

ガス成分の測定方法

第2版

2019年5月

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。そのため、初版の測定方法では、4段フィルタのうちのポリアミドフィルタには孔径1 μmの市販品を例示し、孔径0.45 μmの市販品で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としていた。しかし、孔径1 μmの市販品が販売中止となり、現状で入手できるポリアミドフィルタが孔径0.45 μmの市販品となるため、第1章のフィルタパック法を採用する際にはポンプによる吸引能力を事前に確認する必要がある、吸引できない場合には、第2章のデニューダ法を検討してほしい。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.....	3
2.1 試料採取装置.....	3
2.2 前処理.....	5
2.3 分析装置.....	5
2.4 使用器具.....	5
2.5 試薬.....	6
3. 試料採取.....	6
3.1 フィルタの準備と枚数.....	6
3.2 捕集準備.....	9
3.3 試料採取.....	10
3.4 二重測定用試料の採取.....	11
4. 試験液の調製.....	11
4.1 試料フィルタの抽出.....	11
4.2 ブランクフィルタの抽出.....	11
4.3 二重測定用フィルタの抽出.....	12
5. 試験操作.....	12
6. 濃度の算出.....	12
7. 精度管理.....	13
7.1 検出下限値、定量下限値の測定.....	13
7.2 操作ブランク値の測定.....	15
7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正.....	15
7.4 二重測定.....	17
7.5 装置の感度変動.....	18
7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認.....	19
8. 参考文献.....	19
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.....	20

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.....	21
2. 装置及び器具.....	24
2.1 試料採取装置.....	24
2.2 前処理.....	26
2.3 分析装置.....	26
2.4 使用器具.....	26
2.5 試薬.....	26
3. 試料採取.....	27
3.1 デニューダの準備.....	27
3.2 捕集準備.....	29
3.3 試料採取.....	29
3.4 二重測定用試料の採取.....	29
4. 試験液の調製.....	30
4.1 デニューダの抽出.....	30
4.2 ブランク用デニューダの抽出.....	30
4.3 二重測定用デニューダの抽出.....	30
5. 試験操作.....	30
6. 濃度の算出.....	31
7. 精度管理.....	31
7.1 検出下限値、定量下限値の測定.....	31
7.2 操作ブランク値の測定.....	31
7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正.....	33
7.4 二重測定.....	35
7.5 装置の感度変動.....	35
7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認.....	36
8. 参考文献.....	36

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

概要に示したように、初版の測定方法では、4段フィルタのうちのポリアミドフィルタには孔径1 μm の市販品を例示し、孔径0.45 μm の市販品では圧力損失が大きく、ポンプの能力によっては吸引でない可能性があるとしていた。しかし、孔径1 μm の市販品が販売中止となり、現状で入手できるポリアミドフィルタが孔径0.45 μm の市販品となるため、本章のフィルタパック法を採用するにはポンプによる吸引能力を事前に確認する必要があり、吸引できない場合には、第2章のデニューダ法を検討してほしい。

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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.66 nmol/m³)、HNO₃で0.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.5 nmol/m³)、HClで0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.47 nmol/m³) 及びNH₃で0.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、HNO₃で0.53～9.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、HClで0.46～2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及びNH₃で1.6～5.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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、章末の参考資料（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。

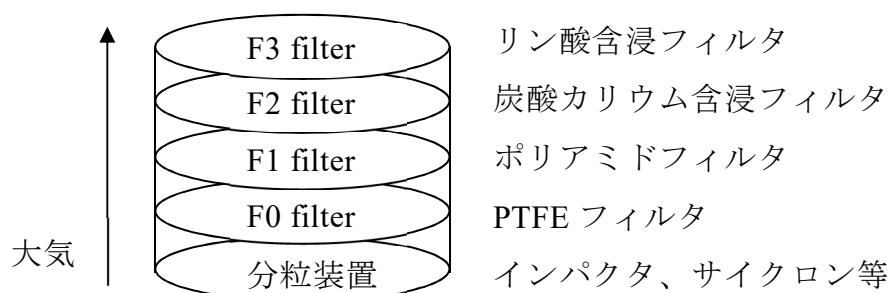


図 1-1 フィルタパックの構成図

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2.1-1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「成分測定用微小粒状物質捕集方法 第2版」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。または、これと同等以上の性能を有するもの。

(6) 流量測定部

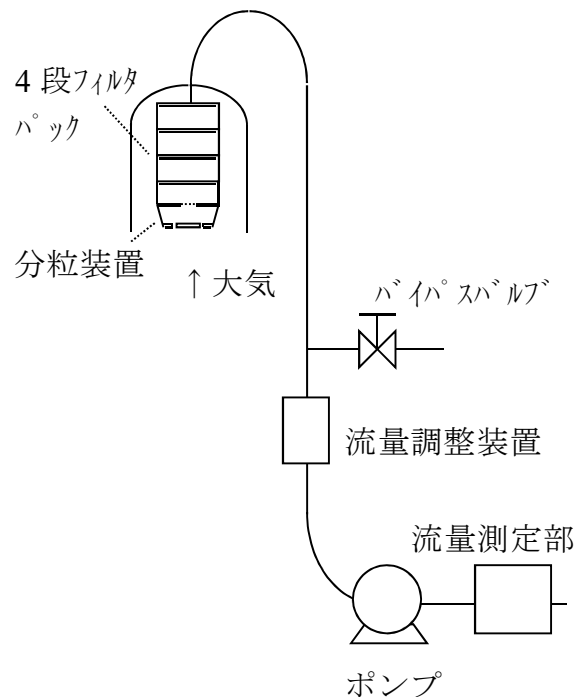


図 2.1-1 採取装置の構成例

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。また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）

(注6) 例えば、東京ダイレック製MCIサンブラ（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、以前市販されていた Pall 社製 Nylasorb（孔径 1 μm ）は現在では販売されていない。孔径が 0.45 μm と小さい市販品があるが、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、振とう機

2.3 分析装置

「イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）第3版」の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

「イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）第3版」の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)

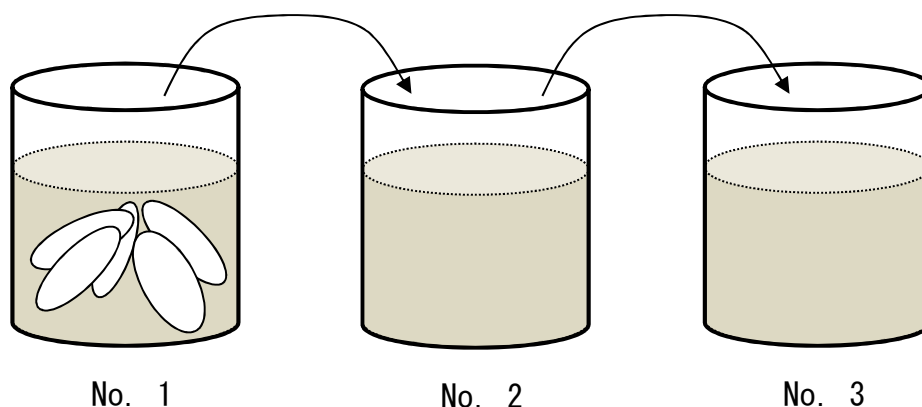
F0 及び F1 用のフィルタとして、市販されているものをそのまま使用する。(注 9)

