

ガス成分の測定方法（暫定法）
（フィルタパック捕集／イオンクロマトグラフ法）

ガス成分の測定方法（暫定法）（フィルタパック捕集／イオンクロマトグラフ法）

目 次

1. 概要.....	1
2. 装置及び器具.....	2
2.1 試料採取装置.....	2
2.2 前処理.....	3
2.3 分析装置.....	3
2.4 使用器具.....	3
2.5 試薬.....	4
3. 試料採取.....	4
3.1 フィルタの準備と枚数.....	4
3.2 捕集準備.....	6
3.3 試料採取.....	6
3.4 二重測定用試料の採取.....	7
4. 試験液の調製.....	7
4.1 試料フィルタの抽出.....	7
4.2 ブランクフィルタの抽出.....	7
4.3 二重測定用フィルタの抽出.....	7
5. 試験操作.....	7
6. 濃度の算出.....	7
7. 精度管理.....	8
7.1 検出下限値、定量下限値の測定.....	8
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.....	13

ガス成分の測定方法（暫定法） （フィルタパック捕集／イオンクロマトグラフ法）

1. 概要

本マニュアルはフィルタパックによる大気中のガス成分の測定方法を示したものである。

ここでいうフィルタパックとは、PTFEフィルタ、ポリアミドフィルタ、アルカリ含浸フィルタ、酸含浸フィルタの順にフィルタホルダに装着したものを指す（図1-1参照）。PTFEフィルタを通過した大気中のガス成分を後段の各フィルタで捕集し、これを純水などで抽出してイオンクロマトグラフにて分析してガス成分の濃度を求める¹。

最前段のPTFEフィルタを0段目(F0)とし、順に1段目(F1)、2段目(F2)、3段目(F3)とする。測定対象とするガス成分は、二酸化硫黄(SO₂)、硝酸(HNO₃)、塩化水素(HCl)及びアンモニア(NH₃)である。（注1）（注2）（注3）

最前段のPTFEフィルタを通過するガス成分は、大気中のガス成分の他に、PTFEフィルタに捕集された粒子から揮散するものも含まれ、これらが同時に後段の各フィルタで捕集されるため、大気中のガス成分濃度を高く見積もる可能性がある。この揮散等による誤差要因（アーティファクト）については巻末の参考資料に整理したが、気温や湿度によっても影響の度合いは変わるものである。

フィルタパック法はこのような誤差を含む方法ではあるが、乾性沈着の測定等で普及している方法であり、器材の準備等が比較的容易であることも考慮して採用した。ただし、本測定法における夏季の検証試験が未実施であること、及び、フィルタパック法以外の方法に触れていないことから、今回は暫定法として示した。なお、ガス成分の測定方法について早めの周知が必要と考えて暫定法として示したものであり、今後改訂に向けて作業が行われるものである。

なお、ガスと粒子の正確な分別測定については、デニューダ-フィルタパック法を参照いただきたい²。

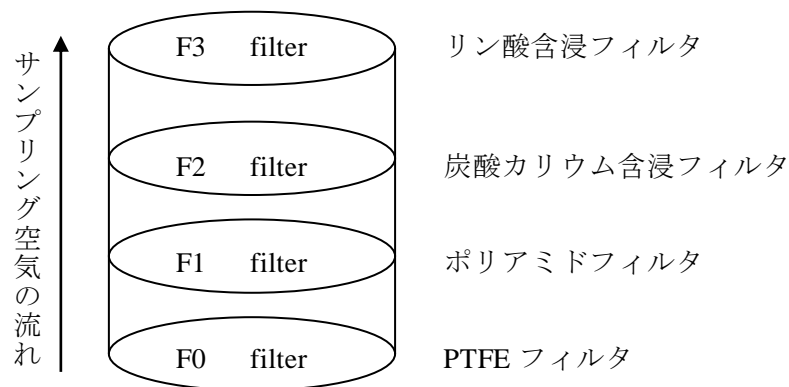


図1-1 フィルタパックの構成図

表1-1 各フィルタで捕集する成分と分析項目

ステージ	フィルタ	フィルタの種類	捕集成分	分析項目
3 段目	F3	リン酸含浸フィルタ	ガス成分 (NH ₃)	NH ₄ ⁺
2 段目	F2	炭酸カリウム含浸フィルタ	ガス成分 (SO ₂ , HCl)	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻
1 段目	F1	ポリアミドフィルタ	ガス成分 (SO ₂ , HNO ₃ , HCl, NH ₃)	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺
0 段目	F0	PTFE フィルタ	エアロゾル成分	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺

