

青森県における有害大気汚染物質モニタリングの分析方法の確立 —重金属類—

花石 竜治 石塚 伸一

The establishment of analysis methods of heavy metals of hazardous air pollutants in Aomori prefecture

大気汚染防止法で定められている有害大気汚染物質のうちの重金属類の分析・データ解析方法に関して、環境省マニュアルに明記されていないことを検討した。測定元素の種類により、前処理でふっ化水素酸を添加すべきものとそうでないものがあることが分かった。また、ベリリウム電気加熱原子吸光分析にはバックグラウンド信号を補正する方法として、重水素補正法が適切であることが分かった。さらに、標準添加法による電気加熱原子吸光分析でのデータの誤差の見積もりについて考察した。

Key words : hazardous air pollutants, heavy metals, electrothermal atomic absorption spectrometry

1. 緒 言

ニッケル、クロム、ヒ素、マンガン、ベリリウムといった重金属類は、大気汚染防止法でモニタリングすることが決められている有害大気汚染物質である。青森県では、平成11年度からこれらを直営分析によって測定することとなった。環境省からマニュアルが提示されている^{1, 2)}が、細部については更に検討すべき点も多く、いろいろな地方自治体の環境研究所でその分析方法が検討されている^{3, 4)}。著者は青森県における分析方法の確立の検討を行った。本報告では、これら重金属類の分析方法の確立に際して問題となった事項を考察する。

2. 装置、器具および試薬類

原子吸光分析装置は、「偏光ゼーマン装置」として日立Z-8200を用いた。また「重水素補正装置」として日本ジャーレルアッシュ社AA-890を用いた。ヒ素の水素化物発生原子吸光分析には、UNICAM社製Solaar969、水素化物発生装置として日本ジャーレルアッシュ社HYD-10U、HYD-20Uを用いた。

圧力容器は、内部にテフロンつぼの装着された、フロン工業製のF-1029-04S(容量50ml)を用いた。

ベルトポンチは小山刃物の径47mmのもの(BP47)を使用した。

硝酸と過酸化水素水は和光純薬工業製を用い、硝酸は有害金属測定用、過酸化水素水は原子吸光分析

用を用いた。ふっ化水素酸はMerck社のSuprapurグレードのものを用いた。

水は特記がないものは、電気伝導率0.05 μ S/cm以下の超純水を用いた。

ニッケル、クロム、マンガン、ヒ素、ベリリウムの標準溶液は、和光純薬工業製の100mg/lのものを(2 \rightarrow 100)硝酸で希釈して用いた。

石英繊維ろ紙は、東京ダイレック製のTIS-SUQUARTZ2500AT-UP(8 \times 10インチ)を用いた。

3. 重金属類の分析の前処理方法と 機器分析方法の選択

一般に大気中の重金属類は、石英繊維ろ紙などのフィルターに捕集した粉じんを酸分解などの前処理によって処理し、検液を分析する。酸分解にはさまざまな方法があり、一長一短がある。

このような中で、環境省の有害大気汚染物質の分析マニュアルでは、粉じん中の金属を効率よく前処理する方法の一つとして、硝酸・過酸化水素分解の圧力容器法が採用されている。圧力容器法は、従来の常圧での分解法に比べて、酸溶液の温度を高くすることができ、金属の抽出効率が格段に良くなっている。常圧の酸分解では抽出が困難なクロムの抽出も、ふっ化水素酸を添加すれば定量的となる。また、密閉されたテフロン容器の中で検体を取り扱うため、汚染の心配も少ないという利点がある。

環境省のマニュアルでは、捕集フィルターに石英

繊維ろ紙を用いた場合には、ふっ化水素酸を加えて、石英繊維ろ紙を分解するように記述がある。また、クロムについては、粉じん捕集に用いるフィルターが何であっても、ふっ化水素酸を添加して全分解を行うように記述がある。ニッケルとマンガンについては、ケイ素と融合体をつくっている場合があるので、ふっ化水素酸を添加して、分解を行うようにという指針がある。ベリリウムとヒ素については、ふっ化水素酸を添加せよという記述はない。一方、他の地方自治体の環境研究所では、クロム、ニッケル、マンガンはもちろんであるが、ベリリウム、ヒ素でも、ふっ化水素酸を添加した压力容器法で前処理をしているところがあった^{3, 4)}。

以下の検討の結果、当所では、マンガン、クロム、ニッケルの分析には、压力容器中で硝酸・ふっ化水素酸・過酸化水素分解を施して得られた検液を、ヒ素およびベリリウムの分析には、压力容器中での硝酸・過酸化水素分解で得られた検液を用いることにした。

