

排出ガス中の水銀測定法

平成28年 9 月 26 日 環境省告示第94号

改正：令和 4 年 9 月 22 日 環境省告示第75号

第 1 用語の定義

1 排出ガス

燃料その他のものの燃焼・合成・分解、熱源としての電気の使用、機械的処理などに伴って発生する固体粒子を含むガス。水分を含まないガスを乾き排出ガスといい、水分を含むガスを湿り排出ガスという。

2 ガス状水銀

排出ガス中に気体として存在する水銀及びその化合物の総称

3 粒子状水銀

排出ガス中のダストに含まれる水銀及びその化合物の総称

4 個別試料採取方法

二つのノズルを用いてガス状水銀及び粒子状水銀を個別に採取する方法

5 メインストリームサンプリング

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

6 サイドストリームサンプリング

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

第2 試料採取

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

試料採取時間は、100分以上とする。

なお、試料採取に当たっては、事前の調査及び準備を十分に行うこと。

また、試料採取時の状況は、異常値や特異値が検出された際の測定結果の検証に必要な情報であるため、必ず記録すること。

1 個別試料採取方法

ガス状水銀及び粒子状水銀の試料採取は、可能な限り同時刻に開始する。

(1) ガス状水銀の試料採取方法

ア 試薬

試薬としては、必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。試料採取に当たっては、次に掲げる試薬を用いる。

(ア) 水

日本産業規格（以下「規格」という。）K0557に規定するA4（又はA3）の水

(イ) 硫酸（1 + 15）

水と規格K 8951に規定する硫酸を混合する。水をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら徐々に硫酸を加え、水と硫酸の容積比が15対1となるよう調製する。

