

ガス成分の測定方法

ガス成分の測定方法の概要

本マニュアルでは、ガス成分として二酸化硫黄(SO₂)、硝酸(HNO₃)、塩化水素(HCl)及びアンモニア(NH₃)を測定対象とし、第1章ではフィルタパック法、第2章ではデニューダ法による捕集方法を示している。ガス成分を捕集したフィルタまたはデニューダから対象となるイオン成分を水溶液中に溶出し、イオンクロマトグラフにて分析する。

フィルタパック法は第1章の概要に示すように異なる4種類のフィルタを4段に配置してガス成分を捕集する方法である。最前段の粒子状物質を捕集するフィルタ上での化学反応等に起因してガス成分濃度や粒子状成分濃度のそれぞれの測定値に誤差(アーティファクト)を含む方法ではあるが、ガス成分と粒子状成分の総量についてはより正確な測定値を求めることができる。乾性沈着の測定等で普及している方法であり、測定器材の準備等が比較的容易である。ただし、通常行われている乾性沈着の測定では数L/min程度で1週間以上の試料採取であるのに対し、本マニュアルでは10 L/min以上の流量で24時間の試料採取となっている。また、適切な分粒装置を取り付け、最前段のフィルタで捕集する粒子状物質をPM_{2.5}としているが、これはガス成分に対するアーティファクトの影響を減らすことと、フィルタで集めたPM_{2.5}の成分分析への活用のためである。

デニューダ法は、第2章に示すように粒子とガス成分の拡散係数の違いを利用して両者を分別する捕集方法で、フィルタを介在させずにガス成分を捕集するため、フィルタパック法のような粒子状成分を捕集するフィルタ上で生じるアーティファクトの影響を受けにくい。ただし、デニューダに塗布する試薬によっては、硝酸ガス測定でNO₂等による正の誤差の影響を受けることもあり、測定成分によって適した塗布用試薬を選定する必要がある。フィルタパック法に比べて、より正確なガス成分濃度を求めることができ、また、デニューダの後段にフィルタパックを取り付けることで、成分のガス-粒子分配の測定も可能となるが、機材が高価であることや作業工程が多いことから、機材購入費用や作業時間の増加が欠点である。

それぞれの特徴を表1、表2に整理してあるので、調査目的に応じて適した方法を採用していただきたい。

また、本冊子の後半には、本マニュアルを作成する過程で実施した検討試験の結果等を示している。この試験の結果や文献情報等をもとにマニュアルは作成されている。

表1 フィルタパック法（4段フィルタ）の特徴

<p>長所</p>	<p>【技術的内容】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・異なる4種類のフィルタを4段に配置してガス成分及び粒子状成分を捕集する方法であり、乾性沈着等の測定で使われているため、技術的にも経験者が多いと考えられる。 ・粒子状成分とガス成分を分離するため、1段目のフィルタで粒子状成分を捕集し、2段目以降のフィルタでガス成分を捕集する。ガス成分と粒子状成分との合計量では正しい値を測定できる。ただし、粒子状成分を捕集するフィルタ上で起こるガス成分の吸着や揮発性粒子状成分の揮散、ガス成分と粒子状成分との化学反応等に起因して、ガス成分及び粒子状成分の正負の測定誤差（アーティファクト）が生じる。 ・フィルタパックの前段部にPM_{2.5}分粒装置を取り付けることで、粒子状物質（PM_{2.5}）を捕集したフィルタを質量濃度測定やイオン成分分析及びその他の成分分析にも使用できる。 ・フィルタパックの前段部にPM_{2.5}分粒装置を取り付けることで、粗大粒子が介在してガス成分に与えるアーティファクトを低減できる。 <p>【費用的内容】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・乾性沈着の測定等でフィルタパック等の測定機材が比較的普及しており、流用できる可能性がある。 ・ガス成分を捕集する含浸フィルタは比較的容易に作成でき、1季節分（14枚+α）を1回（1時間以内）で作成できる。
<p>短所</p>	<p>【技術的内容】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・第1章の章末の参考資料に示すような、粒子状成分を捕集するフィルタ上の化学反応等に起因する測定原理上の正負の誤差が生じる。 ・4段フィルタで大気を捕集するため、10 L/min以上の高流量で測定するには馬力のある採取用ポンプが必要となる。 ・フィルタホルダによっては、プラスチックやゴム等の材質の劣化などで漏れやすくなるものもあり、注意が必要である。また、フィルタのセット時のホルダの組み立てにコツが必要な種類もあり、組み立て後に漏れが無いことを確認する必要がある。 <p>【費用的内容】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・1試料あたり、4種類のフィルタを分析しなければならない。

表2 デニューダ法の特徴

<p>長所</p>	<p>【技術的内容】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・管状構造のデニューダ内面に捕集用試薬を塗布し、大気を通気してガス成分と粒子状成分との拡散係数の違いを利用して両者を分別するもので、拡散しやすいガスはデニューダ内壁面の試薬と反応して捕集され、拡散し難い粒子は内壁面に衝突せずに通過するものである。したがって、ガス成分濃度については、フィルタパック法のような粒子状成分が捕集されたフィルタが介在する誤差はない。 ・デニューダの後段にフィルタパックを付けることで、より詳細な粒子状成分の測定や、ガス-粒子分配の測定に使用できる。ここで言うフィルタパックは粒子を捕集するフィルタの後段にガス成分を捕集する含浸フィルタ等を装着したものである。デニューダを通過した空気は測定対象となるガス成分が除かれているため、フィルタ上の揮発性粒子状成分は気相に平衡が移りやすくなり、揮散による影響が大きくなる。粒子状成分の揮散分を後段の含浸フィルタ等で捕捉して補正に使用するが、デニューダの捕集効率が低い場合には捕集されなかった大気中のガス成分も合わせて含浸フィルタで捕集され、粒子状成分の濃度補正は難しくなる。 ・フィルタパックを併用しない場合には(ガス成分のみ測定する場合には)、馬力の小さい採取用ポンプでも測定できる。
<p>短所</p>	<p>【技術的内容】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・フィルタパック法に比べてブランクや下限値が高いことが多い。捕集用試薬の塗布後の乾燥工程等の操作数が多いことが要因の一つと考えられる。 ・このマニュアルで例示する方法では、硝酸ガスの測定にアルカリを塗布しており、大気中のNO₂等の影響で正の誤差を受ける可能性がある。成分毎に適した試薬を塗布することで、より正確な測定が可能となるが、デニューダの本数が必要となる。 ・長いサイズのデニューダはガス成分の捕集効率を高めるが、測定システムが大きくなる。 <p>【費用的内容】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・測定システム（採取装置）が、フィルタパック法に比べると普及していない。 ・デニューダが高価である。また、ガラス製であることから破損に注意する必要がある。 ・準備できるデニューダの個数が少ない場合、洗浄・試薬の塗布・乾燥などの調製を毎日実施しなければならず、人件費増につながる。

第1章 ガス成分のフィルタパック捕集／イオンクロマトグラフ法による測定方法

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.....	4
2.3 分析装置.....	4
2.4 使用器具.....	4
2.5 試薬.....	5
3. 試料採取.....	5
3.1 フィルタの準備と枚数.....	5
3.2 捕集準備.....	8
3.3 試料採取.....	9
3.4 二重測定用試料の採取.....	10
4. 試験液の調製.....	10
4.1 試料フィルタの抽出.....	10
4.2 ブランクフィルタの抽出.....	10
4.3 二重測定用フィルタの抽出.....	10
5. 試験操作.....	11
6. 濃度の算出.....	11
7. 精度管理.....	12
7.1 検出下限値、定量下限値の測定.....	12
7.2 操作ブランク値の測定.....	14
7.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正.....	14
7.4 二重測定.....	15
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.....	16
8. 参考文献.....	16
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.....	18

第2章 ガス成分のデニューダ捕集／イオンクロマトグラフ法による測定方法

目次

1. 概要.....	19
2. 装置及び器具.....	22
2.1 試料採取装置.....	22
2.2 前処理.....	24
2.3 分析装置.....	24
2.4 使用器具.....	24
2.5 試薬.....	24
3. 試料採取.....	25
3.1 デニューダの準備.....	25
3.2 捕集準備.....	27
3.3 試料採取.....	27
3.4 二重測定用試料の採取.....	27
4. 試験液の調製.....	28
4.1 デニューダの抽出.....	28
4.2 ブランク用デニューダの抽出.....	28
4.3 二重測定用デニューダの抽出.....	28
5. 試験操作.....	28
6. 濃度の算出.....	29
7. 精度管理.....	29
7.1 検出下限値、定量下限値の測定.....	29
7.2 操作ブランク値の測定.....	30
7.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正.....	31
7.4 二重測定.....	31
7.5 装置の感度変動.....	32
7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認.....	32
8. 参考文献.....	32

第1章 ガス成分のフィルタパック捕集／イオンクロマトグラフ法による測定方法

1. 概要

本章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り、同時にPM_{2.5}の捕集も行うことができる。

ここでいうフィルタパックとは、PM_{2.5}インパクトに続き、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フィルタではPM_{2.5}を捕集し、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する。ガス成分を捕集したフィルタは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濃度を求める。

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^{1,2}（注1）。この方法による定量下限値の一例は、SO₂で0.042 µg/m³(0.66 nmol/m³)、HNO₃で0.22 µg/m³(3.5 nmol/m³)、HClで0.017 µg/m³(0.47 nmol/m³)及びNH₃で0.19 µg/m³(11 nmol/m³)であり、環境省の平成25年度酸性雨調査結果による都市大気（東京測定局）のガス成分濃度範囲はSO₂で1.3～9.1 µg/m³、HNO₃で0.53～9.2 µg/m³、HClで0.46～2.6 µg/m³及びNH₃で1.6～5.5 µg/m³である。

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。（注2）

なお、最前段のフィルタで捕集する粒子状物質をPM_{2.5}としているが、これはガス成分に対するアーティファクトの影響を減らすことと、フィルタで集めたPM_{2.5}の成分分析への活用のためである。（注3）

（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） フィルタパック法とデニューダ法との比較研究がある³⁻⁵。

（注3） 分粒装置で粗大粒子を除くことで、巻末の参考資料（フィルタパック法によるアーティファクトの一例）に示す4~7のアーティファクトの影響を低減できる。

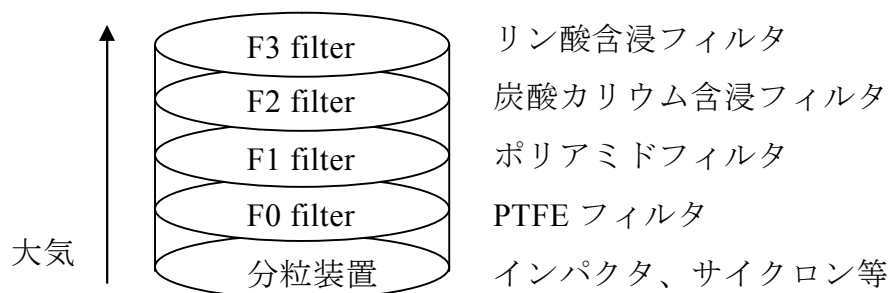


図 1-1 フィルタパックの構成図

表 1-1 各フィルタで捕集する成分と分析項目（注 4）

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	粒子状成分 (PM _{2.5})	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺

(注 4) 硝酸ガスの測定には NO₂ 等の影響を受けにくいポリアミドフィルタを用いる。硝酸ガスを F2 フィルタで捕集する場合、捕集された NO₂ 等が硝酸として検出され、硝酸濃度を過大評価することになる^{1,6}。

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1-2のような構成であり、フィルタパック（分粒装置付き）、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5）

(注 5) 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していく必要がある。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。

(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。また、フィルタの前段部にPM_{2.5}分粒装置を取り付けられるもの。(注6)

(2) 分粒装置

捕集流量に対して、2.5 μm以上の粒子を捕集できるもの。インパクタやサイクロン等で性能は大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアルの「捕集法」を参照。