(2) 酸性ガス捕集用含浸フィルタ (F2) の作成

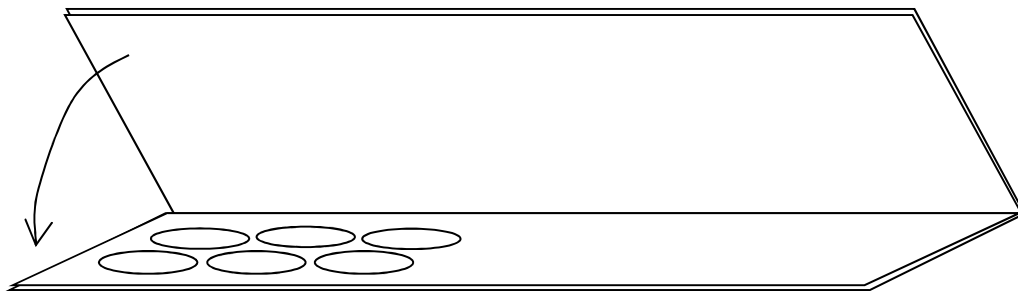
F2 用フィルタは、セルロースフィルタに、6%-炭酸カリウム (K_2CO_3) + 2%-グリセリン水溶液を含浸させたフィルタを使用する。

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

- ①6%-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 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。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。
- ②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、直径 47 mm 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。
- ③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 のビーカーに移す。全てのフィルタを移した後、No. 2 の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。
- ④さらに、別の清浄な 500 mL ビーカー (No. 3 とする) を用意し、③と同じ操作を繰り返す。



- ⑤大型のセルロースフィルタ (例えば 600 mm × 600 mm) を 2 枚重ねて用意し、半分に折っておく。含浸を終えたフィルタを重ならないように並べて、大型セルロースフィルタで挟んで抑え、余分な水分を取り除く。



⑥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/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、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。

- ①5%-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。
- ②~⑥ (2)の②~⑥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%、ポリアミドフィルタによる 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) 第 3 版」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

- ① 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。
- ② 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、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。
- ④ 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

トラベルブランクフィルタまたはフィールド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、4.1 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

「イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）第3版」の「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+}	$C = (M_{s,F0} - M_{b,F0}) \times E / V_{20} \quad \dots \text{式(5)}$
-------	---	---

C : 大気中のガス成分濃度または捕集した粒子状物質中の分析イオン成分濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

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またはフィールド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)

7. 精度管理

ガス成分の測定にあたり、以下に示す精度管理を実施する。なお、各精度管理項目の詳細や注意事項、ここに示されていない内容については「精度管理解説」を参照のこと。

F0 の PTFE フィルタで捕集した粒子状成分については、「イオン成分測定方法 (イオンクロマトグラフ法) 第 3 版」7.精度管理に従う。

ガス成分の下限值について以下に示す。

7.1 検出下限値、定量下限値の測定

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。

7.1.1 SO_2 の下限値

SO_2 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、 SO_2 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、 SO_2 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。

(1) 装置検出下限、装置定量下限

測定条件の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、装置検出下限値、装置定量下限値を算出する。

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。

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

各記号の意味は、6.濃度の算出の記載の通りである。

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

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

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

(2) 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を確認するために、方法検出下限値、方法定量下限値を算出する。

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。

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

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

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。

(3) 検出下限値、定量下限値

DL_i と DL_m 、 QL_i と QL_m 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。検出下限値及び定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等を確認して、低減するよう調整する(対処方法等については「精度管理解説」の4章も参照のこと)。

DL_i や QL_i は使用する分析装置や測定条件によって異なるため、分析装置や測定条件を変更した場合やカラムの劣化などにより分析装置の感度低下が見られた場合等には適宜(1)の操作を行い、十分に低いことを確認する。

DL_m や QL_m 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、これについての実施頻度や対処法は7.2に示す。

7.1.2 HNO₃ の下限値

7.1.1 に対して、F2フィルタは使用せず、SO₄²⁻の代わりにNO₃⁻の測定値を使用する。

7.1.3 HCl の下限値

7.1.1 と同様に行う。SO₄²⁻の代わりにCl⁻の測定値を使用する。

7.1.4 NH₃ の下限値

7.1.1 に対して、F2フィルタの代わりにF3フィルタを使用し、SO₄²⁻の代わりにNH₄⁺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、分析装置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。

【実施頻度】

測定条件や測定環境の影響を受けるため、器具、試薬、操作手順等を変更する場合や一連の作業毎に、その都度確認を行うこと。

【試料数】

操作ブランク用フィルタとして、捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも5試料(5枚)以上用意する。

【試験方法及び操作ブランク値の算出と評価】

捕集用フィルタと同一ロットの5試料以上の操作ブランク用フィルタについて、所定の操作を行い、測定対象の各成分の操作ブランク値を算出する。操作ブランク値の大気濃度への換算値は極力低減を図るように管理するが、大きくなった場合には、使用したフィルタ、前処理操作、分析装置、測定環境等を十分に確認し、操作ブランク値を低減した後、再測定を行うこと(算出方法や評価方法については「精度管理解説」

説」の6章も参照のこと)。

7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

7.3.1 トラベルブランク値

トラベルブランク試験は、捕集用フィルタの準備時から捕集した試料の分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランク値を求めて、汚染の程度に応じて測定値の補正を行う必要がある。

【実施頻度】

トラベルブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で実施する。ただし、トラベルブランク値はフィールドブランク値に含まれるため、フィールドブランク試験を実施する場合には、トラベルブランク試験を省略できる。（「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料(3枚)以上用意する。トラベルブランクのばらつきが大きい場合には、トラベルブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

3試料以上のトラベルブランク用フィルタを、捕集操作以外は捕集フィルタと全く同様に取り扱う。実験室等で準備し、適切に密封したトラベルブランク用フィルタを、捕集用フィルタと全く同様に測定地点へ輸送する。測定地点では、捕集用フィルタの捕集装置への装着作業の間、用意したすべてのトラベルブランク用フィルタを開封し、捕集用フィルタの装着作業が終了したら、トラベルブランク用フィルタを再び密封し、測定地点にて保管する。測定終了時の捕集用フィルタの回収作業時も同様にして、捕集用フィルタの回収作業の間、用意したすべてのトラベルブランク用フィルタを再び開封し、トラベルブランク用フィルタの回収作業が終了したら、トラベルブランク用フィルタを再び密封する。フィルタは開封と同時に汚染を受けるため、フィルタの取り付けや交換はできるだけ速やかに行うこと。トラベルブランク試験後のトラベルブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【トラベルブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のトラベルブランクの分析結果から、トラベルブランク値(平均値)及び標準偏差(σ_t)を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。

- (1) トラベルブランク値)が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、輸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測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。7.1.1の(3)及び7.1.2~7.1.4で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告する。
- (2) 輸送中に汚染があり、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測定値からトラベルブランク値を差し引いて大気濃度を計

算し、検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。ここで比較する検出下限値、定量下限値は、7.1.1 の(3)及び 7.1.2～7.1.4 で求めた検出下限値、定量下限値と、トラベルブランク値を測定した時の標準偏差 (σ_t) から求めた検出下限値 (DL_t)、定量下限値 (QL_t) の大きいほうとする(つまり、検出下限値は、 DL_i 、 DL_m 、 DL_t の最も大きい値とする)。輸送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による検出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検出下限値未満となることがあるので、このような場合には、次回の調査のために汚染の原因を発見して取り除くこと。

7.3.2 フィールドブランク値

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、毎日フィルタが回収されず、捕集装置内に放置されることになる。そのため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を受ける可能性がある。このような捕集装置を用いる場合には、フィールドブランク試験を行い、試料の汚染の有無を把握し、汚染の程度に応じて測定値の補正を行うことが必要である。

