

湿性沈着モニタリング手引き書

(第2版)

目 次

第1章 総 論	1
第1節 測定方法の概要	1
1 測定対象物質	1
2 用語の定義と参考資料	1
3 湿性沈着モニタリングにおける試料捕集	3
3.1 試料の捕集地点の選定条件	3
3.2 試料の捕集地点の分類	3
3.3 捕集装置の設置地点の選定	5
3.4 発生源と汚染源からの最小距離	5
3.5 局地的な状況の基準	5
4 試料捕集方法	6
4.1 試料捕集地点の設備	6
4.2 試料捕集装置	6
4.3 試料捕集期間	7
4.4 試料捕集と現地での測定	7
4.5 試料の保存および輸送	7
5 分析方法の分類と適用	8
5.1 分析の優先順位	11
5.2 試料の取り扱い	11
5.3 ろ過	11
5.4 pHおよび電気伝導率の測定	12
5.5 陰イオンの測定	13
5.6 陽イオンの測定	13
6 測定方法の採用のための評価	15
第2節 精度保証及び精度管理	16
1 責任体制の明確化	16
2 標準作業手順書(SOP)	16
3 器具・装置の性能の評価と維持管理	16
3.1 試料捕集	16
3.2 機器測定	17
3.3 実験室の監査	21

4 测定の信頼性の評価	21
4.1 分析機器の感度の変動	21
4.2 検出下限値、定量下限値の測定	22
4.3 フィールドブランクの測定	22
4.4 並行捕集測定	22
4.5 繰り返し測定	23
4.6 イオンバランスの検定	23
4.7 電気伝導率の計算値と測定値の比較	23
5 測定データの評価	24
5.1 有効試料の判定	24
5.2 測定期間の完全度の評価	25
6 データの管理	25
6.1 異常値、欠測値の取り扱い	25
6.2 測定操作の記録および結果の報告	25
7 精度管理に関する報告	26
8 精度管理のための活動	26
8.1 監査	26
8.2 ラウンドロビン分析	26
8.3 外部による精度管理プログラム	27
8.4 研修	27
 第2章 各論	28
第1節 試料捕集	28
1 概要	28
2 試薬	28
3 器具および装置	28
3.1 試料捕集装置（降水時開放型捕集装置）	28
3.2 装置の日常的な保守点検	30
4 試料捕集	30
4.1 捕集準備	30
4.2 試料の捕集（捕集期間、頻度）	31
4.3 試料体積と降水量の測定	31
4.4 フィールドブランク試験用試料	31
4.5 並行測定用試料の捕集	31
4.6 試料の保存と輸送	31
5 試料に関する文書記録	32

第2節 pHおよび電気伝導率の測定	33
1 概 要	33
2 試 薬	33
3 器具および装置	33
3.1 pH計	33
3.2 電気伝導率計	34
4 試験操作	35
4.1 pHの測定	35
4.2 電気伝導率の測定	36
第3節 陰イオンの測定	39
1 概 要	39
2 試 薬	39
3 器具および装置	39
4 試験操作	40
5 検出下限値、定量下限値の測定	42
第4節 陽イオンの測定	43
A. イオンクロマトグラフ法	43
1 概 要	43
2 試 薬	43
3 器具および装置	44
4 試験操作	44
5 検出下限値、定量下限値	46
B. 吸光光度法	46
1 概 要	46
2 試 薬	46
3 器具および装置	47
4 試験操作	47
備考 従来によりわが国で用いられているインドフェノール青	48
備1 試 薬	48
備2 器具および装置	48
備3 試験操作	48
5 検出下限値、定量下限値	49
C. フレーム原子吸光法	50
1 概 要	50
2 試 薬	50
3 器具および装置	51

4 試験操作	52
5 検出下限値、定量下限値の測定	53
第5節 測定結果の取り扱い	54
1 測定値の有効性の検討	54
1.1 イオンバランス (R_1) の算出	54
1.2 電気伝導率の計算値と測定値の比較 (R_2)	54
2 フラッグの付与	56
3 測定データの評価	58
3.1 有効データの判定	58
3.2 測定期間の完全度の評価	59

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り、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 用語の定義と参考資料

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、次の参考資料に示される規格等に準ずる。

- JIS K 0050 (化学分析方法通則)
- JIS K 0115 (吸光度分析通則)
- JIS K 0121 (原子吸光分析方法通則)
- JIS K 0127 (イオンクロマト分析方法通則)
- JIS K 0211 (分析化学用語(基礎部門))
- JIS K 0215 (分析化学用語(分析機器部門))
- JIS K 0050 (化学分析法通則)
- JIS Z 8401 (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和と陽イオン当量濃度和の比)

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 濡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、di及びAvは繰り返し測定における分析値の差及び平均値、また、Ni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
S O_4^{2-}	0.3	1.0
N O_3^-	0.5	1.5
C l^-	0.5	1.5
N H_4^+	0.8	3.0
N a^+	0.3	1.0
K^+	0.3	1.0
C a^{2+}	0.2	0.6
M g^{2+}	0.3	1.0
pH	RMによる繰り返し測定の値が±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±0.02mS/m ($0.2\mu\text{S/cm}$)以内で一致	

3 濡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数据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。土壤・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、バックグラウ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、土壤、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、土壤の理化学性調査、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壤・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、空気のよ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ないように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、捕集装置を隠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ため、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（ $0.15\text{mS}/\text{m}$ ($1.5\mu\text{S}/\text{cm}$)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) 捕集装置のバケット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) 捕集バケット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、捕集用のバケット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（バケット、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。これらの方針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

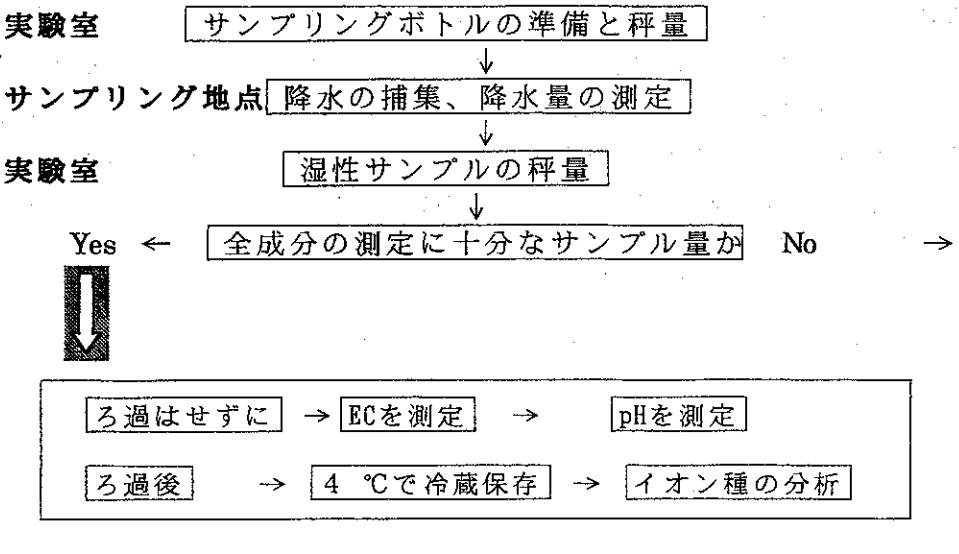
捕集した降水試料について信頼できる測定値を得るためにには、適切な分析方法を選ぶことが重要である。降水中の測定対象物質の濃度は、一般に用いる分析方法と分析装置ではその定量下限値付近であること多いため、できるだけ高感度な分析方法や分析装置を用いる必要がある。降水の分析に推奨される分析方法は、表 I-2 に示すとおりである。ここに示した分析方法は、本手引き書作成時点において十分な精度および正確さが得られ、かつ多くの分析機関で一般に利用できる分析装置を用いたものである。将来、新しい分析装置や異なった分析装置が採用された場合や、試料の組成が通常と異なっている場合には、方法の修正や改定が必要となる。

表 I-2 濡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
pH	ガラス電極（漏れない内部セルを持つ電極が望ましい）。J I S 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 (E C)	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0.1gの単位で測定し、1g=1mL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30mL以上）には、可能な限り速やかに、ろ過はせずにまず、電気導電率、pHを測定する。その後清浄なメジブランフィルター（孔径0.45μm）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。

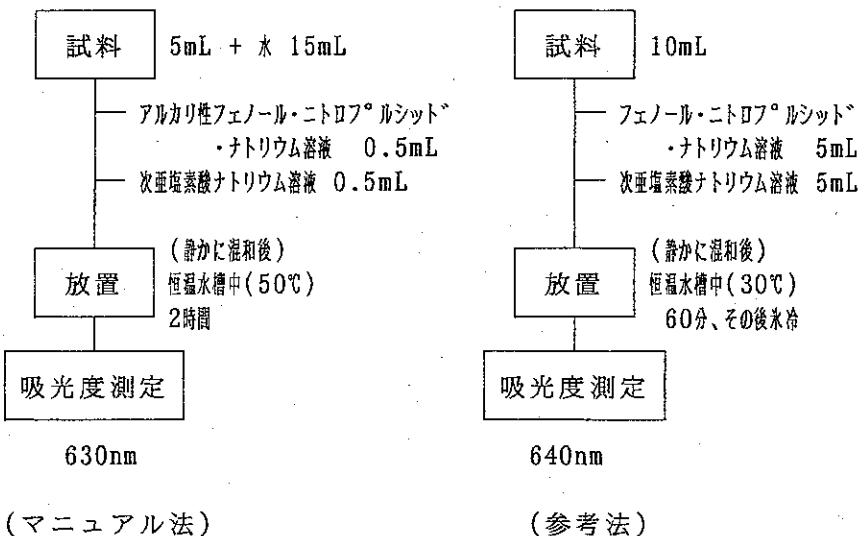


- (1) EC及びpH測定後サンプル量がイオン種分析に十分でない場合
 ろ過 → 4 °Cで冷蔵保存 → 2-10倍に希釈 → イオン種分析
- (2) EC、pH及びイオン種分析にサンプル量が十分でない場合
 ろ過 → 4 °Cで冷蔵保存 → 2-10倍に希釈 → イオン種分析

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 SO_4^{2-} , NO_3^- 及び Cl^- 測定
- 2) イオンクロマトグラフを用いた NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 及び Mg^{2+} 測定
 又は、2) 吸光光度法による NH_4^+ 分析
- 3) 原子吸光光度計を用いた Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 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) サンプリ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

