

第4節 陽イオンの測定

降水中のナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アンモニウムイオン等の陽イオンはイオンクロマトグラフィによって同時に分析できる。

アンモニウムイオンはインドフェノール青吸光光度法、金属イオンはフレイム原子吸光法でも測定できる。

A. イオンクロマトグラフ法

1 概要

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を用いる。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、1価と2価の陽イオンを同時に測定することも可能であるが、使用するカラムによっては、一つの溶離液で1価の陽イオンを測定した後、別の溶離液で2価の陽イオンを測定する。

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。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、さらに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。

2 試薬

(1) 純水：蒸留水またはイオン交換水

(2) 硫酸、硝酸：

試薬特級および原子吸光測定用は精密分析用規格またはそれと同等の純度のもの。

(3) シュウ酸、メタンスルホン酸：試薬特級。

(4) 塩化アンモニウム：試薬特級。105℃で2時間乾燥し、デシケータに保存する。

(5) 溶離液（原液）：①1 mol/L(M)シュウ酸または②市販のメタンスルホン酸（注1）

(6) 溶離液（希釈液）：使用時に調製する（注1）。

①5mMシュウ酸/1mM 2,6-PDCA（2,6-ピリジンジカルボキシル酸）：

溶離液（原液）5 mLを純水で1 Lに希釈し、0.167 gの2,6-PDCAを加える。

②10mM メタンスルホン酸：溶離液（原液）0.65 mLを純水で1 Lに希釈する。

(7) 混合標準原液（イオンクロマトグラフ用）：（各イオン 1000mg/L）

トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する（表 I-8参照）。

(8) 混合標準溶液（ Na^+ :434.8 $\mu\text{mol/L}$ 、 K^+ :255.8 $\mu\text{mol/L}$ 、 Ca^{2+} :250.0 $\mu\text{mol/L}$ 、

Mg^{2+} :411.5 $\mu\text{mol/L}$ 、 NH_4^+ :555.6 $\mu\text{mol/L}$ ）：

混合標準原液を純水で100倍に希釈する。

（注1）これらの溶液の組成等は使用するイオンクロマトグラフによって異なるため、ここでは、①横河アナリティカルシステムズ社製および②ダイオネックス社製イオンクロマトグラフのものを例示した。実際には使用する分析機器で指定されたものを用いる。

3 器具および装置

イオンクロマトグラフ

(1) イオン分離カラム：

陽イオン分離カラム（注2）、サプレッサー（注3）

(2) 試料導入装置：

試験液50～100 μ L程度をカラムに全量導入できる構造（ループインジェクタ）。
オートサンプラーを用いると便利である。

(3) 送液ポンプ：

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なもの。

(4) 溶離液：

①5mMシュウ酸/1mM 2,6-PDCA（2,6-ピリジンジカルボキシル酸）

または ②10mM メタンスルホン酸。

溶離液（原液）を2の(6)に準じて希釈する。使用時調製する。

(5) 検出器：電気伝導率検出器

（注2）例えば、①ICS-C25、ICS-C15または②CG14+CS14がある。（備考1）

（注3）例えば、②CSRS-1リサイクルサプレッサーがある。（備考1）

（備考1）ここに示す商品は、この手引き書の使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたが、これを推奨するものではない。これと同等以上の能力のものを用いてもよい。

4 試験操作

(1) イオンクロマトグラフの分析条件の設定と機器の調整

イオンクロマトグラフの分析条件として、以下の例示は①横河アナリティカルシステムズ社および②ダイオネックス社で使用されたものである。

使用する機種の指示に従って適宜設定する。

使用カラム：陽イオン分離カラム、サプレッサー

溶離相：①5mMしゅう酸/1mM 2,6-PDCA（2,6-ピリジンジカルボキシル酸）
または②10mMメタンスルホン酸

流量：1 mL/min

試料注入量：20～25 μ L

検出器：電気伝導率検出器

(2) 試験液の測定

(a) 新しく溶離液を調製する。

(b) イオンクロマトグラフを最も高い感度のレンジに設定する。

(c) ポンプを用いてカラムへの溶離液の注入を開始する。ウォームアップとして少なくとも30分間、装置を作動させる。

(d) 溶離液を流しながら、ループインジェクタを通じて標準試料を注入し分析を開始する。

(e) 同様に降水試料を注入する。

(オートサンプラを用いる時には、オートサンプラに標準試料と降水試料をセットし、スイッチを入れて分析を開始する。前の試料の測定が、インジェクションループなどの汚染により次の試料の測定に影響を及ぼさないことを確かめるため、標準液の測定後、純水を1回以上測定する。