2. 装置及び器具

試料の採取や前処理において使用する器具類からの汚染、試薬の純度等に十分注意する。

2.1 試料採取装置

図2-1のような構成であり、フィルタパック、バイパスバルブ、流量調整装置、ポンプ及び流量測定部よりなる。(注4)

(1) フィルタホルダ

フィルタホルダは(2)に示す4枚のフィルタを、それぞれを接触することなく漏れのないように装着でき、ポンプ等と接続して大気を吸引できる構造で、対象物質の溶出が起こりにくい材質のもの。(注5)

(2) フィルタ

各段のフィルタには、次のものを使用する。

(注6) (注7)

0 段目：PTFE 47 mmφ (孔径 2 μm または 0.8 μm など)

1 段目：ポリアミド 47 mmφ (孔径 1 μm など)

2 段目：セルロース 47 mmφ (6%-K₂CO₃ + 2%-glycerine/H₂O)

3 段目：セルロース 47 mmφ (5%-H₃PO₄ + 2%-glycerine/H₂O)

(3) ポンプ

各器材を装着した状態で、10～20 L/min程度の吸引量以上の流量で吸引できる能力を持ち、24時間以上連続的に使用できるもの。

(4) 流量調整装置

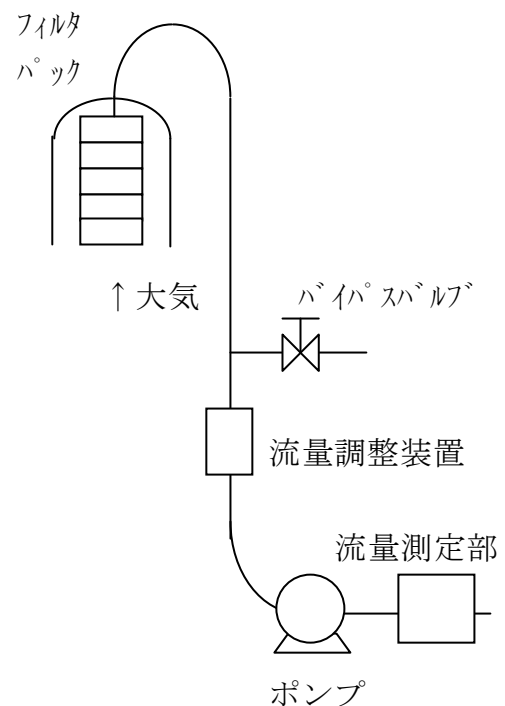


図 2-1 採取装置の構成例

設定流量に対して±10%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

(5) 流量測定部

湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータなどで0.1 L/minの桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。積算流量の測定が可能なもの。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(6) バイパスバルブ

ポンプとフィルタパックの間に取り付け、バイパスバルブの開閉の程度により、フィルタパックを通過する空気の流速を調整するもの。ポンプの停止前に、フィルタパックを通過する空気の流量を徐々に下げられるもの。（注4）

2.2 前処理

超音波洗浄機、浸とう機

2.3 分析装置

大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアルのイオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）、2.2 分析装置を参照。

2.4 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) 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。

(4) 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。

(5) 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。(6)の使い捨て注射筒と接続可能なもの。

(6) 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。

(7) 試料容器

標準溶液、試料抽出液の保存に用いる。F0、F1、F3 フィルタには、硬質ガラス製、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。F2 の炭酸カリウム含浸フィルタの抽出液の保存には、ポリプロピレン製やポリエチレン等を使用する。

(8) 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。

(9) 全量ピペット、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。

(10) 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。

(11) ビーカ、ガラス棒

含浸フィルタの作成に用いる。硬質ガラス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。

2.5 試薬

(1) 炭酸カリウム、リン酸、グリセリン

特級試薬を用いる。F2、F3 フィルタ調製用。

(2) 標準溶液やイオンクロマトグラフ分析に用いる試薬

大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアルのイオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）、3.試薬を参照。