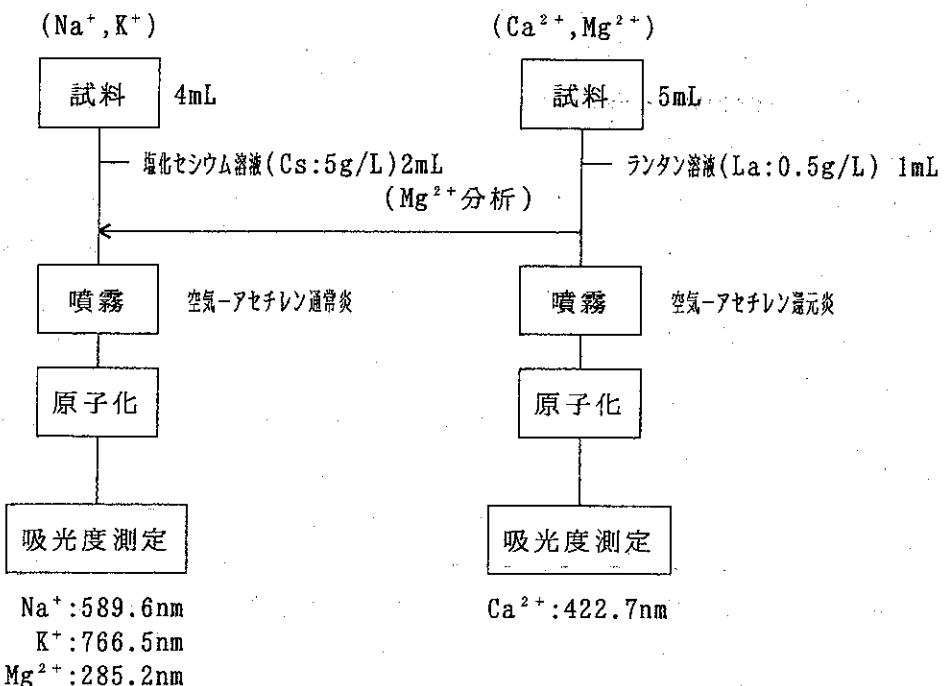


図 I - 1 濡性沈着測定分析フロー

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30mL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0.45μm）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

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

用いてろ過する。吸引ろ過装置を使用する場合には、メンプ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 $[\text{H}^+]$ で表すと次式で示される。

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

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計を用いて電気的に測定する。

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 規格pH標準液第2種	$\pm 0.1^\circ\text{C}$	$\pm 0.2^\circ\text{C}$
I	± 0.02				$\pm 0.5^\circ\text{C}$
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てすむことから、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 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)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種であり、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、サブレッサー(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ンドが低減できるので分析の高感度化をはかる。

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($\mu\text{mol}/\text{L}$)	検出限界($\mu\text{mol}/\text{L}$)
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値とII値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(μmol/L)	検出限界(μmol/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I-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($\mu\text{mol}/\text{L}$)	検出限界($\mu\text{mol}/\text{L}$)
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 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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。

第2節 精度保証及び精度管理

本手引き書が対象とする湿性沈着は、地球規模の問題として国際的な関心も高い。試料の捕集や広域的な手法の統一等、国際的な比較に耐えうる必要がある。したがって、このような湿性沈着の測定において一定の精度を確保するためには、試料採取から、分析、結果の評価まで厳密な精度管理を行う必要がある。

湿性沈着の精度管理は、以下に示す「責任体制の明確化」、「標準作業手順書の作成」、「器具、装置の性能の評価と維持管理」、「測定の信頼性の評価」および「測定データの評価」の基本事項について実施する。これらの事項の具体的対応等については本文中に記す。なお、これらの基本的事項は、実際のモニタリングに先立ってその妥当性について検証しておくことが望まれる。

1 責任体制の明確化

サンプリング担当機関及び試料の化学分析担当機関においては、データの管理及び報告に関する担当者名及び責任者名を明確にする。

2 標準作業手順書(SOP: Standard Operating Procedures)の作成

試験機関においては以下の項目について作業手順を設定し文書化しておく。この作業手順書は、担当者が変わることによる作業内容の変化を小さくするためのものであり、具体的で分かりやすいこと、および関係者に周知徹底しておくことが重要である。

- (1) 測定方法の概要と適用範囲（目的の概略、試料捕集や分析方法の概略）
- (2) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液や分析用試薬、溶液の調製、保管および取り扱い方法
- (3) 試料捕集地点の選定、捕集方法等について
- (4) 試料捕集装置の組み立や、機器、器具の校正方法や操作方法および性能の評価方法
- (5) 捕集試料の保存や運搬方法
- (6) 試料の前処理方法
- (7) 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順および性能の評価方法
- (8) 測定結果の計算、確定、統計的処理等
- (9) 精度管理に関する点検および管理
- (10) 測定の信頼性の評価方法
- (11) 測定操作の全工程の記録（使用するコンピュータのハードおよびソフトを含む）

3 器具・装置の性能の評価と維持管理

3.1 試料捕集

(1) 捕集地点および捕集装置設置地点の確認

試料捕集地点は調査目的に適した区域内にあり、その区域を正しく代表する地点であるかどうか、および局地的な気象条件に支配されないか、大規模な人工的あるいは自然発生源がないことを確認する。また、降水時開放型捕集装置を連続的に安定して運転できる電力の供給体制を確保する。

(2) 捕集装置

試料捕集用の装置は雨量計、降水捕集装置、感雨器から成っているが、試料捕集に先立

つて、以下の点についてチェックする。

a) 使用する純水の電気伝導率が 0.15mS/m ($1.5\mu\text{S/cm}$) 以下であること。

b) 自動降水捕集装置の作動の確認。

- ・感雨器の雨の検知の確認とふたの閉動作の確認

- ・感雨器の加熱の確認

- ・感雨器乾燥後のふたの閉動作の確認

- ・捕集ロートおよび捕集容器の清浄度の確認

c) 標準雨量計の動作確認

降雪と降雨の両者を測定する標準雨量計については、通常、内部ロートと風避けの取り付け、取り外しなど各雨量計毎に定められている保守を定期的に行うことが必要である。

(3) 測定地点の監査

降水モニタリングネットワークの測定地点の監査は、少なくとも毎年1回実施する。この監査では、現地研修と情報交換が行われる。

a) 降水時開放型捕集装置の作動の点検

捕集時の作動を点検するために、監査担当者は1~2滴の純水を感雨器の感知部に滴下する。湿性側パケットを覆うふたが2~3秒以内に外に動いたなら、捕集装置は正常に作動していると判定される。湿性側パケットが開いたなら、パケットの清浄度を点検する。湿性側パケットが開いてから数分間経過した後、監査担当者はセンサー・プレートに触れ、加熱されていることを点検する。加熱されていれば、柔らかい紙もしくは布などでセンサー・プレートから水滴を取り除く。センサー・プレートの乾燥が速まり、ふたが再びパケットを覆わなければならない。

b) 容器洗浄手順の点検

監査担当者は、現地の担当者によって実施される容器洗浄手順と、現場で容器が利用できる状態にあることを点検する。また、現場の純水の質を点検し、電気伝導率 0.15mS/m ($1.5\mu\text{S/cm}$) 以下であることを確認する。

c) 現場での手順とデータ文書記録の点検

監査担当者は、現地職員による現場での全ての日常業務の実施を観察する。これには、試料の操作、装置に関する手順およびデータの報告についての監査を含める。試料の操作を観察した後、監査担当者は現地職員への聞き取り、捕集装置の運転、試料の処理、洗浄水の補給、データの記録について、詳細な情報を集める。また、この聞き取りにより、現地からの問題点の指摘、提案を積極的に収集するとともに、必要な助言、指導を行う。これらの情報はネットワーク全体で整理、保管しておき、技術的改良、手引書の改定などの具体的対応のため基礎資料とする。

3.2 機器測定

測定に用いる器具類、材料および試薬等については、あらかじめ測定対象物質に妨害を及ぼす物質がないことを確認するとともに、測定対象物質のブランク値についても可能な限り低減する必要がある。

測定に当たっては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料および試薬の管理

方法について規格化しておく。

(1) 標準物質および標準試料

測定値は、捕集試料と標準物質の測定結果の比較に基づいて求められるため、測定値の信頼性を確保するためには、可能な限りトレーサビリティの保証された標準溶液、標準物質を用いる。

現在わが国においては、計量標準供給制度（トレーサビリティ制度）に基づいた計量標準供給体制が整備されている。本手引き書における測定対象物質について、現在供給されている標準液を表I-7、表I-8に示す。なお各標準液には使用有効期限が示されている。

表I-7 トレーサビリティ制度に基づく標準物質(pH標準液の種類および精度)

種類	pH値および精度(25°C)		備考
	第1種	第2種	
しゅう酸塩pH標準液	1.679±0.005	1.68±0.015	
フタル酸塩pH標準液	4.008±0.005	4.01±0.015	*
中性りん酸塩pH標準液	6.865±0.005	6.86±0.015	*
りん酸塩pH標準液	7.413±0.005	7.41±0.015	
ほう酸塩pH標準液	—	9.18±0.015	**
炭酸塩pH標準液	—	10.01±0.015	

*: 通常の降水試料の際に使用する標準液である。

**: pH計指示値の直線性を確認するために使用する標準液である。

表I-8 トレーサビリティ制度に基づく標準物質
(pH標準液以外の標準液の種類、濃度範囲および精度)

種類	濃度範囲*	不確かさ(%)	
		100mg/L	1000mg/L
塩化物イオン標準液			
硝酸イオン標準液			
硫酸イオン標準液			
アンモニウムイオン標準液	100mg/L および 1000mg/L	±1.0	±0.6
ナトリウム標準液			
カリウム標準液			
カルシウム標準液			
マグネシウム標準液			

* 市販の標準液の単位はmg/Lであるが、本手引き書の使用に際してはモル単位($\mu\text{mol}/\text{L}$)を用いる。(換算は $\mu\text{mol}/\text{L} = (\text{mg}/\text{L}) \times 1000/\text{分子量}$ によって行う)。

また分析機器の管理に使用する濃度の保証された標準参考試料 (CRM : Certified Reference Material)として NIST SRM 2694-I,-II などがある。

