

排出ガス中の水銀測定について

～告示法の概要と主な改正点～

一般財団法人電力中央研究所
研究アドバイザー 伊藤茂男

目次

1. 告示法の改正について
2. 告示法の概要
3. パブリックコメントの結果
について

1. 告示法の改正について

告示の改正経緯

平成29年 8月16日 水銀に関する水俣条約の発効

平成30年 4月 1日 改正大防法の施行 ⇒ 水銀排出施設の設置者に対して
排出ガス中の水銀濃度測定の義務付け

排出ガス中の水銀測定法（平成28年環境省告示第94号）

ガス状水銀と粒子状水銀のそれぞれのノズルを用いて、一方から試料ガスを等速吸引して粒子状水銀を採取し、他方から試料ガスを吸引して、ガス状水銀を採取する方法 = 個別採取方法

個別採取方法は告示化することになったが、全水銀を一括で試料採取する方法や金アマルガム捕集法は調査を行うこととなった。

中央環境審議会答申（水銀に関する水俣条約を踏まえた水銀大気排出対策の実施について：平成28年6月14日）

全水銀を一括で試料採取する方法や、金アマルガム捕集法等の湿式吸収法以外の測定方法等について検討すべき

（全水銀を一括で試料採取する方法）

- メインストリームサンプリング：1つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引で採取し、粒子状水銀を捕集した後、同じ流量でガス状水銀を捕集する方法
- サイドストリームサンプリング：1つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引で採取し、粒子状水銀を捕集した後、試料ガスの一部を分岐し、ガス状水銀を捕集する方法

排出ガス中の水銀の形態と測定方法

燃焼排出ガス中の水銀化合物

Hg ⁰ (金属水銀)	}	ガス状水銀
Hg ²⁺ (HgCl ₂ 等)		
ダストに付着したHg		粒子状水銀

国	主な規格	測定対象
日本	JIS K 0222 (排ガス中の水銀分析方法)	<u>全水銀</u> <u>(令和4年3月22日改正)</u>
	<u>平成28年環境省告示94号</u> <u>(排出ガス中の水銀測定法)</u>	<u>全水銀</u> <u>(令和4年9月22日改正)</u>
	JIS B 7994 (排ガス中の水銀自動計測器) ※	ガス状水銀 (令和3年8月20日改正)
米国	EPA Method29	全水銀
	EPA Method30A※	ガス状水銀
	EPA Method30B	ガス状水銀 (形態別測定も可能)
	ASTM Method D 6784(Ontario Hydro法)	全水銀及び形態別測定
EU	EU CEN(欧州標準化委員会) EN 13211	全水銀
	EU CEN(欧州標準化委員会) EN 14884※	ガス状水銀

※連続測定に関するもので、バッチ式測定のものではない

告示法の概要（測定対象・測定方式）

排出ガス中の水銀測定法

環境省告示第94号（平成28年9月26日、令和4年9月22日改正）

https://www.env.go.jp/air/suigin/post_11.html

測定対象

- **全水銀**（ガス状水銀 及び 粒子状水銀）

測定方式

- **バッチ測定**

※連続測定は現在の測定機では粒子状水銀が測定対象外であるなどの難点がある。

2. 告示法の概要

告示法の目次（主な改正内容）

	項目	主な改正内容
第 1	用語の定義	用語の追加
第 2	試料採取	メインストリームサンプリング、 サイドストリームサンプリング の追加
第 3	分析試料の調製	排ガス洗浄溶液の分析手順の追加
第 4	濃度測定	試料溶液の希釈溶液の規定の追加
第 5	水銀等の濃度の算出	分析回数の規定の追加
第 6	検出下限及び定量下限	
第 7	空試験	
備考		

2. 告示法の概要

(第1 用語の定義)

用語の定義の追加

第1 用語の定義

4 個別試料採取方法

二つのノズルを用いてガス状水銀及び粒子状水銀を個別に採取する方法

5 メインストリームサンプリング

一つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引で採取して、同じ流量で粒子状水銀及びガス状水銀を同時に捕集する方法

6 サイドストリームサンプリング

一つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引で採取して粒子状水銀を捕集し、試料ガスの一部を分岐してガス状水銀を同時に捕集する方法

2. 告示法の概要

(第2 試料採取)

試料採取

第2 試料採取

【改正前】

ガス状水銀及び粒子状水銀の試料採取は、可能な限り同じ開始時間とする。

【改正後】

試料採取は、個別試料採取方法、メインストリームサンプリング又はサイドストリームサンプリングの中から、試料採取場所、試料ガスの条件（等速吸引量や排出ガス中のダスト濃度等）及び測定器材等に適した方法を選択する。

試料採取時間は、100分以上とする。



個別採取方法、メインストリームサンプリング、
サイドストリームサンプリング共通

なお、試料採取に当たっては、事前の調査及び準備を十分に行うこと。また、**試料採取時の状況は、異常値や特異値が検出された際の測定結果の検証に必要な情報であるため、必ず記録すること。**

試料採取（個別試料採取方法）

第2 1 個別試料採取方法

ガス状水銀

○JIS K 0222（排ガス中の水銀分析方法）が基本。

排出ガスの吸引量・・・100L程度

※バッチ稼働施設で、100Lの連続吸引が不可能な場合は、連続吸引可能な最大量

※排出ガス洗浄・・・鉍石等のばい焼ガスなど、二酸化硫黄の濃度の高い排出ガスや有機物の多い排出ガスは、硝酸（5%）/過酸化水素水（10%）溶液の吸収瓶を置いて排ガスを通し、二酸化硫黄、有機物を除く。ただし、洗浄液に吸収された水銀も分析すること

