

V 川崎市における並行試験時の FRM の機差

表1 川崎市における並行試験時の濃度範囲別の FRM 機差

日平均値の濃度範囲 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	機 差 (%)	最小～最大 (%)	標準偏差 (%)	出現数
< 15	6.4 (0.61)	0.0～37.9 (4.4)	6.8 (0.64)	164
15-25	4.2 (0.82)	0.0～18.2 (3.5)	4.2 (0.80)	115
25-50	2.6 (0.81)	0.0～18.5 (5.2)	3.1 (0.91)	76
50-100	1.7 (0.96)	0.4～ 3.7 (2.2)	1.3 (0.76)	6
全濃度範囲	4.8 (0.72)	0.0～37.9 (5.2)	5.6 (0.76)	361

() 内の数値は2台の測定機の濃度差 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

機差 = 2台の測定機の差の絶対値 / 2台の測定機の平均値 × 100

この結果によると、並行試験における誤差は全体としては十分小さかったが、一部には大きな差がみられるものもあり、濃度レベル全体にわたり、秤量誤差と流量誤差から計算される誤差よりは大きな結果となった。

この理由としては、フィルタの着脱による重量変化や、温度及び湿度の影響等、秤量システム全体に係る様々な誤差要因があることが考えられる。

VI 標準測定法における機差の確認試験の結果

(1) 目的

FRM サンプラの測定誤差を把握するため、機差試験を行った。同時に秤量の精度についての確認も行った。

(2) 方法

期間：2009年5月23日～6月6日

場所：国立環境研究所（茨城県つくば市）大気モニター棟

試験対象機：FRM サンプラ（米国 Thermo Electron Model 2000）

試験台数：10 台

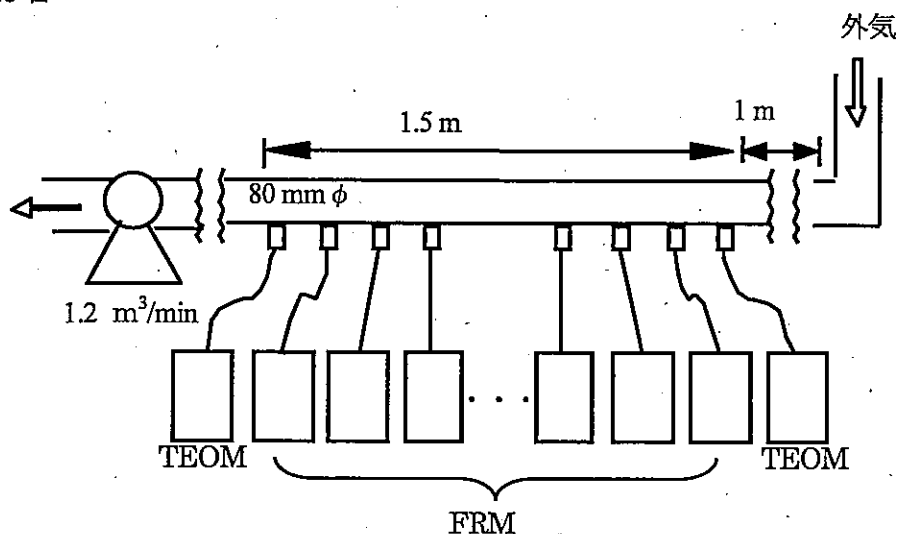


図1 FRM サンプラの並行試験の概要

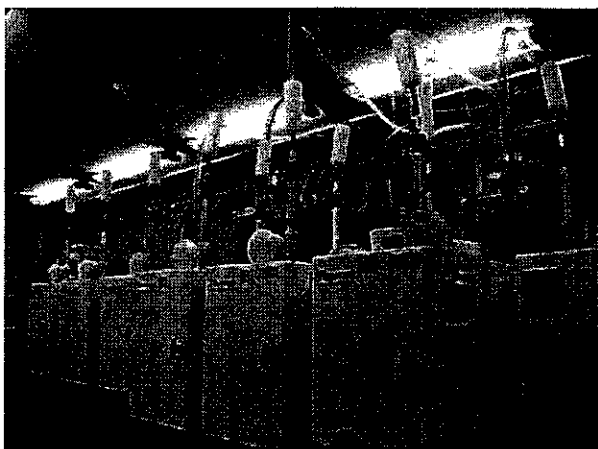
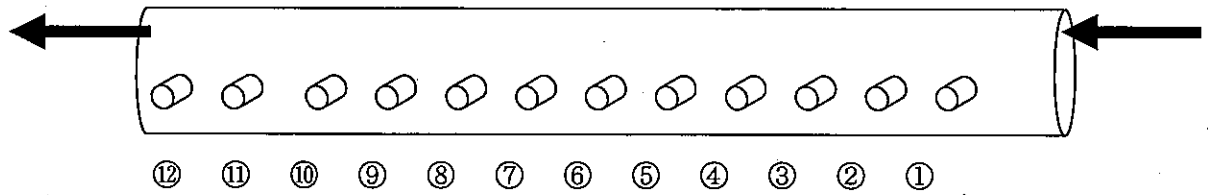


図2 ヘパフィルタによるゼロ試験



図3 集合配管から分粒装置への配管

- ・ 図1に示した集合配管により外気を室内に引き込み、試料大気は枝管から各サンプラに導入する。サンプラは室内に設置し、分粒装置の配管はすべて2.6 mに統一した。
- ・ 集合配管の上流と下流にTEOMを設置し、その間の濃度差がないことを確認した。
- ・ 使用するサンプラは事前に以下の項目のチェックを行った。
 - 流量チェック、リークチェック、アナログボードチェック、CPUボードチェック、インターフェイスボードチェック、温度センサ・気圧センサチェック、バックアップ電池チェック



No.	⑫	⑪	⑩	⑨	⑧	⑦	⑥	⑤	④	③	②	①
機番	TEOM 下流	F	E	J	D	I	H	B	C	G	A	TEOM 上流
ろ紙	—	P	W	P	W	P	W	P	W	P	W	—

