

自動測定機による測定法及びその等価性評価方法（案）

平成 21 年 5 月 29 日

1. 標準測定法の等価法として用いる自動測定機が満たすべき基本的条件

標準測定法の等価法として用いる自動測定機が満たすべき基本的条件は、標準測定法を踏まえ、次に掲げるものが適当である。

(1) 物理量と質量の関係

測定される物理量が質量と一定の関係にあること、又は測定される物理量と質量との補正関係（光散乱法などの場合）が明確であることとする。現在、粒子状物質の質量濃度自動測定に用いられている測定原理は、フィルタ振動法（TEOM（Tapered Element Oscillating Microbalance）法）、β線吸収法、光散乱法その他、複数の測定原理を複合させたものがあるが、これら以外の原理を妨げるものではない。

(2) 分粒装置の特性

標準測定法と同様に、分粒装置の特性は 50%カットオフ径が 2.5 μm であることとする。また、分粒装置の性能としては、JIS Z 8851 で規定されているように、50%分粒径が 2.5 ± 0.2 μm、80%分粒径に対する 20%分粒径の比で規定する傾きが 1.5 以下を満たすこととする。

(3) 平均化時間（時間分解能）

自動測定機の平均化時間は 24 時間とする。

標準測定法であるフィルタ法においては、日平均値（ 24 ± 1 時間連続捕集）を得ることとされているため、等価法としても日平均値が得られればよい。一方、発生源対策のためには、現行の SPM 自動測定機と同様に 1 時間値の出力（記録）が可能であることが望ましい。現在のところ、フィルタ法で 1 時間採取による質量濃度を得ることは困難であり、自動測定機によって得られる 1 時間値については等価性の確認ができないため、参考値として取り扱うこととする。

(4) 測定濃度範囲

測定濃度範囲は日平均値として 2~200 μg/m³ が測定可能であることとする。

標準測定法においては日平均値が得られることから、その等価法としての自動測定機においても日平均値を算出することになる。このため、測定濃度範囲も標準測定法と同等のものであることが望ましい。

このうち、下限値については、各メーカーで行われている空試験のばらつきを見ると、各機種における 1 時間値の下限値は 3 μg/m³ 程度である。一方、自動測定法の測定原理から考えると、PM_{2.5} 濃度が非常に低い場合、TEOM 法は半揮発物質の損失等

により、 β 線吸収法は核種崩壊の確率誤差により、光散乱法は電気信号の乱れにより、それぞれ1時間単位の測定結果が負の値となることがある。

1時間値が負の値となった場合、上述のように負の値となることに妥当な根拠が見出せる場合には、これを強制的にゼロとして処理した上で24時間値を算出すると、24時間値にプラス側の偏りを持たせることになり、正確でなくなる。このため、負の値をそのままの値として24時間分のデータを平均すれば、ばらつきを1時間値より大幅に小さくすることができ、偏りもなくなり、結果として、24時間値（日平均値）としては下限値 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ までの測定が可能と考えられる。

なお、1時間値の出力（記録）を行う場合、過去に1時間値として $700\sim 800\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高濃度が出現した例もあるため、1時間値としては $1000\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の濃度が測定可能であることが望ましいと考えられる。しかしながら、測定濃度範囲を広くすることは測定精度の低下につながるため、その場合は日平均値の測定濃度範囲の下限値である $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ の精度が確保されるよう留意する必要がある。また、精度を確保するために独立した複数の測定範囲を備えるなどの設定も必要である。

(5) 点検及び校正方法

各測定原理に基づく点検及び校正に係る技術的方法が確立されており、定期的な点検により測定値の恒常性が維持されることとする。

(6) 機差

同機種 of 自動測定機を複数台同時に測定（並行測定）したときの日平均値の差が一定の範囲にあることとする。

(7) 吸引流量

標準測定法と同様に、吸引流量は原則として分粒装置の設定流量とし、実流量制御及び実流量表示を行うこととする。

(8) 相対湿度の変化への対応

除湿装置の装着等、相対湿度の変化による質量濃度の変化を抑制するための機能を有することが望ましい。

$\text{PM}_{2.5}$ の主要成分は、燃焼による一次発生粒子や、反応性の高いガス状物質が大気中で光化学反応すること等により生成する二次粒子であるとされており、水可溶性が高く吸湿性、潮解性を有する粒子が多く存在する。潮解点以上の相対湿度では、フィルタ上に捕集された $\text{PM}_{2.5}$ 粒子中に存在する硝酸塩や硫酸塩などにおいて潮解による吸湿が生じていることが考えられる。また、二次有機エアロゾルの多くは吸湿性を持ち、成分によっては無機塩と比べて低い相対湿度でも水分を取り込むと考えられる。

したがって、従来のSPM質量濃度測定と比較して、相対湿度の影響をより顕著に受けることになる。また、このことは自動測定機とフィルタ法の両方において起きると考えられるが、フィルタ法ではフィルタを調湿してから秤量するのに対し、自動測