(3) フィルタ

各段のフィルタには、次のものを使用する。

(注7) (注8)

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)

(4) 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。

(5) 流量調整装置

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。

(6) 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。

(7) 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5)

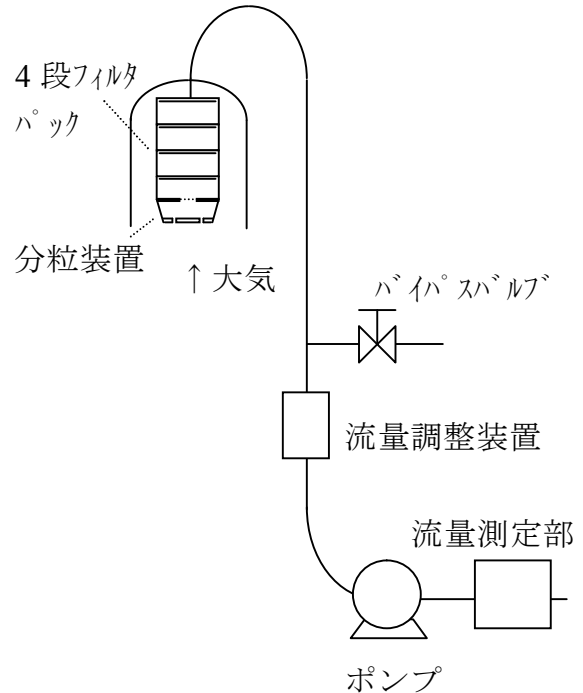


図 1-2 採取装置の構成例

(注6) 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7) 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8) 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。

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（PM_{2.5}）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) 過酸化水素水

特級試薬を用いる

(3) 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（PM_{2.5}）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) 粒子状成分捕集用フィルタ（F0）及び硝酸ガス捕集用ポリアミドフィルタ（F1）

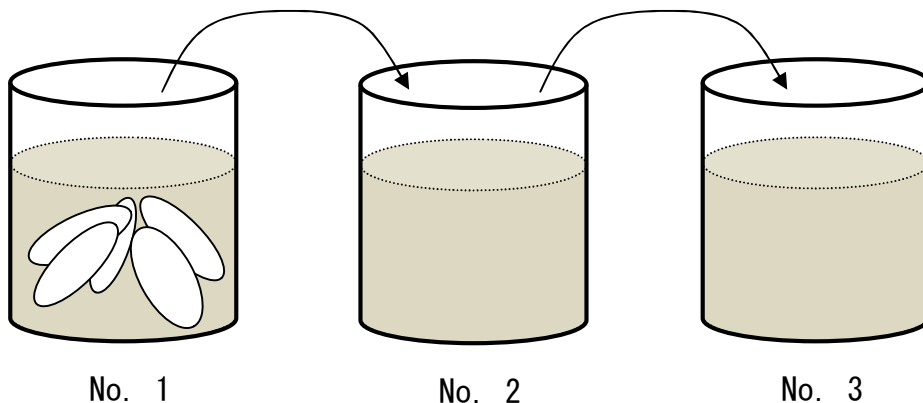
F0 及び F1 用のフィルタとして、市販されているものをそのまま使用する。（注 9）

(2) 酸性ガス捕集用含浸フィルタ（F2）の作成

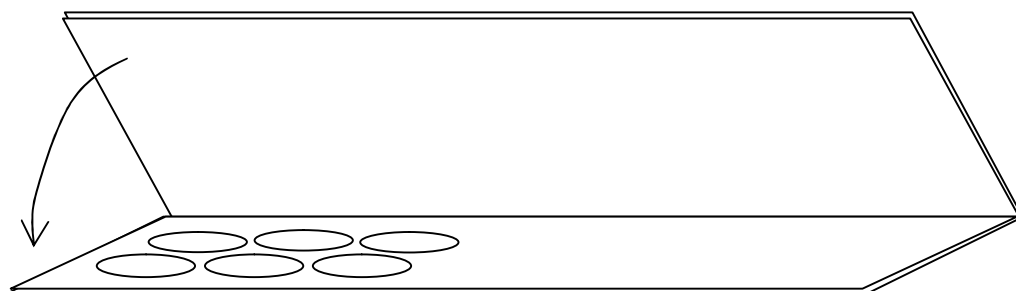
F2 用フィルタは、セルロースフィルタに、6%-炭酸カリウム（K₂CO₃） + 2%-グリセリン水溶液を含浸させたフィルタを使用する。

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 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）。何度かビーカーを濯ぎ、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) 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 \times 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 10) (注 11) (注 12)

(注 9) 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。硝酸ガスを測定対象としない場合には、ポリアミドフィルタは不要であり、その場合、二酸化硫黄や塩化水素は F2 フィルタで全て捕集される。

(注 10) 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 11) 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 12) 作成した F2 フィルタ中に含まれる炭酸カリウムの量が捕集する酸性ガスに対して大きく上回ることが望ましく、1 枚のセルロースフィルタあたり 11 mg (80 μmol)であった。含浸液の約 0.2 mL 分にあたる。都市部の例として、環境省の平成 25 年度酸性雨調査結果による東京測定局の二酸化硫黄濃度と塩化水素濃度の最大値は、それぞれ 140 nmol/m³(3.4 ppb)及び 71 nmol/m³(1.7 ppb)であり、20 L/min で 24 時間採取した場合(28.8 m³)には、フィルタ当たりそれぞれ 4.1 μmol 及び 2.0 μmol となるので、上記の炭酸カリウムの含浸量はこれらの酸性ガスに対して 8 倍程度の許容量となっている。ただし、後背地においても移流や火山活動等による濃度上昇が見られることもあるので、各地域の常時監視局の測定結果等も参考にし、炭酸カリウムが不足すると考えられる場合には、含浸量を増やすために含浸液の濃度を濃くしたり、炭酸カリウム含浸フィルタを 2 段にして使用するなどの対応が必要である。

(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 13) (注 14) (注 15)

(注 13) 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 14) 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 15) 作成した F3 フィルタ中に含まれるリン酸の量は、捕集するアンモニアガスに対して大きく上回ることが望ましく、1 枚のセルロースフィルタあたり 9 mg (92 μmol) であった。含浸液の約 0.2 mL 分にあたる。都市部の例として、環境省の平成 25 年度酸性雨調査結果による東京測定局のアンモニア濃度の最大値は 325 nmol/m^3 (7.8 ppb) であり、20 L/min で 24 時間採取した場合 (28.8 m^3) には、フィルタ当たり 9.3 μmol となるので、上記のリン酸の含浸量はアンモニアに対して 30 倍程度の許容量となっている。一般的にアンモニアガス濃度は都市部で高く、局地的な発生源の存在等の理由でリン酸が不足すると考えられる場合には、含浸量を増やすために含浸液のリン酸濃度を濃くするなどの対応が必要である。

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 16) (注 17)

(注 16) 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 17) 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 1-2 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 5）

3.3 試料採取

フィルタパックを図1-2のように各部と漏れの無いように接続し、大気を10~20 L/min程度で24時間採取する。試料採取流量は分粒装置の特性に合わせて設定する。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5）（注18）（注19）（注20）

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 21）

（注 18）大気の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 19）ここでは採取流量として 10~20 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、10 L/min や 16.7 L/min 等に対応した分粒装置が市販されていることを考慮したものである。各フィルタホルダに専用の PM_{2.5} 分粒装置を取り付ける場合の採取流量との関係は、東京ダイレック製 MCI サンプラ及び NILU 製フィルタホルダでは 1~30 L/min の範囲で特定の流量に対する分粒装置を受注製作可能、URG 製 47 mm Teflon フィルタパックでは 3、10、16.7 L/min 用の分粒装置が製造販売されている。

（注20）乾性沈着の測定では試料採取流量は数L/min程度であり、それに比べると本測定方法では吸引速度が速い。ガス成分の捕集効率の検証結果を次に示す（いずれも $n = 5$ 、試料採取流量は10または15 L/min、調査時の平均気温は25℃以上）。炭酸カリウム含浸フィルタによる SO₂ の捕集効率は

>99%、ナイロンフィルタによるHNO₃の捕集効率は>95%、炭酸カリウム含浸フィルタによるHClの捕集効率は>97%、リン酸含浸フィルタによるNH₃の捕集効率は>99%であった。

(注 21) 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。特にガス成分は汚染を受けやすいので、注意が必要である。

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 (PM_{2.5}) 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。(注 22)

(注 22) フィルタを分割して、その他の成分分析に使用してよい。

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 ₂ O 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 (PM_{2.5}) 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 23)

(注 23) 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。

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⁻	$C = \{(M_{s,F1} - M_{b,F1}) + (M_{s,F2} - M_{b,F2})\} \times E / V_{20} \times K$ <p style="text-align: right;">・・・ 式(1)</p> $K = 64.06 / 96.06$
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	$C = (M_{s,F1} - M_{b,F1}) \times E / V_{20} \times K$ <p style="text-align: right;">・・・ 式(2)</p> $K = 63.01 / 62.00$
	HCl	Cl ⁻	$C = \{(M_{s,F1} - M_{b,F1}) + (M_{s,F2} - M_{b,F2})\} \times E / V_{20} \times K$ <p style="text-align: right;">・・・ 式(3)</p> $K = 36.46 / 35.45$
	NH ₃	NH ₄ ⁺	$C = \{(M_{s,F1} - M_{b,F1}) + (M_{s,F3} - M_{b,F3})\} \times E / V_{20} \times K$ <p style="text-align: right;">・・・ 式(4)</p> $K = 17.03 / 18.04$
粒子状成分	SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺		$C = (M_{s,F0} - M_{b,F0}) \times E / V_{20}$ <p style="text-align: right;">・・・ 式(5)</p>

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°C、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 (°C)

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粒子状成分については、大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 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 SO_4^{2-} の測定値 (M_{SO_4}) を式(8)により大気中 SO_2 濃度 (C_{SO_2}) に換算する。

$$C_{\text{SO}_2} = M_{\text{SO}_4} \times E / V_{20} \times K \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(8)}$$

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^{7,8}。

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 $\pm 10\%$ 以内であることを望ましい。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± 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おらず、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ることができる（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 Network Center for EANET: Technical Manual for Air Concentration Monitoring in East Asia, pp 84-97 (2013).
- 3 Harrison, R. M., Kitto, A.-M. N.: Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants, *Atmospheric Environment*, **24**, 2633-2640 (1990).
- 4 Dasch, J. M., Cadle, S. H., Kennedy, K. G., Mulawa, P. A.: Comparison of annular denuders and filter packs for atmospheric sampling, *Atmospheric Environment*, **23**, 2775-2782 (1989).
- 5 Benner, C. L., Eatough, D. J., Eatough, N. L., Bhardwaja, P.: Comparison of annular denuder and filter pack collection of HNO₃ (g), HNO₂(g), SO₂ (g), and particulate-phase nitrate, nitrite and sulfate in the south-west desert, *Atmospheric Environment*, **25**, 1537-1545 (1991).
- 6 野口泉, 大塚英幸, 秋山雅行, 酒井茂克, 加藤拓紀: フィルターパック法による亜硝酸ガス濃度の測定, 大気環境学会誌, **42**, 162-174 (2007).
- 7 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).

- 8 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，pp 55-57 (2000).

