

湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)

第1章 総論

酸性雨問題は国内的な問題であると共に国境を越えた地球環境問題の1つであり、その解決には国際的な共同の取り組みが必要とされている。酸性雨問題の解決への取り組みには、まずその実態を把握する必要がある、そのためには精度の高いデータを得ることが重要である。

湿性沈着は大気中のエアロゾルとガスが、降水や霧など大気中の水によって地面に沈着するプロセスである。本手引き書では降雨または降雪（以下、「降水等」という。）による沈着の測定方法に限定して記述した。

本手引き書は、専門家会合で採択された東アジア酸性雨モニタリングマニュアルに基づいて作成された湿性沈着モニタリング手引き書（平成10年5月、環境庁大気規制課）を同マニュアルの改訂に伴ない、また、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク精度保証/精度管理プログラムの制定にしたがって改訂したもので、日本国内における湿性沈着モニタリングの標準的方法として提示したものである。

第1節 測定方法の概要

1 測定対象物質

本手引き書における湿性沈着成分の測定対象物質は、以下に示す9物質および電気伝導率（EC）の10項目とする。なお、試料捕集地点によっては、本手引き書に示した以外の物質についての分析を行う必要が生ずる場合もあるが、これらの物質の分析方法については、将来別に定めるものとする。

本手引き書で分析方法を示した項目

pHとしての水素イオン（ H^+ ）、塩化物イオン（ Cl^- ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、アンモニウムイオン（ NH_4^+ ）、ナトリウムイオン（ Na^+ ）、カリウムイオン（ K^+ ）、カルシウムイオン（ Ca^{2+} ）、マグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）、電気伝導率（EC）

2 用語の定義と参照資料

本手引き書における用語は原則として該当個所で定義した。この手引き書に定めない事項、測定装置等の校正および測定方法の原理等については、次の参照資料に示される規格等に準ずる。

J I S K 0 0 5 0	(化学分析方法通則)
J I S K 0 1 1 5	(吸光光度分析通則)
J I S K 0 1 2 1	(原子吸光分析方法通則)
J I S K 0 1 2 7	(イオンクロマト分析方法通則)
J I S K 0 2 1 1	(分析化学用語(基礎部門))
J I S K 0 2 1 5	(分析化学用語(分析機器部門))
J I S K 0 0 5 0	(化学分析法通則)
J I S Z 8 4 0 1	(分析値のまるめ方)

- J I S Z 8 4 0 2 (分析・試験の許容差通則)
 J I S Z 8 8 0 2 (pH測定方法)
 J I S K 0 5 5 2 (超純水の電気伝導率試験方法)
 J I S K 0 5 5 6 (超純水の陰イオン試験方法)
 学術用語集化学編 (文部省編)
 分析化学用語辞典 (日本分析化学会編)

その他、特に本手引き書に使用されている用語として以下のものがある。

R₁ : イオンバランス (降水中の陰イオン当量濃度と陽イオン当量濃度の比)

R₂ : 電気伝導率の計算値と測定値の比

完全度 : 一定のモニタリング期間における有効データの比率

外部監査 : 外部監査者による試料捕集、分析機器及びデータの取り扱い等に関する監査

R M : (Reference Material) 標準参照試料または模擬雨水標準試料

N D : (Not Detected) 検出下限値未満

L D L : (Lowest Determination Limit) 定量下限値

D Q O : (Data Quality Object) 精度管理目標値 (DQO)

本手引き書においては、分析値の精度を管理し、かつ、分析精度を保証することを目的として「精度管理目標値 (DQO)」を導入する。精度管理目標値として、東アジア酸性雨モニタリングネットワークにおける精度保証/精度管理プログラムに示される精度管理目標値 (DQO) を準用する。精度管理目標値を表 I-1 に示す。

表 I -1 湿性沈着測定における精度管理目標値

a) 分析の正確さ、精度、降水量測定の正確さおよび試料捕集の完全度 (単位 : %)

正確さ ¹⁾	精度 ²⁾	降水量 ³⁾	完全度 ⁴⁾
85~115	± 15	90以上	80

1) 正確さ(A)はRM分析値との比較から次式により算出する。

$$A = [\text{保証値} - \text{分析値}] / \text{保証値} \times 100(\%)$$

2) 精度(Si)は次式から計算する。

$$S_i = (d_i^2 / 2N_i)^{1/2} / A_v \times 100(\%)$$

ここで、d_i及びA_vは繰り返し測定における分析値の差及び平均値、また、N_iはサンプルペア数である。

3) 降水量(P)は次式から計算する。可能であれば月単位もしくは季節毎に計算し、少なくとも年単位で算出するものとする。

$$P = (\text{捕集装置の試料量から計算された降水量}) / (\text{標準雨量計で測定された降水量}) \times 100(\%)$$

4) 完全度は一定期間内の全降水量のうち、使用可能な確定データの持つ降水量が占める割合である (%TP)。

b) 検出下限値、定量下限値

(イオンの単位: $\mu\text{mol/L}$)