(ウ) 過マンガン酸カリウム溶液（3 g / L）

規格K 8247に規定する過マンガン酸カリウム3 gを水に溶かし、ガラスろ過器（G 4）でろ過後、水を加えて1 Lとする。着色ガラスに保存する。

(エ) 吸収液

等量の過マンガン酸カリウム溶液（3 g / L）と硫酸（1 + 15）とを混合し、着色ガラス瓶に保存する。

(オ) 硝酸（5 %）（洗浄用）

規格K 8541に規定する硝酸を水で調製する。

(カ) 硝酸（10 %）

規格 K 8541 に規定する硝酸を水で調製する。

(キ) 過酸化水素水（20%）

規格 K 8230 に規定する過酸化水素を水で調製する。

(ク) 硝酸（5%）／過酸化水素水（10%）

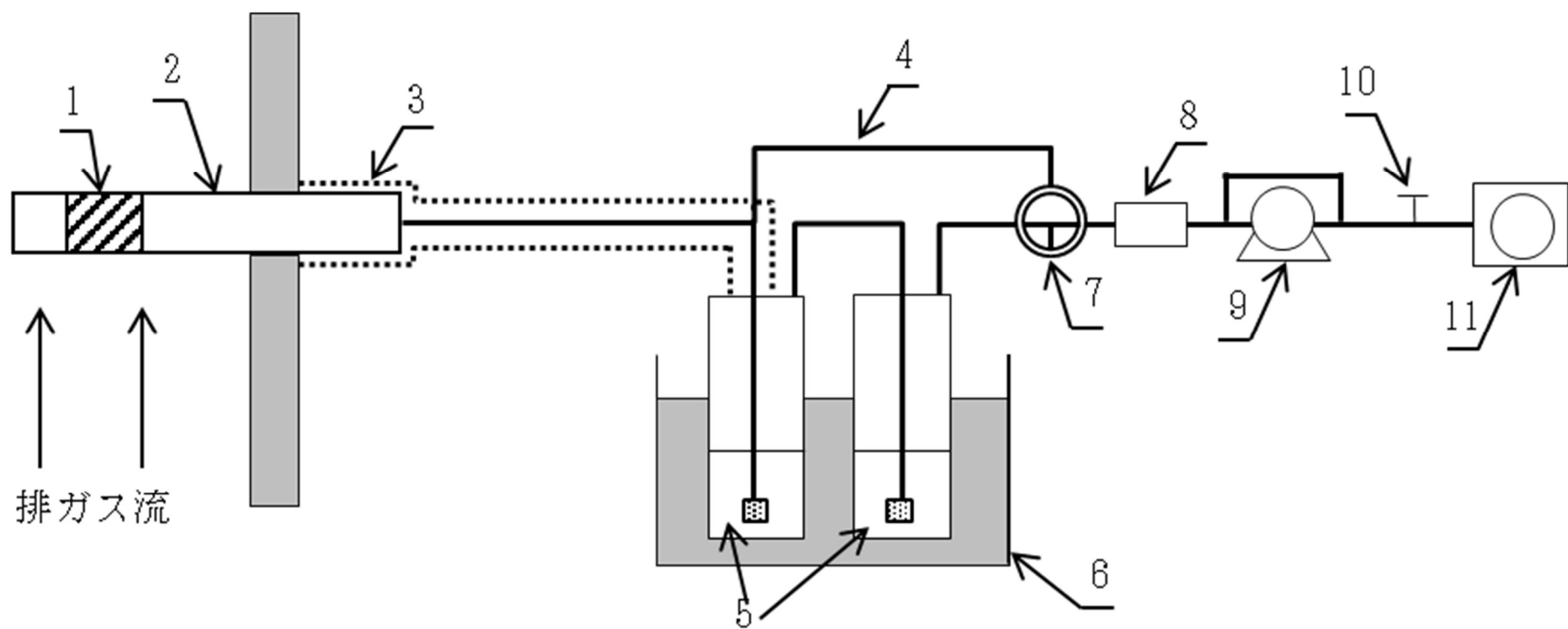
10%硝酸と20%過酸化水素水を等量混合し、調製する。

イ 器具及び装置

試料採取に当たっては、次に掲げる器具及び装置を用いる。

また、規格 K 0095 の 6（試料採取装置）に規定するほか、次のとおりとする。試料採取装置の構成の一例を下図に示す。なお、器具及び装置は、5%硝酸で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

図 試料採取装置の構成（一例）



排ガス流

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

(ア) ろ過材

規格 K 0095 の 6.4 (一次ろ過材) による。

(イ) 採取管

採取管には、排出ガス温度に応じてほうけい酸ガラス、石英ガラス、チタン、セラミック又は四ふっ化エチレン樹脂製のものを用いる。

(ウ) 導管

四ふっ化エチレン樹脂製のものを用いる。排出ガス中の水分が採取管、導管等に凝縮しないように、130℃程度に加熱又は保温する。加熱が不要ない場合には、特殊塩化ビニル樹脂製の導管を用いることができる。導管の材質によらず接続部にグリースは使用しない。

(エ) 吸収瓶

吸収瓶は容量250mLのものを用いる。

(オ) 吸引ポンプ

(ア)から(エ)までの器具を装着した状態において0.5～1 L / 分の流量でガスを吸引することができるもの（流量調整機能を有するものに限る。）を用いる。

(カ) 流量計

湿式又は乾式ガスメーターを用いる。また、当該ガスの流量を0.1 L / 分の単位まで測定できるものを用いる。

(キ) 冷却槽

10℃以下の水を入れた水槽を用いる。通常は氷を入れて冷却する。

ウ 採取方法

試料採取方法の一般的事項は、規格 K 0095による。

また、試料採取に当たっては、規格 K 0095の6.8 吸収瓶法（試料ガス量をガスメーターで計測する場合）によるほか、次のとおりとする。

(注) 鉱石などのばい焼ガスなど二酸化硫黄濃度の高い排出ガスや有機物の多い排出ガスで

は、硝酸（5%）／過酸化水素水（10%）溶液などによる洗浄を行う。目安として、吸収瓶1本当たりの吸収液量が100mLの場合、排出ガス中に二酸化硫黄が100ppm以上、塩化水素が50ppm以上又は一酸化窒素が100ppm以上含まれており、かつ吸引量を3000L以上とする場合には、排出ガスの洗浄が必要となる。なお、排出ガスの洗浄を行う場合は、規格K8230に規定する過酸化水素を用いるなど試薬の品質に留意する。また、洗浄に用いた溶液についても、水銀の定量を行う。

(ア) 試料採取位置

流速の分布が均一な位置を選ぶ。

(イ) 吸収瓶

吸収瓶は、あらかじめ5%硝酸及び水で洗浄し乾燥したものとする。吸収液を100mL入れ、冷却槽に入れて冷却する。吸収瓶は、ろ過型又は円筒ろ過型のバブラー付きのものが望ましい。