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	粒子状成分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：粒子状成分、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。

第2章 ガス成分のデニューダ捕集／イオンクロマトグラフ法による測定方法

1. 概要

本章はデニューダ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。

デニューダとは、例えば管の内側に酸やアルカリ等の気体を捕集する試薬を塗布し、その管の中に大気を通気して、ガス成分を捕集するものである。拡散しやすいガス成分は管内を通過中に内壁面に衝突するが、拡散しにくい粒子状成分は内壁面にほとんど衝突することなく通過する。ガス成分を効率よく捕集し、粒子状成分は管の内壁にできるだけ衝突することがないように、デニューダの構造や通気量が設計される。¹⁻⁴

市販されているデニューダには、ハニカム型、アニューラ型等がある。どの構造のものも使用できるが、あらかじめ設定された流速による測定対象ガス成分の捕集効率を確認して用いる^{2,5-8}。(注1)

酸性ガス及び塩基性ガス成分を捕集する場合、それぞれの成分の採取に適した試薬を塗布したデニューダを連結し、ポンプ等で大気を通気して捕集する(図2-1参照)。捕集後のデニューダの内壁面から純水などでガス成分を抽出し、イオンクロマトグラフで分析してその濃度を求める。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。

デニューダ法は原理上、第1章のフィルタパック法のようなフィルタ上でのアーティファクトの影響を受けにくい方法である^{1,9-12}。ただし、アルカリ塗布デニューダで硝酸を捕集する場合には、大気中のNO₂の一部も硝酸として捕集するため、硝酸ガス濃度を高く見積もることがある。硝酸の測定には、塩化ナトリウム塗布デニューダ、フッ化ナトリウム塗布デニューダやナイロンデニューダ等も使われ、アルカリ塗布デニューダに比べるとNO₂の影響を受けにくい。測定対象となるガス成分に応じて適した塗布剤の選定が必要である^{3,12-18}。しかし、デニューダ法では機材や作業時間といったコスト負担が大きいことから、ここでは、例示としてアルカリ塗布デニューダと酸塗布デニューダを2連につなげた測定方法を紹介する。(注2)

(注3)

例示した方法による定量下限値の一例は、SO₂で0.34 µg/m³(5.3 nmol/m³)、HNO₃で0.63 µg/m³(10 nmol/m³)、HClで0.23 µg/m³(6.4 nmol/m³)及びNH₃で0.39 µg/m³(23 nmol/m³)であり、環境省の平成25年度酸性雨調査結果による都市大気(東京測定局)のガス成分濃度範囲はSO₂で1.3~9.1 µg/m³、HNO₃で0.53~9.2 µg/m³、HClで0.46~2.6 µg/m³及びNH₃で1.6~5.5 µg/m³である。

また、デニューダ法は、デニューダの後方に第1章のフィルタパックを取り付けることでガス-粒子の同時測定をすることも可能となる^{5,6,17-20}。

アニューラデニューダシステム

ハニカムデニューダシステム

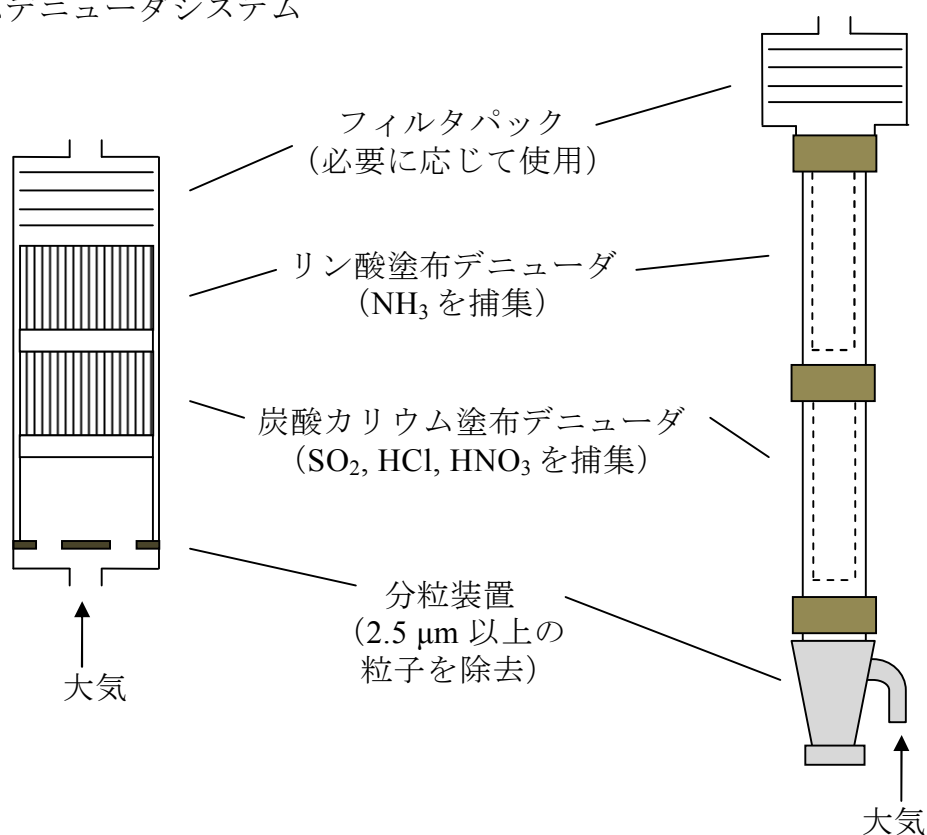


図 2-1 デニューダシステムの構成例 (注2) (注3)

表2-1 各デニューダで捕集する成分と分析項目の例 (注2) (注3)

ステージ	デニューダの種類	捕集成分	分析項目
2 段目	リン酸／グリセリン塗布デニューダ (1%-H ₃ PO ₄ + 1%-glycerine)	NH ₃	NH ₄ ⁺
1 段目	炭酸カリウム／グリセリン塗布デニューダ (2%-K ₂ CO ₃ + 1%-glycerine)	SO ₂ , HCl, HNO ₃	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻

(注1) ハニカムデニューダは、外径が5.0 cm φ、長さが3.8 cmのガラス製の円柱内に蜂の巣状に212本の管 (内径2 mm) を含む構造である。

アニューラデニューダの一例として、内管と外管の2つを組み合わせた2重管構造で、内管の外径2.1 cm φ、外管の内径2.3 cm φ、有効長21 cmのもの等がある。試料空気は外管と内管の間(1 mm)を通る。内管の内側にさらに管を備えた多重管構造もあり、その場合は長さが短いものもある。

デニューダを1本のガラス管とした場合、その内部を層流条件で流れるガス成分の理論透過率は、Gormley-Kennedyの式により次のように求められる^{1,4}。

$$C / C_0 = 0.819 \exp(-14.6272 \Delta) + 0.0976 \exp(-89.22 \Delta) + 0.01896 \exp(-212 \Delta)$$

ここで、 $\Delta = \pi DL / 4F$

C : ガラス管出口での測定対象となるガス成分濃度

C_0 : ガラス管入口での測定対象となるガス成分濃度

D : 測定対象となるガス成分の拡散係数 (cm²/s)

L : ガラス管の有効長 (cm)

F : 試料採取流量 (cm³/s)

したがって、この数値が低いほど、デニューダでガス成分が捕集されることを意味する。

アニューラデニューダ (2重管構造) の場合、上記の式に対して、次のようになる^{2,4}。

$$\Delta = \pi DL / 4F \times (d_1 + d_2) / (d_2 - d_1)$$

d_1 : 2重管の内管の外径(cm)

d_2 : 2重管の外管の内径(cm)

これらの式から求めたハニカムデニューダとアニューラデニューダの理論捕集効率下表のようになる。

なお、ハニカムデニューダを装着する専用カートリッジは、現在市販されているものは装着できるデニューダが2つに限られる。アニューラデニューダは3本以上の接続も可能である。

各デニューダの理論捕集効率

種類	ハニカムデニューダ		アニューラデニューダ	
	10 L/min	16.7 L/min	10 L/min	16.7 L/min
SO ₂	100%	99.1%	98.9%	93.9%
HNO ₃	100%	99.4%	99.2%	95.0%
HCl	100%	99.6%	99.5%	96.1%
NH ₃	100%	100%	100%	99.0%
計算条件 拡散係数 D (cm ² /s) : SO ₂ は0.136、HNO ₃ は 0.147、HClは0.160、NH ₃ は0.233を用いた ハニカムデニューダ : 有効長 L は3.8 cm、212本のガラス管で構成されるため、1本当たりの管に流れる流量は採取流量/212とした。 アニューラデニューダ : 有効長 L は21 cm、内管の外径2.1 cm ϕ 、外管の内径2.3 cm ϕ とした。				

(注2) 測定対象成分によって塗布する試薬は様々である。二酸化硫黄(SO₂)では炭酸ナトリウム等のアルカリ性の試薬^{6-8,19,20}、硝酸(HNO₃)ではふっ化ナトリウム^{6,16,17}や塩化ナトリウム^{14,15,18}、アルカリ性の試薬^{5-8,19,20}、塩化水素(HCl)ではふっ化ナトリウム^{3,16,17}やアルカリ性の試薬、アンモニア(NH₃)では、シュウ酸やクエン酸^{5,7,8,18-20}、リン酸^{9,16,17}等があげられるが、本マニュアルでは、第1章のフィルタパック法と対応するように、アルカリでは炭酸カリウムを、酸ではリン酸を例示した。

また、リンゴ酸/リンゴ酸カリウムを塗布した1本のデニューダで硝酸、塩化水素、アンモニアを捕集する方法の検討例がある。デニューダ法は機材が高価であることや作業時間を要することからコスト負担を減らす上でこの塗布剤の利用は有用であるが、検証例が少ないことから、使用するには十分な検証試験が必要である²¹。

(注3) 費用の面からアルカリデニューダで酸性ガスを一括して捕集する方法を例示しているが、NO₂等の窒素化合物濃度が高い地域での硝酸ガスの測定値に影響を与える可能性があり、より正確に測定するためには、例えば1段目をふっ化ナトリウム塗布デニューダ、2段目をアルカリ塗布デニューダ、3段目を酸塗布デニューダとする方法がある。硝酸ガスの測定には塩化ナトリウム塗布デニューダを用いる例が多いが、その場合、塩化水素の測定に影響を与えることになる。

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2-2のような構成であり、デニューダシステム（分粒装置含む）、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。

(1) デニューダシステム

デニューダシステムはデニューダや分粒装置を漏れのないように接続でき、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。必要に応じてフィルタパックも取り付けすることができるもの。

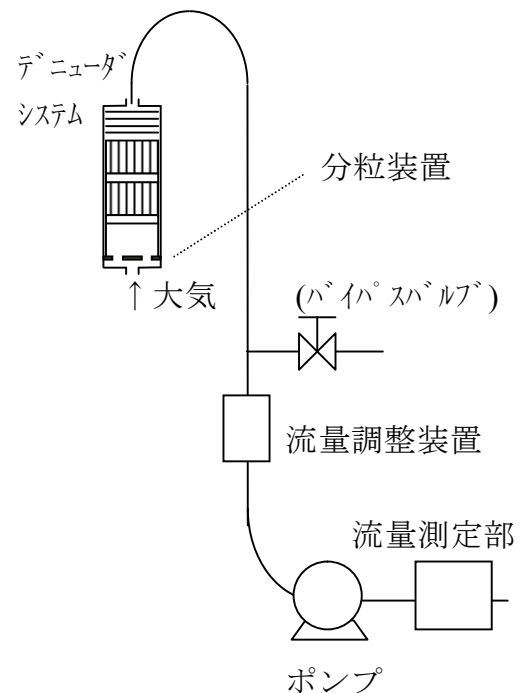


図 2-2 採取装置の構成例

(2) 分粒装置

捕集流量に対して、2.5 μm 以上の粒子を捕集できるもの。インパクタやサイクロン等で性能は大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアルの「捕集法」を参照。（注5）

(3) デニューダ

内面にガス成分を捕集するための試薬を塗布し、捕集後は水溶液で溶出して使用する。設定流量に対して対象となるガス成分を十分に捕集でき、粒子を捕集しない（粒子の捕集効率<5%）設計であるもの。ガラス製等で、ハニカム型、アニューラ型等がある。デニューダ内面への試薬の塗布や抽出のために、両端にキャップ等を取り付けることができ、内部に液を入れた状態で漏れのないもの。（注1）（注4）（注5）

（注4）アニューラデニューダは内管と外管を接着剤で結合しているため、長期的な使用によって接着の劣化により接合が外れることがある。ハニカム型は接着剤を使用していない。