項目	検出下限値	定量下限値
SO_4^{2-}	0.3	1.0
NO_3^-	0.5	1.5
Cl^-	0.5	1.5
NH_4^+	0.8	3.0
Na^+	0.3	1.0
K^+	0.3	1.0
Ca^{2+}	0.2	0.6
Mg^{2+}	0.3	1.0
pH	RMによる繰り返し測定値が ± 0.05 以内で一致	
EC	電気伝導率 0.15mS/m ($1.5\mu\text{S/cm}$)未満の純水について繰り返し測定した値が $\pm 0.02\text{mS/m}$ ($0.2\mu\text{S/cm}$)以内で一致	

3 湿性沈着モニタリングにおける試料捕集

3.1 試料の捕集地点の選定条件

湿性沈着の捕集において捕集地点の選定は特に大切であり、種々の空間スケールで検討する必要がある。捕集地点は調査目的に応じた地域であり、かつ、局所的な発生源の影響が無く、その地域を代表する地点を選定することが大切である。また、長期にわたり測定を継続できる地点を選定することが重要である。また、いろいろな気象パラメータの情報の利用を考慮して、すでにある気象観測所またはそれらの近くから選ばれることが望ましい。試料捕集地点はその後の測定における完全度や地域代表性の評価等によって見直す必要がある。

3.2 試料の捕集地点の分類

試料の捕集地点は調査の目的に応じ、大きく「沈着量モニタリング地点」と「生態影響調査地点」に分類される。「沈着量モニタリング地点」は、酸性物質等の沈着量の時間的・空間的分布に関する基礎的データを収集するためのサンプリング地点であり、モニタリング目的に応じ「リモートサイト」、「ルーラルサイト」及び「アーバンサイト」に細分類される。湿性沈着モニタリング及び乾性沈着モニタリングは沈着量モニタリング地点で実施される。「生態影響調査地点」は酸性沈着の陸域生態系への影響を評価する上で基礎的

なデータを得るための調査地点であり、調査目的に応じ「基礎調査地点」と「生態系解析調査地点」に分類される。土壌・植生モニタリング及び陸水モニタリングは生態系影響調査地点で実施される。

3.2.1 沈着量モニタリング地点

(1) リモートサイト (Remote Sites : 遠隔地域の捕集地点)

リモートサイトは、バックランド地域における酸性沈着の実態を評価することを目的に設置する。モニタリングのデータは、東アジアでの酸性物質の長距離輸送モデルを評価するために利用できる。発生源および汚染源からの局地的影響が最小限にとどめられる地域であることが必要である。したがって、リモートサイトは、都市、火力発電所、大工場などの主要な固定発生源や、高速道路、港湾、鉄道などの主要な移動発生源の影響が最小限にとどめられるよう、それらから十分な距離を保って設置されるべきである。リモートサイトは、気象観測所（特に高層気象観測所）またはその近傍に設置することが望ましい。

(2) ルーラルサイト (Rural Sites : 田園地域の捕集地点)

ルーラルサイトは、田園地区や都市の後背地における酸性沈着の実態を評価することを目的に設置する。モニタリングのデータは、農作物や森林に対する酸性沈着の影響を評価するために利用できる。発生源および汚染源からの局地的影響が最小限にとどめられる地域であることが必要である。したがって、ルーラルサイトは、主要な固定発生源や移動発生源から一定の距離を保ち、それらの影響をできるだけ受けない地域内に設置する。リモート基準を概ね満たすルーラルサイトは、酸性物質の長距離輸送モデルの評価にも利用できる可能性がある。

(3) アーバンサイト (Urban Sites : 都市地域の捕集地点)

アーバンサイトは、都市地域における酸性沈着の実態を評価することを目的に設置する。都市地域と工業地域、ならびにその周辺の地域がこれに含まれる。モニタリングのデータは、構造物や歴史的な記念物に対する酸性沈着の影響を評価するために利用できる。また、都市地域における降水の酸性化の状況やその変化を評価するためにも有用である。

3.2.2 生態影響調査地点

(1) 基礎調査地点

この調査地点は、土壌、植生、陸水に関する基礎的なデータ及びそれらの長期間における変化を蓄積するため沈着量モニタリング地点またはその周辺に設置される。これらの調査地点においては、土壌の理化学性調査、樹木毎木調査、下層植生調査、樹木衰退度調査及び陸水生態系調査が実施される。もしも、基礎調査地点において生態系に衰退や変化が見られたならば、例えば樹幹流や林内雨の集中観測を含む土壌・植生に関する酸性沈着評価のための詳細調査が実施されるべきである。

