

# 酸性雨調査に係る降水の採取、分析、試料及びデータの保管方法に関する

## 標準作業手順書

Standard Operating Procedure for Measurement of Acid Rain

米屋由理	Yuri	YONEYA
豊田恵子	Keiko	TOYODA

### はじめに

近年、試験検査結果の信頼性の確保が重要視されている。現在行われている試験検査の方法は、公定書や各種指針、手引き書等に基づいて行われている。ところが、試験検査結果は数値としてしかみる事ができず、客観的に第三者に証明し保証できるものがなければ信頼性は得ることはできない。また、公定書や各種指針、手引き書は事細かな手順が示されているわけではなく、実際に試験者が使用している機器類とは合致していない。そこで、試験検査結果の信頼性を客観的に確認するために、試験検査の各工程について当該試験研究機関に対応した標準作業手順書を作成し、それにより試験検査の精度管理を徹底し、いつでも第三者に提示できるようなシステムの必要性が認識されつつある。川崎市では酸性雨年間常時サンプリング及び分析業務において、降水の採取、分析、試料及びデータの保管方法に関する標準作業手順書を作成し、それに基づき酸性雨調査が行われている。今回はこの標準作業手順書を示した。

### 1 試料回収実施標準作業書

作成年月日 2001年1月11日

改訂年月日 2001年5月2日

適用する試料：湿性沈着試料及びフィールドブランク試料

#### 1.1 適用範囲

本作業書は酸性雨自動分析システム（株）小笠原計器製作所製、以下、「降水捕集装置」とする）により捕集する湿性沈着試料及びフィールドブランク試料の回収について記載する。

湿性沈着試料の捕集期間は原則として2週間毎に回収する。

#### 1.2 回収方法の出典

- (1) 酸性雨自動分析システム C-U203 型取扱説明書
- (2) 湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）、環境省環境局環境保全対策課酸性雨研究センター（平成13年3月）

### 1.3 回収方法

#### 1.3.1 持参するもの

記録表・筆記用具・時計・ワイパー・超純水入り洗浄瓶・湿性沈着試料捕集用5Lポリタンク・雨の日用ビニール袋

（フィールドブランク試料回収時のみ持参）

100ml ポリ瓶・ピンセット

#### 1.3.2 操作

##### 1.3.2.1 湿性沈着試料の回収

湿性沈着試料は0.5mm以上の降雨雪があると、降水捕集装置の感雨計により感知され、受水部が開いて捕集される。受水部にて採取された試料は計量部にて0.5mm雨量で15.7mL溜められ、雨量計からの信号により5mLは試料保存タンクへ、残り10.7mLは測定・分析部へ分けられる。回収は原則として2週間毎に行う。

- (1) 降水捕集装置の向かって左側の扉を開け、湿性沈着試料捕集用5Lポリタンクを回収する。
- (2) 濡らしたワイパーを感雨計の上に置き、湿性沈着試料捕集用の受水部を開け、ロートを超純水で濡らしたワイパーできれいに拭く。（水できれいにならないときはアルコールを使用）
- (3) 交換用の湿性沈着試料捕集用5Lポリタンクをセットする。
- (4) 感雨計の上のワイパーを取り除き、ふたが移動するのを確認する。
- (5) 回収時間等を記録表に記入。
- (6) 回収した降水は速やかに実験室に持ち帰る。

##### 1.3.2.2 フィールドブランク試料の回収

フィールドブランク試料の回収は、1ヶ月間に1回、雨が降っていないときに行う。湿性沈着試料を回収した後、洗浄済みの受水部から超純水を滴下し回収する。

- (1) 「1.3.2.1 湿性沈着試料の回収」(1)～(2)を行った後、テフロンチューブ下に100mLのポリ瓶をセットする。
- (2) 降水捕集装置の向かって右側の扉を開け、testスイッチを入れる。
- (3) rain senseスイッチをonにする。（フードが乾性降水物側に移動し、受水部が現れる）

- (4) 超純水を入れながら pulse スイッチを押す。(1 度目は 2 回。2 回目以降は 1 回) これを繰り返す。
- (5) ポリ瓶にある程度回収されたら, rain sense スイッチを off にする。
- (6) test を off。
- (7) pulse を 1 度押す。(フードが湿性沈着試料側に移動)
- (8) reset の 2 カ所の穴にピンセットを差し込みショートさせ, 洗浄の動作を行い pH/EC 電極に水がたまることを確認する。<sup>1)</sup>

{注}

- 1) 電源をショートさせないよう細心の注意を払うこと。

## 2 実験室及び試薬の管理に関する標準作業書

作成年月日 2001 年 1 月 11 日

改訂年月日 2001 年 5 月 2 日

### 2.1 適用範囲

本作業書は酸性雨の分析に関して使用する実験室内の機器, 標準物質等の試薬の管理について記載する。

### 2.2 管理方法の典拠

- (1) 各機器付属の取扱説明書
- (2) 湿性沈着モニタリング手引き書(第 2 版), 環境省環境局環境保全対策課酸性雨研究センター(平成 13 年 3 月)