当所で元素によりふっ化水素酸を添加するものとし、ないものの2法を行っている根拠は、以下のとおりである。

八戸市内で平成11年2月に採取した検体について、ふっ化水素酸を添加して前処理したものと添加しなかったものについて、分析値を比較した(表1)。

ふっ化水素酸を添加しないと、分析値がニッケルで70%、クロムで30%、マンガンを70%程度に下がった。クロムについては環境省マニュアルの指示どおり、ふっ化水素酸を添加して前処理を行うべきことは言うまでもない。ニッケルとマンガンについては、ふっ化水素酸を添加しても分析に支障がないことと、前述の回収率低下とを考え合わせて、ふっ化水素酸を添加して前処理を行うべきであると結論された。

ヒ素については、ふっ化水素酸を添加した場合に、測定値が低くなった。これは、ふっ化水素酸を添加した場合には、酸分解が終わった後の蒸発乾固が必須であり、この際に、ヒ素がハロゲン化物などとして揮散してしまうためと考えられる。従って、ふっ化水素酸を添加しないで行うことが必要である。

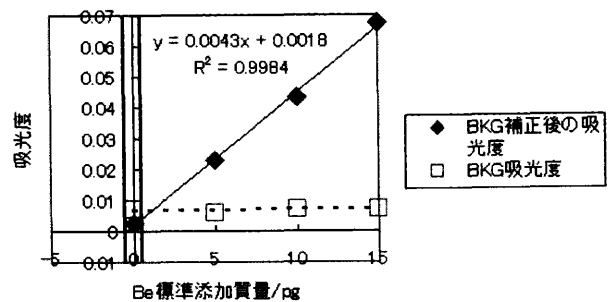
ベリリウムについては、図1に示すように、ふっ化水素酸を添加して前処理を行うと、バックグラウンド吸収が高くなる現象が認められた。バックグラウンド吸収が高いため、重水素補正の原子吸光分析法を用いる場合には、ホローカソードランプ光軸と重水素ラン

プ光軸とを一致させないと、誤差の原因となる。

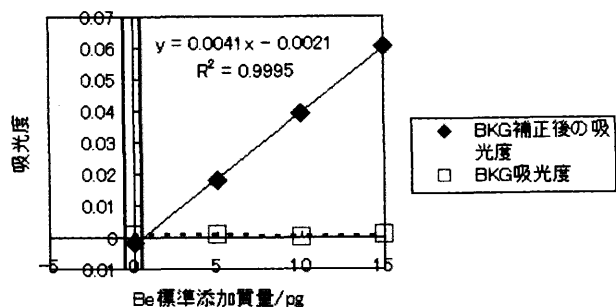
ベリリウムの分析方法の文献を検索したが、電気加熱原子吸光分析におけるバックグラウンド補正法の選択について記したものは見当たらなかった。偏光ゼーマン補正の原子吸光分析法は、ベリリウムに対しては、いわゆるリファレンスモードの吸収(ゼーマン分裂し

表1 ふっ化水素酸を添加して前処理したものと添加しなかったものの分析値の比較。(分析値の単位: ng/m³)

	HF 添加(A)		HF 無添加(B)		B/A(%)	
	検体 1	検体 2	検体 1	検体 2	検体 1	検体 2
Ni	9.9	14	6.8	9.8	69	70
Cr	14	17	5.1	4.7	36	27
Mn	68	63	48	39	71	62
As	1.1	0.56	2	1.4	180	250



(a) HF 添加



(b) HF 無添加

図1 ベリリウムのふっ化水素酸添加、無添加前処理方法の比較(標準添加測定)。検体は平成12年4月に八戸小学校で採取した粉じん。縦線は検出下限。BKGはバックグラウンド吸収の意味。

た原子吸収で、補正に使われる原子吸収を含む)が約40%の強度もあり、単に重水素補正を行うもの比べて感度が悪い。日立の偏光ゼーマン装置のマニュアル⁵⁾には、20 μ l注入の場合、検量線法の定量下限は2 μ g/l (40pg相当)とある。重水素補正法であれば、0.5 μ g/lの溶液20 μ l (10pg)に対して、0.05程度(S/N=20)の吸光度が得られる。環境省マニュアルに記載されているベリリウムの目標定量下限値は0.4ng/m³であり、重水素補正法では検量線法に比べて定量下限が高い標準添加法でも、0.09ng/m³の定量下限値を得ることができる。