粒子状水銀

○試料採取方法は、JIS Z 8808に準拠（1000L程度）

※バッチ稼働施設で、1000Lの連続吸引が不可能な場合は、連続吸引可能な最大量

○分析は、湿式酸分解法－還元気化原子吸光法又は加熱気化原子吸光法。



● 従前の方法

二つのノズルを用いてガス状水銀及び粒子状水銀を個別に採取する方法

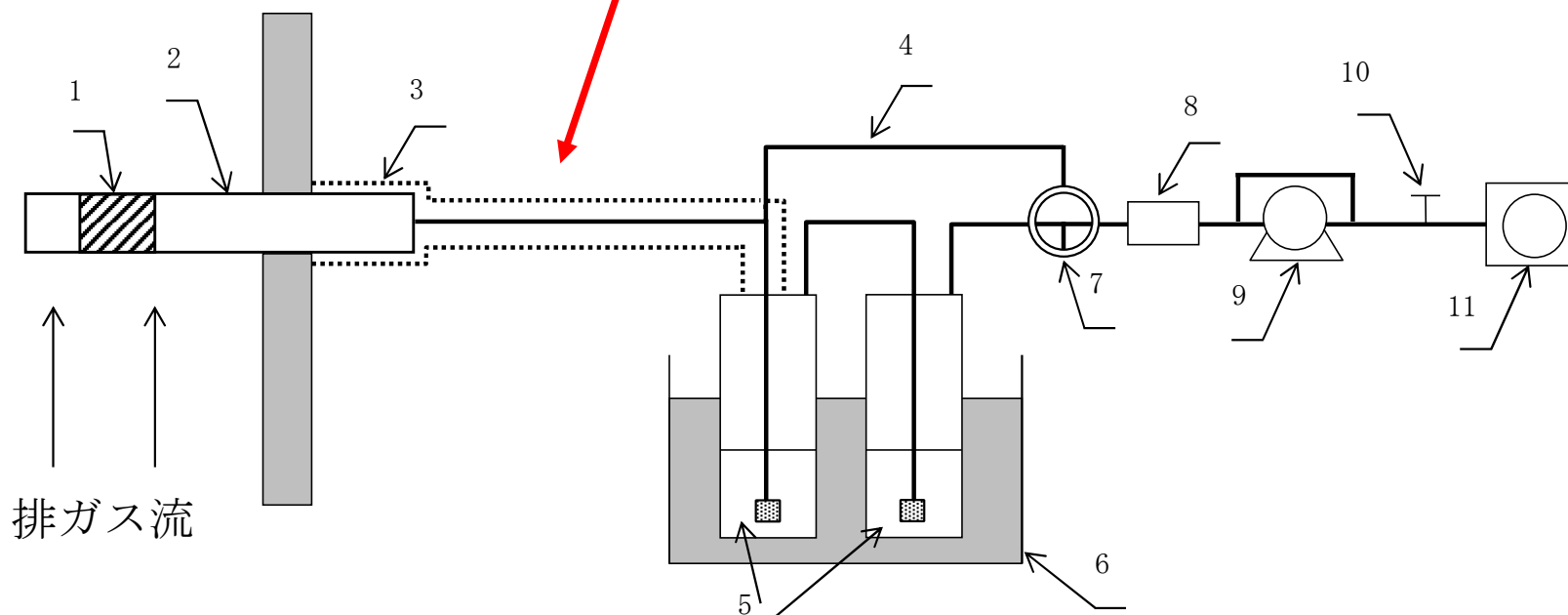
⇒ 「個別試料採取方法」と定義

ガス状水銀の試料採取（１）

第２ 試料採取 １ 個別試料採取方法（１） ガス状水銀の試料採取方法

試料採取装置の構成（一例）

留意事項：吸収瓶の直前までの導管を保温する



- | | | | | |
|--------|-----------|----------|---------|------------|
| 1：ろ過材 | 2：採取管 | 3：保温ヒーター | 4：バイパス | 5：吸収液 |
| 6：冷却槽 | 7：流路切換コック | 8：乾燥管 | 9：吸引ポンプ | 10：流量調整コック |
| 11：流量計 | | | | |

ウ 試料採取 (ア) 試料採取位置

流速の分布が均一な位置を選ぶ。

ガス状水銀の試料採取（2）

（イ）吸収瓶

吸収瓶は、あらかじめ5%硝酸及び水で洗浄し乾燥したものとする。吸収液を100mL入れ、冷却槽に入れて冷却する。吸収瓶は、ろ過型又は円筒ろ過型のバブラー付きのものが望ましい。また、採取に当たっては、**吸収瓶は2本以上を直列に連結**する。なお、試料採取に当たって排出ガスの洗浄を行う場合は、**洗浄のための瓶と吸収瓶の間に空瓶を1個置く**。

（注）最終の吸収液中の水銀量が、**全吸収液中の水銀量の5%以下又は定量下限以下**であること。また、2本以上の吸収瓶が必要な場合、1本目の吸収瓶の交換によって、吸収液の水銀吸収能力を維持してもよい。

（ウ）吸引量

吸引流速を0.5～1.0L/分とし、吸引量は100L程度とする。ただし、吸収液の過マンガン酸カリウムの色が消失するまで吸引してはならない。

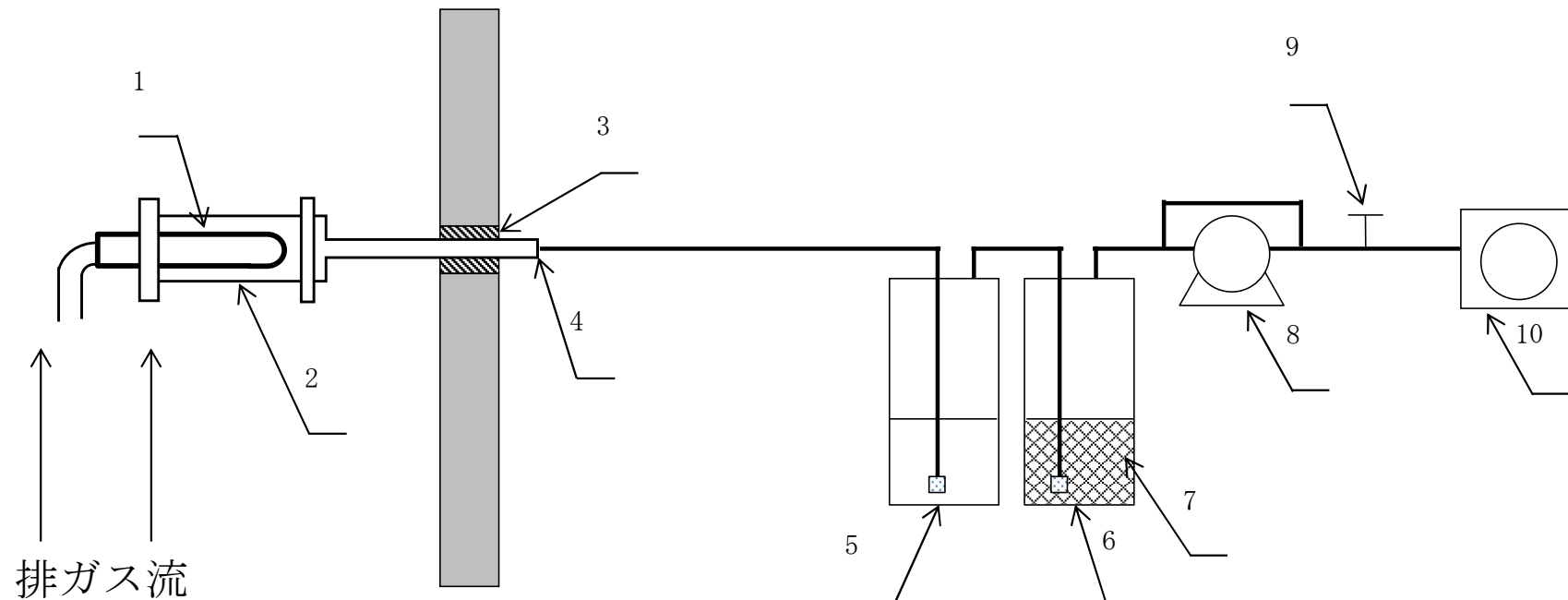


紫色が失われた吸収瓶では二酸化マンガンのによる酸化一吸収に移行し、水銀の一部が下流にリークするようになる。これを後段の吸収瓶で吸収するためには、後段の吸収瓶に紫色が残っていなければならない。
※この場合も、再後段の水銀量は全体の5%以下である必要があるため、注意が必要