3. 試料採取

3.1 フィルタの準備と作成

(1) エアロゾル捕集用フィルタ（F0）及び硝酸ガス捕集用ポリアミドフィルタ（F1）

F0 及び F1 用のフィルタとして、市販されているものをそのまま使用する。（注 8）

(2) 酸性ガス捕集用含浸フィルタ（F2）の作成

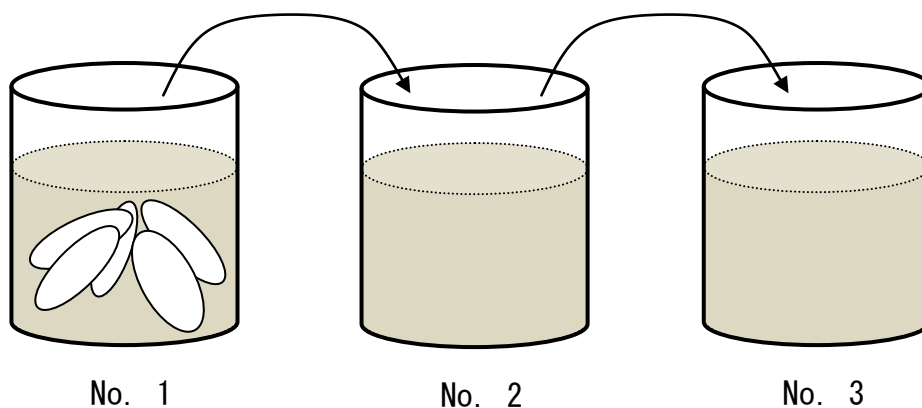
F2 用フィルタは、セルロースフィルタに、6%-炭酸カリウム（ K_2CO_3 ） + 2%-グリセリン水溶液を含浸させたフィルタを使用する。

F2 用の炭酸カリウム含浸フィルタ 20～25 枚程度の作成方法は次のとおりである。

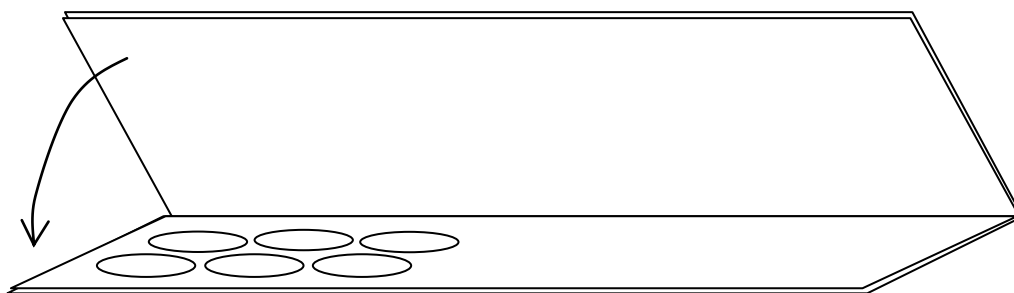
- a) 6%-炭酸カリウム（ K_2CO_3 ） + 2%-グリセリン水溶液を 1500 mL 準備する。ビーカ等にグリセリン 30 g をはかり取り、超純水 200 mL 程度に溶解する。これを 2L のメスフラスコに移す（メスフラスコは事前に重量を計測しておく）。何度かビーカを濯ぎ、濯いだ液をメスフラスコに移す。炭酸カリウム 90 g をビーカ等にはかり取り、

超純水 300 mL 程度に溶解する。これを先の 2 L のメスフラスコに移す。何度かビーカーを濯ぎ、濯いだ液をメスフラスコに移す。メスフラスコに超純水を加え、調製した溶液量で 1500 g とする。

- b) 清浄な 500 mL 容量のビーカー (No. 1 とする) に上記の水溶液を 500 mL 程度入れ、47 mm φ のセルロースフィルタを 20 枚程度入れ、ガラス棒等で 1 分間ゆっくりとかき回し、フィルタの重なりを外して個々のフィルタに液を浸透させる。
- c) 別の清浄な 500 mL 容量のビーカー (No. 2 とする) に上記の水溶液を 500 mL 程度入れる。b) の No. 1 のビーカーからフィルタを 1 枚ずつ取り出し、余分な水分をかるく除いて、No. 2 ビーカーに移す。全てのフィルタを移した後、No. 2 ビーカー内の水溶液をガラス棒等で 1 分間ゆっくりとかき回し、フィルタの重なりを外して個々のフィルタに液を浸透させる。
- d) さらに、別の清浄な 500 mL ビーカー (No. 3 とする) を用意し、c) と同じ操作を繰り返す。



