

令和4年度受託業務

令和4年度大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の
誤差要因調査業務

報 告 書

令和5年3月

目 次

1. 業務概要	1
1. 1 業務名称.....	1
1. 2 業務目的.....	1
1. 3 業務内容.....	1
1. 4 業務実施期間.....	1
1. 5 担当者.....	1
2. 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法におけるブランク値の抑制手法の検討	2
2. 1 目的.....	2
2. 2 方法.....	3
(1) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ洗浄手法の検討	
(2) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ乾燥条件の検討	
(3) 試験液調製時における六価クロム抽出時の温度条件の検討	
2. 3 結果及び考察.....	5
(1) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ洗浄手法の検討	
(2) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ乾燥条件の検討	
(3) 試験液調製時における六価クロム抽出時の温度条件の検討	
2. 4 小括.....	8
3. 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法における測定誤差の抑制方法の検討	9
3. 1 目的.....	9
3. 2 方法.....	9
(1) 百葉箱の有無による吸引等価性の確認	
(2) 各遮光容器内温度の確認	
(3) 遮光の有無による測定誤差への影響の調査	
(4) 異なる遮光(遮熱)方法での測定値の比較	
(5) 各トラベルブランク試験の比較	
3. 3 結果及び考察.....	13
(1) 百葉箱の有無による吸引等価性の確認	
(2) 各遮光容器内温度の確認	
(3) 遮光の有無による測定誤差への影響の調査	
(4) 異なる遮光(遮熱)方法での測定値の比較	
(5) 各トラベルブランク試験の比較	
3. 4 小括.....	20

4. 検討結果の妥当性確認(並行測定)	21
4.1 目的	21
4.2 方法	21
(1) 百葉箱内での採取における室内誤差の確認	
(2) 4機関での並行測定	
(3) モニタリング受託機関との並行測定	
4.3 結果及び考察	24
(1) 百葉箱内での採取における室内誤差の確認	
(2) 4機関での並行測定	
(3) モニタリング受託機関との並行測定	
4.4 小括	27
5. 総括	28
別添資料 1	
別添資料 2	
別添資料 3	

1. 業務概要

1.1 業務名称

令和4年度大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の誤差要因調査業務

1.2 業務目的

有害大気汚染物質等測定方法マニュアル中の「大気粉じん中のクロムの形態別測定方法」(以下、「マニュアル」という。)は、他の有害大気汚染物質等の測定方法と比べ大きな誤差を含みうるため、誤差による測定値への影響が大きい。そのため環境省では、大気粉じん中六価クロム化合物(以下、「六価クロム」という。)を精度よく測定できるよう、当該手法を改良し、今年度中のマニュアル改定をめざしている。

そこで、本業務においては、マニュアル改定に資するため、六価クロム測定における誤差の抑制方法を検討することを目的とした。

1.3 業務内容

(1) 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法におけるブランク値の抑制手法の検討

操作ブランク値及び操作ブランク値から算出する定量下限値を、目標定量下限値(0.08 ng/m³)以下とする手法を確立するため、アルカリ含浸フィルタ作成時及び試験液調製時の操作について、ブランク値が増加する原因を調査し、ブランク値の低減及びばらつきを小さくする測定操作を検討した。

(2) 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法における測定誤差の抑制方法の検討

採取時における日照及び熱の影響を抑えるため、適切な遮光方法についての検討を行うとともに、遮光の有無による測定誤差への影響を調査した。

(3) 検討結果の妥当性確認(並行測定)

上記(1)及び(2)で検討した手法を用いて、同一地点において複数機関による同時採取を行い、測定結果のばらつきを確認することにより、手法の妥当性を確認した。

1.4 業務実施期間

令和4年4月7日(木)から令和5年3月23日(木)

1.5 担当者

大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部 環境調査グループ

総括主査 西村 理恵

技 師 塩釜 誠

技 師 武田 知也

2. 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法におけるブランク値の抑制手法の検討

2.1 目的

マニュアルでは、操作ブランク値を目標定量下限値(0.08 ng/m³)以下とし、操作ブランク値から算出する定量下限値を目標定量下限値以下とすることが求められている。操作ブランク値が増加する原因となる操作は、通常、試料採取後に行う試験液の調製である。一方、六価クロム測定では、試料採取に用いるアルカリ含浸フィルタの作成時の操作も原因となるため、マニュアルでは、フィルタを作成した際には必ずブランク値が目標定量下限値以下であることを確認してから使用することとされている。これは、環境からの汚染に加えて、洗浄操作で除去されなかったフィルタ中のクロムの酸化が起こるためである。そこで、アルカリ含浸フィルタの作成時における操作のうち、フィルタ洗浄手法及びアルカリ含浸後のフィルタ乾燥条件について検討を行った。また、試験液調製時の操作のうち、フィルタからの六価クロム抽出時の温度条件について検討した。

(1) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ洗浄手法の検討

マニュアルでは、フィルタは硝酸+ふっ化水素酸の混酸溶液に浸して2時間程度放置後に、別の容器に調製した混酸溶液に移し、さらに2時間程度浸して洗浄することとされている。環境省(実施は機関I)が当研究所と同じ地点で実施している六価クロム測定の操作ブランク値及びトラベルブランク値は当研究所の値よりも低かったため、アルカリ含浸フィルタの作成操作について機関Iにヒアリングを行った。マニュアルと異なる点は、フィルタ洗浄操作で混酸溶液に浸して静置ではなく振とうさせていることであった。そこで、当研究所において機関Iでの手法(振とう)でフィルタを洗浄し、マニュアルの洗浄手法(静置)で作成したフィルタの操作ブランク値及びトラベルブランク値と比較した。

(2) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ乾燥条件の検討

マニュアルでは、フィルタ乾燥中に雰囲気中のクロムの影響を受けることのないよう配慮し、窒素ガス置換デシケータの使用、グローブボックスを使用してHEPAフィルタを通気したガスを吹きつけて乾燥させること等が有効であるとされている。さらに、作成フィルタは冷凍での保管を厳守することとされているが、フィルタを乾燥してから冷凍するまでの時間は定められていない。そこで、適切な乾燥手法について検討するとともに、乾燥後のフィルタを冷凍するまでの時間が操作ブランク値に与える影響を調査した。

(3) 試験液調製時における六価クロム抽出時の温度条件の検討

粉じんを捕集したフィルタから六価クロムを抽出する際、マニュアルでは、30分間の超音波照射時の抽出温度は室温(20℃程度)でよいが、抽出温度が高いと抽出中に形態変化を生じる可能性があることから、水温の上昇に注意し、必要に応じて抽出途中で水浴の水を取り換えるとされている。水浴温度を20℃程度に保つためには、超音波照射中に水浴温度を管理する必要性が生じ、また、水温上昇に気付かなかつた場合、採取試料のクロムの形態が変化してしまう可能性がある。そこで、超音波照射中に水浴温度を容易に管理できるよう、氷冷による六価クロムの抽出について検証した。

2.2 方法

(1) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ洗浄手法の検討

マニュアルの手法(静置)と機関 I の手法(振とう)で洗浄したフィルタのブランク値の比較を行った。静置については、別添資料 1 に示すとおり、5 枚のフィルタをテフロンビーカー内で混酸溶液 40 mL に浸して軽く混ぜ、2~3 時間静置した。その後、ビーカー内の溶液を廃棄し、新たに混酸溶液を追加して浸し、一晩静置した。振とうについては、PFA 角型容器に 25 枚のフィルタを入れ、200 mL の混酸溶液を加えて蓋をし、振とう機を用いて 2 時間(30 rpm)振とうした。その後、混酸溶液を入れ替え、再び 2 時間振とうした。以降は、静置と振とう共に同様の手順で乾燥まで行った。これらのフィルタを用いて、操作ブランク試験及びトラベルブランク試験を行い、イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法(以下、「IC-PC 法」という。)で六価クロム濃度を測定した。また、洗浄によるフィルタ中の全クロム量の除去率を確認するために、洗浄前のフィルタと洗浄後に超純水により酸を洗い流したフィルタを用いて、第 5 部 第 1 章 大気粉じん中の重金属類の測定方法における圧力容器法で酸分解を行い、誘導結合プラズマ質量分析法(以下、「ICP-MS 法」という。)にてフィルタ中の全クロム量を求めた。

なお、特筆しない限り、アルカリ含浸フィルタの作成、採取及び分析は別添資料 1 に示す方法に従い行った。(以下、同様)

(2) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ乾燥条件の検討

①フィルタ乾燥雰囲気の検討

別添資料 1 の手順に従いフィルタの洗浄及びアルカリ含浸をした後、窒素ガス置換デシケータ(以下、図表中では「窒素」と記す。)、除塵空気置換デシケータ(公称孔径 2.0 μm のテフロンフィルタにより除塵。以下、図表中では「除塵空気」と記す。)及びデシケータ使用なし(以下、図表中では「室内」と記す。)の雰囲気にて、遮光有と遮光無の条件で、フィルタ(n=5)を乾燥させた。乾燥雰囲気ごとに遮光有と遮光無の両試験区でフィルタが乾いたことを目視で確認してから、冷凍保管し、冷凍後 1 週間以内に各試験区のフィルタによる操作ブランク試験を行った。この試験を、フィルタの遮光方法を変えて 2 回実施した。

また、有効な乾燥手法として、真空デシケータを用いることを検討した。アルカリ含浸フィルタを作成し、図 1 に示す真空デシケータ(アズワン製 240GA 型)内をダイヤフラム式真空ポンプ(VACUUBRAND 製 MZ2NT)でガスを吸引し、遮光状態にてフィルタ(n=10)の乾燥を行った。乾燥時のデシケータの内圧は-0.098 MPa 以下であった。フィルタは目視により乾燥を確認した後に冷凍保管し、1 週間以内に操作ブランク試験を行った。また、比較のため、窒素ガス置換デシケータを用いて同様の操作を行った。

②乾燥後のフィルタを冷凍保管するまでの時間による操作ブランク値への影響

乾燥後のフィルタを冷凍保管するまでの時間が操作ブランク値に与える影響を確認するために、窒素ガス置換デシケータ内でフィルタを遮光状態で乾燥させた後、速やかに冷凍保管した場合(当日)と、デシケータ内で 1 晩放置した後に翌朝に冷凍保管した場合(翌日)との操作ブランク試験(n=5)を行い、操作ブランク値を比較した。



図1 真空デシケータを用いたフィルタの乾燥状況

(3) 試験液調製時における六価クロム抽出時の温度条件の検討

六価クロム標準液(六価クロム量:2.5 ng、大気濃度換算値:0.34 ng/m³)を添加したアルカリ含浸フィルタ(n=5)を用いて、氷冷による六価クロムの抽出を行い、添加した六価クロムの回収率を確認した。超音波発生装置内の水浴に氷を投入して抽出操作開始時の水浴温度を4℃に設定し、30分間の超音波照射後の水温を記録した。また、抽出温度が高いと抽出中にクロムの形態変化が生じるかを確認するために、抽出操作開始時の水浴温度を30℃に設定した場合の操作ブランク試験を行った。

2.3 結果及び考察

(1) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ洗浄手法の検討

洗浄前後のフィルタ中の全クロム量を表 1 に、操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果を表 2 に示す。洗浄による全クロムの除去率は静置と振とうの両方で約 50%であり、両者に有意な差は見られなかった ($p > 0.05$)。また、六価クロムの操作ブランク値及びトラベルブランク値にも両者に有意な差は見られず ($p > 0.05$)、洗浄の手法による違いは見られなかった。これらの結果より、機関 I の操作ブランク値及びトラベルブランク値が低い理由は特定できなかったものの、洗浄手法についてマニュアルに振とうを追記する必要はないと考えられた。

表 1 洗浄前後のフィルタ中の全クロム量

洗浄手法	フィルタ中の全クロム量 (ng/m ³)		除去率 (%)
	ave. ± σ, n=5		
	洗浄前	洗浄後	
振とう	18 ± 2.1	8.9 ± 3.8	51
静置		9.7 ± 2.4	47

表 2 操作ブランク及びトラベルブランク試験の結果

洗浄手法	操作ブランク値 (ng/m ³) ave. ± σ, n=5	トラベルブランク値 (ng/m ³) ave. ± σ, n=5	操作ブランクから算出した定量下限値 (ng/m ³)	トラベルブランクから算出した定量下限値 (ng/m ³)
振とう	0.016 ± 0.009	0.025 ± 0.006	0.092	0.060
静置	0.012 ± 0.004	0.022 ± 0.006	0.043	0.059

※ トラベルブランク試験実施時の容器内温度は平均 14.9°C (最高 19.8°C、最低 10.3°C)

(2) アルカリ含浸フィルタの作成時におけるフィルタ乾燥条件の検討

① フィルタ乾燥雰囲気の検討

1 回目の操作ブランク値を表 3-1 に示す。操作ブランク値は 0.08 ng/m³ 以下であったものの、各操作ブランク値から算出した定量下限値は目標定量下限値 (0.08 ng/m³) を上回った。これは、遮光するために、フィルタを並べたケースをアルミ箔で覆う(図 2.左)ことにより、デシケータ内のガス循環が悪くなり、フィルタの乾燥までに 21 時間を要したことが原因と考えられた。そこで、デシケータの外側を段ボールで覆い遮光(図 2.右)し、デシケータ内のガスを適切に循環させた状態で 2 回目の検討を行った。これにより、フィルタの乾燥時間は 5 時間と改善された。2 回目の操作ブランク値を表 3-2 に示す。各操作ブランク値から算出した定量下限値は室内・遮光無の試験区を除き、目標定量下限値以下であった。乾燥時間が 5 時間の場合、いずれの乾燥雰囲気においても遮光有の方が遮光無よりも操作ブランク値及び定量下限値が低かった。また、遮光有の場合、窒素及び除塵空気の試験区では室内よりも操作ブランク値及び定量下限値が低かった。

