

第5章

【2】 イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）

第5章
【2】 イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）

目 次

1. 概要	1
2. 装置及び器具	1
2.1 前処理	1
2.2 分析装置	1
2.3 使用器具	2
3. 試薬	3
3.1 アニオン分析	3
3.2 カチオン分析	4
4. 試験液の調整	6
4.1 試料フィルタのカット	6
4.2 試料フィルタの抽出	6
4.3 ブランクフィルタの抽出	6
5. 試験操作	6
5.1 アニオン成分	6
5.2 カチオン成分	7
6. 濃度の算出	8
6.1 対象イオンの大気濃度	8
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	8
7.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正等	8
7.4 2重測定	9
7.5 装置の感度変動	9
7.6 条件の検討及び精度確認	9
8. 参考文献	10

第5章

【2】 イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）

大気微小粒子中のイオン分析方法は、多成分同時分析法としてイオンクロマトグラフ法が広く使用されていることから、ここではイオンクロマトグラフ法について記述する。

1. 概要

エアロゾル試料中のアニオンとカチオンは、イオンクロマトグラフ法（IC）によってほとんど共通して分析される。ICは別々のカラムを使って、アニオン（フッ素イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン他）とカチオン（カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン他）への適用が可能である。すべてのイオン分析法は、試料採取したフィルタを脱イオン蒸留水で抽出する必要があり、その後ろ過を行って不溶性残渣を除去してから分析を行う。

溶液の過度の希釈を避け、大気中のPM_{2.5}試料中から通常検出されるレベルで目的の成分が検出できるように、抽出量はできる限り少量にする必要がある。

水溶性化合物を分析するのに必要とされる試料採取用フィルタの持つ主な要件は、フィルタが親水性であることで、これは水分子がフィルタを貫通し、目的の化学物質を完全に抽出できるようにするためである。1章3.1.2「イオン成分分析用フィルタ」に規定するロウポリウムエアサンプラ用フィルタは、塩化物、硝酸塩、硫酸塩（アニオン）、及びアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン（カチオン）の測定用に用いことができる。少量のエタノールを添加して親水処理することにより、フィルタを湿らせたり、試料中の対象イオンの回収率を上げるのに使用することもある。

2. 装置及び器具

2.1 前処理

(1) 超音波洗浄機

ガラス製器具等の洗浄に用いるもの。

2.2 分析装置

2.2.1 アニオン分析用イオンクロマトグラフ

イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサを組み合わせた方式のもの、分離カラム単独の方式のものが市販されている。装置はいずれを採用してもよいが、次に掲げる条件を満たすもので、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなどの検出できるイオン類が分離定量できるもの。

(1) 送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なものを用いる。

(2) 分離カラム

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

(3) 検出器

電気伝導率検出器、UV 検出器

(4) サプレッサ

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

(5) 記録部

機器付属のコンピュータ、またはペンレコーダなど。

2.2.2 カチオン分析用イオンクロマトグラフ

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

(1) 送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なものを用いる。

(2) 分離カラム

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

(3) 検出器

電気伝導率検出器

(4) サプレッサ

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

(5) 記録部

機器付属のコンピュータ、またはペンレコーダなど。

2.3 使用器具

(1) フィルタ保存用袋

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(2) フィルタ保存用容器

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(3) カッター

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

(4) ピンセット

測定イオン類の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(5) 共栓付き試験管（抽出瓶）

試料フィルタの抽出に用いる。容量 10mL～50mL 程度で、硬質ガラス、ポリスチレン、ポリエチレン等測定イオン類の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(6) ディスクフィルタ

試料抽出液中の粒子状物質の除去に用いる。孔径 0.45 μ m 以下のろ過膜で、測定イオン類の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(7) 使い捨て注射筒

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

(8) 試料容器

標準溶液、試料抽出液の保存に用いる。ポリエチレン、ポリプロピレン、硬質ガラス等測定イオン類の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(9) 全量フラスコ

ポリプロピレン、硬質ガラス等測定イオン類の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(10) ホールピペット