(2) 生態系解析調査地点

この調査地点は、例えば陸生生態系解析手法や集水域解析などを適用することによってある地域における酸性沈着の全生態系への影響を評価するために設置されるべきである。これらの調査地点は、陸生生態系が酸性沈着に敏感な地点が選定されるべきである。またいくつかの調査地点は生態系が保存された地域内に設置されるべきである。これらの調査

地点においては、生態系における元素の動態、酸性沈着に対する環境の敏感性が調査され、酸性化に関するモデルが開発されるべきである。

3.3 捕集装置の設置地点の選定

試料の捕集地点は、数十年にわたり周辺の土地利用状況がほぼ同一の状態に保たれると見込まれる場所である必要がある。既存のデータに基づき、周囲の地勢と土地利用の種別、年間降水量や卓越風の風向などの気象条件等を検討して、その地域を代表する降水試料が捕集できる地点である必要がある。

地点の選定に際しての EMEP(European Monitoring and Evaluation Programme)ガイドラインでは、地域内の大気の質に影響を及ぼす発生源の大部分が地域外に位置している場合、地点の選定には、主に直近の周囲と 20 km以内の発生源の影響を考慮することが勧告されている。

山頂、鞍部、局地風の影響を受ける海岸、空気のとどむ谷や盆地など局地的な気象条件に支配される地域には設置しない。また、一般に大規模な天然発生源の周辺には設置すべきではない。さらに海水飛沫を受ける海岸地域、地熱活動の影響を受ける火山地域や温泉地域、砂利道、風によって飛散する砂塵の影響を受ける農地や耕作地、アンモニアの影響を受ける牧草地や放牧地など、局地的な発生源や汚染源に支配される地域には設置すべきではない。

3.4 発生源と汚染源からの最小距離

- (1)都市、火力発電所、高速道路などの大排出源から 50 km以内の地域は、リモートサイトから除外する。
- (2)大排出源から 20 km以内の地域は、ルーラルサイトから除外する。
- (3)主要道路（走行台数が1日 500台以上）から 500 m以内の地域は、リモートサイトおよびルーラルサイトから除外する。

3.5 局地的な状況の基準

ルーラルサイト、リモートサイトに捕集装置を設置するための望ましい基準は、以下の通りである。

- (1)開放的で平坦な草地であり、樹木、丘陵などの障害物の影響を受けまいよう十分に離れていること。捕集装置から数m以内には、いかなる障害物も存在せず、捕集装置を陰にする物体が存在しないこと。
- (2)大きな障害物から捕集装置までの水平距離が、少なくとも障害物の高さの2倍であるか、または捕集装置から見た障害物の最上部の仰角が 30度未満であること。
- (3)捕集装置は、廃棄物処分場、焼却炉、駐車場、農作物の野外貯蔵所、家庭の温暖炉などの局地的な発生源や汚染源の影響を受けないこと。これらの発生源や汚染源から 100m以内の地域は除外すること。
- (4)捕集装置と雨量計との間には、2 mを超える距離を保つこと。雨量計と捕集装置は、いずれも降水時の卓越風向に対して垂直に設置すること。

4 試料捕集方法

湿性沈着量は直接的には測定できないため、降水中に含まれる各種の化学物質の濃度と降水量の積で計算されるが、これらの測定は2種類の装置を用いて行われる。濃度の測定は「降水化学組成測定用捕集装置」（以下「降水捕集装置」と略称）で、降水量は「標準雨量計」（わが国では気象庁検定済雨量計を用いる）を用いて行われる。

降水捕集装置は降水時にのみ開き、化学的な妨害や汚染を最小限にとどめて降水を捕集するように設計されている。（降水時開放型捕集装置）

一方、標準雨量計は捕集される降水の化学組成とは無関係に雨や雪の捕集効率を最大限にするように設計されている。

一般に標準雨量計は、降水捕集装置より高い効率と精度で降水量を測定するので、標準雨量計と降水捕集装置とは併行して運転する。また、風の影響を減らすために風避けを設ける。

4.1 試料捕集地点の設備

降水の試料はイオンの濃度レベルが低いと、種々の汚染を受けやすい。現場での試料捕集の重要な目標は、試料捕集効率を最大限にし、試料の完全性を保ったまま測定操作を行うことである。原則として試料捕集担当者を任命する。捕集地点には試料捕集のための建屋と捕集・測定装置を設置するが、両者は50m以上離して設置する。これらの全ての施設は安全のため柵で囲う。降水捕集装置の運転には電力供給が必要である。試料捕集のための建屋には、電力、冷蔵庫、流し、水道、脱イオン水（ 0.15mS/m ($1.5\mu\text{S/cm}$)未満の水、以下「純水」という。）の供給、2種類の電子天秤（1種類は最大秤量15kg、最小秤量1g程度のもの、他の1種類は最大秤量100g、最小秤量0.1mg程度のもの）、データロガー、パーソナルコンピューター、電話、作業台、椅子を備える。

