

## ノ ー ト

グロー放電質量分析による大気浮遊粒子状物質の  
半定量法高橋隆子<sup>®</sup>, 高久雄一, 増田公彦\*, 島村 匡\*\*

(1994年6月21日受理)

## 1 緒 言

大気浮遊粒子状物質 (suspended particulate matter; SPM) に代表される環境汚染物質中の元素濃度を調べることは、これらの物質の起源や挙動、又人体への影響等を議論する上で重要である。これらの物質は一般的に絶対量が少ないので、微量成分を分析するには高感度な分析手法が必要である。SPMの主成分は炭素質で溶液化が困難であり、溶液化の過程で失われる成分もあるので、多元素を迅速に分析する手段としては湿式分析は適切とは言えない。SPMを固体のまま高感度に分析する方法としては機器中性子放射化分析 (INAA) が多く用いられているが、簡便、迅速な手法とは言えない。又、電子プローブマイクロアナリシス (EPMA)、蛍光 X 線分析 (XRF) では必ずしも感度が十分とは言えない。

一方、グロー放電質量分析 (GDMS) は、固体を直接高感度で分析でき、希ガス以外のほとんど全元素を広い濃度範囲で同時に分析できるので、SPM試料の分析には理想的であると考えられる<sup>1)</sup>。本研究では、代表的な SPM の例として NIST SRM 1648 を取り上げ、GDMS で分析する手法及びその結果について検討した。試料を高純度インジウム金属の電極表面に付着させて測定することによって、10 mg 程度の試料中の 50 以上の元素がサブ  $\mu\text{g/g}$  の感度で分析可能であることを確認した。

## 2 実 験

## 2.1 装 置

実験に用いた装置はグロー放電質量分析装置モデル

\* 丸文(株): 136 東京都江東区南砂 3-3-4

\*\* 北里大学衛生学部環境衛生学教室: 228 神奈川県相模原市北里 1-15-1

Table 1 GDMS running conditions

Discharge cell	Mega cell (for pin shaped samples)
Discharge current	2.0 mA (current constant)
Discharge voltage	1.0 kV
Mass resolution	4000 (5% valley)
Integration time	500 ms $\times$ 60 ch/element

VG9000 (Fisons Instruments Elemental Analysis 製, 英国) である。主な測定条件を Table 1 に示す。測定中放電セル、及び試料は液体窒素で間接的に冷却した。

## 2.2 試 料

SPM 試料の例として NIST SRM 1648 (Urban Particulate Matter) を選んだ。保証値及び参考値を Table 2 に示す。補助電極として高純度インジウム (同和鉱業製, 7N) を用いた。2 mm $\phi$ , 20 mm 長さ成形済みのものを、希硝酸で洗浄してから測定した。

## 2.3 試料の準備と測定手順

試料の測定は以下の手順で行った。①インジウム電極のみを放電し、表面の汚染を取り除いた後、不純物量を測定する。これを空試験値とする。②補助電極表面に SPM 試料を付着させる。SPM 試料約 10 mg を葉包紙に取り、その上に放電後のインジウム電極を転がすようにして、表面にできるだけ一様に試料を付着させる。スパッタされた電極表面には適当な粘着性があり、比較的容易に試料を付けることが可能である。③ SPM 試料を補助電極ごと放電させ、測定する。ここで①、③の結果はいずれも各元素の検出イオン電流強度を In の検出イオン電流強度との比として求める。

Table 2 Certified values of constituent elements in NIST SRM 1648 (Urban Particulate Matter)

Element	Content	Element	Content
Major		%	
Al	3.42 ± 0.11	S	(5.0)
Fe	3.91 ± 0.10	Mg	(0.8)
K	1.05 ± 0.01	SiO <sub>2</sub>	(26.8±0.4)
Minor		%	
Pb	0.655 ± 0.008	Cl	(0.45)
Na	0.425 ± 0.002	Ti	(0.40)
Zn	0.476 ± 0.014		
Trace		μg/g	
As	115 ± 10	Co	(18)
Cd	75 ± 7	Eu	(0.8)
Cr	403 ± 12	Hf	(4.4)
Cu	609 ± 27	In	(1.0)
Ni	82 ± 3	I	(20)
Se	27 ± 1	La	(42)
U	5.5 ± 0.1	Rb	(52)
V	140 ± 3	Mn	(860)
Sb	(45)	Sm	(4.4)
Ba	(737)	Sc	(7)
Br	(500)	Ag	(6)
Ce	(55)	Th	(7.4)
Cs	(3)	W	(4.8)

Values in parentheses are not certified but given for information only.