しかし、日常の機器の管理のためには、CRMは高価なため、模擬雨水を調製し、所内標準物質（ワーキングスタンダード）として用いるのが便利である。（注1）

NISTの降水試料の濃度レベル（設定値と保証値）は表 I-9 の通りである。

表 I-9 米国NISTの酸性雨標準試料の設定値と保証値 (イオンの単位: mg/L)

成分	2694-I		2694-II	
	設定値	保証値	設定値	保証値
pH (25°C)	4.3	4.3 ± 0.03	3.6	3.59 ± 0.02
E C (μ S/cm, 25°C)	26	26 ± 2	130	130 ± 2
酸度(m当量/L)	0.05	0.050 ± 0.002	0.3	0.284 ± 0.005
F ⁻	0.05	0.054 ± 0.002	0.1	0.098 ± 0.007
C l ⁻	(0.02)	(0.24)	(1.0)	(1.0)
N O ₃ ⁻	0.5	—	7	7.06 ± 0.15
S O ₄ ²⁻	2.7	2.75 ± 0.05	11	10.9 ± 0.2
N a ⁺	0.2	0.205 ± 0.009	0.4	0.419 ± 0.015
K ⁺	0.05	0.052 ± 0.007	0.1	0.106 ± 0.008
N H ₄ ⁺	—	—	(1.0)	(1.0)
C a ²⁺	0.01	0.014 ± 0.003	0.05	0.049 ± 0.011
M g ²⁺	0.025	0.024 ± 0.002	0.05	0.051 ± 0.003

(2) 前処理

pH及び電気伝導率の測定には湿性沈着試料の前処理は行わない。しかし、試料の保管及びイオン種の分析にはあらかじめ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。試料量が極めて少ないか、試料が高濃度で、通常の測定範囲を超えると判断される場合には、純水で希釀してイオン成分の測定を行っても良い。この場合希釀水の純度を事前に確認する。ただし、pHおよび電気伝導率の測定には希釀した試料を用いてはならない。

(3) 分析機器の調整

第1章1節3に示されている精度管理目標値を達成するため、使用する分析機器を良好な状態で使用できるよう日常から整備点検調整に努めるものとする。

a) pH計

使用するpH計はJIS Z 8802に規定される（表I-3参照）形式0または形式Iあるいはこれと同等の性能を有するものを用い、25±0.5°Cで測定する。恒温槽(25°C)中にpH標準液を浸し、pH計の校正、繰り返し再現性および直線性試験を行い、信頼できる測定値（表I-1 b）に示される値）が得られることを確認する。

付属している温度計についても、標準温度計と比較し信頼できる測定値が得られることを確認しておく。また校正中の温度変動が規格内（形式0では±0.2°C、形式Iでは±0.5°C）に入るよう恒温槽の温度制御ができるることを確認する。

なお、可能であれば、月に1回程度の頻度でpH 4.0～5.0の範囲となるよう調製した塩酸溶液濃度系列を用いた測定を行い、各測定値が所定の範囲内にあることを確認する。

b) 電気伝導率計(EC計)

電気伝導率の測定は25°Cで行うので、恒温水槽(25°C)中でEC計の校正、繰り返し再現性および直線性試験を行い、信頼できる測定値(表I-1 b)に示される値)が得られることを確認しておく。付属している温度計についても、標準温度計と比較し信頼できる測定値が得られることを確認しておく。

c) イオンクロマトグラフ

溶離液の組成、流速の条件を設定し、測定対象イオンが相互に十分に分離できるよう調整し、応答が安定していること、所定の感度(表I-1 b)に示される検出下限値、定量下限値)が得られることを確認する。

d) 原子吸光光度計

中空陰極ランプの電流値、バーナーの高さ、燃料ガスおよび助燃ガスの流量、測定波長、スリット幅等の条件を設定し、応答が安定していること、所定の感度(表I-1 b)に示される検出下限値、定量下限値)が得られることを確認する。干渉の可能性がある場合には、光学的バックグランド補正や添加剤による補正等が適切に行われ、信頼できる測定値が得られることを確認する。

(注1) 過去のクロスチェックで用いられた酸性雨用標準試料濃度と日本における降水の平均的な濃度を表I-10に例示する。

表I-10 過去のクロスチェック用に用いられた酸性雨標準試料の濃度と日本における降水の平均的な濃度例

	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
(クロスチェック用標準試料の濃度)										
第1次調査*	2.86	830	46.8	95.3	13.5	21.2	2.92	0.31	0.74	0.74
関東フロッグ**		73.5	20	20	4	2	10	1	4	4
近畿フロッグ等***	3.74	105	9.56	5.19	2.98	1.0	1.5	0.12	0.13	0.40
(日本における降水の平均濃度)										
ろ過式29地点*	4.7	—	2.64	0.96	3.82	0.39	0.52	0.26	1.97	0.18
自動式5地点*	4.7	—	2.14	1.12	1.68	0.44	0.48	0.13	0.74	0.07
東京都江東区*	4.9	—	2.70	2.14	2.06	0.75	1.18	0.18	0.69	0.07
WMO・綾里	4.6	—	2.34	1.18	4.07	0.13	0.75	0.28	1.74	0.19
神戸・須磨	4.4	26.2	2.55	1.17	1.68	0.32	0.47	0.14	0.77	0.08

単位: EC(μS/cm); イオンの濃度(mg/L); * 環境庁(1次調査:人工雨); **自治体の共同調査(標準); ***同左(雨)

また、環境庁が酸性雨測定分析統一精度管理調査に用いた標準試料の調製方法の一例として表I-11に示す。

表 I-11 模擬雨水標準試料の調製法の一例

a) 原液

試薬	濃度	試薬	濃度
NaCl	0.5(g/L)	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5(g/L)
KNO ₃	0.1(g/L)	HNO ₃	0.005N(0.005mol/L)
CaSO ₄	0.5(g/L)	HCl	0.003N(0.003mol/L)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.3(g/L)		

b) 標準試料(原液を100倍に希釈したもの)の測定濃度範囲 (イオン濃度:mg/L)

測定項目	測定濃度範囲	測定項目	測定濃度範囲
pH	3.5 ~ 4.5	NH ₄ ⁺	1.0 ~ 2.0
EC	50 ~ 150(μS/cm)	Ca ²⁺	1.0 ~ 2.0
SO ₄ ²⁻	5.0 ~ 15.0	Mg ²⁺	0.1 ~ 0.5
NO ₃ ⁻	1.0 ~ 10.0	Na ⁺	1.0 ~ 3.0
Cl ⁻	1.0 ~ 15.0	K ⁺	0.1 ~ 0.5

3.3 実験室の監査

湿性モニタリング試料の測定・分析を実施している機関の実験室に対して、監査が実施されることが望ましい。この監査は測定地点の監査と同時に、もしくは別途に年1回実施されるべきである。監査においては、サンプルの取り扱い、使用機器の状況（使用純水の電気伝導率の確認を含む）、SOPの準備及び実施状況、その他の精度管理活動とそれらの記録について研修と意見交換が行われる。このときの指摘、提案を含む問題点は3.1(3)に準じ基礎資料として整備しておく。

4 測定の信頼性の評価

4.1 分析機器の感度の変動

a) pH計

試料20検体に1回以上、RM（模擬雨水として調製したワーキングスタンダード等）を3回繰り返し測定し、±0.05以内で一致することを確認する。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。

b) 電気伝導率計

試料20検体に1回以上、RM（模擬酸性雨として調製したワーキングスタンダード等）を3回繰り返し測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±0.2mS/m(2μS/cm)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。

c) イオンクロマトグラフ

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の規定値の±

15%以内であることを確認する。また、RM測定値を管理図に描き、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。

さらに、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。比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が±5%以上）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。

d) 原子吸光光度計

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。

4.2 検出下限値、定量下限値の測定

降水中のイオン種の濃度の測定に用いる測定方法（イオンクロマトグラフ法、吸光光度法、AA法）について、検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近、 $1\sim10\mu\text{mol/L}$ ）の標準溶液について、所定の操作により5回以上繰り返し測定を行い、その時の標準偏差(s)を算出し、次式のようにその3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。（ s の単位はイオン濃度と同じく $\mu\text{mol/L}$ とする）

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

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

定量下限値は使用する測定機器や条件によって一般に異なる。機器の分析条件を設定したり、変更した場合等、必要に応じて測定し、得られた定量下限値が表 I-1に示した管理目標値以下であることを確認する。

4.3 フィールドプランクの測定

フィールドプランク試験は、試料捕集装置の汚染の程度を評価し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するため月1回以上実施する。フィールドプランク試験は、試料を捕集した後、まず、ロート部と導管部を洗浄する。その後、捕集装置に純水100mLを加え、通常の試料保存瓶にそれを採取したものについて、通常の降水試料と同様に全測定項目を分析し、測定値を報告する。このとき使用した残りの純水も同様に全項目を分析しフィールドプランク値と比較する。フィールドプランク値は極力低減を図り、測定値の信頼性を図る。通常のフィールドプランク値に比べ高い値が出た場合にはロート部及び導管部を洗浄する。それでもフィールドプランクが高い値である場合にはロート部をさらに洗浄するとともに導管部を交換する。少なくとも、次回のフィールドプランク試験のときにフィールドプランク値が低くなっていることを確認する。

4.4 並行捕集測定

試料捕集の妥当性をみるために、同一の測定地点に設置した同一型式の降水捕集装置

2台を用いた並行試験（同一の捕集、操作、保存の適用）により得られた試料を分析する。本試験により、試料の捕集から分析までの全ての過程について総合的なチェックを行える。

本試験は、捕集装置の性能評価を行うものであり、試料を捕集する前にあらかじめ実施されるべきである。また、既設の測定局にあっては、オーバーオールの評価を行うために重要であり、2つの測定値が30%以内で一致する必要がある。

しかし、本試験は一般の測定局では困難なことも予想され、今後、国内センター等で実施することが望ましい。

4.5 繰り返し測定

化学分析の過程で生じる種々の変動の寄与を評価するため、日常的に分析される試料の約5%（10-20試料に1試料）について、試料の再分析を実施する。量の多い降水試料を2分割し、半分については日常的な分析の直後に分析を行い、他の半分は約4°Cで冷蔵保存した後、1週間以内に分析する。