【実施頻度】

フィールドブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の 10%程度の頻度で行う。

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 3 試料 (3 枚) 以上用意する。フィールドブランクのばらつきが大きい場合には、フィールドブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

フィールドブランク用フィルタは、捕集操作以外は捕集フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのフィールド用フィルタの取り扱いは「成分測定用微小粒状物質捕集方法 第 2 版」の 3.2.2 及び「精度管理解説」の 7.2 を参照のこと。フィールドブランク試験後のフィールドブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【フィールドブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3 試料以上のフィールドブランクの分析結果から、フィールドブランク値 (平均値) 及び標準偏差 (σ_f) を算出する。測定値の算出及び報告については、次の通りである。

- (1) フィールドブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、フィルタのセットから回収までの間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大気濃度を計算する。
- (2) フィルタのセットから回収までの間に汚染があり、フィールドブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、測定値からフィールドブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。

(1)～(2)ともに、試料の大気濃度は 7.1.1 の(3)及び 7.1.2～7.1.4 で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告する。

7.4 二重測定 (二重測定全体について「精度管理解説」8章も参照のこと)

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実施する。

【実施頻度】

二重測定試験は、一連の測定数の10%程度の頻度で行う。

【試験方法】

捕集試料と同一ロットのフィルタを用意し、同一条件で2つ以上の試料を捕集する。

【二重測定結果の算出と報告】

同一条件で捕集した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である測定対象の各成分について、2つの測定値の差が30%以内であることを確認する(個々の測定値が2つの平均値から±15%以内であることを確認する)。この判定基準を超過する場合には、測定値の信頼性に問題があるため、原則では欠測扱いとなるが、環境省への報告では、二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告すること。

なお、通常の成分測定で使用している捕集装置(「A」とする)に対して、二重測定用として別の捕集装置(「B」とする)を用意して二重測定試験を実施した場合、成分測定結果には「A」の測定値を報告し、二重測定試験には「A」と「B」の両方の結果を報告すること。

二重測定の判定基準を超えた場合には、次回の調査に向けて、捕集流量、系の漏れの有無、分析装置の安定性など、必要な事項について確認して改善すること。

7.5 装置の感度変動

本試験は、捕集試料やブランク試料の一定数の分析毎に標準溶液を分析し、検量線作成時に比べて感度変動が大きい場合に感度補正や再分析を実施するものである。

感度変動の補正は、分析値の系統誤差(偏り)を小さくするために行う必要があるが、一方で、補正計算に伴う誤差の伝搬によって分析値のランダム誤差(偶然誤差)が大きくなる。そこで、感度変動が小さい場合は感度の補正を行わず、変動が大きい場合に補正を行う方法としている。ただし感度変動が一定の範囲を超えたら、それまでに分析した試料は再分析の対象となる。

感度補正や再分析の実施に係る判定は、表7.5-1の判定基準との比較により行う。ただし、この判定には標準溶液の分析値に含まれる誤差も考慮する必要があり、そのためには、事前に分析値の再現性を求めておく必要がある。分析値の再現性により、標準溶液の分析回数や、感度変動の判定における対応が異なる。

詳細については「精度管理解説」の第5章を参照のこと。

【実施頻度】

捕集した10試料毎に、検量線の間程度濃度の標準溶液を原則として1~3試料分析する。装置の感度が安定していれば標準溶液の分析間隔を延ばしてもよい。ただし、捕集試料の一連の分析後には必ず実施すること。なお、分析を行う前には、分析条件

が変化していないことを必ず確認すること。

【判定基準】

表 7.5-1 に示すように、感度が大きく外れた場合に再分析の実施を判定する基準 $R(\%)$ と、感度の変動分の補正を実施するための判定基準 $C(\%)$ がある。感度補正の判定基準 C は再分析の判定基準 R の 2 分の 1 とする。

感度変動が、再分析の判定基準 R を超過した場合は、それ以前に分析した試料の再分析を行う。判定基準 R 以内で、かつ、感度補正の判定基準 C を超えた場合には系統誤差（偏り）を小さくするために感度補正を行い、判定基準 C 以内の場合には感度補正を行わない。感度補正を必要最小限にすることで、感度補正によるランダム誤差（偶然誤差）の増大と、測定の煩雑化が避けられる。

また、再分析や感度補正の判定基準に対応した分析再現性 $A(\%)$ 及び $B(\%)$ を設定した。ただし、分析再現性が判定基準 B を超える場合には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

表7.5-1 感度変動に係る判定基準

分析項目	分析再現性の判定基準(A)	分析再現性の判定基準(B)	感度変動に伴う判定	
			再分析の判定基準(R)	感度補正の判定基準(C)
ガス成分	1.52%	2.62%	±10%	±5%

【試験方法と評価】

1) 事前の分析再現性の確認

事前（装置下限の算出時等）に分析再現性($a\%$)を算出する。感度変動の確認用の濃度の標準溶液を繰り返し5回以上分析して標準偏差を求め、標準偏差÷標準溶液濃度×100より算出する。この分析再現性は再分析や感度補正の判定に使用する。表7.5-1の判定基準 B 未満であることを確認し、この値以上の場合には「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

2) 感度の補正と再分析の判定

再分析や感度補正の実施を精度よく判定するために、分析再現性が悪い場合には感度変動確認時の標準溶液の分析回数を増やす必要がある。

分析再現性の判定基準 A は、1 回分析の判定による信頼区間が、再分析の判定基準に対して 25%の誤差に相当する範囲（例えば、イオン成分の場合では判定基準 10%に対して 7.5～12.5%となる範囲）、感度補正の判定基準に対して 50%の誤差に相当する範囲（例えば、イオン成分の場合では判定基準 5%に対して 2.5～7.5%となる範囲）となるように設定した。1)で算出した分析再現性が判定基準 A 以上かつ判定基準 B 未満の場合には、以下のように状況に応じて 3 回の分析が必要となる。

以下に、感度の補正と再分析の判定の手順を示す。

2-1) 1)の結果による分析再現性がA%以内の場合 ($a \leq A$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動($b\%$)が感度補正の判定基準 C 以内であれば ($|b| \leq |C|$)、感度補正は行わない。

② 感度の補正

感度変動 b が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |b| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

感度変動 b が再分析の判定基準 R を超えている場合 ($|b| > |R|$) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

2-2) 1)の結果による分析再現性がA%を超える場合 ($A < a \leq B$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動 b が、分析再現性を考慮したうえで感度補正の判定基準内に入れば ($|b| \leq |C| - 1.65 \times a$)、感度補正は行わない。

分析再現性を考慮に入れると感度補正の判定基準を超過する可能性がある場合 ($|b| > |C| - 1.65 \times a$) には、さらに2回、標準溶液を分析し、合計3回の標準溶液の感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ($|E(b)| \leq |C|$) であれば、感度補正は行わない。

② 感度の補正

この平均値が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |E(b)| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準溶液を1回分析の感度変動 b が、分析再現性が考慮された再分析の判定基準を超過すれば ($|b| > |R| + 1.65 \times a$)、再分析と判定できる。また、①で求めた3回分析の平均値が再分析の判定基準 R を超えて変動する場合 ($|E(b)| > |R|$) にも再分析と判定できるので、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【感度の補正方法】

10試料に1回の感度確認を行う場合、その間の感度が直線的に変動したと仮定して、個々の分析値に対して相当する感度の変動分を補正する（具体的な補正方法は「精度管理解説」第5章を参照）。

なお、詳細な検量線を作成した日と分析する日が大きく異なるために長期的な感度

変動を補正する場合にも、上記と同様に感度の補正を実施する（注24）。

（注 24） 詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、分析条件の変更が無ければ、日々の分析では感度変動が判定基準内であることを確認した上で、検量線を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。

【その他の確認】

クロマトグラムを得る分析では、分析成分のピークの保持時間が、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間（目安としては、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上）に変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。分離カラムが劣化し、保持時間が変動することによって、ピーク形状が変化し、感度変動の原因ともなる。

【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】

分析再現性 a が判定基準 B を超える場合 ($a > B$) には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

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等の標準物質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 HNO_3 (g), HNO_2 (g), SO_2 (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).