また、採取に当たっては、吸収瓶は2本以上を直列に連結する。

なお、試料採取に当たって排出ガスの洗浄を行う場合は、洗浄のための瓶と吸収瓶との間に空瓶を1個置く。

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

(ウ) 吸引量

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

(2) 粒子状水銀の試料採取方法

ア 器具及び装置

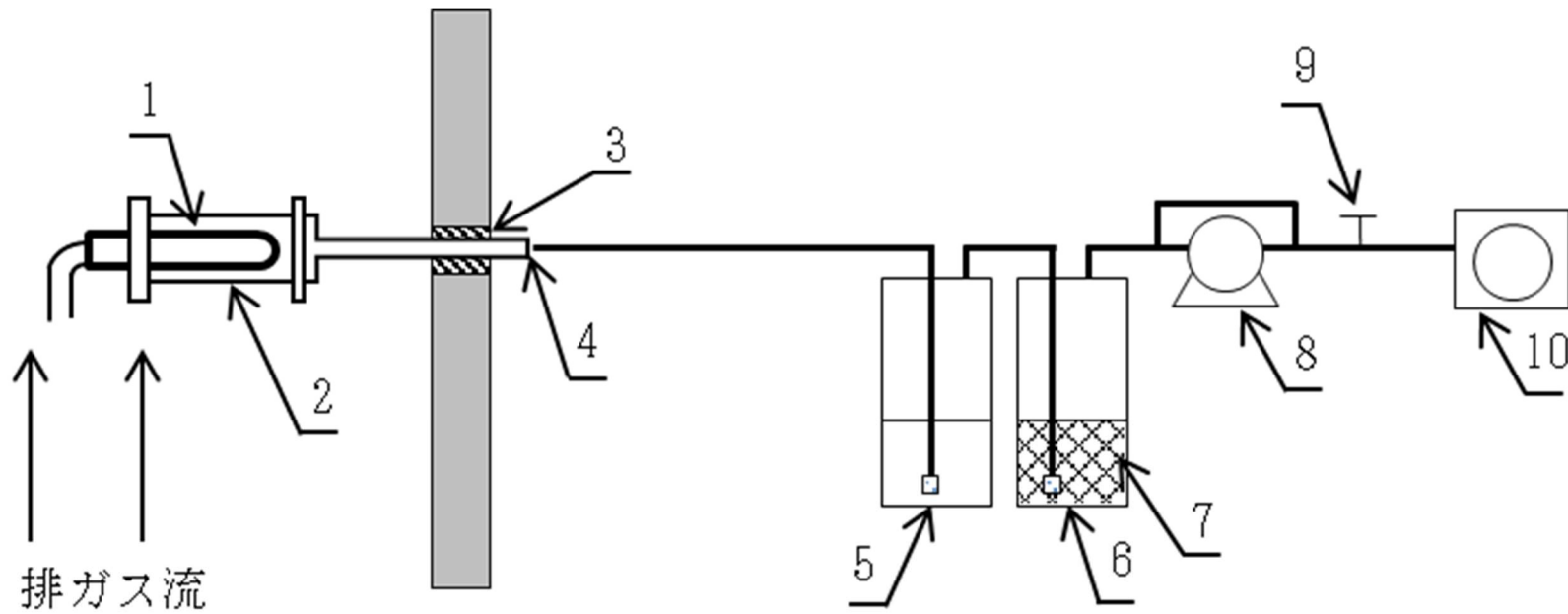
測定点の排出ガス流速に対して相対誤差－5～＋10%の範囲内で等速吸引による試料ガス

の採取が可能であり、採取装置のダストなどによる汚染及び試料採取中に現場の大気の混入などがない器具及び装置を用いる。なお、器具及び装置については、5%硝酸で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

また、ダスト捕集器の位置は、規格Z 8808の9.2（ダスト試料採取装置の構成）の1形とすることのほか、次のとおりとする。

(注) 採取管及びダスト捕集器の温度を煙道の排出ガスの温度と同じにすることが可能な場合には、規格Z 8808の9.2の2形でもよい。

図 試料採取装置の構成（一例）



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

(ア) 採取管

採取管は、排出ガス温度に応じてほうけい酸ガラス、石英ガラス、チタン、セラミック

又は四ふっ化エチレン樹脂製のものを用いる。また、採取管内外のガスの流れが乱れないようにする。

吸引ノズルの内径は4 mm以上とし、これを0.1 mmの単位まで正確に求めておく。先端は、30°以下の鋭角に仕上げるか、滑らかな半球状とし、内外面は滑らかになっていなければならない。採取管のノズルから捕集部までの管内は滑らかで、急激な断面の変化があってはならない。また、材質は規格K 0095の6.2（材質）に、構造は規格Z 8808の9.3.1.2 a（吸引ノズル）によることとし、あらかじめ5%硝酸で洗浄し、乾燥して保存する。

