

イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）

第3版

2019年5月

イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）

目次

1. 概要.....	1
2. 装置及び器具.....	1
2.1 前処理.....	1
2.2 分析装置.....	1
2.3 使用器具.....	3
3. 試薬.....	4
3.1 アニオン分析用.....	4
3.2 カチオン分析用.....	5
4. 試験液の調製.....	6
4.1 試料フィルタのカット.....	6
4.2 試料フィルタの抽出.....	7
4.3 ブランクフィルタの抽出.....	8
5. 試験操作.....	8
5.1 アニオン成分.....	8
5.2 カチオン成分.....	9
6. 濃度の算出.....	10
7. 精度管理.....	11
7.1 検出下限値、定量下限値の測定.....	11
7.2 操作ブランク値の測定.....	12
7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正.....	13
7.3.1 トラベルブランク値.....	13
7.3.2 フィールドブランク値.....	13
7.4 二重測定.....	14
7.5 装置の感度変動.....	15
7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認.....	18
7.7 イオンバランス.....	18
8. 参考文献.....	19

イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）

大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれるイオン成分の分析には、多成分同時分析法としてイオンクロマトグラフ法が広く使用されていることから、ここではイオンクロマトグラフ法について記述する。（注1）

（注1）イオンクロマトグラフ法以外でも、アンモニウムイオンではインドフェノール青吸光光度法、金属イオンではフレイム原子吸光法等の金属分析機器を用いることも可能であるが、PM_{2.5} 試料が大量に採取できないことから少量で多種のイオンを測定できるイオンクロマトグラフ法について示した。

1. 概要

イオンクロマトグラフ法はカラムと溶離液の組み合わせにより、アニオン（塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン等）とカチオン（カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン等）への適用が可能である。

PM_{2.5} の試料をイオンクロマトグラフで分析する場合、試料採取したフィルタからイオン成分を超純水で抽出した後に、ろ過を行って不溶性残渣を除去してから分析を行う。大気の PM_{2.5} 試料中から通常検出されるレベルで目的の成分が検出できるように、溶液の過度の希釈を避け、抽出液量はできる限り少量にする。

水溶性イオンを分析するために必要とされる試料採取用フィルタの主な要件は、フィルタが親水性であることで、これは水分子がフィルタを貫通し、目的のイオン成分を完全に抽出できるようにするためである。「成分測定用微小粒子状物質捕集方法（第2版）」の3.1.2 イオン成分分析用フィルタに規定するフィルタを用いることができるが、ふっ素樹脂を材質とするフィルタは親水性が非常に小さいので、少量のエタノールを添加して親水処理することにより、試料中の対象イオンの回収率を上げることも可能である。

2. 装置及び器具

2.1 前処理

(1) 超音波洗浄機

器具の洗浄や試料フィルタの抽出に用いるもの。

2.2 分析装置

2.2.1 アニオン分析用イオンクロマトグラフ

イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサを組み合わせた方式のもの、分離カラム単独の方式のものいずれでもよいが、次に掲げる条件を満たすもので、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなどのイオン類が分離定量できるもの。

(1) 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を用いる。

(2) 分離カラム

合成樹脂製又はステンレス鋼製のものに、強塩基性陰イオン交換体(表層被覆形又は全多孔性シリカ形など)を充てんしたものの。

(3) 検出器

電気伝導度検出器。測定するイオンによっては分光光度検出器等の他の検出器の使用も可能である。

(4) サプレッサ

溶離液中の陽イオンを水素イオン (H^+) に交換し、検出器におけるバックグラウンド濃度を下げるために使われる器具であり、陽イオン交換膜で構成されたもの又は同様な性能を持った陽イオン交換体を充填したもの。再生液を流す方式(化学的サプレッサ)のほか、膜の外側に電極をつけた電気透析形や電解形(電氣的サプレッサ)もある。

(5) 記録部

機器付属のコンピュータなど。

2.2.2 カチオン分析用イオンクロマトグラフ

イオンクロマトグラフは、分離カラムとサプレッサを組み合わせた方式のもの、分離カラム単独の方式のものいずれでもよいが、次に掲げる条件を満たすもので、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンなどのイオン類が分離定量できるもの。

(1) 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を用いる。

(2) 分離カラム

ステンレス鋼製又は合成樹脂製のものに、陽イオン交換体(表層被覆形又は全多孔性シリカ形など)を充てんしたものの。

(3) 検出器

電気伝導度検出器。

(4) サプレッサ

溶離液中の陰イオンを水酸化物イオン (OH^-) に交換し、検出器におけるバックグラウンド濃度を下げるために使われる器具であり、陰イオン交換膜で構成されたもの又は同様な性能を持った陰イオン交換体を充填したもの。再生液を流す方式(化学的サプレッサ)のほか、膜の外側に電極をつけた電気透析形や電解形(電氣的サプレッサ)もある。

