機元素分析では、1スポット毎にカバーテープを剥がす作業を省略することはできないため、実験室内の汚染を受ける機会はそれだけ多くなる。実験室内の空気をなるべく清浄に保つことは重要だと考えられる。また、Na, Al, Ti, Fe, La, Ceなど粗大域にも分布を持つ元素は、公定法よりもテープろ紙法の分析値が高い傾向がみられることから、使用したサンプラー機材の粒径カット特性の違いが少なからず影響を及ぼしていた可能性もある。カット特性の違いは黄砂時に顕著になると考えられるため、黄砂時の並行試験を今後検討したい。

表5 一対の標本による無機元素成分のt検定の結果

	相関係数 <i>r</i>	自由度 (<i>df</i>)	t値	p値	結果
Na	0.446	5	6.11	0.002	テープろ紙の方が高い
Al	<0.1	5	4.04	0.010	テープろ紙の方が高い
K	0.896	5	0.19	0.856	有意差なし
Ti	<0.1	5	4.72	0.005	テープろ紙の方が高い
V	0.985	5	0.36	0.736	有意差なし
Mn	0.966	5	0.39	0.712	有意差なし
Fe	0.891	5	4.58	0.006	テープろ紙の方が高い
Ni	0.951	5	0.76	0.480	有意差なし
Zn	0.943	5	0.42	0.689	有意差なし
As	0.957	5	1.00	0.363	有意差なし
Se	0.917	5	0.20	0.849	有意差なし
Rb	0.903	5	0.88	0.417	有意差なし
Mo	0.986	5	0.16	0.881	有意差なし
Cd	0.834	5	0.37	0.723	有意差なし
Sb	0.961	5	2.20	0.079	有意差なし
Ba	0.983	5	3.89	0.012	テープろ紙の方が高い
La	0.985	5	5.80	0.002	テープろ紙の方が高い
Ce	0.989	5	7.02	0.001	テープろ紙の方が高い
Pb	0.856	5	1.35	0.235	有意差なし