清浄なものを用いる。

(11) 手袋

化学実験用の清浄なポリエチレン製のものを用いる。

3. 試薬

3.1 アニオン分析

(1) 水

蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557 に規定する試薬の調整微量分析用に用いるものを使用すること。測定対象物質が不純物として含まれないこと。

(2) アニオン分析用溶離液

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

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

(3) アニオン分析用溶離液の一例

溶離液の調製方法の一例を次に示す。

① サプレッサを用いる場合の例

(a) [炭酸水素ナトリウム溶液(1.7 mmol/L)-炭酸ナトリウム溶液(1.8 mmol/L)]

JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 0.143 g と、JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.191g とをとり、水に溶かして 1 L とする。

(b) [炭酸水素ナトリウム溶液(0.3 mmol/L)-炭酸ナトリウム溶液(2.7 mmol/L)]

JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 0.025 g と、JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.286g とをとり、水に溶かして 1 L とする。

(c) [炭酸ナトリウム溶液(3 mmol/L)]

JIS K 8625 に規定する炭酸水素ナトリウム 0.318 g をとり、水に溶かして 1 L とする。

② サプレッサを用いない場合の例

(a) [グリコン酸カリウム溶液(1.3 mmol/L)-四ほう酸ナトリウム溶液(1.8 mmol/L)-ほう酸溶液(30 mmol/L)-アセトニトリル溶液(100 g/L)-グリセリン溶液(5 g/L)]

グリコン酸カリウム 0.31g と、JIS K 8866 に規定する四ほう酸ナトリウム+水和物 0.50 g と、JIS K 8863 に規定するほう酸 1.86 g と、JIS K 8032 に規定するアセトニトリル 100 g(128 mL)と、JIS K 8295 に規定するグリセリン 5 g(4 mL)とを水に溶かして 1 L とする。

(b) [フタル酸溶液(2.5 mmol/L)-2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール溶液(2.4 mmol/L)]

フタル酸 0.415 g と JIS K 9704 に規定する 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール[トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン] 0.291 g とを水に溶かして 1 L とする。

(4) 分離の確認方法

溶離液を一定の流量(例えば、1~2 mL/min)で流し、陰イオン混合標準液 [(10 μgCl⁻、10 μgNO₂⁻、10 μgBr⁻、10 μgNO₃⁻、10 μgSO₄²⁻)/mL] の一定量をイオンクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを求め、それぞれの陰イオンが分離(分離度 1.3 以上)できるものを用いる。また、定期的に分離カラムの性能を確認するとよい。

陰イオン混合標準液 [(10 μgCl⁻、10 μgNO₂⁻、10 μgBr⁻、10 μgNO₃⁻、10 μgSO₄²⁻)/mL] は、次のように調製する。

塩化物イオン標準液(1 mgCl⁻/mL)、亜硝酸イオン標準液(1 mgNO₂⁻/mL)、臭化物イオン標準液(1

mgBr/mL)、硝酸イオン標準液(1 mgNO₃⁻/mL)及び硫酸イオン標準液(1 mgSO₄²⁻/mL)をそれぞれ5mLずつ全量フラスコ 500 mLにとり、水を標線まで加える。

(5) サプレッサ

主にサプレッサは電氣的サプレッサと化学的サプレッサの2種類に大別できる。電氣的サプレッサの場合は再生液を必要としないが、化学的サプレッサを用いる場合、再生液は装置の種類及びサプレッサの種類によって異なる。①化学的サプレッサ用再生液の一例

再生液の調製方法の例を示す。

硫酸(12.5 mmol/L) 硫酸(0.5 mol/L) (JIS K 8951 に規定する硫酸 30 mL を少量ずつ水 500 mL 中に加え、冷却した後、水で 1 L とする。)25 mL を水で 1 L とする。

(6) アニオン分析用標準原液

①塩化物イオン標準原液 (1mg/mL)

計量法第 134 条に基づく特定標準物質 (国家計量標準) に適合した標準液を用いる。標準液を自家作製する場合は、JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムをあらかじめ 600°C で約 1 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。NaCl 100% に対して 1.648g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。