(5) 記録部

機器付属のコンピュータなど。

2.3 使用器具

使用する器具等はあらかじめ超純水で洗浄して汚染を十分に低減してから使用すること。

(1) フィルタ保存用袋

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(2) フィルタ保存用容器

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(3) カッター

セラミック製または市販の金属カッターを用いてよい。カッターの材質による汚染がないこと。十分にメタノール等で洗浄して使用すること。

(4) ピンセット

測定対象イオンの汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(5) 共栓付き試験管（抽出瓶）

試料フィルタの抽出に用いる。容量 10 mL～50 mL 程度で、硬質ガラス、ポリスチレン、ポリエチレン製等の測定対象イオンの汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(6) ディスクフィルタ

試料抽出液中の粒子状物質等の除去に用いる。孔径 0.45 μm 以下のろ過膜で、測定対象イオンの汚染、溶出・吸着のないものを用いる。(7) の使い捨て注射筒と接続可能なもの。

(7) 使い捨て注射筒

ポリエチレン、ポリプロピレン製等の測定対象イオンの汚染、溶出・吸着のないものを用いる。シリンダの密封ゴムの材質が汚染源となる場合があるため注意すること。

(8) 試料容器

標準溶液、試料抽出液の保存に用いる。硬質ガラス製やポリプロピレン製、ポリエチレン等の測定対象イオンの汚染、溶出・吸着のないものを用いる。密閉性の良い容器を使用し、蓋の閉まり具合にも注意すること。

(9) 全量フラスコ

標準溶液の調製等に用いる。硬質ガラス製、ポリプロピレン製等の測定対象イオンの汚染、溶出・吸着のないものを用いる。ガラス製で標準溶液を調製する場合、 Na^+ の溶出により低濃度域 (0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 程度以下) の検量線の直線性や切片が影響を受けることがあるので、そのような場合には低濃度域の調製にポリプロピレン製等の Na^+ の溶出が無いものを使用する。ポリプロピレン製のフラスコを用いて試料の調製を行う場合は重量法となるが、標準溶液と抽出溶液では比重が異なることに注意すること。

(10) ホールピペット、マイクロピペット

標準溶液の調製や抽出液（超純水）の測り取りに用いる。マイクロピペットはプッシュボタン式液体用微量体積計または自動注入装置で校正済みのものを使用する。測定対象イオンの汚染、溶出、吸着の無い清浄なものを用いる。

(11) 手袋

化学実験用の清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

3. 試薬

3.1 アニオン分析用

(1) 超純水

蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557 に規定する試薬類の調製、微量分析の試験等に用いるものを使用すること。測定対象イオンが不純物として含まれないこと。

(2) アニオン分析用溶離液

使用する溶離液は、装置の種類及び分離カラムに充てんした陰イオン交換体の種類によって異なる。溶離液は以下に示す条件を満たしていることが望ましい。

- ① 充填剤に対して不活性である。
- ② 測定するイオン種成分の分離に適切である。
- ③ 検出器での検出に適している。
- ④ サプレッサを用いる場合は、その機能が十分に満足される。
- ⑤ 測定するイオン種成分を不純物として含まない。
- ⑥ 長時間化学的に安定である。

分離の確認には、溶離液を一定の流量（例えば、1～2 mL/min）で流し、陰イオン混合標準液 [(10 µg Cl⁻、10 µg NO₃⁻、10 µg SO₄²⁻ 等) / mL] の一定量をイオンクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを求め、それぞれの陰イオンが分離（分離度 1.3 以上）できるものを用いる。また、定期的に分離カラムの性能を確認するとよい。

(3) 化学的サプレッサ用再生液

主にサプレッサは電氣的サプレッサと化学的サプレッサの 2 種類に大別できる。電氣的サプレッサの場合は再生液を必要としないが、化学的サプレッサを用いる場合、再生液は装置の種類及びサプレッサの種類によって異なる。

(4) アニオン分析用標準原液 (1 mg/mL)

計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液を用いる。標準液を自家作製する場合は以下を参考にする。

① 塩化物イオン標準原液 (1 mg/mL)

JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムをあらかじめ 600°C で約 1 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。NaCl 100 % に対して 1.648 g をとり、

少量の超純水に溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、超純水を標線まで加える。

②硝酸イオン標準原液 (1 mg/mL)

JIS K 8548 に規定する硝酸カリウムをあらかじめ $105 \pm 2^\circ\text{C}$ で約 2 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。その 1.63 g をとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、超純水を標線まで加える。

③硫酸イオン標準原液 (1 mg/mL)

JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムを約 700°C で約 30 分加熱し、デシケータ中で放冷する。その 1.815 g をとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、超純水を標線まで加える。

(5) アニオン混合標準溶液 [(0.01 mg Cl^- 、0.05 mg NO_3^- 、0.1 mg SO_4^{2-}) / mL]

塩化物イオン標準原液 (1 mg Cl^-/mL) 1.0 mL、硝酸イオン標準原液 (1 mg NO_3^-/mL) 5.0 mL 及び硫酸イオン標準液 (1 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{mL}$) 10.0 mL をそれぞれ全量フラスコ 100 mL にとり、超純水を標線まで加える。使用時に調製する。