現地での捕集・測定装置として、自動降水捕集装置、標準雨量計および気温、湿度、風向・風速、日射量を測定する気象観測装置を備える。これら全ての装置はデータロガーまたはコンピューターに接続する。降水量は標準雨量計またはその同等品を用いて測定する。

4.2 試料捕集装置

捕集される試料は全て「ウェットオンリー(Wet-only)」の試料である。

最も適切な捕集装置は降水時開放型捕集装置であるが、2個の捕集バケットを持ち、その1個を降水時における降水試料の捕集に、他の1個を非降水時にバケットに沈着する物質の捕集に用いるウェット/ドライサンプラーを使用してもよい。

自動降水捕集装置は、基本的に1個の捕集バケットまたはロート、1個の開閉できるふた、1個の感雨器、1個の試料保存容器からなる。

捕集装置は以下の条件を満たすことが必要である。

- (1) 捕集装置の容器またはロートは、降水開始から1分以内に自動的に開き、降水終了後3分程度で閉じること。
- (2) 湿性試料は乾性沈着による汚染から守られていること。

- (3) 装置内を自動および手動で洗浄できる機能を持つこと。
- (4) 寒冷地および降雪地においても正常に動作すること。
- (5) 捕集装置のバケツまたは瓶のついたロートは、降水の主要成分に対して化学的に不活性であること。
- (6) 捕集バケツまたはロートの高さは、原則として地面から 1.0~1.5m であること。
霧や露による誤作動を防止し、雪を溶かして検知可能にし、また、降雨終了後に残留した雨水を蒸発させて捕集装置を閉じさせるため感雨器は加熱する。
ふたの密閉性を良くするため、通常ふたの下面に柔軟なガスケットを取り付ける。
降水中の主要成分に対し不活性であるためには、捕集用のバケツやロートはポリエチレン、テフロンまたはテフロン被覆のものを用いる。容器は、コストの安さ、耐久性、入手の容易さの点からポリエチレンを用いる。容器の容積は、現場での過去 10年間の 1日最大降水量を考慮して決定する。

4.3 試料捕集期間

試料は原則として24時間毎に捕集する。原則として、地方時の午前9時から1日が始まるものとする。

試料を 24時間毎に回収できない場合は、1週間（7日）毎の回収を行ってもよい。この場合、降水時開放型捕集装置またはウェット/ドライサンプラーによって捕集した試料は必ず冷蔵庫に保存できる機能を捕集装置に装備する（注1）。

4.4 試料捕集と現地での測定

現地では、試料体積と標準雨量計の深さ（降水量）または転倒ます式雨量計の降水量記録から降水量を測定する。試料の回収、捕集容器の設置などの作業に際しては、ポリエチレン製ディスポーザブル手袋を着用して作業する。

(1) 捕集容器（バケツ、ロート、瓶）は、輸送中の破損、遅れ、輸送費等を考慮して、毎回捕集の前に個々の現場で洗浄してもよい。

洗浄した捕集容器は、キャップをするか樹脂製の袋に密閉して捕集装置まで運ぶ。

捕集した捕集容器は、キャップをするか樹脂製の袋に密閉して捕集装置から取り外す。試料のこぼれや汚染の恐れがあるので現地での試料の移し替えは原則として行わない。

(2) 試料体積は原則として重量により測定する。重量測定の方が容易であり、汚染やこぼれを生じにくい。重量測定装置は、試料を秤量する前に既知の重量（基準重量）を測定して校正しておくか、または自動調節精密天秤を使用する（注2）。

(3) 標準記録式雨量計を使用する場合は、通常、試料捕集から数分以内に指示値を読み取る。降水試料が捕集されたかどうかを問わず全ての捕集期間について降水量測定を行う。

4.5 試料の保存および輸送

(1) 現地での保存

電源が確保される場合には、微生物による取り込み等を防止するため、冷蔵保存を推奨する。

(2) 試料の輸送

試料の貯蔵と輸送に用いる瓶は、破損や漏れが生じない丈夫なものを用い、試料を化学的に安定な状態に保たなくてはならない。化学的に安定させるための最も一般的な方法は、a) 輸送時間を最小限にとどめること（例えば夜間輸送サービスの利用）、b) 輸送中に試料を冷却すること（例えば冷凍パックを入れた断熱輸送容器を用いる）、等が考えられる。これらの方法を用いて試料捕集地点から分析機関まで化学的変質を防ぐよう速やかに試料を輸送する。その際、分析機関から清浄な輸送容器を供給する。