### 2.3 機器の管理

適正に使用し, メンテナンスを必要に応じて行うため, 使用する前に各取扱説明書の保存場所を確認し, 必要時に直に取り出せるようにする。機器及びその周辺は清潔に保つ。他目的用途があるものに関しては, 使用簿を付け, 管理する。使用方法については「測定実施標準作業手順書」を参照のこと。

#### 2.3.1 pH 計(東亜電波工業 HM-60V)

pH を測定する際に使用する。使用前に標準緩衝液 pH 7 及び pH 4 で校正して使用する。6 年に 1 回本体の検定を受ける。また, 電極も 2 年毎に検定を受ける。

#### 2.3.2 電気伝導率計(東亜電波工業 CM-60V)

電気伝導率を測定する際に使用する。電極が汚れたら洗浄し, 測定実施標準作業書に従い, 塩化カリウム溶液で校正し, 使用する。

#### 2.3.3 陰イオン・陽イオン測定用イオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス DX-500)

陰イオン・陽イオンを測定する際に使用する。使用開始時及び終了時に使用簿に必要事項を記入する。異

常があったら早急に対応し, その原因, 対策等も使用簿に記入する。

#### 2.3.4 精密天秤(メトラー・トレド PG12001)

湿性沈着試料量を測定する際に使用する。使用前に台が清浄であることを確認し, 清浄でなければ洗浄し使用する。

#### 2.3.5 純水製造装置(ミリポア Elix 10・Milli-Q Academic)

標準液や試料の調整, ろ紙や機器の洗浄など広く使用する。使用前に抵抗値が設定値(18.3M $\cdot$ cm)より小さくないこと, 水漏れ等無いことを確認する。消耗品の交換はメーカーの指示どおりに行う。

#### 2.3.6 乾燥機(SANYO MOV-212(U))

ろ紙秤量前に使用する。温度・時間設定を行い使用する。

### 2.4 試薬の管理

標準物質の入庫月日, 使用期限などについては所定の用紙に記入し, 管理する。また, その標準物質から調整された二次標準液についても同様に管理する。

## 3 測定実施標準作業書

湿性沈着試料及びフィールドブランク試料の前処理

作成年月日 2001 年 1 月 11 日

改訂年月日 2001 年 5 月 2 日

### 3.1 実施項目

前処理(試料量の測定及びろ過)

### 3.2 適用する試料

湿性沈着試料及びフィールドブランク試料

### 3.3 概要

捕集した湿性沈着試料の試料量を重量測定により求める。その後イオンクロマトグラフによるイオン濃度測定を行うため, 0.4 $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過する。フィールドブランク試料についても湿性沈着試料と同様な処理を行う。

### 3.4 出典

湿性沈着モニタリング手引き書(第 2 版), 環境省環境局環境保全対策課酸性雨研究センター(平成 13 年 3 月)

### 3.5 試験系

#### 3.5.1 器具及び装置

天秤(メトラー・トレド PG12001)

ワイパー

## ガラス濾過器

0.4 μm メンブランフィルター：ミリポア AAWP04700  
メチルペンテン樹脂製 500mL ビーカー  
100mL ポリ瓶

## 3.5.2 試薬

超純水：0.15mS/m 以下で、精製直後のもの

## 3.5.3 操作方法

## 3.5.3.1 試料量の測定

- (1) 捕集に使用するポリタンクの重量をあらかじめ測定しておく。
- (2) 試料が入ったまま秤量し、容器の重量を差し引いて試料重量を求める。

## 3.5.3.2 ろ過

- (1) ガラス濾過器に0.4 μmのメンブランフィルターをセットし、超純水 200mL で洗浄する。
- (2) メチルペンテン樹脂製 500mL ビーカーをろ液受けにセットし、試料をろ過する。
- (3) ろ液の試料量によって測定項目を定め<sup>1)</sup>、それぞれの測定実施標準作業書の手順に沿う<sup>2)</sup>。残りを 100mL ポリ瓶に移し入れ、冷蔵保存する。

{注}

- 1) 試料量が 50mL 以上であれば、全項目測定する。試料量がそれ以下であれば、陰イオン、陽イオン、EC、pH の優先順位で測定を実施する。
- 2) 測定項目の内、pH と電気伝導率は試料回収後できるだけ早く測定する。その他の項目は、その保存性について「閉鎖系では 10 日から 1 か月程度の室内放置に対して安定であること、冷暗所での数年の保存でも、硫酸イオンをのぞく成分は安定であること（酸性雨調査法、環境庁大気保全局大気規制課監修 1993.p-25）」が示されている。このことと測定効率から、イオン濃度については回収から 2 か月以内を目処に測定することとする。

