

## 有害大気汚染物質モニタリングのベリリウム分析におけるマトリックスモディファイアの検討

武田麻由子  
(大気環境部)

### Investigation of matrix modifier for bellilium analysis on hazardous air pollutants monitoring

Mayuko TAKEDA  
(Air Quality Division)

キーワード：有害大気汚染物質モニタリング，ベリリウム，モディファイア

#### 1. はじめに

有害大気汚染物質は、発ガン性や慢性毒性など、人の健康に有害な影響を及ぼすおそれがあり、大気中の濃度が低濃度であっても、長期間摂取した場合には健康影響が懸念される。大気汚染防止法に基づき、平成9年度から、地方公共団体（都道府県および大気汚染防止法で定められた政令市）において、本格的な有害大気汚染物質のモニタリング調査が開始された。神奈川県では、大気汚染による人への健康リスクがある程度高いと考えられる「優先取組物質」22物質（平成8年10月18日中央環境審議会答申）のうち、環境庁から測定方法が提示されている19物質を調査対象物質とした。その内訳は、揮発性有機化合物9物質、アルデヒド類2物質、重金属類6物質、多環芳香族類1物質及び酸化エチレンである。

重金属類6物質（クロム，ニッケル，ベリリウム，マンガン，ヒ素，水銀）のうち、クロム，ニッケル，ベリリウムについては電気加熱原子吸光法で分析を行っている。電気加熱原子吸光法では、目的成分が共存する他成分と反応して、低沸点物質や難解離性物質を生成したりして、原子吸光感度が下がることがある。そこで、これらの干渉の影響を緩和し、感度を上げるためにマトリックスモディファイア（以下モディファイア）を添加する場合がある。モディファイアの作用は種類によって異なるが、目的成分と高融点の合金を生成し、高い灰化温度でも目的成分の飛散を抑制したり、逆に共存成分と低沸点の化合物を生成し、灰化段階で共存物質を蒸発させたり、難解離性物質の生成を抑制したりして、感度を上げることが可能になる<sup>1)</sup>。そこで、電気加熱原子吸光法によるベリリウム分析におけるモディファイアの添加効果を検討し、最適なモディファイアを検索した。

#### 2. 実験

##### 2.1 検討したモディファイア

モディファイアとして代表的なものに、パラジウム，硝酸ニッケル，硝酸アルミニウム，硝酸マグネシウム，リン酸二水素アンモニウム等がある。また、パラジウムに還元剤としてL(+)-アスコルビン酸等を加えるのが良いという報告もある<sup>2)</sup>。そこで、パラジウム，パラジウム+L(+)-アスコルビン酸，硝酸アルミニウム，硝酸マグネシウム，リン酸二水素アンモニウムの5条件について検討した。硝酸ニッケルは高価で、毒性が高いため、除外した。

##### 2.2 試薬

ベリリウム標準液(1,000ppm)は和光純薬製原子吸光分析用を用いた。モディファイアとして用いたパラジウムマトリクス修飾剤(Pd 10,000mg/l in 15% HNO<sub>3</sub>)，リン酸二水素アンモニウムは関東化学製原子吸光分析用，硝酸アルミニウム九水和物，硝酸マグネシウム六水和物及びL(+)-アスコルビン酸は関東化学製特級試薬を使用した。

##### 2.3 試料

試料は平成13年度有害大気汚染物質モニタリングにおいて県内で採取された粉じんを用いた。

粉じんを圧力容器に入れ、フッ化水素酸 3ml，硝酸 5ml，過酸化水素 1ml 添加後，マイクロウェーブ圧力容器法により酸分解し，1滴程度まで濃縮後，硝酸(2+98)で 50ml 定容とした。酸分解法については先に加藤が報告したとおりとした<sup>3)</sup>。