ベリリウムの標準添加法による分析で目標定量下限をクリアするためには、重水素補正法を用いることが必須であり、前述のように、重水素補正法ではバックグラウンド吸収の少ないことが必要であった。そこで当所では、ベリリウムの分析の前処理にあたっては、バックグラウンド吸収を与える物質が生成しない方法、すなわち、ふっ化水素酸を添加しない前処理を行うこととした。ふっ化水素酸を添加した場合のバックグラウンド吸収の原因は、ふっ化水素酸によって溶け出した物質の、測定波長(紫外部)付近における分子吸収などの干渉と考えられる。

分析操作の簡略化の立場からは、粉じんとして捕集された重金属類元素すべてを一つの前処理方法で分析することが望ましいが、実際上は、分析に使用できる機器の種類と、サンプリングされた粉じんの分析化学的性質によって、前処理方法を工夫する必要がある。当所でサンプリングした試料を、当所の装置で分析する場合、分析の系統的、偶然的誤差を少なくするために、2つの方法の併用が必要であった。以上、検討した結果、当所での重金属類の前処理方法は元素により2法を使い分けることとした。表2に各元素の前処理方法についてまとめた。

4. 分析方法の前処理の概略

(1) 硝酸・ふっ化水素酸・過酸化水素分解

粉じんを捕集した石英繊維ろ紙から、47mm ϕ のベルトポンチでくりぬいた3枚をセラミックはさみで切り刻み、テフロンつぼに入れる。ふっ化水素酸(3 ml)、硝酸(5 ml)、過酸化水素水(1 ml)を加えて、圧力容器のふたを閉め、ホットプレート上で180~200℃で2時間加熱する。室温まで放冷し、テフロンつぼをホットプレートに載せて加熱

して、乾固する。再び室温まで放冷し、(2→100)硝酸5 mlを加えて、時計皿をかぶせて30分間穏やかに沸騰させて、塩類を溶かす。放冷し、ろ紙(5 B)でろ過する。残渣を(2→100)硝酸で洗って、ろ液を25mlに定容し、検液とする。

(2) 硝酸・過酸化水素分解

粉じんを捕集した石英繊維ろ紙から、47mm ϕ のベルトポンチでくりぬいた3枚をセラミックはさみで切り刻み、テフロンつぼに入れる。硝酸(5 ml)、過酸化水素水(1 ml)を加えて、圧力容器のふたを閉め、ホットプレート上で180~200℃で2時間加熱する。室温まで放冷し、ろ紙(5 B)でろ過する。ろ紙上の残渣を水で洗って、ろ液を25mlに定容し、検液とする。

5. 各元素の機器分析方法の概略

各元素の機器分析方法について検討した結果は表3のとおりである。

(1) 電気加熱原子吸光分析の測定の繰り返し回数

一般的に、電気加熱原子吸光分析は、測定値の相対的な偶然誤差がフレーム法に比べて大きい。そのため、例えば、日本工業規格(JIS)の工場排水試験法(JIS K0102)では、鉛などの電気加熱法での

表2 当所における重金属類分析の前処理方法

元素	分解容器	酸の種類
Ni	圧力容器	HNO ₃ /HF/H ₂ O ₂
Cr		
Mn		
As		HNO ₃ /H ₂ O ₂
Be		

表3 各元素の機器分析方法の概要

元素	原子吸光機器の種類	バックグラウンド補正方法	定量方法	検液の定量下限(μ g/l)	検液の定量上限(μ g/l)
Ni	電気加熱原子吸光	偏光ゼーマン 重水素補正	標準添加	30	100
Cr				20	50
Be				0.3	—
Mn	フレーム原子吸光	偏光ゼーマン	検量線	10	2000
As	水素化物発生原子吸光	なし		0.6	200

分析では標準添加法で3回の繰り返し測定が規定されている。ところが、環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアルの電気加熱原子吸光分析の項には測定の繰り返し回数が見えていない。

繰り返し回数を多く取ると、中央極限定理により、平均化された測定値の誤差は減少する。ところが、電気加熱原子吸光分析は、乾燥、灰化、原子化、クリーンアップ、冷却という一連のサイクルを繰り返すので、フレーム法に比べて時間がかかる。一連の標準添加測定に時間をかけると、装置の感度変動が影響して、測定値に系統的誤差をもたらす可能性がある。

当所では、公定法であるJISの工場排水中の鉛などの分析法の繰り返し回数が3回であることと、前述の相反する2点の兼ね合いを考慮して、有害大気汚染物質調査の電気加熱原子吸光分析では測定の繰り返し回数を2回とした。以下に述べるように、電気加熱原子吸光分析で測定を行うニッケル、クロム及びベリリウムについては、この繰り返し回数から求められた定量下限値は、環境省マニュアルの目標定量下限値をクリアできている。