3.2 カチオン分析用

(1) 超純水

蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557 に規定する試薬類の調製、微量分析の試験等に用いるものを使用すること。測定対象イオンが不純物として含まれないこと。

(2) カチオン分析用溶離液

溶離液は、装置の種類及び分離カラムに充てんした陽イオン交換体の種類によって異なる。溶離液は以下に示す条件を満たしていることが望ましい。

- ① 充填剤に対して不活性である。
- ② 測定するイオン種成分の分離に適切である。
- ③ 検出器での検出に適している。
- ④ サプレッサを用いる場合は、その機能が十分に満足される。
- ⑤ 測定するイオン種成分を不純物として含まない。
- ⑥ 長時間化学的に安定である。

分離を確認するには、溶離液を一定の流量 (例えば、1~2 mL/min) で流し、カチオン混合標準液 [(10 μg NH_4^+ 、10 μg Na^+ 、10 μg K^+ 、10 μg Mg^{2+} 、10 μg Ca^{2+}) / mL] の一定量をイオンクロマトグラフの分離カラムに注入し、クロマトグラムを求め、それぞれの陽イオンが分離 (分離度 1.3 以上) できるものを用い、定期的に分離カラムの性能を確認するとよい。

(3) 化学的サプレッサ用再生液

主にサプレッサは電氣的サプレッサと化学的サプレッサの2種類に大別できる。電氣的サプレッサの場合は再生液を必要としないが、化学的サプレッサを用いる場合、再生液装置の種類及び除去カラムの種類によって再生液が異なる。

(4) カチオン分析用標準原液 (1 mg/mL)

計量法第134条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな標準液を用いる。標準液を自家作製する場合は以下を参考にする。

① アンモニウムイオン標準原液 (1 mg/mL)

JIS K 8116に規定する塩化アンモニウムをデシケータ中(JIS K 8228に規定する過塩素酸マグネシウムを入れたもの)で16時間以上放置し、その2.97 gをとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。

② ナトリウムイオン標準原液 (1 mg/mL)

JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムをあらかじめ600°Cで約1時間加熱し、デシケータ中で放冷する。NaCl 100%に対して2.542 gをとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。

③ カリウムイオン標準原液 (1 mg/mL)

JIS K 8121に規定する塩化カリウムを500~600°Cで約1時間加熱し、デシケータ中で放冷する。その1.9072 gをとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。

(5) カチオン混合標準溶液 [(0.01 mg NH₄⁺, 0.01 mg Na⁺, 0.01 mg K⁺, 0.01 mg Mg²⁺, 0.01 mg Ca²⁺) /mL]

アンモニウムイオン標準原液(1 mg NH₄⁺/mL) 1.0 mL、ナトリウムイオン標準原液(1 mg Na⁺/mL) 1.0 mL、カリウムイオン標準原液(1 mg K⁺/mL) 1.0 mL、マグネシウムイオン標準原液(1 mg Mg²⁺/mL) 1.0 mL及びカルシウムイオン標準原液(1 mg Ca²⁺/mL) 1.0 mLをそれぞれ全量フラスコ100 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。使用時に調製する。

4. 試験液の調製

4.1 試料フィルタのカット

同一のフィルタを他の方法でも分析する場合等、必要に応じてフィルタを切断する(注2)。円形フィルタは、必ずフィルタの中心を通るよう扇型に切断する。切断刃はフィルタ毎に洗浄する。

4.2 試料フィルタの抽出

- (1)切断したフィルタは抽出瓶に入れ、適量の抽出液（超純水）を加えて十分に浸す。
親水性の悪い四ふっ化エチレン樹脂（PTFE）等を材質としたフィルタ試料の抽出を行う場合には、少量のエタノール（100 μ L 程度）でフィルタ全体を濡らし親水処理した後に抽出液を加える（注 2）。抽出液の添加量は、目的成分が十分定量できるよう設定する。（注 3）
一般的なサンプラ（直径 47 mm のフィルタを用い、流速 16.7 L/min で 24 時間試料空気を採取した場合）の条件下で抽出する場合、抽出液の添加量はろ紙 1 cm^2 に対して、3 mL 以上用いないようにする。（適正量は 2 mL 前後。ろ紙 1 枚全量を用いる場合は 30 mL～50 mL 程度）
- (2)抽出瓶に試料名を記入し蓋をする。
- (3)抽出瓶を超音波処理槽に浸し、超音波を照射する（照射時間については類似試料を用いて抽出時間を確認しておくこと。一般的には 10 分以上である）。沈着物の多くはフィルタ繊維の中にあるので、水溶性粒子を溶媒中に完全に抽出するために、時々抽出瓶を振る。
- (4)抽出後直ちに使い捨て注射筒に抽出液を採取し、ディスクフィルタでろ過を行い分析する。即時分析が望ましいが、直ちに分析できない場合は、これらの溶液は分析まで冷蔵保存する。（注 4）
- (5)抽出に使用しないフィルタ部分がある場合には、保存容器に密閉して、冷暗所保存する。これらは他の分析に使用するか、分析に問題がある場合に備え、再分析用フィルタとして用いることができる。

