

成分測定用微小粒子状物質捕集法

成分測定用微小粒子状物質捕集法

目次

1. 概要.....	1
1.1 はじめに.....	2
1.2 用語の定義.....	2
2. 装置及び器具.....	3
2.1 各部の構造.....	4
3. 試料捕集.....	12
3.1 成分別フィルタの選択と準備.....	12
3.2 捕集準備.....	15
3.3 試料捕集.....	16
3.4 流量の調整と校正.....	17
3.5 二重測定.....	18
4. 標準作業手順 (SOP _s).....	18
4.1 SOP _s の作成.....	18
4.2 SOP _s の内容.....	19
5. 報告.....	19
5.1 試料捕集操作の記録.....	19
5.2 精度管理に関する報告.....	19
5.3 測定結果の報告書に記載する事項.....	20
6. 参考文献.....	20

成分測定用微小粒子状物質捕集法

1. 概要

本章では環境大気中に浮遊する粒子状物質のうち空気動力学的特性が粒径 2.5 μmで 50 %カット特性をもつ粒子状物質(以下「PM_{2.5}」と記す)の組成(無機元素、イオン、炭素(有機炭素、元素状炭素))を把握することを目的とした、成分分析用試料の捕集方法について示す。

なお PM_{2.5}の質量濃度の常時監視における測定については「環境大気常時監視マニュアル第 6 版¹(ここでは以下「常時監視マニュアル」と省略。)」の中の「微小粒子状物質測定機」の項に「フィルタ捕集—質量法(標準測定法)」としてすでに示されている。常時監視マニュアルは PM_{2.5}の質量濃度を連続的に測定することによる環境基準の適否判断の資料に利用されることをふまえて維持管理の手法を規定したものである。一方、成分分析は汚染対策の推進を検討するためのものであり、必ずしもその捕集法は常時監視マニュアルと同じではない。たとえば環境基準の評価のためには試料捕集は 0 時から 24 時とすることが求められるが、成分分析では日単位のデータを適切に得られれば捕集開始時刻は作業性を考慮して午前中に設定してもよいこととする。

このように常時監視マニュアルとは異なる点があることに留意されたい。以下に、異なる点を整理して示す。

	常時監視マニュアル	本マニュアル
1. 機器の構成	①吸引量及びその他必要な運転パラメータを表示できること。 ②捕集中の瞬時大気流及び積算大気流量値(実流量表示)、気温等の測定値を表示できること及び保護用筐体の温度を制御できること。	吸引量及びその他必要な運転パラメータを表示できることが望ましいが必要条件ではない。流量制御は実流量もしくは質量制御のどちらでもよい。筐体内外の温度差は半揮発性物質の揮散を起こすので、なるべく外気と変わらない構造とする。
2. 捕集開始時刻と捕集時間	開始時刻は 0 時で、捕集時間は原則 24 時間とする。	捕集開始時刻は近隣の地方公共団体と統一されていることが望ましい(9 時から 10 時の間等とすることも有用)。捕集時間は 24 ± 1 時間とする。
3. フィルタの質量測定	四ふっ化エチレン樹脂(以降、PTFEと省略。)製フィルタを用い、21.5 ± 1.5 °C、相対湿度 35 ± 5 %でコンディショニングの後に秤量する。	PTFE 製フィルタ又は石英繊維製フィルタを用いる。質量濃度は成分とあわせて同時に把握する必要がある。なお、質量濃度の把握に関しては原則としてフィルタに捕集した試料を常時監視マニュアルと同様に秤量することが望ましい(当面の間は標準測定法との等価性が認められた自動測定機による値でも差し支えない。ただし成分分析用の試料を捕集した時間帯の平均値とするとともに、測定に用いた自動測定機を特定する情報を添付のこと。)

1.1 はじめに

本章で示す捕集法は、環境大気中に浮遊する粒子状物質のうち $PM_{2.5}$ を $PM_{2.5}$ ロウボリウムエアサンプラを用いて、フィルタ上に捕集する方法である。

捕集した $PM_{2.5}$ 中の成分は別章に示す分析方法にて分析する。また成分分析と共に質量濃度の測定も行う場合は、本マニュアルと併せて常時監視マニュアルを参照されたい。

本マニュアルでは捕集された $PM_{2.5}$ 質量濃度の測定誤差が $\pm 10\%$ となることを想定して、流量等を規定している。しかしながら硝酸イオンや塩化物イオン等の半揮発性成分は気温が高い時期や場所では大部分が揮散して捕集されないことや、有機炭素等のようにガス状成分の吸着の影響があることに注意すること。

1.2 用語の定義

(1) 粒径

粒子の大きさを、空気動学的挙動が等価な比重 1.0 の球形粒子の直径で表したものを。

(2) 分粒

粒子を所定の粒径を境にして大きな粒子と小さな粒子とに分離すること。

(3) 分粒径

分粒装置を通過する粒子の割合で表す粒径。例えば、同一粒径の粒子状物質が 80 % 通過する場合、80 % 分粒径という。

(4) PM_{10}

大気中に浮遊する粒子状物質のうち、粒径 $10\ \mu\text{m}$ で 50 % 分粒された小粒径側の粒子状物質をいう。

(5) $PM_{2.5}$

大気中に浮遊する粒子状物質のうち、粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ で 50 % 分粒された小粒径側の粒子状物質をいう。(図 2.1-1 に示した空気動学的分粒特性を持つもの)。

(6) 分粒装置

粒子を所定の分粒径に分離する装置。

① インパクト方式 (慣性衝突型)

鉛直下方に向けた試料空気の噴出ノズルと、これに直角に配置した衝突板からなる構造で、噴出ノズルよりの鉛直方向の気流が、衝突板にあたることによって水平方向に曲がる際に、慣性力により衝突板に衝突する粗大粒子と気流に乗って水平方向に曲がる微小粒子に分離する装置。

② サイクロン方式 (遠心分離型)

円筒部、円すい部、粒子溜めからなり空気流が本体内部で(螺)旋状に旋回する構造で、この旋回流による遠心力により粗大粒子は壁面に押しつけられ、粒子溜めに捕集され、微小粒子は気流に乗って通過するもの(図 2.1-2 参照)。

③ バーチャルインパクト方式 (仮想慣性衝突型)

インパクト方式における衝突板を取り去り、代わりに対向ノズルを設け、噴出ノズルから加速された粒

子の中で粗大粒子は対向ノズル内を通して捕捉され、微小粒子と分離されるもの(図 2.1-3 参照)。

(7) 実流量

採取場所で実際に吸引される大気の体積流量で、大気を捕集している時の大気温度及び大気圧での体積流量。

(8) 積算実流量

試料捕集を開始したときから終了までに捕集した実流量の合計。

(9) 質量流量制御

気温、気圧が変化しても質量流量を一定にする流量制御。

(注意)