(2) ニッケル

検液1容積と、4段階の濃度のニッケル標準溶液(0, 25, 50, 75 $\mu\text{g/l}$)1容積とをマイクロピペットを用いて手操作で混合し、標準添加を行う。この溶液の電気加熱原子吸光分析(20 μl 注入)を行い、検液中のニッケル濃度を推定する。なお、オートサンプラーによる標準添加は、ばらつきが大きすぎて用いられなかった。

測定波長、昇温プログラムなどはニッケルの既定値で行う。これを表4に示す。

検液の操作ブランクの値は、30 $\mu\text{g/l}$ 程度である。5回繰り返しの操作ブランク分析から、20 μl の溶液注入での検液の検出下限を求めると10 $\mu\text{g/l}$ 程度である。

大気中のニッケル濃度の検出下限値(3 σ)及び定量下限値(10 σ)の算出方法は以下のとおりである。式(1)に、操作ブランクのニッケル濃度測定値を代入して大気中のニッケル濃度に換算し、5回の繰り返し測定の標準偏差(σ)を求めて、3倍、10倍を、それぞれ検出下限値、定量下限値とする。

$$C = \frac{M \times E \times S}{s \times V_{20}} \quad (1)$$

C: 大気中のニッケル濃度 (ng/m³)

M: 検液中のニッケル濃度 ($\mu\text{g/l}$)

E: 検液体積 (ml)

S: 試料を採取したフィルター面積 (cm²)

s: 分析に用いたフィルター面積 (cm²)

V₂₀: 20℃における大気捕集量 (m³)

このようにして大気中のニッケル濃度の定量下限値を求めると、3 ng/m³程度となり、環境省マニュアルの目標定量下限値4 ng/m³をクリアする。

繰り返し誤差との兼ね合いに基づく厳密な統計的考察はしていないが、吸光度プロットのグラフの湾曲の度合いから、検液の定量上限を100 $\mu\text{g/l}$ とした。これから、装置の定量上限は2000pgとなる。

ニッケルの標準添加測定では、最高750pgを添加する。よって、前述の検液の定量上限から、検液に含まれるニッケルの量の上限は、1250pgであり、当所での測定では、検液濃度125 $\mu\text{g/l}$ に相当する。この制限を少し厳しくして、実際は検液濃度が100 $\mu\text{g/l}$ を超えたら、10倍に希釈して測定することとした。

従って、30 $\mu\text{g/l}$ から100 $\mu\text{g/l}$ までが検液の定量範囲となる。

(3) クロム

検液1容積と、4段階の濃度のクロム標準溶液(0, 5, 10, 15 $\mu\text{g/l}$)1容積との混合によって、標準添加を行う。この溶液の電気加熱原子吸光分析(20 μl 注入)を行い、検液中のクロム濃度を推定する。ニッケルと同様、オートサンプラーを用いるこ

表4 ニッケルとクロムの電気加熱原子吸光分析の条件

項目	Ni	Cr	
測定波長(nm)	232.0	359.3	
スリット幅(nm)	0.2	1.3	
キュベット	パイロ化チューブ形		
キャリアガス流量(ml/min)	200		
同上(原子化時)(ml/min)	30		
温度プログラム	乾燥	80℃→140℃ (40 s)	80℃→140℃ (40 s)
	灰化	1400℃(30 s)	700℃(30 s)
	原子化	2700℃(10 s)	2600℃(10 s)
	クリーンアップ	2800℃(4 s)	2700℃(4 s)

とはできなかった。

測定波長、昇温プログラムなどはクロムの既定値で行う。これを表4に示した。

ニッケルではさほど目立たなかったブランク値がクロムでは高い。これは、石英繊維ろ紙1枚に8 μg 程度のクロムが含まれているためである。ブランクが高いので、分析上はこのブランク濃度から定量上限までどれだけ幅があるかが、問題となる。

前述した前処理法で得られた検液の操作ブランク値は40 $\mu\text{g/l}$ 程度である。5回繰り返しの操作ブランク分析から求めた、20 μl の溶液注入での検液の検出下限は7 $\mu\text{g/l}$ 程度である。大気中のクロム濃度の定量下限値は、ニッケルの場合と同じようにして求めるが、これは4 ng/m^3 程度となる。