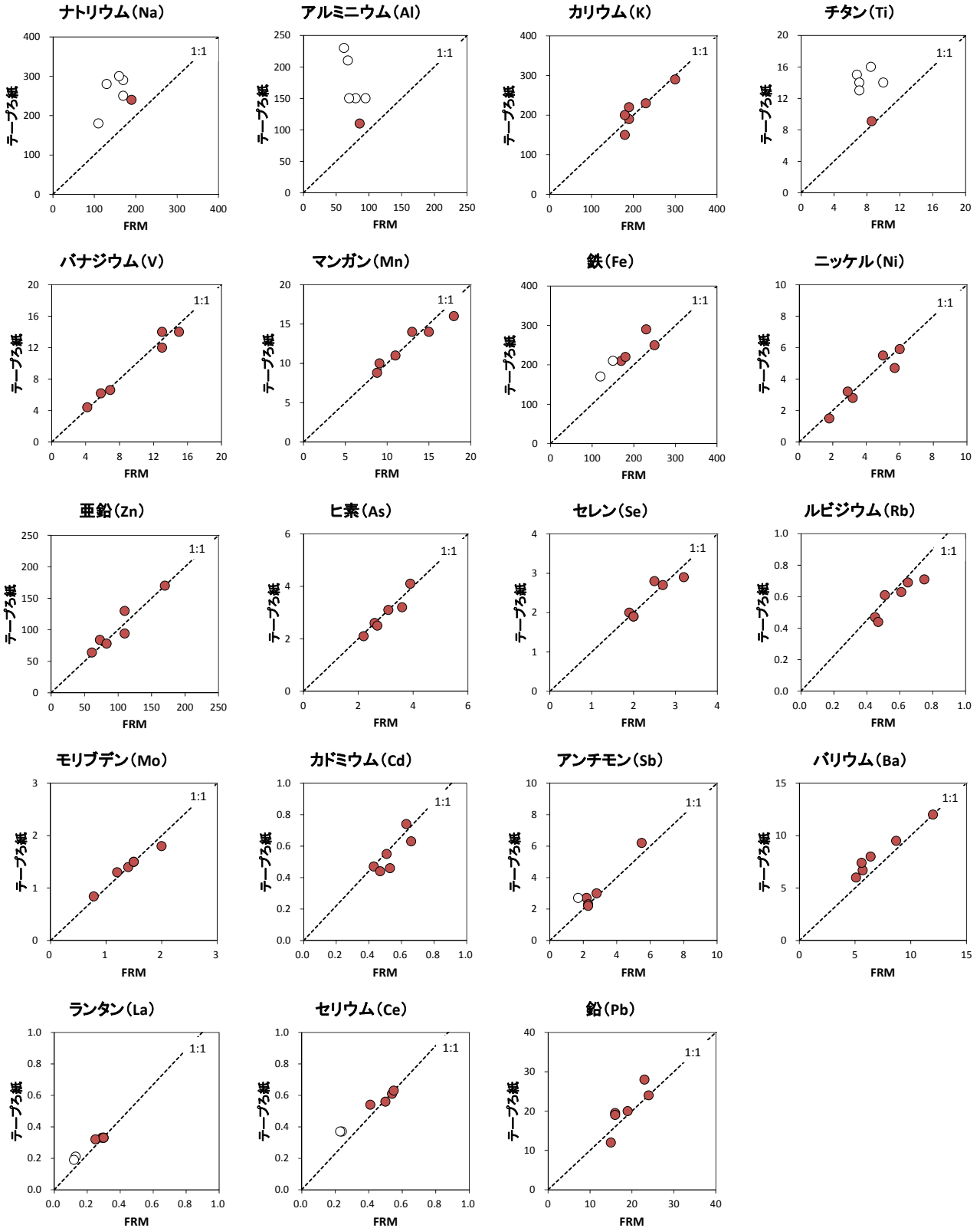


図2 無機元素成分の公定法との比較

● : 一致性良好, ○ : 一致性不良, 単位 : ng/m^3 , 検出下限以下は評価対象外

4. 結論

PM2.5自動測定機のテープろ紙を用いた成分分析1時間値の分析精度を、標準サンプラーによる公定法の24時間値との並行試験により比較検討した。テープろ紙法の1時間値は公定法の24時間値と比べて積算流量が4%程度と少ないため、装置検出下限値IDLの大幅な上昇は避けられない。一方で、テープろ紙法は試料の面積が小さいために方法検出下限値MDLはむしろ低下する成分も認められた。テープろ紙を用いた成分分析は、過去に遡って高時間分解能の観測を実施できる独特な長所があり、公定法とは実施目的や活用方法が異なるケースも多い。たとえば、汚染特性が変化したタイミングの把握や、日内変動を調査する用途がこれに該当する。それでもなお、データに汎用性を持たせるためには、実際の大气濃度における分析精度の担保は重要であると考えられることから今回の並行試験を行った。

公定法であれば十分に定量分析が可能な成分でも、テープろ紙法では定量下限や検出下限を下回る成分が認められた一方で、定量分析が十分可能な成分を明らかにすることができた。以下、テープろ紙法の1時間値の分析精度について、成分毎に箇条書きで述べる。

- ・ SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 及び K^+ の公定法との一致性は良好
- ・ Na^+ もほぼ良好
- ・ Na^+ 及び K^+ の定量下限値未満データに留意
- ・ Cl^- 、 NO_3^- 及び Ca^{2+} は今回未評価
- ・K, V, Mn, Ni, Zn, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sb, Ba及びPbの公定法との一致性は良好
- ・Ni, Rb, Mo及びCdは定量下限値未満データに留意
- ・Fe, La及びCeは、ほぼ一致性良好だが、測定値がやや高い傾向に留意
- ・Na, Al及びTiは公定法との一致性に問題あり
- ・Ca, Cr, Cu, Cs及びWは定量が困難

本研究の試験期間は夏季6日間という限られた期間であることから、黄砂の飛来によりAlやTi等の土壌性成分濃度が高くなる春季や、 Cl^- や NO_3^- 等の半揮発性成分濃度が高くなると想定される秋季や冬季にも更なる分析精度の確認が必要である。今回、並行試験を実施した夏季は、他の季節に比べ気温が高く、ろ紙上の成分の保存性が懸念され、また無機元素濃度が低いため分析上の困難が多いと想定されるが、概ね妥当な結果が得られたことから、

本観測手法の汎用性は高いことが期待される。本研究は最小単位である1時間値の分析精度を検討した。1時間値としては十分な分析精度が確保できない成分でも、3時間値や6時間値であれば、積算流量が増えて、装置検出下限値IDLの上昇が抑制され、分析精度が改善される余地がある。大气濃度や実施目的に応じて、時間分解能を適宜調節することが重要である。

5. 謝辞

公定法によるサンプリングやイオン成分の分析は、京都府保健環境研究所大気課の皆様の協力により得られた。記して謝意を表する。

6. 引用文献

- 1) 日置正, 中西貞博, 向井人史, 村野健太郎: 日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水可溶性イオン種および微量金属成分による長距離輸送現象の解析—2002年春の黄砂イベントを中心に—. エアロゾル研究, **21**, 160-175, 2006
- 2) 辻昭博, 日置正: 大気エアロゾル中のイオン成分および無機元素成分の粒径別高時間分解能観測による黄砂と人為起源物質の越境輸送の詳細解析. 大気環境学会誌, **48**, 82-91, 2013
- 3) 環境省水・大気環境局: 微小粒子状物質 (PM2.5) の成分分析ガイドライン平成23年7月, http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/110729/no_110729001b.pdf (2018.2.1アクセス)
- 4) 環境省水・大気環境局: 微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル, <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html> (2018.2.1アクセス)
- 5) 環境省水・大気環境局大気環境課長及び同自動車環境対策課長通知: 微小粒子状物質 (PM2.5) 成分分析における精度管理の目標について (通知) (平成29年4月18日付け環水大大発第1704172号及び環水大自発第1704181号), <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/170418.html> (2018.2.1アクセス)
- 6) Nishikawa M., Batdorj D., Ukachi M., Onishi K., Nagano K., Mori I., Matsui I., Sano T.: Preparation and chemical characterisation of an Asian mineral dust certified reference material, *Anal. Methods*, **5**, 4088-4095, 2013.