## 4 測定実施標準作業書

pH測定

作成年月日 2001 年 1 月 11 日

改訂年月日 2001 年 5 月 2 日

## 4.1 測定項目

pH

## 4.2 適用する試料

湿性沈着試料及びフィールドブランク試料で「測定実施標準作業書」の前処理を行った後のもの

## 4.3 測定法の原理・概要

pH は、遊離の酸の活動度の関係で、近似的に次式のように、水素イオン濃度の対数の符号を逆にしたものである。

$$pH = -\log [H^+]$$

ここで  $[H^+]$  は遊離した水素イオンの濃度または活動度である。試料の pH は、ガラス電極と参照電極を組み合わせた標準的な pH 計を用いて電氣的に測定する。ガラス電極の電位は、溶液中の水素イオンの活動度に応じて変化する。

## 4.4 測定法の出典

湿性沈着モニタリング手引き書(第2版),環境省環境局環境保全対策課酸性雨研究センター(平成13年3月)

## 4.5 試験系

## 4.5.1 器具及び装置

pH 計 (東亜電波工業 HM-60V)

ガラス電極 (東亜電波工業 pH 複合電極 GST5422S)

温度計

ワイパー

メチルペンテン樹脂製 100mL 及び 20mL ビーカー

## 4.5.2 試薬

pH 標準緩衝液：市販の中性リン酸塩 (pH6.86) 標準液、フタル酸塩 (pH4.01) 標準液 (JIS Z 8802, 第2種)

超純水：0.15mS/m 以下で、精製直後のもの

## 4.5.3 溶液

RM 市販品 B C R simulated rainwater (CRM408, 409)

## 4.5.4 測定方法

pH 値は必ず pH 値の校正をしてから測定する。また、試料回収後できるだけ早く測定する。

## 4.5.4.1 pH 計の校正

- (1) pH 計の電源を入れる
- (2) ガラス電極の検出部を純水で十分洗浄し、ワイパーで水を吸い取る。
- (3) pH6.86 の標準緩衝液を入れたビーカーに電極を浸して穏やかに攪拌する。
- (4) 水温が  $25 \pm 0.5$  にならないときは恒温層の代わりになるようなもので調整する。
- (5) 水温が  $25 \pm 0.5$  になり、pH 計の指示値が安定したことを確認し、cal ボタンを押す。

- (6) ガラス電極の検出部を純水で十分洗浄し、ワイパーで水を吸い取る。
- (7) pH4.01 の標準緩衝液を用いて(3)(4)(5)と同様な操作を行う。
- (8) ガラス電極を再び pH6.86 の標準緩衝液に浸し、精製水で十分に洗浄する。

#### 4.5.4.2 試料の測定<sup>1)2)</sup>

水温が  $25 \pm 0.5$  になり、pH計の指示値が安定したことを確認し、指示値を読みとり記録する。

#### 4.5.4.3 測定の終了

- (1) ガラス電極の検出部を純水で十分洗浄してから 3.3M KCl 溶液につける。
- (2) pH計の電源を off にする。

#### 4.5.5 試料の繰り返し測定

分析される試料の 5% について、試料の再分析を実施する。

- (1) 測定後、残りを冷蔵保存されている資料に関して、1 週間以内に同様に分析する。
- (2) 「精度管理に関する標準作業書」に従い、標準偏差及び相対標準偏差を求める。

#### 4.5.6 装置の感度試験

- (1) simulated rainwater を 1 年に 1 回以上の割合で測定する。
- (2) 測定値が前回に比較して、5% 以内で一致することを確認する。

{注}

- 1) 低電気伝導率の降水試料の測定の場合には室内汚染に注意する。
- 2) 試料は電気伝導率の測定に用いた溶液の一部を pH の測定に用いることができる。この場合、pH 電極からの塩類汚染による誤差を生じないように、電気伝導率の測定を先に行わなければならない。

## 5 測定実施標準作業書

### 電気伝導率測定

作成年月日 2001 年 1 月 11 日

改訂年月日 2001 年 5 月 2 日

#### 5.1 測定項目

電気伝導率

#### 5.2 適用する試料

湿性沈着試料及びフィールドブランク試料で「測定実施標準作業書」の前処理を行った後のもの

#### 5.3 測定法の原理・概要

電気伝導率 (EC) は、白金電極面に白金黒メッキを

行った電極を組み入れたセルからなる検出部とホイーストブリッジ回路を組み入れた指示部を用いる電気伝導率計で測定する。

溶液の EC は電気抵抗の逆数であり、 $\text{mS/m}$  ( $\mu\text{S/cm}$ ) という単位で測定される。

#### 5.4 測定法の出典

湿性沈着モニタリング手引き書(第 2 版)、環境省環境局環境保全対策課酸性雨研究センター(平成 13 年 3 月)

#### 5.5 試験系

##### 5.5.1 器具及び装置

電気伝導率 (東亜電波工業 CM-60V)