これらの結果より、ブランク値をより低く抑えるためには、マニュアルに記載されているとおり、乾燥時に窒素または除塵空気を通気することが有効であることが確認された。加えて、乾燥時に遮光する必要があること、ま

た、フィルタの乾燥時間は短くする必要があるため、通気性を損なわない適切な遮光手法を取る必要があることが分かった。マニュアル改定時には乾燥時に遮光すること等を追加するべきと考えられる。

表 3-1 異なる乾燥条件での操作ブランク値(1 回目、乾燥時間:21 時間)

乾燥雰囲気	遮光	乾燥 開始日時	冷凍 保管日時	操作ブランク値 (ng/m ³)			定量下限値※ (ng/m ³)
				ave.±σ, n=5			
窒素	有	4/12	4/13	0.03	±	0.02	<u>0.20</u>
	無	13 時	10 時	0.04	±	0.01	<u>0.12</u>
除塵空気	有	4/13	4/14	0.05	±	0.01	<u>0.15</u>
	無	13 時	10 時	0.08	±	0.02	<u>0.20</u>
室内	有	4/12	4/13	0.05	±	0.02	<u>0.16</u>
	無	13 時	10 時	0.05	±	0.01	<u>0.13</u>

※ 下線は目標定量下限値を上回ったことを示す

表 3-2 異なる乾燥条件での操作ブランク値(2 回目、乾燥時間:5 時間)

乾燥雰囲気	遮光	乾燥 開始日時	冷凍 保管日時	操作ブランク値 (ng/m ³)			定量下限値※ (ng/m ³)
				ave.±σ, n=5			
窒素	有	5/18	5/18	0.007	±	0.002	0.015
	無	13 時	18 時	0.010	±	0.003	0.026
除塵空気	有	5/19	5/19	0.008	±	0.002	0.017
	無	13 時	18 時	0.017	±	0.004	0.043
室内	有	5/18	5/18	0.020	±	0.002	0.023
	無	13 時	18 時	0.04	±	0.01	<u>0.11</u>

※ 下線は目標定量下限値を上回ったことを示す



図 2 1 回目(左)と 2 回目(右)におけるフィルタ乾燥時の遮光状況
(乾燥時間:1 回目 21 時間、2 回目 5 時間)

真空デシケータ及び窒素ガス置換デシケータにて乾燥させたフィルタの操作ブランク値を表 4 に示す。今回の検討方法では、真空デシケータを用いた場合のフィルタ乾燥時間は 19 時間(乾燥開始から3時間経過後にフィルタを裏返して一晩放置)で、窒素ガス置換デシケータを用いた場合の4時間に比べて長かった。真空デシケータ内で乾燥したフィルタの操作ブランク値は、0.08 ng/m³ 以下で、窒素ガス置換デシケータ内で乾燥したフィルタの操作ブランク値と有意差はなかった(p>0.05)。操作ブランク値から算出した定量下限値はいずれも目標定量下限値以下であった。

今回の検討方法では、真空デシケータを用いる場合、ガス置換デシケータを用いる場合に比べて乾燥時間が長くなるが、操作ブランク値はガス置換デシケータを用いる場合と同等であり、真空デシケータの使用は有効な乾燥手法であることが分かった。

表 4 異なる雰囲気乾燥させたフィルタの操作ブランク値

乾燥雰囲気	遮光	乾燥開始日時	冷凍保管日時	操作ブランク値 (ng/m ³) ave.±σ, n=10	定量下限値 (ng/m ³)
真空	有	11/10 14 時	11/11 9 時	0.010 ± 0.002	0.023
窒素			11/10 18 時	0.008 ± 0.002	0.024

②乾燥後のフィルタを冷凍保管するまでの時間による操作ブランク値への影響

乾燥当日及び翌日に冷凍保管したフィルタの操作ブランク値を表 5 に示す。操作ブランク値はいずれも 0.08 ng/m³ 以下であったが、各操作ブランク値から算出した定量下限値は翌日に冷凍保管した場合に目標定量下限値を上回った。

ガス置換デシケータを用いる場合、フィルタ乾燥開始から冷凍保管までの時間は短い方がよく、フィルタ乾燥後は速やかに冷凍保管する必要があることが分かった。

表 5 乾燥当日及び翌日に冷凍保管したフィルタの操作ブランク値

乾燥雰囲気	遮光	乾燥開始日時	冷凍保管日時	操作ブランク値 (ng/m ³) ave.±σ, n=5	定量下限値※ (ng/m ³)
窒素	有	9/27 13 時	9/27 17 時	0.008 ± 0.003	0.028
			9/28 10 時	0.02 ± 0.02	<u>0.15</u>

※ 下線は目標定量下限値を上回ったことを示す

(3) 試験液調製時の試料抽出温度の検討

氷冷による抽出時の六価クロムの添加回収試験結果を表 6 に示す。氷冷(開始時水温 4℃、終了時 7℃)での抽出操作によるフィルタへ添加した標準液の回収率は 100%であり、30 分間の超音波照射中に水浴温度を容易に管理できる氷冷で問題なく抽出できることが分かった。

表 6 氷冷による抽出時の六価クロムの添加回収試験結果

抽出日	水浴温度(°C)		標準液 添加濃度 (ng/m ³)	六価クロム濃度 (ng/m ³) ave.±σ, n=5	六価クロム濃度 /添加濃度 ave.±σ, n=5	回収率
	開始時	終了時				
4/27	4	7	0.340	0.345 ± 0.004	1.0 ± 0.01	100%

また、抽出温度を高くした場合の操作ブランク値を表 7 に示す。水浴温度が高い場合(開始時水温 30°C、終了時 34°C)、氷冷に比べて操作ブランク値が高く、定量下限値は目標定量下限値を上回った。これより、抽出温度が高いと抽出中に三価クロムから六価クロムへの形態変化が生じることが確認できた。

表 7 抽出温度を高く設定した場合の操作ブランク値

抽出日	水浴温度(°C)		操作ブランク値 (ng/m ³) ave.±σ, n=5	定量下限値※ (ng/m ³)
	開始時	終了時		
10/4	30	34	0.020 ± 0.009	<u>0.087</u>
	4	7	0.008 ± 0.003	0.028

※ 下線は目標定量下限値を上回ったことを示す

2.4 小括

アルカリ含浸フィルタ作成時におけるフィルタの洗浄手法については、混酸溶液に浸した後、静置する手法と振とうする手法とでフィルタ中の全クロム量及び操作ブランク値及びトラベルブランク値に差は見られなかった。

アルカリ含浸フィルタの乾燥は、窒素置換あるいは除塵空気置換デシケータ内にてガスを適切に循環させて遮光状態で行うこと、フィルタの乾燥時間はできる限り短くし、乾燥後は速やかに密封して使用時まで冷凍保管することがブランク値の低減に有効であることが分かった。また、今回の検討方法では、真空デシケータを用いた場合は乾燥時間が長くなるものの、操作ブランク値は窒素置換デシケータを用いて乾燥した場合と同等である可能性が示唆された。

試験液の調製において、超音波照射による抽出時の水浴は氷冷(開始時水温 4°C)で問題ないことを確認した。

3. 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法における測定誤差の抑制方法の検討

3.1 目的

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務で実施された複数の機関による並行測定において、3地点中の2地点で機関間の測定値に差がみられ、室間再現性が良好とはいえない結果となった。マニュアルでは、試料採取時の注意事項として、フィルタホルダには直射日光が当たらないようにし、ホルダの周囲は必要に応じて、降雨対策のためのフードやカバーで覆うこととされている。加えて、特に夏季の六価クロム濃度は三価クロムの酸化により正の誤差を受けるとされている。当研究所での毎月の調査でも、気温が高い時期にトラベルブランク値が操作ブランク値より高く、3試料のトラベルブランク値から求めた定量下限値が目標定量下限値より大きくなることがあった。試料採取時における測定誤差を抑制するためには、日照及び熱の影響を抑える必要があることから、適切な遮光(遮熱)方法について検討を行うとともに、遮光の有無による測定誤差への影響を調査した。

マニュアルでは、温度変化によりブランク値が変化しやすいので、トラベルブランク用フィルタは試料採取用フィルタと同じ温度管理を行うこととされている。適切な遮光(遮熱)方法については、試料採取用フィルタとトラベルブランク用フィルタとの遮光(遮熱)の環境が同一となる空間を確保できる百葉箱を候補とした。しかし、測定地点に百葉箱の設置スペースがないことも考えられるため、フィルタホルダを覆う手法についても併せて検討した。

3.2 方法

(1) 百葉箱の有無による吸引等価性の確認

百葉箱(太平産業製 H5 型)内で捕集した粉じんと百葉箱の無い環境下で採取した粉じんとに違いがないことを確認するため、百葉箱内と百葉箱の外で、六価クロムの採取と同じ5 L/minで大気を吸引してテフロンフィルタ(PALL 製 PTFE Teflo Filter)上に粉じんを捕集し、粉じん濃度を求めた。なお、比較に必要な粉じん量を得るため、吸引時間は72時間とした。この確認を2回実施した。

粉じん濃度は、テフロンフィルタを室温 $21.5 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $35 \pm 5\%$ の条件下で恒量にした後に試料の捕集前後に電子天秤(ザルトリウス製 MSA2.75-000-DF)で $1 \mu\text{g}$ の単位まで秤量を行い、試料捕集前後の重量差と捕集量から算出した。

(2) 各遮光容器内温度の確認

内部に温度ロガー(T&D 製 TR-51i)を取り付けた遮光容器を研究所屋上に設置し、容器内の温度を記録した。遮光容器として、1回目は、百葉箱、アルミ箔を巻いた容量1Lのペットボトル、金属製ロート及び遮光シートで覆ったコンテナの4種の容器を、2回目は、百葉箱、アルミ箔を巻いたペットボトル及び有色ボトルの3種の容器を用いた。各回の設置状況を図3に、気象状況を表8に示す。

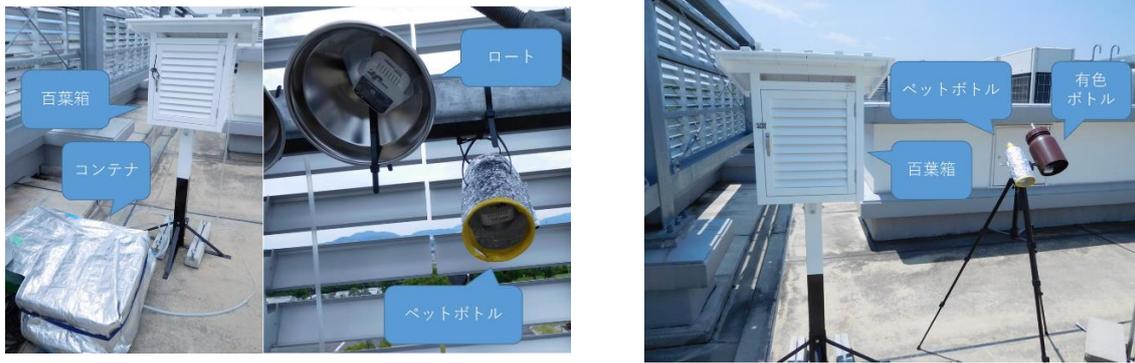


図3 各遮光容器の設置状況(左)1回目、(右)2回目

表8 温度記録日の気象状況

月日	気温 (°C)			降水量 (mm)	日照時間 (時間)	平均風速 (m/s)	最多風向	平均湿度 (%)	天気概況 [※]	
	平均	最高	最低						昼 (6時～18時)	夜 (18時～翌日6時)
5/27	21.8	26.6	18.1	19.5	8.8	1.7	西南西	77	晴時々曇	晴
5/28	22.6	27.2	17.7	0	13.5	2.1	西南西	61	薄曇時々晴	晴一時薄曇
5/29	23.3	29.4	16.2	0	13.5	1.3	西	59	晴	晴時々薄曇
5/30	21.4	28.0	16.5	10	3.0	1.3	西北西	77	曇時々雨一時晴	雨一時曇
7/26	30.7	37.0	25.1	0	9.7	1.3	西北西	74	晴時々薄曇	曇一時晴
7/27	29.1	33.2	26.8	0	2.8	1.2	北西	85	曇一時雨後晴、雷を伴う	晴

※大阪管区気象台のデータ。他はアメダス堺。 <https://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.php>より入手。

(3) 遮光の有無による測定誤差への影響の調査

試料採取時における遮光の有無による測定誤差への影響を調査するために、遮光有と遮光無の条件での並行測定を研究所屋上にて3回(8/8-8/9、8/22-8/23、8/24-8/25)実施した。遮光有ではアルミ箔を巻いた容量1Lのペットボトル(PET)を、遮光無では透明のペットボトルをフィルタホルダの覆いとして用いた。トラベルブランク用フィルタは、試料採取用フィルタとは別のペットボトル容器内に、採取試料と同条件下となるようにチャック付きアルミ袋に入れて密封遮光して保管した。試料採取用フィルタは3枚とし、5試料(8/8-8/9採取は3試料)のトラベルブランク値の平均値を差し引いて測定値を求めた。また、ペットボトル容器内に温度ロガーを取り付け、試料採取環境の温度を記録した。試料採取状況を図4に、試料採取日の気象状況は(4)表9で示す。