##### 2.4 分析方法

分析には日立原子吸光 Z5010 を用いた。試料の注入はオートサンプラーを用い，炉内標準

添加法で分析した。パイロキュベット内に上記 50ml 定容後の試料を 10  $\mu$  l, ベリリウム標準液を 0 ~ 10  $\mu$  l まで段階的に添加し, ベリリウム標準液と(2+98)硝酸の合計が 10  $\mu$  l になるように(2+98)硝酸を添加した。さらにモディファイヤを注入し, 分析を行った。日立原子吸光 Z5010 におけるベリリウム分析の初期条件は表 1 のとおりである。

表 1 ベリリウム分析初期条件

信号演算	ピーク高さ
バックグラウンド補正	偏光ゼーマン法
測定波長	234.9nm
スリット幅	1.3nm
ランプ電流	7.5mA
温度プログラム	
乾燥	80 ~ 140 , 40 秒
灰化	600 , 20 秒
原子化	2400 , 5 秒
洗浄	2500 , 4 秒
計算方法	炉内標準添加法

モディファイヤを添加することにより, 灰化温度, 原子化温度をあげることが可能になり, 干渉物質による影響を緩和することが出来る。そこで, 灰化温度及び原子化温度を表 2 の範囲で検討した。

表 2 検討したベリリウム分析条件

stage	温度
灰化	600 ~ 1600
原子化	2400 ~ 2700

原子化温度の上昇に伴い, 洗浄温度もそれぞれ 100 上昇させた。

モディファイヤの添加量について, それぞれ 1000ppm の濃度に作成し, 0 ~ 7  $\mu$  l まで検討した。L(+)-アスコルビン酸については, 1000ppm の濃度に作成し, 1  $\mu$  l 添加した。

## 2.5 評価法

モディファイヤ添加効果の評価は次の 3 点で行った。

### (1) 標準添加の傾き

段階的に添加した標準液の濃度を横軸に, 吸光度を縦軸に取ったときの直線の傾きを標準添加の

傾きと定義し, 感度が高い, すなわち標準添加の傾きが大きいかほどモディファイヤ添加効果は高いとした。

### (2) ブランク値の高さ

モディファイヤを添加することにより, ブランク値が高くなることが考えられる。ここでは, (2+98)硝酸を分析したときの吸光度を評価した。

### (3) 原子化温度

原子化温度が高いと, パイロキュベットの劣化が早まる。感度が同じならば, 原子化温度は低い方がよいとした。

## 3. 結果

### 3.1 パラジウム及びパラジウム + L(+)-アスコルビン酸

1000ppm パラジウムを 0 ~ 3  $\mu$  l 添加し, 灰化温度及び原子化温度を変えて検討した。1000ppm L(+)-アスコルビン酸を 1  $\mu$  l 添加した場合も同様に検討した。表 3 に各条件における標準添加の傾きを示す。その結果, 原子化温度が 2400 では, いずれの灰化温度でも, Pd 添加量が多くなるに従い, 標準添加の傾きは小さくなった。L(+)-アスコルビン酸を添加した場合も同様の結果となった。原子化温度が 2550, 2700 では, Pd 無添加及び添加で標準添加の傾きに有意差はなく, パラジウム及びパラジウム + L(+)-アスコルビン酸の添加効果はなかった。

表 3 Pd添加量及び灰化温度, 原子化温度の標準添加の傾きに及ぼす影響

灰化温度 ( )	原子化温度 ( )	Pd添加量 ( $\mu$ l)	L(+)-アスコルビン酸			
			なし	あり		
600	2400	0	0.331	0.347		
		1	0.291	0.213		
		2	0.185	0.205		
800	2400	3	0.147	0.168		
		0	0.322	0.294		
		1	0.262	0.200		
		2	0.233	0.177		
		3	0.195	0.156		
		1000	2400	0	0.266	0.335
		1	0.239	0.295		
		2	0.195	0.206		
		3	0.130	0.187		
1000	2550	0	0.291	0.217		
		1	0.295	0.228		
		2	0.290	0.242		
		3	0.282	0.212		
		1000	2700	0	0.301	0.311
		1	0.289	0.225		
		2	0.315	0.263		
		3	0.305	0.305		