(イ) ダスト捕集器

ダスト捕集器は、規格Z 8808の9.3.1.2 b（ダスト捕集器）に規定するろ紙を用いるダスト捕集器とする。ただし、ろ紙には、規格K 0901に規定する気体中のダスト試料捕集用ろ過材の性能試験方法によって捕集率、圧力損失、吸湿率、加圧強度及び規格K 0901の5.6において規定された金属の含有量が明らかなものを選定する。

(ウ) 硫黄酸化物吸収瓶

規格 K 8230 に規定する過酸化水素水と水の体積比が 1 対 9 となるように調製した溶液を入れたもの。吸引装置などが硫黄酸化物などによって腐食するおそれがある場合に用いる。

(エ) ミスト除去瓶

ガラス繊維又は脱脂綿を充填した瓶で、硫黄酸化物吸収液の同伴を防ぐために用いる。

(オ) 吸引ポンプ

(ア) から (エ) までの器具を装着した状態において 10～40 L / 分の流量で排出ガスを吸引することができるものとする。

(カ) 流量調整部

湿式又は乾式ガスメーターを用いる。また、排出ガスの流量が 10～40 L / 分の範囲を 0.1 L / 分まで測定できるものを用いる。

イ 採取方法

試料採取方法の一般的事項は、規格 K 0095による。

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

(ア) 測定位置

試料の採取位置は代表的な性状のガスが採取できる位置とし、規格 Z 8808の 5（測定位置、測定孔及び測定点）に規定する測定点のうち、可能な限り平均流速に近い地点（等速吸引が可能な地点）とする。

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

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

- (ウ) 試料ガスの採取量及び採取時間を考慮して吸引流量を算出し、等速吸引となるようにノズルの内径を決定する。
- (エ) 採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスマーターの指針が停止していればよい。この試験結果を記録しておく。
- (オ) 採取管のノズルを、排出ガスの流れと逆向きにして測定孔から測定点まで挿入し、ガスマーターの指示値を読み取る。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズル方向を排出ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引によって排出ガスを吸引する。そのときの注意点は次による。
- (a) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排出ガス流速に対して相対誤差 $-5 \sim +10\%$ の範囲内とする。排出ガスの流速を60分間ごとに測定し、等速吸引量を調節することが望ましい。また、等速吸引を行っているうちに吸引流量が低下し、等速吸

引が困難な場合には、吸引を一時停止し、捕集部のろ過材などを交換する。

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

(注) 酸素の濃度の測定は、規格K0301による。

- (カ) ガスメーターの温度及び圧力を記録しておく。

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

2 メインストリームサンプリング

規格 K 0222 の 5. 4. 1 によるほか、次のとおりとする。

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

3 サイドストリームサンプリング

規格 K 0222 の 5. 4. 2 によるほか、ガス状水銀は 100 L 程度、粒子状水銀は 1000 L 程度以上採取する。

第 3 分析試料の調製

1 ガス状水銀

(1) 試薬

試薬としては、必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。試料採取に当たっては、次に掲げる試薬を用いる。

ア 水

規格 K 0557 に規定する A 4（又は A 3）の水

イ 硫酸（1 + 1）

水と規格 K 8951 に規定する硫酸を混合する。水をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら徐々に硫酸を加え、水と硫酸の容積比が 1 対 1 となるよう調製する。

ウ 過マンガン酸カリウム溶液（50 g / L）

規格 K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 50 g を水に溶かし、ガラスろ過器（G 4）でろ過後、水を加えて 1 L とする。着色ガラスに保存する。

エ 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (200 g / L)

規格 K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム 20 g を水に溶かして 100 mL にする。

オ 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (20 g / L)

塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (200 g / L) 10 mL に硫酸 (1 + 1) 数滴を加え、水で 100 mL とする。

カ 硝酸 (5 %) (洗浄用)