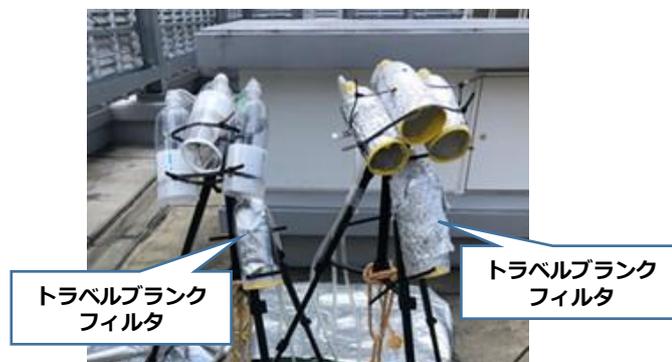


図4 試料採取状況(採取日:8/8-8/9)

(4) 異なる遮光(遮熱)方法での測定値の比較

百葉箱とアルミ箔を巻いた容量1Lのペットボトル(PET)で遮光(遮熱)した場合の測定値の比較を行うため、当研究所屋上にて3回((3)での採取と同日)、泉大津市役所屋上にて3回(10/3-10/4、11/8-11/9、12/6-12/7)並行測定を実施した。トラベルブランク用フィルタは百葉箱では同じ空間内に、ペットボトルは(3)と同様に保管した。

研究所屋上では試料採取用フィルタは3枚とし、5試料(8/8-8/9採取は3試料)のトラベルブランク値の平均値を差し引いて測定値を求めた。泉大津市役所では試料採取用フィルタは2枚とし、3試料のトラベルブランク値の平均値を差し引いて測定値を求めた。採取状況は図5、採取日の気象状況は表9に示す通りである。



図5 試料採取状況(採取日:8/8-8/9)

表9 試料採取日の気象状況

月日	気温(°C)			降水量 (mm)	日照時間 (時間)	平均風速 (m/s)	最多風向	平均湿度 (%)	天気概況 [※]	
	平均	最高	最低						昼 (6時~18時)	夜 (18時~翌日6時)
8/8	30.9	35.9	26.8	0	11.4	1.7	西南西	72	晴後一時薄曇	晴
8/9	31.3	36.3	26.6	0	11.3	1.8	西	69	晴時々曇	薄曇
8/22	29.7	35.8	26.7	1	7.4	1.7	東北東	82	曇時々晴後一時雨	曇一時雨
8/23	29.6	35.0	26.0	0	4.7	1.3	西	79	晴後曇	曇
8/24	29.6	34.3	27.4	0	1.0	1.4	北北東	71	曇	曇一時晴
8/25	29.4	32.9	26.6	0	4.2	1.5	西南西	73	曇後時々晴	曇一時雨
10/4	26.6	31.3	21.3	0	5.8	2.0	南南西	68	薄曇一時晴	曇時々雨
10/5	20.9	26.8	16.9	2	0	2.8	北北東	71	曇後時々晴	晴後薄曇
11/8	14.0	19.8	8.9	0	9.2	1.2	西南西	75	晴	快晴
11/9	13.7	20.2	8.9	0	9.9	1.0	東	71	快晴	晴
12/6	9.1	12.8	4.2	0	8.3	2.2	西	63	晴	晴
12/7	10.1	11.7	7.8	0	1.4	2.5	西	51	晴後曇	曇後晴

※大阪管区气象台のデータ。他はアメダス塚。https://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.phpより入手。

(5) 各トラベルブランク試験の比較

令和4年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会において、令和4年4月26日付で環境省から周知された留意事項の中でマニュアルによらない取扱いとされている、トラベルブランク用フィルタを専用箱に保管する事例について報告があった。そこで、専用箱保管のトラベルブランク値を確認するために、遮光シートで覆ったコンテナ内に、フィルタ(n=5)をチャック付きアルミ袋に入れて密封遮光した状態で24時間保管し、採取試料の遮光容器として用いるアルミ箔を巻いたペットボトルに密封保管したトラベルブランクフィルタとの値の比較を行った。

また、百葉箱内にて、フィルタ(n=5)を、チャック付きアルミ袋に入れて密封遮光した状態(密閉・遮光)、採取試料と同様にフィルタホルダにセットして開放した状態(大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアルに記載されているフィールドブランク)(開放)、孔径2.0 μmのテフロンフィルタ(PALL製 PTFE Teflo Filter)により除塵した空気を5 L/minで通気した状態(除塵通気)で24時間保管し、トラベルブランク試験を行った。併せて、試料採取を百葉箱内にて実施した。実施時の気象状況を表10に示す。

表10 トラベルブランク試験時の気象状況

月日	気温 (°C)			降水量 (mm)	日照時間 (時間)	平均風速 (m/s)	最多風向	平均湿度 (%)	天気概況 [※]	
	平均	最高	最低						昼 (6時~18時)	夜 (18時~翌日6時)
8/3	30.9	36.5	26.0	0	10.6	1.6	西南西	71	晴後一時曇	曇一時雨後晴
8/4	30.3	34.9	27.5	0	7.1	1.9	西南西	77	晴時々曇	曇一時雨、雷を伴う

※大阪管区気象台のデータ。他はアメダス界。https://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.phpより入手。

3.3 結果及び考察

(1) 百葉箱の有無による吸引等価性の確認

百葉箱内(以下、「百葉箱有」という。)と百葉箱外(以下、「百葉箱無」という。)で採取した粉じん濃度を表 11 に示す。百葉箱有と百葉箱無とで捕集した粉じん濃度の差異は 0.0%(5/27-5/30)、6.6%(6/28-7/1)であり、百葉箱の有無でフィルタ上に捕集される粉じん量に大きな違いはないことから、試料採取を百葉箱内で行うことに問題はないと判断した。

表 11 粉じん濃度

捕集日	粉じん濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		差異※ (%)
	百葉箱有	百葉箱無	
5/27-5/30	30	30	0.0
6/28-7/1	19	18	6.6

※差異 = (試験区の差) ÷ (両試験区の平均) × 100

(2) 各遮光容器内温度の確認

各遮光容器内の温度履歴を図 6 に、近隣の地域気象観測所(アメダス塚)における気温を図 7 に示す。1 回目では、アルミ箔を巻いたペットボトルと百葉箱とでほぼ同じ温度履歴をたどった。外部温度上昇時(昼間)に他の容器よりロート内の温度が高く、コンテナでは他の容器内の温度が下がった時(夜間)に他の容器より温度が高かった。2 回目では、外部温度上昇時に、各容器内の温度に差が生じ、有色ボトル > アルミ箔を巻いたペットボトル > 百葉箱内の順で高かった。

以上より、外部温度上昇時に容器内の温度が低く抑えられたアルミ箔を巻いたペットボトルと百葉箱による遮光が適切である可能性が示唆された。また、気象条件等(日射量が多く気温が高い等)によっては百葉箱の温度上昇抑制効果は他の容器に比べて大きいことが分かった。一方、トラベルブランク用フィルタの温度管理について、コンテナ内に保管する場合、採取試料との温度履歴に乖離が生じる可能性があり、不適切であることが確認できた。

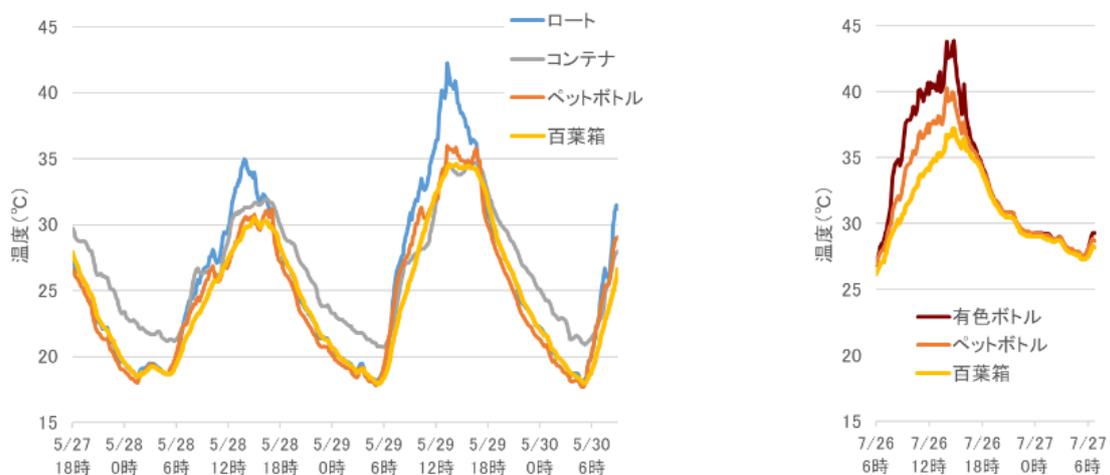


図 6 温度履歴(左)1回目、(右)2回目

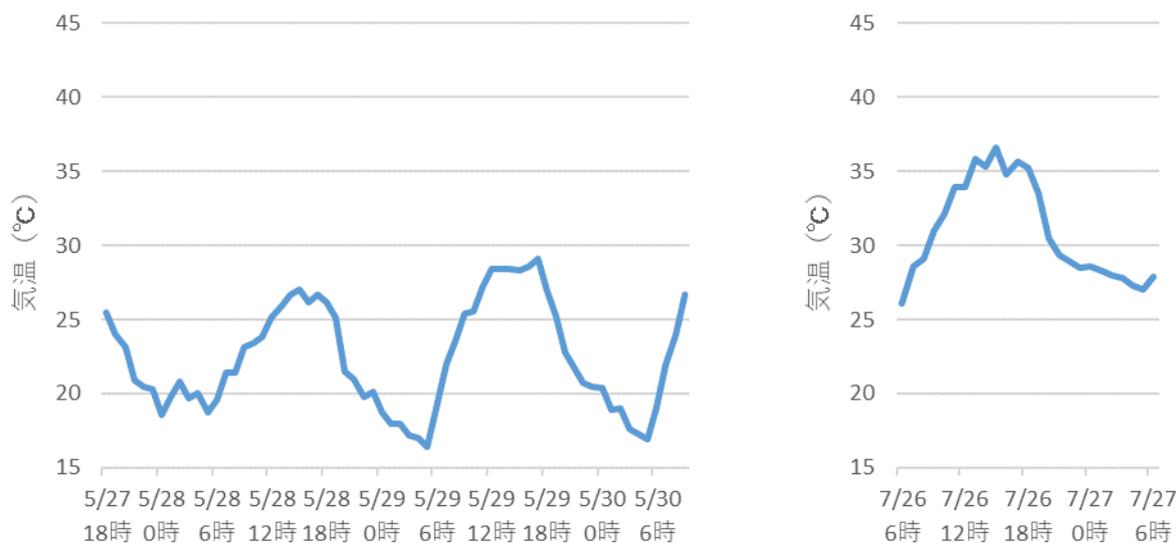


図 7 温度履歴確認時の気温(アメダス堺)(左)1回目、(右)2回目

(3) 遮光の有無による測定誤差への影響の調査

測定結果を表 12 及び図 8 に、各容器内温度を表 13 及び図 9 に示す。遮光有の場合は、遮光無の場合に比べてトラベルブランク値が低い傾向がみられた。遮光有の容器内の最高温度は遮光無の場合よりも約 5-10°C低かったことから、遮光して採取することで、温度上昇による正の誤差(フィルタ中の三価クロムの酸化)が抑制されることが分かった。

また、遮光有の場合は、遮光無の場合に比べて測定値が高い傾向がみられた。この傾向は共通の値である操作ブランク値を差し引いた場合も同様であり、遮光して採取することで、負の誤差(六価クロムの還元)も抑制されることが確認された。

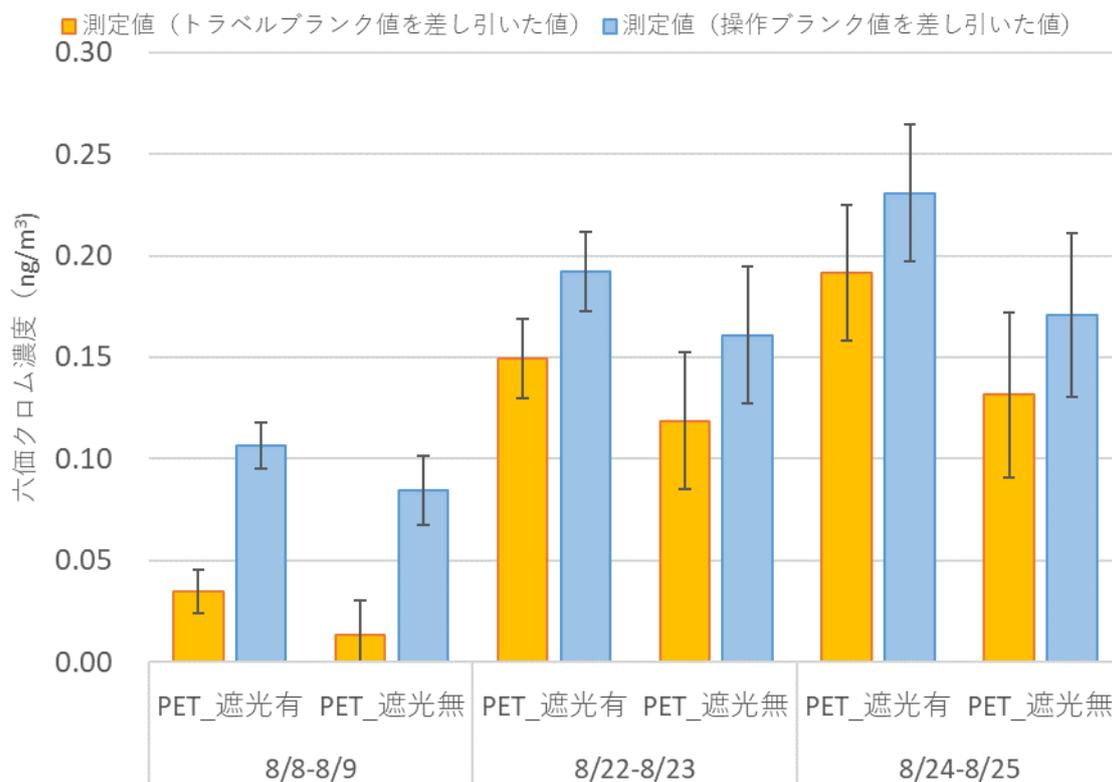
表 12 測定結果(遮光の有無の比較)