（注1）回収は2週間以内毎を原則とするが、測定地点によっては回収が不可能な場合もでてくる。この場合には捕集装置で2週間を超えた期間の捕集が行えるよう、機器の性能を整備する。

（注2）現地での計測が不可能な場合には、実験室に持ち帰って測定してもよい。

5 分析方法の分類と適用

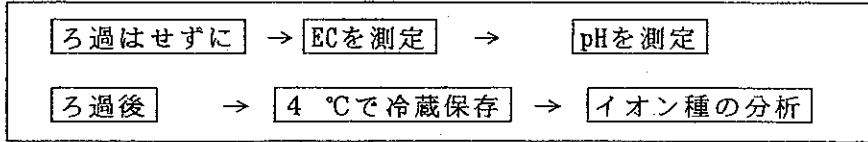
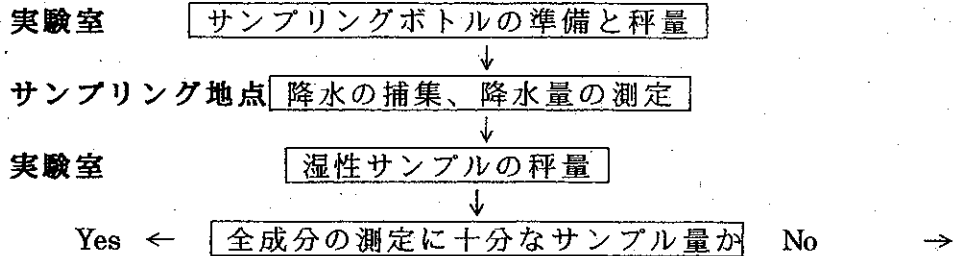
捕集した降水試料について信頼できる測定値を得るためには、適切な分析方法を選ぶことが重要である。降水中の測定対象物質の濃度は、一般に用いる分析方法と分析装置ではその定量下限値付近であることも多いため、できるだけ高感度な分析方法や分析装置を用いる必要がある。降水の分析に推奨される分析方法は、表I-2に示すとおりである。ここに示した分析方法は、本手引き書作成時点において十分な精度および正確さが得られ、かつ多くの分析機関で一般に利用できる分析装置を用いたものである。将来、新しい分析装置や異なった分析装置が採用された場合や、試料の組成が通常と異なっている場合には、方法の修正や改定が必要となる。

表I-2 湿性沈着中の測定対象物質の分析に推奨される分析方法

分析項目	機器分析の方法
p-H	ガラス電極（漏れない内部セルを持つ電極が望ましい）。JIS Z 8802に規定する形式0または形式Iを用いる。
電気伝導率（EC）	電気伝導率計
Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフィー（サプレッサー付が望ましい）
NH ₄ ⁺	イオンクロマトグラフィーまたは吸光光度法（インドフェノール青法）
Na ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	イオンクロマトグラフィーまたは原子吸光法

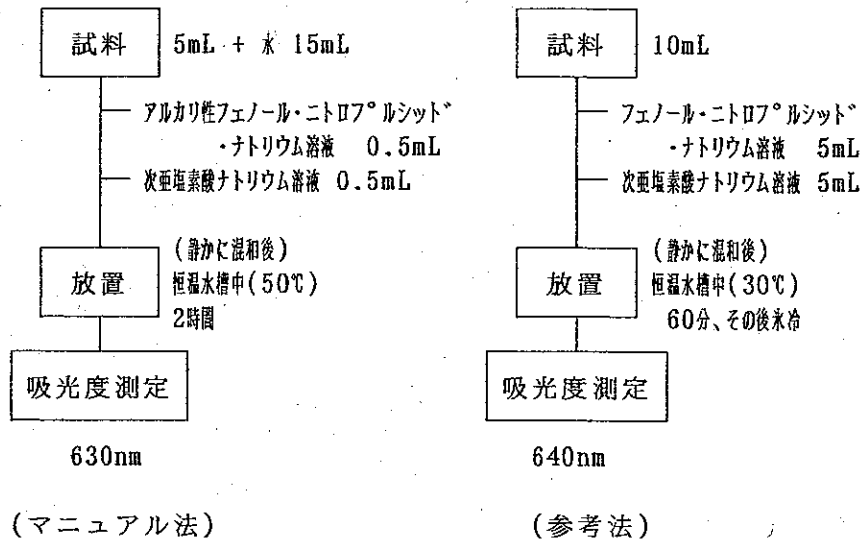
図I-1に湿性沈着の測定分析フローを示した。実験室に到着した試料は、まず、試料重

量を上皿電子天秤で0.1 gの単位で測定し、1 g = 1 mLとして試料量を算出する。全成分の測定に十分な試料量がある場合（概ね30 mL以上）には、可能な限り速やかに、ろ過はせず、まず、電気導電率、pHを測定する。その後清浄なメンブランフィルター（孔径0.45 μ m）でろ過をする。ろ紙は純水でよく洗浄されたものを用いる。ろ過後は冷蔵保存し、速やかに（可能ならば1週間以内に）分析を終了するよう努力する。pH、電気伝導率、陰イオン及び陽イオンの測定値が全部そろおうように努める。