#### 2.4 半定量値の算出

SPM 試料の半定量値を以下の手順で求めた。インジウム中不純物の影響を除くため、2.3③の結果から①の空試験値を差し引く。その結果得られた数値は SPM 試料中の各元素の検出イオン電流強度の比である。次に GDMS での元素間の感度差の補正を行うため、この値に相対感度係数 (RSF) をかける。本実験で用いた RSF は、装置のソフトウェアに組み込まれている値で、鉄鋼等主として金属の複数の主成分系の標準試料の測定結果から経験的に求められた平均的な感度比を Fe を基準として示したものである。GDMS ではマトリクス効果があまりないことが経験的に知られており、この平均的な RSF を SPM 試料にも適用できると予想される。結果を保証値と比較するために、保証値中もっとも濃度の高い Fe (=3.91%) に対して他の元素の結果を規格化した。

Table 3 Typical impurities of 7N indium

Element	μg/g	Element	μg/g
C	0.1	Cu	0.001
N	0.1	Ga	0.001
O	0.2	Cd <sup>†</sup>	<0.003
F	0.002	Sn <sup>†</sup>	<0.003
Na	0.004	I <sup>††</sup>	0.001
Si	0.005	Te	0.002
Cl	0.006	Pb	0.002
Fe	0.001	Bi	0.001

All values are semi-quantitative values using typical RSF. For the elements not presented above, impurities are less than 0.001 μg/g. † Detection limits are affected by spectral interferences of In. †† Values include the InC spectral interferences.

### 3 結果と考察

#### 3.1 インジウム補助電極を用いる手法の評価

GDMS で高純度 In の表面に絶縁性粉体試料を附着させて測定する方法は、Yamaguchi らによって検討されている<sup>2)</sup>。SPM 試料は、主成分が炭素質で試料自体は導電性であるので、補助電極は必ずしも必要ではない。しかし炭素粉末を単独で測定する際には試料を加圧成形するため、最小 500 mg 程度の試料量が必要であるが、実際に SPM 試料を相当量採集することは現実的ではない。今回 In 電極を用いて試料量の減少化を検討したところ最小 10 mg で測定可能であった。

補助電極とした In 中の不純物量の例を Table 3 に示す。1 ng/g 以上検出された金属不純物はわずかに数元素であった。C, N, O の値は試料表面の吸着分と装置自体のガスバックグラウンドを含むと考えられ、サブ μg/g レベルであった。しかし、いずれの元素も SPM 試料中の主成分であるので、結果に影響はないと考えられる。

Fig. 1 は試料を連続放電したときの <sup>115</sup>In<sup>+</sup>, <sup>12</sup>C<sup>+</sup> 及び <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> のイオン電流強度の経時変化の一例を示したものである。数時間放電を続けると SPM 試料の消耗につれて C<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup> のイオン電流強度はしだいに減少し、In<sup>+</sup> 強度は増加する傾向が見られる。この結果、C<sup>+</sup> (又は Fe<sup>+</sup>) と In<sup>+</sup> との比は変化するが、C<sup>+</sup>/Fe<sup>+</sup> の比は 60 分以降はほぼ一定であった。このことから、In 中の不純物の影響が無視できる場合では、測定中に試料イオンの絶対強度が変化しても、SPM 試料中の元素間の相対的な強度比には影響しないと判断される。実際の分析結果で、2 時間にわたり 5 回繰り返し測定を行った