- e) 大型のセルロースフィルタ (例えば 600 mm × 600 mm) を 2 枚重ねて用意し、半分に折っておく。含浸を終えたフィルタを重ならないように並べて、大型セルロースフィルタで挟んで抑え、余分な水分を取り除く。



- f) 含浸フィルタをプラスチックケースに移して密封し、さらにチャック付きビニル袋、アルミ蒸着袋に入れ、冷蔵庫で保存する。(注 9) (注 10)

(3) アンモニアガス捕集用含浸フィルタ (F3) の作成

F3 用フィルタは、セルロースフィルタに、5%-リン酸 (H_3PO_4) + 2%-グリセリン水溶液を含浸させたフィルタを使用する。

F3 用のリン酸含浸フィルタ 20~25 枚程度の作成方法は次のとおりである。

- a) 5%-リン酸 (H_3PO_4) + 2%-グリセリン水溶液を 1500 mL 準備する。ビーカー等にグリセリン 30 g をはかり取り、超純水 200 mL 程度に溶解する。これを 2 L のメスフラスコに移す (メスフラスコは事前に重量を計測しておく)。何度かビーカーを濯ぎ、濯いだ液をメスフラスコに移す。リン酸 88 g をビーカー等にはかり取り、超純水 300 mL 程度に溶解する。これを先の 2 L のメスフラスコに移す。何度かビーカーを濯ぎ、濯いだ液をメスフラスコに移す。メスフラスコに超純水を加え、調製した溶液量で 1500 g とする。
- b)~f) (2)の b)~f)と同様に操作する。なお、使用する器具は、F2 用と F3 用で、それぞれ専用のものを用意する。(注 11) (注 12)

3.2 捕集準備

フィルタパックの作成 (フィルタホルダへのフィルタのセット) は測定地点と実験室のどちらで行ってもよい。

(1) 測定地点でフィルタをセットする場合

フィルタは密封状態のまま、測定地点まで冷蔵して輸送する。

連続して測定している場合、フィルタホルダの試料空気が接する部分を中心によく洗浄してから、各フィルタを 4 段にセットして漏れの無いように組み立てる。このとき、各フィルタ同士を接触させないこと。

(2) 実験室等でフィルタをセットする場合

フィルタパックの組み立てに専用の工具が必要な場合など、実験室でフィルタをセットして組み立てたものを輸送する。フィルタホルダをよく洗浄し、各フィルタを 4 段にセットして漏れの無いように組み立てる。このとき、各フィルタは接触させないこと。組み立てたフィルタパックをキャップ等で密栓し、チャック付きポリ袋で密封し、さらにアルミ蒸着パックに入れて密封する。保管や輸送は冷蔵状態で行う。(注 13) (注 14)

3.3 試料採取

フィルタパックを図 2-1 のように各部と漏れの無いように接続し、大気を 16.7 L/min 程度で 24 時間採取する。フィルタパックには雨や直射日光が当たらないようにする。(注 4) (注 15) (注 16)

試料採取後のフィルタは輸送時の形で密封し、冷蔵して運搬する。実験室に持ち帰った試料は分析まで冷蔵保管する。

トラベルブランク試験は、測定地点でフィルタ交換を行う場合には、フィルタの状態を輸送し、試料採取操作を除いて、試料採取用フィルタと同様に持ち運び、取り扱う。フィルタパックの状態を輸送している場合、トラベルブランク試験用として別途準備したフィルタパックを用意し、試料採取操作を除いて、試料採取用フィルタパックと同様に持ち運び、取り扱う。(注 17)

3.4 二重測定用試料の採取

同一条件で2つ以上の試料を同時に採取する。2重測定のための試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

4. 試験液の調製

F0 の PTFE フィルタについては、大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルのイオン成分測定方法 (イオンクロマトグラフ法)、4.試験液の調製に従う。

4.1 試料フィルタの抽出

- フィルタホルダから取り出したフィルタは抽出瓶に入れ、適量の抽出液 (下表参照) を加えて十分に浸す。
- 抽出瓶に試料名を記入し蓋をする。
- 抽出瓶を超音波処理槽に浸し、20 分間超音波を照射抽出する。または振とう抽出でもよい。超音波抽出の場合には、時々抽出瓶を振る。
- 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う。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。