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1-1参照)。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ため、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}。

ハニカムデニューダシステム

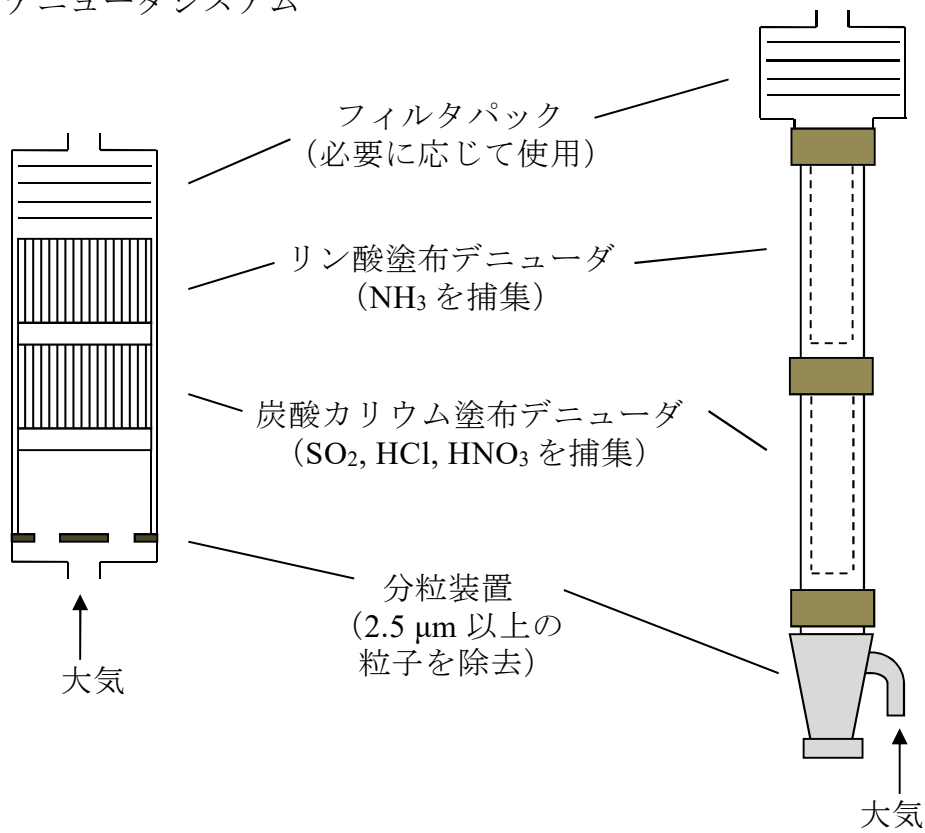


図 1-1 デニューダシステムの構成例 (注2) (注3)

表 1-1 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¹⁴。

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

ここで、 $\square = \pi DL / 4F$

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²⁴。

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

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を下表のようになる。

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2.1-1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。

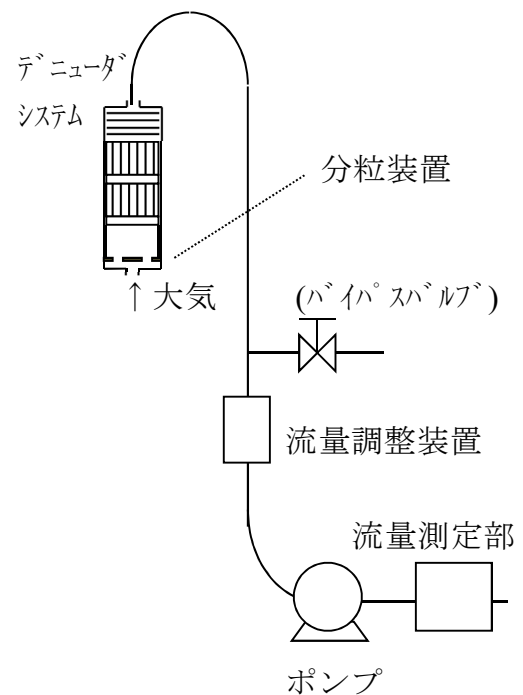


図 2.1-1 採取装置の構成例

(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。インパクトやサイクロン等で性能は「成分測定用微小粒状物質捕集方法 第2版」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^{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±10%以内の調整精度を有するもの。または、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。またはこれと同等以上の能力を持つもの。

(7) バイパスバルブ

フィルタパックを取り付けた場合には、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

「イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）第3版」の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

「イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）第3版」の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(K_2CO_3) + 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)

- ①10%-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。
- ②2%-炭酸カリウム(K_2CO_3) + 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)
- ③よく洗浄したデニューダの一端をキャップ等で密栓し、④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 3.1-1)。(注8)

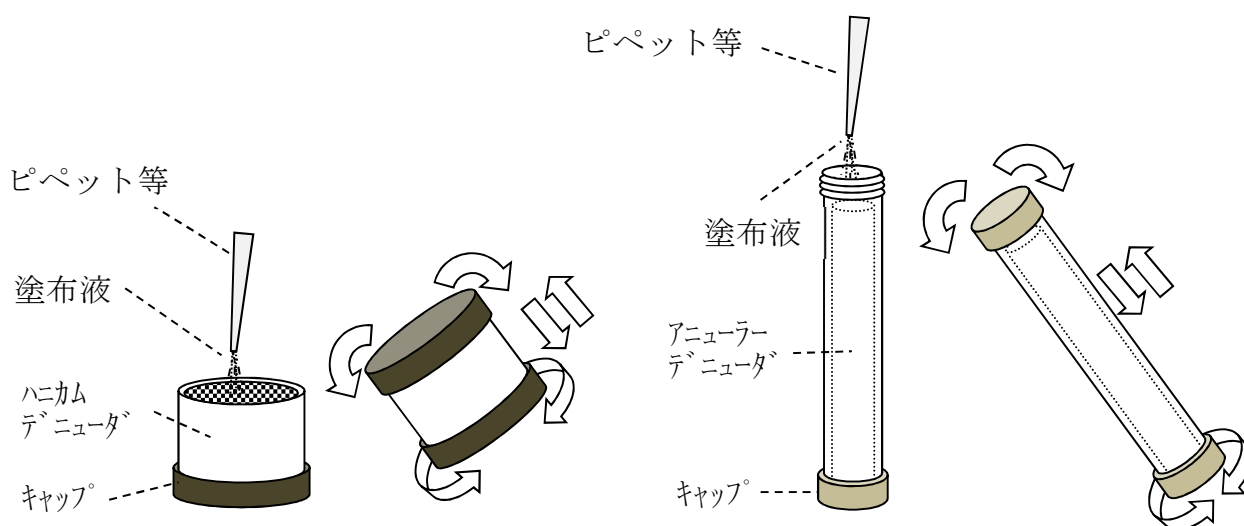


図 3.1-1 デニューダ内壁面への試薬塗布方法の例

- ④一方の密栓を外して、デニューダ内の余分な塗布液を捨てる。
- ⑤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)