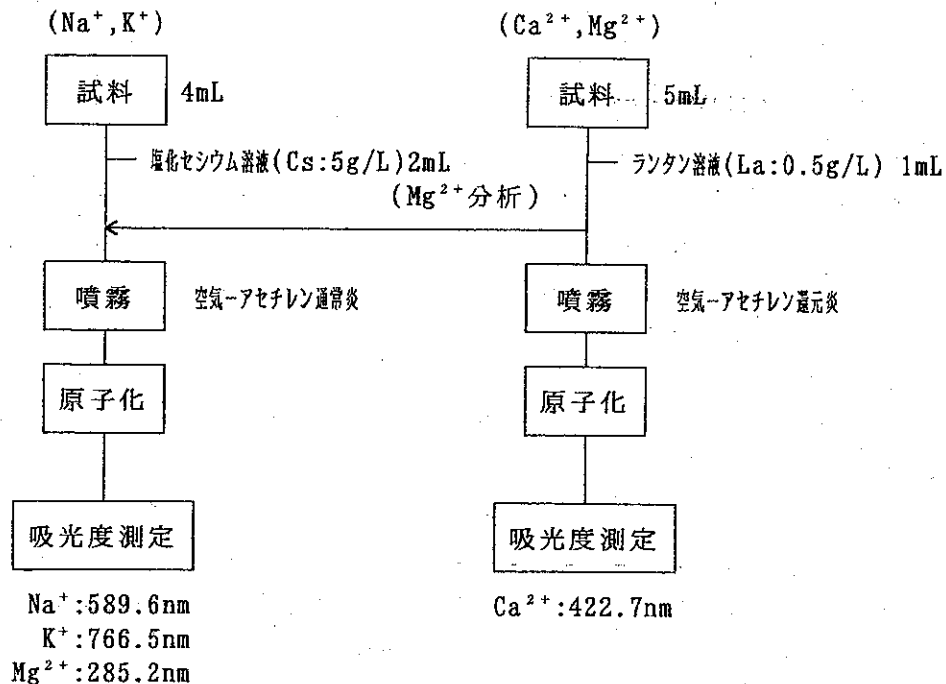


- (1) EC及びpH測定後サンプル量がイオン種分析に十分でない場合
ろ過 → 4℃で冷蔵保存 → 2-10倍に希釈 → イオン種分析
- (2) EC、pH及びイオン種分析にサンプル量が十分でない場合
ろ過 → 4℃で冷蔵保存 → 2-10倍に希釈 → イオン種分析
- 測定優先順位（共通事項）
- 1) イオンクロマトグラフを用いたSO₄²⁻、NO₃⁻及びCl⁻測定
 - 2) イオンクロマトグラフを用いたNH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺及びMg²⁺測定
又は、2)吸光光度法によるNH₄⁺分析
 - 3) 原子吸光光度計を用いたNa⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺測定
 - 4) pH及びEC測定に十分であればそれらも順次測定

a) サンプルングと分析の流れ及び優先順位



b) アンモニウムイオンの吸光光度法



c) 陽イオンの原子吸光光度法

図 I -1 湿性沈着測定分析フロー

5.1 分析の優先順位

試料の量が少ない場合は、測定の優先順位は以下のとおりとする。

- (1) 硫酸、硝酸、塩化物等の陰イオン
- (2) イオンクロマトグラフ法で行う場合には、アンモニウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの各陽イオン
- (3) イオンクロマトグラフ法が利用できない場合には、
 - ① 吸光光度法によるアンモニウムイオン
 - ② 原子吸光法による ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの各陽イオン
- (4) 残りの試料量が、pH及び電気伝導率の測定に十分であればそれらも順次測定する。

5.2 試料の取り扱い

分析機関に到着した試料は、試料量を天秤で確認し、全項目の測定に十分な量（概ね30 mL以上）であれば、まず、電気伝導率、pHをこの順序で測定する。その後、清浄なメンブランろ紙（孔径0.45 μm）を用いてろ過したのち、冷蔵庫に保管しできるだけすみやかにイオン種分析に供する。試料中の測定対象物質の濃度が分析法の測定範囲を超えているものや測定に試料量が不足する場合には、純水で試料を希釈して分析しても良い。この時には使用する純水中の各イオンの量も別に測定して付記する必要がある。