②硝酸イオン標準原液 (1mg/mL)

計量法第 134 条に基づく特定標準物質 (国家計量標準) に適合した標準液を用いる。標準液を自家作製する場合は JIS K 8548 に規定する硝酸カリウムをあらかじめ 105±2°C で約 2 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。その 1.63g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。

③硫酸イオン標準原液 (1mg/mL)

計量法第 134 条に基づく特定標準物質 (国家計量標準) に適合した標準液を用いる。標準液を自家作製する場合は JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムを約 700°C で約 30 分加熱し、デシケータ中で放冷する。その 1.815g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。

④陰イオン混合標準液 [(0.01mgCl⁻, 0.05 mgNO₃⁻, 0.1 mgSO₄²⁻)/mL]

塩化物イオン標準原液(1 mgCl⁻/mL)1.0 mL、硝酸イオン標準原液(1 mgNO₃⁻/mL)5.0 mL 及び硫酸イオン標準液(1 mgSO₄²⁻/mL)10.0 mL をそれぞれ全量フラスコ 100 mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

3.2 カチオン分析

(1)水

蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557 に規定する試薬の調整微量分析用に用いるものを使用すること。測定対象物質が不純物として含まれないこと。

(2)カチオン分析用溶離液

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

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

(3)カチオン分析用溶離液の一例

溶離液の調製方法の一例を次に示す。

①サプレッサを用いる場合の例

(a)メタンスルホン酸溶液 (20 mmol/L) :メタンスルホン酸 192.3g (約 123 mL) をとり、水に溶かして 1L とする。この溶液 10 mL をとり、水で 1L とする。

(b)硝酸 (5 mmol/L) : 硝酸 (0.5 mol/L) (JIS K 8541 に規定する硝酸 36 mL を水に溶かして 1L とする。) 10 mL を水で 1L とする。

② サプレッサを用いない場合の例

(a) [2,6-ピリジンジカルボン酸溶液 (1 mmol/L) - 酒石酸溶液 (5 mmol/L)] :

2,6-ピリジンジカルボン酸 0.16 g と JIS K 8532 に規定する L (+) - 酒石酸 0.750 g とをとり、水に溶かして 1L とする。

(b)硝酸 (2 mmol/L) : 硝酸 (0.5 mmol/L) (JIS K 8541 に規定する硝酸 36 mL を水に溶かして 1L とする。) 4 mL を水で 1L とする。

(4) 分離の確認方法

溶離液を一定の流量 (例えば、1~2 mL/min) で流し、アルカリ金属元素-アンモニウムイオン混合標準液 [(10 μ gNH₄⁺, 10 μ gNa⁺, 10 μ gK⁺) /mL] の一定量をイオンクロマトグラフの分離カラムに注入し、クロマトグラムを求め、それぞれの陽イオンが分離 (分離度 1.3 以上) できるものを用い、定期的に分離カラムの性能を確認するとよい。

アルカリ金属元素-アンモニウムイオン混合標準液 [(10 μ gNH₄⁺, 10 μ gNa⁺, 10 μ gK⁺) /mL] は、次のように調整する。

アンモニウムイオン標準液 (1 mgNH₄⁺/mL) 5 mL、ナトリウム標準液 (1 mgNa⁺/L) 5 mL 及びカリウム標準液 (1 mgK⁺/L) 5 mL をそれぞれ全量フラスコ 500 mL にとり、水を標線まで加える。

(5) サプレッサ

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

① 化学的サプレッサ用再生液の一例

再生液の調製方法の例を示す。

(a)水酸化テトラメチルアンモニウム溶液 (40 mmol/L) 水酸化テトラメチルアンモニウム五水和物 7.25 g を水に溶かして 1L とする。

(b)水酸化ナトリウム溶液 (50 mmol/L) 。ただし、標定は省略する。

(6) カチオン分析用標準原液

① アンモニウムイオン標準原液 (1mg/mL)