粒子状水銀の試料採取（１）

第２ 試料採取 1 個別試料採取法方法（２） 粒子状水銀の採取方法

試料採取装置の構成（一例）



- | | | | |
|-------------|-------------|-----------|-----------|
| 1 : 円筒ろ紙 | 2 : ダスト捕集器 | 3 : 耐熱材 | 4 : 連結管 |
| 5 : 硫酸化物吸収瓶 | 6 : ミスト除去瓶 | 7 : ガラス繊維 | 8 : 吸引ポンプ |
| 9 : 吸引流量調整弁 | 10 : ガスメーター | | |

粒子状水銀の試料採取（2）

試料の採取方法は、**JIS Z 8808の10（ダスト試料の採取方法）**の規定によることとし、**1000L程度以上**採取する。

ア. 測定位置

試料の採取位置は代表的な性状のガスが採取できる位置とし、JIS Z8808の5（測定位置、測定孔及び測定点）に規定する測定点のうち、可能な限り**平均流速に近い地点**とする。

イ. JIS Z 8808に準じて、排出ガスの温度、圧力、水分量及び密度を測定し、測定点における排出ガス流速を計算する。

（注）一酸化炭素、酸素などの連続測定を同時に行う場合には、原則として試料採取時間帯の1時間以上前から終了まで連続して行い、運転状態の同時確認を行う。

ウ. 試料ガスの採取量及び採取時間を考慮して吸引流量を算出し、等速吸引となるようにノズルの内径を決定する。

エ. 採取装置を組み立て、**漏れ試験**を行う。漏れ試験は、**採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメーターの指針が停止していればよい。**この**試験結果を記録**しておく。

粒子状水銀の試料採取（3）

オ. 採取管のノズルを、排出ガスの流れと逆向きにして測定孔から測定点まで挿入し、ガスメーターの指示値を読み取る。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズル方向を排出ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引によって排出ガスを吸引する。

(注) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排出ガス流速に対して**相対誤差 $-5\sim+10\%$ の範囲内**とする。排出ガスの流速を60分間ごとに測定し、等速吸引量を調節することが望ましい。また、等速吸引を行っているうちに吸引流量が低下し、等速吸引が困難な場合には、吸引を一時停止し、捕集部のろ過材などを交換する。

(注) **試料採取中少なくとも1回は採取装置の漏れ試験を行う。この場合は、試料採取点の酸素の濃度と採取装置のポンプ出口の酸素の濃度とに差がないことにより漏れがないことを確認する。この試験結果は記録しておく。また、フィルター捕集部のろ過材の交換などでラインが外された場合には、復帰後に必ず行う。 ※酸素の濃度の測定は、JIS K 0301による。**

カ. ガスメーターの温度及び圧力を記録しておく。

キ. 試料ガスの必要量を吸引採取したならば、採取管のノズルを再び逆向きにし、吸引ポンプを停止し、ガスメーターの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

全水銀を一括で採取する方法の追加

- メインストリームサンプリング
一つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引で採取して、同じ流量で粒子状水銀及びガス状水銀を同時に捕集する方法
- サイドストリームサンプリング
一つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引で採取して粒子状水銀を捕集し、試料ガスの一部を分岐してガス状水銀を同時に捕集する方法

試料採取（メインストリームサンプリングの追加）

第2の2 メインストリームサンプリング

JIS K0222の5.4.1によるほか、次のとおりとする。

- (1) 採取量は、1000 L程度以上とする。
- (2) 吸引流量が20 L／分を超過する場合は、吸収液後段への液はねの発生等が生じることがあるので、個別試料採取方法又はサイドストリームサンプリングでの採取を選択することが望ましい。
- (3) 最終の吸収液中の水銀量が全吸収液中の水銀量の5％を超過する場合は吸収瓶の本数を増やす。
- (4) 吸収瓶は、バブラー部分が十分に吸収液に浸るものを用いる。

高吸引流量の場合の留意事項

(2) 吸引流量が20 L/分を超過する場合は、吸収液後段への液はねの発生等が生じることがあるので、個別試料採取方法又はサイドストリームサンプリングでの採取を選択することが望ましい。



20L/分を超えると、吸収液瓶内の液が跳ねて後段へ流れることが懸念される。

このような場合、飛散流出する液（水銀）の回収及び後ろの機器の保護のため、**吸収瓶の後ろに空瓶を置く。**

※空瓶の洗浄液についても水銀の定量を行う。





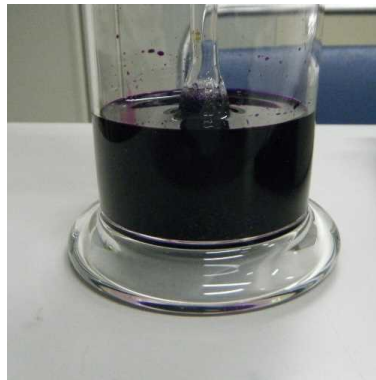
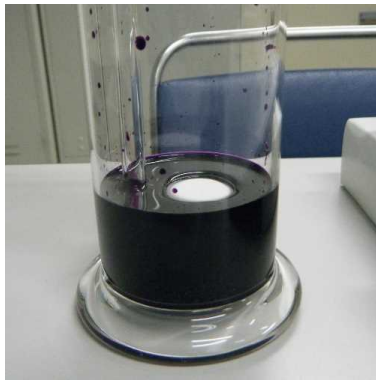
写真 30L/分で100分吸引した場合の液はねの状況