採取日	遮光	容器	測定値 ^{※3} (ng/m ³)	トラベルブランク値(ng/m ³)	トラベルブランク値から求めた定量下限値 ^{※1} (ng/m ³)
			ave.±σ n=3	ave.±σ n=5	
8/8-8/9	有	PET	0.03 ± 0.01	0.11 ± 0.03 ※2	<u>0.35</u>
	無		0.01 ± 0.02	0.14 ± 0.01 ※2	<u>0.13</u>
8/22-8/23	有	PET	0.15 ± 0.020	0.053 ± 0.004	0.043
	無		0.12 ± 0.034	0.077 ± 0.007	0.069
8/24-8/25	有	PET	0.19 ± 0.034	0.075 ± 0.010	<u>0.099</u>
	無		0.13 ± 0.04	0.09 ± 0.01	<u>0.15</u>

※1 下線は目標定量下限値を上回ったことを示す

※2 n=3

※3 トラベルブランク値を差し引いた値



※エラーバーは標準偏差(σ)を示す

図 8 測定結果(遮光の有無による比較)

表 13 採取容器内の温度履歴

採取日	遮光	容器	温度 (°C)		
			平均	最高	最低
8/8-8/9	有	PET	33.1	41.2	26.9
	無		33.3	45.3	26.1
8/22-8/23	有	PET	29.2	39.0	24.6
	無		31.6	48.5	24.8
8/24-8/25	有	PET	29.4	35.7	26.2
	無		31.2	41.6	26.4

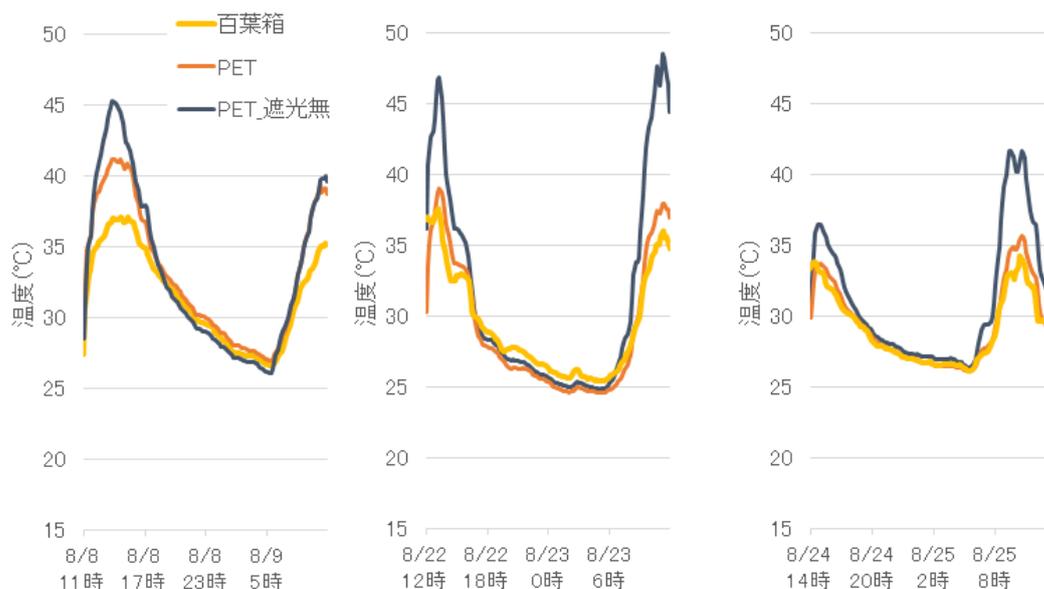


図 9 採取容器内の温度履歴

(4) 異なる遮光(遮熱)方法での測定値の比較

百葉箱とアルミ箔を巻いたペットボトルの測定結果を表 14 及び図 10 に、採取時の容器内の温度を表 15、図 9 及び図 11 に示す。8/8-8/9 採取時はペットボトルを用いた場合の測定値は百葉箱を用いた場合に比べて有意に低かった($p < 0.05$)。これは、他の 2 回は昼間の時間に雨や曇りであったのに対し、8/8-8/9 採取時は昼間に晴天が継続し、アルミ箔を巻いたペットボトルの日中の容器内温度が百葉箱より高くなり、百葉箱とペットボトル間で受けた温度履歴により差が生じたためと考えられる。8/22-8/23 採取以降の測定値は百葉箱とペットボトルの間に有意な差はなかった($p > 0.05$)。トラベルブランク値から算出した定量下限値は 8/8-8/9 採取時の百葉箱及び PET、8/22-8/23 採取時の百葉箱、8/24-8/25 採取時の PET で目標定量下限値を超過し、遮光(遮熱)して採取しても最低気温が 25°C を超える高温期にトラベルブランク値のばらつきを抑えることはできなかった。

10 月以降、泉大津市役所にて行った並行測定の結果、各遮光(遮熱)方法での差異は最大で 21% と二重測定の判定の基準内であり、遮光(遮熱)方法間の有意差も見られなかった($p > 0.05$)。トラベルブランク値から算出した定量下限値は目標定量下限値の 1/2 より小さかった。

これらの結果から、アルミ箔を巻いたペットボトルを用いた場合でも百葉箱と同様の遮光効果は得られると考えられた。一方、採取時の気象条件等によっては温度上昇抑制効果の大きい百葉箱を用いて採取する方が望ましい場合があることが示唆された。ただし、ペットボトルの覆いについて、直射日光が入らないよう、断熱シート(発泡材)を巻く、内部空間を確保できるペットボトル(2L)を用いるなどペットボトルの遮熱対策を工夫することで、容器内の温度上昇をさらに改善できる可能性がある。

表 14-1 測定結果(遮光容器の比較 研究所屋上)

採取日	容器	測定値 ^{※1} (ng/m ³)			トラベルブランク値(ng/m ³)			トラベルブランク 値から求めた 定量下限値 ^{※3} (ng/m ³)	測定値の 有意差(p<0.05)
		ave.±σ n=3			ave.±σ n=5				
8/8	百葉箱	0.054	± 0.004	※4	0.083	± 0.008	※2	<u>0.084</u>	あり
-8/9	PET	0.03	± 0.01	※4	0.11	± 0.03	※2	<u>0.35</u>	
8/22	百葉箱	0.15	± 0.006		0.049	± 0.009		<u>0.086</u>	なし
-8/23	PET	0.15	± 0.020		0.053	± 0.004		0.043	
8/24	百葉箱	0.17	± 0.013		0.053	± 0.002		0.021	なし
-8/25	PET	0.19	± 0.034		0.075	± 0.010		<u>0.099</u>	

※1 トラベルブランク値を差し引いた値

※2 n=3

※3 下線は目標定量下限値を上回ったことを示す

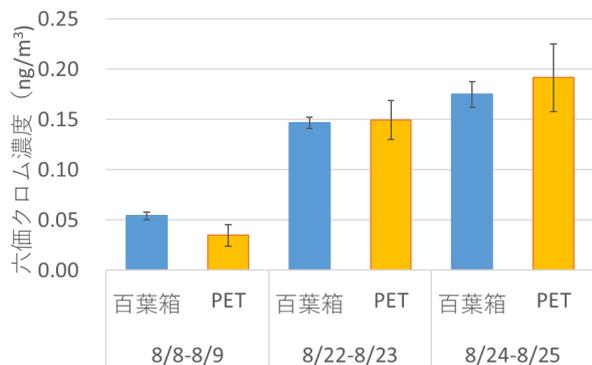
※4 マニュアルの注 21 に従うと欠測扱いとなる

表 14-2 測定結果(遮光容器の比較 泉大津市役所屋上)

採取日	容器	測定値 ^{※1} (ng/m ³)		トラベルブランク値(ng/m ³)			トラベルブランク値から 求めた定量下限値 (ng/m ³)	測定値の 有意差(p<0.05)
		ave. n=2	差異 ^{※2} (%)	ave.±σ n=3				
10/4	百葉箱	0.16	0.37	0.015	± 0.002		0.022	なし
-10/5	PET	0.15	11	0.021	± 0.004		0.036	
11/8	百葉箱	0.15	16	0.0088	± 0.0005		0.0048	なし
-11/9	PET	0.15	21	0.011	± 0.001		0.012	
12/6	百葉箱	0.042	7.0	0.009	± 0.003		0.025	なし
-12/7	PET	0.047	0.25	0.010	± 0.002		0.016	

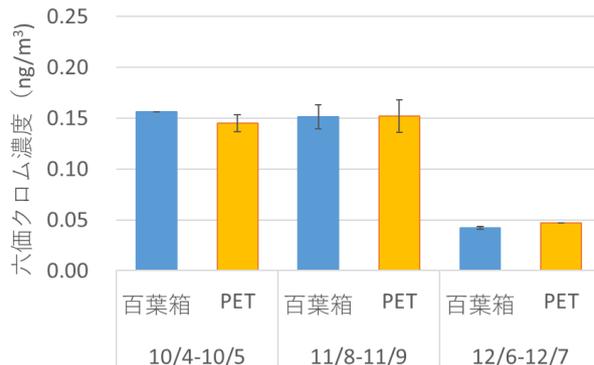
※1 トラベルブランク値を差し引いた値

※2 差異=(2連の測定値の差)÷(平均値)×100



※エラーバーは標準偏差(σ)を示す

図 10-1 測定結果(遮光容器の比較)



※エラーバーは最大値最小値を示す

図 10-2 測定結果(遮光容器の比較)

表 15 採取容器内の温度履歴

採取日	容器	温度 (°C)		
		平均	最高	最低
8/8-8/9	百葉箱	31.5	37.1	26.6
	PET	33.1	41.2	26.9
8/22-8/23	百葉箱	29.4	37.6	25.4
	PET	29.2	39.0	24.6
8/24-8/25	百葉箱	29.2	34.2	26.1
	PET	29.4	35.7	26.2
10/4-10/5	百葉箱	26.0	31.9	21.0
	PET	25.9	33.4	20.2
11/8-11/9	百葉箱	14.9	19.1	10.6
	PET	14.7	19.1	10.4
12/6-12/7	百葉箱	10.1	11.7	8.6
	PET	9.8	11.5	8.3

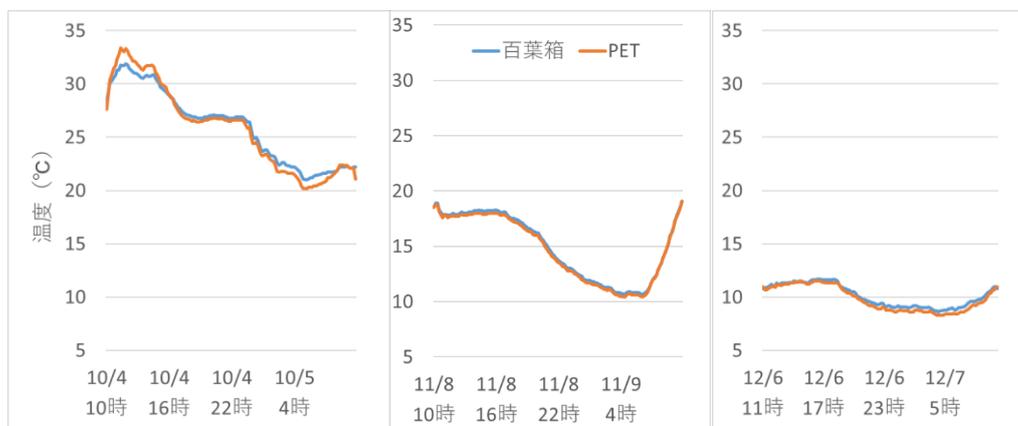


図 11 採取容器内の温度履歴

(5) 各トラベルブランク試験の比較

ペットボトルとコンテナでのトラベルブランク試験の実施時の温度を図 12 に、トラベルブランク値を表 16 に示す。期間中、温度は常にコンテナ内の方が高く、トラベルブランク値についてもコンテナの方が高かった。このことから、採取試料とコンテナ内のトラベルブランクには温度履歴の乖離が考えられ、コンテナ等の専用箱にトラベルブランク用フィルタを保管することは不適切であることが示された。