計量法第 134 条に基づく特定標準物質 (国家計量標準) に適合した標準液を用いる。標準液を作成する場合は JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウムをデシケータ中 (JIS K 8228 に規定する過塩素酸マグネシウムを入れたもの) で 16 時間以上放置し、その 2.97g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。

② ナトリウムイオン標準原液 (1mg/mL)

計量法第 134 条に基づく特定標準物質 (国家計量標準) に適合した標準液を用いる。標準液を自家作製する場合は JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムをあらかじめ 600°C で約 1 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。NaCl 100% に対して 2.542g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。

③ カリウムイオン標準原液 (1mg/mL)

計量法第 134 条に基づく特定標準物質 (国家計量標準) に適合した標準液を用いる。標準液を自家作製する場合は JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 500~600°C で約 1 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。その 1.9072g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。

④ アルカリ金属元素アルカリ土類金属アンモニウムイオン混合標準液 [(0.01 mgNH₄⁺, 0.01 mgNa⁺, 0.01 mgK⁺) /mL]

①のアンモニウムイオン標準液 (1mgNH₄⁺/mL) 1.0mL、②のナトリウム標準液 (1 mgNa⁺/mL) 1.0mL 及び③のカリウム標準液 (1mgK⁺/mL) 1.0 mL をそれぞれ全量フラスコ 100 mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調整する。

4. 試験液の調整

4.1 試料フィルタのカット

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

4.2 試料フィルタの抽出

(1)切断したフィルタは抽出瓶に入れ、適量の抽出液（水）を加えて完全に沈める。テフロンフィルタ試料の抽出を行う場合には、少量のエタノール（100 μ L程度）を用いてフィルタ全体を濡らし親水処理した後に抽出液を加える。抽出液の添加量は、目的成分が十分定量できるよう設定する。

一般的なサンプラ（直径 47mm のフィルタを用い、流速 16.7L/分で 24 時間試料空気を採取した場合）の条件下で抽出する場合、抽出液の添加量はろ紙 1cm²に対して、3mL 以上用いないようにする。（適正量は 2 mL 前後。ろ紙 1 枚全量を用いる場合は 30mL～50 mL 程度）

(2)各抽出瓶に試料名を記入し蓋をする。

(3)抽出瓶を超音波処理槽に浸し、超音波を照射する。（照射時間については類似試料を用いて抽出時間を確認しておくこと。一般的には 10 分以上である）沈着物の多くはフィルタ繊維の中にあるので、水溶性粒子を溶媒中に完全に抽出するために、時々抽出瓶を振る。

(4)抽出後、直ちにろ過を行い分析する。即時分析が望ましいが、直ちに分析できない場合は、これらの溶液は分析まで冷蔵保存する。

(5)抽出に使用しないフィルタ部分がある場合には、保存容器に密閉して、冷暗所保存する。これらは他の分析に使用するか、分析に問題がある場合に備え、再分析用フィルタとして用いることができる。

4.3 ブランクフィルタの抽出

トラベルブランクフィルタ及び操作ブランクフィルタについても 4.2 と同様の操作を行う。

5. 試験操作

5.1 アニオン成分

5.1.1 分析条件の設定と機器の調整

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

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

5.1.2 試料の分析

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

(2)一定量の試料または標準液(例えば、50～200 μ L の一定量)をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。

(3)クロマトグラム上の塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンに相当するピークについて、ピーク面積またはピーク高さを読み取る。

(4)ブランクフィルタについても試料と同様に(1)～(3)の操作を行う。

(5)検量線から塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの濃度を求める。

5.1.3 検量線の作成

検量線は、以下の手順により作成する。

陰イオン混合標準液 [(0.01mgCl⁻、0.05 mgNO₃⁻、0.1mgSO₄²⁻)/mL] 0.5～10 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり、水を標線まで加える。またこのときゼロ (ブランク) を作成する。この標準系列について 5.1.2 の(1)～(3)の操作を行ってそれぞれのイオンに相当するピークについて、ピーク面積またはピーク高さを読み取る。