メインストリームサンプリングで使用する吸収瓶について

(4) 吸収瓶は、バブラー部分が十分に吸収液に浸るものを用いる。



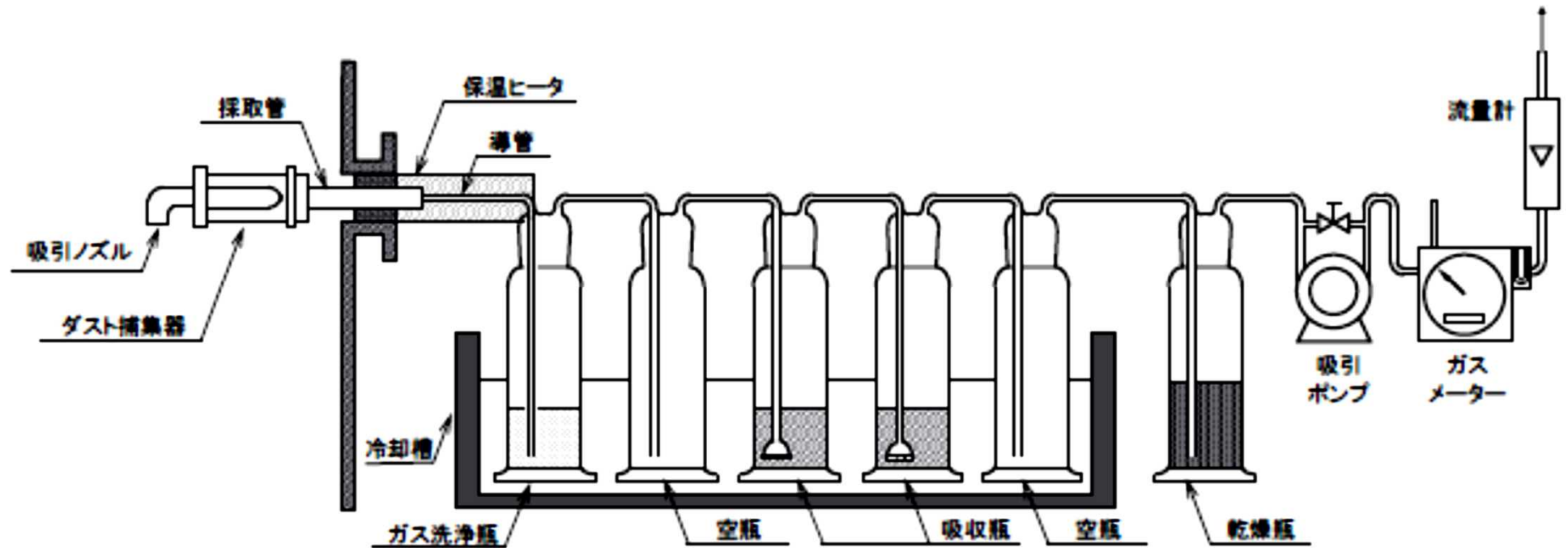
市販されている500mL吸収瓶を使用する場合、吸収液100mLでは棒・板フィルターともに、フィルター部分が完全に浸らない。
⇒ 一般的な吸収瓶であれば、吸収液を150mLで十分に浸るようになる。

	棒フィルター	板フィルター
一般的な 500mL容吸収瓶		
吸収液100mLを 入れたところ		

試料採取（メインストリームサンプリングの追加）

メインストリームサンプリングの装置構成例

（出典：JIS K0222：2022）



試料採取（メインストリームサンプリングの追加）

試料採取の準備

(1) 吸収瓶の準備

吸収瓶に吸収液を100～150 mL入れ、冷却槽内に設置し、冷却する。バブラー付きの吸収瓶を使用する場合、バブラーが十分吸収液に浸るように吸収液の量を調整する。

● 吸収液 (JIS K0222 5.3.3 c) 吸収液1)

ビーカーに水800 mL をとり、JIS K 8951 に規定する硫酸60 mL を加える。この溶液に、JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム22 g をかくはんしながら徐々に加え、JIS K 8180 に規定する塩酸2 mL を加え完全に溶解させる。この溶液をメスフラスコ1000 mL に移し、水を標線まで加える。調製後は、着色ガラスに保存する。



2%過マンガン酸カリウム/10%硫酸溶液。

欧州規格（EN13211）と同等のもの。

※個別採取法、サイドストリームサンプリングの吸収液と比較して過マンガン酸濃度が高く、粘性がある。

劣化しやすいため、長期間の保存は避ける。

試料採取（メインストリームサンプリングの追加）

試料採取の準備

(2) ガス洗浄瓶の準備

試料採取に当たって排ガスの洗浄を行う場合、ガス洗浄瓶にガス洗浄溶液を100 mL～150 mL 入れ、吸収瓶上流で試料ガスを洗浄する。吸収瓶の容量及びガス洗浄溶液の液量は、吸引流量に応じ調整する。

(3) 装置の組立

試料採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管のノズルの口を塞いで吸引ポンプを作動させ、流量計の指針が停止していることを確認する。漏れ試験の際には吸収液の逆流などに十分注意する。