温度計

ワイパー

メチルペンテン樹脂製 100mL 及び 20mL ビーカー

##### 5.5.2 試薬

塩化カリウム: 電気伝導率測定用

超純水:  $0.15\text{mS/m}$  以下で、精製直後のもの

##### 5.5.3 溶液

RM 市販品 B C R simulated rainwater (CRM408, 409)

0.05M 塩化カリウム標準液: 塩化カリウム 3.719 g をはかりとり、純水にとかして全量フラスコ 1000mL に移し入れ、純水を標線まで加える。

0.0005M 塩化カリウム標準液: 0.05M 塩化カリウム標準液 2mL をホールピペットで分取し、全量フラスコ 200mL に移し入れ、純水を標線まで加える。

##### 5.5.4 測定方法

電気伝導率は試料回収後できるだけ早く測定する。

##### 5.5.4.1 電気伝導率計のセル定数の確認

セル定数の確認は、試料を測定するたびに行う必要はなく、セルのガラスカバーを洗浄した後や、新しいセルを使用する前に塩化カリウム標準液を用いてその数値を確かめ、必要に応じて校正する。

(1) 電気伝導率計の電源を入れる

(2) 検出部を純水で十分洗浄し、ワイパーで水を吸い取る。

(3) 0.0005M 塩化カリウム標準液を入れたビーカーに電極を浸して穏やかに攪拌する。

(4) 水温が  $25 \pm 0.5$  にならないときは恒温層の代わりになるようなもので調整する。

(5) 水温が  $25 \pm 0.5$  になり、電気伝導率計の指示値が安定したことを確認し、指示値を読みとる。

(6) 指示値が  $73.9\mu\text{S/cm}$  でなければ、以下の操作を行い校正する。

- (7) 電気伝導率計の[CELL C./TEMP REF]を押す。  
 (8) 73.9  $\mu\text{S}/\text{cm}$  になるように元の数値より大きい値や小さい値を入れ、[ENT]キーを押す。

#### 5.5.4.2 試料の測定

水温が  $25 \pm 0.5$  になり、電気伝導率計の指示値が安定したことを確認し、指示値を読みとり記録する。

#### 5.5.4.3 測定の終了

- (1) セルを純水で十分洗浄してから、純水につける。  
 (2) 電気伝導率計の電源を off にする。

#### 5.5.5 試料の繰り返し測定

分析される試料の5%について、試料の再分析を実施する。

- (1) 測定後、残りを冷蔵保存されている資料に関して、1週間以内に同様に分析する。  
 (2) 「精度管理に関する標準作業書」に従い、標準偏差及び相対標準偏差を求める。

#### 5.5.6 装置の感度試験

- (1) simulated rainwater を1年に1回以上の割合で測定する。  
 (2) 測定値が前回に比較して、5%以内で一致することを確認する。

### 6 測定実施標準作業書

陰イオン濃度・陽イオン濃度測定

作成年月日 2001年1月11日

改訂年月日 2001年5月2日

#### 6.1 測定項目

陰イオン：硫酸イオン，硝酸イオン，塩化物イオン  
 陽イオン：ナトリウムイオン，カリウムイオン，カルシウムイオン，マグネシウムイオン，アンモニウムイオン

#### 6.2 適用する試料

湿性沈着試料及びフィールドブランク試料で「測定実施標準作業書」の前処理を行った後のもの

#### 6.3 測定法の原理・概要

イオンクロマトグラフ(IC)法は原理的には高速液体クロマトグラフ法に分類され、溶離液を移動相に、イオン交換体を固定相とした分離カラム内で試料中のイオン種成分を展開溶離させ、移動相の電解質溶液を低伝導率の物質に変換するためにイオン交換膜等の除去システムを用い(サプレッサー方式)、汎用性の高い伝導率検出器で測定する。

陰イオンの測定では、分離カラムの一例として第4アンモニウム活性サイトをつけたポリマー樹脂を溶離

液として適当な濃度の炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム溶液を用いる。この時サプレッサーを用いると、溶離液中の陽イオンが水素イオンとのイオン交換により除去でき、バックグラウンドが低減できるので分析の高感度化が図れる。

陽イオンの測定では、分離カラムとして活性表面を持った陽イオン交換樹脂を用いる。イオン交換分離は、分析イオンと溶剤イオンとのイオン交換部位に対する相対的な親和性にに基づき、より強い親和性を示すイオンがより強くカラムに保持され、遅く溶出することになる。

#### 6.4 測定法の出典

- (1) 湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)、環境省環境局環境保全対策課酸性雨研究センター(平成13年3月)  
 (2) PeakNet™オペレーションガイド Ver5.0 準拠、日本ダイオネクス株式会社