条件を変えて行ったトラベルブランク試験の測定値を表 17 に示す。ブランク値は、除塵通気>開放>密閉遮光の順で高かった。採取試料の測定値(ブランク補正前)の値に対し、除塵通気の値は 65%程度となった。

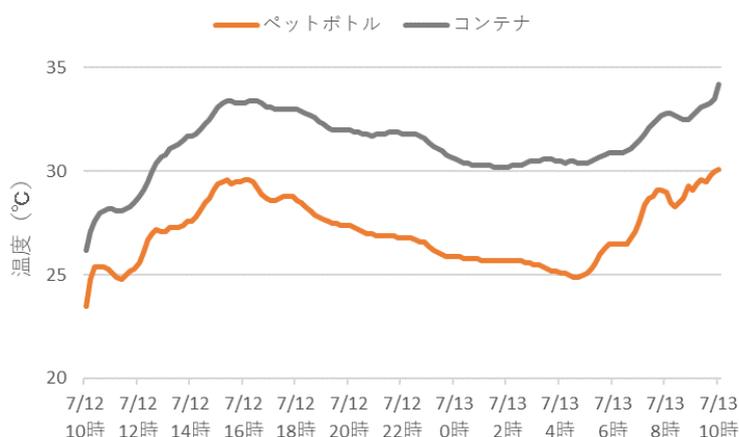


図 12 トラベルブランク試験時の容器内の温度履歴

表 16 測定結果(トラベルブランク試料保管場所の比較)

試験区	トラベルブランク値 (ng/m ³) ave.±σ, n=5	トラベルブランク 値から求めた定 量下限値※ (ng/m ³)	温度 (°C)		
			平均	最高	最低
ペットボトル	0.083 ± 0.010	<u>0.095</u>	27.0	30.0	23.5
コンテナ	0.11 ± 0.01	<u>0.11</u>	31.3	33.5	26.2

※ 下線は目標定量下限値を上回ったことを示す

表 17 測定結果(トラベルブランク試料の保管方法の比較)

試験区	実施日	測定値 (ng/m ³) ave.±σ, n=5	定量下限値※ (ng/m ³)
操作ブランク	—	0.010 ± 0.005	0.049
密閉遮光	8/3-8/4	0.063 ± 0.005	0.048
開放		0.08 ± 0.01	<u>0.10</u>
除塵通気		0.13 ± 0.009	<u>0.085</u>
【参考】採取試料 (ブランクを差し引く前の値, n=3)		0.20 ± 0.024	—

※ 下線は目標定量下限値を上回ったことを示す

3.4 小括

採取時の誤差要因の抑制のため、百葉箱による遮光が適切な方法か検討を行った。また、実際の測定では百葉箱の設置が難しい場合が考えられるため、より簡易に遮光(遮熱)効果を得られる手法として、アルミ箔を巻いたペットボトルでフィルタホルダを覆う手法について検討した。

遮光の有無による測定誤差への影響を調査し、遮光して採取することで、正の誤差及び負の誤差を抑制できることが分かった。

百葉箱内での採取について、粒子の捕集効率を落とすことなく実施できること、今回試した他の遮光(遮熱)手法よりも遮光(遮熱)効果が高いことが分かった。また、夜間に熱のこもるコンテナ内にトラベルブランク用フィルタを保管した場合や、庇として長さが短く、直射日光がフィルタホルダに当たってしまう金属漏斗のような遮光(遮熱)効果の低い手法をとった場合、採取試料とトラベルブランクの間に温度履歴の乖離が生じることが示された。

遮光(遮熱)方法として、百葉箱とアルミ箔を巻いたペットボトルを用いる手法に差はほとんどないが、採取時の気象条件によっては温度上昇抑制効果の大きい百葉箱を用いて採取する方が望ましい場合があることが示唆された。これについては、ペットボトルの遮光(遮熱)加工を工夫し、通気性を確保することで、温度上昇抑制効果をさらに改善できる可能性がある。

トラベルブランク試験の比較において、除塵通気>開放>密閉遮光の順でトラベルブランクが高い値となった。これは、空気中の酸素との接触によりブランク値が上昇することが考えられ、除塵通気においては採取試料の65%程度の測定値であった。

4. 検討結果の妥当性確認(並行測定)

4.1 目的

2. で検討したブランク値の抑制手法と3. で検討した測定誤差の抑制方法について、複数機関での並行測定を行うことにより妥当性の確認を行った。ブランク値及び測定誤差の抑制については測定値及び測定値から求めた標準偏差、トラベルブランク値から算出される定量下限値により評価した。

4.2 方法

現行マニュアルに明記されていない条件のうち、表 18 に示す点について、これまでの検討を踏まえて条件を揃えた。

表 18 並行測定の操作条件

アルカリ含浸フィルタ作成時の 乾燥雰囲気	窒素ガス置換デシケータ あるいは真空デシケータ内とし、 乾燥確認後は速やかに密封、冷凍保管
採取時の遮光(遮熱)	同一の百葉箱内にて採取。 トラベルブランク試料(アルミチャック袋にて 完全遮光)を百葉箱内に保管
試験液調製(抽出時)の 水浴温度管理	超音波発生装置の水浴を氷冷

(1) 百葉箱内での採取における室内誤差の確認

並行測定を行うにあたって、百葉箱内での採取における室内誤差を確認するため、百葉箱内にて $n=8$ での採取・測定を行った。なお、以降の測定値とは、特筆しない限りトラベルブランク値を差し引いた値である。

(2) 4機関での並行測定

泉大津市役所屋上に設置した百葉箱内で4機関での同時採取を3回(8/30-8/31、9/7-9/8、11/15-11/16)実施した。各機関は含浸フィルタを作成して二重測定を行い、トラベルブランクフィルタは全て百葉箱内で密封遮光して保管した。なお、3回目(11/15-11/16)のみ、機関A及び機関Cは百葉箱内で透明のチャック付き袋に入れて密封保管するトラベルブランク試験を追加で行った。測定値はトラベルブランク5試料の平均値を差し引いて求めた。百葉箱内に温度ロガーを取り付け、採取環境の温度を記録した。また、粉じん濃度及び全クロム濃度は別添資料1の方法で測定した。試料採取状況を図13に、気象状況を表19に示す。



図 13 並行測定実施状況(左から 8/30、9/7、11/15)

表 19 4 機関による並行測定実施日の気象状況

月日	気温 (°C)			降水量 (mm)	日照時間 (時間)	平均風速 (m/s)	最多風向	平均湿度 (%)	天気概況*	
	平均	最高	最低						昼 (6時~18時)	夜 (18時~翌日6時)
8/30	26.8	32.9	23.5	15.5	0.4	1.4	東	88	曇一時雨	曇時々雨後晴、雷を伴う
8/31	29.4	34.4	24.9	0	10.8	1.4	東	80	晴時々薄曇	晴後雨時々曇、雷を伴う
9/7	26.0	30.7	21.9	1.5	2.3	2.4	北北東	76	曇一時晴	曇
9/8	25.6	30.1	22.7	42.5	0.1	2.0	北北東	81	曇後一時雨	大雨
11/15	12.7	17.5	6.7	0	9.5	1.4	西南西	71	晴	晴
11/16	13.5	17.6	7.9	0	9.5	1.6	西	64	晴	晴

※大阪管区気象台のデータ。他はアメダス塚。https://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.phpより入手。

(3) モニタリング受託機関との並行測定

当研究所では令和2年度より泉大津市役所屋上において毎月、六価クロムの調査を実施している。環境省のモニタリング業務受託機関も同地点で測定を行っており、今年度は、採取時の条件を順次統一し、9月より百葉箱内での同時採取を月1回実施した(上述の並行測定を含む)。測定値及びトラベルブランク値の両者の差を確認することにより、測定誤差の抑制方法の妥当性を確認した。今年度揃えた条件を表20に、実施日の気象状況を表21に示す。

表20 モニタリング受託機関との並行測定の採取条件

5月以降	・トラベルブランクを遮光容器(ボトル)内に保管 ・採取時間を揃える
6月以降	フィルタ採取面の向きを同一にする
7月以降	フィルタ採取面を真北に向ける
9月以降	・百葉箱内にて同時に採取 ・トラベルブランクを百葉箱内で保管

表21 モニタリング受託機関との並行測定実施日の気象状況

月日	気温(°C)			降水量 (mm)	日照時間 (時間)	平均風速 (m/s)	最多風向	平均湿度 (%)	天気概況*	
	平均	最高	最低						昼 (6時~18時)	夜 (18時~翌日6時)
4/19	15.8	22.9	9.0	0	11.8	1.2	東	50	薄曇後一時晴	晴
4/20	17.2	24.5	9.7	0	12.1	1.6	東北東	50	晴	晴後曇
5/10	17.3	24.6	10.0	0	4.5	1.3	北東	73	曇	曇後一時雨
5/11	19.9	26.1	16.5	0.5	4.5	1.1	西北西	76	雨後晴一時曇	曇
6/7	19.9	24.7	15.4	0	4.8	1.9	西	72	晴後一時曇	晴
6/8	19.7	25.1	13.6	0	12.3	1.2	西	70	晴一時曇	晴後一時薄曇
7/12	26.6	28.6	24.0	19	0.4	1.4	西南西	90	雨後曇	曇一時雨後一時晴
7/13	27.1	31.8	23.3	0	4.9	1.2	北東	78	曇一時晴	曇
9/6	30.2	36.2	25.5	0	5.5	2.9	南	66	晴後曇一時雨	雨時々曇
9/7	26.0	30.7	21.9	1.5	2.3	2.4	北北東	76	曇一時晴	曇
10/4	26.6	31.3	21.3	0	5.8	2	南南西	68	薄曇一時晴	曇時々雨
10/5	20.9	26.8	16.9	2	0	2.8	北北東	71	曇後時々晴	晴後薄曇
11/15	12.7	17.5	6.7	0	9.5	1.4	西南西	71	晴	晴
11/16	13.5	17.6	7.9	0	9.5	1.6	西	64	晴	晴
12/6	9.1	12.8	4.2	0	8.3	2.2	西	63	晴	晴
12/7	10.1	11.7	7.8	0	1.4	2.5	西	51	晴後曇	曇後晴
1/11	3.7	11.3	-2.0	0	8.4	1	東	70	晴一時薄曇	快晴
1/12	6.7	15.6	-0.8	0	9.1	1	東北東	69	快晴	晴時々薄曇

*大阪管区気象台のデータ。他はアメダス界。https://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.phpより入手。

4.3 結果及び考察

(1) 百葉箱内での採取における室内誤差の確認

結果を表 22 に示す。六価クロム濃度は 0.037-0.056 ng/m³(平均:0.050 ng/m³)、で、測定値の標準偏差は 0.007 ng/m³、変動係数は 14.7%であった。また、トラベルブランクの標準偏差は 0.004 ng/m³であり、トラベルブランクから算出した定量下限値は 0.040 ng/m³であった。

表 22 測定結果(室内誤差の確認)

採取日	開始時刻	分析日	測定値(ng/m ³)	変動係数※ (%)	トラベル ブランク値(ng/m ³)	トラベル ブランク から求めた 定量下限値 (ng/m ³)	百葉箱内の温度 (°C)		
			ave.±σ n=8		ave.±σ n=5		平均	最高	最低
8/15-8/16	11:16	8/16-8/17	0.050 ± 0.007	14.7	0.063 ± 0.004	0.040	32.0	37.0	29.0

※ 変動係数 = $\sigma \div \text{ave.} \times 100$

(2) 4機関での並行測定

各機関での測定条件を別添資料 2 に、3 回の並行測定の結果を表 23 に示す。各機関の六価クロム濃度の平均値は 8/30-8/31 採取時は 0.21-0.24 ng/m³(平均:0.22 ng/m³)、9/7-9/8 採取時は 0.20-0.24 ng/m³(平均:0.23 ng/m³)、11/15-11/16 採取時は 0.068-0.11 ng/m³(平均:0.092 ng/m³)で、測定値の標準偏差は最大 0.019 ng/m³、変動係数は最大 21%であった。六価クロム濃度が低かった 11 月測定では変動係数が 21%と高かったものの、各機関の平均値の標準偏差は各回とも 0.02 ng/m³未満であった。この値は、昨年度実施した装置測定のカロスチェックにおいて用いた模擬試料液のうち、大気濃度程度(設定濃度:0.11 ng/m³)の試料で得られた標準偏差(0.0178 ng/m³)と同程度の水準に抑えられていた。また、トラベルブランクから算出された定量下限値は、8 月測定の機関 A を除き目標定量下限値を下回っていた。これらのことから、表 3 に示す測定誤差の抑制手法は妥当であることが確認できた。

なお、3 回目の測定時、トラベルブランクについて、アルミチャック袋に入れたもの(完全遮光)と透明チャック袋に入れたものとを比較したが、機関 A 及び機関 C とともに有意差は見られなかった(p>0.05)。