5.3 ろ過

電気伝導率及びpHを測定した試料は、清浄なメンブランフィルター（孔径0.45 μm）を

用いてろ過する。吸引ろ過装置を使用する場合には、メンブランフィルターをろ過装置に装着し、少なくとも300mLの純水で装置を洗浄後試料のろ過に使用するものとする。

5.4 pH及び電気伝導率の測定

(1) pHの測定

降水のpHは3.0から7.5pH単位まで変化する。これを水素イオン濃度で表すと、 $0.1\mu\text{mol/L}$ から $1000\mu\text{mol/L}$ までの間で変化する。pHは水素イオンの活量の逆数の対数をとったものであり、近似的には活量を濃度で置き換えることができる。このとき、水素イオン濃度を $[H^+]$ で表すと次式で示される。

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

降水試料のpHはガラス電極と比較電極を組み合わせた標準的なpH計を用いて電氣的に測定する。

pH計は、種々の仕様やオプションを持ったものが市販されている。

日本においては、pH計はその性能によって表I-3に示す4つの形式に分類されているが(JIS Z 8802)、湿性沈着モニタリング手引き書では、形式0または形式Iの測定器、またはこれと同等以上の性能を持つもので測定する。

表I-3 pH計の形式と繰り返し精度、直線性、
温度の測定精度および校正中の温度の安定性

形式	繰り返し性	直線性	使用するpH標準液の規格	温度の測定精度	校正中の温度の安定性
0	± 0.005	± 0.03 以内	規格pH標準液第1種	$\pm 0.1^\circ\text{C}$	$\pm 0.2^\circ\text{C}$
I	± 0.02		規格pH標準液第2種		$\pm 0.5^\circ\text{C}$
II	± 0.05	± 0.06 以内	同上または調製pH標準液	$\pm 0.1^\circ\text{C}$	$\pm 0.5^\circ\text{C}$
III	± 0.1	± 0.1 以内	調製pH標準液		$\pm 2^\circ\text{C}$

測定機能と参照機能を兼ね備えた複合電極は、測定に必要な試料の量が少なくすむことから、これを使用することが望ましい。

降水試料のpH測定における誤差要因は以下のようなものがある。1)試料の攪拌に伴う流動電流、2)pH計の校正に用いる標準液と試料のイオン強度の違いによる液間電位差、3)試料のイオン強度が小さいことによる応答速度の遅れ、4)校正時と測定時の温度差、5)比較電極の形式、6)試料残留液、7)試料保存容器、8)電極の劣化、9)内部液による試料の影響等。

温度の影響を除くため、測定は $25\pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温槽中で行う。また、電気伝導率が低い降水試料の測定の場合には室内汚染に特に注意する。このような試料で、大気中の二酸化炭素で容易にpH値が変動する場合には、フローセル形電極(液量の少ない時はフロー分析用比較ユニット)を用いるのが望ましい。

試料の量が少ない場合、電気伝導率の測定に用いた溶液の一部をpHの測定に用いるこ

とができる。この場合、pH電極から溶出する塩類による誤差を生じないように、電気伝導率の測定を先に行わなければならない。

(2) 電気伝導率の測定

降水の電気伝導率(EC)は、白金電極面に白金黒めつきを行った電極を組み入れたセルからなる検出部と指示部を用いる電気伝導率計で測定する。

溶液のECは、電気抵抗の逆数であり、 mS/m ($\mu\text{S/cm}$)という単位(注2)で測定され、記録される。ECは、溶液の温度によって変化するので、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温槽中で測定する。また、溶液中に存在する遊離イオンの種類とその濃度依存し、電極の面積とその間隔によっても変化するため、測定装置の校正によってセル定数を求めるか、メータを調整する必要がある。

5.5 陰イオンの測定

塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン等の陰イオンはイオンクロマトグラフ法(IC法)で分析する。IC法は高速液体クロマトグラフ法の一つであり、イオン交換カラム、溶離液および電気伝導率検出器により、無機イオンの定性・定量に極めて有用な分析法である。

IC法は少量の試料を用いて多数の成分を同時に分析でき、自動測定が可能である。しかも、分析に際して有害な試薬をほとんど使用しない。また、操作が簡単であるので均質なデータが得られやすい。

IC法による陰イオンの測定では、分離カラムに第4アンモニウム活性サイトを付けたポリマーを、溶離液に適当な濃度の炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム溶液をそれぞれ用いた場合、20分以内で分析できる。この時、サプレッサー(陽イオン交換膜等)を用いると、溶離液中の陽イオン(ナトリウムイオン)が水素イオンとのイオン交換により除去でき、クロマトのバックグラウンドが低減できるので分析の高感度化をはかれる。

しかし、測定対象成分と保持時間の接近した他の陰イオンがあると、測定が妨害されることがある。例えば、亜硝酸イオンが存在すると、これが塩化物イオンの直後に溶出して、ピークが非対称になる場合もある。また、時には、塩化物イオンの濃度が硝酸イオンに比べて非常に高い場合、硝酸イオンの測定に影響することがある。