### 6.5 試験系

#### 6.5.1 器具及び装置

イオンクロマトグラフ(DIONEX DX-500)  
 陰イオン分離カラム(IonPac AS14), ガードカラム(IonPac AG14)  
 陽イオン分離カラム(IonPac CS12A), ガードカラム(IonPac CG12A)  
 陰イオンサプレッサー(DIONEX ASRS-ULTRA)  
 陽イオンサプレッサー(DIONEX CSRS-1)  
 試料導入装置(オートサンプラー DIONEX AS-3500)  
 検出器(IC-20 電気伝導率検出器)  
 プリンター(Canon Lasershoot LBP-210)  
 ポリプロピレン製オートサンプラー用サンプル瓶とキャップ  
 5mL クロマトグラフ用シリンジ  
 ディスポーザブル シリンジフィルターユニット(PTFE 0.20  $\mu\text{m}$ )  
 メスフラスコ  
 ホールピペット  
 ワイパー

#### 6.5.2 試薬

超純水: 0.15mS/m 以下で、精製直後のもの  
 1mol/L 炭酸ナトリウム溶液(イオンクロマトグラフ用)  
 1mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液(イオンクロマトグラフ用)  
 メタンスルホン酸(特級)  
 硫酸イオン標準液, 硝酸イオン標準液, 塩化物イオン標準液, ナトリウムイオン標準液, カリウムイオン標準液, カルシウムイオン標準液, マグネシウムイオン標準液

ン標準液，アンモニウムイオン標準液（イオンクロマトグラフィー用）

### 6.5.3 溶液

RM 市販品 B C R simulated rainwater (CRM408, 409)

陰イオン溶離液

炭酸ナトリウム溶液 7mL と炭酸水素ナトリウム溶液 2mL をあらかじめ脱気した純水に溶解し，全量を 2000mL とする。

陽イオン溶離液

メタンスルホン酸ナトリウム 2.4mL をあらかじめ脱気した純水に溶かし，全量を 2000mL とする。

陰イオン混合標準液・陽イオン混合標準液

以下の手順で混合し，最終濃度 0.05mg/L ~ 10mg/L までの 8 種類の標準液を作成，分析には濃度にあわせてそのうちの 5 本程度を使用する。

### 6.5.4 測定方法

詳細は「PeakNet™ オペレーションガイド Ver5.0 準拠，日本ダイオネクス株式会社」を参照する。

陰イオンの主な測定条件	
項目	設定値
分離カラム	DIONEX AS14
プレカラム	DIONEX AG14
溶離液	3.0mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0mM NaHCO <sub>3</sub>
流量	1.2mL/mim
サプレッサー電流	50mA
データ取り込み時間	15 分
希釈率	1 倍
サンプル注入量	50 μL
温度	35

陽イオンの主な測定条件	
項目	設定値
分離カラム	DIONEX CS12A
プレカラム	DIONEX CG12A
溶離液	20mM メタンスルホン酸
流量	1.0mL/mim
サプレッサー電流	100mA
データ取り込み時間	15 分
希釈率	1 倍
サンプル注入量	50 μL
温度	35

#### 6.5.4.1 イオンクロマトグラフの起動

- (1) 使用簿に使用者氏名等を記入すると共に前回異常が無かったことを確認する。
- (2) 溶離液を容器に充填する。
- (3) オートサンプラー洗浄容器に純水を充填する。
- (4) オートサンプラーの操作パネルを操作し，オート

サンプラーの試料採取シリンジを 5000 μL で洗浄する。

- (5) イオンクロマトグラム本体，オートサンプラー，パソコンの順に電源を入れる。
- (6) ポンプの送液を開始する。
- (7) 送液ポンプの気泡抜き用差込口から，備え付けのシリンジで溶離液を吸引する。
- (8) 溶離液のボトルからポンプまでの流路の気泡が抜け，シリンジに気泡が出てこなくなるまで，液を吸引し，捨てる動作を繰り返す。（約 50mL）
- (9) ポンプの送液を止め，再度開始する。
- (10) 検出器の操作パネルでサプレッサーに流す電流値を設定する。
- (11) クロマトグラム処理装置で RUN 画面を表示させ，メソッドを呼び出し，ベースラインを書かせ，ベースラインが安定するまでウォームアップさせる。
- (12) ベースラインを中止し，スケジュールファイルを呼び出す。

#### 6.5.4.2 サンプルの測定

試料の電気伝導率が 100 μS/cm 以上の場合，そのまま測定すると装置を汚染する可能性があるため，100 μS/cm 以下になるように希釈する。

- (1) サンプル瓶及びキャップを試料で共洗いし，試料を加えキャップをしめる。この際，よく純水で洗浄したシリンジとシリンジフィルターユニットを用いて，ろ過をしながら充填する。
- (2) 作成したスケジュールに沿ってサンプルをオートサンプラーにセットする。
- (3) クロマトグラム処理装置で測定を開始する。
- (4) 測定開始前に検出器の値等を読みとって，記録簿に記入する。