規格 K 8541 に規定する硝酸を水で調製する。

(2) 器具及び装置

分析試料の調製に当たっては、次に掲げる器具及び装置を用いる。なお、器具及び装置は、5 % 硝酸で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

ア フラスコ

ガラス製。500 mL フラスコで、還流冷却器をすり合わせて装着できるもの。

イ 還流冷却器

長さが約30cmのもの。

(3) 操作

ア 加熱の前処理については、試料採取の方法に応じて作業を行う。

(ア) 個別試料採取方法及びメインストリームサンプリングの場合

試料ガスを通じた吸収液（排出ガスの洗浄のための瓶と吸収瓶の間に空瓶を置いた場合は、空瓶に溜まった水分を含む。）をフラスコに移す。その際、吸収瓶（空瓶を含む。以下同じ。）ごとにフラスコを分ける。吸収瓶を少量の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（20 g / L）及び水で洗い、それぞれのフラスコに加える。試料採取に用いた採取管、導管及び吸収瓶について、5 %硝酸で洗い、それぞれのフラスコに加える。以下、フラスコごとに操作を行う。

(注) 試料ガス中に有機物を含まない場合には、イの操作は省略できる。この場合には、

アの吸収液を適当なビーカーに移し、ウの操作を行う。

(イ) サイドストリームサンプリングの場合

試料ガスを通じた吸収液（排出ガスの洗浄のための瓶と吸収瓶の間に空瓶を置いた場合は、空瓶に溜まった水分を含む。）をフラスコに移す。その際、吸収瓶（空瓶を含む。以下同じ。）ごとにフラスコを分ける。吸収瓶を少量の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（20 g / L）及び水で洗い、それぞれのフラスコに加える。試料採取に用いたダスト捕集器、ダスト捕集器から三方コックまでの導管、三方コック、三方コックから吸収瓶までの導管及び吸収瓶について、5 %硝酸で洗い、それぞれのフラスコに加える。以下、フラスコごとに操作を行う。

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

この操作を繰り返す。温度を40℃以下に冷却する。

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

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

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

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

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

(注) 排出ガスの洗浄を行った場合のガス洗浄溶液の調製は、規格 K 0222 の 5.5.1.3.2 による。

2 粒子状水銀

ろ紙に付着した粒子状水銀を以下の方法により、ろ紙全量を湿式酸分解して試料溶液とする。なお、試薬等は第3の1と同等のものとする。ただし、加熱気化－原子吸光法を用いる場合は、分析試料の調製を省略できる。

ア ろ紙を分解フラスコに入れ、水を加えて約50mLとする。

イ 分解フラスコを冷水で冷やししながら、硝酸20mLを少しずつ加え、静かに混合した後、硫酸（1 + 1）20mLを少しずつ加える。

ウ フラスコ内の反応が止むまで冷水中で放置した後、過マンガン酸カリウム溶液（30 g / L）20mLを加えて振り混ぜ、室温で約15分間放置する。

エ 過マンガン酸カリウムの色が消えたときは、溶液の赤紫色が15分間持続するまで、過マンガン酸カリウム溶液（30 g / L）を少量ずつ加える。

オ ペルオキシ二硫酸カリウム溶液（50 g / L）10mLを加え、約95℃以上の水浴中に分解フラ

スコ溶液部分を浸して2時間加熱する。

(注) 1. 規格K8253に規定するペルオキシ二硫酸カリウム50gを水に溶かして1Lとする。なお、規格K8252に規定するペルオキシ二硫酸アンモニウムを用いてもよい。いずれも溶液中の水銀は $1.0\mu\text{g/L}$ 以下とする。

2. この加熱操作中に過マンガン酸の色が消えた場合は過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を追加してもよい。

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

(注) 規格K8731に規定する尿素を用いる。

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

第4 濃度測定

1 ガス状水銀

(1) 試薬

試薬としては、必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。また、濃度の測定に当たっては、次に掲げる試薬を用いる。

ア 水

規格 K 0557 に規定する A 4（又は A 3）の水

イ 硫酸

測定装置に定められた硫酸濃度になるように、定量の水をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら規格 K 8951 に規定する硫酸を徐々に加える。

ウ 塩化すず（Ⅱ）溶液

規格 K 8136 に規定する塩化すず（Ⅱ）二水和物 10 g に硫酸（水と硫酸の容積比が 20 対 1 となるよう調製したもの。） 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却後、水を加えて 100 mL とする。この溶液は調製後 1 週間以内に使用する。