分析の精密さとして、次式による2つの分析値の間の標準偏差(S_i)から求められる相対標準偏差がDQOの15%より小さいことを確認する。これよりも大きい時には、その原因を調査するとともに再度分析し、より近いものを報告値として採用する。

$$S_i = (\sum d_i^2 / 2N_i)^{1/2}$$

ここに d_i は、2つの分析値の差であり、 N_i は報告に含まれる期間中に検討した試料対の数である。分母の係数2は、両方の測定に関する確率誤差を考慮したものである。

4.6 イオンバランスの検定

電気的中性の原理により、降水中の陰イオン当量濃度の和は、陽イオン当量濃度の和と等しい。したがって、溶存する全てのイオン種を十分な精度で測定できた場合は、両者は等しくなることが期待される。

イオンバランスは次式により計算する（注2）。

$$R_i = \{(C-A)/(C+A)\} \times 100$$

ここで、A、Cはそれぞれ測定した陰イオンおよび陽イオンの当量濃度($\mu\text{eq/L}$)の和であり、次の式によって与えられる。

$$A = \sum n C_{Ai}$$

$$C = 10^{(3-pH)} + \sum n C_{Ci}$$

この式の C_{Ai} 、 C_{Ci} は、それぞれ*i*番目の陰イオンおよび陽イオンの濃度($\mu\text{mol/L}$)であり（注3）、nはイオンの価数である。

降水のイオンバランスの計算(R_i)において、基準を満たすことが必要であるが、基準は、 $(C+A)$ が $50\mu\text{eq/L}$ 未満では $\pm 30\%$ 、 $50\sim 100\mu\text{eq/L}$ では $\pm 15\%$ 、 $100\mu\text{eq/L}$ 以上では $\pm 8\%$ と濃度によって異なっている（表II-4参照）。

基準が満たされない場合には、分析を繰り返すか、または結果が基準を満たされなかつたことを示すフラッグをデータベースに記入する。

4.7 電気伝導率の計算値と測定値の比較

10^{-3} mol/L以下の濃度レベルなどの希薄な溶液では、個々のイオンのモル濃度と（無限大希釈における）モリイオン導電率または当量イオン導電率から、全体の電気伝導率（または比伝導率： Λ ）を次式によって計算することができる。

$$\Lambda_{\text{calc}}(\text{mS}/\text{m}) = \sum n_i C_i \Lambda_i^0$$

ここで Λ_{calc} は、計算によって求められる溶液の電気伝導率である。 n_i はイオンの価数、 C_i は i 番目のイオンの濃度($\text{mmol}/\text{m}^3 = \mu\text{mol}/\text{L}$)であり（注3）、 Λ_i^0 は、無限大希釈における25°Cでの当量導電率（表II-5参照）である。

しかし、一般に当量イオン導電率は、 $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{eq}$ で表されていることが多い、その時は $\Lambda_{\text{calc}}(\mu\text{S}/\text{cm})$ を求め、1/10を乗じて $\Lambda_{\text{calc}}(\text{mS}/\text{m})$ を算出する。

計算によって求めた電気伝導率を次の関係によって降水試料の電気伝導率測定値(Λ_{meas})と比較する（注2）。

$$R_2 = \{(\Lambda_{\text{calc}} - \Lambda_{\text{meas}})/(\Lambda_{\text{calc}} + \Lambda_{\text{meas}})\} \times 100$$

電気伝導率の測定値と計算値との比較(R_2)において、基準を満たすことが必要であるが、基準は R_1 と同様に濃度によって異なる（表II-6参照）。基準が満たされない場合には、分析を繰り返すか、または結果が基準を満たさなかったことを示すフラッグをデータベースに記入する。

（注2）pHが6より大きく、 R_1 が著しく0より大きい場合は、炭酸水素イオン(HCO_3^-)濃度の評価を行い、炭酸水素イオンの寄与を含めて R_1 と R_2 を計算する。ぎ酸、酢酸、または両者が測定される場合には、 R_1 と R_2 の評価に HCOO^- および CH_3COO^- を考慮する。これらの弱酸の濃度($\mu\text{eq}/\text{L}$)は、解離定数 K_a とpHから、以下のように計算される。

$$[\text{HCO}_3^-] = P_{\text{CO}_2, \text{HCO}_3} K_{a,1} / [\text{H}^+] = (360 \times 10^{-6}) (3.4 \times 10^{-2}) \times 10^{pH - 6.35 + 6} \\ = 1.24 \times 10^{pH - 5.35}$$

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{HCOOH}] K_a / [\text{H}^+] = [\text{HCOOH}] \times 10^{pH - pK_a} = [\text{HCOOH}] \times 10^{pH - 3.55}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] K_a / [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{pH - pK_a} = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{pH - 4.56}$$

空気中の二酸化炭素濃度は360 ppmであると仮定する。p K_a で表した炭酸、ぎ酸、酢酸の解離定数は、それぞれ、6.35、3.55、4.56である。

調査地点によっては、フッ化物イオン(F^-)、臭化物イオン(Br^-)、亜硝酸イオン(NO_2^-)が、主要な陰イオンに比してかなりの寄与を与える。その場合にはそれらのイオン種を測定するなどして R_1 と R_2 の計算にこれらの陰イオンを含める必要がある。

（注3）イオンの濃度が(mg/L)表示のときは、次式によりモル濃度($\mu\text{mol}/\text{L}$)に変換する。

$$\mu\text{mol}/\text{L} = \text{mg}/\text{L} \times (1000/\text{モル数})$$

5 測定データの評価

5.1 有効試料の判定

個々の測定値は、4.6、4.7の R_1 、 R_2 等によりイオンバランスのチェック等を受け、必要ならば再分析等を行って確認される。しかし、一定期間のイオンの濃度の測定値分布を見るとき各イオンの濃度が分布から大きく外れていったり、その時の標準偏差(σ)に対して、測定値が 3σ ないし 4σ 以上のものについてその原因を調べる必要がある。

5.2 測定期間の完全度の評価

データの完全度とは、一定のモニタリング期間における有効なデータの比率を言う。湿性試料のデータ完全度として以下の4つの評価方法がある。

- (1) % P C L (% Precipitation Coverage Length)：ある一定期間内で降水量の測定が行われた期間の割合。
- (2) % T P (% Total Precipitation)：ある一定期間の降水量の総量の内、有効な分析値を持つ降水量の割合。
- (3) % V S L (% Valid Sample Length)：ある一定期間内で有効試料を持つ期間の割合。
- (4) % V S M P (% Valid Sample with Measured Precipitation)：有効な分析値を持つ湿性沈着試料の数の割合。

一般にデータの完全度は、一定期間の降水量の総量の内、有効な試料量（即ち、有効な分析値を得られた降水量）の割合によって評価する場合が多い。データの完全度の目標値は、対象期間が年か季節かで異なるが、本マニュアルではDQ0から80%以上とする。

6 データの管理

6.1 異常値、欠測値の取り扱い

分析機器の感度の変動が大きい場合、繰り返し測定の結果が大きく異なる場合、イオンバランスや電気伝導率の測定値と計算値の比が基準値から大きく外れる場合等には、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行い、それでも外れる場合にはフラグを立てる。

このような問題が起こると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、異常値や欠測値が多くなると、調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行って、異常値や欠測値を出さないように注意する。また、異常値や欠測値が出た場合には、出た経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である。

6.2 測定操作の記録および結果の報告

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。測定の記録及び結果の報告に関する書式例を資料2に示した。

1) サイトに関する情報

- (1) 捕集地点（所在地・地点分類・測定項目等）
- (2) オンサイトスケール（150m以内）の周辺状況（建造物、樹木、駐車場、道路、捕集地点の状況、周辺の土地利用状況等）
- (3) ローカルスケール（150m～10km）の周辺状況（主要な道路、交通量、航空、航路、農耕、主要な固定発生源、周辺都市、人口等）
- (4) リージョナルスケール（10km～50km）の周辺状況（大規模な固定発生源、主要道路、都市、人口等）

2) 試料捕集に関する事項

- (1) 試料捕集に使用する装置や器具の調整（装置の写真と設計図、型式と製造元等）
- (2) 試料捕集条件（捕集地点、捕集日時、温度、風向、風速等調査地点に関する詳細な各種情報）

- (3) 現場での測定記録（フィールドブランク値、試料重量（体積）、降水量等）
 - (4) 試料の種別（雪、雨、氷雨等）と汚染（顕著な懸濁物質、鳥糞、昆虫等）
 - (5) 試料の履歴（輸送の頻度と梱包方法等）
- 3) 分析操作に関する事項
- (1) 分析装置の校正および操作
 - (2) 測定値を得るまでの各種の数値
- 4) 結果の報告

7 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録しデータと共に保管する。精度管理に関する報告書式例を資料3に示した。

- (1) S.O.Pに規定されていること
- (2) 日常的点検、調整の記録（装置の校正等）
- (3) 標準物質等のメーカー名及び分析機器の測定条件の設定と結果
- (4) 検出下限値および定量下限値の測定結果
- (5) 分析機器の感度変動
- (6) 繰り返し測定結果
- (7) イオンバランスおよび電気伝導率チェックの評価
- (8) 監査結果

8 精度管理のための活動

8.1 監査

1) 測定地点の監査

降水モニタリングネットワークの測定地点の監査は、少なくとも毎年1回実施する。この監査では、下記の事項についての点検と現場研修及び情報交換が行われる。詳細は本章第2節3.1(3)参照。

- a) 降水時開放型捕集装置のふたなどの作動点検
- b) 容器洗浄手順の点検
- c) 現場での手順とデータ文書記録の点検

2) 実験室の監査

湿性モニタリング試料の測定・分析を実施している機関の実験室に対しては、監査が実施されることが望ましい。この監査は測定地点の監査と同時に、もしくは別途に年1回実施されるべきである。監査においては、サンプルの取り扱い、使用機器の状況（使用純水の電気伝導率の確認を含む）、SOPの準備及び実施状況、その他の精度管理活動とそれらの記録について監査担当者からの指導、助言、現地担当者からの問題点の指摘、技術的提言などの意見交換が行われる。

8.2 ラウンドロビン分析

精度保証/精度管理活動の一環として、毎年、1つの基準分析機関が作成し配布する精度

管理試料を全ての分析機関に送付し、分析結果を統計解析する。これをラウンドロビン(Round robin)分析という。これらの相互較正の結果は、分析機関に存在する問題点の検討と解決法の発見のため、そして分析精度の向上のために利用する。