(f) 得られたクロマトグラム上の測定対象物質のピークのピーク面積またはピーク高さを求め、あらかじめ作成した検量線から降水中の濃度 ($\mu\text{mol/L}$) を求める。

(3) 検量線の作成

(a) 2(8)の混合標準溶液の0~20mLを全量フラスコ(200mL)に取り、純水で定容とする。本標準試料は濃度0を含めて少なくとも5つ以上の標準試料溶液を調製する。この標準試料は毎回の測定の直前に調製する。

(d) 溶離液を流しながら、ループインジェクタを通じて(a)の混合標準試料を注入し分析を開始する。

(c) 得られたクロマトグラム上の測定対象物質のピークのピーク面積またはピーク高さを求め、注入した標準試料の濃度との関係をプロットし、検量線を作成する。このとき、十分な直線性などを確認する。

(4) フィールドブランク値の測定

第1節の4.2のフィールドブランク用試料について、(2)の(c)~(f)の操作を行ってフィールドブランク値を測定する。本試験は毎月1回以上行う。フィールドブランク値は試料データと同じ方法で、FB-1, FB-2, . . . , FB-nとして報告する。

(5) 繰り返し測定

量の多い降水試料を2分割し、一方については同一系列の分析終了後に(2)の操作を行って陽イオン濃度を求める。他方は約4°Cで冷蔵保存した後、1週間以内に同様に分析する。日常的に分析される試料の約5% (10-20試料毎に1試料) について、試料の繰り返し測定を実施し報告する。(注4)。

日常的に分析される試料の約5% (10-20試料に1試料の割合) について、試料の再分析を実施し、報告する。

(6) 装置の感度試験

試料30検体毎に新しい検量線を作成する。検量線を描く毎にRMを測定し、RMの保証値の±15%以内であることを確認する。また、RM測定値をコントロールチャートに描き、それまでに得られている標準偏差の3倍(3 σ)以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う(注5)。

(注4) 次式により繰り返し測定の2つの分析値の間の標準偏差(S_1)を求め、相対標準偏差が15%より大きい時には、再度分析し、より近いものを採用する。

$$S = \{(X_1 - X_2)^2 / 2\}^{1/2}、\text{ここで } X_1, X_2 \text{ は 1 回目、2 回目の測定値。}$$

(注5) 保持時間については、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよい。しかし、1日に保持時間が±5%以上変動するなど比較的短い間に変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近、 $1\sim 10\mu\text{mol/L}$ ）の標準試料を用いて、4の(2)の操作を行って測定する。5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から次式により、各測定対象物質の検出下限値および定量下限値を計算する。ただし、ブランク値のあるものではブランク値を測定し、その大きい方の標準偏差を用いて計算する（注6）。

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s (\mu\text{mol/L})$$

$$\text{定量下限値} = 10s (\mu\text{mol/L})$$

（注6）測定対象物質のいずれかの定量下限値が管理目標値（表I-1参照）より大きい場合には、器具、装置等をチェックして、管理目標値以下になるよう調整する。

B. 吸光光度法

1 概要

インドフェノール青吸光光度法は、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（注1）。

本法の操作においては、東アジア酸性雨モニタリングネットワークにおける湿性沈着モニタリングのための技術マニュアルによる方法と、従来より日本国内で使用されている方法では、試薬濃度等が一部異なっているので、本手引き書では日本国内で使用されている従来法について備考2に併記した（注2）。

（注1）発色は温度の影響を受け、また、最大発色後、次第に退色するので、測定は一定温度で、かつ、一定時間で行う必要がある。発色終了後に冷却して、反応を停止させるのも有効である。

（注2）本測定法による定量範囲は、マニュアル法で $2\sim 111\mu\text{mol/L}$ 、従来法（備考2）で $1\sim 111\mu\text{mol/L}$ である。アンモニアの測定では、実験室等からのアンモニア蒸気による汚染を受けやすいので、十分注意する必要がある。器具等は使用直前に純水で洗浄して使用する。なお、この方法は、他の機器分析に比べて、良好なデータを得るためには熟練が必要である。