フィルタ	抽出溶液	液量	分析対象
F1 (ポリアミド)	超純水	20 mL	SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+
F2 (アルカリ含浸)	0.05% (v/v) H_2O_2 溶液	20 mL	SO_4^{2-} , Cl^-
F3 (酸含浸)	超純水	20 mL	NH_4^+

4.2 ブランクフィルタの抽出

操作ブランク用フィルタ、トラベルブランク用フィルタも、4.1 と同様に抽出操作を行う。

4.3 二重測定用フィルタの抽出

二重測定用フィルタも、4.1 と同様に抽出操作を行う。

5. 試験操作

大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルのイオン成分測定方法 (イオンクロマトグラフ法)、5.試験操作を参照して、各抽出液中のイオン成分の濃度を測定する。(注 18)

6. 濃度の算出

各捕集成分の大気濃度は、下表の式に従って算出する。

捕集成分	分析イオン成分	算出式
ガス成分	SO ₂	SO ₄ ²⁻ $C = \{(M_{s,F1} - M_{b,F1}) + (M_{s,F2} - M_{b,F2})\} \times E / V_{20} \times K$ …… 式(1) $K = 64.06 / 96.06$
	HNO ₃	NO ₃ ⁻ $C = (M_{s,F1} - M_{b,F1}) \times E / V_{20} \times K$ …… 式(2) $K = 63.01 / 62.00$
	HCl	Cl ⁻ $C = \{(M_{s,F1} - M_{b,F1}) + (M_{s,F2} - M_{b,F2})\} \times E / V_{20} \times K$ …… 式(3) $K = 36.46 / 35.45$
	NH ₃	NH ₄ ⁺ $C = \{(M_{s,F1} - M_{b,F1}) + (M_{s,F3} - M_{b,F3})\} \times E / V_{20} \times K$ …… 式(4) $K = 17.03 / 18.04$
エアロゾル成分	SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、 Na ⁺ 、K ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、 Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	$C = (M_{s,F0} - M_{b,F0}) \times E / V_{20}$ …… 式(5)

C : 大気中のガス成分濃度または捕集した粒子状物質中の分析イオン成分濃度 (μg/m³)

M_s : 大気試料に対応した試験液の分析イオン分析値 (μg/mL)

M_b : ブランクに対応した試験液の分析イオン分析値 (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 (抽出液量) (mL)

V_{20} : 20℃、1 気圧に換算した大気捕集量 (m³)

※大気捕集量の換算は以下の式で計算する

$$V_{20} = V \times (20 + 273) / (T + 273) \times P / 101.3$$

V : 換算前の大気捕集量 (m³)

T : 試料採取時の平均気温 (℃)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)

7. 精度管理

7.1 検出下限値、定量下限値の測定

F0 の PTFE フィルタで捕集したエアロゾル成分については、大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルのイオン成分測定方法 (イオンクロマトグラフ法)、7.1 検出下限値、定量下限値の測定に従う。

ガス成分については複数のフィルタの分析値の合計から求められるので、下限値についても合成する必要がある。

(1) SO₂ の下限値

SO₂ の場合には、F1 フィルタに対応する下限値(DL_{F1})と F2 フィルタに対応する下限値(DL_{F2})を求め、次式に従い下限値を求める。

$$\text{検出下限値} = \sqrt{(DL_{F1})^2 + (DL_{F2})^2} \quad \dots \text{式(6)}$$

$$\text{定量下限値} = \sqrt{(QL_{F1})^2 + (QL_{F2})^2} \quad \dots \text{式(7)}$$

【補足】 検出下限値は標準偏差の 3 倍で求められる。ここで、SO₂ の測定値は F1 の測定と F2 の測定の合計で表わされるため、SO₂ の標準偏差 σ は、F1 と F2 の標準偏差 (σ_{F1} 、 σ_{F2}) の合成となる。

$$\begin{aligned} \text{検出下限値} &= 3\sigma \\ &= 3\sqrt{(\sigma_{F1})^2 + (\sigma_{F2})^2} \end{aligned}$$