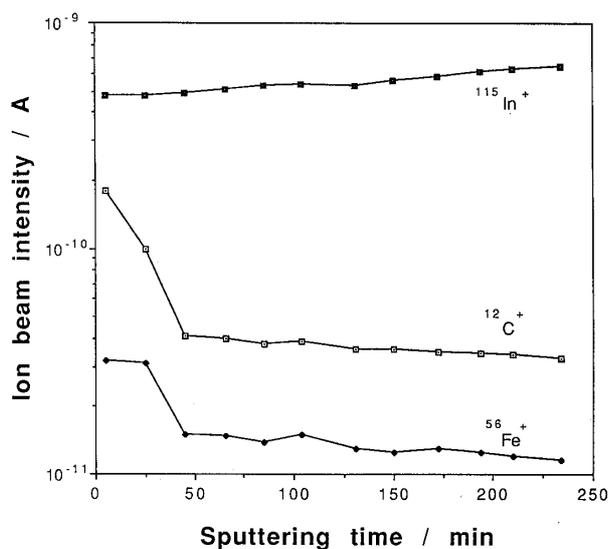


Fig. 1 Variation of ion beam intensities of  $C^+$ ,  $Fe^+$  and  $In^+$  versus sputtering time

ときの RSD は 3%~40% であった。

又, SPM 試料の量が異なったり, 一様に付着していない場合も, 試料に由来するイオンの絶対量 (あるいは  $In$  との比) は変化するが,  $In$  中不純物の寄与 (事実上は無視できる) を差し引いた後の, SPM 試料中の元素間の比には影響を及ぼさないと考えられる。

### 3・2 半定量結果

Fig. 2 は得られた結果を保証値あるいは参考値に対してプロットしたものである。主成分である  $C$  には参照できる値がないので, 保証値のうち最も濃度の高い  $Fe$  に対して他の元素の結果を規格化した。平均的な RSF を用いても, Table 2 のうち  $In$  と  $Ag$  を除く 34 元素の分析結果は主成分 ( $Si$  12.5%) から超微量成分 ( $Eu$  0.8  $\mu g/g$ ) までの濃度領域にわたり, ファクター 2 以内で保証値又は参考値と一致した。 $Ag$  の値は図中左下で傾き 45 度の直線から大きくはずれているが, これは  $^{107}Ag$ ,  $^{109}Ag$  のいずれとも主成分と放電ガスからなる  $^{40}Ar^{40}Ar^{27}Al$  又は  $^{40}Ar^{40}Ar^{29}Si$  の妨害イオンと分離できず, 見掛け上の検出量が 1 けた以上高くなったためである。 $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$  等ハロゲン元素については経験的な RSF は求められていないので, ここでは  $Fe$  と感度が等しいとして半定量値を求めたが, 結果はいずれもファクター 2 以内で参照値と一致した。

更に全操作を 2 回繰り返した際の再現性を代表的な 15 元素について調べたところ, 結果の相対差は

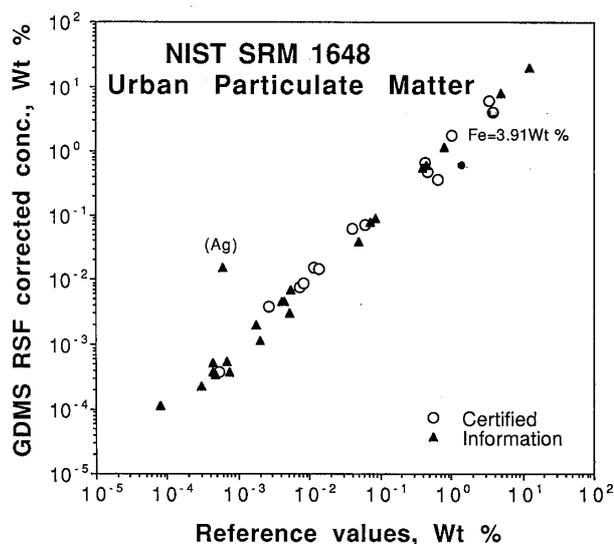


Fig. 2 Relationship between the reference values and GDMS semi-quantitative concentrations for 35 elements in NIST SRM 1648

GDMS results were normalized to  $Fe=3.91$  wt%

Table 4 Analytical results of NIST SRM 1648 for the elements without reference concentrations