PM_{2.5} の標準測定法等では、気温、気圧によらずに一定の体積の大気を吸引するように流量が制御(実流量制御)されているが、質量流量による制御でも差し支えない。

ただし、分粒装置の性能は一定の体積流量で設計されているので、質量流量による制御を行う際には分粒装置の性能が適切に発揮されるよう留意する必要がある。

(10) 質量濃度

積算実流量における、単位体積中に浮遊する物質(ここでは粒子状物質)の質量。単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で表す。

2. 装置及び器具

捕集装置の基本構成は、図 2.1-4 に示すように試料大気導入口、分粒装置、フィルタ保持具、流量制御器、吸引ポンプ、表示部、記録部等からなる。捕集装置によっては導入管を必要とする場合もある。その他機械的、電気的な制御系を含んでいる。また捕集に当たっては大気温度、大気圧の測定が必要である。捕集装置がこれら大気温度、大気圧の計測器を装備していない場合は、別途、測定を行うか、採取場所における大気温度、大気圧等の気象観測データを利用すること(連続記録されていることが望ましい)。

また捕集装置は通常装置全体を屋外で使用することから、外気環境からの影響を取り除くための装置保護用筐体が必要となる。なお、PM_{2.5} 中には揮散しやすい成分も含まれていることから保護用筐体は、フィルタ部の温度が外気温度に比べて ± 5 °C以内に収まる構造(ファンなどにより外気を筐体内部に導入～循環～排気する構造など。)とすることが望ましい。ファンなどにより外気の導入、巡回ができない場合は発熱しやすい駆動部等とフィルタ部を十分離すなど、フィルタと外気温が極端に変らないように注意すべきである。

試料大気導入管を利用して捕集する装置の場合は、試料大気導入口より粒子捕集部までは鉛直線状に構成されるものとし、試料大気導入管に屈曲部があってはならない。また各部の材質は測定値に影響を及ぼす物質を発生させない材質が望ましい。

サンブラは下に示す機能と同等の性能を有することが望ましい。

- ・吸引量及びその他必要な運転パラメータ(捕集開始及び終了時刻、大気温度、大気圧など)を表示できること。

- ・捕集中の瞬時大気流量及び積算大気流量値(実流量表示ができることが望ましい)、気温等の測定値を表示及び保護用筐体内の温度を制御できること。

2.1 各部の構造

2.1.1 試料大気導入口

試料大気導入口は、大気中に浮遊する粒子状物質を分粒装置へ導く際の粒子損失が少ない構造とする。また風雨等の環境条件の影響を受けず、かつ虫等の異物が入らないような構造であり、ステンレス鋼、アルミニウム合金または陽極酸化処理アルミニウム等の耐候性の材質で作製されたもの。侵入した雨滴などが分粒装置に到達しないように雨滴捕集器を付けることが望ましい。

2.1.2 分粒装置

(1) 分粒方式及び分粒特性

分粒装置は、サイクロン方式、バーチャルインパクト方式またはインパクト方式で、PM_{2.5} 分粒装置については図 2.1-1 に示す空気力学的分粒特性と同等の性能を持つもの。例として米国 EPA で連邦等価法(Federal Equivalent Method (FEM))に認定されているサイクロン方式分粒装置を図 2.1-2 に、バーチャルインパクト方式の例を図 2.1-3 に示す。

PM_{2.5} 分粒装置は図 2.1-1 に示した空気力学的分粒特性と同等の性能を持ち、24 時間捕集において、PM_{2.5} 質量濃度が定量可能となる吸引流量であればよく、また成分分析に妨害を及ぼすことの無い装置を選択する。分粒特性の同等性が確認できれば例に示した装置以外のものを用いて良い。ここで同等とは、50 %分粒径が 2.5 μm ± 0.2 μm、80 %分粒径に対する 20 %分粒径の比で規定する傾きが 1.5 以下の性能を持つものをいう。

(2) 分粒装置の材質

分粒装置は内面が滑らかなものであって、測定値に影響を及ぼす物質を発生させない材質が望ましく、ステンレス鋼、アルミニウム合金、または陽極酸化処理アルミニウム製などとする。

(3) 分粒装置の清掃

分粒装置は、1～2 週間に 1 回程度、内部の清掃を行う。インパクト方式の場合は内部のフィルタも交換する。

清掃は柔らかい布、紙、またこれらに純水を染み込ませたもの等で内面を傷付けないように内面の汚れを落とす。この際、繊維が残らないように注意する。純水では取り除けない汚れにはエタノール、アセトン等を用いる。これら溶剤はパッキン等と接触しないように注意する。清掃後は十分な乾燥の後、組み立てる。

(4) インパクト方式を用いる場合の注意

米国 EPA で連邦標準法に指定されている WINS インパクトに代表される湿式インパクトでは、一旦分離された粗大粒子の再飛散を防止するためにインパクト部にオイルを浸み込ませたフィルタを装着する。

この方法で有機炭素等の成分分析を実施する場合にはオイルによる試料の汚染が懸念されるため、有機炭素等の成分分析を実施する場合にこの方法を用いる際には汚染の有無に注意すること。インパクトにオイルを塗布しない場合は土壌粒子の巻上げや黄砂粒子の飛来の影響が大きい際に粗大粒子に含まれる成分の再飛散について注意が必要である。

2.1.3 試料大気導入管

分粒装置からフィルタ保持部までの間をつなぐ管をいう。試料大気導入管は測定機まで鉛直の直管を用いる。PM_{2.5}の物理的、化学的性状を変化させることなく粒子捕集部まで導入できることが必要である。

(1) 材質

試料大気導入管は内面が滑らかなものであって測定値に影響を及ぼす物質を発生させない材質が望ましく、ステンレス鋼、アルミニウム合金、または陽極酸化処理アルミニウム製などとする。

(2) 試料大気導入管の清掃

管の汚れ具合はその地域の粒子状物質の濃度によっても異なるが、清掃頻度は各機器の取扱マニュアルによることとし、通常は年に1～2回の清掃が必要である。清掃の方法は分粒装置の清掃と同様とする。

2.1.4 フィルタ保持部

(1) フィルタホルダ

フィルタホルダは、フィルタを容易に交換でき、かつフィルタの破損及び空気漏れを生じさせない構造とする。複数のフィルタを装着するために2連以上のフィルタホルダを装着できる形式であってもよい。