吸光度プロットのグラフの湾曲の度合いから、定量上限を50 $\mu\text{g/l}$ とした。このとき、吸光度は0.7程度である。装置の定量上限は1000 pg となる。

クロムでは、ニッケルに比べて分光系の感度変動が少ないので、吸光度の値で定量上限を判断し、標準添加測定で吸光度の上限が0.7を超えたら、検液を希釈してもう一度測定を行うようにする。また、クロムの検液のブランクが40 $\mu\text{g/l}$ で、検液の定量上限が50 $\mu\text{g/l}$ であるから、検液を希釈しないで測定できるのは、清浄地域の検体だけであることに注意する。

(4) ベリリウム

検液5 μl と、ベリリウム標準溶液1 $\mu\text{g/l}$ の0, 5, 10, 15 μl とを混合した4段階の標準添加溶液の電気加熱原子吸光分析を行う。測定波長、昇温プログラム、時定数などはベリリウムの既定値で行う。表5にこれらの条件を記した。なお、ベリリウムについては、オートサンプラーを用いてもばらつきが小さいため、標準添加測定はオートサンプラーを用いた。

前述した前処理法で得られた検液の5回繰り返しの操作ブランク分析から求めた、5 μl の検液注入での検液の検出下限は0.1 $\mu\text{g/l}$ 程度である。操作ブランク値は検出下限未満である。大気中のベリリウム濃度の定量下限値は、ニッケルの場合と同様にして求めるが、0.09 ng/m^3 程度となり、目標定量下限値の0.4 ng/m^3 をクリアーする。

定量上限は求めていない。平成12年度の測定結果では、すべての検液で定量下限未満の濃度であり、上述の標準添加範囲では希釈しない検液をそのまま使用して問題なかった。

(5) マンガン

0.01 mg/l から2 mg/l までの数段階の濃度の標準溶液を調製する。測定の繰り返し回数は1回とする。

5回繰り返しの操作ブランク分析から求めた検液の検出下限値は、0.003 mg/l 程度であり、操作ブランク値は検出下限未満である。大気中のマンガン濃度の定量下限値はニッケルの場合と同様にして求めるが、2 ng/m^3 程度となり、目標定量下限値の15 ng/m^3 をクリアーする。

一般的なフレーム原子吸光でのマンガンの検液の定量上限は2 mg/l であるが、この範囲まで相関係数が1に近く、検量線の直線性が保たれていることが分かった。よって検液の定量上限は2 mg/l とする。表6に分析条件を記した。

(6) ヒ素

検液5 ml に(1 \rightarrow 2)塩酸3 ml 、10%よう化カリウム溶液4 ml を添加して室温で1時間以上放置し、予備還元を行う。これに水を加えて20 ml に定容する。ヒ素の0.1 mg/l 標準溶液0, 1, 2, 5, 10 ml を取り、それぞれに(1 \rightarrow 2)塩酸3 ml 、10%よう化カリウム溶液4 ml を加えて室温で1時間以上放置し、その後、水を加えて20 ml に定容する。装

表5 ベリリウムの電気加熱原子吸光分析の条件

項目	Be	
測定波長(nm)	234.9	
スリット幅	2	
キュベット	パイロ化チューブ形	
キャリアガス流量(ml/min)	2000	
温度プログラム	乾燥	rt \rightarrow 170 $^{\circ}\text{C}$ (30 s) 170 $^{\circ}\text{C}$ (30 s)
	灰化	170 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 700 $^{\circ}\text{C}$ (10 s) 700 $^{\circ}\text{C}$ (20 s)
	原子化	2500 $^{\circ}\text{C}$ (5 s)
	冷却	50 $^{\circ}\text{C}$ (30 s)
	クリーンアップ	2200 $^{\circ}\text{C}$ (10 s)
	冷却	rt(40 s)

表6 マンガンのフレーム原子吸光分析の条件

項目	Mn
測定波長(nm)	279.6
バーナー	アセチレン/空気
バーナー高さ	7.5 cm

表7 ヒ素の水素化物発生原子吸光分析の条件

項目	As
測定波長(nm)	193.7
バックグラウンド補正	なし
計測時間(s)	5
分析回数	1
キャリアガス流量(ml/min)	0.3
コントロールつまみ	6
加熱石英管温度(°C)	1000
Stabilize delay(s)	60
Baseline delay(s)	60

置に1.5%テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(0.5%水酸化ナトリウムを含む)、(1→2)塩酸、水をセットして、水素化物発生原子吸光分析を行う。検液と同じように予備還元した標準溶液を分析して検量線を作成する。表7に分析条件を記した。