定機は調湿せずに試料の測定を行うため、相対湿度の影響をより大きく受けると考えられ、特に高温多湿となる我が国の夏季において、相対湿度は測定値に大きな影響を与える。

標準測定法であるフィルタ法との等価性を確保するためには、相対湿度の変化への対応が必要となる。相対湿度を一定値以下に保つ手法としては何種類かあるが、PM_{2.5}捕集部（検出部）を高温に設定する方法では、水分だけではなく半揮発性物質の揮散による質量損失を招くことになる。また、清浄乾燥空気を試料大気に導入し、見かけの相対湿度を低下させる又は一定値以下に保つ手法については、余剰に導入した清浄乾燥空気の通過により、より多くの半揮発性物質が揮散し、質量損失を増大させてしまう傾向がある。拡散除湿管を用いた除湿法は半揮発性物質の損失は少ないが、除湿能力が低く、相対湿度が高い時に対応しきれない場合がある。

除湿及び調湿方法にはそれぞれ一長一短があるが、従来型の機器に除湿装置を付加したものについて追加並行試験を行った結果、標準測定法との等価性の向上が認められた機種が多く、技術的に対応可能と考えられる。

(9) 標準測定法との相関関係

標準測定法との並行測定試験で良好な直線的関係を有すること。また、フィルタ法との並行測定試験によって得られた日平均値とフィルタ法との指示差が一定の範囲にあることとする。

2. 標準測定法の等価法として用いる自動測定機の等価性評価

2-1 等価性評価の基本的考え方

標準測定法であるフィルタ法の等価法として自動測定機を用いて測定する場合には、上述の基本的条件を満たすことが必要であることに加え、等価性を確認するための適切な評価方法を確立する必要がある。

等価性評価の基本的な考え方は、予め定められた条件下において、基準となる標準測定法に基づく測定結果と評価対象となる測定機との並行測定試験結果が、評価方法に規定される許容範囲にあるか否かを判断することである。なお、評価にあたっては、機種ごとに行うこととする。

自動測定機の等価性を評価するためには、変化しうる全ての条件において標準測定法との並行測定試験を実施することが最良の方法であるが、そのような条件を人工的に作り出すことは現時点では困難であるため、フィールドでの実環境大気による並行測定試験を行うことが最も有効な方法と考えられる。なお、並行測定試験の実施条件については、試験実施主体の負担を考慮し、許容可能な範囲で簡略化することが必要である。

なお、等価性の評価にあたっては、並行測定試験の実施方法や評価方法などを確立することに加えて、並行測定試験の実施及び評価主体や運用体制等についての検討が必要である。(参考資料2の1参照)

2-2 並行試験及び等価性評価の実施主体等

並行試験及び等価性の評価については、相当の費用負担が必要である一方で、中立性を確保しつつ効率よく実施する必要があることから、当初は、環境省が中心となって行う試験・評価に自動測定機の各製造メーカーが参画する体制で行うことが適当と考えられる。

2-3 評価方法

(1) 試験方法

ア 並行測定試験の実施条件

(a) 実施場所

並行測定試験は、異なる条件における測定への対応を評価する観点から、以下に示す2地点で実施する。

- 自動車排出ガス測定局又は比較的高濃度が観測される一般大気環境測定局と同等な地点
- 比較的低濃度が観測される一般大気環境測定局と同等な地点

また、測定地点の選定にあたっては、事業所などの特定の発生源の影響を過度に受けないこと、建築物等による影響等がないこと、周辺に対して騒音等の問題を生じないこと、周辺及び試験従事者に対して保安上の問題がないこと等を考慮する。

(b) 実施期間

異なる成分及び気象条件における測定への対応を評価する観点から、夏季と冬季の2回とする。

(c) 試験に用いる機器の台数

試験を効率よく実施する観点から、標準測定法で用いるサンプラ（以下、単に「サンプラ」という。）及び自動測定機ともに2台とする。

(d) 機差

試験に用いる機器の機差が一定範囲内にあることを確保するため、イに掲げる方法により判定される有効データの割合が、標準測定法及び評価対象の自動測定機による測定結果とともに測定期間中に80%以上であることとする。

(e) 機器の設置方法

サンプラ及び自動測定機の試料大気導入口は同一の高さとし、相互に影響が生じないように各々1~2m離して設置することとする。

また、試料大気導入口より捕集部（又は検出部）までの長さは5m未満であることとする。

(f) 試料採取（測定）時間

サンプラ：24±1時間とする。

自動測定機：サンプラと同時並行運転された結果の平均値とする。

イ 評価に用いるデータの精査と必要データ数

(a) 評価に用いるデータ (有効データ)

評価に用いる測定結果は、以下に示す①及び②の操作を順に実施した際に有効と判定された測定日 i の 2 台のサンプリャによる標準測定法に基づく測定結果の平均値 (R_i) と 2 台の自動測定機による測定結果の平均値 (C_i) の組をもって 1 測定結果とする。