8.3 外部による精度管理プログラム

東アジア酸性雨モニタリングネットワークが稼動している間、以下のことを目的とする外部による精度保証プログラムを継続する。

- (1) 測定が期待された通りの精密さと正確さで実施され、報告されていること、また、全ての測定活動が正確に文書として記録されていることを確認する。
- (2) 変動の原因を特定し、測定の正確さ、精密さ、完全さを改善するための変更や管理を勧告する。
- (3) 測定受託者による精密さと正確さの評価を証明する。
- (4) このネットワークと他の国際的・国内的ネットワークとの間で、測定方法や精度保証データの評価と比較を行う。

8.4 研修

技術研修を実施する。

第2章 各論

第1節 試料捕集

1 概要

湿性沈着の測定結果を正しく評価するためには、試料が、調査の目的に相応した地域から、正確に捕集されたものである必要がある。

本手引き書では湿性沈着の内で降水の捕集方法について記載する。

2 試薬

(1) 水：蒸留水またはイオン交換水 ($0.15\text{mS}/\text{m}$ 未満)

(2) 殺菌剤（バイオサイド）：固体で常温で不揮発性のもの。

チモール（2-イソプロピル-5-メチルフェノール）が推奨される（注1）。

（注1）冷蔵できる場合には殺菌剤を用いなくても良い。しかし、有機酸を測定対象とする場合は必ず使用する。バイオサイドを使用する場合には、前もって分析操作に対する評価を行う必要がある。また、実験排水には十分な配慮が必要である。

3 器具および装置

3.1 試料捕集装置（降水時開放型捕集装置）

試料捕集用の装置は雨量計、降水捕集装置、感雨器から成っている。捕集ロートまたはバケットを収容し、感雨器とモーターで作動する密閉式のふたのあるもので、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ができるもの。

装置は周辺温度 $-20\sim40^\circ\text{C}$ の範囲で安定に動作すること。ただし、試料捕集部と試料保管部を一体型とすることができない場合は、採水部を室外に、試料保管部を 0°C 以上に空調された室内に設置する分離型の仕様とする。

装置のきょう体はステンレス鋼製とする。特に離島、沿岸等の海塩の影響を強く受ける地点では、防錆に配慮したきょう体とする。降水捕集装置の容器またはロート以外の部分に雨水が入らないように、密閉性を良くする。

捕集装置は1日毎（9時から翌日9時まで）に自動交換でき、7日間分の捕集が可能であること（注2）。また、保存は 4°C 前後に制御できるもの。

降雪地域では、雨量計、降水捕集装置、感雨器の周りに風避けを設置するが、風避けによって汚染が引き起こされないよう注意する。風避けとしては、アルターシールド(Alter shield)、ニファシールド(Nipher shield)、トレチャコフシールド(Tretyakov shield)、ワイオミングシールド(Wyoming shield)、ソ連式二重柵シールドなどがある。

（1）降水捕集装置（受水器）

受水器は口径200mm程度の一定のサイズとする。ロート部の立ち上がり部は200mm以上かつロートの開口面より上方に捕集の障害となるものがないこと。また、降雪地域では温水式（約 5°C ）のロートの使用などにより、雪についても効率よく捕集できること。試料の

捕集効率は無風状態で95%以上とする。

捕集容器は、原則として朝9時から翌朝9時までの一日毎の捕集ができ、捕集容器の自動交換が可能で、連続して7日間の捕集ができる。なお、オーバーフローした場合の対策として、オーバーフロー一分を貯水できる容器を備えること(注2)。オーバーフロー一分についても通常の通り分析を行い報告する。

材質はポリエチレン、テフロンまたはテフロン被膜製のものを用いる。ただし、原則として、ロート、試料保存容器およびこれらの連結部分は同一の材料とする。

(2) 感雨器

感雨器は、無指向性で、少なくとも毎時0.05 mmの降雨強度、直径0.5mmの雨滴を検知する能力を持つものとする。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。

具体的には気象庁JMA-80型地上気象観測装置の製作および取り付け仕様書に準拠する。

感雨の有無は無電圧接点出力とし、センサー部の材質は概ね5年以上腐食に耐えられるものを用いる(注3)。

なお検知面を鳥糞から保護するため、感雨器の周囲に数本の針を立てる。

(3) ふたの構造

ふたの役割は、降水等が無いとき受水器を密閉し、大気中のガスやエアロゾルからの汚染を防止し、試料の蒸発を最小限に留めることにある。ふたの開閉は、開くときは1分以内に、閉じるときには3分程度とし、降り終わりにおけるふたの開閉動作に2分間の待機時間を設定できるもの。ふたの密閉度は通常の使用状態で冷却ファンを動作させても捕集容器またはロートを通過するガス量は1 L/min以下であること。

ふたの密閉を良くするため、通常、ふたの下面に柔軟なガスケットを取り付け、また、ロートの保守と清掃を行うため、ふたは手動で開閉できるようにする。

降雪地域で用いる捕集装置は、ふたの上にステンレス鋼製またはテフロン被膜の尖った屋根を設ける(注4)。

(4) 雨量計

標準雨量計またはその同等品を使用する(注5)。

雨量計の捕集率に対する風の影響を減らすため、雨量計の周りに風避けを設ける。

試料捕集装置と雨量計は2 m以上離し、降水時の主風向に対して垂直になるよう設置する。

(5) 洗浄装置

洗浄装置は、受水ロートおよび試料配管などに対する化学的な汚染を最小限に留めるために洗浄するものである。

洗浄方法は、純水を用いる自動洗浄とし、特に受水器の洗浄は死角が生じない様な構造のノズルを用いる。洗浄は24時間に1回とし、毎時午前9時とする。

なお設定した洗浄時間帯に降水があった場合は、洗浄を行わない。また、自動洗浄以外に各部が手動で容易に洗浄できる機能を持ち、各部の汚染状態が目視で確認できる構造であること。

3.2 装置の日常的な保守点検

各地で実施する標準的な保守点検作業は、装置、標準雨量計等の日常的な点検と保守が含まれる。典型的な保守点検作業として以下のものが含まれる。

- ・センサーの正しい応答と加熱の点検
- ・ふたの開閉作動の点検
- ・装置と標準雨量計の両者のロートの点検
- ・試料捕集部に入った落葉等異物の除去

(注2) 測定地点によっては、7日毎の試料回収が困難な場合もある。この場合は、2週間を限度とした自動交換機能を持つ捕集装置を使用してもよい。

(注3) 降雪地域で使用する感雨器は、風避け器具を取り付けるかまたは赤外線式降雪感知器を用いる。

(注4) 雪がふたの上に積もることや、開いたときに受水器に吹き込むことを防止する。

(注5) わが国では気象測器の精度を保持するために特定の気象測器について検定制度が設けられている。雨量計もその対象となっており、使用する雨量計は、以下に定められた測器もしくはこれと同等以上の性能を有する必要がある。雨量計についての検定対象となる測器の種類とそれとの検定公差は以下のように定められている。

1) 雨量計の検定公差(器差)

a)	貯水型指示雨量計(セルシン式雨量計を除く)	
	表わす雨量 10mmまで	0.2mm
	10mmを超えるとき表わす雨量の2%	
b)	転倒ます型雨量計	
	表わす雨量 20mmまで	0.5mm
	20mmを超えるとき表わす雨量の3%	

2) 雨量ます

1目盛りの誤差	0.02mm
---------	--------

4 試料捕集

4.1 捕集準備

(1) 捕集容器の洗浄

捕集容器(パケット、ロート、瓶)は、実験室においてあらかじめ研究室用洗剤と水に48時間浸してから洗浄し、蒸留水または純水で2回ゆすいだ後、洗浄水の電気伝導率が $<0.2\text{mS/m}$ ($<2\mu\text{S/cm}$)であることを確認しておく。更に毎回捕集の前に個々の現場で純水で洗浄する。捕集装置に用いるロートは、定期的に純水で良く洗浄しキムワイプなどの清潔な紙で拭う。

(2) 容器の捕集装置への運搬と装置からの取り出し交換および試料操作場所への運搬

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搬したり、捕集装置から取り出す。

(3) 試料の試料操作場所への運搬

捕集試料を運搬中は、捕集容器はキャップをするか樹脂製の袋に密閉し、試料のこぼれや汚染を防止する。試料の汚染やこぼれが生ずる恐れがあるので現地での試料の移し替えは行わない。

4.2 試料の捕集(捕集期間、頻度)

リモートサイト、ルーラルサイト、アーバンサイトにおいては、試料は原則として 24時間毎に回収する。したがって、捕集パケットを用いる場合、降水の有無に拘わらずパケットを毎日交換する。原則として、午前 9 時 00 分から 1 日が始まるものとする。

4.3 試料体積と降水量の測定

降水量は、気象庁検定済標準雨量計またはその同等品を用いて、現地で測定・記録する。標準雨量計と降水捕集装置とは並行して運転する。

現地では、試料体積と標準雨量計の深さ（降水量）または記録計を用いる。

(1) 試料体積は重量測定によって測定する。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。現場での秤量ができない場合には、実験室に持ち帰って測定しても良い。

(2) 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を測定する。

4.4 フィールドプランク試験用試料

フィールドプランク試験は、試料捕集装置の汚染の程度を評価し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うために、月に 1 回以上実施する。フィールドプランク試験は、試料を捕集した後、まず、ロート部と導管部を洗浄する。その後、捕集装置に純水 100mL を加え、通常の試料保存瓶にそれを採取したものについて、通常の降水試料と同様に全測定項目を分析し、測定値を報告する。このとき使用した残りの純水も同様に全項目を分析しフィールドプランク値と比較する。フィールドプランク値は極力低減を図り、測定値の信頼性を図る。通常のフィールドプランク値に比べ高い値が出た場合にはロート部及び導管部を洗浄する。それでもフィールドプランクが高い値である場合にはロート部をさらに洗浄するとともに導管部を交換する。少なくとも、次回のフィールドプランク試験のときにフィールドプランク値が低くなっていることを確認する。

4.5 並行測定用試料の捕集

既設の測定地点に設置した降水捕集装置の他に同一型式の装置をもう 1 台用いて同様に捕集したものを並行測定用試料とする。しかし、一般の測定局での並行測定用の試料捕集は困難であるので、本試験は酸性雨モニタリングネットワークセンター等で系統的に実施することが望まれる。