#### 6.5.4.3 検量線の作成

DIONEX のイオンクロマトグラム処理装置においては，測定条件の設定時に検量線作成の設定を行うことにより，自動的に検量線は作成される。

#### 6.5.4.4 サンプルのイオン濃度の計算

バッチ処理コマンドによってサンプルのファイル及びメソッドファイルを呼び出し，濃度を計算させる。各イオン濃度結果を印刷する。

#### 6.5.4.5 測定の終了

- (1) 「分析終了」表示が出ているのを確認し，クロマトグラム処理装置の RUN 画面からサプレッサー，ポンプの順で停止させる。
- (2) ポンプ，検出器，オートサンプラーの電源を off にする。
- (3) パソコンの電源を off にする。

### 6.5.5 試料の繰り返し測定

分析される試料の 5 % について、試料の再分析を実施する。

- (1) 測定後、残りを冷蔵保存されている試料に関して、1 週間以内に同様に分析する。
- (2) 「精度管理に関する標準作業書」に従い、標準偏差及び相対標準偏差を求める。

### 6.5.6 装置の感度試験

- (1) 分析の最後にスタンダードをもう一度測定する。
- (2) 測定値が、検量線作成時に比べて  $\pm 5\%$  以内であることを確認する。

### 6.5.7 検出下限値及び定量下限値の測定

- (1) 定量下限値付近の濃度 (std1) を 5.4 の操作に従って 5 回以上測定する。
- (2) 求めた標準偏差 (s) から次式により、各イオンの検出下限値及び定量下限値を算出する。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (}\mu\text{mol/L)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (}\mu\text{mol/L)}$$

- (3) 測定対象物質の何れかの定量下限値が管理目標値 (湿性沈着モニタリング手引き書参照) より大きい場合には器具、装置などを点検し、管理目標値以下

になるように調整する。

## 7 精度管理に関する標準作業書

作成年月日 2001 年 1 月 11 日

改訂年月日 2001 年 5 月 2 日

### 7.1 適用範囲

分析の精度を管理し、かつ、分析精度を保証することを目的として、管理目標値を導入した。本作業書は、その値を達成するためにどのような項目について検討すべきかを示した。

### 7.2 出典

湿性沈着モニタリング手引き書 (第 2 版)、環境省環境局環境保全対策課酸性雨研究センター (平成 13 年 3 月)

### 7.3 管理目標値

湿性沈着モニタリング手引き書に示されているとおり、完全度についての管理目標値は、当所では Global Trend Station で示されている値を達成するよう努力するが、当面の措置として最低限 Regional Station で示された値を満たすよう運営をする。また、検出下限値等については以下の基準を達成できているか検討しなくてはならない。

分析の正確さ、精度及び試料捕集の完全度 (%)

試料捕集地点	正確さ	精度	降水量	完全度
Global Trend Station	85 ~ 115	$\pm 15$	90 以上	80
Regional Station	80 ~ 120	$\pm 20$	80 以上	80

検出下限値、定量下限値 ( $\mu\text{mol/L}$ )

項目	検出下限値	定量下限値
$\text{SO}_4^{2-}$	0.3	1.0
$\text{NO}_3^-$	0.5	1.5
$\text{Cl}^-$	0.5	1.5
$\text{NH}_4^+$	0.8	3.0
$\text{Na}^+$	0.3	1.0
$\text{K}^+$	0.3	1.0
$\text{Ca}^{2+}$	0.2	0.6
$\text{Mg}^{2+}$	0.3	1.0
pH	RM による繰り返し測定値が $\pm 0.05$ 以内で一致	
EC	電気伝導率 0.15mS/m 未満の純水について繰り返し測定をした値が $\pm 0.02\text{mS/m}$ 以内で一致	

これら各項目の検証方法について以下に示す。

### 7.4 精度管理項目

上記の管理目標値を達成するため、以下の個々の項目について検討し、基準を満たさなかった場合には、

速やかに原因を調査し、その要因を除くよう努力する。

#### 7.4.1 正確さ

正確さとは RM 及び毎年基準分析機関より配布される総合校正用試料の測定値と、その設定値との差で評価する。RM は繰り返し測定し、その平均値と比較する。

#### 7.4.2 精度

精度は RM の繰り返し測定における標準偏差の平均値に対する割合、すなわち相対標準偏差で評価することとする。上記の正確さでの評価で行う RM 測定時に同時に評価する。

##### 7.4.2.1 感度の変動の評価

pH 計、電気伝導率計に関しては、20 試料に 1 回以上 RM を測定し、その測定値が前回の測定値のそれぞれ  $\pm 0.05$  以内、 $\pm 5\%$  以内であることを確認する。イオンクロマトグラフに関しては、毎回分析の終わりに、スタンダードを分析し、その測定値が検量線作成時と比べて  $\pm 15\%$  以内であることを確認する。

### 7.4.2.2 試料の繰り返し測定の評価

分析における変動の寄与を評価するため、試料の再分析を実施する。冷蔵保存してある湿性沈着試料（全試料数の約 5 %）を 1 週間以内に再分析する。

分析の精密さとして、次式により分析値間の標準偏差（Si）を求める。

$$Si = (d^2 / 2)^{1/2}$$

ここに d は、2 つの分析値の差である。分母の 2 は両方の測定に関する確率誤差を考慮したものである。

$$\begin{aligned} \text{相対標準偏差 (\%)} \\ = Si \times 100 / 2 \text{ つの分析値の平均値} \end{aligned}$$