（注 2）抽出にはフィルタ上の粒子と水との接触が必要であり、PTFE 製フィルタ試料では次のような場合に抽出が不十分になる可能性があるので注意する。

①超音波照射時にフィルタが水面上に浮き上がる場合

②フィルタは水中にあるが、フィルタが収縮して捕集面が露出しない場合

サポートリング付きの PTFE 製フィルタであれば、フィルタを分割する場合でも、リングを切り離さずに抽出したほうがよい。フィルタが張った状態となるので捕集面が露出して水と接触しやすくなり、リングの張りによって容器内面にフィルタが固定され、浮き上がりを防ぐ効果も期待できる。

（注 3）地点や季節を同じくする一連の捕集試料・ブランク試料では、原則として抽出液（超純水）量や抽出時間を揃えることが望ましい。ただし抽出する一連の試料の中に、試料フィルタ片の面積が異なるものがある場合には、面積に応じた抽出液（超純水）量とするとよい（このとき、イオンクロマトグラフの分析に使用する液量は確保する）。

（注 4）試料の組成や濃度にもよるが、抽出液の入った容器を密封して冷蔵保存しておけば、1 週間程度は大きな濃度変化なく保存できる。ただし、アンモ

ニウムイオンは密閉していても汚染を受けやすいので長期保存は難しく、また、水に溶けにくい炭酸塩が多く含まれる試料では、保存中に溶解の状態が変化する可能性があるため、黄砂が含まれている場合も注意が必要となる。

4.3 ブランクフィルタの抽出

トラベルブランクフィルタまたはフィールドブランクフィルタ及び操作ブランクフィルタについても 4.2 と同様の操作を行う。

5. 試験操作

5.1 アニオン成分

5.1.1 分析条件の設定と機器の調整

アニオン分析の分析条件として、以下に示す例は一般的なものであり、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム	: イオン交換樹脂 (内径 4.0 mm、長さ 25 cm)
移動相	: 炭酸水素ナトリウム溶液 (1.7 mmol/L) – 炭酸ナトリウム溶液 (1.8 mmol/L)
流量	: 1.5 mL/min
試料注入量	: 25 μ L
カラム温度	: 40°C
サプレッサ	: 電気透析形
検出器	: 電気伝導度検出器 (30°C)

5.1.2 試料の分析

- (1)イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量 (例えば、1~2 mL/min)で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。
- (2) 4.2 で調製した試験液または標準液の一定量 (例えば、50~200 μ L の一定量) をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。
- (3)クロマトグラム上の塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンに相当するピークについて、ピーク面積またはピーク高さを読み取る。
- (4) 4.3 で調製したブランクフィルタの試験液についても、(1)~(3)と同様の操作を行う。
- (5)検量線から塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの濃度を求める。

5.1.3 検量線の作成

検量線は、以下の手順により作成する。

アニオン混合標準溶液 [(0.01 mg Cl⁻, 0.05 mg NO₃⁻, 0.1 mg SO₄²⁻) / mL] 0.5~10 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり、超純水を標線まで加える。またこのとき

ゼロ（ブランク）を作成する。この標準系列について 5.1.2 の(1)～(3)の操作を行ってそれぞれのイオンに相当するピークについて、ピーク面積またはピーク高さを読み取る。

各イオンの濃度とそれぞれのイオンに相当する指示値（ピーク面積またはピーク高さ）との関係線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に毎回行う。

なお、検量線の濃度範囲については上記の限りではなく、試験液の濃度に合わせて適宜設定する。

また、最小二乗法による回帰式（検量線）は、通常では切片が得られる形（ $y=ax+b$ ： a は傾き、 b は切片）で求められるが、このように求めた検量線では、環境試料のように濃度範囲が広いほど、高濃度域の測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、低濃度域では検量線の信頼性が低下し、測定値の誤差が大きくなりやすい。この問題を回避するためには、①低濃度側、高濃度側それぞれの検量線を作成する等、誤差が広がらない濃度範囲内で検量線とする、②濃度ゼロに相当する標準液を 5 回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、傾きだけを最小二乗法を用いて求めて検量線を作成する、等の方法が有効である。

5.2 カチオン成分

5.2.1 分析条件の設定と機器の調整

カチオン分析の分析条件として、以下に示す例は一般的なものであり、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム	: イオン交換樹脂（内径 4.0 mm、長さ 25 cm）
移動相	: メタンサルホン酸溶液（20 mmol/L）
流量	: 1.0 mL/min
試料注入量	: 25 μ L
カラム温度	: 40°C
サプレッサ	: 電気透析形
検出器	: 電気伝導度検出器（30°C）

5.2.2 試料の分析

(1)イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量（例えば、1～2 mL/min）で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。

(2) 4.2 で調製した試験液または標準液の一定量（例えば、50～200 μ L の一定量）をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。

(3)クロマトグラム上のアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンに相当するピークについて、ピーク面積またはピーク高さを読み取る。