ろ紙：W；Whatman、P；PALL

図4 集合配管から各サンプラへの流路取り込み位置

使用フィルタ：Whatman 社製 PPRing Supported For PM_{2.5} (2 μm PTFE 46.7 mm Filter)
PALL 社製 Teflo(テフロー、PTFE メンブレンディスクフィルタ)

恒量条件：試料捕集前後のフィルタは 21.5 ± 1.5 °C、35 ± 5 % でコンディショニングした。
秤量：1 μg 感量の天秤で秤量した。

(3) 試験結果

①試験中の大気成分濃度および気象成分測定値

試験期間中の TEOM による PM_{2.5} 濃度は最大値が 20 μg/m³、最小値が 5 μg/m³ であった。集合配管の上流と下流の濃度に有意差はなかった (n=14、p=0.788) 注。

注) t 検定における p 値

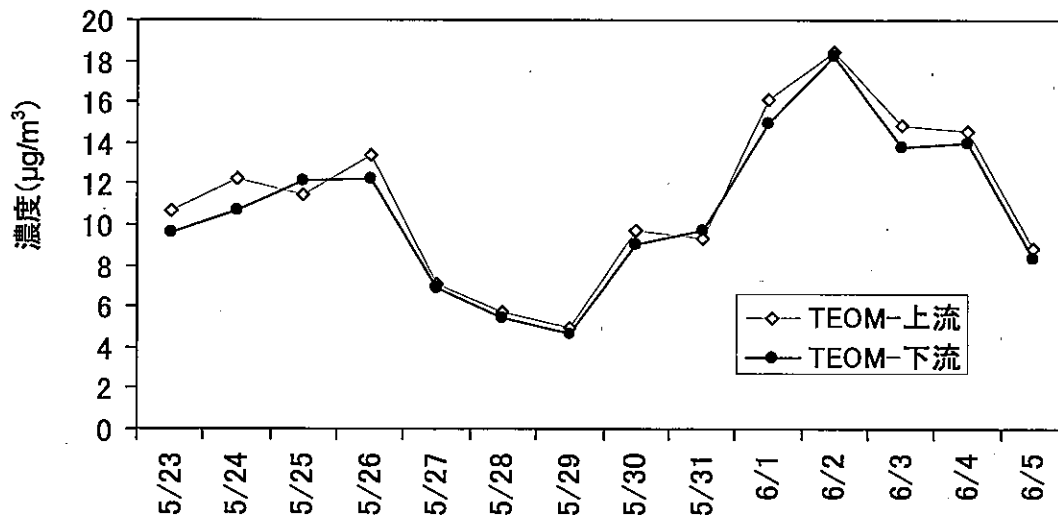


図5 TEOM で測定した集合配管上流と下流の PM_{2.5} 濃度

②実験1：ゼロ試験

10台のサンプラにへパフィルタを取り付け、23時間吸引させたゼロ試験を2回繰り返して行った。ゼロ試験の結果から10台のサンプラの捕集重量は±1μg以下でサンプラの漏れなどの不具合は見られなかった。

表1 (1) ゼロ試験結果 (フィルタ A)

サンプラ 機番	A	C	D	E	H	平均	最大	最小	標準 偏差
1回目	-13.9	-0.9	-7.9	-5.9	14.6	-2.8	14.6	-13.9	10.8
2回目	-7.9	10.1	-5.9	-3.4	-4.9	-2.4	10.1	-7.9	7.2

単位：μg/m³

表1 (2) ゼロ試験結果 (フィルタ B)

サンプラ 機番	B	F	G	I	J	平均	最大	最小	標準 偏差
1回目	7.4	2.4	4.4	2.9	2.9	4.0	7.4	2.4	2.0
2回目	1.4	-0.1	3.4	1.4	-1.6	0.9	3.4	-1.6	1.9

単位：μg/m³

③実験2：10台のサンプラの機差試験

10台のサンプラにフィルタ A を装着した並行稼働を2回繰り返して行った。その結果、2回の試験ともに変動係数は約3%であった。

表2 10台の機差試験結果 (採気量：23 m³)

	1回目 5月31日	2回目 6月1日
試料数	10	10
捕集粉じん量平均 (μg)	166.7	286.2
捕集粉じん量標準偏差 (μg)	5.2	9.2
変動係数 (%)	3.1	3.2
濃度平均 (μg/m ³)	7.2	12.4
濃度標準偏差 (μg/m ³)	0.2	0.4
変動係数 (%)	3.1%	3.2%
参考：TEOM データ (μg/m ³)	9.5	15.5

④実験3：フィルタメーカーと作業者による誤差を含んだ機差試験

10台のサンプリャを5台ずつの2つのグループにわけ、片方には秤量者Aが秤量したフィルタAを装着し、もう一方には秤量者Bが秤量したフィルタBを装着した。この並行稼働を4回繰り返した。

表3 グループ間の捕集重量平均値と標準偏差 (1回目、採気量：23 m³)

	フィルタ A	フィルタ B
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	202.3	201.5
捕集重量標準偏差(μg)	9.6	3.8
変動係数 (%)	4.8	1.9
p 値	0.861	—
有意差	なし	—

表4 グループ間の捕集重量平均値と標準偏差 (2回目、採気量：23 m³)

	フィルタ A	フィルタ B
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	243.9	247.0
捕集重量標準偏差(μg)	13.6	1.8
変動係数 (%)	5.6	0.7
p 値	0.646	—
有意差	なし	—

表5 グループ間の捕集重量平均値と標準偏差 (3回目、採気量：46 m³)

	フィルタ A	フィルタ B
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	672.6	684.2
捕集重量標準偏差(μg)	13.6	4.2
変動係数 (%)	2.0%	0.6%
p 値	0.129	—
有意差	なし	—

表6 グループ間の捕集重量平均値と標準偏差 (4回目、採気量：47 m³)

	フィルタ A	フィルタ B
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	458.6	464.1
捕集重量標準偏差(μg)	9.9	5.4
変動係数 (%)	2.2%	1.2%
p 値	0.316	—
有意差	なし	—

【結果】

ここに示した捕集重量はいずれもラボブランクで補正したものである。いずれのグループの試験においても変動係数は最大で6%であり、FRMの条件である10%を満たしていた。