ハニカム型もアニューラ型もガラスを使用しているため、破損しないように注意して取り扱うこと。

（注5）デニューダ内面に粒子が捕集されると、ガス成分の濃度を過大評価し、また、デニューダ後段に取り付けたフィルタで粒子を捕集する場合には、粒子状成分濃度の過小評価につながる。粒子径が小さくなるほど拡散しやすくなることからデニューダでの損失割合が大きくなるが重量濃度には大きくは効いてこない。また、粒径が大きい粒子もデニューダ内での損失が報告されており、重量濃度として大きく効いてくる可能性があるため、デニューダの前段部で粗大粒子を取り除く必要がある^{4,22-23}。

(4) ポンプ

各器材を装着した状態で、10～20 L/min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。

(5) 流量調整装置

設定流量に対して $\pm 10\%$ 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。

(6) 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。

(7) バイパスバルブ

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、フィルタの破損を防ぐもの。フィルタパックを取り付ける場合に必要になる。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。

2.2 前処理

(1) デニューダ乾燥装置

デニューダ内面を溶液にて塗布後、窒素ガス等の清浄なガスを通気して乾燥するためのもの。清浄ガスの通気量を制御でき、デニューダに接続できるもの。

2.3 分析装置

大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 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) 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、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。炭酸カリウム塗布デニューダ等のアルカリ性の強い抽出液の保存には、ポリプロピレン製やポリエチレン等を使用する。

(2) 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。

(3) 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。

(4) 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。

2.5 試薬

(1) 炭酸カリウム、リン酸、グリセリン、メタノール

特級試薬を用いる。デニューダ内壁の塗布に用いる。(注1)

(2) 過酸化水素水

特級試薬を用いる。

(3) 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 (PM_{2.5}) 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 デニューダの準備

(1) 酸性ガス捕集用デニューダの作成

デニューダに、捕集用試薬を溶解した溶液を塗布し、乾燥したものを使用する。一例として、2%-炭酸カリウム(K₂CO₃) + 1%-グリセリン溶液で塗布する方法について説明する。(注2) (注6)

- 10%-グリセリン溶液を準備する。ビーカー等にグリセリン 10 g をはかり取り、メタノールで溶解する。これを 100 mL のメスフラスコに移し、ビーカーをメタノールで何度か濯ぎ、濯いだ液をメスフラスコに移す。メタノールで 100 mL に定溶し、混合する。
- 2%-炭酸カリウム(K₂CO₃) + 1%-グリセリン溶液を準備する。炭酸カリウム 2 g をはかり取り、100 mL のメスフラスコに入れ、超純水 30 mL を加えて溶解する。これに、a)で調製した 10%グリセリン溶液を 10 mL 加え、さらにメタノールを加えて定溶し、混合する。(注7)
- よく洗浄したデニューダの一端をキャップ等で密栓し、b)で調製した塗布液を 10 ~20 mL 程度入れる。デニューダの反対側の端も密栓し、デニューダを振る・回転するなどして、内壁面全体に塗布液を接触させる (図 2-3)。(注8)

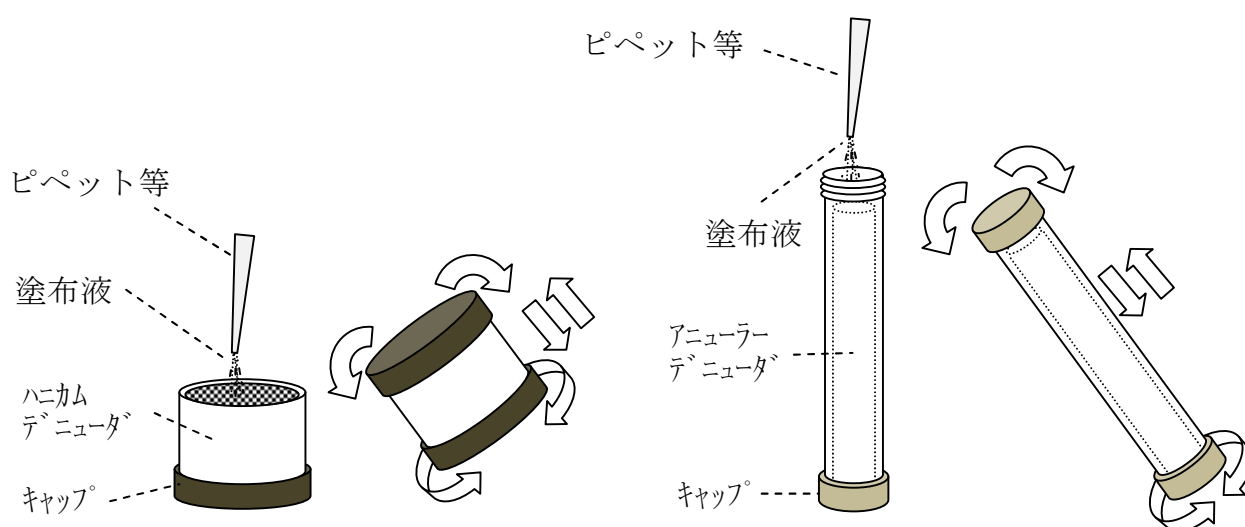


図 2-3 デニューダ内壁面への試薬塗布方法の例

- d) 一方の密栓を外して、デニューダ内の余分な塗布液を捨てる。
- e) デニューダの乾燥装置に取り付け、窒素ガス等の酸やアルカリを含まない清浄なガスを通気して、内面を乾燥させる。(注9)
- f) 乾燥後、デニューダの両端を密栓し、さらに密閉容器等に入れて保管する。(注10)

(注6) ハニカムデニューダ内面への試薬の塗布量が捕集する酸性ガスに対して大きく上回ることが望ましく、炭酸カリウムでは14 mg (100 μmol)、リン酸では6 mg (60 μmol)であった。塗布液の0.6~0.7 mLがデニューダ内壁面に残存して乾燥した計算になる。都市部の例として、環境省の平成25年度酸性雨調査結果による東京測定局の二酸化硫黄濃度と塩化水素濃度の最大値は、それぞれ140 nmol/m^3 (3.4 ppb)及び71 nmol/m^3 (1.7 ppb)であり、20 L/minで24時間採取した場合(28.8 m^3)には、デニューダ当たりそれぞれ4.1 μmol 及び2.0 μmol となるので、上記の炭酸カリウムの塗布量はこれらの酸性ガスに対して10倍程度の許容量となっている。ただし、後背地においても移流や火山活動等による濃度上昇が見られることもあるので、各地域の常時監視局の測定結果等も参考にし、炭酸カリウムが不足すると考えられる場合には、塗布量を増やすために塗布液の濃度を濃くしたり、炭酸カリウムデニューダを2段にして使用するなどの対応が必要である。同じく東京測定局のアンモニア濃度の最大値は325 nmol/m^3 (7.8 ppb)であり、20 L/minで24時間採取した場合(28.8 m^3)には、フィルタ当たり9.3 μmol となるので、上記のリン酸の塗布量はアンモニアに対して20倍程度の許容量となっている。一般的にアンモニアガス濃度は都市部で高く、局地的な発生源の存在等の理由でリン酸が不足すると考えられる場合には、塗布量を増やすために塗布液のリン酸濃度を濃くするなどの対応が必要である。

(注7) 溶液にメタノールを加えるのは、乾燥時間を短縮するためである。

(注8) メタノールは表面張力が小さく、デニューダとキャップの隙間などから塗布液がわずかに漏れ出てくる可能性がある。わずかな漏れの場合、塗布の目的の上では問題ないが、身体への接触がないように注意すること。また、デニューダの外側に付着した試薬はふき取っておくこと。

(注9) 乾燥用ガスの通気量は、実際の大気採取時の通気量と同等とする。

(注10) 塗布から保管までの工程での汚染を受けやすいので、できるだけ手早く行えるように準備してから実施する。

(2) アンモニアガス捕集用デニューダの作成

デニューダに、捕集用試薬を溶解した溶液を塗布し、乾燥したものを使用する。一

例として、1%-リン酸(H_3PO_4) + 1%-グリセリン溶液で塗布する方法について説明する。(注2) (注6)

a) 10%-グリセリン水溶液を準備する。

(1)の a)で調製した溶液を使用できる。

b) 1%-リン酸 (H_3PO_4) + 1%-グリセリン溶液を準備する。

ビーカ等にリン酸 1 gをはかり取り、超純水を数滴加え、さらにメタノールを加えて溶解する。これを 100 mL のメスフラスコに移し、ビーカをメタノールで何度か濯ぎ、濯いだ液をメスフラスコに移す。メタノールで 100 mL に定溶し、混合する。(注7)

c)~f) (1)の c)~f)と同様に操作する。なお、使用する器具は、それぞれ専用のものを用意するとよい。

3.2 捕集準備

個々のデニューダは密封状態のまま、測定地点まで冷蔵して輸送する。

3.3 試料採取

デニューダやサイクロンを図2-2のように各部と漏れの無いように接続し、大気を10~20 L/min程度で24時間採取する。試料採取流量は分粒装置の特性に合わせて設定する(通常は10 L/minまたは16.7 L/minとなる)。デニューダには直射日光が当たらないようにする他、雨が内部に入らないようにする。(注11)

試料採取後のデニューダ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すぐに抽出する。抽出液は分析まで冷蔵保管する。

トラベルブランク試験は、試料採取操作を除いて、試料採取用デニューダと同様に持ち運び、取り扱う。(注12)

(注11) ハニカムデニューダ(Thermo)の場合、専用の $\text{PM}_{2.5}$ 用分粒装置に対する採取流量は 10 L/min 及び 16.7 L/min 用がある。アニューラデニューダ(URG)の場合、3、10、16.7 L/min 用の $\text{PM}_{2.5}$ 用分粒装置が製造販売されている。

(注12) トラベルブランクは測定回数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上を確保する。特にガス成分は汚染を受けやすいので、注意が必要である。トラベルブランク試験を行うデニューダを同時に3本用意できない場合には、一連の測定の間には1本のデニューダで3回トラベル試験を行うことで3試料を準備する。

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。二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

4.1 デニューダの抽出

- a) デニューダの一端をキャップ等で密栓し、密栓した側を下にして倒れないように抑える。
- b) 10～20 mL 程度の超純水を正確に測りとり、デニューダの空いている側から注ぎ入れる。アルカリデニューダ中の SO_2 の測定をする場合には、硫酸イオンへの酸化を促進させるため、超純水の代わりに 0.05% (v/v) H_2O_2 溶液で抽出する。(注 13)
- c) デニューダの反対側の端も密栓し、デニューダを振る・回転するなどして、内壁面全体に超純水を接触させて、対象成分と塗布液を超純水中に溶出する。(注 14)
- d) 抽出後、デニューダの一端のキャップ等を外し、抽出液を試料容器に移す。すぐに分析できない場合は、これらの溶液は密栓して分析まで冷蔵保存する。

(注 13) 0.05% (v/v) H_2O_2 溶液で抽出する代わりに、超純水で抽出した後、同濃度になるように過酸化水素水を加えてもよい。若干希釈されることになるので、濃度の算出時に希釈率を補正すること。

(注 14) デニューダからの液漏れが無いように注意すること。

4.2 ブランク用デニューダの抽出

操作ブランク用デニューダ、トラベルブランク用デニューダも、4.1 と同様に抽出操作を行う。(注 15)

(注 15) 操作ブランク試験を行うデニューダを同時に 5 本用意できない場合には、同一デニューダで塗布・乾燥・抽出操作を繰り返し、5 試料を準備する。

4.3 二重測定用デニューダの抽出

二重測定用デニューダも、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 ($\text{PM}_{2.5}$) 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 16)

(注 16) デニューダを抽出した試験液は、塗布した試薬の成分が高濃度で存在するので、コンタミネーションの影響を受けないように分析する試料の順番に注意する。

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。

$$C = (M_s - M_b) \times E / V_{20} \times K \quad \dots \dots \dots \text{式(1)}$$