⑥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、デニューダ当たり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)

①10%-グリセリン水溶液を準備する。

(1)の①で調製した溶液を使用できる。

②1%-リン酸 (H_3PO_4) + 1%-グリセリン溶液を準備する。

ビーカー等にリン酸 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。(注 7)

③～⑥ (1)の③～⑥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2.1-1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

- ①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。
- ②10～20 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 SO₂ 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) H₂O₂ 溶液で抽出する。(注 13)
- ③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)
- ④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) H₂O₂ 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

トラベルブランク用デニューダまたはフィールドブランク用デニューダ及び操作ブランク用デニューダについても、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

「イオン成分測定方法 (イオンクロマトグラフ法) 第 3 版」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またはフィールド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 ($^{\circ}\text{C}$)

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

ガス成分の測定にあたり、以下に示す精度管理を実施する。なお、各精度管理項目の詳細や注意事項、ここに示されていない内容については「精度管理解説」を参照のこと。

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

測定条件の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装置検出下限値、装置定量下限値を算出する。

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 5 回以上の測定を行い、得られた測定値 (M_i : $\mu\text{g}/\text{mL}$) を式(1)の ($M_s - M_b$) に代入し大気濃度に換算する。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。

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

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

(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低減できていることを確認するために、方法検出下限値、方法定量下限値を算出する。

デニューダに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(M_m : $\mu\text{g/mL}$)を式(1) の($M_s - M_b$)に代入し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。

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

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

(3) 検出下限値、定量下限値の算出

DL_i と DL_m 、 QL_i と QL_m 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。検出下限値及び定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等を確認して、低減するよう調整する。(対処方法等については「精度管理解説」の4章も参照のこと)

DL_i や QL_i は使用する分析装置や測定条件によって異なるため、分析装置や測定条件を変更した場合やカラムの劣化などにより分析装置の感度低下が見られた場合等には適宜 (1) の操作を行い、十分に低いことを確認する。

DL_m や QL_m 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、これについての実施頻度や対処法は7.2に示す。

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、分析装置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。

【実施頻度】

測定条件や測定環境の影響を受けるため、器具、試薬、操作手順等を変更する場合や一連の作業毎に、その都度確認を行うこと。

【試料数】

操作ブランク用デニューダとして、捕集用デニューダと同一ロットのデニューダを少なくとも5試料以上用意する。

【試験方法及び操作ブランク値の算出と評価】

5 試料以上の操作ブランク用デニューダについて、所定の操作を行い、測定対象の各成分の操作ブランク値 (平均値) を算出する。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、前処理操作、分析装置、測定環境等を十分に確認し、操作ブランク値を低減した後に、再測定を行うこと (算出方法や評価方法については「精度管理解説」の6章も参照のこと)。

7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

7.3.1 トラベルブランク値

トラベルブランク試験は、捕集用デニューダの準備時から捕集した試料の分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランク値を求めて、汚染の

程度に応じて測定値の補正を行う必要がある。

【実施頻度】

トラベルブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で実施する。ただし、トラベルブランク値はフィールドブランク値に含まれるため、フィールドブランク試験を実施する場合には、トラベルブランク試験を省略できる。（「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

【試料数】

捕集用デニューダと同一ロットのデニューダを少なくとも3試料以上用意する。トラベルブランクのばらつきが大きい場合には、トラベルブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

3試料以上のトラベルブランク用デニューダを、捕集操作以外は捕集用デニューダと全く同様に取り扱う。実験室等で準備し、適切に密封したトラベルブランク用デニューダを、捕集用デニューダと全く同様に測定地点へ輸送する。測定地点では、捕集用デニューダの捕集装置への装着作業の間、用意したすべてのトラベルブランク用デニューダを開封し、捕集用デニューダの装着作業が終了したら、トラベルブランク用デニューダを再び密封し、測定地点にて保管する。測定終了時の捕集用デニューダの回収作業時も同様にして、捕集用デニューダの回収作業の間、用意したすべてのトラベルブランク用デニューダを再び開封し、トラベルブランク用デニューダの回収作業が終了したら、トラベルブランク用デニューダを再び密封する。デニューダは開封と同時に汚染を受けるため、装着や交換等の作業はできるだけ速やかに行うこと。トラベルブランク試験後のトラベルブランク用デニューダは、捕集用デニューダと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。（注15）

【トラベルブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のトラベルブランクの分析結果から、トラベルブランク値（平均値）及び標準偏差（ σ_t ）を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。

- (1) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、輸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測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告する。
- (2) 輸送中に汚染があり、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測定値からトラベルブランク値を差し引いて大気濃度を計算し検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。ここで比較する検出下限値、定量下限値は、7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と、トラベルブランク値の標準偏差（ σ_t ）から求めた検出下限値（ $DL_t = 3\sigma_t$ ）、定量下限値（ $QL_t = 10\sigma_t$ ）の大きいほうとする（つまり、検出下限値は、 DL_i 、 DL_m 、 DL_t の最も大きい値とする）。輸送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による検出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

あっても検出下限値未滿となることがあるので、このような場合には、次回の調査のために汚染の原因を発見して取り除くこと。(算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 7.1 も参照のこと)

7.3.2 フィールドブランク値

デニューダを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置では、毎日デニューダが回収されず、捕集装置内に放置されることになる。そのため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を受ける可能性がある。このような捕集装置を用いる場合には、フィールドブランク試験を行い、試料の汚染の有無を把握し、汚染の程度に応じて測定値の補正を行うことが必要である。ただし、現状で「デニューダを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置」の市販の装置は確認できていなく、ここでは今後そのような測定装置が普及した場合として記述する。

【実施頻度】

フィールドブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の 10%程度の頻度で行う。

【試料数】

捕集用デニューダと同一ロットのデニューダを少なくとも 3 試料以上用意する。フィールドブランクのばらつきが大きい場合には、フィールドブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

フィールドブランク用デニューダは、捕集操作以外は捕集用デニューダと全く同様に扱う。実験室等で準備し、適切に密封したフィールドブランク用デニューダを、捕集用デニューダと全く同様に測定地点へ輸送する。測定地点では、フィールドブランク用デニューダを開封して自動デニューダ交換装置にセットしておき、捕集用デニューダのセットから回収までの期間に合わせて、一定期間経過した後に回収して密封する。フィールドブランク試験後のフィールドブランク用デニューダは、捕集用デニューダと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【フィールドブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3 試料以上のフィールドブランクの分析結果から、フィールドブランク値 (平均値) 及び標準偏差 (σ_f) を算出する。測定値の算出及び報告については、次の通りである。

- (1) フィールドブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、デニューダのセットから回収までの間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大気濃度を計算する。
- (2) デニューダのセットから回収までの間に汚染があり、フィールドブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、測定値からフィールドブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。

(1)～(2)ともに、試料の大気濃度は 7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告する(算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 7.2 を参照)。

7.4 二重測定（二重測定全体について「精度管理解説」8章も参照のこと）

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実施する。

【実施頻度】

二重測定試験は、一連の測定数の10%程度の頻度で行う。

【試験方法】

捕集試料と同一ロットのデニューダを用意し、同一条件で2つ以上の試料を捕集する。

【二重測定結果の算出と報告】

同一条件で捕集した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である測定対象の各成分について、2つの測定値の差が30%以内であることを確認する（個々の測定値が2つの平均値から±15%以内であることを確認する）。この判定基準を超過する場合には、測定値の信頼性に問題があるため、原則では欠測扱いとなるが、環境省への報告では、二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告すること。