(4) 4.3 で調製したブランクフィルタの試験液についても、(1)～(3)と同様の操作を行

う。

(5)検量線からアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの濃度を求める。

5.2.3 検量線の作成

検量線は、以下の手順により作成する。

カチオン混合標準溶液 [(0.01 mg NH₄⁺、0.01 mg Na⁺、0.01 mg K⁺、0.01 mg Mg²⁺、0.01 mg Ca²⁺) /mL] 0.5~10 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり、超純水を標線まで加える。またこのときゼロ（ブランク）標準液も作製する。この標準系列について 5.2.2 の(1)~(3)の操作を行ってそれぞれのイオンに相当するピークについて、ピーク面積またはピーク高さを読み取る。

各イオンの濃度とそれぞれのイオンに相当する指示値（ピーク面積またはピーク高さ）との関係線を作成する。なお、検量線の濃度範囲については上記の限りではなく、測定溶液の濃度に合わせて適宜設定する。また、5.1.3 で示した検量線の一般的な注意事項の他に、カチオン分析の場合、アンモニウムイオンでは解離平衡の関係から検量線は曲線となるが、分析装置に付属する解析ソフトではこの曲線に適応した検量線を描けない場合があり、濃度範囲が広いほど検量線と実際の指示値がかけ離れ、いわゆる相関係数が悪くなることがある。このような場合には検量線の濃度範囲を狭くしてその範囲内で測定溶液を定量するなど注意が必要である（注5）

（注5）解離平衡の関係に基づいて、指示値を横軸（*x*）に、濃度を縦軸（*y*）にとり、最小二乗法により二次式近似した検量線を作成する方法もある。

6. 濃度の算出

大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる対象イオンの濃度は式1を用いて算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S}{s \times V} \quad (\text{式1})$$

C : 大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる対象イオン濃度（μg/m³）

M_s : PM_{2.5}に対応した試験液の対象イオン分析値（μg/mL）

M_b : ブランクに対応した試験液の対象イオン分析値（μg/mL）

※ 操作ブランク値とトラベルブランク値またはフィールドブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。

E : 試験液の定容量（mL）

S : PM_{2.5} 試料を捕集したフィルタ面積（cm²）

s : 分析に用いたフィルタ面積（cm²）

V : 捕集量 (m^3)

7. 精度管理

イオン成分の測定にあたり、以下に示す精度管理を実施する。なお、各精度管理項目の詳細や注意事項、ここに示されていない内容については「精度管理解説」を参照のこと。

7.1 検出下限値、定量下限値の測定

(1) 装置検出下限、装置定量下限

測定条件の設定等により最適化した分析装置において、十分に低い濃度まで測定できることを確認するために、装置検出下限値、装置定量下限値を算出する。

検量線作成時の最低濃度（装置定量下限付近）の標準溶液について、所定の操作により5回以上の測定を行い、得られた測定値 (M_i : $\mu\text{g}/\text{mL}$) を式1の ($M_s - M_b$) に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 (σ_i) を算出し、その3倍を装置検出下限、10倍を装置定量下限とする。

$$\text{装置検出下限 } (DL_i) = 3\sigma_i \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{装置定量下限 } (QL_i) = 10\sigma_i \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

(2) 方法検出下限、方法定量下限

フィルタや試薬に由来するブランクや前処理操作中の汚染等が低減できていることを確認するために、方法検出下限値、方法定量下限値を算出する。

操作ブランク値がある場合には、5試料以上の操作ブランク試験液について所定の操作により測定を行い、得られた測定値 (M_m : $\mu\text{g}/\text{mL}$) を式1の ($M_s - M_b$) に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 (σ_m) を算出し、その3倍を方法検出下限、10倍を方法定量下限とする。

$$\text{方法検出下限 } (DL_m) = 3\sigma_m \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{方法定量下限 } (QL_m) = 10\sigma_m \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

(3) 検出下限値、定量下限値の算出

(1)及び(2)で得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値とする。PM_{2.5}中のイオン濃度について、この検出下限値、定量下限値と測定値の比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告する。検出下限値が目標検出下限値を超える時には、試薬、器具、機器等を確認して、目標検出下限値以下になるよう調整する（対処方法等については「精度管理解説」の4章も参照のこと）。

装置検出下限、装置定量下限は使用する分析装置や測定条件によって異なるため、分析装置や測定条件の設定を変更した場合、カラムの劣化などにより分析装置の感度低下が見られた場合等には適宜(1)の操作を行い、十分に低いことを確認する必要がある。

方法検出下限、方法定量下限は操作ブランクの影響を大きく受けるので、操作ブラ

ンク値を適切に管理する必要があるが、これについての実施頻度や対処法は 7.2 に示す。

これらの改善を行ったとしても検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、次のように結果を環境省へ報告すること。

- (a) 測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。
- (b) 測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