表 23 測定結果

採取日	開始時刻	実施機関	分析日	測定値(ng/m ³)				平均値 (ng/m ³)	標準偏差 (ng/m ³)	変動 ^{※1} 係数 (%)	トラベルブランク値(ng/m ³)		百葉箱内の温度 (°C)			全クロム 濃度 (ng/m ³)	粉じん 濃度 (μg/m ³)	SPM濃度 (μg/m ³)
				試料1	試料2	測定差 (%)	平均値				ave. ± σ n=5	トラベルブランク値 から求めた 定量下限値 (ng/m ³)	平均	最高	最低			
8/30 -8/31	11:07	A	8/31-9/1	0.25	0.23	7.2	0.24	0.22	0.018	7.9	0.06 ± 0.01	0.12	27.6	31.8	25.1	4.7	21	16
		B	8/31	0.22	0.19	16	0.21				0.023 ± 0.003	0.034						
		C	9/6	0.24	0.24	1.3	0.24				0.024 ± 0.005	0.050						
		D	8/30-8/31	0.24	0.18	32	0.21				0.034 ± 0.007	0.073						
9/7 -9/8	10:45	A	9/8-9/9	0.23	0.26	14	0.24	0.23	0.016	7.1	0.049 ± 0.007	0.070	27.0	29.9	25.3	3.8	15	9
		B	9/8	0.20	0.21	2.7	0.20				0.004 ± 0.005	0.054						
		C	9/12	0.24	0.23	4.1	0.23				0.016 ± 0.002	0.018						
		D	9/7-9/8	0.22	0.25	13	0.23				0.030 ± 0.003	0.027						
11/15 -11/16	11:03	A	11/16	0.10	0.071	33	0.086	0.092	0.019	21	0.013 ± 0.004 (0.020 ± 0.007) ^{※2}	0.043 (0.066) ^{※2}	15.2	17.1	11.1	3.4	21	10
		B	11/28-11/30	0.13	0.097	28	0.11				0.002 ± 0.005	0.049						
		C	11/18	0.044	0.091	69	0.068				0.009 ± 0.003 (0.008 ± 0.003) ^{※2}	0.030 (0.034) ^{※2}						
		E	11/17	0.10	0.10	1.2	0.10				0.000 ± 0.000	0.000						

※1 変動係数 = $\sigma \div \text{ave.} \times 100$

※2 透明のチャック付き袋で密封保管したトラベルブランク

・11月測定の機関Eについては、トラベルブランクが未検出のため、便宜上0を入れている

(3) モニタリング受託機関との並行測定

並行測定の結果を表 24 及び図 14 に示す。同一の百葉箱内で採取を行った 9 月から 12 月までの 2 機関での差異は最大 21% であり、二重測定の評価基準である両者の差が 30% 以内であったことから、採取時の遮光（遮熱）環境を揃えた場合に機関間の誤差を抑制することができると考えられた。なお、1 月に関しては差異が 57% であり、二重測定の評価基準を満たさなかった。モニタリング受託機関にヒアリングを行ったが、採取時、試料運搬、分析において異常は見られず、差異の原因は特定できなかった。

また、7 月、9 月のように機関間のトラベルブランクに差異が見られる場合においても測定値の差異は大きくないことから、検討を行った測定誤差の抑制方法は妥当であると考えられた。

表 24 モニタリング受託機関との並行測定結果

実施月 R4		4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	1 月
機関 A の 容器内温度 (°C、平均値)		17.7	19.8	20.3	27.1		28.5	26.0	15.2	10.1	5.5
測定値 (ng/m ³)	A	0.19	0.25	0.23	0.20	別 日 実 施	0.16	0.16	0.088	0.045	0.15
	E	0.12	0.21	0.20	0.19		0.15	0.13	0.10	0.05	0.08
	差異 (%)	45.2	17.4	14.0	5.1		6.5	21	12	14	57
トラベル ブランク値 (ng/m ³)	A	<0.06	0.029	0.027	0.086		0.10	0.015	0.013	0.009	0.008
	E	<0.006	0.029	<0.007	0.033		0.058	0.021	<0.011	<0.015	<0.011

※ 差異 = (機関間の測定値の差) ÷ (両機関の平均値) × 100

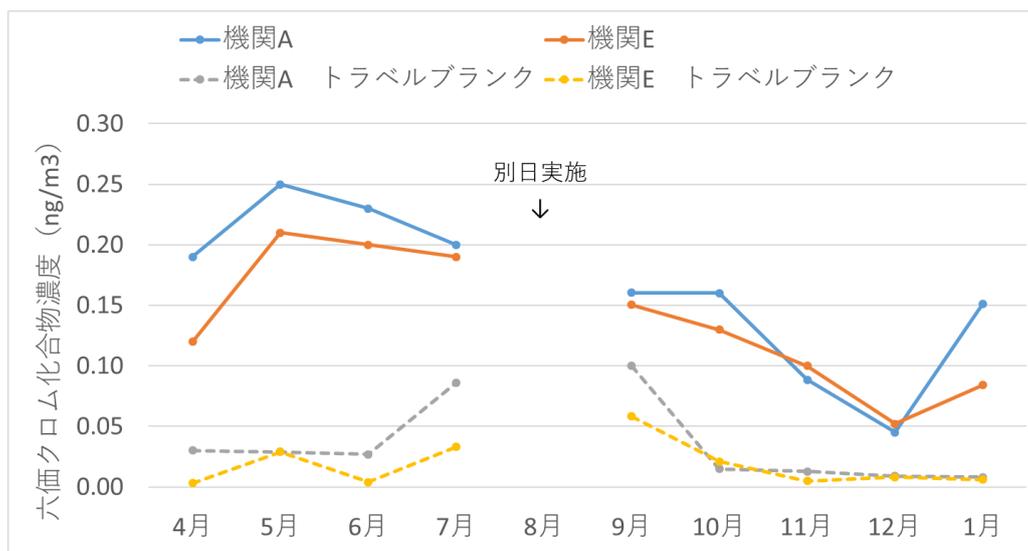


図 14 モニタリング受託機関との並行測定結果

4.4 小括

含浸フィルタ作成から試料抽出までの操作条件について揃え、複数機関での並行測定を行った。機関間の測定値のばらつきは標準偏差で最大 0.019 ng/m^3 と、昨年度実施した装置測定のカロスチェックにおいて用いた模擬試料液のうち、大気濃度程度(設定濃度: 0.11 ng/m^3)の試料で得られた標準偏差(0.0178 ng/m^3)と同程度であり、トラベルブランク値から算出した定量下限値についてもおおむね目標定量下限値を下回った。これらの結果から、検討してきたブランク値の低減手法及び測定誤差の抑制方法は妥当であることが確認できた。

また、2 機関での並行測定においては機関間の差異が二重測定の基準である 30%以内におおむね抑えられており、検討してきた測定誤差の抑制方法は妥当であることが確認できた。

5. 総括

本業務では、現行のマニュアルの改定に資するため、ブランク値及び測定誤差の抑制手法を検討し、複数機関による並行測定で妥当性を確認した。

ブランク値の抑制手法としては、操作ブランク値を目標定量下限値(0.08 ng/m³)以下とし、操作ブランク値から算出する定量下限値を目標定量下限値以下とするための手法を確立するため、アルカリ含浸フィルタ作成時のフィルタ乾燥条件及び試験液調製時の試料抽出温度について、ブランク値の低減及びばらつきを小さくする測定操作を検討した。採取時の誤差要因の抑制のため、百葉箱による遮光(遮熱)が適切な方法であるかの検討を行った。また、実際の測定局においては百葉箱の設置が難しい場合が考えられるため、より簡易に遮光(遮熱)効果を得られる手法として、アルミ箔を巻いたペットボトルでフィルタホルダを覆う手法について検討した。

検討結果と結果に対応したマニュアル改定にあたり追記を検討すべき事項を表 25 にまとめた。

表 25 検討結果及びマニュアル改定にあたり追記を検討すべき事項

	検討結果	マニュアル改定にあたり 追記を検討すべき事項
①	アルカリ含浸フィルタの乾燥は、遮光状態で行う必要があること、加えて、窒素ガス置換あるいは除塵空気置換デシケータ内にてガスを適切に循環させて行うこと、フィルタの乾燥時間はできる限り短くし、乾燥後は速やかに密封して使用時まで冷凍保管することがブランク値の低減に効果的であることが分かった。	アルカリ含浸フィルタ作成時のフィルタ乾燥では、遮光するとともに空気の流れを良くして乾燥時間(冷凍保管までの時間)を短くすることで、操作ブランク値を低減できること。
②	今回の検討方法では、真空デシケータは乾燥時間が長くなるものの、操作ブランク値は窒素ガス置換デシケータを用いて乾燥した時と同等である可能性が示された。	真空デシケータを使用する場合にガス置換デシケータに比べ乾燥時間が長くなる可能性があるが、操作ブランク値の低減効果は同等の可能性があると。
③	試験液の調製においては、超音波照射による抽出時の水浴は氷冷(開始時水温 4℃)で問題ないことを確認した。	試験液調製時において、試料の超音波抽出時の水浴温度は、より管理が容易な氷冷(4℃開始)で十分な抽出効率を確保できること。
④	遮光して採取することで、正の誤差及び負の誤差を抑制できることが分かった。百葉箱内での採取について、粒子の捕集効率を落とすことなく実施できること、今回試した他の遮光(遮熱)手法よりも温度上昇抑制効果が高いことが分かった。 百葉箱とアルミ箔を巻いたペットボトルを用いる手法に差はほとんどないが、採取時の気象条件によっては温度上昇抑制効果の大きい百葉箱を用いて採取する方が望ましい場合があることが示唆された。これについては、断熱シート(発泡材)を巻く、内部空間を確保できるペットボトル(2L)を用いるなどペットボトルの遮熱対策を工夫することで、容器内の温度上昇をさらに改善できる可能性がある。	試料採取時における測定誤差を抑制するためには、日照及び熱の影響を抑える必要があり、採取時の遮光(遮熱)方法としては百葉箱が適しているが、断熱シート(発泡材)を巻くなど、遮熱対策を適切に行うことで、ペットボトルなどをフィルタホルダに被せることも実用的で適切な方法であること。
⑤	夜間に熱のこもるテナ内にトラベルブランクを保管することや、庇として長さが短く、直射日光がフィルタホルダに当たってしまう金属漏斗のような遮光(遮熱)効果の低い手法をとった場合、採取試料とトラベルブランクの間に温度履歴の乖離が生じることが示された。	トラベルブランクフィルタの設置方法を試料採取フィルタとなるべく揃える必要があること(例:同じ覆いを被せる等)。

別添資料

別添資料1

○大気粉じん中の六価クロム化合物の測定方法

(1)アルカリ含浸フィルタの作成

5枚の5種Cフィルタ(アドバンテック製 定量ろ紙 No.5C、47mmφ)を清浄なテフロンビーカー内で約40 mLの10%硝酸(多摩化学製 TAMAPURE-AA-100)2%ふっ化水素酸(多摩化学製 TAMAPURE-AA-100)に浸し、各フィルタが酸と接触するように軽く混ぜた。2~3時間静置後に、ビーカー内の酸を廃棄して容器内を超純水で軽くすすいだ後に、新たに約40 mLの10%硝酸2%ふっ化水素酸を追加して浸し、一晩静置した(写真①)。なお、フィルタ中のクロムを溶出させる操作に用いるビーカーの個数は必要なフィルタ枚数に応じて準備した。翌日、ビーカー内の酸を捨て、超純水を入れて軽く混ぜる操作を3回繰り返した(写真②)。その後、チャック付きポリ袋にフィルタを移し、袋内を超純水で満たして超音波洗浄機(アズワン製 AS52GTU)内で超音波を15分間照射した(写真③)。フィルタの酸を取り除く操作は、袋内の水のpHが中性になるまで繰り返した。次に、フィルタのアルカリ含浸に用いる容器(100 mL ポロプロピレン製容器)をフィルタの枚数分準備し、1個の容器に1枚のフィルタを移し(写真④)、0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液を10 mL 加えて(写真⑤)軽く混ぜ、超音波洗浄機(ヤマト科学製 BRANSON 8510J-DTH)内で3分間超音波を照射した。容器内の溶液を捨て、0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液を10 mL 入れ、3分間超音波を照射した。この操作を計3回行った。この時、超音波発生装置内の水温が室温(20℃程度)より上がらないようにした。アルカリ含浸の操作後、フィルタの水を切り、フィルタをアクリル製ケースに並べた(写真⑥)。遮光したガス置換デシケータ(アズワン製 GD-BG2型)(写真⑦)内にケースを入れ(写真⑧)、窒素(約4 L/min)を流しながらフィルタを乾燥させた。フィルタの乾燥を確認(写真⑨)した後(4~6時間後)、速やかにフィルタを1枚ずつペトリスライドに移して(写真⑩)、チャック付きポリ袋に入れ(写真⑪)、さらにアルミ製のチャック付き袋に入れて(写真⑫)、試料採取までマイナス4℃以下で冷凍保存した。フィルタのアルカリ含浸から乾燥・保管までの操作はエアコンの設定温度を20℃にした室内で行った。

なお、炭酸水素ナトリウム溶液によるアルカリ含浸において、3分間の超音波照射で作成したフィルタと、マニュアルに従い3分間ゆっくりとかき混ぜて作成したフィルタとでは、同様の六価クロムの測定結果が得られることを確認している。