なお、通常の成分測定で使用している捕集装置（「A」とする）に対して、二重測定用として別の捕集装置（「B」とする）を用意して二重測定試験を実施した場合、成分測定結果には「A」の測定値を報告し、二重測定試験には「A」と「B」の両方の結果を報告すること。

二重測定の判定基準を超えた場合には、次回の調査に向けて、捕集流量、系の漏れの有無、分析装置の安定性など、必要な事項について確認して改善すること。

7.5 装置の感度変動

本試験は、捕集試料やブランク試料の一定数の分析毎に標準溶液を分析し、検量線作成時に比べて感度変動が大きい場合に感度補正や再分析を実施するものである。

感度変動の補正は、分析値の系統誤差（偏り）を小さくするために行う必要があるが、一方で、補正計算に伴う誤差の伝搬によって分析値のランダム誤差（偶然誤差）が大きくなる。そこで、感度変動が小さい場合は感度の補正を行わず、変動が大きい場合に補正を行う方法としている。ただし感度変動が一定の範囲を超えたら、それまでに分析した試料は再分析の対象となる。

感度補正や再分析の実施に係る判定は、表7.5-1の判定基準との比較により行う。ただし、この判定には標準溶液の分析値に含まれる誤差も考慮する必要がある。そのため、事前に分析値の再現性を求めておく必要がある。分析値の再現性により、標準溶液の分析回数や、感度変動の判定における対応が異なる。

詳細については「精度管理解説」の第5章を参照のこと。

【実施頻度】

捕集した10試料毎に、検量線の間程度濃度の標準溶液を原則として1～3試料分析する。装置の感度が安定していれば標準溶液の分析間隔を延ばしてもよい。ただし、

捕集試料の一連の分析後には必ず実施すること。なお、分析を行う前には、分析条件が変化していないことを必ず確認すること。

【判定基準】

表 7.5-1 に示すように、感度が大きく外れた場合に再分析の実施を判定する基準 $R(\%)$ と、感度の変動分の補正を実施するための判定基準 $C(\%)$ がある。感度補正の判定基準 C は再分析の判定基準 R の 2 分の 1 とする。

感度変動が、再分析の判定基準 R を超過した場合は、それ以前に分析した試料の再分析を行う。判定基準 R 以内で、かつ、感度補正の判定基準 C を超えた場合には系統誤差（偏り）を小さくするために感度補正を行い、判定基準 C 以内の場合には感度補正を行わない。感度補正を必要最小限にすることで、感度補正によるランダム誤差（偶然誤差）の増大と、測定の煩雑化が避けられる。

また、再分析や感度補正の判定基準に対応した分析再現性 $A(\%)$ 及び $B(\%)$ を設定した。ただし、分析再現性が判定基準 B を超える場合には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

表7.5-1 感度変動に係る判定基準

分析項目	分析再現性の判定基準(A)	分析再現性の判定基準(B)	感度変動に伴う判定	
			再分析の判定基準(R)	感度補正の判定基準(C)
ガス成分	1.52%	2.62%	±10%	±5%

【試験方法と評価】

1) 事前の分析再現性の確認

事前（装置下限の算出時等）に分析再現性($a\%$)を算出する。感度変動の確認用の濃度の標準溶液を繰り返し5回以上分析して標準偏差を求め、標準偏差÷標準溶液濃度×100より算出する。この分析再現性は再分析や感度補正の判定に使用する。表7.5-1の判定基準 B 未満であることを確認し、この値以上の場合には「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

2) 感度の補正と再分析の判定

再分析や感度補正の実施を精度よく判定するために、分析再現性が悪い場合には感度変動確認時の標準溶液の分析回数を増やす必要がある。

分析再現性の判定基準 A は、1 回分析の判定による信頼区間が、再分析の判定基準に対して 25% の誤差に相当する範囲（例えば、イオン成分の場合では判定基準 10% に対して 7.5～12.5% となる範囲）、感度補正の判定基準に対して 50% の誤差に相当する範囲（例えば、イオン成分の場合では判定基準 5% に対して 2.5～7.5% となる範囲）と

なるように設定した。1)で算出した分析再現性が判定基準 A 以上かつ判定基準 B 未満の場合には、以下のように状況に応じて3回の分析が必要となる。

以下に、感度の補正と再分析の判定の手順を示す。

2-1) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ 以内の場合 ($a \leq A$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動($b\%$)が感度補正の判定基準 C 以内であれば ($|b| \leq |C|$)、感度補正は行わない。

② 感度の補正

感度変動 b が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |b| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

感度変動 b が再分析の判定基準 R を超えている場合 ($|b| > |R|$) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

2-2) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ を超える場合 ($A < a \leq B$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動 b が、分析再現性を考慮したうえで感度補正の判定基準内に入れば ($|b| \leq |C| - 1.65 \times a$)、感度補正は行わない。

分析再現性を考慮に入れると感度補正の判定基準を超過する可能性がある場合 ($|b| > |C| - 1.65 \times a$) には、さらに2回、標準溶液を分析し、合計3回の標準溶液の感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ($|E(b)| \leq |C|$) であれば、感度補正は行わない。

② 感度の補正

この平均値が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |E(b)| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準溶液を1回分析の感度変動 b が、分析再現性が考慮された再分析の判定基準を超過すれば ($|b| > |R| + 1.65 \times a$)、再分析と判定できる。また、①で求めた3回分析の平均値が再分析の判定基準 R を超えて変動する場合 ($|E(b)| > |R|$) にも再分析と判定できるので、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【感度の補正方法】

10試料に1回の感度確認を行う場合、その間の感度が直線的に変動したと仮定して、個々の分析値に対して相当する感度の変動分を補正する (具体的な補正方法は「精度

管理解説」第5章を参照)。

なお、詳細な検量線を作成した日と分析する日が大きく異なるために長期的な感度変動を補正する場合にも、上記と同様に感度の補正を実施する(注17)。

(注17) 詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、分析条件の変更が無ければ、日々の分析では感度変動が判定基準内であることを確認した上で、検量線を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。

【その他の確認】

クロマトグラムを得る分析では、分析成分のピークの保持時間が、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間(目安としては、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上)に変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。分離カラムが劣化し、保持時間が変動することによって、ピーク形状が変化し、感度変動の原因ともなる。

【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】

分析再現性 a が判定基準 B を超える場合 ($a > B$) には、「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

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等の標準物質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).

