

## イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）

# 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	2
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	7
4.1 試料フィルタのカット	7
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	10
7.1 検出下限値、定量下限値の測定	10
7.2 操作ブランク値の測定	11
7.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正	11
7.4 二重測定	12
7.5 装置の感度変動	12
7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認	12
8. 参考文献	12

## 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<sub>2.5</sub>）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）

### 1. 概要

イオンクロマトグラフ法（IC）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<sub>2.5</sub>の試料を IC 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、その後ろ過を行って不溶性残渣を除去してから分析を行う。溶液の過度の希釈を避け、大気中の PM<sub>2.5</sub> 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、抽出液量はできる限り少量にする必要がある。

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法の「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

ガラス製器具等の洗浄に用いるもの。

#### 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、分離カラムとサブ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づれでもよいが、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。

##### (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す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、またはペンレコーダなど。

### 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。

#### (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す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、またはペンレコーダなど。

### 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  $\mu\text{m}$  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。ポリプロピレン製やポリエチレン製は試料の保存性が悪く長期保存には適さないので注意すること。

### (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。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<sup>-</sup>、10 µg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、10 µg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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  $105 \pm 2$  °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<sup>-</sup>、0.05 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、0.1 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) / mL]

塩化物イオン標準原液(1 mg Cl<sup>-</sup>/mL) 1.0 mL、硝酸イオン標準原液 (1 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/mL) 5.0 mL 及び硫酸イオン標準液 (1 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/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<sub>4</sub><sup>+</sup>、10 µg Na<sup>+</sup>、10 µg K<sup>+</sup>、10 µg Mg<sup>2+</sup>、10 µg Ca<sup>2+</sup>)/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 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、0.01 mg Na<sup>+</sup>、0.01 mg K<sup>+</sup>、0.01 mg Mg<sup>2+</sup>、0.01 mg Ca<sup>2+</sup>)/mL ]

アンモニウムイオン標準原液(1mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/mL) 1.0 mL、ナトリウムイオン標準原液(1 mg Na<sup>+</sup>/mL) 1.0 mL、カリウムイオン標準原液(1 mg K<sup>+</sup>/mL) 1.0 mL、マグネシウムイオン標準原液(1 mg Mg<sup>2+</sup>/mL) 1.0 mL 及びカルシウムイオン標準原液(1 mg Ca<sup>2+</sup>/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。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。親水性の悪いふっ素樹脂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  $\mu$ L程度)を用いて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。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。

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/分で 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  $\text{cm}^2$  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。

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。

### 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 $\mu$ L
カラム温度	:40 $^{\circ}$ C
サプレッサ	:電気透析形
検出器	:電気伝導度検出器 (30 $^{\circ}$ 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  $\mu$ 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  $\text{Cl}^-$ 、0.05 mg  $\text{NO}_3^-$ 、0.1 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ ) / 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 $\mu$ L
カラム温度	:40 $^{\circ}$ C
サブレッサ	:電気透析形
検出器	:電気伝導度検出器 (30 $^{\circ}$ 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。サブ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。
- ②4.2 で調製した試験液または標準液の一定量(例えば、50~200  $\mu$ 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。
- ④4.3 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  $\text{NH}_4^+$ 、0.01 mg  $\text{Na}^+$ 、0.01 mg  $\text{K}^+$ 、0.01 mg  $\text{Mg}^{2+}$ 、0.01 mg  $\text{Ca}^{2+}$ )/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。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、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もある。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 2)

## 6. 濃度の算出

大気中の微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) に含まれる対象イオンの濃度は以下の式を用いて算出する。

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

$C$  : 大気中の微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) に含まれる対象イオン濃度 (μg/m<sup>3</sup>)

$M_s$  : PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 試料を捕集したフィルタ面積 (cm<sup>2</sup>)

$s$  : 分析に用いたフィルタ面積 (cm<sup>2</sup>)

$V$  : 捕集量 (m<sup>3</sup>)

## 7. 精度管理

### 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

条件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行うものである。

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、所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。5 回以上測定して、その標準偏差 ( $s_i$ ) 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。

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

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

#### (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による分析操作上の工程に起因するものである。

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用の溶液について所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。その標準偏差 ( $s_m$ ) 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。

$$\text{方法検出下限} = 3s_m \quad (\text{ng}/\text{m}^3)$$

$$\text{方法定量下限} = 10s_m \quad (\text{ng}/\text{m}^3)$$

(1)および(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、定量下限値として、PM<sub>2.5</sub>中のイオン濃度の計算や報告に用いる。定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、低減するよう調整する。

装置定量下限は使用する測定機器や条件によって異なるため、機器の分析条件を設定した場合等必要に応じて1回以上測定し、十分に低いことを確認する。カラムの劣化などにより感度の低下が見られた場合や、測定条件の変更等があった場合には、再度(1)の操作を行う必要がある。

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、これについての頻度や対処法は7.2に示す。

## 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、分析機器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、試料の測定に先だて行うものである。また、器具、試薬、操作工程等の変更や汚染の発生等、測定条件や測定環境の影響を受けるので、一連の測定毎にその都度行わなければならない。

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により各測定対象成分の操作ブランク値を求める。操作ブランク値の気体濃度への換算値は極力低減を図るように管理するが、大きくなった場合には、使用したフィルタ、前処理、分析装置、分析環境等を十分にチェックし、操作ブランク値を低減した後、再測定する。

## 7.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析し、トラベルブランク値とする。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておく、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランク試験は、調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上行い、その平均値及び標準偏差( $s$ )を求めて以下のように測定値の補正を行う。なお、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

- (1)トラベルブランク値の平均値(以降「トラベルブランク値」という)が操作ブランク値と同等とみなせる時は、移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分析値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。
- (2)移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分析値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算し、検出下限値や定量下限値はトラベルブランク値を測定した時の標準偏差( $s$ )から求める。移送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による定量下限値が大きくなってしまった場合、通常では検出されるような濃度の試料であっても下限値未満となる危険があるので、このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料採取を行う。

## 7.4 二重測定

試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した 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の各測定対象イオンについて、両者の差が 30 % 以下であることを確認する(個々の測定値がその平均値の $\pm 15$  %以内であることを確認する)。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。

二重測定は、その必要性に応じて、一連の試料採取において試料数の 10 % 程度の頻度で行うとよい。

## 7.5 装置の感度変動

10試料に1回以上、検量線の間程度濃度の標準溶液を測定して、その感度の変動が、検量線作成時に比べて $\pm 20$  %以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10$  %以内であることが望ましい。感度変動が $\pm 20$  %以内であれば感度補正を行い、 $\pm 20$  %を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成して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が、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が $\pm 5$  %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。

なお、分離カラムの劣化による保持時間の変動に伴いピーク形状も変化し、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)でこの影響を受けやすいので、特に注意する。感度の変化が確認された場合には、ファクター等で補正するのではなく、検量線の作成からやり直す。

## 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。

標準物質は、その物質中の測定対象となる各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物質については、測定システムを総合的に校正するために、測定対象物質とできるだけ組成が似た標準物質を分析することにより、用いた分析方法の妥当性を検定することができる。

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試料は市販されてなく、試料の抽出等を含めた測定方法全体の妥当性を検討することはできないが、抽出した試料液の IC 測定値の信頼性を担保するために、飲料水、模擬雨水または河川水の標準試料等を用いられる(例えば ERM - CA015a や ERM - CA408)。

## 8. 参考文献

### 1 JIS K 0127 イオンクロマトグラフ分析通則

(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ー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<sub>2.5</sub> 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 IC 法について示した。

(注 2) 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。