- ① フレーム: 材質は耐食性のものとし、フィルタの捕集有効面積がフィルタ面積の7割程度確保されるものが望ましい。
- ② ネット: フィルタに通気した際、気流によってフィルタが破損しないように保持できる強度を有し、かつフィルタに不純物を付与しないよう耐食性の素材で作られている必要がある。
- ③ パッキン: 空気漏れを生じさせないため必要に応じて用いる。フィルタに直接接触することから、フィルタに不純物を付与しない素材で作られている必要がある。通常PTFE製のものを用いる。

(2) 締め付け具

フィルタホルダを装着した際、破損及び空気漏れを生じない構造で、耐食性の素材で作られている必要がある。フィルタ保持部の例を図2.1-5に示す。

2.1.5 流量制御器

PM_{2.5}の測定に当たっては、試料大気中の粒子状物質に対する分粒特性が常に一定に保たれている必要があり、実流量制御することが行われている。またその流量はフィルタの圧力損失の変化に関わらず、分粒装置の設計流量に対して24時間の流量変動で±4%以内に保つよう制御できることが望ましい。

一方、一般に流量の制御には質量流量計(マスフローメータ)を用いた質量流量制御器(マスフローコントローラ)が使用されている。マスフローコントローラ単体による流量制御を行う機種は、マスフローコントローラのキャリブレーション条件と、試料捕集時の気温、気圧が異なる場合、単純にマスフローコントローラの流量設定を行うと、実吸引流量が設定値と数%異なってしまうことがある。そこで、分粒装置がその分粒特性を保つ実流量(誤差±5%)が得られるように、試料捕集時の気温、気圧に合わせてマスフローコントローラの設定を調整する必要がある。また流量調整や校正については3.4を参照のこと。

参考としてインパクタやサイクロンを使用してPM_{2.5}の分粒を行う際、マスフローコントローラの実流量が気温の変化により変動したときの分粒特性の変化を表2.1-2に示す。ここでは20℃、1気圧を標準状態と

するマスフローコントローラで 16.7 L/min に設定した場合で、気圧や空気の粘度は一定としている。

表 2.1-2 マスフローコントローラ*
を使用したときの気温と 50 %カット粒径の関係

気温(°C)	-10	0	10	20	30	40
実流量 (L/min)	14.99	15.56	16.13	16.70	17.27	17.84
16.7 L/min との差 (%)	-10.2	-6.8	-3.4	0.0	3.4	6.8
カット粒径	2.64	2.59	2.54	2.50	2.46	2.42
2.5 μm との差 (%)	5.6	3.6	1.6	0.0	-1.6	-3.2

* 20 °C、1 気圧を標準状態とするマスフローコントローラで 16.7 L/min で設定した場合

2.1.6 吸引ポンプ

吸引ポンプは偏心ロータリーポンプ、ダイヤフラムポンプなど測定条件に対して十分に流量及び真空度が大きく(分粒装置の設計流量の 1.5 倍以上、マイナス 30 kPa 程度の吸引圧力をもつもの)、脈動が少ないものである必要がある。また、長期間の測定に十分な耐久性を持ち、測定周辺の環境を考慮し、騒音レベルの低いものを装備する。

2.1.7 表示部・記録部

表示部は、捕集開始日時、捕集終了日時、捕集中の瞬時流量及び積算流量(瞬時実流量及び積算実流量が表示できることが望ましい)、温度などを表示、記録または外部出力する機能を有することが望ましい。記録は一定間隔毎でも良い。また、サンプリングの中断などの異常が生じた場合の表示、記録ができると便利である。

2.1.8 温度計・大気圧計

大気吸引時の温度(°C)を測定でき、かつ捕集中に測定値を表示、記録できることが望ましい。また大気圧計を装着する場合は実環境における分解能が 0.1 kPa が確保されていることが望ましい。

2.1.9 その他

捕集開始及び終了の自動 ON/OFF 機能を備えていると便利である。ただし待機状態あるいは捕集終了後であっても、フィルタ部の温度が外気温度に対して± 5 °C 以内に保てる機能を有していることが望ましい。このような機能がない場合、フィルタ部の温度が外気温度より上昇して捕集された試料中の半揮発性成分が揮散する可能性があるため、捕集終了後の試料の回収はできるだけ速やかに行わなければならない。

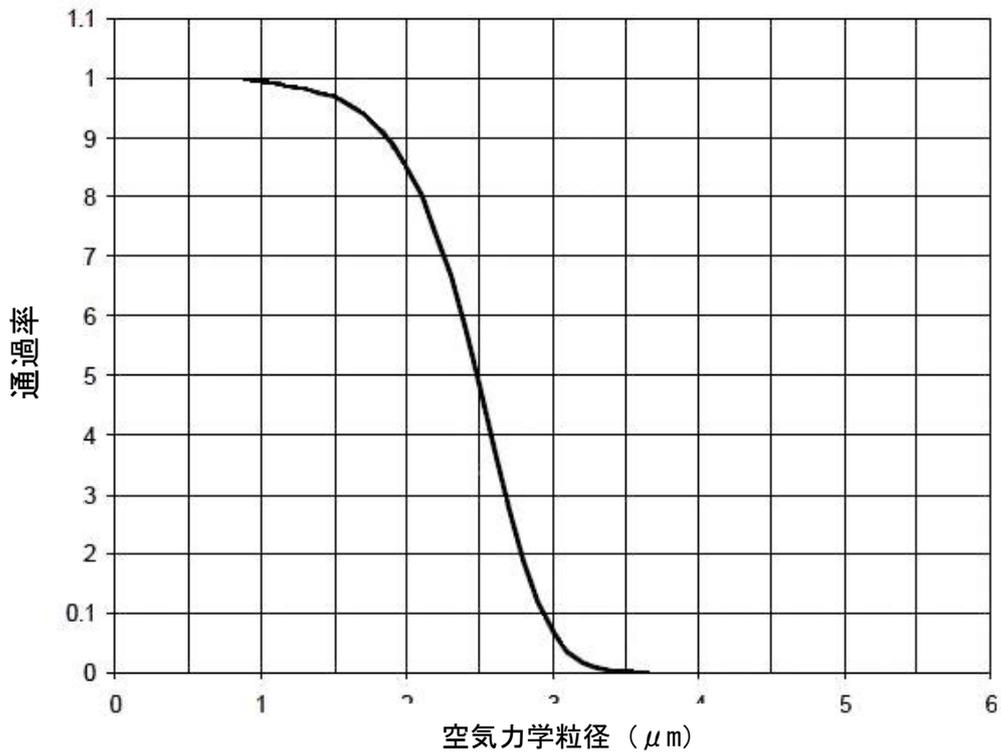


図 2.1-1 PM_{2.5}分粒装置の通過率特性

米国 EPA 連邦標準法 (FRM :Federal Reference Method)
WINS (Well Impactor Ninety-Six) インパクトタ