C : 大気中のガス成分濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

M_s : 大気試料に対応した試験液の分析イオン分析値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

M_b : ブランクに対応した試験液の分析イオン分析値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

※ 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°C、1気圧に換算した大気捕集量 (m^3)

※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 (m^3)

T : 試料採取時の平均気温 (°C)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)

K : 64.06 / 96.06 (捕集成分 SO_2 、分析イオン成分 SO_4^{2-} の場合)

63.01 / 62.00 (捕集成分 HNO_3 、分析イオン成分 NO_3^- の場合)

36.46 / 35.45 (捕集成分 HCl 、分析イオン成分 Cl^- の場合)

17.03 / 18.04 (捕集成分 NH_3 、分析イオン成分 NH_4^+ の場合)

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(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。

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

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

(2) 方法検出下限、方法定量下限

デニューダ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 (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。

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

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

(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、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(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。

【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^{24,25}。

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。

7.2 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、デニューダの前処理操作、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デニューダ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、使用したデニューダ、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。(注 14)

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。(注 15)

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。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。

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ることができる（例えばERM - CA015a やERM - CA408）。

8. 参考文献

- 1 田中茂: 拡散スクラバー法を用いた大気汚染ガスの計測技術, 大気環境学会誌, **41**, A14-A26 (2006).
- 2 Possanzini, M., Febo, A., Liberti, A.: New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants, *Atmospheric Environment*, **17**, 2605-2610 (1983).
- 3 Ali, Z., Thomas, C. L. P., Alder, J. F.: Denuder tubes for sampling of gaseous species. A review, *Analyst*, **114**, 759-769 (1989).
- 4 岡 憲司: リンゴ酸-リンゴ酸ナトリウムコーティング環状デニューダーによるアンモニア、硝酸ガスの同時捕集, 大阪府公害監視センター所報, **17**, 23-29 (1996).
- 5 Koutrakis, P., Sloutas C., Ferguson, S. T., Wolfson, J. M., Mullk, J. D., Burton, R. M.: Development and evaluation of a glass honeycomb denuder/filter pack system to collect atmospheric gases and particles, *Environmental Science & Technology*, **27**, 2497-250 (1993).
- 6 Koutrakis, P., Wolfson, J. M., Slater, J. L., Brauer, M., Spengler, J. D., Stevens, R. K., Stone, C. L.: Evaluation of an annular denuder/filter pack system to collect acidic aerosols and

- gases, *Environmental Science & Technology*, **22**, 1463–1468 (1988).
- 7 Suh, H. H., Allen, G. A., Aurian-Blájeni, B., Koutrakis, P., Burton, R. M.: Field method comparison for the characterization of acid aerosols and gases, *Atmospheric Environment*, **28**, 2981–2989 (1994).
- 8 Brauer, M., Koutrakis, P., Wolfson, J. M., Spengler, J. D.: Evaluation of the gas collection of an annular denuder system under simulated atmospheric conditions, *Atmospheric Environment*, **23**, 1981–1986 (1989).
- 9 Harrison, R. M., Kitto, A.-M. N.: Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants, *Atmospheric Environment*, **24**, 2633–2640 (1990).
- 10 Dasch, J. M., Cadle, S. H., Kennedy, K. G., Mulawa, P. A.: Comparison of annular denuders and filter packs for atmospheric sampling, *Atmospheric Environment*, **23**, 2775–2782 (1989).
- 11 Benner, C. L., Eatough, D. J., Eatough, N. L., Bhardwaja, P.: Comparison of annular denuder and filter pack collection of HNO₃ (g), HNO₂(g), SO₂ (g), and particulate-phase nitrate, nitrite and sulfate in the south-west desert, *Atmospheric Environment*, **25**, 1537–1545 (1991).
- 12 Eatough, N. L., McGregor, S., Lewis, E. A., Eatough, D. J., Huang, A. A., Ellis, E. C., Comparison of six denuder methods and a filter pack for the collection of ambient HNO₃(g), HNO₂(g) and SO₂(g) in the 1985 NSMC study, *Atmospheric Environment*, **22**, 1601–1618 (1988).
- 13 Perrino, C., De Santis, F., Febo, A.: Uptake of nitrous acid and nitrogen oxides by nylon surfaces: Implications for nitric acid measurement, *Atmospheric Environment*, **22**, 1925–1930 (1988).
- 14 Perrino, C., De Santis, F., Febo, A.: Criteria for the choice of a denuder sampling technique devoted to the measurement of atmospheric nitrous and nitric acids, *Atmospheric Environment*, **24**, 617–626 (1990).
- 15 Febo, A., Perrino, C., Cortiello, M.: A denuder technique for the measurement of nitrous acid in urban atmospheres, *Atmospheric Environment*, **27**, 1721–1728 (1993).
- 16 Beine, H. J., Allegrini, I., Sparapani, R., Ianniello, A., Valentini, F.: Three years of springtime trace gas and particle measurements at Ny-Ålesund, Svalbard, *Atmospheric Environment*, **35**, 3645–3658 (2001).
- 17 Rosenberg, C., Winiwarter, W., Gregori, M., Pech, G., Casensky, V., Puxbaum, H.: Determination of inorganic and organic volatile acids, NH₃, particulate SO₄²⁻, NO₃²⁻ and Cl⁻ in ambient air with an annular diffusion denuder system, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, **331**, 1-7 (1988).
- 18 Lee, H. S., Wadden, R. A., Scheff, P. A.: Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system, *Atmospheric Environment*, **27**, 543–553 (1993).

- 19 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).
- 20 Sioutas, C., Wang, P. Y., Ferguson, S. T., Koutrakis, P., Mulik, J. D.: Laboratory and field evaluation of an improved glass honeycomb denuder/filter pack sampler, *Atmospheric Environment*, **30**, 885–895 (1996).
- 21 岡 憲司: 環状デニューダーによるアンモニア、塩化水素および硝酸ガスの同時捕集法の検討(II), 大阪府公害監視センター所報, **19**, 47-52 (1999).
- 22 Ye, Y., Tsai, C.-J., Pui, D. Y. H., Lewis, C. W.: Particle transmission characteristics of an annular denuder ambient sampling system, *Aerosol Science and Technology*, **14**, 102-111 (1991).
- 23 Sioutas, C., Koutrakis, P., Wolfson, J. M. : Particle Losses in Glass Honeycomb Denuder Samplers, *Aerosol Science and Technology*, **21**, 137-148 (1994).
- 24 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).
- 25 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, pp 55-57 (2000).

参考資料：ガス成分測定方法の試験結果

本資料は「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル」の「ガス成分の測定方法」を作成する過程での検討試験の結果等である。本試験の結果や文献情報等をもとにマニュアルを作成した。

1. ガス成分捕集用フィルタの捕集効率.....	36
2. ガス成分捕集用デニューダの捕集効率.....	39
3. フィルタパック法とデニューダ法によるガス成分の測定結果.....	43
補足(1) フィルタパック法とデニューダ法による粒子状成分の測定結果.....	48
補足(2) フィルタパック法とデニューダ法の費用等概算.....	50

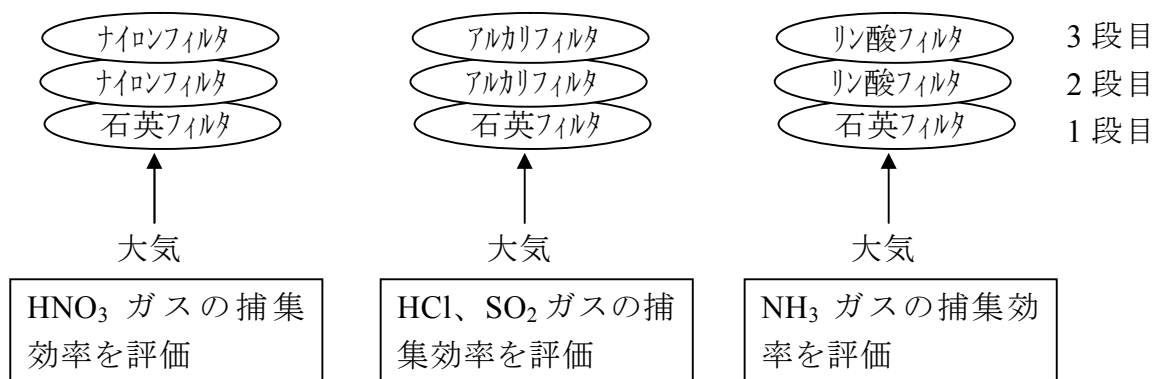
1. ガス成分捕集用フィルタの捕集効率

フィルタパック法に使用するガス成分捕集用の各フィルタについて、捕集効率を確認した。

1.1 試験方法

1.1.1 試験内容

下記の採取系で夏季の都市部の大気を約 24 時間通気し、1 段目の石英繊維フィルタで大気中の粒子状物質を除去し、2 段目と 3 段目に捕集されたガス成分を分析して捕集効率を確認した。



1.1.2 試験条件

(1) 採取フィルタ

- ①リン酸含浸フィルタ： セルロース 47 mmφ (5%-H₃PO₄ + 2%-glycerine/H₂O)
セルロースフィルタ：ADVANTEC 製 No.51A
含浸液：リン酸（関東化学製、特級）88 g、グリセリン（関東化学製、特級）30 g を超純水 1500 g に溶解したもの
- ②アルカリ含浸フィルタ： セルロース 47 mmφ (6%-K₂CO₃ + 2%-glycerine/H₂O)
セルロースフィルタ：ADVANTEC 製 No.51A
含浸液：炭酸カリウム（関東化学製、特級）96 g、グリセリン（関東化学製、特級）32 g を超純水 1600 g に溶解したもの
- ③ポリアミド（ナイロン）フィルタ： Pall 製 Nylarsorb を使用(孔径 1 μm)。

(2) 各フィルタの大気試料の採取条件

- ①大気試料： 夏季の都市部の大気
- ②採取流量、時間： 10 L/min または 15 L/min、24 時間程度
- ③試験数： 5 回

(3) 各フィルタの抽出条件

各フィルタは超音波により抽出した。抽出液はイオンクロマトグラフにて分析された。

- ①リン酸フィルタ： 超純水 15 mL で 30 分間超音波抽出を行った。
- ②アルカリフィルタ： 超純水 15 mL で 30 分間超音波抽出を行った。抽出液に過酸化水素水 25 μ L を加え、 SO_4^{2-} への酸化を促進させた。
- ③ポリアミド（ナイロン）フィルタ： 超純水 7.5 mL を加えて 15 分間超音波抽出を行い、抽出液を別の容器に移し、フィルタの入った元の容器に再び超純水 7.5 mL を加えて 15 分間超音波抽出を行い、その抽出液を先の抽出液と合わせた。

1.2 試験結果

夏季における各フィルタの捕集効率試験を実施した(n=5)。下記の①～④のとおり、各フィルタは良好な捕集効率を示した。

- ①リン酸含浸フィルタによる NH_3 の捕集効率は 99%以上と良好であった。
- ②アルカリ（炭酸カリウム）含浸フィルタによる SO_2 の捕集効率はほぼ 100%と良好であった。また、近傍の常時監視局との濃度と比較しても、おおよそ一致していた。
- ③アルカリ（炭酸カリウム）含浸フィルタによる HCl の捕集効率は 97%以上と良好であった。
- ④ポリアミド（ナイロン）フィルタによる HNO_3 の捕集効率は 95%以上と良好であった。

表 3-1-1 リン酸含浸フィルタによる NH_3 の捕集効率試験の結果（単位： nmol/m^3 ）

	#1	#2	#3	#4	#5
C_1 (2 段目)	460	380	280	210	260
C_2 (3 段目)	1.3	(0.81)	1.6	(0.89)	(0.99)
捕集効率	100 %	100 %	99 %	100 %	100 %