ここで、 $DL_{F1} = 3\sigma_{F1}$ 、 $DL_{F2} = 3\sigma_{F2}$ なので、

$$\text{検出下限値} = 3\sqrt{(DL_{F1}/3)^2 + (DL_{F2}/3)^2}$$

となり、式(6)が求められる。

定量下限値は標準偏差の 10 倍で求められるが、検出下限値と同様に式(7)が求められる。

それぞれのフィルタに対応した下限値は、以下のように求める。

(a) 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 SO₄²⁻ の測定値(M_{SO4})を式(8)により大気中 SO₂ 濃度(C_{SO2})に換算する。

$$C_{SO2} = M_{SO4} \times E / V_{20} \times K \quad \dots \text{式(8)}$$

各記号の意味は、6.濃度の算出の記載の通りである。

5 回以上繰り返し測定して大気濃度に換算し、その標準偏差 (σ_i) の 3 倍を装置検出下限、10 倍を装置定量下限とする。

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

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

(b) 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。

F1 フィルタに操作ブランク値がある場合には、それぞれ 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 SO_4^{2-} の測定値を式(8)により大気中 SO_2 濃度に換算する。5 試料以上の標準偏差 (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。

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

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

F2 フィルタについても、同様に方法検出下限、方法定量下限を求める。

(c) 検出下限値、定量下限値

F1 フィルタについて(a)および(b)で得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を F1 フィルタに対応する検出下限値(DL_{F1})、定量下限値(QL_{F1})とする。同様に F2 フィルタに対応する検出下限値(DL_{F2})、定量下限値(QL_{F2})も求める。これらの結果から、式(6)と式(7)により検出下限値、定量下限値を求め、ガス成分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(a)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。

【補足】 参考のために検出下限値、定量下限値の考え方を簡単に紹介する^{3,4}。

操作ブランク及び低濃度試料（操作ブランクを含んだ低濃度大気試料）による応答の標準偏差 σ が正規分布をする場合、操作ブランクの応答より低濃度試料の応答が 5% の危険率（誤認率）で確実に大きいと判断されれば検出されたこととなる。これは、有意差検定で表わされ、低濃度試料と操作ブランクとの応答の差は $1.645 \times 2 \times \sigma \doteq 3 \sigma$ 以上あったことであり、この 3σ が検出下限値に相当する。定量下限値は、誤差の大きさとして $\pm 10\%$ が目安とされる値であり、 $\sigma / QL \times 100 = 10$ より、 $QL = 10 \sigma$ （ここで QL は定量下限値）と表わされる。

また、操作ブランクがゼロに近い場合には、操作ブランクの統計量では信頼性が低くなるので、操作ブランクの代わりに検量線作成時の最低濃度（装置定量下限付近）の標準溶液の繰り返し試験による標準偏差より下限値を算出する。ここで、検量線の各濃度における誤差は、装置のゼロ点（ベースライン）の揺らぎなどの濃度によらない誤差と、濃度に比例する測定誤差に分けられ、標準溶液の濃度が高くなると後者の誤差により標準偏差が大きくなる。そのため、下限値の算出には、定量下限値付近の低濃度の標準溶液で求める必要があり、算出した定量下限値の結果に

よっては、検量線の最低濃度を変更する必要がある。

(2) HNO_3 の下限値

(1)に対して、F2 フィルタは使用せず、 SO_4^{2-} の代わりに NO_3^- の測定値を使用する。

(3) HCl の下限値

(1)と同様に行う。 SO_4^{2-} の代わりに Cl^- の測定値を使用する。

(4) NH_3 の下限値

(1)に対して、F2フィルタの代わりにF3フィルタを使用し、 SO_4^{2-} の代わりに NH_4^+ の測定値を使用する。

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、試料の測定に先だって行うものである。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。操作ブランク値の大気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き、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(σ)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、4.1 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、4.1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 (σ) 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ガス成分や粒子状物質中の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、検量線の間程度程度の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。

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は市販されてな

く、粉じん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。ただし、ガス成分や大気粉じんから抽出した試料液の 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物質等を用いられる（例えば ERM - CA015a や ERM - CA408）。

8. 参考文献

- 1 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀, 西川嘉範, 田口圭介, 松本光弘: 乾性沈着モニタリングにおける 4 段ろ紙法の技術的評価, 大気環境学会誌, 36, 308-317 (2001).
- 2 US.EPA: Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 μm), Compendium Method IO-4.2 (1999)
- 3 田邊潔: 有害大気汚染物質の測定方法と精度管理の考え方, 環境と測定技術, 25, 64-77 (1998)
- 4 有害大気汚染物質測定方法の実際編集委員会編: 有害大気汚染物質測定の実際, 日本環境衛生センター, p55-57 (2000. 5)