Evaluation of PM_{2.5} Chemical Speciation Samplers for Use in the EPA National PM_{2.5} Chemical Speciation Network Volume I – Introduction, Results, and Conclusions Final Report 15 July 2000 より転載

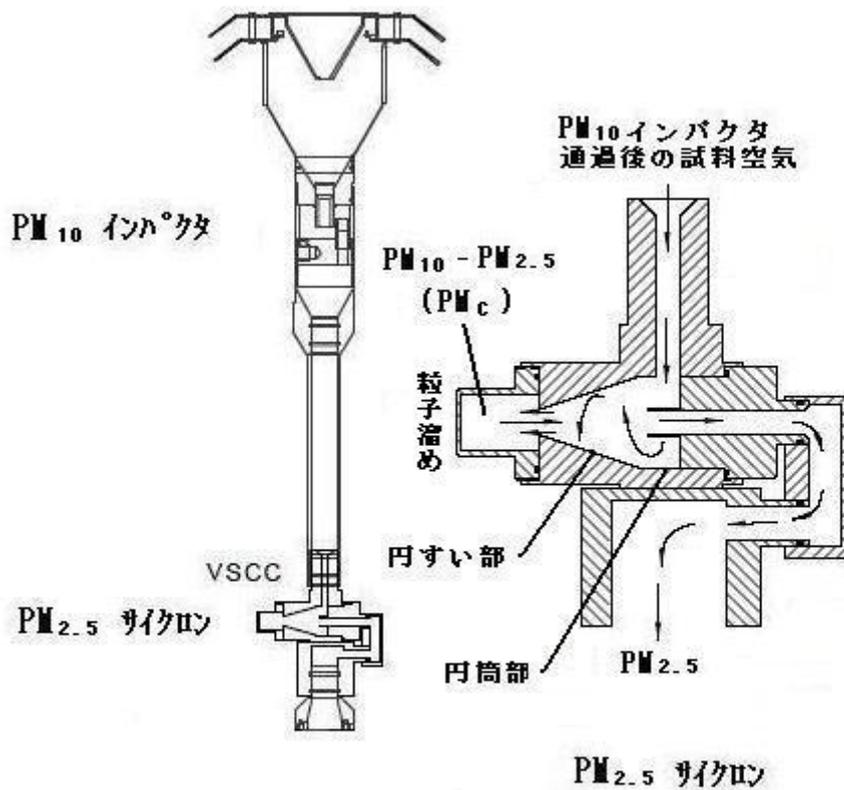


図 2.1-2 米国 EPA 連邦等価法 (FEM) に認定されている PM_{2.5} 分粒装置

(VSCC: Very Sharp Cut Cyclone、設定流量: 16.7 L/min)

VERY SHARP CUT CYCLONETM VSCCTM INSTRUCTIONS FOR USE
AND MAINTENANCE BGI, INC. © April 2002 Version 1.3 より転載

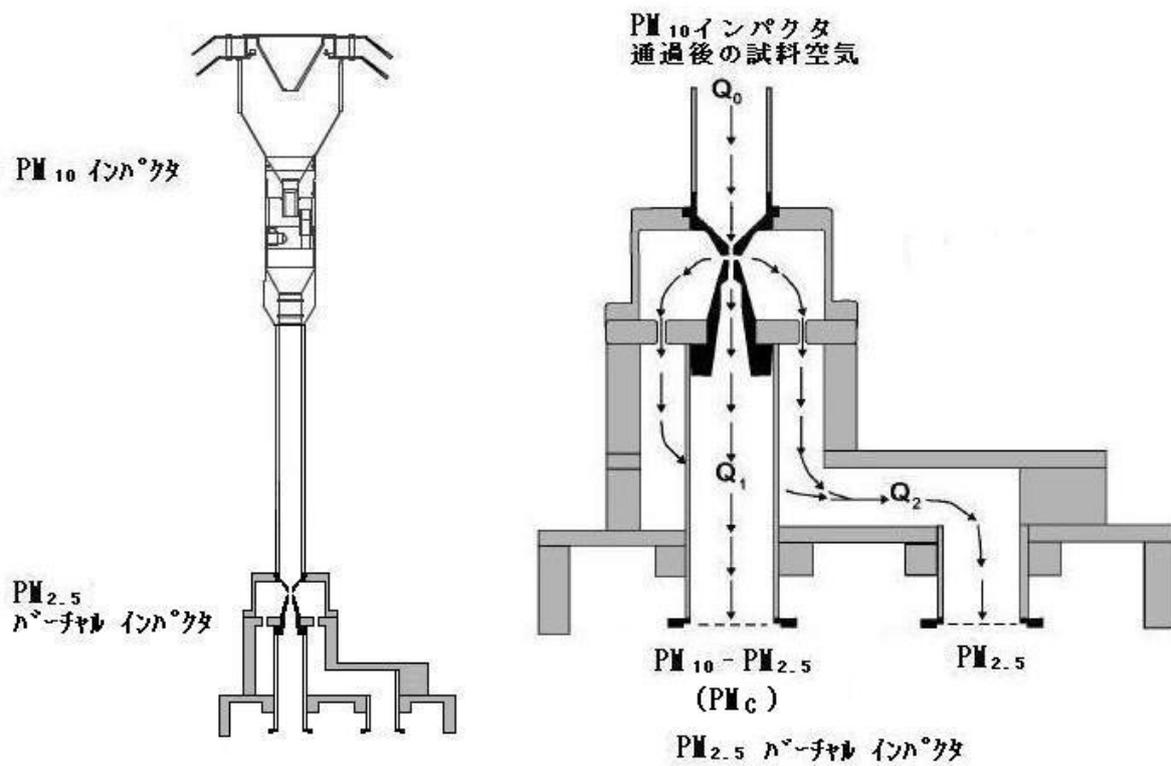


図 2.1-3 バーチャルインパクタの概要図

設定流量例 Q_0 : 16.7 L/min, Q_1 : 1.7 L/min, Q_2 : 15.0 L/min

Air Quality Criteria for Particulate Matter Volume I of II, October 2004
 EPA/600/P-99/002Af より転載