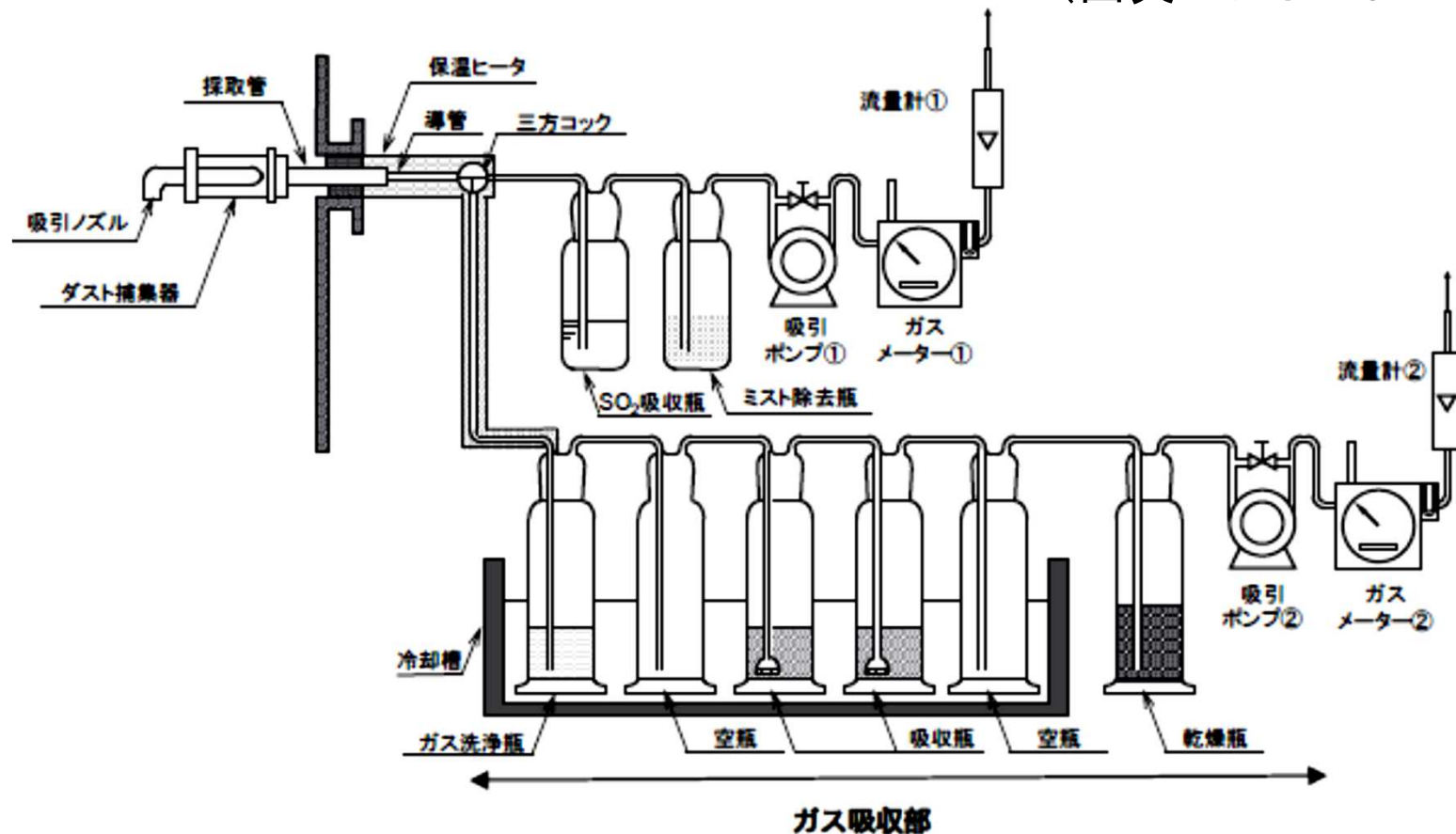
試料採取（サイドストリームサンプリングの追加）

第2の3 サイドストリームサンプリング

JIS K0222の5.4.2によるほか、**ガス状水銀は100 L程度、粒子状水銀は1000 L程度以上**採取する。

サイドストリームサンプリングの装置構成例

（出典：JIS K0222：2022）



試料採取（サイド・ストリームサンプリングの追加）

試料採取の準備

(1) 吸収瓶の準備

吸収瓶に吸収液を100~150 mL入れ、冷却槽内に設置し、冷却する。
バブラー付きの吸収瓶を使用する場合、バブラーが十分吸収液に浸るように吸収液の量を調整する。

(2) ガス洗浄瓶の準備

試料採取に当たって排ガスの洗浄を行う場合、ガス洗浄瓶にガス洗浄溶液を100 mL~150 mL 入れ、吸収瓶上流で試料ガスを洗浄する。
吸収瓶の容量及びガス洗浄溶液の液量は、吸引流量に応じ調整する。

試料採取（サイド・ストリームサンプリング）の追加

試料採取の準備

(3) 装置の組立

- 3.1) 三方コックより後のガス吸収部だけを組み立て、吸引導管の先端に三方コックを装着し、ガス吸引部の漏れ試験を行う。漏れ試験では、三方コックのガス吸収部を閉じ、吸引ポンプ②を作動させ、流量計②の指針が停止していることを確認する。
- 3.2) 試料採取装置を組み立て、三方コックのガス吸収部への流路を閉じ、吸引ノズル及び吸引ポンプ①への流路を開けた状態（ \oplus ）で、吸引ノズルの口を塞いで吸引ポンプ①を作動させ、流量計①の指針が停止していることを確認する。

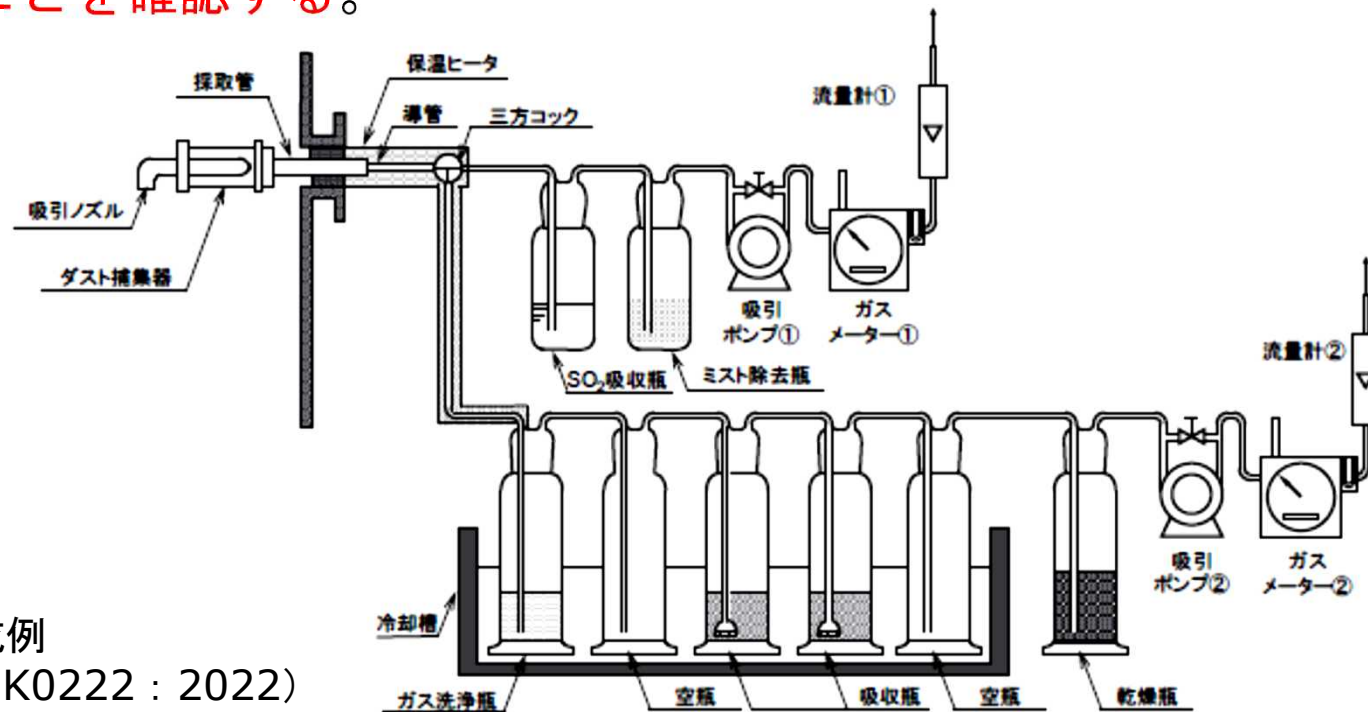


図 装置構成例
(出典：JIS K0222：2022)