表 7.1-1 イオン成分の目標検出下限値

測定対象		目標検出下限値	重要管理項目 ¹⁾
塩化物イオン	Cl ⁻	0.01 µg/m ³	☆
硝酸イオン	NO ₃ ⁻	0.05 µg/m ³	☆
硫酸イオン	SO ₄ ²⁻	0.05 µg/m ³	☆
ナトリウムイオン	Na ⁺	0.01 µg/m ³	☆
アンモニウムイオン	NH ₄ ⁺	0.05 µg/m ³	☆
カリウムイオン	K ⁺	0.01 µg/m ³	☆
マグネシウムイオン	Mg ²⁺	0.006 µg/m ³	☆
カルシウムイオン	Ca ²⁺	0.02 µg/m ³	☆

1) 重要管理項目 (☆印の成分) は、目標検出下限値を満たすことが望ましい。

7.2 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、フィルタの前処理操作、試験液の調製、分析装置への試料の導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために、試料の測定に先だって行うものである。

【実施頻度】

測定条件や測定環境の影響を受けるため、器具、試薬、操作手順等を変更する場合や一連の作業毎に、その都度確認を行うこと。

【試料数】

操作ブランク用フィルタとして、捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 5 試料 (5 枚) 以上用意する。

【試験方法及び操作ブランク値の算出と評価】

5 試料以上の操作ブランク用フィルタについて所定の操作を行い、測定対象の各成分の操作ブランク値を算出する。操作ブランク値 (平均値) の大気濃度への換算値は目標定量下限値以下 (目標検出下限値の 10/3 倍以下) になるように管理するが、目標定量下限値を超える場合においても、操作ブランク値の標準偏差 (σ_m) から求めた検出下限値 (大気濃度への換算値) が目標検出下限値以下になればよい。これらを満たさない場合には、使用したフィルタ、前処理操作、分析装置、測定環境等を十分に確認し、操作ブランク値を低減した後に再測定を行うこと (算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 6 章も参照のこと)。

7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

7.3.1 トラベルブランク値

トラベルブランク試験は、捕集用フィルタの準備時から捕集した試料の分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランク値を求めて、汚染の程度に応じて測定値の補正を行う必要がある。

【実施頻度】

トラベルブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で実施する。ただし、トラベルブランク値はフィールドブランク値に含まれるため、フィールドブランク試験を実施する場合には、トラベルブランク試験を省略できる。（「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料(3枚)以上用意する。トラベルブランクのばらつきが大きい場合には、トラベルブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

3試料以上のトラベルブランク用フィルタを、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのトラベルブランク用フィルタの取り扱いは「成分測定用微小粒状物質捕集方法 第2版」の3.2.2及び「精度管理解説」の7.1を参照のこと。トラベルブランク試験後のトラベルブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【トラベルブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のトラベルブランクの分析結果から、トラベルブランク値（平均値）及び標準偏差 (σ_t) を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

- (1) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、輸送中の汚染は無視できるものとして、4.2で調製した試験液の測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、7.1(3)の(a)または(b)のとおり結果を環境省へ報告すること。
- (2) 輸送中に汚染があり、トラベルブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、4.2で調製した試験液の測定値からトラベルブランク値を差し引いて大気濃度を計算し、検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。ここで比較する検出下限値、定量下限値は、7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と、トラベルブランク値の標準偏差 (σ_t) から求めた検出下限値 ($DL_t = 3\sigma_t$)、定量下限値 ($QL_t = 10\sigma_t$) の大きいほうとする（つまり、検出下限値は、 DL_i 、 DL_m 、 DL_t の最も大きい値とする）。次のように結果を環境省へ報告すること。
(2-1) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値未満であれば、

通常どおりに測定値を報告する。

(2-2a) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。

(2-2b) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

7.3.2 フィールドブランク値

フィルタを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置では、毎日フィルタが回収されず、捕集装置内に放置されることになる。そのため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を受ける可能性がある。このような捕集装置を用いる場合には、フィールドブランク試験を行い、試料の汚染の有無を把握し、汚染の程度に応じて測定値の補正を行うことが必要である。

【実施頻度】

フィールドブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で行う。

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料（3枚）以上用意する。フィールドブランクのばらつきが大きい場合には、フィールドブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

フィールドブランク用フィルタは、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのフィールド用フィルタの取り扱いには「成分測定用微小粒状物質捕集方法 第2版」の3.2.2及び「精度管理解説」の7.2を参照のこと。フィールドブランク試験後のフィールドブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【フィールドブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のフィールドブランクの分析結果から、フィールドブランク値（平均値）及び標準偏差（ σ_f ）を算出する。フィールドブランクを実施した場合の測定値の算出及び報告については、7.3.1の(1)及び(2)において「トラベルブランク」を「フィールドブランク」に、(σ_t)、(DL_t)、(QL_t)を(σ_f)、(DL_f)、(QL_f)に、それぞれ置き換えて読む。（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の7.2を参照）

7.4 二重測定（二重測定全体について「精度管理解説」の8章も参照のこと）

捕集及び分析における総合的な信頼性を確保するために実施する。

【実施頻度】

二重測定試験は、一連の測定数の10%程度の頻度で行う。

【試験方法】

捕集試料と同一ロットのフィルタを用意し、同一条件で 2 つ以上の試料を捕集する。

【二重測定結果の算出と報告】

同一条件で捕集した 2 つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度である測定対象の各成分について、2 つの測定値の差が 30%以内であることを確認する（個々の測定値が 2 つの平均値から $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。この判定基準を超過する場合には、測定値の信頼性に問題があるため、原則では欠測扱いとなるが、環境省への報告では、二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告すること。