エ 水銀希釈用溶液

L-システイン 10 mg を全量フラスコ 1000 mL に入れ、水を加えて振り混ぜて溶かし、規格 K 8541 に規定する硝酸 2 mL を加え、水を標線まで加える。

オ 水銀標準液（100 mg Hg / L）

国家計量標準へのトレーサビリティが確保された水銀標準溶液（水銀：1000 mg / L） 100 mL をメスフラスコ 1000 mL に入れ、エの水銀希釈用溶液を標線まで加え、原液とする。原液は冷蔵庫中に保存する。

(注) トレーサビリティが確保された標準液としては、計量標準供給制度（Japan Calibration Service System）による J C S S マークを付けたものがある。

(2) 器具及び装置

濃度の測定に当たっては、次に掲げる器具及び装置を用いる。

ア 原子吸光分析装置

原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置

イ 還元容器

通気管に気泡発生用バブラーをもつもの。容量は測定装置によって定められた量とする。

ウ 吸収セル

長さ100～300mmの石英ガラス、ガラス又はプラスチック（水銀を吸着しないもの。）製の管の両端に石英ガラス窓を付けたもの。

エ 空気ポンプ

0.5～3 L／分の送気能力をもつダイヤフラムポンプ又は同等の性能をもつ空気ポンプ。

密閉循環方式の場合、水銀の吸着に注意する必要がある。

オ 流量計

0.5～3 L／分の流量が測定できるもの。

(注) 密閉循環方式の場合には、流量計に水銀が吸着するおそれがあるため、流量計は装着しない。流量はあらかじめ空気ポンプの流量を調整し、最適流量とする。

カ 乾燥管

電子冷却式によるもの、又は、直管若しくはU字管に粒状の乾燥剤を充てんしたもの。

(注) 吸収セル内の温度が周囲の温度よりも約10℃高くなるようにすれば乾燥管は用いなくてもよい。

キ 連結管

軟質の塩化ビニル樹脂とする。

(3) 操作手順

ア 試料溶液の適量を還元容器にとり、硫酸を試料に添加する。

- (注) 1. 試料採取量は、測定装置によって定められた量を採取する。
2. 試料溶液の希釈には、水銀希釈用溶液を使用する。
3. 硫酸濃度及び添加量は、測定装置によって定められた濃度・量とする。
4. 塩化物イオンを多量に含む試料では、試料溶液の調製時に、過マンガン酸カリウムによる処理において、塩化物イオンが酸化されて塩素となり、光を吸収して正の誤差を与える。この場合、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を過量に加え、塩素を還元しておく。また、還元容器中に存在する塩素は、窒素などによってあらかじめ追い出しておく。

イ アの溶液の1/20量の塩化すず（Ⅱ）溶液を手早く添加し、空気ポンプを作動させてあらかじめ設定した最適流速で空気を流し、発生した水銀を吸収セルに導く。

(注) 最適流量は装置によって異なるので、あらかじめ最適流量を求めておく。

ウ 波長253.7nmにおける吸収を測定する。

(注) 開放送気方式の場合、試料によって反応速度が異なることがあるので、吸収ピークの積分値を測定する。

エ 密閉循環方式の場合、バイパスコックを回してバイパス状態とし、吸収の指示値が元の値になるまで通気を続ける。

(注) 水銀除去装置を通して大気中に放出する。

オ 空試験溶液について、試料溶液採取量と同量の溶液をとり、アからエの操作を行って吸収の指示値を求め、試料について得られた指示値を補正する。

カ 検量線を用いて試料中の水銀の質量を求め、試料ガス中の水銀濃度を式1によって算出する。

$$\text{式 1} \quad C = A \times (v / v_1) / V_s$$

C : 水銀濃度 (0 °C、101.32kPa) ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)

A : 検量線から求めた水銀の質量 (ng)

v : 試料溶液の体積 (mL)

v_1 : 分取した試料溶液の体積 (mL)

V_s : 試料ガス採取量 (0 °C、101.32kPa) (L)

(注) サイドストリームサンプリングを用いた場合、①ダスト捕集器、②ダスト捕集器から三方コックまでの導管、③三方コック及び④三方コックから吸収瓶までの導管の各部位は、ろ紙の後段でありガス状水銀の扱いとなるが、各部位で通気ガス量が異なるため、水銀濃度算出にはそれぞれ以下の試料ガス採取量を用いること。