① 酸によるフィルタ洗浄



② 超純水による酸の除去



③ 超音波照射による酸の除去



④ アルカリ含浸用の容器への
フィルタ移動操作



⑤ アルカリ溶液の添加



⑥ フィルタの水切り操作



⑦ 遮光したガス置換デシケータ



⑧ フィルタの乾燥



⑨ フィルタの乾燥確認



⑩ フィルタ保管容器



⑪ チャック付きポリ袋



⑫ アルミ製のチャック付き袋

写真 アルカリ含浸フィルタの作成状況

(2) 試料採取

採取状況を写真に示す。フィルタはホルダ(柴田科学製:TF-4、GLサイエンス製:EMO-47)に装着したものをチャック付きポリ袋に入れ、さらにチャック付きアルミ袋に入れ、冷蔵状態で運搬を行った。トラベルブランク用フィルタは試料採取用フィルタと同一ロットのものを3~5枚用意し、試料採取用フィルタと同様に取り扱い運搬を行い、試料採取準備中は開封しておき、再び密閉して、試料採取中はサンプルと同じ遮光容器内に保管した。試料採取終了時に再び開封し、試料採取用フィルタと同時に密封し、冷蔵状態で運搬を行った。

試料採取用フィルタを装着したホルダは、直接日光が当たらないよう対策し、吸引口の高さがおよそ1mになるよう固定し、積算流量表示機能付きのポンプ(GLサイエンス製:SP208LV-30L、OCTSCIENCE製:model MFA-05)で大気を5 L/minで24時間吸引し採取を行った。

測定時の温度については、温度ロガー(T&D製、TR-51i)を用いて設置から回収まで10分毎の気温(瞬時値)を測定し、その平均値を用いた。



外観



百葉箱内状況



採取フィルタ状況



トラベルブランク保管状況

写真 試料採取状況

(3)分析

フィルタを抽出用容器(100 mL PP 製パック)に入れ(写真①)、超純水 5 mL を加えて水浴を氷冷した超音波洗浄器(ヤマト製、BRANSON 8510J-DTH)内(写真②)で超音波を 30 分間照射して六価クロムを溶出させ(写真③)、ディスクフィルタ(Millex 製:LG 0.2 μm)でろ過(写真④⑤)後のろ液を IC-PC 測定用試験液とし、表に示す分析条件で測定した。

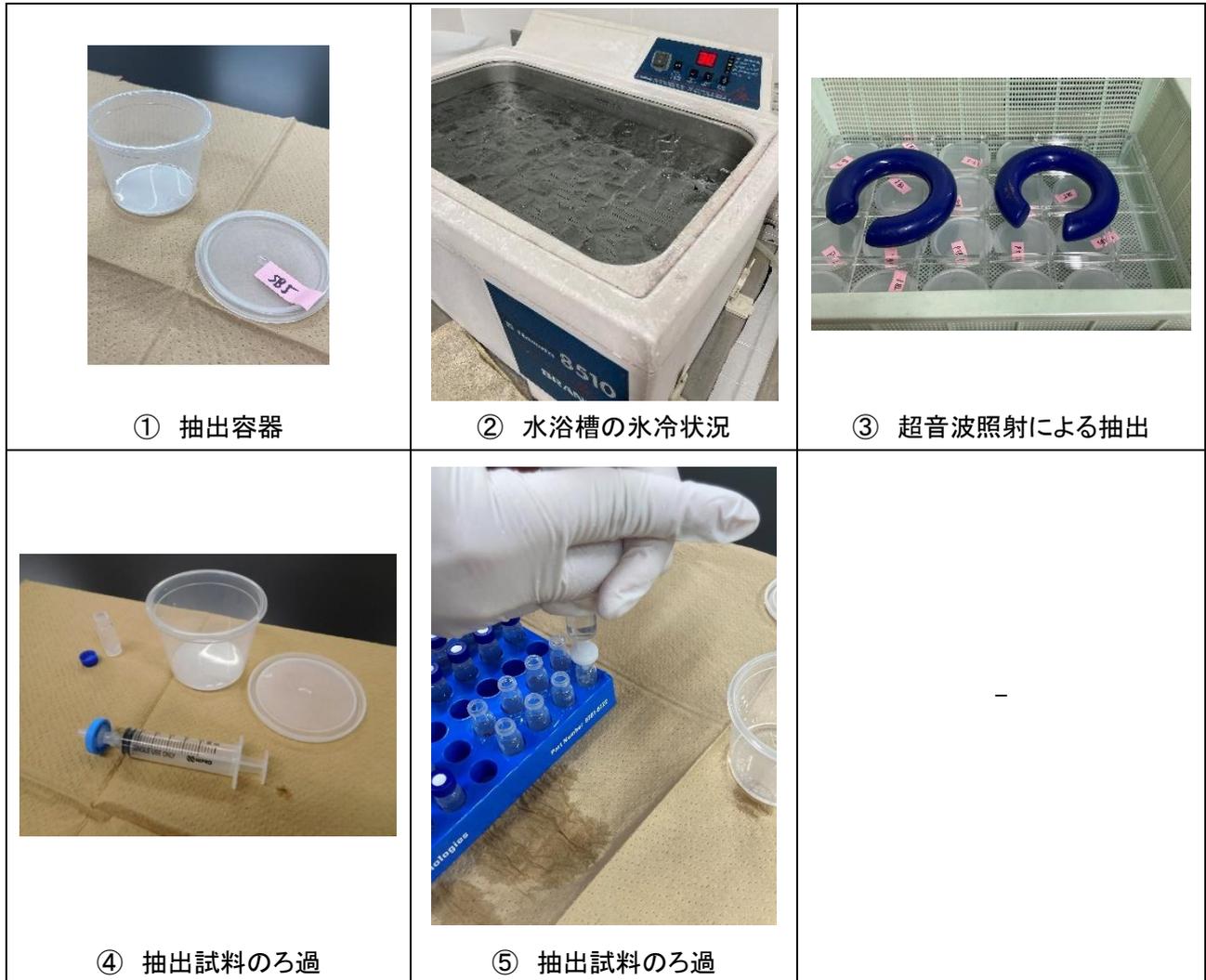


写真 試験液調製の様子

表 IC-PC 法の分析条件

機種	DIONEX ICS-2100(Thermo) 2022年11月31日まで DIONEX Integrion(Thermo) 2022年12月1日以降
分離カラム	DIONEX IonPac AS19、内径 4 mm、長さ 25 cm
保護カラム	DIONEX IonPac AG19、内径 4 mm、長さ 5 cm
溶離液	40 mmol/L 水酸化カリウム(溶離液ジェネレーター)
反応液	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1 mol/L 硫酸
カラム温度	30°C
流量	溶離液 1.0 mL/min 反応液 0.5 mL/min
反応コイル	内径 0.25 mm、長さ 5 m(PEEK)
反応槽温度	40°C
注入量	500 μ L
検出器	分光光度検出器(波長: 540 nm)

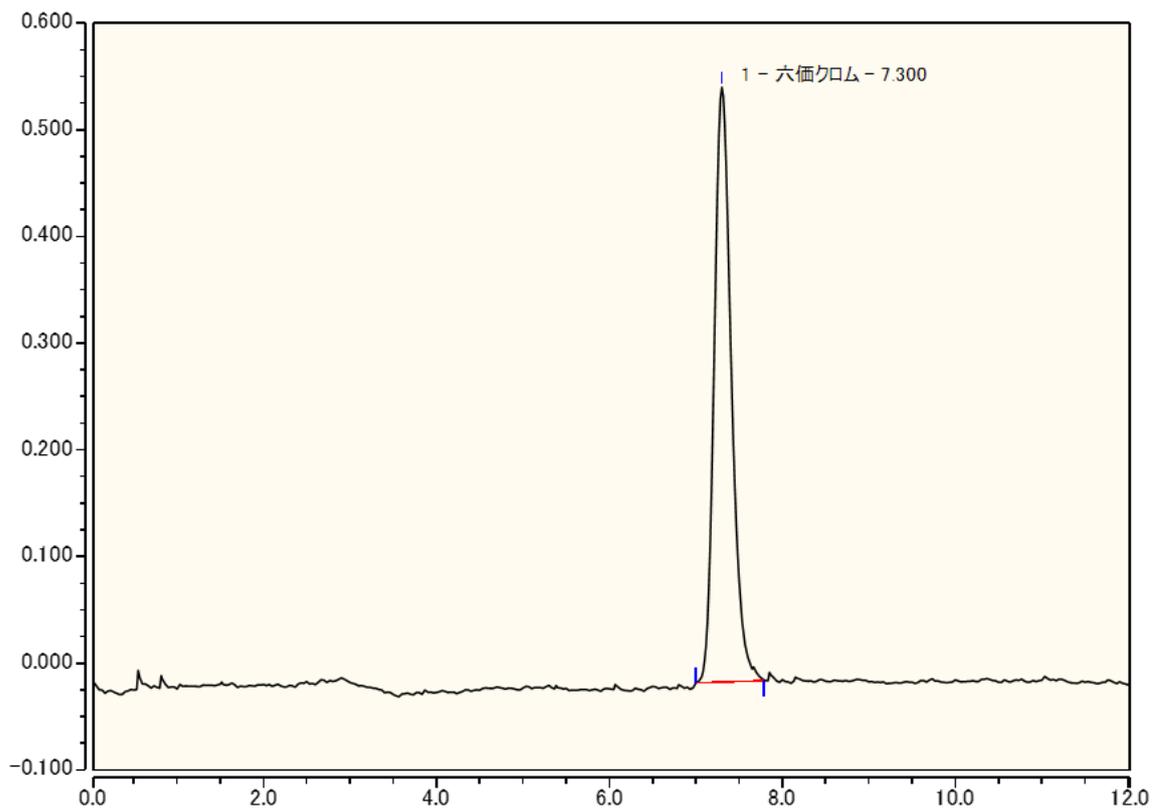


図 クロマトグラムの例(0.5 ng/mL)

○粉じん濃度、全クロムの測定

(1) 試料採取

あらかじめ秤量したテフロンフィルタにハイボリウムエアサンプラーを用いて粉じんを採取した。採取後、秤量し、粉じん濃度を求めた。

(2) 分解

秤量後のフィルタをカットし、フッ化水素酸、硝酸、過酸化水素水を用いた圧力容器法にて分解し、濃縮によりフッ化水素酸を取り除いた後、2%硝酸で定容した。

(3) 測定

表に示す条件により、ICP-MS 法で全クロムを測定した。

表 ICP-MS の分析条件

機 種	Agilent Technologies (株) 社製 Agilent7800 オクタポールリアクションシステム
RF出力	1.6 kW
検出質量数	Cr(52)、In(115、内標として使用)
キャリアガス(Ar)	1.1 L/min.
メイクアップガス	0.0 L/min
プラズマガス(Ar)	15 L/min.
補助ガス(Ar)	0.9 L/min.
リアクションガス(He)	4.3 mL/min.

別添資料2

○クロスチェック参加機関の分析条件一覧

表 1 に 3 回の並行測定時の各機関の測定実施条件を、表 2、3 に各機関の機器測定条件を示す。今回、機関 E のみフィルタ乾燥時に真空デシケータを用いていた。また、機関 B と E はフィルタ乾燥時、遮光を行っていなかった。

表 1 各機関の測定実施条件

採取日	令和4年8月30-31日			
機関名	A	B	C	D
含浸フィルタ作成日	令和4年8月26日	令和4年8月29日	令和4年8月25日	令和4年8月23日
乾燥時の状況	窒素置換デシケータ(遮光有)	窒素置換デシケータ(遮光無)	窒素置換デシケータ(遮光有)	窒素置換デシケータ(遮光有)
乾燥時間	4時間	4時間	5時間	4時間
作成フィルタの保管状況	冷凍	冷凍	冷凍庫	冷凍
保管温度	約 -20 °C	約 -22 °C	約 -18 °C	約 -18 °C
採取後フィルタの保管状況	冷蔵	冷蔵	冷凍庫	冷暗所保管(家庭用冷凍庫)
保管温度	約 4 °C	約 4 °C	約 -18 °C	約 -18 °C
抽出時の水浴温度	約 4 °C	約 4 °C	約 8 °C	約6から9 °C
標準液作成日	令和4年8月31日	令和4年8月31日	令和4年8月29日	令和4年8月30日
標準液希釈溶媒	超純水	マトリックスマッチング溶液	超純水	マトリックスマッチング溶液
マトリックスマッチング溶液の組成	-	5mM 炭酸Na + 5mM 炭酸水素Na	-	10mM炭酸Na + 10mM炭酸水素Na
標準液の最低濃度□(は含めない)	0.02	0.05	0.05	0.05
標準液の最高濃度	1	2	5	0.5
作成点数□(を含める)	7	7	6	5
決定係数(R ²)	0.9999	0.9999	1	0.9999

採取日	令和4年9月7-8日			
機関名	A	B	C	D
含浸フィルタ作成日	令和4年8月26日	令和4年8月29日	令和4年8月25日	令和4年8月23日
乾燥時の状況	窒素置換デシケータ(遮光有)	窒素置換デシケータ(遮光無)	窒素置換デシケータ(遮光有)	窒素置換デシケータ(遮光有)
乾燥時間	4時間	4時間	5時間	4時間
作成フィルタの保管状況	冷凍	冷凍	冷凍庫	冷凍
保管温度	約 -20 °C	約 -22 °C	約 -18 °C	約 -18 °C
採取後フィルタの保管状況	冷蔵	冷蔵	冷凍庫	冷暗所保管(家庭用冷凍庫)
保管温度	約 4 °C	約 4 °C	約 -18 °C	約 -18 °C
抽出時の水浴温度	約 4 °C	約 4 °C	約 5 °C	約6から9 °C
標準液作成日	令和4年9月8日	令和4年9月8日	令和4年9月9日	令和4年9月7日
標準液希釈溶媒	超純水	マトリックスマッチング溶液	超純水	マトリックスマッチング溶液
マトリックスマッチング溶液の組成	-	5mM 炭酸Na + 5mM 炭酸水素Na	-	10mM炭酸Na + 10mM炭酸水素Na
標準液の最低濃度□(は含めない)	0.02	0.05	0.05	0.05
標準液の最高濃度	1	2	5	0.5
作成点数□(を含める)	7	7	6	5
決定係数(R ²)	0.9999	0.9991	1	0.9993