*捕集効率 $E = (C_1 - C_2)/C_1$

(実際の大气濃度を C として、 $C_1 = C \times E$ 、 $C_2 = (C - C_1) \times E$ から算出)

*検出下限値以上かつ定量下限値未満の数値は、カッコ付きで標記した

表 3-1-2 アルカリ含浸フィルタによる SO_2 の捕集効率試験の結果（単位： nmol/m^3 ）

	#1	#2	#3	#4	#5
C_1 (2 段目)	92	210	110	140	160
C_2 (3 段目)	(0.23)	(0.30)	(0.21)	(0.28)	(0.16)
捕集効率	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

*捕集効率 $E = (C_1 - C_2)/C_1$

*検出下限値以上かつ定量下限値未満の数値は、カッコ付きで標記した

表 3-1-3 アルカリ含浸フィルタによる HCl の捕集効率試験の結果

(単位 : nmol/m³)

	#1	#2	#3	#4	#5
C ₁ (2 段目)	33	46	32	52	38
C ₂ (3 段目)	1.1	1.1	1.1	1.3	0.81
捕集効率	97 %	98 %	97 %	98 %	98 %

*捕集効率 $E = (C_1 - C_2)/C_1$

表 3-1-4 ポリアミドフィルタによる HNO₃ の捕集効率試験の結果 (単位 : nmol/m³)

	#1	#2	#3	#4	#5
C ₁ (2 段目)	6.7	12	53	110	52
C ₂ (3 段目)	(0.21)	(0.21)	(0.36)	5.2	(0.40)
捕集効率	97 %	98 %	99 %	95 %	99 %

*捕集効率 $E = (C_1 - C_2)/C_1$

*検出下限値以上かつ定量下限値未満の数値は、カッコ付きで標記した

表 3-1-5 参考 : 調査時の汚染物質濃度、気象条件

試験 No.	SO ₂ ppm	NO ppm	NO ₂ ppm	NO _x ppm	O _x ppm	SPM mg/m ³	PM _{2.5} μg/m ³	WS m/s	TEMP °C	HUM %
#1	0.002	0.006	0.013	0.019	0.012	0.019	-	5.6	29.0	67
#2	0.004	0.007	0.017	0.024	0.013	0.020	-	3.5	28.4	71
#3	0.003	0.004	0.018	0.021	0.026	0.014	8	2.3	24.7	85
#4	0.003	0.002	0.017	0.019	0.041	0.039	23	2.0	27.5	81
#5	0.003	0.004	0.018	0.022	0.019	0.027	13	3.0	27.3	86

※<http://soramame.taiki.go.jp/>より取得した近隣測定局での常時監視データを基に作成

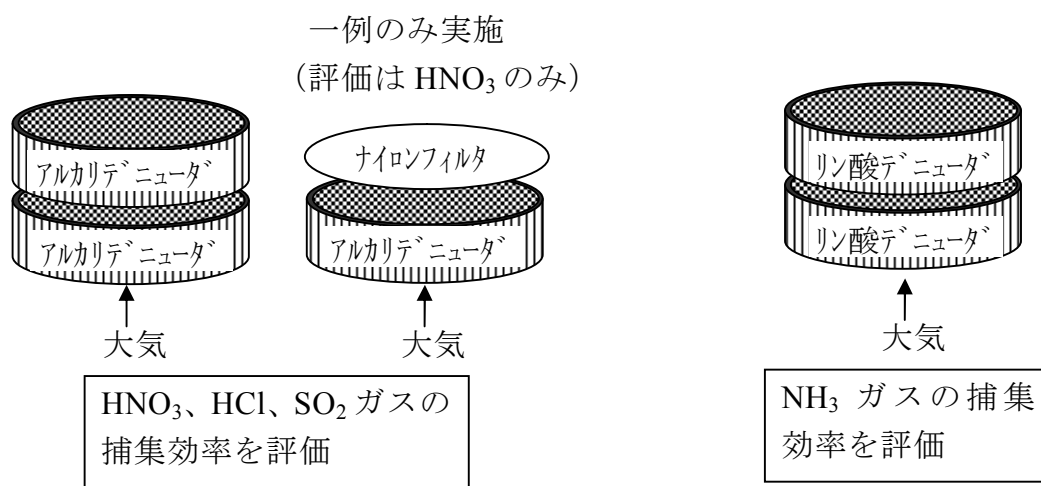
2. ガス成分捕集用デニューダの捕集効率

デニューダ法で使用するアルカリ塗布デニューダ、酸塗布デニューダの捕集効率を確認した。市販のデニューダには、アニューラ型、多重管型、ハニカム型等があるが、ここではハニカム型のデニューダを使用した。

2.1 試験方法

2.1.1 試験内容

下図の採取系で夏季の都市部の大気を約 24 時間通気し、1 段目と 2 段目のデニューダに捕集されたガス成分を分析し、捕集効率を確認した。デニューダ塗布用の試薬は含浸フィルタと同じ試薬を使用し、アルカリ塗布デニューダでは炭酸カリウム+グリセリン、酸塗布デニューダではリン酸+グリセリンとした。ナイロン製のハニカム型デニューダが無い場合、 HNO_3 の捕集にもアルカリデニューダを使用した。アルカリデニューダでは NO_2 の影響を受けて正の誤差を受ける可能性があるため、一例のみ、2 段目のアルカリデニューダの代わりにナイロンフィルタを取り付けて試験を行った。また、それぞれを 2 重測定の実施した。



※アルカリデニューダでは NO_2 の一部が捕集され、抽出液で NO_3^- として検出されるため、 HNO_3 を過大評価する可能性がある。ナイロンフィルタは NO_2 を捕集しにくい。

2.1.2 試験条件

(1) 採取デニューダ

- ①リン酸デニューダ： ハニカムデニューダ (1%- H_3PO_4 + 1%-glycerine 溶液)
ガラス製ハニカムデニューダ： Thermo 製 (型式 RP55-006171)
塗布液：リン酸 (関東化学製、特級) 1 g、グリセリン (関東化学製、特級) 1 g をメタノール 100 mL に溶解したもの
- ②アルカリデニューダ： ハニカムデニューダ (2%- K_2CO_3 + 1%-glycerine 溶液)
ガラス製ハニカムデニューダ： Thermo 製 (型式 RP55-006171)

含浸液：炭酸カリウム（関東化学製、特級）2 g、グリセリン（関東化学製、特級）1 g を超純水／メタノール（30：70）100 mL に溶解したもの

③デニューダ用ホルダ：

ハーバード大学にて開発された glass honeycomb denuder / filter pack system を使用した。

(2) 各デニューダの大気試料の採取条件

①大気試料： 夏季の都市部の大気

②採取流量、時間： 10 L/min、24 時間程度

③試験数： NH₃ は 2 重測定を 3 回実施。

HNO₃、HCl、SO₂ は 2 重測定を 3 回実施。ただし、3 回目の測定的一方では、後段にポリアミドフィルタを使用したため、捕集効率の評価をできるものは HNO₃ のみである。

(3) 各デニューダの抽出条件

①リン酸塗布デニューダ：

デニューダの一端にキャップを付け、超純水 15 mL を加え、もう一端にもキャップを付け、2 分間浸透し、抽出を行った。

②アルカリ塗布デニューダ：

デニューダの一端にキャップを付け、超純水 15 mL を加え、もう一端にもキャップを付け、2 分間浸透し、抽出を行った。抽出液 5 mL をバイアルに移し、過酸化水素水 10 μL を加え、SO₄²⁻への酸化を促進させた。

2.2 試験結果

各デニューダの捕集効率試験を実施した(n=5 または 6)。下記の①～④のとおり、NH₃、SO₂、HCl は良好な捕集効率を示し、HNO₃ も捕集できていると考えられるが NO₂ のアーティファクトによる過大評価の影響を受ける可能性がある。二重測定の結果は 20%程度の範囲内（2 つの平均値から ±10%以内）で一致しており、いずれも基準となる 30%以内（2 つの平均値から ±15%以内）に収まっていた。

①リン酸塗布デニューダによる NH₃ の捕集効率は 92%以上と良好であり、二重測定の結果もよく一致していた。

②アルカリ（炭酸カリウム）塗布デニューダによる SO₂ の捕集効率は 96%以上と良好であり、二重測定の結果もよく一致していた。

③アルカリ（炭酸カリウム）塗布デニューダによる HCl は、後段から不検出であったか、または後段から検出されたものは捕集効率が 92%と良好であり、二重測定の結果もよく一致していた。

④アルカリ（炭酸カリウム）塗布デニューダによる HNO₃ の捕集効率は 80%程度のやや低いものも見られたが、後段から検出された HNO₃ は NO₂ のアーティファクトで

あった可能性もある。後段に NO₂ の影響を受けにくいポリアミドフィルタを取り付けた試験では、捕集効率は 98% であった。二重測定の結果は 20% 程度の範囲内（2 つの平均値から ±10% 以内）で一致していた。

表 3-2-1 リン酸塗布デニューダによる NH₃ の捕集効率 (単位 : nmol/m³)

	#1		#2		#3	
	A	B	A	B	A	B
C ₁ (1 段目)	140	140	150	150	290	270
C ₂ (2 段目)	(12)	<7.0	<7.0	<7.0	<7.0	<7.0
捕集効率 ^{*1}	91 %	>95 %	>95 %	>95 %	>98 %	>97 %

*1: 捕集効率 $E = (C_1 - C_2)/C_1$

*2: 検出下限値未満の数値は"<(検出下限値)"で表わし、検出下限値以上かつ定量下限値未満の数値は、カッコ付きで標記した

表 3-2-2 アルカリ（炭酸カリウム）塗布デニューダによる SO₂ の捕集効率

(単位 : nmol/m³)

	#1		#2		#3	
	A	B	A	B	A	B
C ₁ (1 段目)	77	74	97	97	150	150
C ₂ (2 段目)	(3.3)	(2.5)	(3.9)	(2.8)	(2.7)	- ^{*1}
捕集効率 ^{*2}	96 %	97 %	96 %	97 %	98 %	-

*1: 3 回目の B の 2 段目には、デニューダを外し、ポリアミドフィルタを装着した。

*2: 捕集効率 $E = (C_1 - C_2)/C_1$

*3: 検出下限値以上かつ定量下限値未満の数値は、カッコ付きで標記した

表 3-2-3 アルカリ（炭酸カリウム）塗布デニューダによる HCl の捕集効率

(単位 : nmol/m³)

	#1		#2		#3	
	A	B	A	B	A	B
C ₁ (1 段目)	12	12	15	17	45	48
C ₂ (2 段目)	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9	(3.7)	- ^{*1}
捕集効率 ^{*2}	>84 %	>84 %	>87 %	>89%	92 %	-

*1: 3 回目の B の 2 段目には、デニューダを外し、ポリアミドフィルタを装着した。

*2: 捕集効率 $E = (C_1 - C_2)/C_1$

*3: 検出下限値未満の数値は"<(検出下限値)"で表わし、検出下限値以上かつ定量下限値未満の数値は、カッコ付きで標記した

表 3-2-4 アルカリ（炭酸カリウム）塗布デニューダによる HNO₃ の捕集効率
(単位：nmol/m³)

	#1		#2		#3	
	A	B	A	B	A	B
C ₁ (1 段目)	30	30	29	36	41	35
C ₂ (2 段目)	(5.9)	(7.1)	(9.0)	(6.3)	(3.1)	0.84 ^{*1} (ポリアミド フィルタ)
捕集効率 ^{*2}	80 %	76 %	69 %	83 %	92 %	98 %

*1: 3 回目の B の 2 段目には、デニューダを外し、ポリアミドフィルタを装着した。

*2: 捕集効率 $E = (C_1 - C_2)/C_1$

*3: 検出下限値以上かつ定量下限値未満の数値は、カッコ付きで標記した

表 3-2-5 参考：リン酸塗布デニューダ試験時の汚染物質濃度、気象条件

試験 No.	SO ₂ ppm	NO ppm	NO ₂ ppm	NO _x ppm	O _x ppm	SPM mg/m ³	PM _{2.5} μg/m ³	WS m/s	TEMP ℃	HUM %
#1	0.001	0.001	0.010	0.011	0.036	0.009	4	2.4	22.9	79
#2	0.001	0.004	0.019	0.023	0.028	0.010	5	2.8	22.8	84
#3	0.005	0.004	0.022	0.025	0.029	0.018	9	2.6	24.1	76