また、両方のグループの捕集重量平均値には有意な差がなかった。

Ⅶ 川崎市における並行測定試験の結果

1. 並行測定試験の概要

平成19年7月1日から1年間、PM_{2.5}の測定法に係る検討の一環として、自動測定機の性能や特性を把握するため、標準測定法であるフィルタ法との並行測定試験を川崎市において実施した。

試験を行った自動測定機の一覧を表1に示す。

2. 並行測定試験結果及び評価結果の概要

p25に示す評価方法試案による評価によって、自動測定機の等価性の評価を行った結果を表2に示す。この評価方法では標準測定法との相関において、傾き、切片及び相関係数がいずれも基準内に入ることが条件である。本並行測定試験の結果この条件を満たしたものは、光散乱法とB線吸収法を複合したハイブリッド式の測定機（機種G）のみであった。

B線吸収法の自動測定機については、評価基準の相関係数、傾き及び切片のいずれも基準内とはならない機種が多かった。これは、夏季の自動測定機による測定値が標準測定法に比べて高い傾向を示したことが影響している。この理由として、標準測定法と自動測定機では半揮発性物質の揮散量の差異により自動測定機が高めの値を示す傾向にあることがあげられる。また、本調査の結果では標準測定法と自動測定機の測定値の差が外気の相対湿度と正の相関を示したことから、相対湿度の影響が考えられる。なお、機種Cについては、測定値が得られたのが11月以降であったため参考値としている。

また、TEOMによる自動測定機のうち、機種Aはいずれの条件にも適合しなかった。これは、センサ部を50℃に加温することに伴うPM_{2.5}中の半揮発性物質の損失が原因であると考えられる。一方、TEOMに除湿機能を付すとともに、温度を下げた機種Bは、切片が基準から外れたものの、相関係数と傾きは基準内であった。

表1 並行測定試験設置機器一覧

機種名	測定原理	PM ₁₀ 分粒装置	PM _{2.5} 分粒装置	採取口の 設置高さ	備考	
A	TEOM	FRM インパクタ	FRM-WINS インパクタ (16.7 L/min)	約 11.5 m (地上高)	検出部温度 50℃	
B	TEOM (FDMS)				拡散除湿管により除湿を行う 検出部温度は 30℃	
C						
D						
E	B線吸収法				FEM-VSCC サイクロン (16.7 L/min)	
F	B線吸収法 (バーチャル インパクタ)				バーチャル インパクタ (16.7 L/min)	バーチャルインパクタ： PM _{2.5} (15.31 L/min) , PM _c (1.36 L/min)
G	ハイブリッド (B線吸収＋ 光散乱法)				FEM-VSCC サイクロン (16.7 L/min)	相対湿度 40%以上になると 試料導入管の一部を 70℃に 加熱し、除湿を行う

表2 回帰式による評価案による計算結果

	機種 A	機種 B	機種 D	機種 E	機種 F	機種 G	機種 C (参考)*
相関係数	0.90 ×	0.97 ○	0.94 ×	0.94 ×	0.95 ×	0.97 ○	0.98 ○
傾き	0.70 ×	1.06 ○	1.44 ×	1.37 ×	1.22 ×	0.98 ○	1.11 ×
切片	3.89 ×	2.61 ×	1.83 ×	1.05 ×	3.15 ×	1.44 ○	-1.59 ×