### 3.2 硝酸アルミニウム

灰化温度 1000 ,原子化温度 2700 で 1000ppm 硝酸アルミニウム(硝酸アルミニウムとして)を 0 ~ 4  $\mu$  l 添加したところ, 1  $\mu$  l 添加した場合にもっとも標準添加の傾きが大きかったので, 以降の検討は無添加及び 1  $\mu$  l 添加で行った。

図 1 に灰化温度と原子化温度の影響及び硝酸アルミニウムの添加効果を示した。硝酸アルミニウムを添加すると( , 点線), 無添加( , 実線)に比べて標準添加の傾きは若干大きくなり, 硝酸アルミニウムの添加効果は認められた。原子化温度を 2400 ( ) から 2700 ( ) にあげると, 標準添加の傾きは小さくなった。また, いずれの原子化温度でも, 灰化温度が高いほど傾きは小さくなった。硝酸アルミニウムを添加すると, ブランク値があがる傾向が認められた。

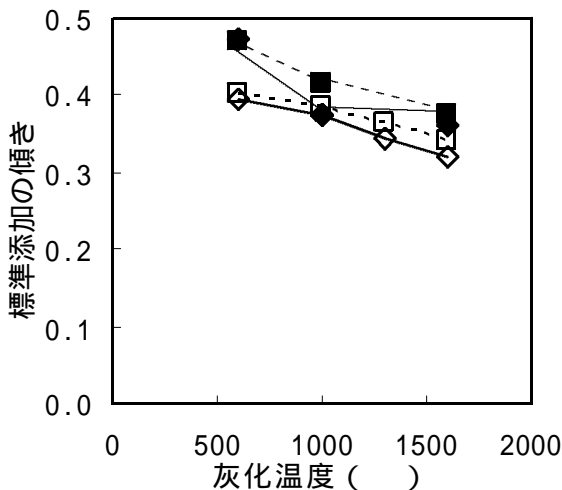


図 1 灰化温度, 原子化温度及び  $Al(NO_3)_3$  添加の影響

( :  $Al(NO_3)_3$  無添加, : 添加, : 原子化温度 2400 , : 2700 )

### 3.3 硝酸マグネシウム

灰化温度 1000 ,原子化温度 2700 で 1000ppm 硝酸マグネシウム(硝酸マグネシウムとして)を 0 ~ 6  $\mu$  l 添加したところ, 4, 5, 6  $\mu$  l 添加した場合にもっとも標準添加の傾きが大きかったので, 以降の検討は無添加及び 4  $\mu$  l 添加で行った。

図 2 に灰化温度と原子化温度の影響及び硝酸マグネシウム添加効果を示した。いずれの灰化温度, 原子化温度でも, 無添加( , 実線)に比べ, 明らかな硝酸マグネシウム添加効果( , 破線)がみられた。原子化温度を 2400 ( ) から

2550 ( ) にあげると, 標準添加の傾きは小さくなった。また, 硝酸マグネシウムを添加しない場合には, 灰化温度を上げると標準添加の傾きは小さくなったが, 硝酸マグネシウムを添加すると, ある程度の灰化温度まで, 標準添加の傾きは大きくなった。

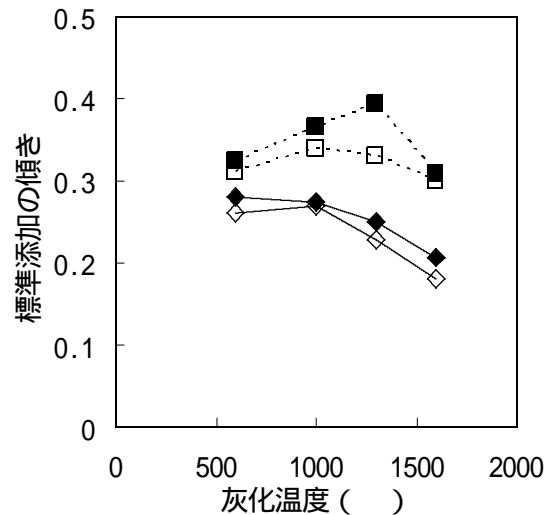


図 2 灰化温度, 原子化温度及び  $Mg(NO_3)_2$  添加の影響

( :  $Mg(NO_3)_2$  無添加, : 添加, : 原子化温度 2400 , : 2550 )