(注1) PTFEフィルタは、ガス成分捕集用フィルタの前段で、粒子状物質を除去するために用いるものである。このフィルタは、捕集した粒子状物質中の質量濃度や成分濃度の分析に使用することができる。

(注2) 適切な試料採取流量の下で分級装置を取り付けて採取することにより、PTFEフィルタでPM_{2.5}等を捕集することも可能となる。

(注3) ガス成分の測定にはフィルタパックの他にデニューダによる方法もある。本マニュアルの方法と同等以上の性能が確認された方法であれば、検討の上、使用してもよい。

(注4) 4段のフィルタで構成したフィルタパックを吸引する場合、ポンプを停止した時にフィルタパック内に逆流が生じ、フィルタの破損や、含浸試薬の飛散による汚染が生じる危険がある。バイパスバルブ等の使用により、徐々にフィルタパック部の流量を下げていく必要がある。流量調整装置により同様の操作ができるのであればバイパスバルブは不要である。

(注5) 例えば、東京ダイレック製MCIサンプラ（本体材質：アルミ）、NILU製フィルタホルダ（本体材質：ポリカーボネイト）、URG製47 mm Teflonフィルターパック（本体材質：PTFE）などがある。これらは利用者の便宜のために一例を記載したもので、性能が同等以上の他の製品を使用してもよい。

(注6) この方法と同等の結果が出ることを検証すれば、2段目、3段目のフィルタについて、別の試薬・濃度・フィルタ材質を用いることを妨げない。

(注7) ポリアミドフィルタとして、Pall社製Nylasorb（孔径1 μm ）があるが、利用者の便宜のために一例を記載したもので、性能が同等以上の他の製品を使用してもよい。また、ポリアミドフィルタで孔径が0.45 μm と小さい市

販品もあるが、10 L/min 以上の流速で吸引するには圧力損失が大きく、ポンプの能力によっては吸引できない可能性がある。

- (注 8) ポリアミドフィルタでは、硝酸ガスを捕集する他、二酸化硫黄、塩化水素、アンモニアガスの一部が捕集される。
- (注 9) 含浸フィルタの作成は、試料採取開始前の 1 カ月以内に行うようにする。操作ブランク用やトラベルブランク用も試料採取用と同一ロット（同一作成日のフィルタ）で準備する。
- (注 10) 作成した含浸フィルタの 1 枚を 20 mL で抽出して分析し、ブランクの程度を確認する。抽出液の濃度として、次の濃度以下になるようにする。HCl: 0.02 mg/L 以下、 SO_4^{2-} : 0.01 mg/L 以下。
- (注 11) 含浸フィルタの作成は、試料採取開始前の 1 カ月以内に行うようにする。
- (注 12) 作成した含浸フィルタの 1 枚を 20 mL で抽出して分析し、ブランクの程度を確認する。抽出液の濃度として、次の濃度以下になるようにする。 NH_4^+ : 0.05 mg/L 以下。
- (注 13) フィルタパックにフィルタをセットするときは、手袋を付けてピンセットでフィルタを取り扱うが、異なる種類のフィルタを扱うため、ピンセットは各フィルタの使用の都度洗浄する。
- (注 14) フィルタホルダの種類によっては、組み立てにコツがいるものもあり、初心者ではリークを起こす場合がある。実験室でフィルタパックを組み立てた場合には、その場でリークを確認するとよい。また、測定地点でフィルタをセットする場合には、フィルタパックを図 2-1 のように取り付けた後、採取系全体と合わせてリークチェックを行える。いずれも、フィルタパックの大気吸引口を密栓した状態でポンプによりフィルタパック内部の空気を吸引していき、流量表示部の流量が設定した流量よりも十分に低下することを確認する。フィルタパックとポンプの間に圧力計を取り付けて、圧力の変化により確認してもよい。確認後は、バイパスバルブにより徐々に採取系内に空気を導入し、フィルタの破損を防ぐこと。(注 4)
- (注 15) 大気吸引流速と採取時間は目的に合わせて適宜設定する。含浸試薬が消費されると捕集効率が低下するので、高流量で長時間吸引する場合には、あらかじめ確認しておく必要がある。
- (注 16) ここでは採取流量として 16.7 L/min を例示したが、現行の酸性雨モニタリングで実施されている 1 L/min の 2 週間採取による積算捕集量(20.2 m³) と比べて 24 時間捕集で同等の捕集量が集められること、及び、この流量での分級装置が市販されていることを考慮したものである。ただし、ガス状成分の測定が目的である場合には分級は重要ではなく、分級装置を取り付けた場合には容易に採取流量を変更できなくなる。高濃度時には PTFE フィルタの目詰まりして、24 時間を通して一定流量での採取ができなくなる可能性もあることから、あらかじめ流量を下げた試料採取を行うなどの対応も必要となる。目的や状況に応じて、下限値等の精度管理を満たす範囲