- ・ 粒子状水銀の試料ガス採取量を用いる部位：①ダスト捕集器、②ダスト捕集器から三方コックまでの導管、③三方コック

- ・ ガス状水銀の試料ガス採取量を用いる部位：④三方コックから吸収瓶までの導管

キ 検量線の作成は、水銀標準液を段階的に還元容器にとり、アの試料溶液と同量の水及び硫酸を添加し、アからエの操作を行う。使用した水及び硫酸について、アからエの操作を行

い、空試験値を求め、指示値を補正する。補正された指示値と水銀の質量との関係線を作成し、検量線とする。検量線の作成は試料測定時に行う。

(注) 水銀標準液の採取量は装置によって異なるが、検量線の最低濃度が水銀として1 ng以下となるように採取する。

2 粒子状水銀

粒子状水銀の濃度の測定方法には、第4の1に準じた方法又は加熱気化－原子吸光法を用いること。ただし、加熱気化－原子吸光法の場合は、粒子状水銀が付着したろ紙全量を用いて測定すること。

第5 水銀等の濃度の算出

ア 第4で求めたガス状水銀及び粒子状水銀について合算して求める。

イ 酸素の濃度による補正が必要な場合には、式2によって所定の酸素の濃度に換算したものを濃度とする。

式 2 $C = (21 - O_n) / (21 - O_s) \times C_s$

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

O_n : 施設ごとに定める標準酸素濃度 (%)

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

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

表 施設ごとに定める標準酸素濃度

施設の種類	O _n (%)
一の項、二の項	6
七の項	10
八の項、九の項	12

(注) 1. 「施設の種類」は、大気汚染防止法施行規則別表第三の三に掲げる項を示す。

2. 上表に記載のない項に掲げる施設については、酸素濃度補正は不要。

ウ 水銀等の実測値は、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0℃、101.32kPa) で表示する。

エ 濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定がない場合には、次による。

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

(イ) 濃度については、ガス状水銀及び粒子状水銀それぞれについて、有効数字2桁として3桁目以降を切り捨て、検出下限未満の場合には、検出下限未満であったことを表示する。

ただし、表示する桁は、試料ガスにおける検出下限の桁までとし、それより下の桁は表示しない。なお、試料ガス採取量については、規格 Z 8401の規定によって数字を丸め、有効数字 3 桁で表示する。

(ウ) 検出下限については、ガス状水銀及び粒子状水銀それぞれについて規格 Z 8401の規定によって数値を丸め、有効数字 1 桁で表示する。

第 6 検出下限及び定量下限

1 分析装置の検出下限及び定量下限

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

ここで得られた装置の検出下限が、1 ng より大きいときには、器具、機器などを確認して、こ

の値以下になるよう調節する。

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

$$\text{式 3} \quad S = \{ \Sigma (X_i - X)^2 / (n - 1) \}^{1/2}$$

S : 標準偏差

X_i : 測定値 (ng)

X : 測定値の平均値 (ng)

n : 測定回数

2 測定方法の検出下限及び定量下限

試料ガスを通じず第3の1(3)までの操作を行った吸収液及び試料ガスを通じず第3の2までの操作を行ったろ紙に式4によって算出した量の水銀溶液を添加し、測定に用いるのと同量調製

し、それぞれ第4により測定する。この操作を5回以上繰り返し、得られた測定値から式3により標準偏差をガス状水銀及び粒子状水銀についてそれぞれ求め、その3倍を測定方法の検出下限、10倍を測定方法の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字1桁で表し、定量下限は検出下限と同じ桁まで丸める。

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

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

Q : 水銀の添加量 (ng)

Q L' : 分析装置の定量下限 (ng)

v : 測定用試料の液量 (mL)

v_i : 分析装置への注入量 (mL)

3 試料ガスにおける検出下限及び定量下限

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

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

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

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

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

DL : 測定方法の検出下限 (ng)

QL : 測定方法の定量下限 (ng)

v : 測定用試料の液量 (mL)

v_i : 分析装置への注入量 (mL)

V_s : 試料ガスの採取量 (0℃、101.32kPa) (L)

第7 空試験

空試験は、捕集剤、吸収液、前処理時等に使用する試薬などの汚染のレベルを確認する空試験（以下「操作ブランク試験」という。）と試料ガス採取及び試料の運搬における汚染を確認するための空試験（以下「トラベルブランク試験」という。）の2種類とする。