注) ○：適、×：不適

*：機種 C は 2 台の測定値が得られたのが 11 月以降であったため参考値とした。

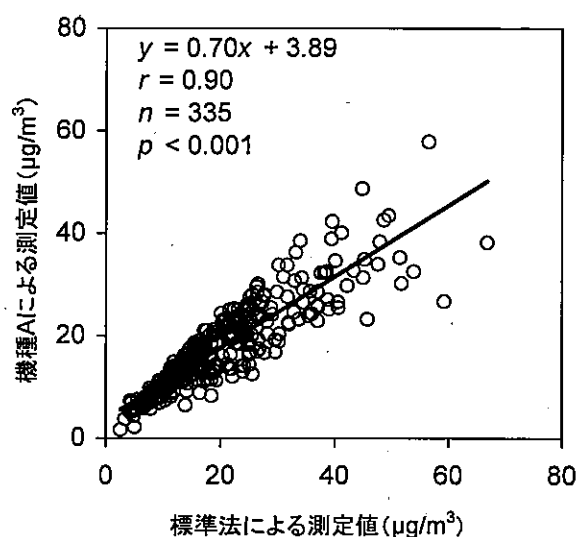


図1 機種 A と標準法の関係

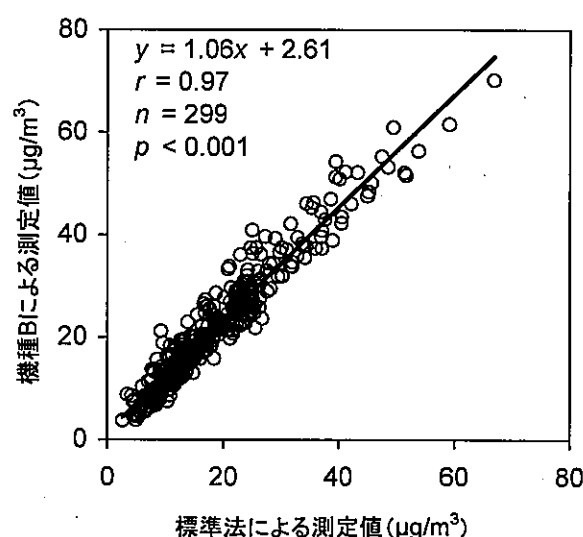


図2 機種 B と標準法の関係

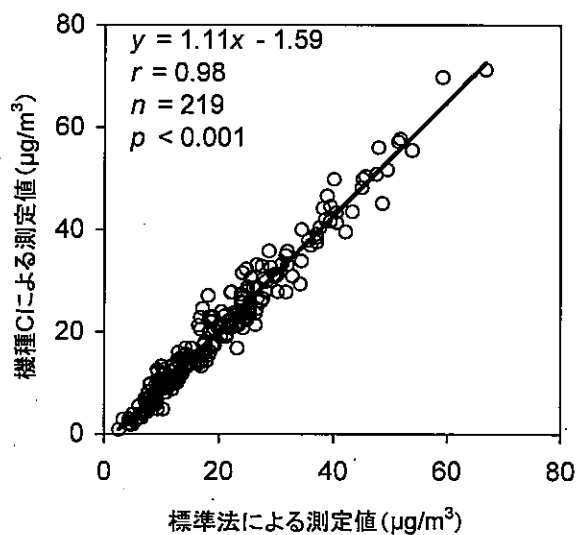


図3 機種 C と標準法の関係

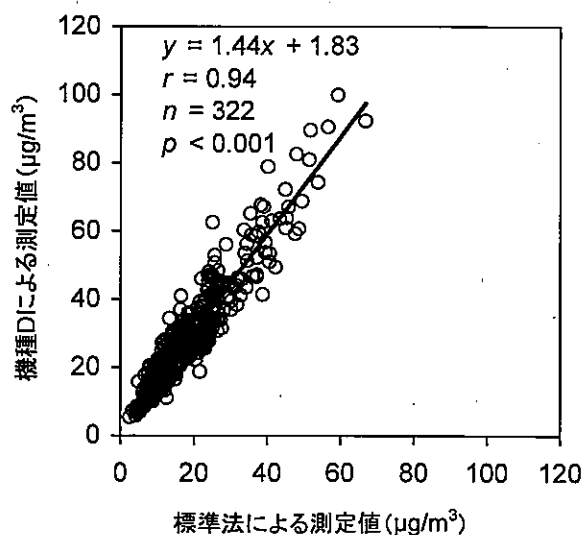


図4 機種 D と標準法の関係

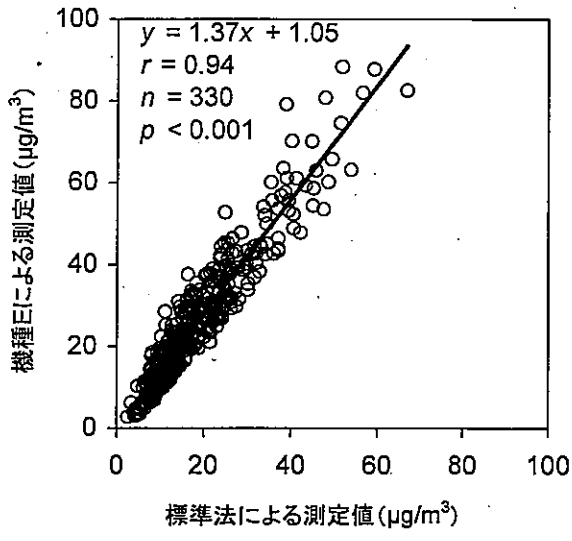


図5 機種Eと標準法の関係

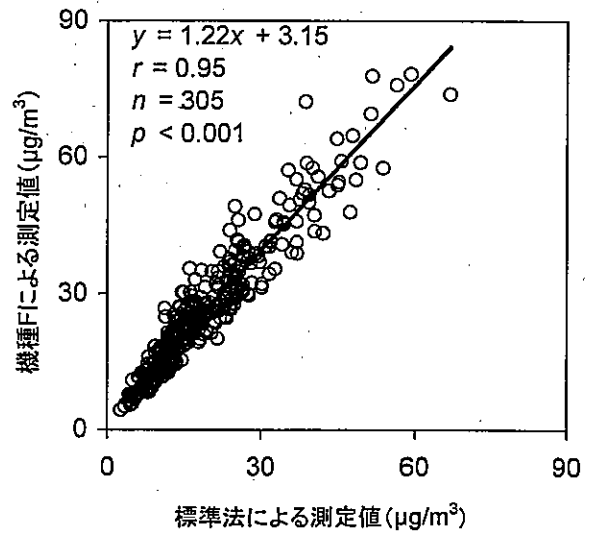


図6 機種Fと標準法の関係

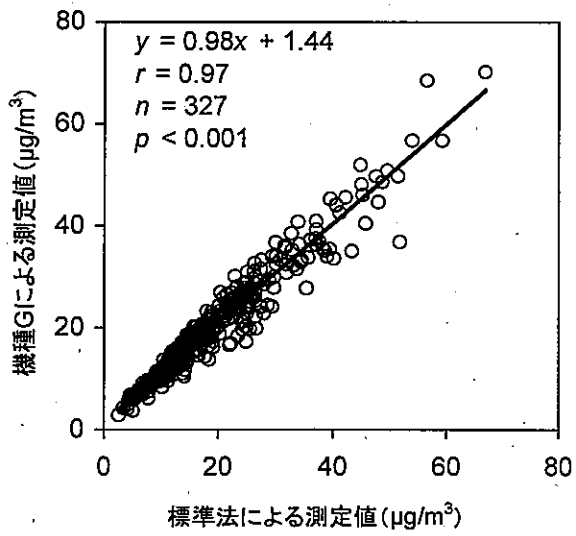
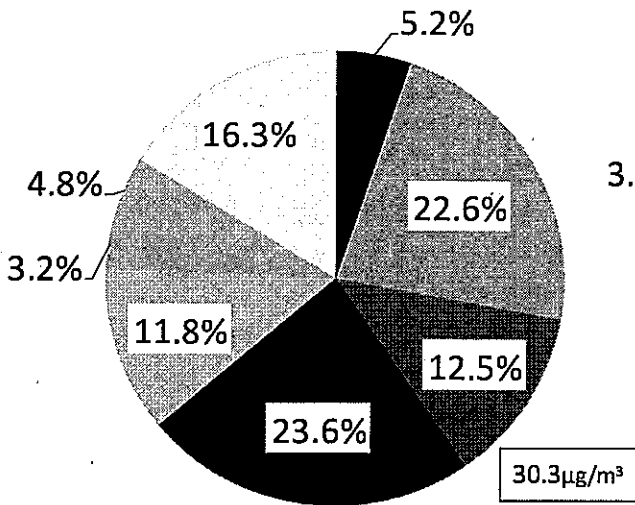
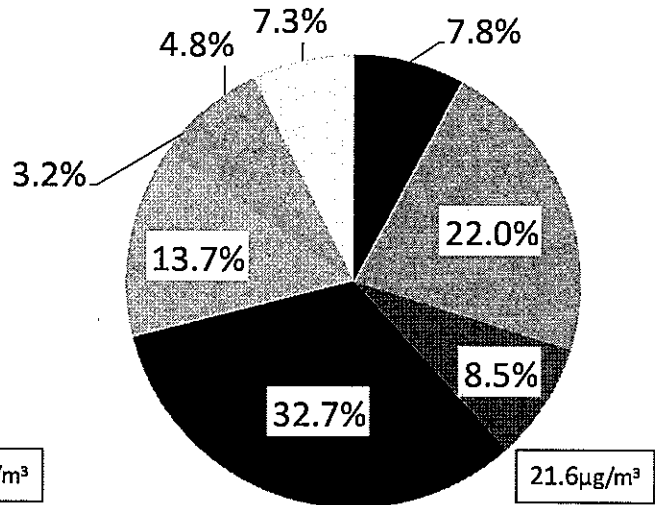