### 7.4.3 降水量

降水量は、次式により留水量から求めた値の標準雨量計での値との一致度を求め、その有効性を評価する。

$$\text{一致度 (\%)} = \{(W / R^2) \times 10 / S\} \times 100$$

ここで W は留水量 (g) R は降水捕集口の半径 (cm), S は標準雨量計の降水量 (mm) を示す。

### 7.4.4 完全度

データの完全度とは一定のモニタリング期間における有効なデータの比率をいい、湿性降下物試料のデータ完全度として以下の 4 つの方法がある。

- (1) %PCL : ある一定期間内で測定が行われた期間の割合
- (2) %TP : ある一定期間の降水量の総量の内、有効な分析値をもつ降水量の割合。
- (3) %VSL : ある一定期間内で有効試料を持つ期間の割合。
- (4) %VSMP : 有効な分析値を持つ湿性降下物試料数の割合。

一般にデータの完全度は、%TP によって評価するため、本作業書でもそれに準じる。ここで有効な分析値を持つ降水量とは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> がその必要とされる基準の範囲にあるもの及び有効試料と判断されたものの降水量とする。これを vi、一定期間（年、季節）中の総降水量を V とすると完全度は以下の式のように算出できる。

$$\text{完全度 (\%)} = Vi \times 100 / V$$

完全度が管理基準に満たない場合は、試料捕集サイト等の検討をする必要がある。

以下に R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び有効試料の判断基準について述べる。

### 7.4.4.1 イオンバランスの評価

電気的中性の原理により、降水中の陰イオン当量濃度の合計は、陽イオン当量濃度の合計と等しくならなくてはならず、両者の比が 1 である必要がある。

イオンバランスは次式により計算する。

$$R_1 = 100 \times (C - A) / (C + A)$$

ここで A、C はそれぞれ陰イオン及び陽イオンの当量濃度 (μeq/L) の総和であり、次式によって与えられる。

$$\begin{aligned} A &= \sum nC_{Ai} \\ C &= 10^{6-pH} + \sum nC_{Ci} \end{aligned}$$

この式の C<sub>Ai</sub>C<sub>Ci</sub> はそれぞれ i 番目の陰イオン及び陽イオンの濃度 (μmol/L) であり、n は価数である。

降水のイオンバランスの計算において、基準を満たすことが必要である。基準は (C+A) 濃度によって以下のように異なっている。

R<sub>1</sub> に関して必要とされる基準

C + A (μeq/L)	R <sub>1</sub>
< 50	± 30
50 ~ 100	± 15
> 100	± 8

基準が満たされない場合には、分析を繰り返すか、または結果が基準を満たさなかったことを示すフラッグを分析値と共に記録する。フラッグの記入は報告書形式の指示通りとする。

### 7.4.4.2 電気伝導率の評価

希薄な溶液では、個々のイオンのモル濃度とモルイオン伝導率または当量イオン伝導率から、全体の電気伝導率を次式によって計算することができる。

$$\text{calc (mS/m)} = \sum ci \ i^0 / 10000$$

ここで、calc は計算によって求められる 1 溶液の電気伝導率、Ci は i 番目のイオンの濃度 (mmol/m<sup>3</sup> = μmol/L) であり、i<sup>0</sup> は、無限大希釈における 25 でモル伝導率である。

各イオンの i<sup>0</sup> を当てはめると次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \text{calc (mS/m)} \\ = \{ 349.8 \times 10^{6-pH} + 160.0 \times C (SO_4^{2-}) + 71.5 \times \\ C (NO_3^-) + 76.3 \times C (Cl^-) + 73.5 \times C (NH_4^+) \\ + 50.1 \times C (Na^+) + 73.5 \times C (K^+) + 119.6 \\ \times C (Ca^{2+}) + 106.6 \times C (Mg^{2+}) \} / 10000 \end{aligned}$$

## イオンのモル分子量とモルイオン伝導率 (25 )

イオン	モル分子量	モルイオン伝導率
H <sup>+</sup>	1.008	349.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96.06	160.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62.01	71.5
Cl <sup>-</sup>	35.45	76.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18.04	73.5
Na <sup>+</sup>	22.99	50.1
K <sup>+</sup>	39.10	73.5
Ca <sup>2+</sup>	40.04	119.6
Mg <sup>2+</sup>	24.32	106.6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61.02	44.5
HCOO <sup>-</sup>	45.0	54.6
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	59.1	40.9
F <sup>-</sup>	19.00	55.4
Br <sup>-</sup>	79.904	78.1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	46.01	71.8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	78.972	207.0