で流量を決定するとともに、F0 フィルタを使用して $PM_{2.5}$ の成分分析を行いたい場合等、必要に応じて分級装置を併用すればよい。

(注 17) トラベルブランクは準備するフィルタの 10%程度の枚数で、少なくとも 3 枚以上を確保する。とくにガス成分は汚染を受けやすいので、注意が必要である。

(注 18) 含浸フィルタを抽出した試験液は、含浸した試薬中の成分が高濃度で存在するので、分析する試料の順番に注意する。例えば、F2 フィルタは高濃度のカリウムイオンを含むので、その直後に F0 中のカリウムイオンの測定を行うと、コンタミネーションを起こす恐れがある。

参考資料

フィルタパック法によるアーティファクトの一例

	F0 フィルタ上で起こる可能性がある反応	粒子に対するアーティファクト	ガス成分に対するアーティファクト
1	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{p}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$	NO_3^- 、 NH_4^+ を 過小評価	HNO_3 、 NH_3 ガスを 過大評価
2	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{p}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$	Cl^- 、 NH_4^+ を過小評価	HCl 、 NH_3 ガスを 過大評価
3	$2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{p}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$ $\rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{p}) + 2\text{HNO}_3(\text{g})$	NO_3^- を過小評価	HNO_3 ガスを過大評価
4	$\text{NaNO}_3(\text{p}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$ $\rightarrow \text{NaHSO}_4(\text{p}) + \text{HNO}_3(\text{g})$	NO_3^- を過小評価	HNO_3 ガスを過大評価
5	$2\text{NaCl}(\text{p}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$ $\rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{p}) + 2\text{HCl}(\text{g})$	Cl^- を過小評価	HCl ガスを過大評価
6	$\text{CaCO}_3(\text{p}) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{p})$ $\rightarrow \text{CaSO}_4(\text{p}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g})$	NH_4^+ を過小評価	NH_3 ガスを過大評価
7	$\text{NaCl}(\text{p}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NaNO}_3(\text{p}) + \text{HCl}(\text{g})$	NO_3^- を過大評価 Cl^- を過小評価	HNO_3 ガスを過小評価 HCl ガスを過大評価
8	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{p})$ $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{p}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{p})$	NH_4^+ を過大評価	NH_3 ガスを過小評価
9	$\text{HNO}_3(\text{g})$ 、 $\text{HCl}(\text{g})$ 、 $\text{NH}_3(\text{g})$ の吸着	NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ を 過大評価	HNO_3 、 HCl 、 NH_3 ガスを 過小評価

※ p：エアロゾル、g：ガス成分

※ 1～2：フィルタに捕集した粒子からの揮散

※ 3～6：フィルタに捕集した粒子同士の反応

※ 7～9：フィルタに捕集した粒子やフィルタに対するガスの影響

※ $\text{NaNO}_3(\text{p})$ 、 $\text{NaCl}(\text{p})$ 、 $\text{CaCO}_3(\text{p})$ などの粗大粒子に多く含まれるものが介在するアーティファクトは、適切な分級装置を取り付けて F0 に $\text{PM}_{2.5}$ として捕集することで、影響が小さくなる。

適切な試薬等をコーティングしたデニューダによるガス成分の捕集方法は、上記のようなフィルタに捕集した粒子が介在するアーティファクトの影響を除くことができる測定方法である。さらに、デニューダの後段にフィルタパックを取り付けた場合、F0 の粒子に対するアーティファクトとして 7～9 の影響は除くことができるが、1～2 の影響は大きくなる可能性があり、3～6 の影響は防ぐことはできない。フィルタパック内の各ステージのフィルタの成分分析を行うことで、このアーティファクト量を把握することができるが、デニューダと合わせると試料数や操作数が多くなる。