1 操作ブランク試験

操作ブランク試験は、測定用試料の調製又は分析装置への導入操作などに起因する汚染を確認し、測定に支障のない測定環境を設定するために行うものである。試料採取用と同一ロットの捕集剤及び吸収液を用意し、第3及び第4の操作を試料と同様に行う。

この試験は、試薬のロットが変わるときなど一定の周期で定期的に行い、操作時の汚染などに対して十分に管理をしなければならない。さらに、次の場合には測定に先立って行い、操作ブランク試験の結果が十分低くなるようにしておくことが望ましい。

(1) 新しい試薬又は機器を使用したり、修理した機器を使用したりするなどの前処理操作に大き

な変更があった場合。

(2) 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。

2 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験は、試料ガス採取準備時から採取試料の運搬までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い、持ち運んだものについて、第3及び第4の操作を試料と同様に行う。

この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合（電気集じん機で集められた灰などによる汚染）には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、あらかじめトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータが提示できるようにしておく。

トラベルブランク試験を行う場合には、少なくとも3試料以上行い、その結果の平均値（e）

を求めて、次のように測定値の補正を行う。

- (1) トラベルブランク試験の結果の平均値（ e ）（以下「トラベルブランク値（ e ）」という。）が操作ブランク試験の結果（ a ）（以下「操作ブランク値（ a ）」という。）と同等（等しいか、小さい）とみなせる（ $e \div a$ ）ときには、移送中の汚染は無視できるものとする。
- (2) トラベルブランク値（ e ）が操作ブランク値（ a ）より大きい（ $e > a$ ）場合には、次のようにする。
 - ア トラベルブランク値（ e ）が、試料の測定値（ d ）以下であり（ $d \geq e$ ）、測定値（ d ）がトラベルブランク試験結果の標準偏差の10倍から算出した濃度値（ f ）以上（ $d \geq f$ ）の場合には、測定値（ d ）からトラベルブランク値（ e ）を差し引いて濃度を計算する。
 - イ 測定値（ d ）がトラベルブランク試験結果の標準偏差の10倍から算出した濃度値（ f ）より小さい（ $d < f$ ）、又はトラベルブランク値（ e ）が試料の測定値（ d ）より大きい

($e > d$) 場合には、測定の信頼性に問題があるため、通常欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度、試料ガスの採取を行う。

備考

1 試料ガスの採取の準備

(1) 事前調査

測定する施設は、規模、排出ガスの処理方法などによって排出ガスの性状が異なり、測定場所も作業する上で危険な場合が多い。このため、あらかじめ測定現場を調査して排出ガスの性状及び作業場の安全性を確認しておく必要がある。この事前調査には、次の項目が含まれる。

なお、排出ガスの採取位置は、代表的な性状のガスが採取できる位置とし、規格 Z 8808 の 5 (測定位置、測定孔及び測定点) に規定する流速点のうち、可能な限り平均流速に近い位置とする。

ア 排出ガスの性状

排出ガスの温度、流速、組成、圧力、水分量など。

イ 測定位置

地上からの高さ、測定孔の状況、送排風機の位置など。

ウ ダクト

ダクトの形状、大きさ（寸法）など。

エ 作業の安全性

測定ステージの広さ、はしごの状況など。

オ 電源、水道

電源、水道の有無。

(2) 器材の準備

事前調査の結果から、測定現場の実態に合わせて必要な測定器材を選定、整備するとともに、次の準備を行う。

ア 排出ガス中のダスト捕集に必要な器材

イ 排出ガス中の水銀を捕集する吸収瓶、吸収液など

ウ 冷却用の氷又はドライアイス

エ 採取後の捕集系の洗浄に必要な試薬（５％硝酸）など

2 試料ガスの採取の記録

試料ガスの採取を行った場合は、通常、次の項目についてまとめて整理し、記録する。また、必要に応じて現場写真も撮る。

(1) 試料採取の日時

(2) 試料採取場所の状況

発生源の種類、使用状況、採取位置、付近の状況、概略図など。

(3) 採取対象の条件及び状況

温度、水分量、静圧、流速、湿り及び乾き流量、その他採取系の着色状況など。

(4) 試料採取の条件

試料採取装置の構成、漏れ試験の結果、吸引流量、採取時間、吸引量、捕集ダスト量など。