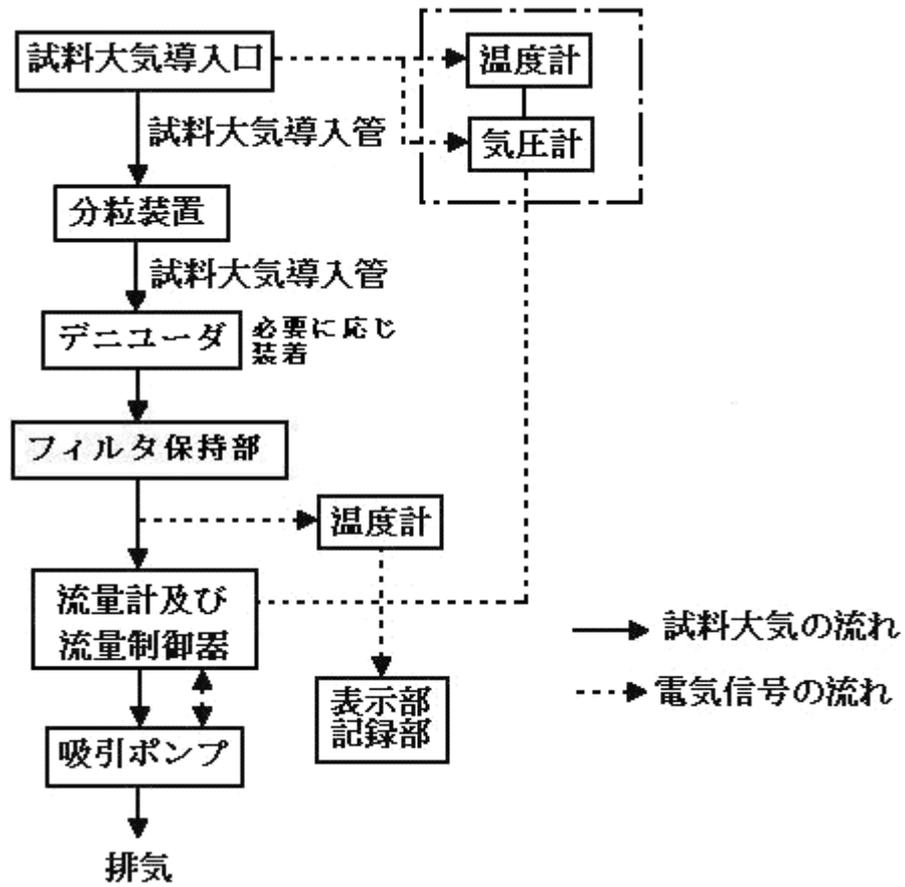


図 2.1-4 捕集装置の基本構成

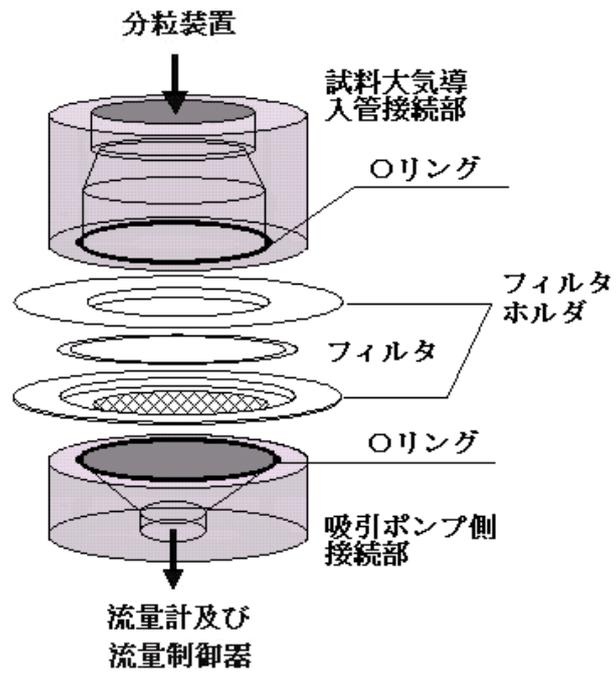


図 2.1-5 フィルタ保持部の例

3. 試料捕集

3.1 成分別フィルタの選択と準備

成分分析を目的として試料捕集を行う場合、分析方法、前処理方法、フィルタの目的成分含有量等を考慮して選択する必要がある。また、下記についても考慮する。

- ①0.3 μm の粒子に対して 99.7 %以上の捕集効率を有すること。
- ②化学的な反応性が少ないこと。特に、硫黄酸化物や窒素酸化物等の酸性ガスの吸着が少ないこと。
- ③取扱上十分な強度を持つこと。

質量濃度も測定する場合は吸湿性、帯電性等についても考慮しなければならない(常時監視マニュアル参照)。一般に用いられている PTFE 製フィルタ及び石英繊維製フィルタの特徴について表 3.1-1 に示す。

表 3.1-1 PTFE 製フィルタ及び石英繊維製フィルタの特徴

フィルタ種類	PTFE	石 英
分析可能成分	無機元素 イオン成分 PAH Si 質量濃度	イオン成分 PAH 炭素成分 質量濃度
フィルタの扱い易さ	サポートリング付きは使い勝手がよい。サポートリング無しは、フィルタが薄いこと静電気を帯びやすいことから扱いにくい。	バインダーが使われていないため、強度が低い
吸湿性	小 石英繊維フィルタの 1/3～1/4 程度	大
質量濃度測定	静電気の影響を受け、測定精度が上がりにくい。 静電気除去が必要。	比較的静電気の影響を受けにくい。 質量濃度測定中の湿度の影響を受けやすい。
圧力損失	高い。 10～20 mmHg 程度 (面速 1 cm/s)	低い。 5 mmHg 程度(面速 1 cm/s)
不純物	比較的少ない。	材料に含有する無機元素やガス状有機物の吸着が多い。
フィルタ強度	大	小
フィルタ厚み	薄い。 20～30 μm	厚い。 0.5 mm程度

3.1.1 無機元素分析用フィルタ

無機元素分析用試料捕集に用いられるフィルタは「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン²⁾」では PTFE 製フィルタとなっている。蛍光 X 線分析法においては非破壊分析であり、フィルタの分解操作が無いことから、無機元素分析に用いたフィルタを他の成分の分析に供することができる。ただし、その際には試料が汚染しないように十分な注意が必要である。

PTFE 以外のフィルタの材質としてニトロセルロースやポリカーボネイト等があり、それぞれの特徴を把握した上で使用すること。

捕集後のフィルタは密封してできるだけ速やかに運搬する。捕集した試料を直ちに分析することが望ましいが、直ちに分析を行えない場合は冷蔵保存 (4 °C 以下) することとする。試料の捕集から 1 週間以上分析を行えない場合には、試料をマイナス 4 °C 以下の冷凍庫に保管する。