計算によって求めた電気伝導率を、次の関係によって降水試料の測定値 ( meas ) と比較する。

$$R_2 = 100 \times (\text{calc} - \text{meas}) / (\text{calc} + \text{meas})$$

電気伝導率の測定値と計算値との比較 ( R<sub>2</sub> ) において R<sub>1</sub> と同様に、基準を満たすことが必要であるが、その値は濃度によって異なり、基準が満たされない場合には、分析を繰り返すか、または結果が基準を満たさなかったことを示すフラッグを分析値と共に記録する。

R<sub>2</sub> に関して必要とされる基準

meas (mS/m)	R <sub>2</sub>
< 0.5 ( < 5 )	± 20
0.5 ~ 3 ( 5 ~ 30 )	± 13
> 3 ( > 30 )	± 9

( ) 内は μS/cm

## 7.4.4.3 フィールドブランク試験

フィールドブランク試験は、試料捕集準備時の汚染の有無を確認し、降水の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものであり、月一回実施する。フィールドブランク試験は、湿性沈着試料を捕集した後、降水捕集装置の洗浄を行い、その後実施する。(方法の詳細は「試料回収標準作業書」を参照のこと)。フィールドブランク値は極力低減を図り、測定値の信頼性保証を図る。

## 7.4.4.4 試料の有効性の評価

個々の測定値は、R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> 等によりイオンバランスやフィールドブランクのチェックを受け、必要ならば再分析等を行って確認されている。しかし、一定期間の

イオン濃度の測定値分布を見ると各イオンの濃度が分布から大きくはずれていたり、その時の標準偏差 ( s ) に対して、測定値が 3 s 以上のものに関してはその原因を調べる必要がある。

## 7.4.4.5 測定値の検出下限値と定量下限値

降水中のイオン種の濃度測定に用いるイオンクロマトグラフ法については、定量下限値付近の標準溶液を、日常の測定と同様にして 5 回以上繰り返して測定し、そのピーク面積の標準偏差 ( s ) を算出し、検量線から濃度に換算する。これを次式により、その 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値とする ( s の単位は雨水濃度とする )

$$\text{検出下限値} = 3 s (\mu\text{mol/L})$$

$$\text{定量下限値} = 10 s (\mu\text{mol/L})$$

pH 及び電気伝導率については、前出 (7.3 管理目標値) の操作を 5 回以上繰り返して測定する。

検出下限値、定量下限値は使用する測定機器や測定条件によって異なるため、機器の分析条件を設定したり、変更した場合等、必要に応じて測定し、得られた定量下限値が管理目標値以下であることを確認する。年一回程度確認することが望ましい。

## 8 データ管理に関する標準作業書

作成年月日 2001 年 1 月 11 日

改訂年月日 2001 年 5 月 2 日

## 8.1 適用範囲

本作業書は、本調査において発生するデータについて、その保管方法及び保存期間等について定める。

## 8.2 データの種類

## 8.2.1 pH, EC 等測定結果

pH, EC, 留水量等について所定の表に記録する。再分析の際のデータも記載する。

## 8.2.2 イオン測定結果

測定対象イオン濃度をイオンクロマトグラフ本体のバッチ処理によって csv ファイルに変換し、そのファイルを打ち出す。

## 8.2.3 イオンクロマトグラム及び測定結果

イオンクロマトグラフ本体に記録されるデータファイル及び検量線ファイルであり、本体ソフトに特有のファイル形態である。

## 8.2.4 湿性沈着不溶解性成分重量測定結果

湿性沈着不溶解性成分重量を測定した際のろ紙の秤量結果を所定のノートに記載する。

### 8.3 保管方法

保管場所に関しては担当者が定める。

また、すべての測定結果はファイルにとじて保管する。

### 8.4 保存期間

報告書発行後、少なくとも3年は保存する。基本的には廃棄しない。

## 9 試料の保管及び廃棄に関する標準作業書

作成年月日 2001年1月11日

改訂年月日 2001年5月2日

### 9.1 適用範囲

本作業書は、本調査で行う試料について、その保管方法及び保存期間について定める。

### 9.2 試料の種類及び保管方法

#### 9.2.1 湿性沈着試料

湿性沈着試料は重量を秤量した後、pH、EC、イオン成分濃度を測定し、残りが100mL以上あれば100mLを、それより少なければ全量をポリ瓶にいれて冷蔵保存する。

#### 9.2.2 標準液

各イオンの市販の標準原液から希釈、混合して標準液を調整する。標準原液及び標準液を試料とする。また、pH標準緩衝液も試料とする。全て冷蔵保存する。また「実験室及び試薬の管理に関する標準作業書」に従い、購入日、開封日等を記録する。

### 9.3 保存期間及び廃棄方法

#### 9.3.1 湿性沈着試料

2年間冷蔵保存する。廃棄は、水道水を十分流しながら実験室流しから排水する。

#### 9.3.2 標準液

標準原液に関しては冷蔵保存し、使用期限が過ぎたら廃棄する。標準液は、3か月ほどで廃棄し作り直す。廃棄は、水道水を十分流しながら実験室流しから排水する。