4.6 試料の保存および輸送

(1) 現地での保存

電源が安定して供給される場合には、冷蔵庫を用いた冷蔵保存が推奨される。試料の入っている保存容器を装置から取り出し、速やかに密栓する。サンプリング担当者は、保存容器を取り扱う際、常に使い捨ての樹脂性の手袋を着用する。

試料の汚染やこぼれを生ずる恐れがあるため現地での試料の移し替えは行わない。

試料体積を測定した試料は、微生物による変質を防止するため、空気の出入りを少なくし、光を遮断するとともに5°C以下でかつ凍結しない温度に保つため冷蔵庫内に保存する。

(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で、試料を化学的に安定な状態に保たなくてはならない。化学的安定性を達成する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（例えば冷凍パックを入れた断熱輸送容器を用いる）である。分析機関から清浄な輸送容器を供給する。

試料体積を測定した試料は、微生物による変質・吸収等を防止するため冷蔵する。

5 試料に関する文書記録

1つの地点で捕集された全ての降水試料は、試料のラベルとデータ書式に以下の情報を記入することによって識別する。この情報は、「試料記録書式」あるいは「現場観測報告書式」と呼ばれる印刷された書式に、以下の定量的および定性的情報を記録する。

- ・測定地点名
- ・試料の識別番号
- ・試料捕集開始年月日、開始時刻、終了年月日、終了時刻
(降水開始時刻と終了時刻)
- ・試料体積または重量（捕集容器重量を含む）
- ・標準雨量計による測定値
- ・試料の種別（雪、雨、氷雨、それらの混合、雹）
- ・試料の汚染（顕著な懸濁粒子状物質、鳥糞、昆虫）
- ・装置の状態（作動が正しい/正しくない）
- ・測定地点の状況（農業、工業、車両の活動）
- ・担当者による特記事項（通常と異なる状況、問題、観察事項）
- ・補充の必要性（輸送容器、純水、冷凍パック等）
- ・担当者の氏名

試料記録は分析機関へ送られる試料に添付する。

第2節 pH及び電気伝導率の測定

1 概要

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 $[\text{H}^+]$ で表すと次式で示される。

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

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計を用いて電気的に測定する。

降水の電気伝導率(EC)は、白金電極面に白金黒めっ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。溶液の電気伝導率(EC)は、電気抵抗の逆数であり、 mS/m ($\mu\text{S/cm}$)という単位(注1)で測定され、記録される。ECは、溶液の温度によって変化し、溶液中に存在する遊離イオンの濃度とその種類に比例する。また、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。本手引き書ではpH及びECは25±0.5°Cに保った恒温槽中で測定する。

(注1) 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、 mS/m の後に $\mu\text{S/cm}$ をかっこ内に併記する。

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) フタル酸塩pH標準液(pH4.01校正用)、中性りん酸塩pH標準液(pH6.86校正用)
およびほう酸塩pH標準液(pH9.18校正用)：
市販の標準溶液で溶液トレーサビリティーの保証されたもの（表I-7参照）。
- (3) 塩化カリウム：
JIS K 8121に規定する塩化カリウムをめのう乳鉢で粉末にし、500~600°Cで約1時間加熱し、デシケータ中で放冷する
- (4) ストック溶液A(0.1M塩化カリウム溶液)：
全量フラスコ(1L)にあらかじめ乾燥した塩化カリウム 7.456gを純水に溶かし、25°Cにおいて純水で定容にする。
- (5) ストック溶液B(0.01M塩化カリウム溶液)：
全量フラスコ(100mL)にストック溶液A 10mLを取り純水で100mLにする。
- (6) RM：市販の保証値のあるものまたは模擬雨水（第1章第2節3.2参照）。

3 器具および装置

3.1 pH計

ガラス電極と比較電極を組み合わせたもので、pH7及びpH4の調節ができ、±0.01pH単

位まで測定可能なものを使用する（注2）。JIS Z 8802の形式0または形式Iのものを用いる。

(1) 測定電極：ガラス電極（注3）（注4）

(2) 比較電極：（注4）

カロメルまたは銀/塩化銀電極を用いることができるが、一定した電位を持つものであれば、それ以外の比較電極を用いても良い。測定機能と参照機能を兼ね備えた複合電極は、試料の必要量が少ないためこれを使用することが望ましい。

(3) 温度計：

JIS B 7413に規定する50°Cまたは100°Cの浸没線付ガラス製水銀棒状温度計またはこれと同等の性能を持つ温度計。

(4) 25°Cを保てる恒温槽

(5) 使用するセルの直径に応じたプラスチックまたはガラス製の容器

3.2 電気伝導率計

電気伝導率計は検出部（セル）と指示部からなり、0.1~100 mS/m(1~1000 μS/cm)の測定レンジを持たなくてはならない。また電気伝導率計の精度は±0.5%以内、正確さはレンジの±1%以内でなくてはならない。

(1) 検出部：

検出部は白金電極面に白金黒メッキを行った電極を組み入れたセルからなる。

セルは測定濃度によって表II-1に示すような適切なセル定数のものを用いる。降水試料のE.Cのレンジは、0.5~100 mS/m(5~1000 μS/cm)である。セルは水中に保存する。

(2) 指示部：

指示部は、測定演算のための電気回路、操作部などを含む。

(3) 温度計：

JIS B 7413に規定する50°Cの浸没線付ガラス製水銀棒状温度計またはこれと同等の性能を持つ温度計。

(4) 25±0.5°Cに保てる恒温槽

(5) 使用するセルの直径に応じたプラスチックまたはガラス製の容器

表II-1 セル定数と測定範囲

セル定数(*)		測定範囲	
m ⁻¹	(cm ⁻¹)	mS/m	μS/cm
1	0.01	2以下	20以下
10	0.1	0.1~20	1~200
100	1	1~200	10~2000
1000	10	10~2000	100~2x10 ⁴
5000	50	100~2x10 ⁴	1000~2x10 ⁵

(*) セル定数 m⁻¹ × 0.01 = cm⁻¹

(注2) pH電極は、純水の中（電極は光合成をする藻類が付着しやすいので、室温が25°Cを超える場合は、長時間にわたって純水の中に電極を保存することは望ましくない）、7.4 mS/m(74μS/cm)の塩化カリウム標準溶液の中、 10^{-4} Mの酸（硫酸）の中、または充てん溶液の中に入れて保存する。使用前にpH電極を純水で完全に洗浄する。

(注3) 長く乾燥状態にあったガラス電極は、あらかじめ水に浸して平衡に達してから使用する。

(注4) ガラス電極や比較電極が汚れている場合は、必要に応じて洗剤や塩酸(1+20、20倍希釀)で短時間洗い、更に流水で十分洗う。比較電極の内部液（塩化カリウム溶液）の交換や電極の取り扱い等は当該の取扱説明書を参照する。内部液の劣化は測定値の精度に大きく影響するので注意する。

4 試験操作

4.1 pHの測定

(1) pH計の校正

(a) pH計、恒温槽の電源を入れ、25°Cになるまで暖機運転を行う。室温が25°Cを超える場合は冷却機を併用する。

(b) 校正の前に、製造元から供給される充てん溶液を電極に満たしてから、検出部（ガラス電極、比較電極、温度計等）を純水で繰り返し3回以上入念に洗浄し、きれいな柔らかい紙（キムワイプ、テッシュペーパ、ろ紙）や脱脂綿等で拭っておく。

(c) 中性りん酸塩pH標準液(pH6.86)をガラスピーカ(20mL)にとり25°Cの恒温槽に入れ、検出部を浸す。水温が25°CであることおよびpH計の指示値が安定したことを確認した後、調整つまみで指示値を6.86に合わせる（注5）。

(d) ガラス電極の検出部を純水で繰り返し3回以上洗い、きれいな柔らかい紙等で拭っておく。

(e) フタル酸塩pH標準液(pH4.01)をガラスピーカ(20mL)にとり25°Cの恒温槽に入れ、検出部を浸す。スパン調整ダイアルを調節して指示値を4.01に合わせる。

(f) 再び(a)～(e)の操作を行い、pH値の指示値がpH標準液に対応するpH値に対して±0.02で一致するまでこの操作を繰り返す。

(g) ほう酸塩pH標準液(pH9.18)について同様な測定操作を行う。この時のpH指示値が9.18±0.03以内で一致することを確認する（注6）。

(h) 既知のpHを持つ参照溶液(RM)について同様な測定操作を行う。この時のpH指示値がpH標準液の25°CのpH値に対して±0.02以内で一致することを確認する（注7）（注8）。

(2) 試料の測定

(a) 恒温水槽中で試料温度を25°Cに保つ。

(b) 校正したpH計の検出部を水で繰り返し3回以上洗い、きれいな柔らかい紙等で拭っておく。

(c) 試料をガラスピーカ(20mL)にとり、検出部を浸し、おだやかに数秒間かくはんする。この操作を2回以上繰り返して共液洗浄を行ってから、ピーカを25°Cの恒温槽内に静置し、pH計の指示値が安定した後、指示値を読み取り、水温とともに記録する。一定値が得られるまでpHを測定する。(注5)(注9)(注10)。

表I-2 規格pH標準液の各温度におけるpH値(**)

温度 (°C)	pH値				
	しゅう酸塩	フタル酸塩	中性りん酸塩	ほう酸塩	炭酸塩
	第2種	第2種	第2種	第2種	第2種
15	1.67	4.00	6.90	9.28	10.12
20	1.68	4.00	6.88	9.22	10.06
25(*)	1.68(*)	4.01(*)	6.86(*)	9.18(*)	10.01(*)
30	1.68	4.02	6.85	9.14	9.97
35	1.69	4.02	6.84	9.10	9.92

(*)印の25°CにおけるpH値については、表I-7参照

(**) 調製pH標準液および規格pH標準液の第1種については、JIS Z 8802の表3および表4を参照のこと。

(3) フィールドプランク値の測定

第1節4.2のフィールドプランク用試料について、(2)の(a)～(c)の操作を行ってフィールドプランク値(使用した純水の値を含む)を測定する。本試験は毎月1回以上行う。フィールドプ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。

(4) 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°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。

(5) 装置の感度試験

R M (模擬雨水として調製したワーキングスタンダード)を3回繰り返し測定し、±0.05以内で一致することを確認する。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。本試験は20試料に1回以上の割合で実施する。