2. 告示法の概要

(第3 分析試料の調製)

ガス状水銀の分析試料の調製（1）

第3 分析試料の調製 1（3）操作

ア 試料ガスを通じた吸収液をフラスコに移す。その際、**吸収瓶ごとにフラスコを分ける**。吸収瓶を少量の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（20g/L）及び水で洗い、それぞれのフラスコに加える。試料採取に用いた採取管、導管及び吸収瓶について、5%硝酸で洗い、それぞれのフラスコに加える。以下、**フラスコごとに操作**を行う。

（注）試料ガス中に有機物を含まない場合には、以下のイの操作は省略できる。
この場合には、アの吸収液を適当なビーカーに移し、次ページウの操作を行う。

ガス状水銀の分析試料の調製（2）

イ 還流冷却器を取り付け、突沸を避けながら静かに加熱し、1時間煮沸する。この間に、過マンガン酸カリウムの色が消失する場合には、温度を約60℃に下げ、過マンガン酸カリウム溶液（50g/L）2mLを加え、再び煮沸し、過マンガン酸カリウムの色が約10分間残るまでこの操作を繰り返す。温度を40℃以下に冷却する。

（注） 過マンガン酸カリウムの色が消失しても、二酸化マンガンが生成しているときは過マンガン酸カリウム溶液の追加は行わない。

ウ 溶液を振り混ぜながら塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（200g/L）を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。

（注） 水銀の損失が考えられるため、過剰の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液の添加は避ける。

エ 冷却後、溶液を全量フラスコ300mLに移し、水を標線まで加え、試料溶液とする。

オ 試料溶液に用いたものと同量の吸収液について、アからエと同様な操作を行い、空試験用溶液とする。

粒子状水銀の分析試料の調製（1）

第3 分析試料の調製

ろ紙に付着した粒子状水銀を以下の方法により、ろ紙全量を湿式酸分解して試料溶液とする。ただし、加熱気化－原子吸光法を用いる場合は、分析試料の調製を省略できる。

- ア. ろ紙を分解フラスコに入れ、水を加えて約50mLとする。
- イ. 分解フラスコを冷水で冷やししながら、硝酸20mLを少しずつ加え、静かに混合した後、硫酸（1+1）20mLを少しずつ加える。
- ウ. フラスコ内の反応が止むまで冷水中で放置した後、過マンガン酸カリウム溶液（30g/L）20mLを加えて振り混ぜ、室温で約15分間放置する。
- エ. 過マンガン酸カリウムの色が消えたときは、溶液の赤紫色が15分間持続するまで、過マンガン酸カリウム溶液（30g/L）を少量ずつ加える。

粒子状水銀の分析試料の調製（2）

オ. ペルオキソニ硫酸カリウム溶液（50g/L）10mLを加え、約95°C以上の水浴中に分解フラスコ溶液部分を浸して2時間加熱する。

（注）ペルオキソニ硫酸アンモニウムを用いてもよい。いずれも溶液中の水銀は1.0 μ g/L以下とする。

カ. 液温を約40°Cとし、尿素溶液（10g/L）10mLを加え、溶液を振り混ぜながら、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（20g/L）を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。

キ. これをガラス繊維又はガラス繊維ろ紙でろ過し、全量フラスコ200mLに入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

ガス洗淨溶液の調製方法の追加

第3 1 (3) (注) ガス洗淨溶液の調製

- (1) 試料ガスを通じたガス洗淨溶液及び後段の空瓶にたまった水分をフラスコ250 mLに移す。ガス洗淨瓶を少量の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (20 g/L) 及び水で洗い、フラスコに移し、水を標線まで加える。
- (2) この溶液の5 mL を分取し、濃塩酸0.25 mL と濃硫酸0.25 mL とを加え、15 分間冷却する。
- (3) 飽和の過マンガン酸溶液を冷却しながら0.25 mL ずつ、過マンガン酸カリウムの色が残るまでゆっくり加える。試料ガス中に有機物を含まない場合には、4)の操作は省略し、5)の操作を行う。
- (4) ペルオキソニ硫酸カリウム溶液 (50 g/L) 75 mL を加え、時計皿で蓋をして95 °Cに加熱する。2 時間維持した後、室温まで冷却する。その際、過マンガン酸カリウムの色が消失しないよう注意する。
- (5) 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (100 g/L) 1 mL を加え、分析用試料とする。
- (6) 試料溶液に用いたのと同量のガス洗淨溶液について、1)~5)と同様な操作を行い、操作ブランク試験用溶液とする。

2. 告示法の概要

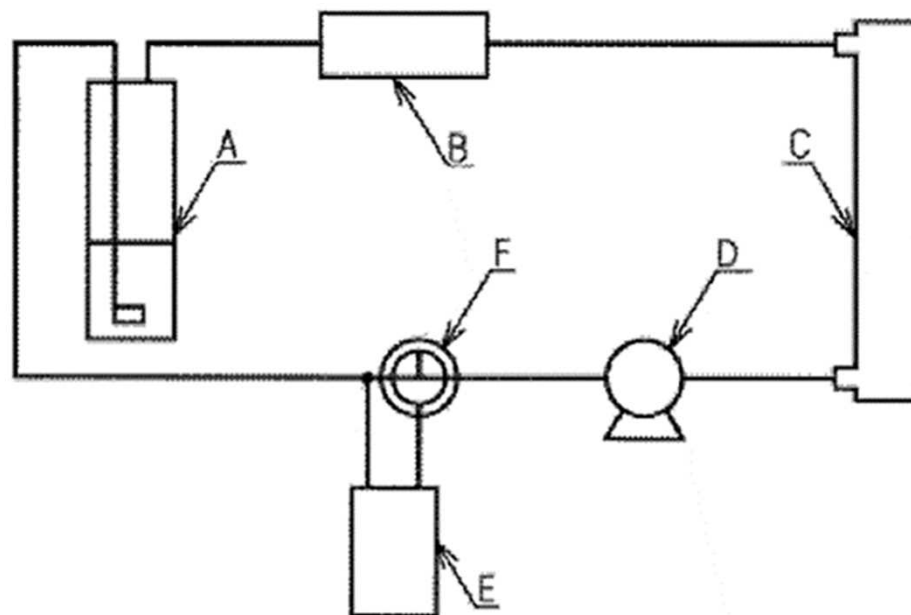
(第4 濃度測定)

ガス状水銀の濃度測定

第4 濃度測定

濃度測定（還元気化－原子吸光分析法）

※密閉循環方式の装置の構成（一例）（出典：JIS K 0222:2022）



A : 還元容器

B : 乾燥管

C : 吸収セル

D : 空気ポンプ

E : 水銀除去装置

F : バイパスコック

濃度測定（試料溶液の希釈溶液の規定の追加）

第4の1（3）ア（注）2.