IC法による陰イオンの測定範囲と検出限界の1例を表I-4に示す。

表I-4 IC法による陰イオンの測定範囲と検出限界の例

陰イオン	濃度範囲($\mu\text{mol/L}$)	検出限界($\mu\text{mol/L}$)
Cl^-	1.5~200	0.5
NO_3^-	1.5~300	0.5
SO_4^{2-}	1~200	0.3

5.6 陽イオンの測定

アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネ

シウムイオン等の陽イオンは、IC法で同時分析ができる。しかし、IC法の利用ができない場合には、吸光光度法（アンモニウムイオン）、原子吸光法（ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン）によって測定する。

(1) イオンクロマトグラフ法(IC法)

陽イオンのIC法では、分離カラムとして活性表面を持った陽イオン交換樹脂が用いられる。

カラムを選択することにより溶離液を交換することなく、I価とII価の陽イオンを同時に測定することも可能である。保持時間の接近した陽イオンがあると測定が妨害される場合がある。例えば、ナトリウムイオンの濃度が高い試料では、アンモニウムイオンのピークが非対称になり、しばしば著しい誤差となる。この場合、より希薄な溶離液を用いるとピークの分離が向上することがある。

IC法による陽イオンの測定範囲と検出限界の1例を表I-5に示す。

表I-5 ICによる陽イオンの測定範囲と検出限界の例

陽イオン	濃度範囲($\mu\text{mol/L}$)	検出限界($\mu\text{mol/L}$)
NH_4^+	3~1000	0.8
Na^+	1~900	0.3
K^+	1~100	0.3
Ca^{2+}	0.6~300	0.2
Mg^{2+}	1~200	0.3

(2) 吸光光度法(インドフェノール青法)

アンモニウムイオンの測定には、吸光光度法（インドフェノール青法）を用いることもある。この方法は、アンモニウムイオンが次亜塩素酸イオンの共存下でフェノールと反応して生成するインドフェノール青の吸光度（波長 630 nm）がアンモニウムイオンの濃度に比例することを利用するものである。

この方法では次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度が発色を左右する。また、反応物質の濃度やpH、温度あるいは発色後の時間によって吸光度が変化するので注意する必要がある。

(3) 原子吸光(AA)法

採取した雨水試料をアセチレン-空気フレーム中に噴霧し、ナトリウム(589.6nm)、カリウム(766.5nm)、カルシウム(422.7nm)、マグネシウム(285.2nm)について、かっこ内の波長における吸光度を測定して定量する。表I-6に本測定法の測定範囲等の1例を示す。

本測定法による他成分からの影響として、分子吸収による干渉、化学干渉やイオン化干渉がある。分子吸収による干渉の誤差は、連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン補正方式、自己反転補正方式、非共鳴近接線補正方式を用いて補正する。

測定溶液に干渉抑制剤としてランタン溶液を加えて、共存する陰イオンによる妨害（化

学干渉) およびセシウム の添加により試料のイオン化による影響 (イオン化干渉) を抑制できる。

表1-6 AA法による金属イオンの測定範囲と検出限界の例

金属イオン	濃度範囲 ($\mu\text{mol/L}$)	検出限界 ($\mu\text{mol/L}$)
Na ⁺	2~170	0.6
K ⁺	1~120	0.3
Ca ²⁺	3~100	1
Mg ²⁺	0.8~16	0.2

(注2) ECはSI単位では、mS/mを用いることが定められているが、わが国では従来 $\mu\text{S/cm}$ が用いられてきた。本手引き書では混乱をなくすため、当面 mS/mの後に $\mu\text{S/cm}$ をかっこ内に併記する。

6 測定方法の採用のための評価

本手引き書は、酸性雨の測定に対して開発されかつ実績ある測定方法のうち、検証試験等によってその基本的性能が確認できた測定方法を提示したものである。しかし、新規に開発されたり、本手引き書には採用されていないが一般に用いられており、本手引き書に示した測定方法と同等の性能を有する方法は有効に活用されるべきである。

しかし、今後採用する前に以下に示す事項について十分な検討がなされる必要がある。

(1) 試料捕集

- ① 代表性の高いサンプルの捕集が行われているか。
- ② 器具等からの汚染はないか。
- ③ 捕集量は十分か。
- ④ 保存時の変質はないか。

(2) 定性・定量操作

- ① 検出下限値、定量下限値は十分か。
- ② 繰り返し測定の精度は目標管理基準以下であるか。
- ③ イオンバランスや電気伝導率の計算値と実測値は一致しているか。

また、本手引き書に示す分析精度の管理目標を満たしているか。

更に複数の機関による検証試験の結果が公表され、酸性雨に対する測定方法として広く認められることが望ましい。