予備還元され定容された検液の測定値が検量線の上限を超えた場合には、その予備還元と定容が終わった検液を水で10倍に希釈して、測定する。この際、希釈は酸で行うのではなく、水で行うのであり、ブランクの差し引き計算のしかたに注意する。

平成12年度の測定では、5回繰り返しの操作ブランク分析から検液の検出下限を求めると、検液5mlに対して検出下限が0.2µg/l程度であった。操作ブランク値は検出下限未満である。大気中のヒ素濃度の定量下限値はニッケルと同様にして求める。平成12年度の調査では、大気中のヒ素濃度の定量下限値は0.4ng/m³程度となり、環境省マニュアルの目標定量下限0.2ng/m³以上となったが、同一桁である。

水素化物発生原子吸光分析でのヒ素の検量線は一般的に2次であり、検量線を2次関数とした場合、前述の範囲内で相関係数が1であった。このことから、この一般的なヒ素の水素化物発生原子吸光分析の定量範囲の上限は、当所での分析でも定量上限としてよいことが分かる。

6. 電気加熱原子吸光分析での標準添加法における測定値の誤差の議論

(1) 吸光度依存の偶然誤差

原子吸光分析での偶然誤差の原因は、検出系の雑音によるものもあると考えられるが、とくに電気加熱法では、試料注入の誤差、グラファイトキューベッ

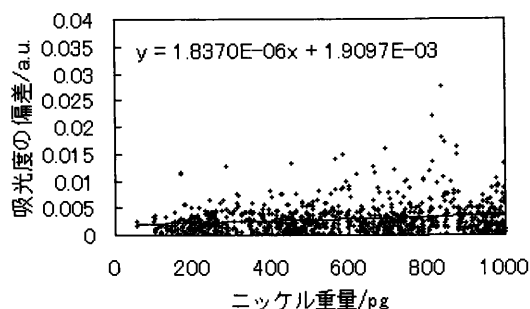


図2 ニッケルの電気加熱原子吸光分析での金属元素重量と吸光度のばらつきとの関係

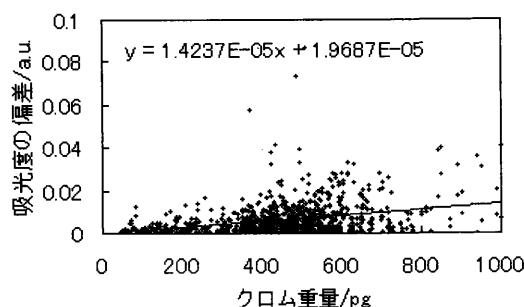


図3 クロムの電気加熱原子吸光分析での金属元素重量と吸光度のばらつきとの関係

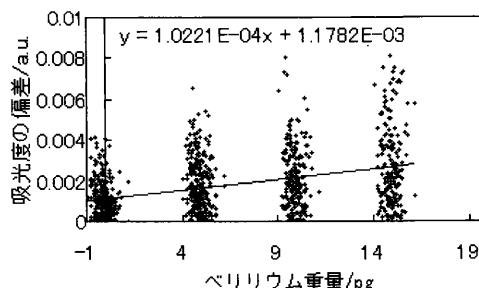


図4 ベリリウムの電気加熱原子吸光分析での金属元素重量と吸光度のばらつきとの関係

ト内での突沸や、原子化された気体の揺らぎによるものもあると考えられる。検出系の雑音は測定元素の重量には依存しないが、後3者の要因は測定元素の重量が多くなるに連れて大きくなっていくと簡単に推測できる。

(2) 測定元素の重量と偶然誤差との関係の解析

このことを、平成12年度の標準添加試験の結果を集計して、定量的に議論してみる。

図2がニッケル、図3がクロムでこれらは偏光ゼーマン装置を用いたものである。図4はベリリウムで重水素補正装置によるものである。標準添加試験

のグラフの近似一次直線から、実測値の吸光度と計算値の吸光度の差を求め、これを吸光度の偏差とし、同時に測定元素の重量を標準添加試験のグラフから求めたものである。当然、測定元素の重量とは、検液に含まれている元素の重量と標準添加した元素の重量との和である。この解析では、検液の中の塩類（マトリクス）の偶然誤差への影響を無視している。

ニッケルが、クロムよりも関係式の切片が大きいのは、ニッケルでは分光系のスリット幅が狭いので、雑音が相対的に大きく、この雑音がニッケルの量に対して一定であるからである。