図7 機種Gと標準法の関係

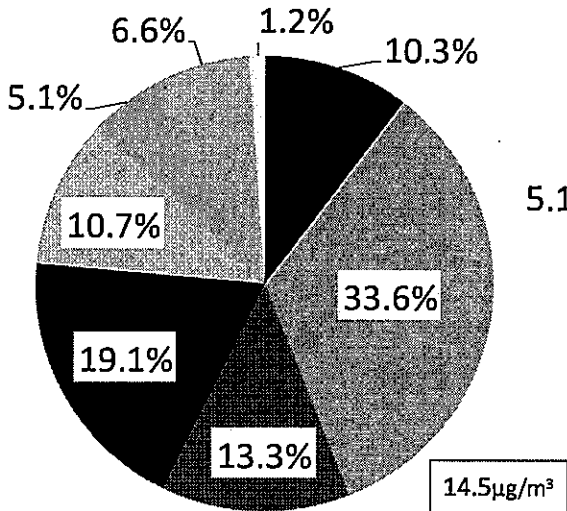
VIII 自動測定機並行測定試験の追加調査結果



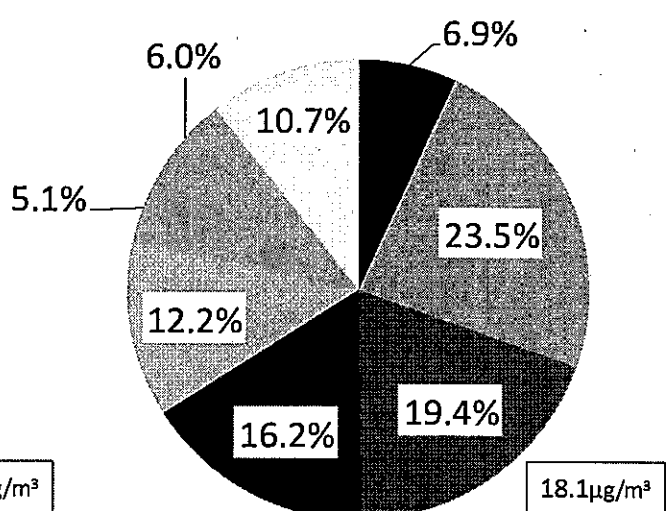
春季 (H20年4月の2週間)



夏季 (H19年8月の2週間)



秋季 (H19年10月の2週間)



冬季 (H20年2月の2週間)

- EC (元素状炭素)
- ▣ OC (有機炭素)
- NO3 (硝酸イオン)
- SO4 (硫酸イオン)
- ▣ NH4 (アンモニウムイオン)
- ▣ Mg+Ca+K+Na+Cl
- ▣ 金属成分
- ▣ その他

IX 自動測定機並行測定試験の追加調査結果

1. 並行測定試験の追加調査の概要

これまで環境省では、平成 19 年 7 月から 1 年間に、PM_{2.5} の測定法に係る検討の一環として、自動測定機の性能や特性を把握するため、標準測定法であるフィルタ法との並行測定試験を実施してきた。

その結果、標準測定法との等価性が比較的良好であった自動測定機は、試料導入管に除湿装置を装着することで試料採取系の相対湿度をコントロールしていたものであり、除湿機能を備えていない機種は等価性が低くなる傾向を示した。以上のことから、標準測定法との等価性を向上させるためには除湿装置の装着が効果的であることが示唆された。

このため、標準測定法との等価性を高めることにおける除湿の有効性を確認する目的で、本調査で並行測定試験を行った自動測定機の一部に、試験的に除湿装置を装備するとともに、標準仕様として除湿機能を装備している自動測定機も設置し、平成 20 年度の夏季（平成 20 年 7 月 1 日～9 月 4 日）及び冬季（平成 20 年 12 月 1 日～平成 21 年 2 月 8 日）において、VII と同じ川崎市で並行測定試験を実施した。使用した自動測定機の一覧は表 3 に示すとおりである。

2. 追加調査結果及び評価結果の概要

表 1 に今回の追加調査にあたり除湿機能を付加した自動測定機（ドライ）と除湿機能を付加していないもの（ノーマル）の比較評価結果を、表 2 に標準仕様として除湿機能を装備している自動測定機の評価結果をそれぞれ示す。評価にあたっては、p25 に示す評価方法試案を用いた。

表 2 より、1 機種を除いては、除湿機能を付加したもの（ドライ）の方が付加していないもの（ノーマル）よりも標準測定法との等価性が高くなり、評価基準に適合したものもあることが分かる。また、表 2 より、標準仕様として除湿機能を装備している自動測定機については、評価基準に適合しているか、又は評価基準に近い相関が確認された。