3.1.2 イオン成分分析用フィルタ

イオン成分分析用試料捕集に用いられるフィルタには石英繊維製フィルタ、PTFE 製フィルタなどがあるが、採用する分析法または他の成分分析に必要な試料量との兼ね合いにより適切なフィルタを選択する。捕集後のフィルタは密封して、冷暗状態が維持できる方法でできるだけ速やかに運搬する。捕集した試料を直ちに分析することが望ましいが、直ちに分析を行えない場合は冷蔵保存 (4 °C 以下) することとする。試料の捕集から 1 週間以上分析を行えない場合には、試料をマイナス 4 °C 以下の冷凍庫に保管する。

3.1.3 炭素成分分析用フィルタ

炭素成分 (有機炭素、元素状炭素、炭酸塩炭素) 分析用試料捕集フィルタには石英繊維製フィルタを用いる。

石英繊維製フィルタは有機ガスを吸収し、ブランク値が増加する。試料捕集前にフィルタの炭素量を分析し、炭素量が 1 µg/cm² 以上であった場合は、加熱処理等によりブランク値を低減する処置を行うこと。また、一定濃度以下にブランク値を下げ、フィルタ間におけるブランク値のばらつきを少なくするために試料捕集前にあらかじめ加熱処理することが望ましい。

加熱処理の温度及び時間は、電気炉を用いる場合、酸素共存下で元素状炭素が遊離すると考えられる 350 °C、1 時間程度でよい。900 °C 程度の高温で処理した場合、ブランク値は下がるが、350 °C 程度の低温で処理した場合に比べ有機ガスの吸着が大きくなるため注意が必要である。

加熱処理後は炉内で放冷し、密封できる容器内に入れて、有機ガスの吸着を防ぐ。加熱処理後のフィルタは極端な多湿・高温は避け、常温で保管する。

捕集後のフィルタは密封して、成分の変質を防ぐため冷暗状態が維持できる方法でできるだけ速やかに運搬する。捕集した試料を直ちに分析することが望ましいが、直ちに分析を行えない場合は冷蔵保存 (4 °C 以下) することとする。試料の捕集から 1 週間以上分析を行えない場合には、試料をマイナス 4 °C 以下の冷凍庫に保管する。さらに、将来において有機成分の分析を行う場合には少なくともマイナス 30 °C 以下で保管すべきである。

(参考)

家庭用冷蔵庫の冷凍室や食品用の業務用冷蔵庫はマイナス 20 °C 程度のものが多いが、マイナス 20 °C で長期保存した試料ではベンゾ[a]ピレンが低下した例がある。研究用の冷凍庫にはマイナス 30 °C やマイナス 80 °C の冷却性能を持つものが市販されている。

3.1.4 質量濃度測定用フィルタ

質量濃度測定用のフィルタは常時監視マニュアルに従う。

参考：デニューダとバックアップフィルタ

粒子状物質中のイオン成分や炭素成分の測定では試料捕集中に受けるガス状成分の吸着の影響を受けたり、イオン成分の測定では一旦フィルタ上に捕集されたイオン成分の揮散によって正や負の誤差を生じたりする可能性がある。このような場合硝酸イオン、塩化物イオン、アンモニウムイオン及び有機炭素の捕集時に、ガス状成分を除くためのデニューダを使用すると正のアーティファクトによる過大評価を防ぐことができる。以下にデニューダの持つ特徴について示す。

- ・ デニューダはガス分子が粒子よりも速く空気中で拡散することを利用している。
- ・ デニューダの形状にはハニカム形、多環形、円筒形等がある。

デニューダは目的のガスを吸収する物質で製造または表面加工されており、目的ガスの種類により炭酸ナトリウム塗布デニューダ、酸化マグネシウム製デニューダ、クエン酸塗布デニューダ、XAD デニューダ、カーボンデニューダ等がある。

また、フィルタ上に捕集したイオン成分の揮散による損失は、後段に吸着用試薬を含浸させたバックアップフィルタを使用することにより補正することができる。

そのため測定対象とするイオン成分に応じて適したフィルタを選択し、デニューダやバックアップフィルタを組み合わせることが必要である。表 3.1-2 に例を示す。

表 3.1-2 デニューダ、フィルタ材質及びバックアップフィルタの組み合わせ例

粒子中の対象成分	デニューダ	フィルタ材質	バックアップフィルタ
SO ₄ ²⁻ Na ⁺ , K ⁺ Mg ²⁺ , Ca ²⁺	—	石英繊維 ニトロセルロース PTFE	—
NO ₃ ⁻	MgO 製デニューダ	ナイロン	—
NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Na ₂ CO ₃ 塗布 デニューダ	石英繊維 ニトロセルロース PTFE	Na ₂ CO ₃ 含浸フィルタ
NH ₄ ⁺	クエン酸塗布 デニューダ	石英繊維 ニトロセルロース PTFE	クエン酸含浸フィルタ
有機炭素	カーボンデニューダ XAD デニューダ	石英繊維	—

捕集前のフィルタの準備

(1) ナイロン薄膜フィルタ

ナイロン薄膜フィルタは雰囲気中の硝酸を吸収するため、事前にフィルタのブランク値を確認しておく。

1 µg/フィルタ以上検出される場合には使用前に洗浄する。洗浄は0.015 mol/Lの炭酸ナトリウム溶液に4時間含浸後、脱イオン蒸留水(DDW)で10分間洗浄し、DDW中に一晩浸した後新たなDDWで3回洗浄を行い、60℃の真空オーブンで5~10分間乾燥する。洗浄後のフィルタから硝酸塩が1µg/フィルタ以上のレベルで検出された場合はその一連の洗浄を行ったロットのフィルタは使用しない。

(2) 試薬含浸フィルタ

フィルタに試薬を含浸させるには、円形セルロース繊維製フィルタを約30分間含浸液に浸す。取り出したフィルタを清浄なペトリ皿に置き、真空オーブンで5~10分間乾燥させる。乾燥した含浸済みフィルタは、密閉容器に入れ、アルミ蒸着袋に密封し、冷蔵保管する。保管中の吸着による汚染に注意すること。清浄な雰囲気であれば1ヶ月程度は使用できる。捕集成分とフィルタ含浸液例を表3.1-3に示す。捕集前後のフィルタは密封して冷蔵保管する。