2 試薬

- (1) 純水：蒸留水またはイオン交換水（精製直後のものを使用する）。
- (2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液：5.25%次亜塩素酸ナトリウム溶液の250mLを純水で500mLに希釈する。
- (3) アルカリ性フェノール-ニトロプルシドナトリウム溶液（注3）：
水酸化ナトリウム 3.5g + 脱イオン化直後のフェノール 8.5mL + ニトロプルシドナト

リウム 0.04 g を 100 mL の純水に溶かしたものを。溶液は 4 °C で冷蔵保存する。使用期限は 1 週間以内であるので、毎週新しく調製する。

(4) アンモニウムイオン標準原液 (55.6 $\mu\text{mol/L}$; 1000 mg/L)

トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する (表 I-8 参照)。

(5) アンモニウムイオン標準液 (277 $\mu\text{mol/L}$):

アンモニウムイオン標準原液を純水で 200 倍に希釈する。

(注 3) フェノールは有害であるので、使用後に適切な処理をする必要がある。

3 器具および装置

吸光光度計は光源部、波長選択部 (分光部)、試料室、測光部からなる。

(1) 光源部:

タングステンランプ

(2) 波長選択部:

回折格子を備えた分光器

(3) 測光部: 吸光光度検出器で、波長 630 nm に設定したもの。

(4) 50 °C に保てる恒温水槽

4 試験操作

(1) 吸光光度計の分析条件の設定と機器の調整

吸光光度計の分析条件として、以下の一般的な条件を例示する。

これを参考にして適宜設定する。

光源 : タングステンランプ

検出器 : 光電子増倍管、光電池、フォトダイオード、光電管等 (波長 630 nm)

(2) 試験液の測定

(a) 降水試料 5 mL を共栓付試験管 (25 mL) に取り、純水 15 mL を加える。

(b) アルカリ性フェノール溶液 0.5 mL を加えてガラス栓をして振り混ぜる。

(c) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.5 mL を加え、ガラス栓をして振り混ぜる。

(d) 試験管を 50 °C に設定した恒温水槽中に入れ 2 時間加熱する。

(e) この溶液の一部を吸収セルに移し、波長 630 nm 付近の吸光度を測定する。

(f) ブランク試験として水 20 mL を用いて、(b) ~ (e) の操作をして得た吸光度を用いて (e) の吸光度を補正し、あらかじめ作成した検量線から降水中のアンモニウムイオンの濃度を求める。

(3) 検量線の作成

(a) アンモニウムイオン標準液 (0.277 $\mu\text{mol/mL}$) の 0.5 ~ 5 mL を段階的に共栓付試験管に取り、純水を加えて 20 mL とする。

(b) (2) の (b) ~ (e) の操作をして吸光度を測定する。

(c) ブランク試験として水 20 mL を用いて、(2) の (b) ~ (e) の操作をして得られた吸光度を用いて (b) の吸光度を補正する。

(d) (a) の試験管中のアンモニウムイオンの濃度とその濃度に対応する (c) の吸光度の関係

から検量線を作成する。

備考 従来よりわが国で用いられているインドフェノール青法

日本で広く使用されてきた方法（従来法）について以下に示す。マニュアル法と同一の性能を持つことを確認して使用する。

備1 試薬

- (1) 純水：蒸留水またはイオン交換水（精製直後のものを使用する）。
- (2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液：有効塩素量(C%)の次亜塩素酸ナトリウム溶液の(50/C)mL および水酸化ナトリウム7.5gを純水で溶解し500mLにする。
- (3) フェノール-ニトロプルシドナトリウム溶液：
フェノール 5g およびニトロプルシドナトリウム 25 mgを純水に溶解し、500mLとする。
溶液は4℃で冷蔵保存する。使用期限は1週間以内であるので、毎週新しく調製する。
- (4) アンモニウムイオン標準原液(55.6mmol/L;1000mg/L)：
トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する（表I-8参照）。
- (5) アンモニウムイオン標準液(1.11mmol/L)：
アンモニウムイオン標準原液を純水で50倍に希釈する。

備2 器具および装置

吸光光度計は光源部、波長選択部（分光部）、試料室、測光部からなる。

- (1) 光源部：
タングステンランプ
- (2) 波長選択部：
回折格子を備えた分光器
- (3) 測光部：吸光光度検出器で、波長 640nmに設定したもの。
- (4) 30℃に保てる恒温水槽