これらのことから、自動測定機の標準測定法との等価性を高めるためには、除湿が有効な方法の一つであることが明らかとなった。

なお、図 1～図 9 に各自動測定機による測定結果と標準測定法との相関図を示す。

表 1 除湿機能を付加した自動測定機（ドライ）と付加していないもの（ノーマル）の比較評価結果

	P ノーマル	P ドライ	V ノーマル	V ドライ	O ノーマル	O ドライ	W ノーマル	W ドライ
相関係数	0.96 ○	0.96 ○	0.96 ○	0.98 ○	0.91 ×	0.98 ○	0.94 ×	0.98 ○
傾き	1.41 ×	1.31 ×	1.54 ×	0.99 ○	1.05 ○	1.08 ○	1.08 ○	0.80 ×
切片	1.42 ×	-0.62 ×	-2.93 ×	0.71 ○	2.43 ×	0.76 ○	-1.60 ○	-1.49 ×

注) ○：適、×：不適

*FRM, 各自動機とも1台

表 2 標準仕様として除湿機能を装備している自動測定機の評価結果

	U	T	R	Q	S
相関係数	1.00 ○	0.93 ×	0.98 ○	0.98 ○	0.94 ×
傾き	1.16 ×	0.96 ○	1.27 ×	0.94 ○	0.93 ○
切片	3.51 ×	2.70 ×	2.72 ×	1.80 ○	2.40 ×

注) ○：適、×：不適

*FRM, 機種 R, 機種 Q は 1 台

*機種 R, 機種 U は冬季結果のみ使用

表3 追加調査における自動測定機一覧

除湿の種類	測定原理	機種名	PM ₁₀ 分粒装置	PM _{2.5} 分粒装置	除湿方法、他	設置台数
希釈法	β線吸収法 (24時間連続採取機器)	O	FRM インパクト	FEM-VSCC サイクロン (16.7 L/min) *ただし、ろ紙を通過する試料量は 4L/min	乾燥清浄空気による常時希釈、 希釈倍率: 2.0 (24時間連続採取)	除湿有: 1 除湿無: 1
		P		FEM-VSCC サイクロン (16.7 L/min)	乾燥清浄空気による常時希釈、 希釈倍率: 2.0	除湿有: 1 除湿無: 1
拡散管	TEOM	Q	FRM インパクト	バーチャルインパクト (16.7 L/min) *ただし、ろ紙を通過する試料量は 3 L/min	拡散除湿管、常時作動 検出部温度 30°C	1 台
	光散乱法	R*	TSP	光学分級 (1.2 L/min)	拡散除湿管 相対湿度 60%以上にて 作動	夏季: 1 冬季: 2
加熱法	ハイブリッド (β線吸収法+光散乱法)	S			相対湿度 40%以下を維持するように加熱	2 台
		T			温度 45 °Cを維持するように加熱	2 台
	β線吸収法	U	FRM インパクト	FEM-VSCC サイクロン (16.7 L/min)	相対湿度 35%以下を維持するように作動	2 台
	β線吸収法	V			温度 35 °Cを維持するように加熱	除湿有: 1 除湿無: 1
		W			FRM-WINS インパクト (16.7L/min)	相対湿度 50%以下を維持するように加熱