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.....	46
2. ガス成分捕集用デニューダの捕集効率.....	49
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.....	53
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.....	58
補足(2) フィルタパック法とデニューダ法の費用等概算.....	60

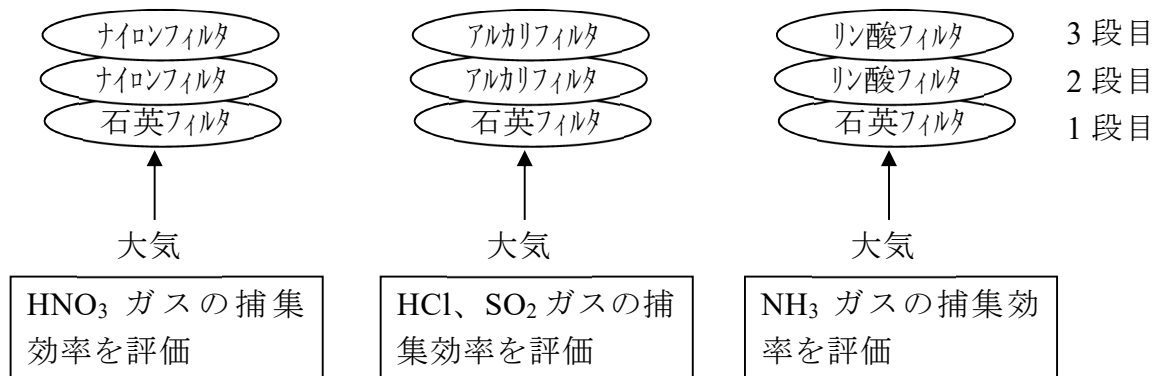
1. ガス成分捕集用フィルタの捕集効率

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%- H_3PO_4 + 2%-glycerine/ H_2O)
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%- K_2CO_3 + 2%-glycerine/ H_2O)
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 1.2-1 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 1.2-2 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 1.2-3 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 1.2-4 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 1.2-5 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

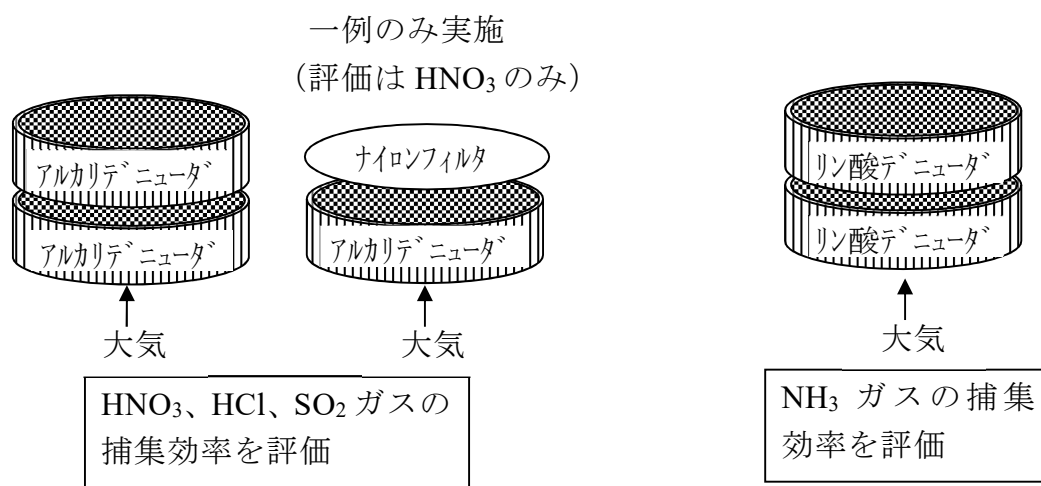
2. ガス成分捕集用デニューダの捕集効率

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 重測定で実施した。



※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 は二重測定を 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 2.2-1 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 2.2-2 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 2.2-3 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 2.2-4 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 2.2-5 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 2.2-6 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。

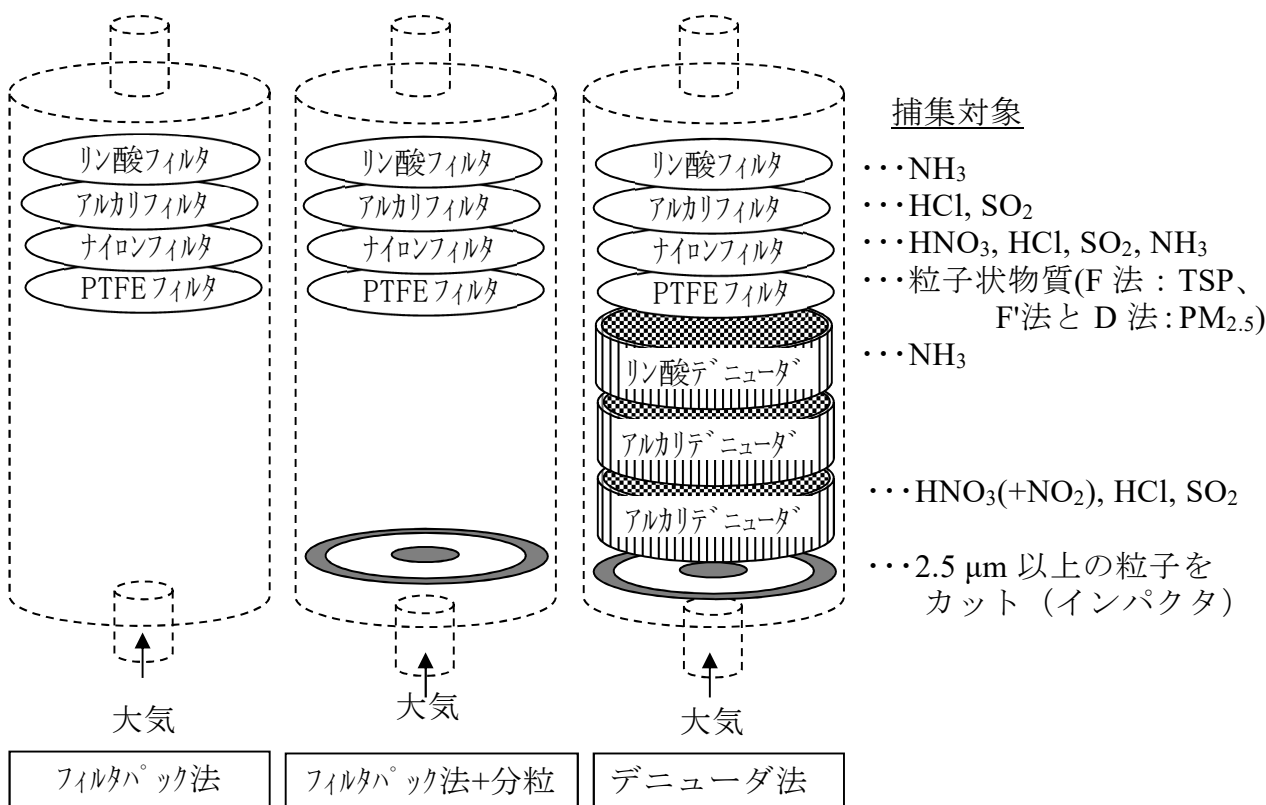
3. フィルタパック法とデニューダ法によるガス成分の測定結果

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

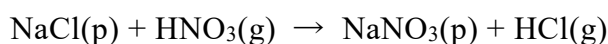
(3) 各フィルタ、各デニューダの抽出条件

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 3.2-1、図 3.2-2)
- 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 3.2-3)。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 3.2-4)。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 3.2-5)、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 3.2-3)。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。