備3 試験操作

(備1) 吸光光度計の分析条件の設定と機器の調整

吸光光度計の分析条件として、以下の一般的な条件を例示する。
これを参考にして適宜設定する。

光源 : タングステンランプ

検出器 : 光電子増倍管、光電池、フォトダイオード、光電管等（波長 640nm）

(備2) 試験液の測定

- (a) 降水試料10mLを共栓付試験管(25mL)に取る。
- (b) フェノール-ニトロプルシドナトリウム溶液 5mLを加えてガラス栓をして振り混ぜる。
- (c) 次亜塩素酸ナトリウム溶液5mLを加え、ガラス栓をして振り混ぜる。
- (d) 試験管を30℃に設定した恒温水槽中に入れ60分間反応させた後、氷水中で冷却する。
- (e) この溶液の一部を吸収セルに移し、波長640nm付近の吸光度を測定する。

(f) ブランク試験として水10mLを用いて、(b)~(e)の操作をして得た吸光度を用いて(e)の吸光度を補正し、あらかじめ作成した検量線から降水中のアンモニウムイオンの濃度を求める。

(備3) 検量線の作成

(a) アンモニウムイオン標準液(1.11mmol/L)の2~10mLを段階的に全量フラスコ(100mL)に取り、純水を標線まで加える。

(b) 備(2)の(b)~(e)の操作をして吸光度を測定する。

(c) ブランク試験として水10mLを用いて、備(2)の(b)~(e)の操作をして得られた吸光度を用いて(b)の吸光度を補正する。

(d) (a)の試験管中のアンモニウムイオンの濃度とその濃度に対応する(c)の吸光度の関係から検量線を作成する。

(4) フィールドブランク値の測定

第1節の4.2のフィールドブランク用試料について、(2)の(a)~(f)の操作を行ってフィールドブランク値を測定する。本試験は毎月1回以上行う。フィールドブランク値は試料データと同じ方法で、FB-1, FB-2, . . . , FB-nとして報告する。

(5) 繰り返し測定

量の多い降水試料を2分割し、一方については同一系列の分析終了後に(2)の操作を行ってアンモニウムイオン濃度を求める。他方は約4℃で冷蔵保存した後、1週間以内に同様に分析する。日常的に分析される試料の約5%(10-20試料毎に1試料)について、試料の繰り返し測定を実施し報告する(注4)。日常的に分析される試料の約5%について、試料の再分析を実施し報告する。

(6) 装置の感度試験

試料30検体毎に新しい検量線を作成する。検量線を描く毎にRMを測定し、RMの保証値の±15%以内であることを確認する。また、RM測定値をコントロールチャートに描き、それまでに得られている標準偏差の3倍(3σ)以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う(注5)。

(注4) 次式により繰り返し測定の2つの分析値の間の標準偏差(S_1)を求め、相対標準偏差が15%より大きい時には、再度分析し、より近いものを採用する。

$$S = \{(X_1 - X_2)^2 / 2\}^{1/2}、\text{ここで } X_1、X_2 \text{ は 1 回目、2 回目の測定値。}$$

(注5) 感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±15%以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う。

5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近、1~10μmol/L)の標準試料を用いて、4の(2)の操作を行って測定する。5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から次式により、各測定対象物質の検出下限値および定量下限値を計算する。ただし、ブランク値のあるも

のではブランク値を測定し、その大きい方の標準偏差を用いて計算する（注6）。

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

検出下限値 = $3s$ ($\mu\text{mol/L}$)

定量下限値 = $10s$ ($\mu\text{mol/L}$)

（注6）測定対象物質のいずれかの定量下限値が管理目標値（表I-1参照）より大きい場合には、器具、装置等をチェックして、管理目標値以下になるよう調整する。

C. フレーン原子吸光法

1 概要

採取した雨水試料をアセチレン-空気フレーン中に噴霧し、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの原子吸光を測定して定量する。

本測定法の利点は、良好な感度と選択性ならびに分析の迅速性である。

他成分からの影響として、分子吸収による干渉、化学干渉およびイオン化干渉がある。

分子吸収による干渉は、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。

試料液と標準液との間でフレーン内のイオン化の割合が異なることによる誤差（イオン化干渉）（注1）や共存するイオンによる妨害（化学干渉）（注2）は、測定溶液に適当な干渉抑制剤を添加することにより干渉を抑制できる。