* R は冬季に F 値を変更。

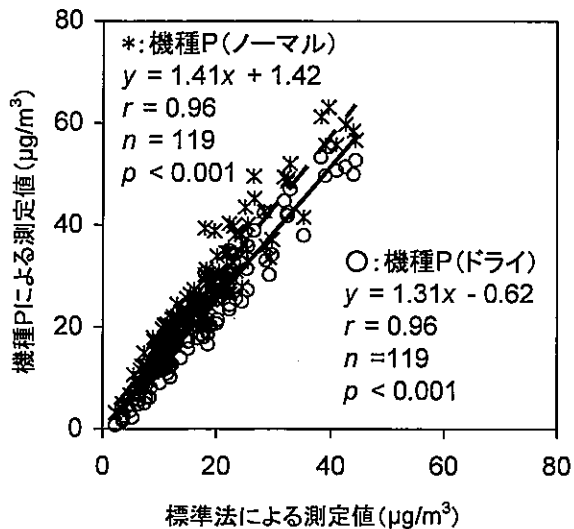


図1 標準測定法と自動測定機 (P) との相関

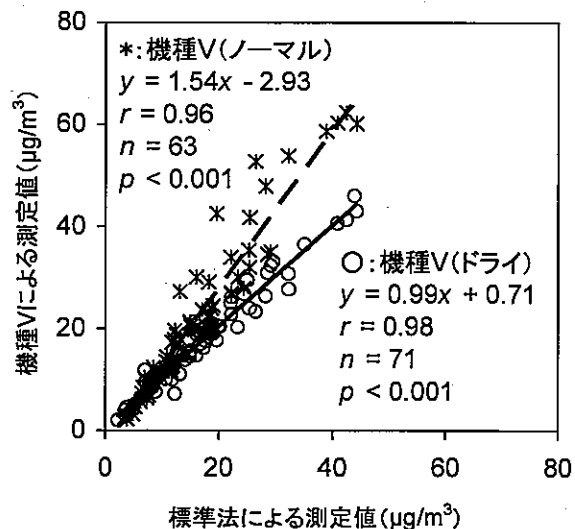


図2 標準測定法と自動測定機 (V) との相関

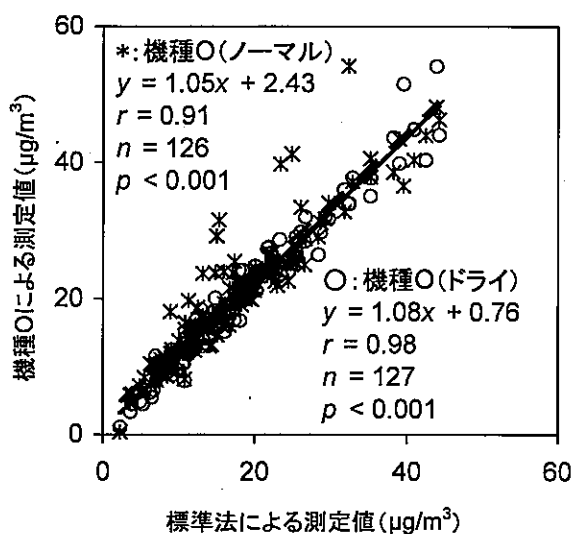


図3 標準測定法と自動測定機 (O) との相関

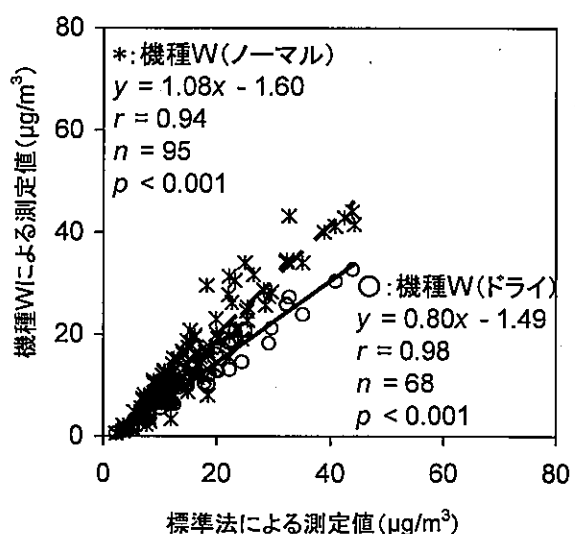


図4 標準測定法と自動測定機 (W) との相関

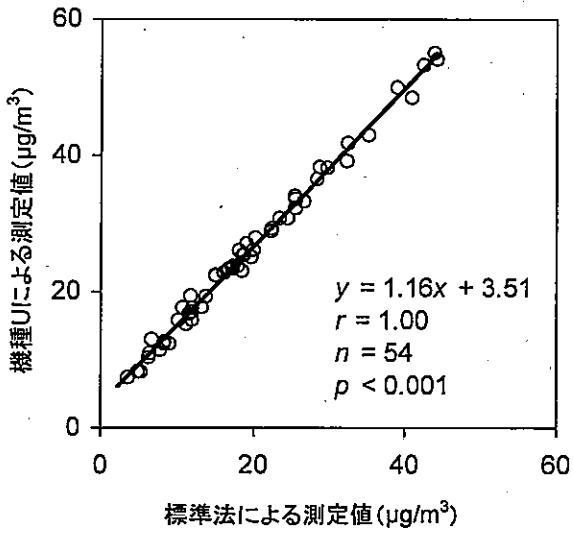


図5 標準測定法と自動測定機 (U) との相関

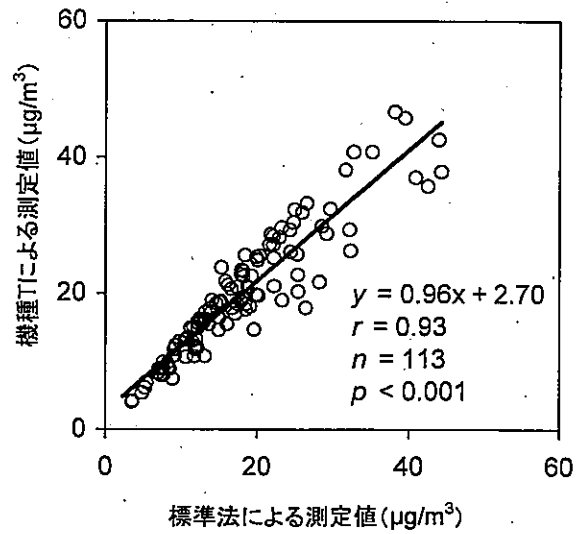


図6 標準測定法と自動測定機 (T) との相関

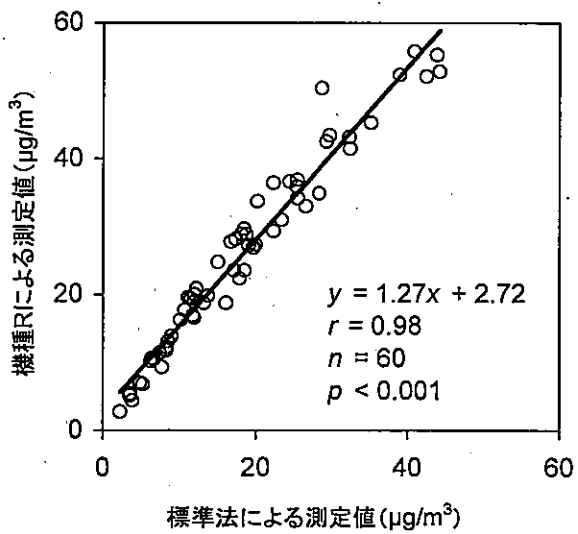


図7 標準測定法と自動測定機 (R) との相関

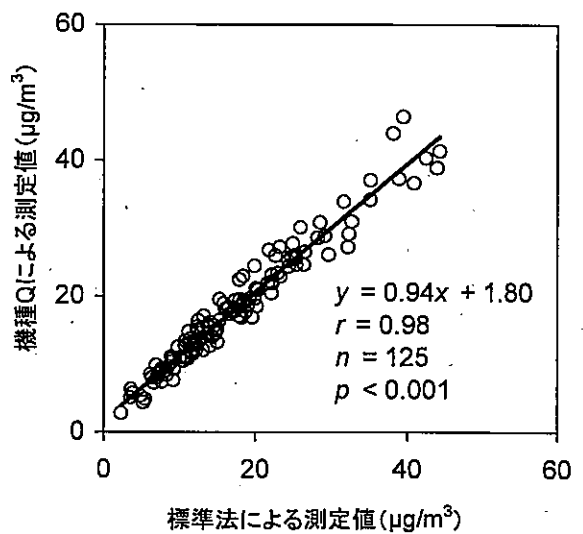


図8 標準測定法と自動測定機 (Q) との相関

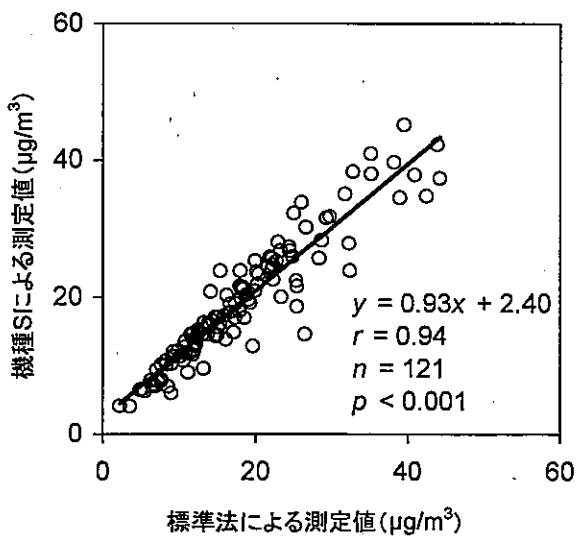


図9 標準測定法と自動測定機 (S) との相関

【参考：並行測定試験結果及び追加調査の結果の評価に用いた自動測定機の等価性評価方法試案】

VII及びVIIIの並行測定の際に用いた等価性評価方法試案を以下に示す。この試案は「微小粒子状物質（PM_{2.5}）測定法評価検討会」において議論され、一時的に用いることとした試案であり、実際の等価性評価方法はあらためて定められる。

なお、今回は、川崎市のみで並行測定を行ったため、(i)(a)の評価試験の実施場所は①のみとして評価を行った。

(i) 評価試験の実施条件

(a) 評価試験の実施場所

評価試験（同時並行運転試験）は以下に示す2地域で実施すること。

① 自動車排出ガス測定局又は比較的高濃度が観測される都市部一般局と同等な地点

② 比較的低濃度が観測される都市部一般局と同等な地点

また、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) 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、各々1～2m離して設置すること。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。

(c) 試験に用いる機器の台数

サンプラ及び自動測定機ともに2台以上とする。

(d) 試料採取（測定）時間

サンプラ：24 ± 1 時間、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

(e) 評価に用いる測定結果

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台のサンプラの平均値（ R_i ）と2台の自動測定機の平均値（ C_i ）の組をもって1測定結果とする。

① サンプラ

2台のサンプラをそれぞれ R_1 、 R_2 とする。測定日*i*の R_1 の値（ R_{1i} ）を2倍した（ $2R_{1i}$ ）と、測定日*i*の2台の和（ $R_{1i} + R_{2i}$ ）との比が0.95～1.05の範囲にあり、かつ測定日*i*の R_2 の値（ R_{2i} ）の値を2倍した（ $2R_{2i}$ ）と、測定日*i*の2台の和（ $R_{1i} + R_{2i}$ ）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、かつその値が3 µg/m³～200 µg/m³の範囲内にある場合、2台のサンプラの値（ R_{1i}, R_{2i} ）の算術平均値を測定日*i*のフィルタ法による値（ 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 の値（ C_{1i} ）を2倍した（ $2C_{1i}$ ）と、測定日*i*の2台の和（ $C_{1i} + C_{2i}$ ）との比が0.92～1.08の範囲にあり、かつ測定日*i*の C_2 の値（ C_{2i} ）の値を2倍した（ $2C_{2i}$ ）と、測定日*i*の2台の和（ $C_{1i} + C_{2i}$ ）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台の自動測定機の値（ 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。