Element	wt%	Element	$\mu g/g$
C	50 $\pm$ 10	F $^\dagger$	27
N	0.8 $\pm$ 0.2	Ga $^\dagger$	24
O	13 $\pm$ 3	Sr $^\dagger$	260
P	0.9 $\pm$ 0.1	Zr $^\dagger$	350
Ca	5.9 $\pm$ 0.8	Nb $^\dagger$	31
		Sn $^\dagger$	160
		Te $^\dagger$	16
		Pr $^\dagger$	12
		Nd $^\dagger$	7
		Ta $^{\dagger\dagger}$	(47)
		Tl $^\dagger$	2
		Bi $^\dagger$	4

All results are semi-quantitative values using typical RSF.  $^\dagger$  Relative standard deviations ( $n=5$ ) were 20~40% for most cases.  $^{\dagger\dagger}$  Values include the contribution from the materials of discharge cell and sample holder.

5~50% であった。

### 3・3 その他の元素の分析結果

保証値, 参考値とも与えられていないが, GDMS で検出された元素を Table 4 に示した。分析結果の真偽

について検討するには他の方法による分析値との比較が必要であるが、合計 53 元素について分析値が得られた。又、検出されなかった元素について検出器のバックグラウンドの  $2\sigma$  から本研究での検出限界を求めた結果、例えば Li, Be で  $0.01\sim 0.02\ \mu\text{g/g}$  の下限値を得た。N, O については RSF がマトリックスや放電条件により変動しやすい<sup>3)</sup>ので、定量的な分析を行うには炭素中での RSF の検討が必要と考えられる。

### 3.4 実試料への適用

以上、In 補助電極を用いることによって、GDMS で 10 mg 程度の微量の SPM 試料中の 50 以上の元素の半定量分析が高感度で迅速に行えることを示した。本手法の結果は SPM 試料量や付着の均一性等に依存しない。しかし、SPM 以外の環境汚染物質への適用に対しては、試料の粒径が不均一であると放電が不安定となり、精度に影響を及ぼす可能性がある。

本手法により実試料の半定量値を得る際には、規格化する元素が存在しないので、全元素を検出してその総和

から組成を決定するか、あるいは XRF 等の他の手法を併用して基準とする最低 1 元素の濃度をあらかじめ知っておく必要がある。一方、本手法では元素間の存在比が直接得られることを利用して、例えば SPM の異なる発生源に特有の元素を選択し、それらの元素間の存在比の時間変動や地域差を解析するという適用法も考えられる。

今後の課題として、GDMS の炭素マトリックスでの RSF の検討を行うことにより、更に定量精度を上げることが可能と考えられる。

## 文 献

- 1) J. Goschnick: Contributions for Third International Workshop on Postionization Techniques in Surface Analysis, p. 45 (1993), Lake Kawaguchi.
- 2) H. Yamaguchi, K. Maeda, N. Yoshida: Rare Earths Extended Abstracts for Rare Earths '92 in Kyoto.
- 3) A. P. Mykytiuk, P. Semeniuk, S. Berman: *Spectrochim. Acta Rev.*, **13**, 1 (1990).



**Multi-elemental semi-quantitative analyses of suspended particulate matter by glow discharge MS.** Takako TAKAHASHI, Yuichi TAKAKU, Kimihiko MASUDA\* and Tadashi SHIMAMURA\*\* (\*Application Team, Marubun Corporation, 3-3-4, Minamisuna, Kohtoh-ku, Tokyo 136; \*\*School of Hygienic Sciences, Kitasato University, 1-15-1, Kitasato, Sagamihara-shi, Kanagawa 228)

We report the possibilities for multi-elemental analysis of suspended particulate matter (SPM) by glow discharge mass spectrometry (GDMS). To cope with the small sample volume, SPM sample was deposited on the surface of a high purity (7N grade) indium electrode. NIST SRM 1648 Urban Particulate Matter was analyzed to evaluate the method. For 34 elements, GDMS results agreed well with their reference values within a factor of 2 from the major constituents (12.5 wt% of Si) to the trace constituents (down to  $0.8\ \mu\text{g/g}$  of Eu), even when using typical relative sensitivity factors (RSF). A total of 53 elements including halogens were analyzed using approximately 10 mg of SPM sample by GDMS with sub- $\mu\text{g/g}$  sensitivity.

(Received June 21, 1994)

### Keyword phrases

glow discharge MS; multi-elemental semi-quantitative analysis; suspended particulate matter.