### 3.4 リン酸二水素アンモニウム

灰化温度 1000 ,原子化温度 2700 で 1000ppm リン酸二水素アンモニウムを 0 ~ 7  $\mu$  l 添加したところ, 4  $\mu$  l 添加した場合にもっとも標準添加の傾きが大きかったので, 以降の検討は無添加及び 4  $\mu$  l 添加で行った。

図 3 に灰化温度と原子化温度の影響及びリン酸二水素アンモニウムの添加効果を示した。いずれの灰化温度, 原子化温度でも, 無添加( , 実線)に比べ, 明らかなリン酸二水素アンモニウム添加効果( , 破線)がみられた。原子化温度を 2400 ( ) から 2700 ( ) にあげると, 標準添加の傾きは小さくなった。灰化温度に関しては, 灰化温度が高くなると若干標準添加の傾きは小さくなったが, 大きな影響はなかった。

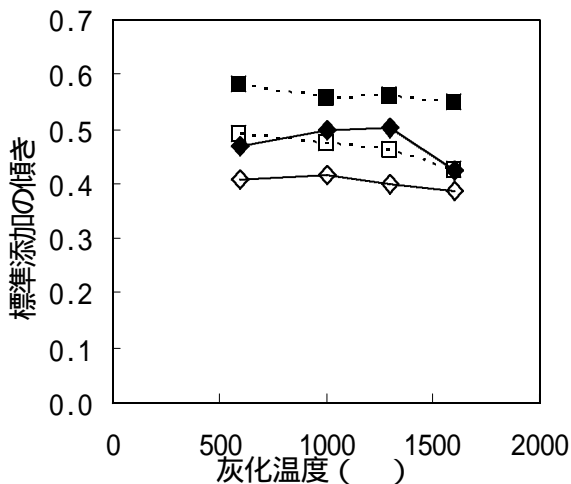


図3 灰化温度，原子化温度及び NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>添加の影響

(□ : NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 無添加, ■ : 添加, ◇ : 原子化温度 2400, ◇ : 2700)

#### 4. 最適モディファイヤと条件の決定

以上，日立 Z5010 を用いた電気加熱原子吸光法によるベリリウム分析において，モディファイヤの添加効果について検討した。その結果，硝酸アルミニウム，硝酸マグネシウム，リン酸二水素アンモニウムを添加することにより，感度を上げることが可能となった。ただし，分析する日によって原子吸光感度が異なることから，上記3物質のうちどれがモディファイヤとして最適であるか，3.2～3.4で検討した標準添加の傾きを単純に相互比較し，決定することはできない。そこで，モディファイヤ無添加，硝酸アルミニウム 1 μ l 添加，硝酸マグネシウム 4 μ l 添加，リン酸二水素アンモニウム 4 μ l 添加の4条件で，同一の日

に再度検討した。結果を表4に示す。

この結果，硝酸マグネシウムを添加し，灰化温度を 1300 °C，原子化温度を 2700 °C にした場合にもっとも感度が高くなり，モディファイヤ無添加，灰化温度 600 °C，原子化温度 2400 °C の初期条件（以下初期条件とする）で分析した場合に比べ，標準添加の傾きは 1.55 倍となった。硝酸アルミニウムについては，灰化温度 600 °C，原子化温度 2400 °C で分析した場合に初期条件に比べ 1.53 倍の感度が得られたが，ブランク値が高くなった。また，リン酸二水素アンモニウムは，温度条件にかかわらず，初期条件に比べ，1.25～1.28 倍程度の感度上昇にとどまった。そこで，硝酸マグネシウムが最適なモディファイヤであると考えた。また，温度条件については，3.3で検討した結果より，灰化温度は 1300 °C が最適と考えられた。原子化温度は，2400 °C と 2700 °C で感度がそれほど変わらず，原子化温度が高いとキュベットの劣化が早まるため，2400 °C が最適であると考えた。日立 Z5010 を用いた電気加熱原子吸光法によるベリリウム分析の最適条件を表5に示す。また，最適条件及び初期条件を用いた分析結果を図4に示す。初期条件（□）に比べ，硝酸マグネシウムを添加すると（■），感度は高くなった。