※<http://soramame.taiki.go.jp/>より取得した近傍測定局での常時監視データを基に作成

表 3-2-6 参考：アルカリ塗布デニューダ試験時の汚染物質濃度、気象条件

試験 No.	SO ₂ ppm	NO ppm	NO ₂ ppm	NO _x ppm	O _x ppm	SPM mg/m ³	PM _{2.5} μg/m ³	WS m/s	TEMP ℃	HUM %
#1	0.001	0.002	0.017	0.019	0.024	0.011	5	3.1	22.6	86
#2	0.002	0.003	0.018	0.022	0.023	0.012	5	2.8	22.7	86
#3	0.004	0.002	0.018	0.020	0.035	0.016	8	2.9	23.9	75

※<http://soramame.taiki.go.jp/>より取得した近傍測定局での常時監視データを基に作成

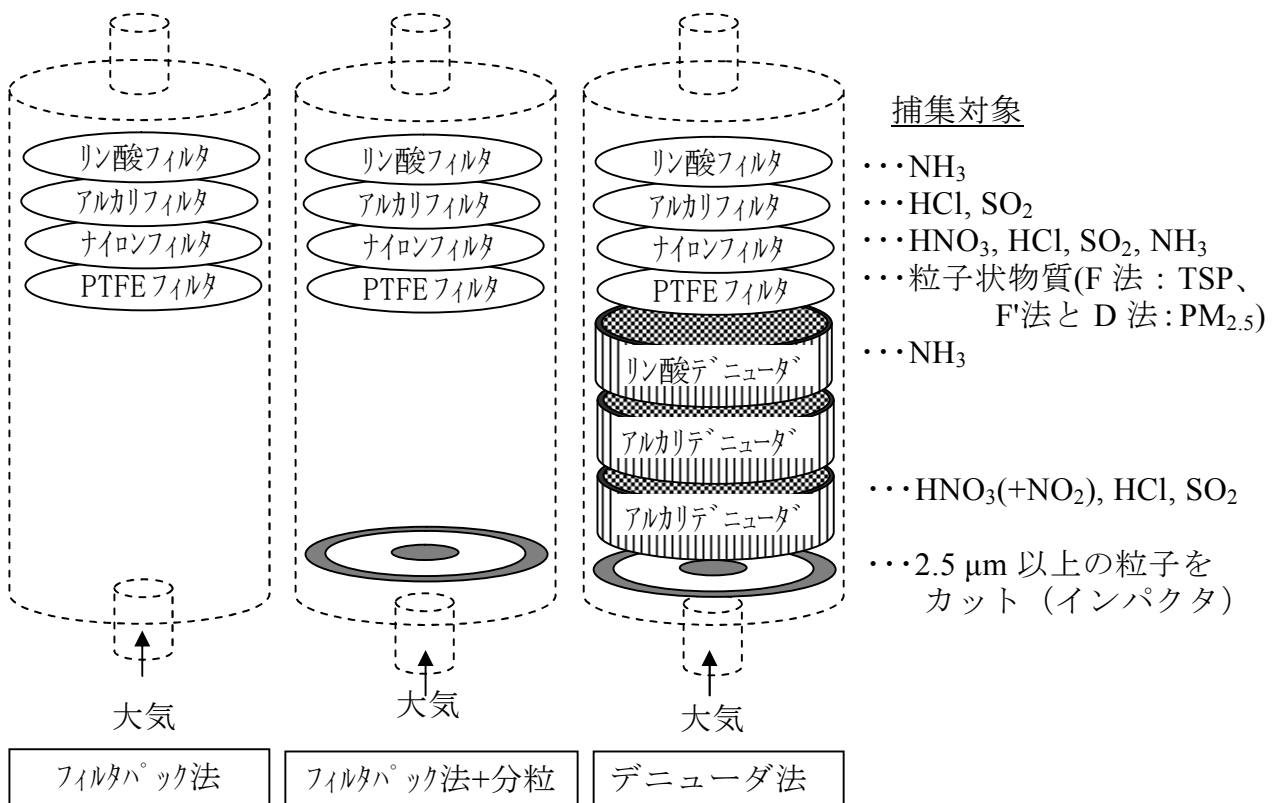
3. フィルタパック法とデニューダ法によるガス成分の測定結果

フィルタパック法は測定方法上の誤差（アーティファクト）を持つが、デニューダ法はより正確な大気濃度が求められると言われている。ここでは、フィルタパック法とデニューダ法を並行測定して比較し、誤差の程度を把握する。

3.1 試験方法

3.1.1 試験内容

下図の3種類の採取系で夏季の都市部の大気を約24時間採取し、ガス成分濃度を測定した。



F 法

F' 法

D 法

F 法と F'法の違いはフィルタに捕集する粒子の大きさである。F'は、PTFE フィルタに採取した PM_{2.5} を成分分析に使用することを想定したものである。PTFE フィルタに捕集した粒子径の異なる粒子が、その後段で捕集されるガス成分濃度に与える影響を比較検証する。さらに、これらと D 法を比較することにより、フィルタパック法とデニューダ法によるガス成分濃度の違いを検証する。

3.1.2 試験条件

(1) 採取フィルタ及びデニューダ等

1.1.2 及び 2.1.2 と同じ

(2) 各デニューダの大気試料の採取条件

- ①大気試料： 夏季の都市部の大気
- ②採取流量、時間： 10 L/min、24 時間程度
- ③試験数： 5 回実施

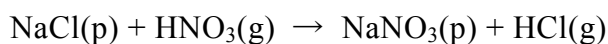
(3) 各フィルタ、各デニューダの抽出条件

1.1.2 及び 2.1.2 と同じ

3.2 ガス成分の測定結果

夏季におけるフィルタパック法とデニューダ法による並行測定を実施した(n=5)。

- ① NH₃、SO₂ はいずれの方法でもほぼ同程度の濃度となった。(図 3-3-1、図 3-3-2)
- ② HCl は、F'法と D 法では、同程度の濃度であったが、F 法では他の方法に比べてやや高い濃度を示した(図 3-3-3)。一方で、HNO₃ は、F 法では F'法方法に比べて低い濃度を示した(図 3-3-4)。F 法と F'法による HCl と HNO₃ ガスの濃度の合計がほぼ一致することから(図 3-3-5)、F 法では PTFE フィルタに捕集された NaCl と HNO₃ ガスとの反応による HCl の過大評価、HNO₃ の過小評価が起きていると考えられた。



- ③ さらに、HNO₃ では、デニューダ法がフィルタパック法よりも高い濃度を示し(図 3-3-4)、前述の過小評価の影響の他にも、デニューダ法での NO₂ のアーティファクトによる過大評価やフィルタパック法のポリアミドフィルタの抽出効率がやや低い可能性も考えられる。
- ④ フィルタパック法及びデニューダ法による操作ブランク値と定量下限値は、ともにデニューダ法で高い濃度となった(表 3-3-3)。フィルタに比べてデニューダは乾燥工程等の汚染を受ける機会が多いこと、フィルタに比べて表面積が大きくなること等が原因と考えられる。

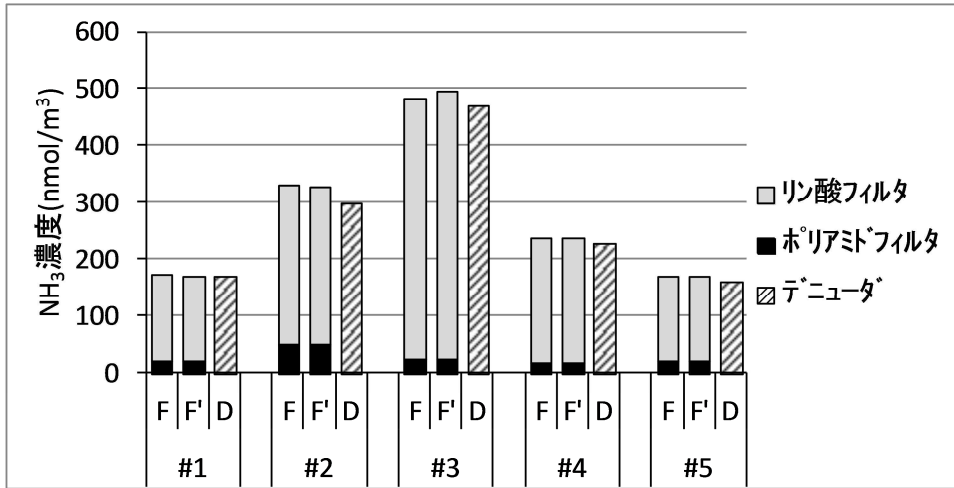


図 3-3-1 3 種類の測定方法による NH₃ の測定結果

- F はフィルタパック法、F' は PM_{2.5} インパクタを取り付けたフィルタパック法、D はデニューダ法を表わす。
- ガス成分では、フィルタパック法は、ポリアミドフィルタおよび含浸フィルタで捕集されたガス成分濃度を合計する。

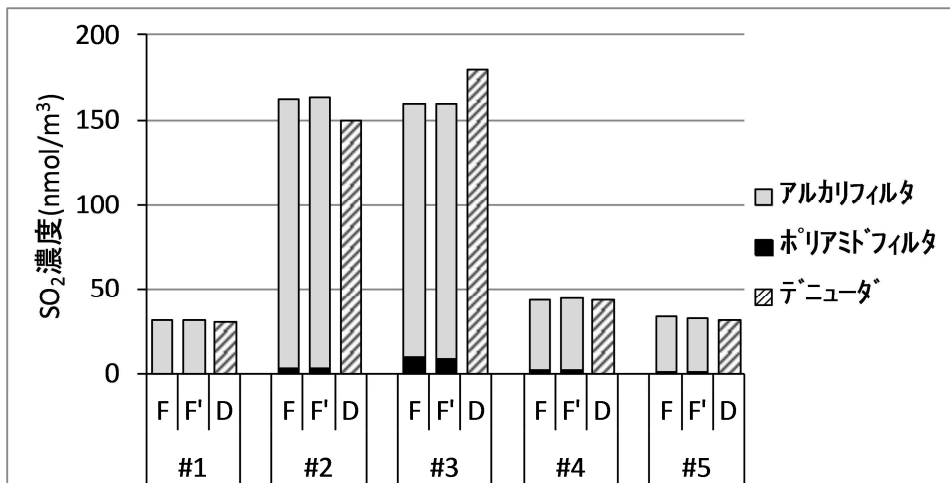


図 3-3-2 3 種類の測定方法による SO₂ の測定結果

- F はフィルタパック法、F' は PM_{2.5} インパクタを取り付けたフィルタパック法、D はデニューダ法を表わす。
- ガス成分では、フィルタパック法は、ポリアミドフィルタおよび含浸フィルタで捕集されたガス成分濃度を合計する。