（注1）ナトリウム およびカリウムの分析に際して、両元素が相互に干渉し正の誤差を生ずる場合がある。この場合には、干渉抑制剤としてよりイオン化電圧の低いセシウムを添加することにより干渉を抑制できる。

通常の降水では、ナトリウム濃度がカリウム濃度に比べて多量に含まれているので、ナトリウム分析に対してカリウムの干渉は無視できる場合が多い。しかし、逆にカリウムの分析値に対しては、ナトリウムによる干渉の影響がある場合が多いので、セシウムを添加する方がよい。

この場合の目安は、降水試料4mLに対して、塩化セシウム溶液($\text{Cs}:5\text{g/L}$)を2mL添加する。セシウム溶液を添加する場合は、検量線作成時において試料液と同じ条件になるように標準溶液にもセシウム溶液を添加する。

（注2）カルシウムおよびマグネシウムの分析に際しては、アルミニウム等の共存物質による影響を受ける。實際上、降水中に含まれるイオン成分の濃度は低いことが多く、特にマグネシウムの分析では影響を受けないことが多い。しかし、カルシウム分析では微量のアルミニウムが共存しても吸光度が著しく減少するので、干渉抑制剤としてランタンの添加は不可欠である。この場合の目安は、降水試料5mLに対して、ランタン溶液($\text{La}:0.5\text{g/L}$)を1mL添加する。ランタン溶液を添加する場合は、検量線作成時において、試料液と同じ条件になるように標準溶液にもランタン溶液を添加する。

2 試薬

(1) 純水：蒸留水またはイオン交換水

(2) 硝酸：

試薬特級または市販の原子吸光測定用や精密分析用規格あるいはそれと同等の純度のもの。

(3) 塩化セシウム溶液(Cs:5g/L)：塩化セシウム6.33gを純水に溶かして1000mLとする。

(4) ランタン溶液(La:0.5g/L)：酸化ランタン0.293gを塩酸(1+1、2倍希釈)500mLに加えて溶かす。市販の原子吸光分析用のランタン溶液を希釈して使用することもできる。

(5) ナトリウムイオン標準原液(43.5mmol/L:1000mg/L)：

トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する(表I-8参照)。

ポリエチレン瓶に保存する。

(6) ナトリウムイオン標準液(435.0 μ mol/L)：標準原液を水で100倍に希釈する。使用時に調製する。

(7) カリウムイオン標準原液(25.58mmol/L:1000mg/L)：

トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する(表I-8参照)。

ポリエチレン瓶に保存する。

(8) カリウムイオン標準液(255.8 μ mol/L)：標準原液を水で100倍に希釈する。使用時に調製する。

(9) カルシウムイオン標準原液(25.0 mmol/L:1000mg/L)：

トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する(表I-8参照)。

ポリエチレン瓶に保存する。

(10) カルシウムイオン標準液(1000 μ mol/L)：

標準原液10mLを全量フラスコ(250mL)に取り、塩酸(1+1)5mLを加えた後、水を標線まで加える。

(11) マグネシウムイオン標準原液(41.1mmol/L:1000mg/L)：

トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する(表I-8参照)。

ポリエチレン瓶に保存する。

(12) マグネシウムイオン標準液(164.5 μ mol/L)：

標準原液を水で10倍に希釈し、その10mLを全量フラスコ(250mL)に取り、塩酸(1+1)5mLを加えた後、水を標線まで加える。

3 器具および装置

フレーム原子吸光分析装置は、光源部、フレーム式原子化部、波長選択部、測光部からなる。

(1) 光源部：

測定対象金属の中空陰極ランプ(バックグランド補正方式として連続スペクトル光源方式のものでは重水素ランプも同時に装着)

(2) フレーム原子化部：予混合バーナ。

(3) 波長選択部：回折格子を備えた分光器。

(4) 測光部：

検出器は検出器は光電子増倍管、光電管または半導体検出器

(5) バックグラウンド補正：

連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等いずれかの機構のもの。

4 試験操作

(1) フレーム原子吸光分析装置の分析条件の設定と機器の調整

フレーム原子吸光分析条件の一例を示す。

分析線波長 : Na(589.6nm)、K(766.5nm)、Ca(422.7nm)、Mg(285.2nm)