表 3.1-3 捕集成分とフィルタ含浸液の例

捕集成分	含浸液
アンモニア	2%クエン酸 + 5%グリセリン溶液
硝酸	5%塩化ナトリウム溶液
塩酸、硝酸	5%炭酸ナトリウム溶液

3.2 捕集準備

3.2.1 フィルタのナンバリング

フィルタのナンバリングは、スタンプ用のインクが成分分析に影響を及ぼさない場合にはナンバリングスタンプ等を用いて粉じん捕集面の裏側に番号を記入する。また、ブランク用のフィルタにも、同様に番号を記入する。試料捕集や分析に影響を及ぼすものと考えられる場合にはフィルタ収納用容器に番号等を記入する。記入後のフィルタはフィルタ収納用容器に入れ、さらにチャック付きのポリ袋等に入れた状態で使用(輸送開始)まで汚染されないようにコンディショニングルーム等の清浄雰囲気下で保管する(捕集後の保管温度については3.1.1~3.1.4に従う)。

フィルタの取り扱いにおいては、手袋やピンセットなどを使用して直接手で触れないよう注意する。

フィルタの収納容器には通常プラスチックシャーレやペトリスライドが用いられる。

3.2.2 ブランク用フィルタの準備

(1) 操作ブランク

同一ロットの参照用フィルタを操作ブランク用として5枚以上準備し、使用時まで清浄な環境で保管する。試料の測定に先だって操作ブランク試験を行い、フィルタ自体のブランク値を確認する他、試料の分析に支障のない測定環境であることを確認する。

(2) トラベルブランク

トラベルブランクは輸送や保管等による汚染の確認に用いる。

試料捕集場所におけるトラベルブランクの取扱いは、以下のとおりとする。

トラベルブランクは試料フィルタとまったく同様に輸送する。用意したトラベルブランクフィルタは捕集に用いるフィルタの装着作業の間、すべて開封すること。フィルタの装着作業が終了したら、トラベルブランクフ

フィルタは再び密封する。またフィルタの回収作業においても同様の操作を行う。すなわちフィルタの回収作業の間は、用意したすべてのトラベルブランクフィルタを再び開封し、フィルタの回収作業が終了したら、再度密封すること。フィルタが静電気を帯びていると開封時に汚染されやすいため、フィルタの取り扱いとはできるだけ清浄雰囲気で行うことが望ましい。また近年は携帯型の除電器も市販されているので適宜活用されたい。

トラベルブランクフィルタは、調査地域、調査時期、輸送方法などについて同等と見なせる一連の試料捕集において、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。

トラベルブランクフィルタは、捕集用と同一ロットを用いる。

(3) フィールドブランク

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、試料の捕集前後にフィルタが測定場所に放置されることになる。このような装置を用いる場合にはフィールドブランクを行い、試料の汚染の有無を把握することが必要である。

フィールドブランク用のフィルタは捕集用と同一ロットを用いる。このフィルタを自動フィルタ交換装置にセットしておき、24 時間程度経過した後に回収する。試料の捕集を行わない以外は、試料フィルタと同様に扱う。フィールドブランク用フィルタは、調査地域、調査時期、輸送方法などについて同等と見なせる一連の試料捕集において、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。

3.2.3 フィルタホルダへのフィルタの装着

フィルタの装着の前に、フィルタホルダのフィルタと接触する部分や、大気が通過する部分の周辺を、エタノールを湿らせたガーゼ等で洗浄し、汚れがないことを確認する。次に洗浄に用いたエタノールを完全に除去した後、フィルタを装着しフィルタ番号を記録する。フィルタの取り扱いにおいては、手袋やピンセットなどを使用して直接手で触れないよう注意する。

3.3 試料捕集

3.3.1 捕集装置の設置

試料大気導入口は水平な状態とし、高さは、地上 3 m 以上 10 m 以下とする。ただし地上より 10 m 以下では地域代表性が得られないと判断される場合は、30 m を超えない範囲で実態に応じた適切な高さを設定する。なお、現在市販されている大気サンプラの試料大気導入口の高さの多くが 2 m 程度である状況にかんがみ、試料大気導入口の高さを調整する必要がある、かつそのことが成分分析の実施を妨げる要因のひとつとなると考えられる場合には、地上からの巻上げの影響を抑制するための必要な対策を講じた上で、試料大気導入口の高さを 2 m 程度とすることを妨げない。

また試料大気導入口より粒子捕集部までの最大長さは 5 m 以下とし、PM_{2.5}分粒装置出口より粒子捕集部までの最大長さは 1.5 m 未満とする。周辺に他の試料空気導入口や捕集装置その他設置物等がある場合は、それら設置物より 1 m 以上離して設置することが望ましい。その一方で、自動測定機を用いて質量濃度を把握する場合には、試料大気導入口と自動測定機の試料採取口は同じ高さであり、かつ離れすぎないことが望ましい。

3.3.2 試料捕集

①試料採取口(又は分粒装置)から吸引ポンプまでの流量制御回路(バイパス回路)を含む試料採取系

について漏れ試験を実施する。漏れ試験の実施方法については使用する捕集装置により異なることから、使用する装置のマニュアルに従って実施する。四季の試料捕集の初めには必ず実施すること。

- ②フィルタを装着したフィルタホルダを、空気漏れが生じないように固定する。装着したフィルタの番号を記録する。
- ③大気吸引流量を分粒装置の設計流量に設定し、その他必要な測定条件パラメータの設定、確認及び記録を行う。また、試料捕集地点の気象要素(気温、湿度、大気圧、天候等(周辺にて風向風速の観測が行われている場合は参考として記録を入手すると良い))、周辺の状況等の必要事項を記録する。
- ④試料大気の捕集を開始し、捕集開始時刻を記録する。採取時間は 24 ± 1 時間を原則とする。稼働が安定した段階で捕集装置の作動状況についての確認を行う。なお、作動状況についての各種パラメータ(吸引実流量、フィルタ部温度など)について記録を行い、試料捕集中の状態が把握できるようにする。
- ⑤捕集終了後、終了時刻を記録し、積算流量(積算実流量)($V:\text{m}^3$)及び各種パラメータについて記録する。実流量、積算実流量等の表示能力を持たない機器にあつては、分粒装置の設計条件(温度、気圧)における積算流量として記録すると共に、採取期間中の気象観測の記録(気温、気圧の毎正時値)を入手する。
- ⑥フィルタホルダから捕集済みのフィルタを取り外し、フィルタ用収納容器に入れる。この時フィルタの表と裏を観察し、試料空気の漏れがないことを確認する。フィルタ用収納容器を遮光し、さらにチャック付きのポリ袋等に入れ、冷暗状態が維持できる方法にてできるだけ速やかに運搬する。また回収後のフィルタは試料捕集面が容器壁面に極力接触しないように注意する。捕集した試料を直ちに分析することが望ましいが、直ちに分析を行えない場合は冷蔵保存($4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下)することとする。試料の捕集から1週間以上分析を行えない場合には、試料をマイナス $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の冷凍庫に保管する。
- ⑦フィルタホルダはフィルタの装着時と同様にエタノールを湿らせたガーゼ等で洗浄を行う。