採取日	令和4年11月15-16日			
機関名	A	B	C	E
含浸フィルタ作成日	令和4年11月14日	令和4年11月6日	令和4年11月1日	令和4年10月27日
乾燥時の状況	窒素置換デシケータ(遮光有)	窒素置換デシケータ(遮光無)	窒素置換デシケータ(遮光有)	真空デシケータ(遮光無)
乾燥時間	4時間	4時間	5時間	15時間
作成フィルタの保管状況	冷凍	冷凍	冷凍庫	冷凍
保管温度	約 -20 °C	約 -22 °C	約 -18 °C	約 -24 °C
採取後フィルタの保管状況	冷蔵	冷蔵	冷凍庫	冷凍
保管温度	約 4 °C	約 4 °C	約 -18 °C	約 -24 °C
抽出時の水浴温度	約 4 °C	約 4 °C	約 5 °C	4 ~ 10 °C
標準液作成日	令和4年11月16日	令和4年11月28日	令和4年11月18日	令和4年11月17日
標準液希釈溶媒	超純水	マトリックスマッチング溶液	超純水	超純水
マトリックスマッチング溶液の組成	-	5mM 炭酸Na + 5mM 炭酸水素Na	-	-
標準液の最低濃度□(は含めない)	0.02	0.05	0.05	0.1
標準液の最高濃度	1	5	5	2
作成点数□(を含める)	7	8	6	6
決定係数(R ²)	1	0.9998	1	1.0000

表 2 参加機関における IC-ICP-MS 法の装置設定一覧

分離部	メーカー	Metrohm
	型式	930 Compact IC Flex
	分離カラムの種類	Metrohm 製 MetrosepCarb 2- 100/2.0 (100 × 2 mm)
	保護カラムの種類	Metrohm 製 MetrosepCarb 2 Guard/2.0 (5 × 2 mm)
	溶離液の種類	100 mM 硝酸アンモニウム溶液
	カラム温度	30°C
	溶離液流量	0.21 mL/min
	試料注入量	100 μL
測定部	ICP-MS メーカー	Agilent Technologies
	ICP-MS 型式	7900 ICP-MS
	質量分析計	四重極
	質量数 m/Z	52
	内標準物質	-
	積分時間(sec)	0.5
	コリジョン・リアクションセル を行った場合の 使用ガス及び流量	He 4.3 mL/min
	標準液作成用溶液	超純水
	機関名	C

表 3 参加機関における IC-PC 法の装置設定一覧

分離部	イオンクロマーカー	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株)	日本分光
	イオンクロマ式	DIONEX ICS-2100	EXTREMA
	分離カラムの種類	Thermo 製 IonPac AS19 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)	Shodex SI-90 4E (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)
	保護カラムの種類	Thermo 製 IonPac AG19 (内径 4.0 mm、長さ 50 mm)	Shodex SI-90 G (内径 4.0 mm、長さ 50 mm)
	溶離液の種類	40 mM 水酸化カリウム溶液 (溶離液ジェネレーター使用)	20 mM 炭酸ナトリウム +5 mM 炭酸水素ナトリウム
	カラム温度	30°C	40°C
	溶離液流量	1.0 mL/min	0.4 mL/min
	試料注入量	500 μ L	500 μ L
反応部	反応液の流量	0.5 mL/min	0.2 mL/min
	反応液の種類	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド -10%メタノール-1 mol/L 硫酸	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド -10%メタノール-0.5 mol/L 硫酸
	反応コイルの種類・長さ	内径 0.25 mm 5 m	内径 0.5 mm 2 m
	反応コイル温度	40°C	40°C
検出部	検出器メーカー	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株)	日本分光
	検出器型式	VWD-IC	UV-4070
	検出器波長	540 nm	540 nm
	標準液作成用溶液	超純水	マトリックスマッチング溶液 (5mM Na ₂ CO ₃ + 5mM NaHCO ₃ 溶液)
	機関名	A	B

表 3 続き

分離部	イオンクロ メーカー	島津製作所	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株)
	イオンクロ 型式	HIC-10	DIONEX ICS-1100
	分離カラムの 種類	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)	Thermo 製 IonPac AS7 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)
	保護カラムの 種類	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2(G) (内径 4.0 mm、長さ 10 mm)	Thermo 製 IonPac AG7 (内径 4.0 mm、長さ 50 mm)
	溶離液の種類	10 mM 炭酸ナトリウム +10 mM 炭酸水素ナトリウム	250 mM 硫酸アンモニウム +100 mM アンモニア水
	カラム温度	40°C	30°C
	溶離液流量	1.2 mL/min	1.0 mL/min
	試料注入量	250 μ L	1000 μ L
反応部	反応液の流量	0.2 mL/min	0.2 mL/min
	反応液の種類	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド -10%メタノール-1 mol/L 硫酸	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド -10%メタノール-0.5 mol/L 硫酸
	反応コイルの 種類・長さ	PEEK 10 m 内径 0.5 mm	PEEK 2 m 内径 0.5 mm
	反応コイル温度	40°C	40°C
検出部	検出器メーカー	島津製作所	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株)
	検出器型式	SPD-10AV	VWD-IC
	検出器波長	530 nm	540 nm
	標準液作成用 溶液	溶離液	超純水
	機関名	D	E

別添資料 3

遮光(遮熱)容器として、百葉箱は、アルミ箔を巻いたペットボトルを用いる手法と差はほとんどないが、採取時の気象条件によっては温度上昇抑制効果の大きい百葉箱を用いて採取する方が望ましい場合があることが分かった。市販の百葉箱は高価であるため、鉢を使ったシェルター(ラジエーションシールド。以下、「自作シェルター」と記す。)の例¹を参考に自作のシェルターを作製し、百葉箱及びアルミ箔を巻いたペットボトル(以下、「PET(遮光有)」と記す。)と容器内の温度を比較した。

今回作製した自作シェルターの材料を表 1 に、概念図を図 1 に、組み立て工程を図 2 に示す。支持部材として M10×150mm のボルトを用いたが、全重が重くなるため、M5×150mm や M6×150mm 等を用いることが望ましいと考えられる。なお、六価クロムの試料採取時のフィルタホルダの設置方法については検討していない。

表 1 使用部材(シェルター1つあたり)

部材	数量	用途
長鉢8号	1	内筒
長鉢9号	1	外筒
鉢皿8号	1	下蓋(照り返し対策)
鉢皿9号	1	日射及び降雨対策
六角ボルト全ねじ M10×150mm	3	構造支持
六角ナット M10	9	ボルト固定用
高ナット M10×30mm	6	スペーサー兼用
平ワッシャーM10	6	
NBR 平ワッシャー	6	降雨対策
なべワッシャーヘッドタッピングねじ M4×10mm	6	下蓋固定用
アルミホイル	適量	内筒遮光用
ビニールタイ	適量	下蓋固定用

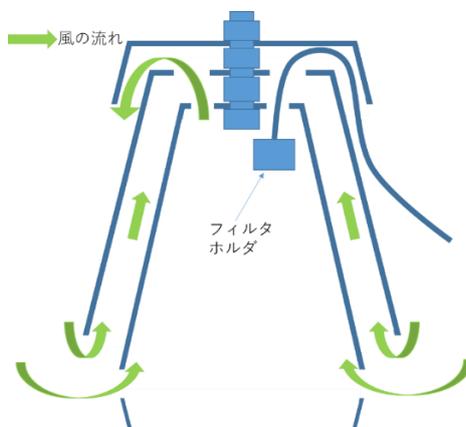
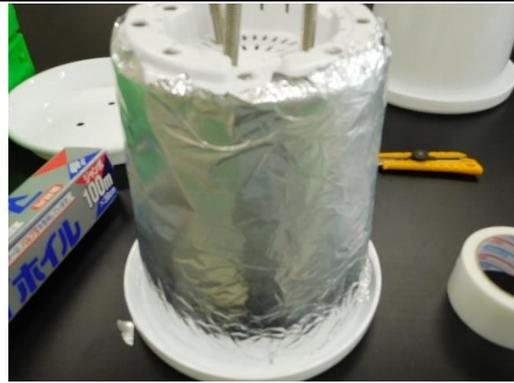


図 1 自作シェルター概念図

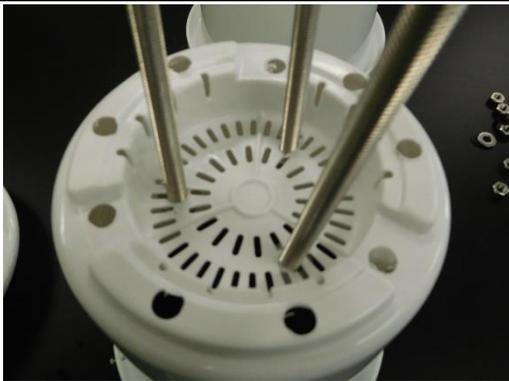
¹ 水田センサーを簡易百葉箱で気温センサーにしてみた | IIJ Engineers Blog (<https://eng-blog.ij.ad.jp/archives/10519/> 2023年3月17日アクセス)



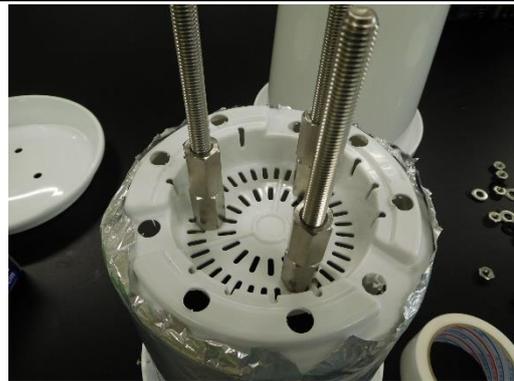
① ボルト固定用の穴をあける



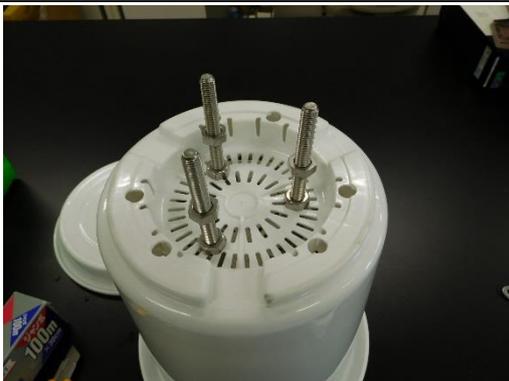
② 内筒にアルミホイルを巻きつける



③ ボルトとワッシャーを通す



④ 高ナットでボルトを固定する



⑤ 外筒を被せ、ナットでボルトを固定する



⑥ 上側の鉢皿を被せ、NBR ワッシャーと平ワッシャー、ナットで固定する



⑦ 下蓋固定用のねじを取り付ける



⑧ ビニールタイで固定する

図 2 自作シェルター作製工程

自作シェルターの容器内温度を記録した際の設置状況を図3に、各遮光(遮熱)容器内の温度を図4に示す。PET(遮光有)は温度上昇時に百葉箱及び自作シェルターより容器内の温度が高かった。自作シェルターの温度履歴は百葉箱と一致しており、百葉箱と同等の遮光(遮熱)効果が得られる可能性が示唆された。



図3 温度履歴記録時の設置状況

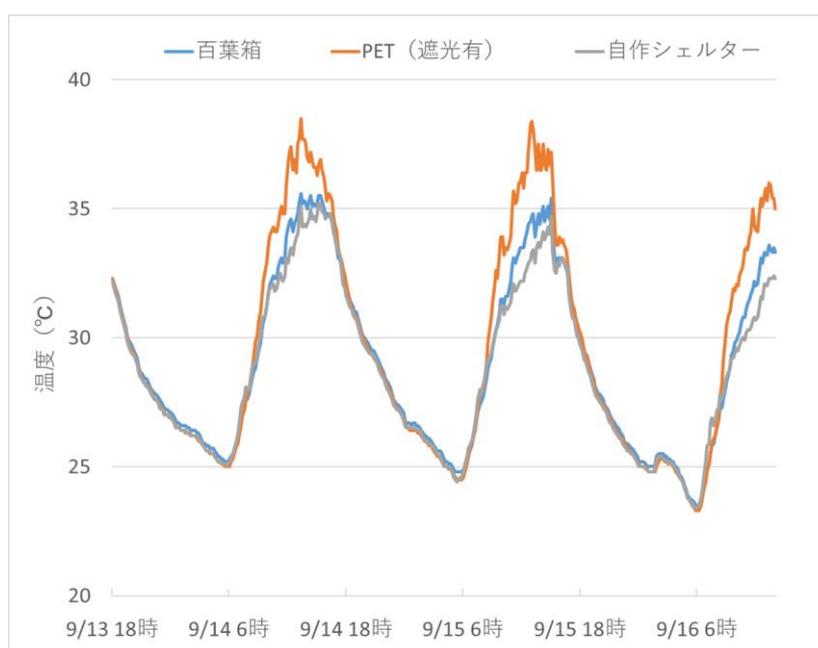


図4 各遮光(遮熱)容器における温度履歴