グラフを見ると分かるように、測定元素の重量が増えるにつれて、偶然誤差が大きくなっていくことがわかる。この原因はやはり、前述したものによるところが大きいのであろう。

(3) 標準添加試験における測定値の誤差の見積もり

前述の解析で、定性的には、測定元素の重量が大きくなるにつれて、誤差も大きくなるということが分かった。よって、標準添加試験で未知試料の濃度が高ければ、未知試料濃度推定のための測定値も高くなり、従って、吸光度に誤差が大きくなる。そうすると、未知試料濃度推定の際の誤差も大きくなると思われる。

このことを定量的に考察すると次のとおりである。前述の解析で、測定元素の重量に対する吸光度

の偏差の関係式を求めた。今、ある標準添加試験を想定する。未知試料の濃度を決め、当所での標準添加測定条件（添加量）を設定する。ついで、上述の求めた関係式によって、測定元素の重量に応じた標準偏差をもつ正規乱数を生成させ、偶然誤差を含んだ吸光度の測定値を生成させる。こうして得た吸光度の測定値から直線近似の最小二乗法で逆に未知試料の濃度を推定する。得られた未知試料濃度の推定値は、偶然誤差を含む。こうして、多数回、この標準添加試験を真似た計算を行い、未知試料濃度推定値の誤差を計算する。未知試料濃度設定値を変えて、それに対する濃度推定値の誤差の関係を算出する。

実際の計算では、標準添加試験を真似た計算を10000回繰り返して、誤差の関係式を得た。添加量、添加段階などは、当所での設定値である。誤差のグラフを以下に示す。

図5のグラフから、ニッケルでは、検液の濃度が100 $\mu\text{g/l}$ ならば、検液の濃度が10 $\mu\text{g/l}$ の場合の10倍よりも小さい誤差をもつことがわかる。従って、ニッケルでは、定量上限値付近の濃度の検液を測定するときには、希釈しないで測定したほうが誤差が少ないことが分かる。このことは、クロムでは対照的である。クロムでは、検出系の雑音に由来する、吸光度に依存しない誤差の割合が低く、図6のとおり誤