試料溶液の希釈には、水銀希釈用溶液を使用する。



「第3 分析試料の調製」では、水で定容する。
「第4 濃度測定」において、さらに試料溶液を希釈する必要がある場合、水による希釈では希釈後の数時間で大きな水銀損失が見られるため、希釈には水銀希釈用溶液を使用することとした。

（告示94号及びJIS K 0222では、溶液中の水銀は容易に散逸し得るため、水銀標準溶液を調製（希釈）する際には、Lシステインを加えた水銀希釈溶液を使用することとなっているが、試料溶液の希釈については記載されていない。

メインストリームサンプリングで高濃度の水銀を捕集した場合、試料溶液中の水銀濃度が数 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に達することがある。分析機器に導入される水銀量が ng のオーダーの場合、試料溶液をさらに高倍率で希釈することになり、その過程での水銀の損失を防ぐ必要がある。）

粒子状水銀の濃度測定

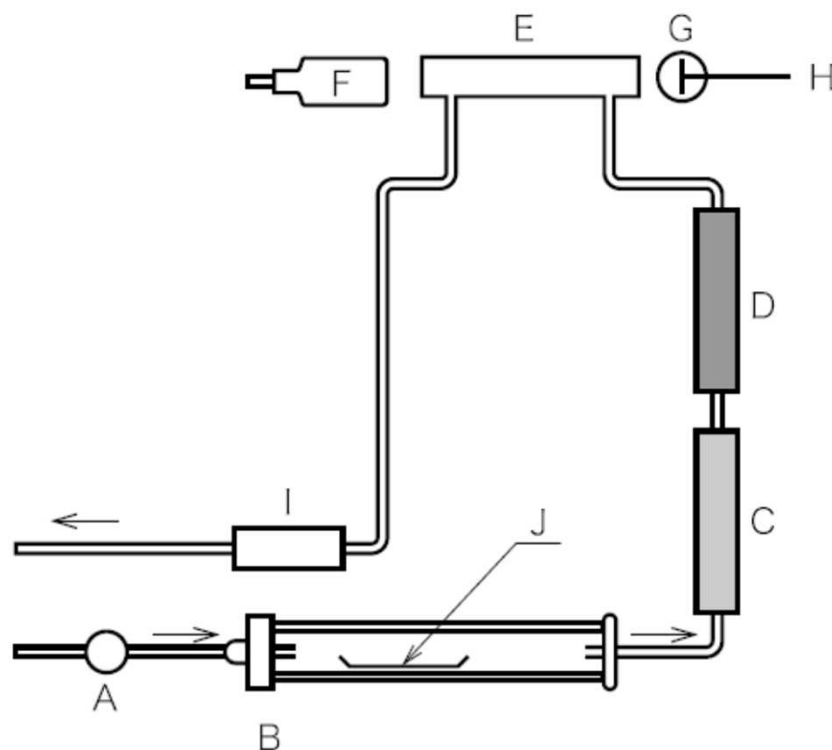
第4 濃度測定

粒子状水銀の濃度の測定方法は、ガス状水銀の濃度の測定方法（還元気化－原子吸光法）又は、加熱気化－原子吸光法を用いる。加熱気化－原子吸光法の場合は、粒子状水銀が付着したろ紙全量を用いて測定する。

濃度測定（加熱気化－原子吸光法）

（出典：JIS K 0102:2016）

※加熱気化装置の一例



- A: ガス流量調整器
- B: 試料加熱燃焼管
- C: 燃焼ガス処理部
- D: 金アマルガム捕集管
- E: 吸収セル
- F: 水銀測定用の光源
- G: 原子吸光用検出器
- H: 水銀検出部
- I: 水銀回収部
- J: 試料ポート

2. 告示法の概要

(第5 水銀等の濃度の算出)

酸素濃度補正

第5 水銀等の濃度の算出

酸素濃度補正

測定結果の補正方法は、他の有害大気汚染物質と同様、標準酸素濃度補正方式を導入することとし、以下の式によって所定の酸素の濃度に換算したものを濃度とする。

$$C = (21 - O_n) / (21 - O_s) \times C_s$$

C：酸素の濃度 O_n における濃度（0℃、101.32 kPa）（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

O_n ：施設ごとに定める標準酸素濃度（%）

O_s ：排出ガス中の酸素の濃度（%）。ただし、排出ガス中の酸素の濃度が20%を超える場合は、 $O_s = 20$ とする。

C_s ：排出ガス中の実測水銀濃度（0℃、101.32 kPa）（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

施設の種類	O_n (%)
一の項、二の項 (石炭燃焼ボイラー等)	6
七の項 (セメント製造施設)	10
八の項、九の項 (廃棄物焼却炉等)	12

(注) 1. 「施設の種類」は、施行規則別表第3の3に掲げる項を示す。

2. 上表に記載のない項に掲げる施設については、酸素濃度補正は不要（※）。

※非鉄金属の精錬又は精製の用に供する施設（施行規則別表第3の3の3の項から6の項に掲げる施設）については、個別の工程や施設ごとに燃焼温度、空気比等の燃焼条件が異なり、排出ガス中の残存酸素により評価することが困難であると認められることから、標準酸素濃度補正を行わない。同様に、熱源として電気を使用する施設（施行規則別表第3の3の8の項に含まれる、廃棄物を処理する製鋼用電気炉等）についても、排出ガス中酸素濃度が一般大気程度の比率であることから、標準酸素濃度補正を行わない。 40

水銀等の濃度の算出（分析回数の規定の追加）

第5のエ（7）

分析は、試料採取ごとに同一分析用試料溶液について2回以上行い、その平均値を求める。



より正確な値を得るため、日本産業規格と同一の方法を採用することが妥当と判断し、追加する。

試料溶液ごとに2回以上（1連目を2回以上、2連目を2回以上）分析を行い、平均値（1連目の平均値、2連目の平均値）を求める。

2. 告示法の概要

(第6 検出下限及び定量下限)

検出下限及び定量下限（1）

第6 1 分析装置の検出下限及び定量下限

最低濃度の検量線作成用標準液を測定し、定量する。この操作を5回以上繰り返し、得られた測定値から式3により標準偏差を求め、その3倍を装置の検出下限、10倍を装置の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は、有効数字1桁で表し、定量下限は検出下限と同じ桁まで丸める。