また，日立 Z5010 におけるベリリウム分析においては，吸光度 0.30 まで吸光度の直線性が保証されており，それを超えないこと，また添加するベリリウム濃度は試料溶液のベリリウム濃度と同程度であることが望ましいことを考慮し，添加するベリリウムの標準濃度は，0, 0.2, 0.4, 0.6ppb（ベリリウム標準液 + (2+98)硝酸 = 10 μ l 中の濃度として）とすることとした。

表4 モディファイヤ添加効果相互比較

灰化温度 (°C)	原子化温度 (°C)	マトリックスモディファイヤ							
		無添加		Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
		傾き	ブランク	傾き	ブランク	傾き	ブランク	傾き	ブランク
600	2400	0.208	0.0008	0.318	0.0033	0.310	0.0007	0.266	0.0004
1300	2400	0.250	0.0010	0.306	0.0068	0.320	0.0008	0.261	0.0010
1300	2700	0.239	0.0010	0.300	0.0079	0.323	0.0008	0.264	0.0006

表5 最適Be分析条件

モディファイヤ	硝酸マグネシウム
添加量 ( $\mu$ l )	4
灰化温度 ( )	1300
原子化温度 ( )	2400

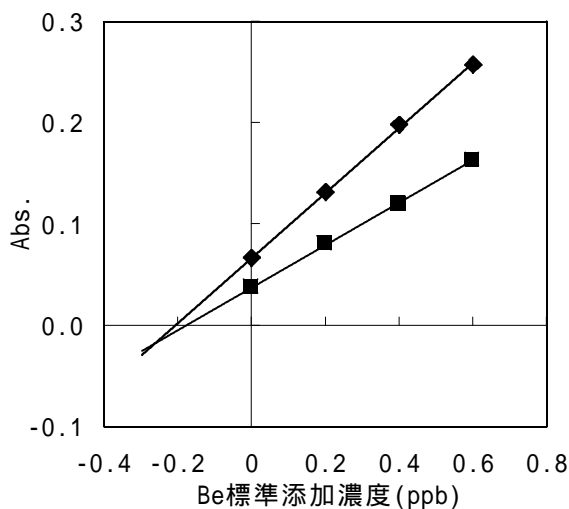


図4 最適条件及び初期条件を用いたベリリウム分析結果

(  $\blacklozenge$  : 初期条件 ( 無添加, 灰化温度 600 , 原子化温度 2400 ) ,  $\blacksquare$  : 最適条件 (  $Mg(NO_3)_2$  添加, 灰化温度 1300 , 原子化温度 2400 ) )

## 5. まとめ

電気加熱原子吸光法によるベリリウム分析において、共存物質の干渉を緩和し、感度を上げることが目的とし、モディファイヤとしてパラジウム、パラジウム + L(+)-アスコルビン酸、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウム、リン酸二水素アンモニウムを添加し、その添加効果について検討した。その結果、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウム、リン酸二水素アンモニウムを添加した場合に、モディファイヤ無添加の場合と比べ、感度上昇が見られた。そのうち硝酸マグネシウムがモディファイヤとしてもっとも適していることが明らかとなり、最適なベリリウム分析条件を決定した。硝酸マグネシウムをモディファイヤとして添加することにより、モディファイヤを添加しない場合と比べ、高い感度が得られるこ

とがわかった。

## 参考文献

- 1) HITACHI : ゼーマン原子吸光光度計分析法解説書
- 2) Varian : Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers
- 3) 加藤雅士, 相原敬次, 阿相敏明, 小山恒人, 武田麻由子, 加藤陽一, 片桐佳典 : 有害大気汚染物質モニタリング調査に係る神奈川県における標準作業手順, 神奈川県環境科学センター研究報告, 22, 47-53 (1999)