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

5.2 カチオン成分

5.2.1 分析条件の設定と機器の調整

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

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

5.2.2 試料の分析

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

(2)試料または標準液の一定量 (例えば、50～200 μL の一定量) をイオンクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録する。

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

(4)ブランクフィルタについても試料と同様に 5.2.2 の(1)～(3)の操作を行う。

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

5.2.3 検量線の作成

検量線は、以下の手順により作成する。

アルカリ金属元素-アンモニウムイオン混合標準液 [(0.01 mgNH₄⁺、0.01 mgNa⁺、0.01mgK⁺)/mL] 0.5～10 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり、水を標線まで加える。またこのときゼロ (ブランク) を作成する。この標準系列について(1)～(3)の操作を行ってそれぞれのイオンに相当するピークについて、ピーク面積またはピーク高さを読み取る。

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

【備考】

カルボン酸形の陽イオン交換カラムと、溶離液として、メタンスルホン酸溶液、[2, 6-ピリジ

ンジカルボン酸-L (+) -酒石酸] 溶液などを用いると、一価のイオン類とカルシウム、マグネシウムなど 2 価の分離及び定量が可能になる。

6. 濃度の算出

6.1 対象イオンの大気濃度

対象元素の大気濃度は以下の式を用いて算出する。

$$C = \frac{(Ms - Mb) \times E \times S}{s \times V}$$

C : 大気中の対象元素濃度 (g/m³)

Ms : 対象元素分析値 (μg/mL)

Mb : 対象元素ブランク値 (μg/mL)

*操作ブランクとトラベルブランクが同等の場合は操作ブランクを差し引く。

E : 試験液の定容量 (mL)

S : 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)

s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm²)

V : 捕集量 (m³)

7. 精度管理

7.1 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)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試料以上を測定してその標準偏差(s)を算出し、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。操作ブランク値がある場合には、操作ブランク試験用の溶液について同様の操作を行い、検量線の最低濃度から求めた標準偏差と操作ブランク値から求めた標準偏差のいずれか大きい方を検出下限値及び定量下限値の計算に用いる。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

定量下限値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。必要な感度が出ていないときは、前処理に用いるろ紙の量や前処理方法を検討する。

7.2 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、操作ブランクフィルタについて各測定対象成分の測定等の操作を行い、フィルタ又は試験液の調製、分析機器への試料の導入操作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行うものである。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、採取容器、捕集管、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等

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(s)を求めて以下のように測定値の補正を行う。なお、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(1)トラベルブランク値の平均値（以降「トラベルブランク値」という）が操作ブランク値と同等とみなせる時は、移送中の汚染は無視できるものとして、測定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、分析試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算し、検出下限値や定量下限値はトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求める。移送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による定量下限値が大きくなってしまった場合、通常では検出されるような濃度の試料であっても下限値未滿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 2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（個々の測定値がその平均値の±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。

2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、検量線作成時の相対感度に比べて±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。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。

7.6 条件の検討及び精度確認

イオンクロマトグラフ法の抽出法、分析法等の測定条件の検討には標準物質（Certified Reference Material:CRM）を用いるとよい。一連の分析操作の精度を担保するために定期的に確認を行うことが必要である。

標準試料は、その物質中の測定対象となる各元素の含有量が保証されている物質である。特に大気粉じんのように組成が複雑な環境試料については、測定システムを総合的に校正するために、測定対象物質とできるだけ組成が似た標準試料を分析することにより、用いた分析方法の正確さを検定することができる。また標準試料を定期的に分析することにより、長時間の分析値の精度管理を行うことができる。さらに新しい分析法を開発する過程で、標準試料を使ってその方法の正確さと精密さを判定する事も可能となる。

ICで測定するイオンの品質管理用に使用できる標準試料としては、NIST 模擬雨水標準（標準参照物：SRM 2694-I 及び SRM 2694-II）及び Environmental Research Associates (ERA)標準溶液が入手可能である。

8. 参考文献

1 JIS K 0127 イオンクロマトグラフ分析通則