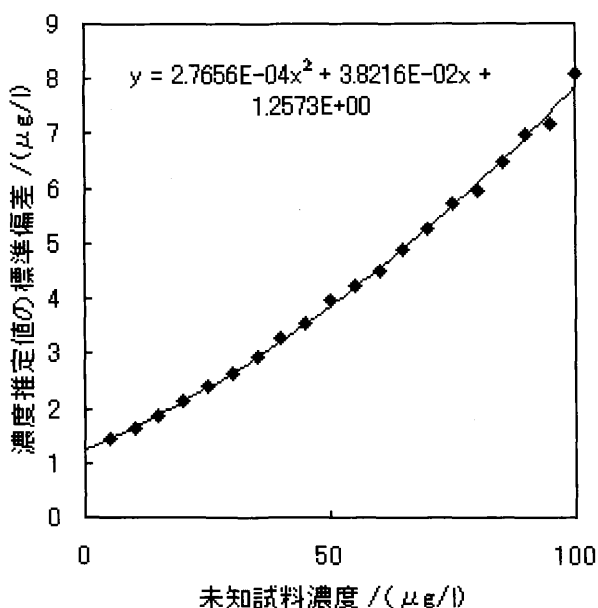


図5 ニッケルの標準添加法の電気加熱原子吸光分析における未知試料濃度とその推定値の標準偏差との関係

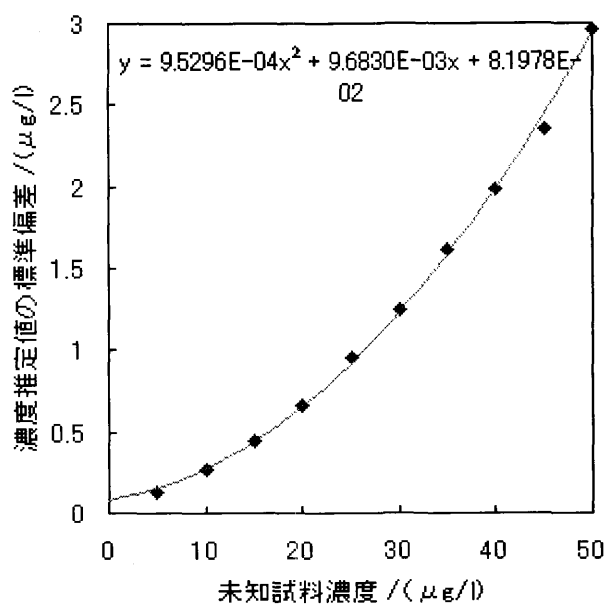


図6 クロムの標準添加法の電気加熱原子吸光分析における未知試料濃度とその推定値の標準偏差との関係

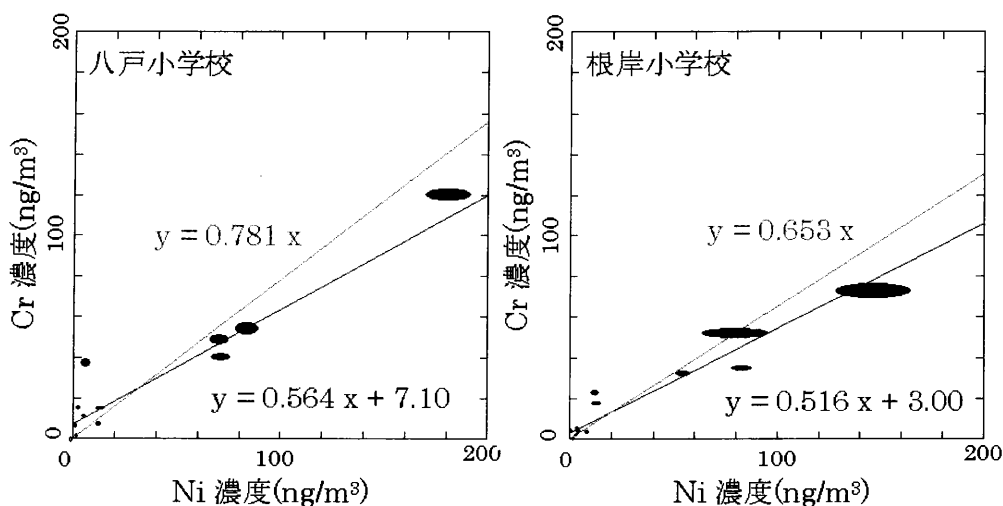


図7 平成12年度の八戸市内の2地点での大気中のニッケルとクロムの濃度の比

差のグラフが著しく下に凸である。クロムの定量上限は $50\mu\text{g/l}$ であるが、これを10倍に希釈して標準添加試験を行うと、誤差は10分の1以下になることが分かる。すなわちクロムは定量上限値付近の濃度ならば希釈して測定するほうがよいことになる。

(4) 誤差の見積もりを応用した環境データ解析

6 (3)の議論は、粉じんの環境濃度推定の誤差の見積もりに応用できる。ブランクを差引くときや希釈して測定したときには、誤差の伝播則に従って、誤差を見積もればよい。

平成12年度の八戸市内の2地点での大気中のニッケルとクロムの濃度の散布図を図7に示す。ここで、大気中濃度の標準偏差は、誤差の伝播則により求め、楕円で表してある。横軸と縦軸双方の誤差を考慮した最小二乗法で近似直線を求め、その傾きなどの違いを5%の危険率で検定したところ、有意差はなかった。従って、これら2地点で、ニッケルとクロムの比率は同一であり、従って、これらの発生源が同一の場所と推定される。

7. 結 論

有害大気汚染物質モニタリングの測定分析方法の検討結果について述べた。測定元素の種類により、前処理でふっ化水素酸を添加すべき元素（クロム、ニッケル、マンガン）と、添加すべきでない元素（ヒ素、ベリリウム）があることが分かり、元素によって2法を使い分ける必要があることが判明した。標準添加法に

よる電気加熱原子吸光分析での測定の繰り返し回数は2回としたが、この回数で、環境省マニュアルの目標定量下限値はクリアできた。ベリリウムの電気加熱原子吸光分析法では、バックグラウンドの補正に関しては、偏光ゼーマン補正法よりも重水素補正法が適当であることが分かった。最後に、標準添加法による電気加熱原子吸光分析結果の誤差の推定について議論した。ニッケルとクロムについて、標準添加測定での未知試料濃度推定に伴う誤差を見積もり、それを八戸市内の2地点の有害大気汚染物質調査結果の解析に応用した。その結果、両元素の発生源が同一の場所であることが推定された。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル，平成9年2月
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル，平成9年8月
- 3) 加藤 雅士 他：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.
- 4) 熊谷 宏之 他：有害大気汚染物質（重金属類）の測定法に関する検討—圧力容器法，ICP発光分析法による多元素同時分析—，福井県環境科学センター年報，28，89-98，1998.
- 5) 日立製作所：ゼーマン原子吸光光度計 分析法解説書 グラファイト炉原子化法，Be-2，1992.