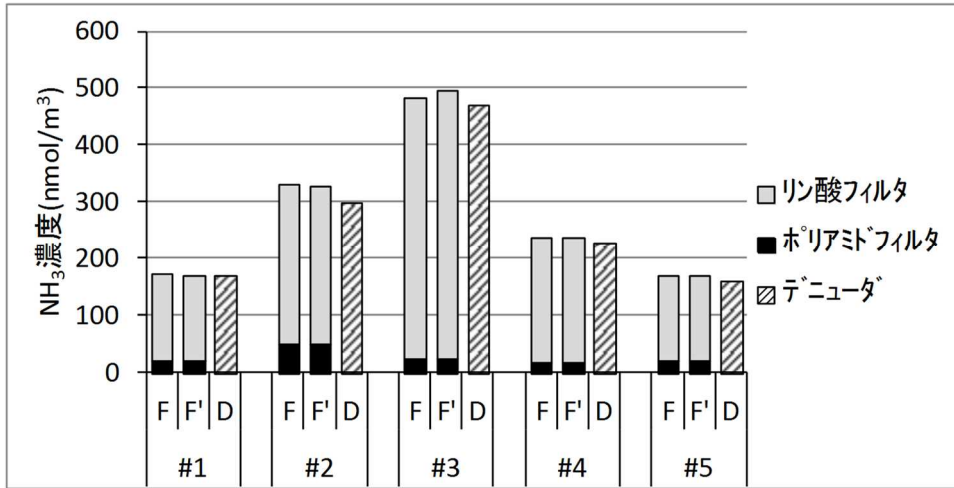


図 3.2-1 3 種類の測定方法による NH₃ の測定結果

- ・ F はフィルタパック法、F' は PM_{2.5} インパクト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。

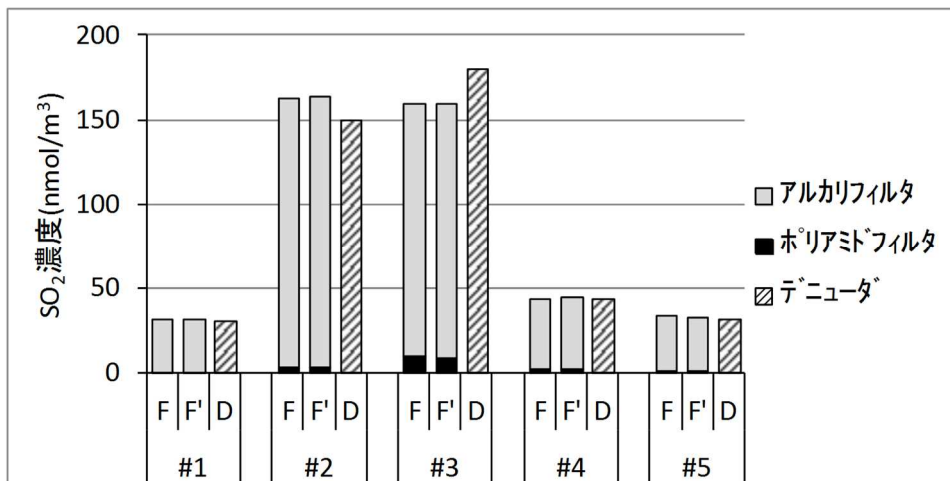


図 3.2-2 3 種類の測定方法による SO₂ の測定結果

- ・ F はフィルタパック法、F' は PM_{2.5} インパクト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。

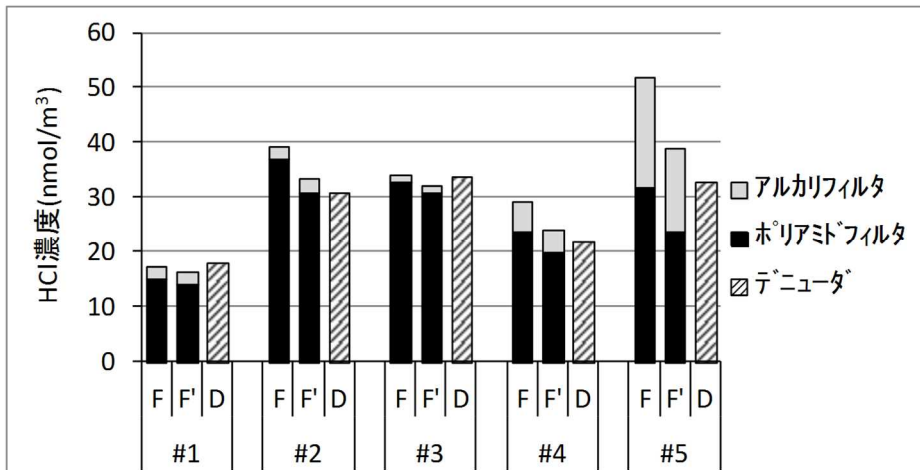


図 3.2-3 3 種類の測定方法による HCl の測定結果

- ・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。

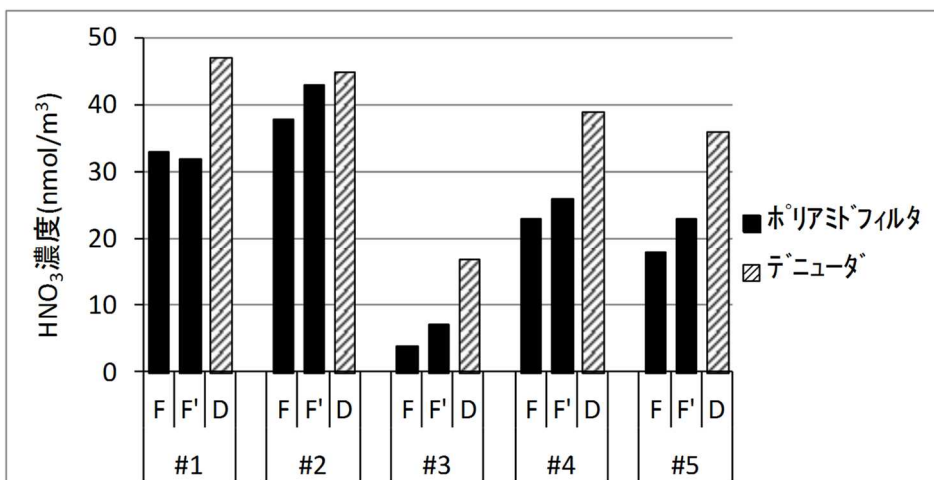


図 3.2-4 3 種類の測定方法による HNO₃ の測定結果

- ・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。

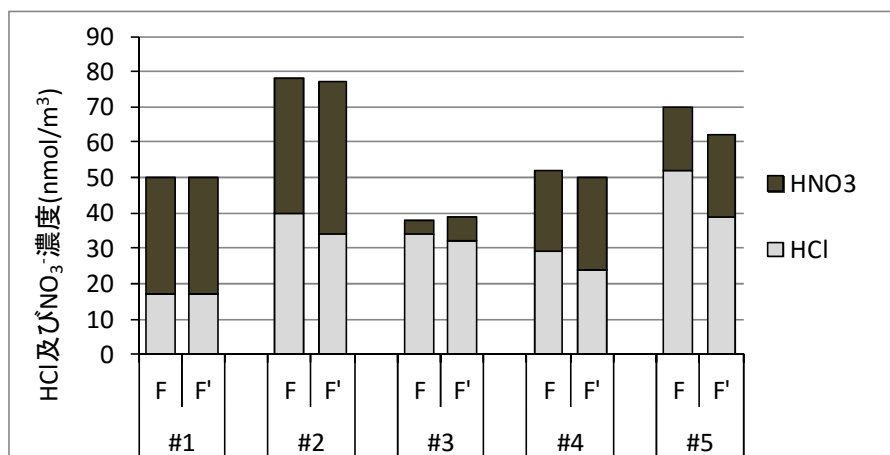


図 3.2-5 F 法と F' 法での HCl 及び HNO₃ 濃度の比較

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 3.2-2 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 3.2-3 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(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(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(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 ※20 L 2.5 μm 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 ※20 L 2.5 μm カット仕様の場合</p> <p>◇フィルタ 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 カップラー（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) ※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 ※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 ※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 ※デニューダを使いまわすため、 毎日実施する。^{*2} ※そのほか、2 重測定分+操作ブラン ク・トラベルblank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 月時点でのおよその定価である。