ランプ電流 : 10mA

ガス流量 : Na, K, Mg; 空気-アセチレン通常炎
Ca ; 空気-アセチレン還元炎

バーナ位置 : 高さ 8 ~ 10mm

(2) 試験液の測定

① ナトリウムイオン、カリウムイオン

(a) 試料の4mLをポリエチレン製容器(10mL程度)に取り、塩化セシウム溶液(Cs:5g/L)を2mL加え混和する。

(b) (a)の溶液を、空気-アセチレンフレームを用いた原子吸光分析装置のネブライザからフレーム中に噴霧し、各測定対象物質の分析線波長の吸光度を測定する(注1)。

(c) ブランク試験として水を用いて(a)の操作を行って試料について得た吸光度を補正する。

(d) あらかじめ作成した検量線から降水中の測定対象物質の濃度($\mu\text{mol/L}$)を求める。

② カルシウムイオン、マグネシウムイオン

(a) 試料の5mLを10mL共栓付試験管に取り、ランタン溶液(La:0.5g/L)を1mL加え混和する。

(b) (a)の溶液を、空気-アセチレンフレームを用いた原子吸光分析装置のネブライザからフレーム中に噴霧し、各測定対象物質の分析線波長の吸光度を測定する(注1)。

(c) ブランク試験として水を用いて(a)~(b)の操作を行って試料について得た吸光度を補正する。

(d) あらかじめランタンを加えて作成した検量線から降水中の測定対象物質の濃度($\mu\text{mol/L}$)を求める。

(3) 検量線の作成

(a) 各測定対象物質の標準液の適量(注2)を全量フラスコ(100mL)に取り、純水を標線まで加えて標準濃度系列を調製する。標準濃度系列は濃度0を含めて6種類以上とする。

(b) 各濃度系列に対してそれぞれナトリウム、カリウムでは(2)の①の(a)~(b)、カルシウム、マグネシウムでは②の(a)~(c)の操作を行い、各測定対象物質の量と吸光度の関係をプロットして検量線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

(4) フィールドブランク値の測定

第1節の4.2のフィールドブランク用試料について、(2)の操作を行ってフィールドブランク値を測定する。本試験は毎月1回以上行う。フィールドブランク値は試料データと同じ方法で、FB-1, FB-2, ..., FB-nとして報告する。

(5) 繰り返し測定

量の多い降水試料を2分割し、一方については同一系列の分析終了後に(2)の操作を行ってpHを求める。他方は約4℃で冷蔵保存した後、1週間以内に同様に分析する。日常的に分析される試料の約5%(10-20試料毎に1試料)について、試料の繰り返し測定を実施し報告する。日常的に分析される試料の約5%について、試料の繰り返し測定を実施し報告する(注3)。

(6) 装置の感度試験

試料30検体毎に新しい検量線を作成する。検量線を描く毎にRMを測定し、RMの保証値の±15%以内であることを確認する。また、RM測定値をコントロールチャートに描き、それまでに得られている標準偏差の3倍(3σ)以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う(注4)。

(注1) カルシウムは還元炭で測定し、マグネシウムはナトリウムやカリウムと同様に通常炭で測定する。

(注2) ナトリウム、カリウムは0.5~50mLを取り水で定容にする。カルシウム、マグネシウムは1~20mLを取り試料と同じ条件になるように硝酸(1+1)を加え水で定容にする。

(注3) 次式により繰り返し測定の2つの分析値の間の標準偏差(S)を求め、相対標準偏差が15%より大きい時には、再度分析し、より近いものを採用する。

$$S = \{(X_1 - X_2)^2 / 2\}^{1/2}$$

ここで X_1 、 X_2 は1回目、2回目の測定値。

(注4) 感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±15%以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う。

5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近、1~10μmol/L)の標準試料を用いて、4の4.1、4.2あるいは4.3の各(2)の操作を行って測定する。5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から次式により、各測定対象物質の検出下限値および定量下限値を計算する。ただし、ブランク値のあるものではブランク値を測定し、その大きい方の標準偏差を用いて計算する(注5)。

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s (\mu\text{mol/L})$$

$$\text{定量下限値} = 10s (\mu\text{mol/L})$$

(注5) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が管理目標値(表I-1参照)より大きい場合には、器具、装置等をチェックして、管理目標値以下になるよう調整する。