4.2 電気伝導率の測定

(1) 電気伝導率計の校正

- (a) 電気伝導率計の電源を入れて暖機運転を行う。
- (b) ストック溶液B(0.01M 塩化カリウム溶液)を純水で希釈し、0.0001M、0.0005M、0.001Mの塩化カリウム溶液の濃度系列を調製する。
- (c) 純水で測定セルを2～3回洗った後、測定セルに示された測定上端まで純水を満たし、25±0.5°Cに保ってECの測定を行う。測定値が±3%で一致するまで溶液を数回取り替え、測定を繰り返し、その電気伝導率を求める。
- (d) (b)で調製した濃度系列に対して(c)の操作を行って電気伝導率を測定する。
- (e) 測定した電気伝導率と既知の塩化カリウム溶液の電気伝導率(表II-3)の関係をグラフにプロットして検量線を作成する(注11)。
- (f) 既知の電気伝導率を持つ参照溶液(RM)について同様な測定操作を行う。校正線から読んだ電気伝導率の値が参照値と±3%以内で一致することを確認する(注7)。この校正是、2月に1回程度の頻度で行う。

(2) 試料の測定

- (a) 恒温水槽中で試料温度を25°Cに保つ。
- (b) 純水で測定セルを2～3回洗った後、試料で2～3回洗う。測定セルに示された測定上端まで試料を満たし、25±0.5°Cに保ってECの測定を行う。測定値が±3%で一致するまで試料を数回取り替えて測定を繰り返し、そのECを求める(注9)。
- (c) 校正線から試料のECを求める。

表II-3 塩化カリウム溶液の電気伝導率

a) 濃度

b) 温度

濃度 (M)	電気伝導率(25°C) (mS/m)	温度 (°C)	電気伝導率(0.0005M) (mS/m)
0.0001	1.49 (14.9)	20	6.68 (66.8)
		21	6.82 (68.2)
0.0005	7.39 (73.9)	22	6.95 (69.5)
		23	7.10 (71.0)
0.0010	14.70 (147.0)	24	7.24 (72.4)
		25	7.39 (73.9)
		26	7.54 (75.4)
		27	7.69 (76.9)
		28	7.84 (78.4)

かっこ内は(μS/cm)単位

(3) フィールドプランク値の測定

第1節の4.2のフィールドプランク用試料について、(2)の(a)～(c)の操作を行ってフィールドプランク値を測定する。本試験は毎月1回以上行う。フィールドプランク値(使用した純水の値も含む)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。

(4) 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)の操作を行つ

てEC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。

(5) 装置の感度試験

模擬雨水として調製したワーキングスタンダードを3回繰り返し測定し、その測定値の変動が検量線作成時値に比べて±0.2mS/m(±2μS/cm)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。

本試験は20試料に1回以上の割合で実施する。

(注5) pH標準液は25°C±0.5°Cで測定する。

(注6) 本操作は、pH計指示値の直線性を確認するために行う。直線性が規格を満足しない場合は、比較電極の内部液の交換、電極の交換等の措置をした後、その原因を取り除いて使用する。なお、市販のpH計の中には、pH4、7、9の標準緩衝液を用いた3点校正を行えるものもある。

(注7) この操作は電極の劣化をチェックするためである。RM溶液のpHが過去の測定に比べて、0.10pH単位より大きい変化を示しているが、電気伝導率が変化していない場合には、電極を点検する。両方とも大きな差が見られるときにはRM溶液を新しく調製する。

(注8) 降水試料のpH測定における誤差要因として、校正に用いるpH標準液と降水試料のイオン強度の差が大きいことに起因する液間電位差の発生や電極の劣化が挙げられる。これらをチェックする方法として、2次標準液として塩酸などの強酸を希釈して用いるのが有効である。2次標準液としては、既知濃度の塩酸を用いて、pH4.0~5.0程度の濃度となるよう調製する。これを毎月1回程度pHを測定し、塩酸濃度から計算したpH値との一致を確認することが望ましい。

(注9) 試料の量が少ない場合、EC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電極からの塩類の溶出による誤差を生じないように、ECの測定を先に行なうことが大切である。

(注10) 緩衝性の低い試料は、容易にpHが変化するためpHが±0.1の繰り返し性が得られない場合ある。この場合には、pH値が±0.2で一致する値を平均してpH値を算出する。また、大気中の二酸化炭素で容易にpHが変動する場合には、フローセル形電極を使用すると良い。

(注11) 電気伝導率計の感度は非常に安定している。したがって、日常の管理では、測定する試料の濃度近辺または参照試料(RM)による感度チェックを行い、検量線作成時と比べて5%以内で一致することを確認した後に測定する。

第3節 陰イオンの測定

1 概要

降水中の陰イオンで重要な項目は、硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオンである。ローカルな問題としてフッ化物イオン、亜硝酸イオン、モノカルボン酸、ジカルボン酸あるいは亜硫酸イオン、リン酸イオン、臭化物イオン等も重要になる場合がある。

イオンクロマトグラフ (IC) 法は原理的には高速液体クロマトグラフ法に分類され、溶離液を移動相に、イオン交換体を固定相とした分離カラム内で試料中のイオン種成分を展開溶離させ、移動相の電解質溶液を低導電率の物質に変換するためにイオン交換膜等の除去システムを用い（サプレッサー方式）、汎用性の高い導電率検出器で測定するのが基本的な構成である。除去システムを使用しない方式（ノンサプレッサー方式）の装置も市販されている。

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ンドが低減できるので分析の高感度化をはかれる。

2 試薬

- (1) 純水：蒸留水またはイオン交換水
 - (2) 炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム：試薬特級
 - (3) 硫酸：試薬特級
 - (4) 溶離液①（原液：0.4M (mol/L) 炭酸ナトリウム / 0.4M (mol/L) 炭酸水素ナトリウム溶液）（注1）：炭酸ナトリウム 84.79 g と炭酸水素ナトリウム 67.24 g を 2 L の純水に溶かす。
 - (5) 溶離液②（原液：0.18M 炭酸ナトリウム / 0.17M 炭酸水素ナトリウム溶液）（注1）：炭酸ナトリウム 19.60 g と炭酸水素ナトリウム 14.28 g を 1 L の純水に溶かす。
 - (6) 再生液（原液；①1.5M 硫酸または②5M 硫酸）（注1）：
それぞれ硫酸 80mL または 270mL を純水 600mL に加えた後、純水で 1 L にする。
 - (7) 混合標準原液 (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 (SO_4^{2-} : 208 $\mu\text{mol/L}$ 、 NO_3^- : 161 $\mu\text{mol/L}$ 、 Cl^- : 282 $\mu\text{mol/L}$)：
混合標準原液を純水で 100 倍に希釀する。
- (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) 使用カラム：

陰イオン分離カラム（注2）、陰イオン用サプレッサー（注3）

(2) 試料導入装置：

試験液20～100 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ー）。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の。

(4) 溶離液（①4 mM炭酸ナトリウム/4 mM炭酸水素ナトリウム溶液

または②1.8 mM炭酸ナトリウム/1.7 mM炭酸水素ナトリウム溶液）

（注1）：それぞれの溶離液（原液）40mLを純水で4Lに希釈する。使用時調製する。

(5) 再生液（①15 mM硫酸または②50 mM硫酸）（注1）：

それぞれ再生液（原液）を純水で100倍に希釈する。使用時調製する。

(6) 検出器：電気伝導率検出器

（注2）例えば、①ICS-A13、②IonPac AG4A-SC+AS4A-SCがある。（備考1）

（注3）例えば、①HPS-SA-1、②ASRS-1がある。（備考1）

サプレッサー機能のない機種（ノンサップレーサー方式）もある。

（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：陰イオン分離カラム

サプレッサー：強酸陽イオンマイクロメンブランサプレッサー

溶離相：①4 mM炭酸ナトリウム/4 mM炭酸水素ナトリウム溶液

または②1.8 mM炭酸ナトリウム/1.8 mM炭酸水素ナトリウム

再生液：①15 mM硫酸または②50 mM硫酸

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) 新しく溶離液と再生液を調製する。

(b) 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と再生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つ以上の標準液試料を調製する。毎回の測定の直前に調製する。
- (b) 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(d)~(e)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)の操作を行って陰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)。

(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) 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、 $1\sim10\mu\text{mol/L}$ ）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、プランク値のあるものではプランク値を測定し、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。

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、金属イオンはフレー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°C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1L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1L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 μmol/L、K⁺:255.8 μmol/L、Ca²⁺:250.0 μmol/L、

Mg²⁺:411.5 μmol/L、NH₄⁺:555.6 μmol/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

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。
(オートサンプラーを用いる時には、オートサンプラー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) 分離液を流しながら、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℃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 (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。

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

(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、 $1\sim10\mu\text{mol/L}$ ）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 $2\sim111\mu\text{mol/L}$ 、従来法（備考2）で $1\sim111\mu\text{mol/L}$ 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-ニトロブ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 + ニトロブルシドナト

リウム 0.04 g を 100 mLの純水に溶かしたもの。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：

タンクスステンランプ

(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 630nm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 630nm)

(2) 試験液の測定

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

(b) アルカリ性フェノール溶液 0.5mL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0.5mL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630nm付近の吸光度を測定する。

(f) ブランク試験として水20mL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0.5～5mLを段階的に共栓付試験管に取り、純水を加えて20mL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20mL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(%)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-ニトロブルンドナトリウム溶液：
フェノール 5g およびニトロブルンドナトリウム 25 mgを純水に溶解し、500mLとする。
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(55.6mmol/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：

タンクスチレンランプ

(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°C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-ニトロブルンドナトリウム溶液 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°Cに設定した恒温水槽に入れ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_d)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。

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

（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 = 3 s ($\mu\text{mol/L}$)

定量下限値 = 10 s ($\mu\text{mol/L}$)

(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. フレーム原子吸光法

1 概要

採取した雨水試料をアセチレン-空気フレーム中に噴霧し、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ム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(Cs:5g/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。実際上、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(La:0.5g/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(バックグラウ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($\mu\text{mol}/\text{L}$)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($\mu\text{mol}/\text{L}$)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°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。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）カルシウムは還元炎で測定し、マグネシウムはナトリウムやカリウムと同様に通常炎で測定する。