なお、通常の成分測定で使用している捕集装置（「A」とする）に対して、二重測定用として別の捕集装置（「B」とする）を用意して二重測定試験を実施した場合、成分測定結果には「A」の測定値を報告し、二重測定試験には「A」と「B」の両方の結果を報告すること。

二重測定の判定基準を超えた場合には、次回の調査に向けて、捕集流量、系の漏れの有無、分析装置の安定性など、必要な事項について確認して改善すること。

7.5 装置の感度変動

本試験は、捕集試料やブランク試料の一定数の分析毎に標準溶液を分析し、検量線作成時に比べて感度変動が大きい場合に感度補正や再分析を実施するものである。

感度変動の補正は、分析値の系統誤差（偏り）を小さくするために行う必要があるが、一方で、補正計算に伴う誤差の伝搬によって分析値のランダム誤差（偶然誤差）が大きくなる。そこで、感度変動が小さい場合は感度の補正を行わず、変動が大きい場合に補正を行う方法としている。ただし感度変動が一定の範囲を超えたら、それまでに分析した試料は再分析の対象となる。

感度補正や再分析の実施に係る判定は、表7.5-1の判定基準との比較により行う。ただし、この判定には標準溶液の分析値に含まれる誤差も考慮する必要がある。そのため、事前に分析値の再現性を求めておく必要がある。分析値の再現性により、標準溶液の分析回数や、感度変動の判定における対応が異なる。

詳細については「精度管理解説」の第5章を参照のこと。

【実施頻度】

捕集した10試料毎に、検量線の間程度濃度の標準溶液を原則として1～3試料分析する。装置の感度が安定していれば標準溶液の分析間隔を延ばしてもよい。ただし、捕集試料の一連の分析後には必ず実施すること。なお、分析を行う前には、分析条件が変化していないことを必ず確認すること。

【判定基準】

表 7.5-1 に示すように、感度が大きく外れた場合に再分析の実施を判定する基準 $R(\%)$ と、感度の変動分の補正を実施するための判定基準 $C(\%)$ がある。感度補正の判

定基準 C は再分析の判定基準 R の 2 分の 1 とする。

感度変動が、再分析の判定基準 R を超過した場合は、それ以前に分析した試料の再分析を行う。判定基準 R 以内で、かつ、感度補正の判定基準 C を超えた場合には系統誤差（偏り）を小さくするために感度補正を行い、判定基準 C 以内の場合には感度補正を行わない。感度補正を必要最小限にすることで、感度補正によるランダム誤差（偶然誤差）の増大と、測定の煩雑化が避けられる。

また、再分析や感度補正の判定基準に対応した分析再現性 $A(\%)$ 及び $B(\%)$ を設定した。ただし、分析再現性が判定基準 B を超える場合には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

表 7.5-1 感度変動に係る判定基準

分析項目	分析再現性の判定基準(A)	分析再現性の判定基準(B)	感度変動に伴う判定	
			再分析の判定基準(R)	感度補正の判定基準(C)
イオン成分	1.52%	2.62%	±10%	±5%

【試験方法と評価】

1) 事前の分析再現性の確認

事前（装置下限の算出時等）に分析再現性($a\%$)を算出する。感度変動の確認用の濃度の標準溶液を繰り返し5回以上分析して標準偏差を求め、標準偏差÷標準溶液濃度×100より算出する。この分析再現性は再分析や感度補正の判定に使用する。表7.5-1の判定基準 B 未満であることを確認し、この値以上の場合には「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

2) 感度の補正と再分析の判定

再分析や感度補正の実施を精度よく判定するために、分析再現性が悪い場合には感度変動確認時の標準溶液の分析回数を増やす必要がある。

表 7.5-1 に示す分析再現性の判定基準 A は、1 回分析の判定による信頼区間が、再分析の判定基準に対して 25%の誤差に相当する範囲（例えば、イオン成分の場合では判定基準 10%に対して 7.5～12.5%となる範囲）、感度補正の判定基準に対して 50%の誤差に相当する範囲（例えば、イオン成分の場合では判定基準 5%に対して 2.5～7.5%となる範囲）となるように設定した。1)で算出した分析再現性が判定基準 A 以上かつ判定基準 B 未満の場合には、以下のように状況に応じて 3 回の分析が必要となる。

以下に、感度の補正と再分析の判定の手順を示す。

2-1) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ 以内の場合 ($a \leq A$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動($b\%$)が感度補正の判

定基準 C 以内であれば ($|b| \leq |C|$)、感度補正は行わない。

② 感度の補正

感度変動 b が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |b| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

感度変動 b が再分析の判定基準 R を超えている場合 ($|b| > |R|$) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