3.3.3 採取流量

積算実流量等の表示能力を持たない機器にあつては、採取期間中の直近の気象観測の記録(気温、気圧の毎正時の値)から採取期間中の平均値を算出し、実流量への換算を行う。

「積算実流量」と「分粒装置設計条件の積算流量」の関係は次式で表される。

$$V = V' \times \frac{(273 + T)}{(273 + T')} \times \frac{P'}{P}$$

V : 積算実流量(m^3)

V' : 設計条件における積算流量(m^3)

T : 採取場所の採取期間平均温度($^\circ\text{C}$)

T' : 設計条件における気温($^\circ\text{C}$)

P : 採取場所の採取期間平均気圧(hPa)

P' : 設計条件における気圧(hPa)

3.4 流量の調整と校正

捕集装置の流量計及び流量制御器には様々なタイプがあり、確認や校正の具体的な手順は各々の操作マニュアルに従うが、基本的に以下の内容を実施する。

流量制御器は定期的に指示値の点検、調整を行う。試料大気導入口に基準流量計を接続し、実流量を

測定する。流量計の校正作業、校正に用いる基準流量計については常時監視マニュアルを参照のこと。

また、捕集装置の設定吸引流量の実流量が分粒装置の設計流量から 5 %以上外れた場合には、流量制御器の調整、修理を行う。この場合、前回の点検時からの PM_{2.5} の測定値について検証を行い、個々の PM_{2.5} 測定値の採用の可否を判断する。もし流量に異常が認められ、過去に測定された PM_{2.5} 測定値を補正式により補正したり参考値として扱う場合は、必ず注釈を付け測定値の信頼性に関して明示すること。

(1) 実流量制御の装置

実流量制御をしており、実流量を表示できる捕集装置は、表示される流量が基準流量計の測定値の 5 %以内であることを確認する。

(2) 質量流量制御の装置

質量流量制御をするマスフローコントローラのキャリブレーション条件と使用時の気温、気圧が異なると数%の誤差を生じる(2.1.5 参照)ため、流量を確認する際は必ず測定時の気温、気圧で実流量に換算すること。換算した実流量が基準流量計により測定した流量の 5 %以内であることを確認する。

(3) 流量制御を装備しない装置

流量制御器を装備していない捕集装置の場合は、ロータメータ等の流量計の指示値を定期的に点検、調整すること。流量計の指示値は基準流量計に対して 5 %以内とする。これを超えた場合は、校正済みの流量計と交換、もしくは清掃、調整(校正)、修理等を実施する。

流量計の管内壁の汚れ、詰まりが流量の測定誤差の主原因となるため清掃は定期的実施し、清掃、修理を実施したときも、流量校正を実施することが望ましい。

3. 5 二重測定

試料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、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測定対象物質について、両者の差が 30 %以下であることを確認する必要がある。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なる。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、再度試料捕集を行う。

二重測定は、その必要性に応じて、一連の試料捕集において試料数の 10 %程度の頻度で行うとよい。また表 3.1-1 に示したように、通常、分析成分に応じて捕集に使用するフィルタの材質は異なるため、それぞれの材質のフィルタを装着した捕集装置による二重測定が必要である。例えば炭素成分やイオン成分の捕集に石英繊維製フィルタを使用し、無機元素の捕集に PTFE 製フィルタを使用した場合は、石英繊維製フィルタと PTFE 製フィルタの両方の二重測定が必要となる。

4. 標準作業手順 (SOP_s)

4.1 SOP_s 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作成しておく必要がある。この作業手順は具体的で分かりやすく、また関係者に周知徹底しておくことが必要である。

- ① 試料捕集用フィルタ等の準備、保管及び取り扱い方法。
- ② 試料捕集装置の組み立てや、機器、器具の校正、操作方法。

③試料捕集操作の全工程の記録(使用するコンピュータのハード及びソフトを含む)。

4.2 SOPsの内容

測定施設の活動は、すべて SOPs に記載された方法に従って行われることが必要である。

SOPs は測定機関が実施する測定品質の管理と測定結果に対する保証を与えるものであり、機器メーカーの性能保証とは異なることを理解した上で作成する。

SOPs とは、誰でも、何時でも、手順が正しく行われるためのものであり、ある手順を SOPs とするかどうかは次の 2 点で決まり、2 点のいずれもが該当する場合には SOPs として文書化する。

①その手順がデータの品質(精度)に重要な影響を及ぼすか。

②その手順のトレーサビリティがとれているか。

SOPs のレベルは、原則として作業者の能力レベルに合わせて作成する。また、SOPs は測定の目的、基準、測定方法、装置操作及び試験方法をカバーし、運営管理者の承認を受けたものでなければならない。SOPs の内容は各測定機関の実態に合わせて具体的に規定しておく必要がある。規定の具体的な内容等はマニュアルの各節に記載されている。作成された SOPs はできるだけ具体的に記述しておく。手順を変更するときは、その都度 SOPs を改訂する。

5. 報告

5.1 試料捕集操作の記録

試料捕集に関する全ての操作、情報を記録し、整理・保管する。記録、管理の対象とすべき主な操作、情報の一例を表 5.1-1 に示す。なお SOPs 記載事項については、対応した記録・管理が望ましい。

表 5.1-1 記録・管理の対象とすべき操作・情報

①試料捕集条件(捕集方法、捕集地点、周囲の状況、地域分類、捕集開始・終了日時、天候、温度、湿度、気圧、等調査地点に関する詳細な各種情報)
②試料捕集に使用した装置の型式、吸引流量、フィルタ捕集面積、捕集空気量
③試料捕集に使用した装置の点検、調整、校正及び操作
④捕集用フィルタ等の準備、取り扱い及び保管の状況
⑤捕集後の試料の運搬方法、取り扱い及び保管の状況

5.2 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、測定値と共に報告する。

①SOPs に規定されていること

- ・ 日常的点検、調整の記録(装置の校正等)
- ・ 捕集装置の測定条件の設定と結果

②測定の信頼性の評価に関すること

- ・ 捕集装置の流量変動

③試料捕集操作記録(試料捕集及び保管に関する記録)

5.3 測定結果の報告書に記載する事項

測定結果の報告書に記載すべき試料捕集に関わる事項の一例を以下に示す。

- ① 試料捕集場所
- ② 試料捕集日時
- ③ 試料捕集時の気象条件(温度、湿度、気圧、天候)

6. 参考文献

- 1 環境省, 環境大気常時監視マニュアル 第6版, 平成22年
- 2 環境省, 微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析ガイドライン, 平成23年