（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。

第5節 測定結果の取り扱い

1 測定値の有効性の検討

1.1 イオンバランス(R_1)の算出

(1) 第4節で得られた各陰イオンの濃度 $C(\mu\text{mol/L})$ からその当量濃度($\mu\text{eq/L}$)の和(A)を算出する(注1)。

$$A(\mu\text{eq/L}) = \sum n C_{Ai}(\mu\text{mol/L}) = 2C(\text{SO}_4^{2-}) + C(\text{NO}_3^-) + C(\text{Cl}^-)$$

n, C_{Ai} :i種の陰イオンのイオンの価数および濃度($\mu\text{mol/L}$)

(2) 同様に各陽イオンについて、次式によりその当量濃度($\mu\text{eq/L}$)の和(C)を算出する。

$$C(\mu\text{eq/L}) = \sum n C_{ci}(\mu\text{mol/L}) = 10^{(6-\rho H)} + C(\text{NH}_4^+) + C(\text{Na}^+) + C(\text{K}^+) \\ + 2C(\text{Ca}^{2+}) + 2C(\text{Mg}^{2+})$$

n, C_{ci} :i種の陽イオンのイオンの価数および濃度($\mu\text{mol/L}$)

(3) 次式によりイオンバランス(R_1)を計算する。

$$R_1 = \{(C-A)/(C+A)\} \times 100$$

(4) (3)で得られた R_1 を表II-4の基準値と比較する。 R_1 がこの範囲にあるものは、そのまま次のデータの評価を行う。基準が満たされない場合には、再分析や標準試料での確認、検量線の検討など適切な対応が必要である(注2)。または結果が基準を満たされなかつたことを示すフラッグをデータベースに記入する。

表II-4 R_1 に関して必要とされる基準

$(C+A)/\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$	R_1
< 50	± 30
50~100	± 15
> 100	± 8

1.2 電気伝導率の計算値と測定値の比較(R_2)

(1) 各イオンのモル濃度にイオンの価数と当量イオン導電率を乗じて全体の電気伝導率の計算値(Λ_{calc})を算出する。すなわち、

$$\Lambda_{\text{calc}}(\mu\text{S/cm}) = 349.7 \times 10^{3-\rho H} + \{80.0 \times 2C(\text{SO}_4^{2-}) + 71.5 C(\text{NO}_3^-) + 76.3 C(\text{Cl}^-) \\ + 73.5 C(\text{NH}_4^+) + 50.1 C(\text{Na}^+) + 73.5 \times C(\text{K}^+) + 59.8 \times 2C(\text{Ca}^{2+}) \\ + 53.3 \times 2C(\text{Mg}^{2+})\}/1000$$

ここで C はかっこ内のイオンのモル濃度($\mu\text{mol/L}$)、それぞれの定数は無限大希釈における25°Cでの当量イオン導電率(表II-5参照)である。

なお、SI単位には $\Lambda_{\text{calc}}(\text{mS/m}) = \Lambda_{\text{calc}}(\mu\text{S/cm}) \times 1/10$ で換算する。

(2) 次式により比伝導率の計算値と降水試料の測定値(Λ_{meas})との比(R_2)を計算する。

$$R_2 = (\Lambda_{\text{calc}} - \Lambda_{\text{meas}})/(\Lambda_{\text{calc}} + \Lambda_{\text{meas}}) \times 100$$

(3) (2)で得られた R_2 を表II-6の基準値と比較する。 R_2 がこの範囲にあるものは、そのまま次のデータの評価を行う。基準が満たされない場合には、再分析や標準試料での確認、

検量線の検討など適切な対応が必要である(注2)。または結果が基準を満たされなかつたことを示すフラッグをデータベースに記入する。

表II-5 陽イオンと陰イオンのグラム当量(Eq.wt)と当量イオン導電率(25°C)

陽イオン	グラム当量	当量イオン導電率 μ/S·cm ² eq ⁻¹	陰イオン	グラム当量	当量イオン導電率 μ/S·cm ² eq ⁻¹
H ⁺	1.008	349.7	Cl ⁻	35.45	76.3
NH ₄ ⁺	18.04	73.5	NO ₃ ⁻	62.01	71.5
Na ⁺	22.99	50.1	SO ₄ ²⁻	48.03	80.0
K ⁺	39.10	73.5	HCO ₃ ⁻	61.02	44.5
Ca ²⁺	20.04	59.8	HCOO ⁻	45.0	54.6
Mg ²⁺	12.16	53.3	CH ₃ COO ⁻	59.1	40.9
			F ⁻	19.00	55.5
出典: 化学便覧, p.II-460, 第3版, 1984, 丸善(東京)			Br ⁻	79.904	78.1
			NO ₂ ⁻	46.01	71.8
			PO ₄ ³⁻	26.324	69.0

表II-6 R₂に関して必要とされる基準

Δmeas/mS m ⁻¹	R ₂
< 0.5 (< 5)	± 20
0.5 ~ 3 (5 ~ 30)	± 13
> 3 (> 30)	± 9

()内は μ S cm⁻¹

(注1) イオンの濃度が(mg/L)表示のときは次式によりモル濃度(μmol/L)に変換する。

$$\mu\text{mol/L} = \text{mg/L} \times (1000/\text{モル数})$$

(注2) pHが6より大きく、R₁が著しく0より大きい場合は、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)濃度の評価を行い、炭酸水素イオンの寄与を含めてR₁とR₂を計算する。ぎ酸、酢酸、または両者が測定される場合には、R₁とR₂の評価に HC_{OO}⁻およびCH₃COO⁻を考慮する。これらの弱酸の濃度(μeq/L)は、解離定数K_aとpHから、以下のように計算される。

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= P_{\text{CO}_2, \text{HCO}_3} K_{\text{a}, 1} / [\text{H}^+] = (360 \times 10^{-6}) (3.4 \times 10^{-2}) \times 10^{p\text{H}-6-3.5+6} \\ &= 1.24 \times 10^{p\text{H}-5.35} \end{aligned}$$

$$[\text{HC}\text{OO}^-] = [\text{HC}\text{OOH}] K_{\text{a}} / [\text{H}^+] = [\text{HC}\text{OOH}] \times 10^{p\text{H}-p\text{K}_a} = [\text{HC}\text{OOH}] \times 10^{p\text{H}-3.55}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]K_a / [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{pH - pK_a} = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{pH - 4.56}$$

空気中の二酸化炭素濃度は360 ppmであると仮定する。pK_aで表した炭酸、亜酸、酢酸の解離定数は、それぞれ、6.35、3.55、4.56である。

調査地点によっては、フッ化物イオン(F⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、亜硝酸イオン(NO₂⁻)が、主要な陰イオンに比してかなりの寄与を与える。その場合にはそれらのイオン種を測定するなどしてR₁とR₂の計算にこれらの陰イオンを含める必要がある。

2 フラッグの付与

測定値にはデータの精度を付与したものであることが望ましく、この役割を果たすものがフラッグである。報告書式としては、試料捕集の状況、降水量、分析終了日、成分濃度及びそれらに付与されるフラッグからなる。次の項目が書式に含まれるべきである。書式例を次に示す。

*試料捕集情報（地点名、試料捕集装置名、捕集器の直径、試料捕集担当機関名、担当者、試料捕集開始日時、終了日時）

*試料分析機関情報（試料分析担当機関名、分析者、報告者）

*試料毎の情報（試料番号、試料捕集開始日時、同終了日時、分析開始日時、同終了日時）

* SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 濃度

[単位: μ mol/l, 形式: ######, 例 121.2]

フラッグ：

999 欠測（原因不明を含む）

899 測定不可

783 試料液不足

782 希釀後測定

781 検出下限界未満

701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

* NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 濃度

[単位: μ mol/l, 形式: ######, 例 121.2]

フラッグ：

999 欠測（原因不明を含む）

899 測定不可

783 試料液不足

782 希釀後測定

781 検出下限界未満

701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

*電気伝導率

[単位: mS/m, 形式: ##.##, 例 3.25]

フラッグ:

999 欠測 (原因不明を含む)

899 測定不可

783 試料液不足

782 希釀後測定

781 検出下限界未満

701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

*pH

[Unit: pH unit, 形式: ##.##, 例 4.25]

フラッグ:

999 欠測 (原因不明を含む)

899 測定不可

783 試料液不足

782 希釀後測定

781 検出下限界未満

701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

* R_i: イオンバランスチェック

[単位: %, 様式: ####.#, 例 103.0]

フラッグ:

999 欠測 (原因不明を含む)

899 測定不可

783 試料液不足

782 希釀後測定

781 検出下限界未満

701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

478 イオンバランスが許容範囲を超えた。

*R_e: 電気伝導率チェック

[単位: %, 形式: #####.#, 例 93.1]

フラッグ:

999 欠測（原因不明を含む）

899 測定不可

783 試料液不足

782 希釀後測定

781 検出下限界未満

701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

477 測定電気伝導率と推定電気伝導率の比が許容範囲を超えた。

* 試料液量

[単位: g, 形式: #####.#, 例 302.0]

フラッグ:

999 欠測（原因不明を含む）

899 測定不可

783 試料液不足

782 希釀後測定

701 測定精度不良

699 機器不調

* 降水量（降水量計による測定値）

[単位: mm, 形式: #####.#, 例 32.5]

フラッグ:

999 欠測（原因不明を含む）

899 測定不可

783 試料液不足

782 希釀後測定

701 測定精度不良

699 機器不調

3. 測定データの評価

3.1 有効データの判定

個々の測定値は、1.1、1.2のR₁、R₂等によりイオンバランスのチェック等を受け、必要ならば再分析等を行って確認されている。しかし、一定期間のイオンの濃度の測定値分布を見るととき各イオンの濃度が分布から大きく外れていったり、その時の標準偏差(σ)に対して、測定値が3 σ ないし4 σ 以上のものについてその原因を調べる必要がある。

3.2 測定期間の完全度の評価

一般にデータの完全度は、一定期間の降水量の総量の内、有効な試料量（有効な分析値を得られた降水量）の割合によって評価する。

完全度は、一定期間（年、季節）中の降水量の内、有効試料と判断されたものの降水量(ΣV_i)を求め、下記の式によりその期間の総雨量(V)で除して算出する。

$$\text{完全度}(\%) = \{ (\Sigma V_i)/V \} \times 100(\%)$$

データの完全度の目標値は、対象期間が年か季節かで異なるが、本手引き書ではDQ0から80%以上とする。