ここで得られた装置の検出下限が1ngより大きいときには、器具、機器などを確認して、この値以下になるよう調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用する分析装置の状態などによって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用する分析装置及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$\text{式3} \quad S = \left\{ \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \right\}^{1/2}$$

S : 標準偏差

x_i : 測定値 (ng)

\bar{x} : 測定値の平均 (ng)

n : 測定回数

検出下限及び定量下限（2）

第6 2 測定方法の検出下限及び定量下限

試料ガスを通じず分析試料の調製までの操作を行った吸収液及びろ紙に、式4によって算出した量の水銀溶液を添加し、測定に用いるのと同量調製し、それぞれ濃度を測定する。この操作を5回以上繰り返す、得られた測定値から式3により標準偏差をガス状水銀及び粒子状水銀についてそれぞれ求め、その3倍を測定方法の検出下限、10倍を測定方法の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は、有効数字1桁で表し、定量下限は検出下限と同じ桁まで丸める。

この測定法の検出下限及び定量下限は、前処理操作及び測定条件によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作及び測定条件を変更した場合には必ず確認する。

$$\text{式 4} \quad Q = QL' \times v / v_i$$

Q : 水銀の添加量 (ng)

QL' : 分析装置の定量下限 (ng)

v : 測定用試料の液量 (mL)

v_i : 分析装置への注入量 (mL)

検出下限及び定量下限（3）

第6 3 試料ガスにおける検出下限及び定量下限

試料ガスにおける検出下限及び定量下限は、試料ガスの採取量などによって異なってくるため、式5及び式6によってガス状水銀及び粒子状水銀についてそれぞれ試料ごとに求める。

$$\text{式 5} \quad C_{DL} = DL \times (v / v_i) / V_s$$

$$\text{式 6} \quad C_{QL} = QL \times (v / v_i) / V_s$$

C_{DL} : 試料ガスにおける検出下限 (0°C、101.32kPa) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_{QL} : 試料ガスにおける定量下限(0°C、101.32kPa) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

DL : 測定方法の検出下限 (ng)

QL : 測定方法の定量下限 (ng)

v : 測定用試料の液量 (mL)

v_i : 分析装置への注入量 (mL)

V_s : 試料ガスの採取量 (0°C、101.32kPa) (L)

(参考) 検出下限及び定量下限の目安

検出下限及び定量下限については、下表のとおり、「水銀に関する水俣条約を踏まえた水銀大気排出対策の実施について（第一次答申）」の別紙「排ガス中の水銀測定方法」の参考3. 精度評価において記載されている検出下限及び定量下限を参考としてください。

表 ガス状水銀及び粒子状水銀の検出下限及び定量下限（単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

	ガス状水銀	粒子状水銀
検出下限	0.03	0.0003
定量下限	0.11	0.0011

* 「水銀に関する水俣条約を踏まえた水銀大気排出対策の実施について（第一次答申）」の別紙「排ガス中の水銀測定方法」の参考3. 精度評価から抜粋。

2. 告示法の概要

(第7 空試験)

空試験（１）

第７ 空試験

- 操作ブランク試験・・・捕集剤、吸収液、前処理時等に使用する試薬などの汚染のレベルを確認する空試験
- トラベルブランク試験・・・試料ガス採取準備時から採取試料の運搬までの汚染を確認するための空試験

第７ １ 操作ブランク試験

試料採取用と同一のロットの捕集剤及び吸収液を用意し、分析試料の調製及び濃度測定の手続きを試料と同様に行う。

試薬のロットが変わるときなど、一定の周期で定期的に行う。

また、次の場合には、結果が十分低くなるようにしておくことが望ましい。

1. 新しい試薬又は機器を使用したり、修理した機器を使用したりするなどの前処理操作に大きな変更があった場合。
2. 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。

空試験（2）

第7 2 トラベルブランク試験

採取操作以外は試料と全く同様に扱い、持ち運んだものについて分析試料の調製及び濃度測定の手続きを試料と同様に行う。

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（電気集じん機で集められた灰などによる汚染）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**。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、あらかじめ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が提示できるようにしておく**。

トラベルブランク試験を行う場合には、少なくとも**3試料以上**行い、その結果の平均値（ e ）を求めて、次のように**測定値の補正を行う**。

- (1) 同等（等しいか、小さい）とみなせる（ $e \cong a$ ）とき → 移送中の汚染は無視できる。
- (2) ($e > a$) のとき
 - ア ($e \leq d$) であり、($d \geq f$) の場合 → 測定値からトラベルブランク値を差し引く。
 - イ ($e > d$) 又は ($d < f$) の場合 → 欠測扱いとする。
(汚染の原因を発見して取り除いた後、再度、試料ガスの採取を行う)

e : トラベルブランク値 a : 操作ブランク値 d : 測定値 f : トラベルブランクの標準偏差の10倍

3. パブリックコメントの 結果について

パブリックコメントでのご意見①

【試料採取】

試料時間を100分以上とするとされているが、施設の作業時間が短い等、連続吸引が不可能な場合には、連続吸引可能な最大吸引量としてよいか。



現行の排ガス中の水銀測定方法は、「大気汚染防止法の一部を改正する法律等の施行について（平成28年9月26日付け環水大大発第1609264号 環境省水・大気環境局長通知）」の第4（2）において、試料採取に関して告示で規定された吸引量の連続吸引が不可能な場合は、連続吸引可能な最大吸引量を採取する、とされています。この考え方をメインストリームサンプリング及びサイドストリームサンプリングにも適用します。

また、今回新たに規定する試料採取時間についても上記の通知の考え方を準用し、告示で規定された時間の連続吸引が不可能な場合は、連続吸引可能な最長時間で採取することが適切と考えています。なお、本内容は、改正告示公布後に発出する予定の地方公共団体あて通知にも、記載予定です。

パブリックコメントでのご意見②

【第5 水銀等の濃度の算出 エ（ア）】

「分析は、試料採取ごとに同一分析用試料溶液について2回以上行い、その平均値を求める。」とあるが、なぜこのような規定が加わったのか。



同一試料の分析回数については、2022年3月改正の日本産業規格K0222（排ガス中の水銀分析方法）において、「分析は、試料採取ごとに同一分析用試料溶液について2回以上行い、その平均値を求める。」ことが規定されています。

今回の告示改正にあたり、上記の内容を踏まえた有識者による検討を行った結果、より正確な値を得るために日本産業規格と同一の方法を採用することが妥当と判断し、追加することとしました。試料溶液ごとに2回以上（1連目を2回以上、2連目を2回以上）分析を行い、平均値（1連目の平均値、2連目の平均値）を求めることとしています。

御清聴ありがとうございました

環境省HP（水銀大気排出対策）

http://www.env.go.jp/air/suigin/post_11.html