2-2) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ を超える場合 ($A < a \leq B$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動 b が、分析再現性を考慮したうえで感度補正の判定基準内に入れば ($|b| \leq |C| - 1.65 \times a$)、感度補正は行わない。

分析再現性を考慮に入れると感度補正の判定基準を超過する可能性がある場合 ($|b| > |C| - 1.65 \times a$) には、さらに2回、標準溶液を分析し、合計3回の標準溶液の感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ($|E(b)| \leq |C|$) であれば、感度補正は行わない。

② 感度の補正

この平均値が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |E(b)| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準溶液を1回分析の感度変動 b が、分析再現性が考慮された再分析の判定基準を超過すれば ($|b| > |R| + 1.65 \times a$)、再分析と判定できる。また、①で求めた3回分析の平均値が再分析の判定基準 R を超えて変動する場合 ($|E(b)| > |R|$) にも再分析と判定できるので、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【感度の補正方法】

10試料に1回の感度確認を行う場合、その間の感度が直線的に変動したと仮定して、個々の分析値に対して相当する感度の変動分を補正する（具体的な補正方法は「精度管理解説」第5章を参照）。

なお、詳細な検量線を作成した日と分析する日が大きく異なるために長期的な感度変動を補正する場合にも、上記と同様に感度の補正を実施する（注6）。

(注 6) 詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、分析条件の変更が無ければ、日々の分析では感度変動が判定基準内であることを確認した上で、検量線

を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。

【その他の確認】

クロマトグラムを得る分析では、分析成分のピークの保持時間が、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間（目安としては、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上）に変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。分離カラムが劣化し、保持時間が変動することによって、ピーク形状が変化し、感度変動の原因ともなるが、1価よりも2価のイオン（マグネシウムイオンやカルシウムイオン）がこの影響を受けやすいので、特に注意する。

【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】

分析再現性 a が判定基準 B を超える場合 ($a > B$) には、「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

イオンクロマトグラフ法の抽出法、分析法等の測定条件の検討には認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) を用いるとよい。一連の分析操作により得られる測定値の信頼性を担保するために定期的に確認を行うことが必要である。

認証標準物質とは、その物質中の成分の含有量が保証されている物質である。特に大気粉じんのように組成が複雑な環境試料については、測定対象物質とできるだけ組成が似た標準試料を分析することにより、分析法の妥当性を確認して、測定システムを総合的に校正することができる。

測定対象となるイオン成分の保証値をもつ大気粉じん状の標準物質が市販されていないため、試料の抽出等を含めた測定方法全体の妥当性を検討できないが、抽出した試料液のイオンクロマトグラフによる測定値の信頼性を担保するためには、飲料水、模擬雨水または河川水等の標準物質を用いるとよい（例えば ERM-CA015a や ERM-CA408）。

7.7 イオンバランス

前述の精度管理以外で測定結果の妥当性を評価する手法として、「精度管理解説」の第10章に「イオンバランス」、「ケミカルマスキロージャーモデル」、「異なる手法で測定した同一成分・元素による比較」を示している。ここでは、イオン成分の測定値だけで評価可能なイオンバランスを掲載する。その他の手法はイオン成分以外の測定値も用いた手法であり、「精度管理解説」を参照のこと。

イオン成分の測定結果に対して、妥当性を評価することができる手法である。

電気的中性の原理により、抽出液中のアニオン当量濃度の和はカチオン当量濃度の和と等しい。したがって、溶存するすべてのイオン成分を十分な精度で測定できた場

合には、両者は等しくなることが期待される。一般的な環境大気試料であれば、式(2)に示すイオンバランスを計算すると、経験的に0.8~1.2の範囲に収まることが多い。

0.8~1.2の範囲から外れている場合には、標準作業手順書のとおり実施されていることや精度管理の記録を確認した上で、以下に示す(a)~(d)の項目について確認を行うとよい。ただし、PM_{2.5}の抽出液中に溶存するすべてのイオン成分を測定できているとは限らず、炭酸イオンや水素イオン等の未測定成分が多量に存在する場合等においては、イオンバランスが0.8~1.2の範囲から外れる可能性があることにも留意する必要がある。

- (a) 試料の前処理操作（抽出効率、汚染、保存性）の確認
- (b) 分析装置の感度、ばらつき、検量線等の確認
- (c) フィルタブランク値等の確認
- (d) 成分濃度の算出に至る数値の確認

$$(\text{イオンバランス}) = (\text{アニオン当量濃度の和}) / (\text{カチオン当量濃度の和}) \quad \text{式(2)}$$

$$\begin{aligned} & (\text{各イオンの当量濃度} : \mu\text{eq}/\text{m}^3) \\ & = (\text{各イオンの大気濃度} : \mu\text{g}/\text{m}^3) \times (\text{各イオンの価数}) / (\text{各イオンの式量}) \end{aligned} \quad \text{式(3)}$$

一般的に、アニオンはCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、カチオンはNa⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺の測定値を使用するが、他にも測定しているイオン成分があれば、式(2)の計算に入れてよい。

8. 参考文献

- 1 日本規格協会: JIS K 0127 イオンクロマトグラフ分析通則, (2013).