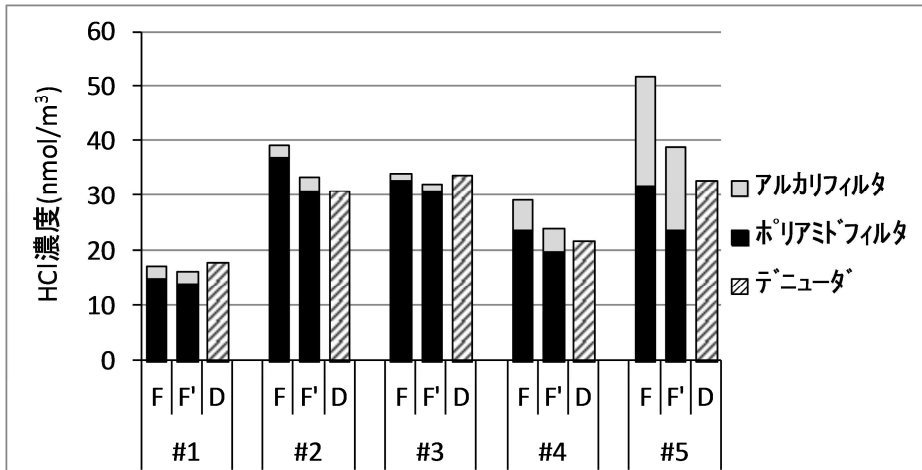


図 3-3-3 3 種類の測定方法による HCl の測定結果

- ・F はフィルタパック法、F' は PM_{2.5} インパクトタを取り付けたフィルタパック法、D はデニューダ法を表わす。
- ・ガス成分では、フィルタパック法は、ポリアミドフィルタおよび含浸フィルタで捕集されたガス成分濃度を合計する。

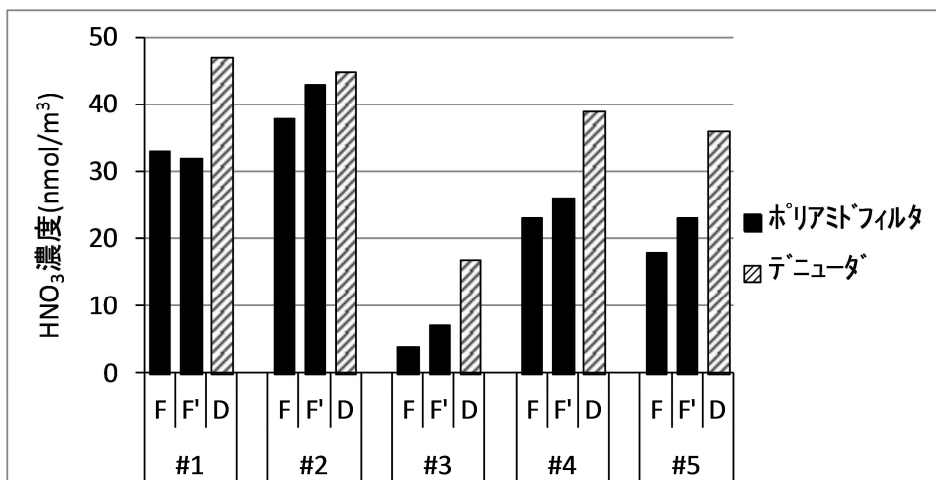


図 3-3-4 3 種類の測定方法による HNO₃ の測定結果

- ・F はフィルタパック法、F' は PM_{2.5} インパクトタを取り付けたフィルタパック法、D はデニューダ法を表わす。
- ・ガス成分では、フィルタパック法は、ポリアミドフィルタのみを濃度計算に用いる。

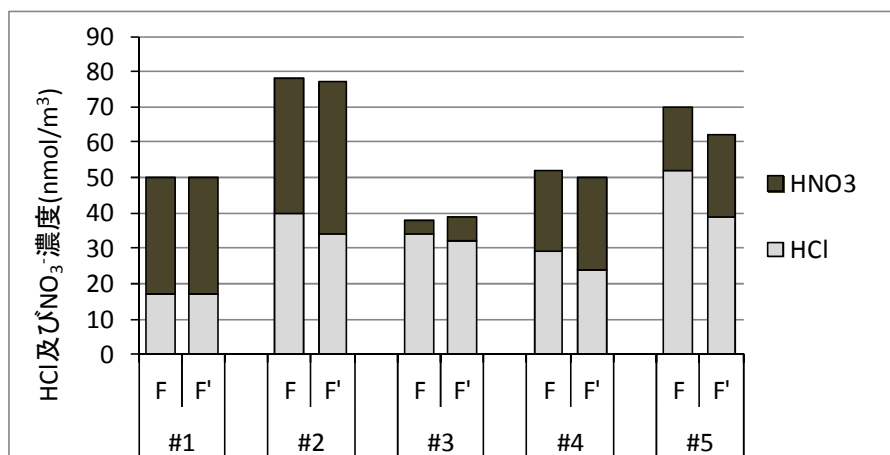


図 3-3-5 F 法と F' 法での HCl 及び HNO₃ 濃度の比較

表 3-3-1 それぞれの方法間での差の検定結果

測定対象	F - F'	F' - D	F - D
NH ₃	有意差なし	有意差あり	有意差あり
SO ₂	有意差なし	有意差なし	有意差なし
HCl	有意差なし	有意差なし	有意差なし
HNO ₃	有意差あり	有意差あり	有意差あり

危険率 5%の両側 t 検定で実施

表 3-3-2 参考：調査時の汚染物質濃度、気象条件

試験 No.	SO ₂ ppm	NO ppm	NO ₂ ppm	NO _x ppm	O _x ppm	SPM mg/m ³	PM _{2.5} µg/m ³	WS m/s	TEMP °C	HUM %
#1	0.001	0.002	0.015	0.017	0.028	0.007	7	2.6	22	43
#2	0.004	0.005	0.023	0.027	0.027	0.022	14	2.5	23	67
#3	0.002	0.003	0.020	0.023	0.028	0.033	11	5.6	23	86
#4	0.001	0.003	0.019	0.022	0.031	0.009	6	3.2	24	70
#5	0.001	0.001	0.010	0.011	0.039	0.019	12	3.7	23	58

※<http://soramame.taiki.go.jp/>より取得した近傍測定局での常時監視データを基に作成

表 3-3-3 ガス成分のブランク及び下限値の一例 (nmol/m³)

		NH ₃	SO ₂	HCl	HNO ₃
ブランク値	フィルタパック法	6.9	0.07	0.53	0.59
	デニューダ法	12	0.81	1.4	1.6
定量下限値	フィルタパック法	11	0.66	0.47	3.5
	デニューダ法	23	5.3	6.4	10

補足（１）フィルタパック法とデニューダ法による粒子状成分の測定結果

3.の試験において、F法のPTFEフィルタはTSPを、F'法及びD法ではPM_{2.5}を捕集した。

F'法とD法では、デニューダの有無が異なる条件となるが、PTFEに捕集した粒子状物質の質量濃度には、両者の間に大きな違いは見られなかった。

表 3-(1)-1 PTFE フィルタ上の粒子状物質の質量濃度 (μg/m³)

#1			#2			#3		
F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})	F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})	F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})
15.8	11.6	12.1	31.4	21.5	21.2	26.3	14.2	17.4

#4			#5		
F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})	F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})
13.2	10.8	9.4	23.5	15.0	14.7

PTFE フィルタ上の粒子状物質中のイオン成分では、F'法に比べてD法の揮発性成分(NO₃⁻、NH₄⁺)が低い傾向が見られる。デニューダを通過した空気は測定対象となるガス成分が除かれたため、フィルタ上の粒子状物質中の揮発性成分は気相に平衡が移り、揮散による影響が大かったためと考えられる。

表 3-(1)-2 PTFE フィルタ上の粒子状物質のイオン濃度 (nmol/m³)

	#1			#2			#3		
	F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})	F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})	F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})
Cl ⁻	11	0.92	0.74	1.3	1.9	1.1	52	4.0	4.8
NO ₃ ⁻	11	3.8	2.7	12	10	4.3	13	3.9	2.0
SO ₄ ²⁻	25	24	24	44	44	43	45	40	39
Na ⁺	17	3.4	3.7	5.9	5.9	5.6	61	13	13
NH ₄ ⁺	46	45	42	87	85	74	54	62	56
K ⁺	1.7	1.8	4.6	2.1	3.5	3.3	4.1	2.8	2.9
Mg ²⁺	2.1	(0.39)	0.39	0.62	0.87	0.93	8.0	1.5	1.7
Ca ²⁺	8.8	4.6	4.5	2.0	7.1	7.1	15	4.9	5.5

* 検出下限値以上かつ定量下限値未満の数値は、カッコ付きで標記した

表 3-(1)-2 PTFE フィルタ上の粒子状物質のイオン濃度 (nmol/m³) (つづき)

	#4			#5		
	F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})	F 法 (TSP)	F' 法 (PM _{2.5})	D 法 (PM _{2.5})
Cl ⁻	4.5	1.4	0.47	40	1.1	0.67
NO ₃ ⁻	16	3.1	1.9	36	8.3	5.0
SO ₄ ²⁻	18	17	17	50	45	44
Na ⁺	19	5.4	4.5	77	16	16
NH ₄ ⁺	28	29	26	76	78	72
K ⁺	1.7	1.2	1.1	3.3	1.8	1.8
Mg ²⁺	2.1	0.65	0.55	9.2	2.0	2.0
Ca ²⁺	3.8	2.3	1.8	6.5	2.3	2.1

補足（２）フィルタパック法とデニューダ法の費用等概算

フィルタパック法（４段フィルタ）とデニューダ法による費用と作業時間の目安

	フィルタパック法	デニューダ法 ^{*2}
採取 機器、 器具	<p>◇フィルタホルダ</p> <p>a) 東京ダイレック製 MCI サンプラ（インパクト付き） ¥180,000 ※20L 2.5μmカット仕様の場合</p> <p>b) URG 製 フィルタホルダ ¥200,000 PM_{2.5} サイクロン ¥200,000</p> <p>c) ニール製 フィルタホルダ ¥45,000 PM_{2.5} インパクト ¥25,000 ※20L 2.5μmカット仕様の場合</p> <p>◇フィルタ</p> <p>PTFE フィルタ ¥60,900/50 枚 ポリアミドフィルタ ¥50,500/100 枚 含浸用フィルタ ¥16,000/100 枚</p> <p>◇採取装置（ポンプ・流量計等）</p>	<p>◇デニューダシステム</p> <p>a) Thermo 製 デニューダ用カートリッジ ¥250,000 (フィルタパック、インパクト付き) ハニカムデニューダ ¥100,000/本 ×4 本</p> <p>b) URG 製 URG PM_{2.5} サイクロン ¥200,000 カプラー（接続部）×3 ¥20,000 ×3 アニューラデニューダ 242mm ¥150,000/本 ×4 本 (URG フィルタホルダ ¥200,000)</p> <p>※精度管理用のデニューダが別途必要になる。</p> <p>◇乾燥システム 実費（窒素ガス、レギュレータ、配管、流量計、流量調節バルブ等）</p> <p>◇採取装置（ポンプ・流量計等）</p>
準備	<p>◇アルカリ含浸フィルタ作成時間 1 時間/25 枚</p> <p>◇酸含浸フィルタ作成時間 1 時間/25 枚</p> <p>※それぞれ 1 季節の使用枚数を想定</p>	<p>◇アルカリの塗布 作成時間 1 時間/1 回 ×14 日</p> <p>◇酸の塗布 作成時間 1 時間/1 回 ×14 日</p> <p>※デニューダを使いまわすため、毎日実施する。^{*2}</p>
採取	◇現地にて毎日フィルタ交換	◇現地にて毎日デニューダを交換
抽出	◇1 季節分を同時に抽出できる 10 時間（全 100 検体を想定）	<p>◇毎日抽出する 30 分 ×14 日分</p> <p>※デニューダを使いまわすため、毎日実施する。^{*2}</p> <p>※そのほか、2 重測定分+操作ブランク・トラベルブランクも別途行う。</p>
分析	◇抽出液をまとめて分析 (14 日分+2 重測定分+操作ブランク・トラベルブランク) ×4 段分	◇抽出液をまとめて分析 (14 日分+2 重測定分+操作ブランク・トラベルブランク) ×2 段分

*1 デニューダ法ではガス成分だけの測定を想定している。デニューダの後段部にフィルタパックを付けて粒子状物質を測定する場合には、必要なコストが加算される。

*2 デニューダを多数所有していれば、デニューダの準備や抽出操作をまとめて行うことも可能となる。

※ここで示した価格や作業時間はあくまでも目安である。特に価格は平成 27 年 2 月時点のおおよその定価である。