(f) 評価に必要なデータ数

四季それぞれを代表する期間に、(e)に示した有効な測定結果を20組以上確保すること。4季2地域において試験を実施する場合には、それぞれ20日以上を並行運転試験を実施し、全体として有効な測定結果160組以上が確保される必要がある。また、全体の中で20 µg/m³以下の濃度を25%以上、40 µg/m³以上の濃度を25%以上含んでいることが望ましい。

(ii) 評価方法

評価に用いることのできる測定結果について回帰計算を行って得られた、回帰式の傾き、切片及び相関係数がいずれも以下に示す基準内にあること。

・傾き（slope）：1 ± 0.1

・切片：15.05 - (17.32 × slope) から 15.05 - (13.20 × slope) の範囲にあること。ただし-2.0～2.0の範囲にあること。

・相関係数：フィルタ法測定値の変動係数（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 ≤ 0.4 の場合は、相関係数 ≥ 0.93

② 0.4 ≤ CCV ≤ 0.5 の場合は、相関係数 ≥ 0.85 + 0.2 × CCV

③ CCV ≥ 0.5 の場合は、相関係数 ≥ 0.95

X 自動測定機の等価性評価に関する参考資料

(1) 評価に用いるデータの精査方法

項目	根拠
機差	必要な試験機数を2台としたために独自に設定。 80%とした根拠については(2)参照。
有効データ(標準測定法)	FEMに準じる。FEMは3台、評価方法案は2台であることを考慮して設定。
有効データ(自動測定法)	標準測定法の有効データ数の考え方に、自動測定法の誤差を考慮して設定。

(2) 並行測定における有効データ数

川崎市における並行試験の実績について、報告書に記載した方法で、最初にFRMの測定値について棄却を行い、FRMの有効データが得られた日の自動測定機それぞれの有効データ数及び有効率を以下に示す。

有効率が極端に低かった2機種を除き、有効率は概ね80%から90%の間にあったが、有効率が低くなると考えられる比較的低濃度が観測される地点においても同様の並行試験が必要となることを踏まえ、必要な有効データの割合を80%と設定した。

濃度	FRM (秤量湿度35%)			機種A			機種B			機種C		
	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)
< 15	164	129	78.7	127	96	75.6	125	110	88.0	122	108	88.5
< 25	279	231	82.8	225	194	86.2	225	205	91.1	212	195	92.0
< 50	355	303	85.4	295	264	89.5	294	273	92.9	278	259	93.2
< 100	361	309	85.6	301	270	89.7	300	279	93.0	284	264	93.0
濃度	機種D			機種E			機種F			機種G		
	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)
< 15	116	50	43.1	124	117	94.4	128	122	95.3	84	50	59.5
< 25	207	118	57.0	221	206	93.2	229	219	95.6	148	99	66.9
< 50	268	171	63.8	292	268	91.8	300	289	96.3	202	141	69.8
< 100	273	176	64.5	298	270	90.6	306	295	96.4	207	145	70.0