①サンプリャ

2 台のサンプリャをそれぞれ R_1 、 R_2 とする。測定日 i の R_1 による測定値 (R_{1i}) を 2 倍した ($2R_{1i}$) と、測定日 i の 2 つの測定値の和 ($R_{1i} + R_{2i}$) との比が 0.95 ~ 1.05 の範囲にあり、かつ測定日 i の R_2 による測定値 (R_{2i}) を 2 倍した値 ($2R_{2i}$) と、測定日 i の 2 つの測定値の和 ($R_{1i} + R_{2i}$) との比が 0.95 ~ 1.05 の範囲にあること。この範囲を外れている場合は測定日 i を無効日とする。測定日 i が有効と判定され、かつその日の測定値が 3 ~ 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲内にある場合、2 台のサンプリャによる測定値 (R_{1i} 、 R_{2i}) の算術平均値を測定日 i の標準測定法による値 (R_i) とする。

②自動測定機

2 台の自動測定機をそれぞれ C_1 、 C_2 とする。①において有効と判断された測定日 i の C_1 による測定値 (C_{1i}) を 2 倍した値 ($2C_{1i}$) と、測定日 i の 2 つの測定値の和 ($C_{1i} + C_{2i}$) との比が 0.92 ~ 1.08 の範囲にあり、かつ測定日 i の C_2 による測定値 (C_{2i}) を 2 倍した値 ($2C_{2i}$) と、測定日 i の 2 つの測定値の和 ($C_{1i} + C_{2i}$) との比が 0.92 ~ 1.08 の範囲にあること。この範囲を外れている場合は測定日 i を無効日とする。測定日 i が有効と判定された場合、2 台の自動測定機による測定値 (C_{1i} 、 C_{2i}) の算術平均値を、測定日 i の自動測定機による値 (C_i) とする。

(b) 評価に必要なデータ数

上記イ (a) に示した有効データを 20 組以上確保すること。また、有効データの濃度範囲は可能な限り均等にばらついていることが望ましい。

(2) 評価方法 (P)

標準測定法と自動測定法それぞれの測定値の回帰式が、一定の範囲内で原点を通る直線性を確保する観点から、米国の連邦等価測定法 (Federal Equivalent Method, FEM) 順じた方法を採用することとし、評価に用いるために精査したデータについて、回帰計算を行い、その結果得られた回帰式の傾き、切片及び相関係数が、いずれも以下の基準内にあった自動測定機の機種を標準測定法の等価法として用いることができるものとする。

【評価基準】

■傾き (*slope*) : 1 ± 0.1

■切片 : $15.05 - (17.32 \times \text{slope})$ から $15.05 - (13.20 \times \text{slope})$ の範囲にあること。

ただし、 $-2.0 \sim 2.0$ の範囲にあること。

■ 相関係数：標準測定法による測定値の変動係数 (CCV) を求め、以下の条件により、対応する相関係数を適用する。

- ① $CCV \leq 0.4$ の場合は、相関係数 ≥ 0.93
- ② $0.4 \leq CCV \leq 0.5$ の場合は、相関係数 $\geq 0.85 + 0.2 \times CCV$
- ③ $CCV \geq 0.5$ の場合は、相関係数 ≥ 0.95

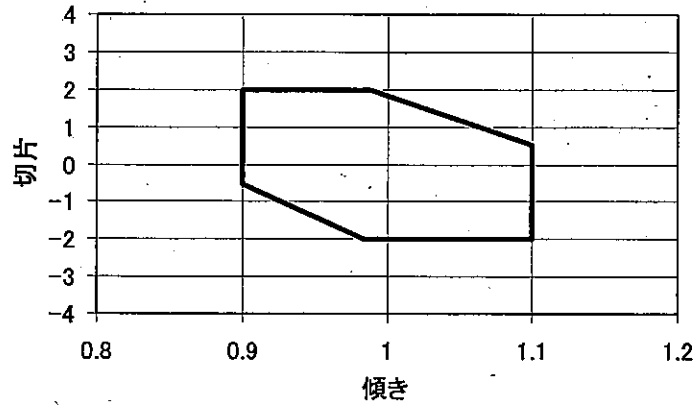


図 1 傾きと切片の許容範囲

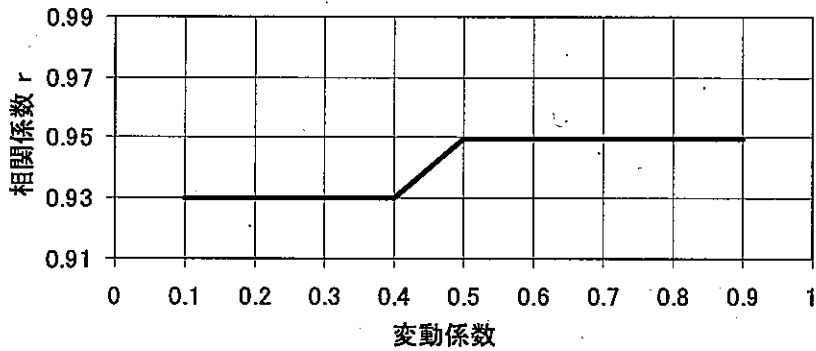


図 2 相関係数の最小限度

(評価方法の根拠については参考資料2の2参照)