

微小粒子状物質（PM2.5）の 測定精度に関する説明会

1. 大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定について

(1)大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアルについて

（一財）日本環境衛生センター

1

PM2.5成分測定マニュアルについて

本日の説明内容

- はじめに
- 精度管理解説の新設について
- 成分測定マニュアルの一部改訂における主要な変更箇所について

2

はじめに

3

PM2.5成分測定マニュアルについて

PM2.5成分測定マニュアルの作成や改訂の経緯

捕集法・分析法など	作成・改訂
捕集法	平成24年4月19日作成
イオン成分	平成24年4月19日作成、平成25年6月28日一部改訂
無機元素	平成24年4月19日作成、平成25年6月28日一部改訂
炭素成分	平成24年4月19日作成、平成25年6月28日一部改訂
多環芳香族炭化水素	平成25年6月28日作成
水溶性有機炭素	平成26年7月29日作成、平成28年4月1日一部改訂
レボグルコサン	平成26年7月29日作成
ガス成分	平成26年7月29日作成、平成28年4月1日一部改訂
目標検出下限値	平成29年4月18日（通知）
Q&A	平成30年3月27日（事務連絡）

目標検出下限値やQ&Aの内容をマニュアルに反映する必要性が生じた

4

PM2.5成分測定マニュアルについて

令和元年5月改訂のPM2.5成分測定マニュアル



捕集法・分析法など	主な改訂点
捕集法	
イオン成分	• Q&Aの内容を必要に応じて捕集法や各測定方法に反映
無機元素	• 捕集法にしか記載されていなかったフィールドブランクの取り扱いを各測定方法にも記載
炭素成分	• 二重測定や目標検出下限値の全国の結果から得られた測定上の注意点等も必要に応じて記載
多環芳香族炭化水素	• その他
水溶性有機炭素	
レボグルコサン	
ガス成分	
精度管理解説 (新設)	• 目標検出下限値（通知）に記載した精度管理方法を骨格にして、Q&Aの内容やその後の検討内容を整理

※ 本資料での以降の「改訂」の記載は、令和元年5月改訂を指す

各方法の改訂のほか、新たに精度管理解説を作成した

5

精度管理解説の 新設について

6

精度管理解説

精度管理解説について



精度管理解説 目次

1章. 概要	7章. トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正
2章. 目標検出下限値・目標定量下限値	8章. 二重測定
3章. 標準作業手順書（SOPs）の作成や記録、報告	9章. 測定値の信頼性の確認
4章. 検出下限値、定量下限値の測定	10章. その他の精度管理
5章. 分析装置の感度変動	11章. 測定値の桁数の処理
6章. 操作ブランク値の測定	

7

精度管理解説

[2章] 目標検出下限値、目標定量下限値



目標検出下限値の設定の経緯

成分分析ガイドラインの策定（平成23年7月29日）
測定成分、地点数、調査時期等が示された



成分測定マニュアルの作成・改訂（平成24年～28年）
定量下限値や検出下限値に**目標値の記載はない**



成分測定の実施、結果の公表（平成23年～）
定量下限値や検出下限値は測定主体ごとに差がある



全国データを使用した発生源の解析精度に影響を与える可能性



検出下限値の**目標値の設定**及び精度管理方法の検討

発生源解析に統一的な精度を有する測定値を供与するために設定

8

精度管理解説

[2章] 目標検出下限値、目標定量下限値



- ・発生源解析に統一的な精度を有する測定値を供与することを目的とする
- ・イオン成分、無機元素、炭素成分に目標検出下限値を設定
- ・この他の成分の目標検出下限値は、測定例が少なかったことから定めていないが、今後の測定情報の充実に伴い、設定する可能性もある。
- ・発生源解析に重要かつ検出下限値以上の測定値が得られやすいと考えられる成分を重要管理項目*1とした
- ・環境濃度の実態把握のため、目標検出下限値に関わらず、検出下限値及び定量下限値をできるだけ小さくしてより低濃度まで測定可能とすることが望まれる

*1：重要管理項目はとくに管理基準を満たすことが望まれる

目標検出下限値に関わらず、より低い検出下限値とすることが望まれる

9

精度管理解説

[2章] 目標検出下限値、目標定量下限値



目標下限値で管理する精度管理

精度管理	設定前	設定後
検出下限値、定量下限値	大きくならないように管理	検出下限値が 目標検出下限値以下 になるように管理
操作ブランク	極力低減を図るように管理	操作ブランク値が 目標定量下限値以下 になるように管理 または、操作ブランク値の標準偏差から求めた検出下限値が 目標検出下限値以下 になるように管理
トラベルブランク	トラベルブランク値から求めた下限値が大きく、 通常検出できる濃度が不検出となるような場合には、試料採取をやりなおす。	トラベルブランクまたはフィールドブランクから求めた 検出下限値が目標検出下限値以下 になるように管理

目標検出下限値を基準とした精度管理に変更された

10

精度管理解説

[2章] 目標検出下限値、目標定量下限値



目標検出下限値による管理基準を超える場合

測定方法や条件等の再調整を行った後、再度下限値の算出を行う

- ・管理基準をクリア ⇒ **標準作業手順書を改訂**
- ・それでも管理基準を超える場合
 - ・測定値を**欠測にしない**（無効なデータではない）
 - ・再測定の実施は困難である
 - ・測定値が検出下限値以上であれば、そのまま報告する
 - ・測定値が検出下限値未満であれば、**フラグをつけて報告する**

手順等の見直しで改善された場合には、標準作業手順書に反映する

11

精度管理解説

[3章] 標準作業手順書（SOPs）の作成や記録、報告



- ・試験機関は捕集や分析に関する方法や精度管理について、**事前評価**を行い、標準作業手順書（SOPs）を作成する。
 - ・**具体的で分かりやすいこと**
（・・・フィルタを△分の1に分割する。そのときの Cutter と Matt は○○を使う。使用前には◇◇で洗浄する。・・・）
 - ・**関係者に周知徹底**しておくこと
 - ・**手順や使用器具等を変更する都度、SOPsを改訂**すること
- ・測定操作に関する情報を記録し、整理・保管する。
- ・精度管理に関する情報を記録し、データとともに求めに応じて測定の依頼者やデータの集計機関に報告する。

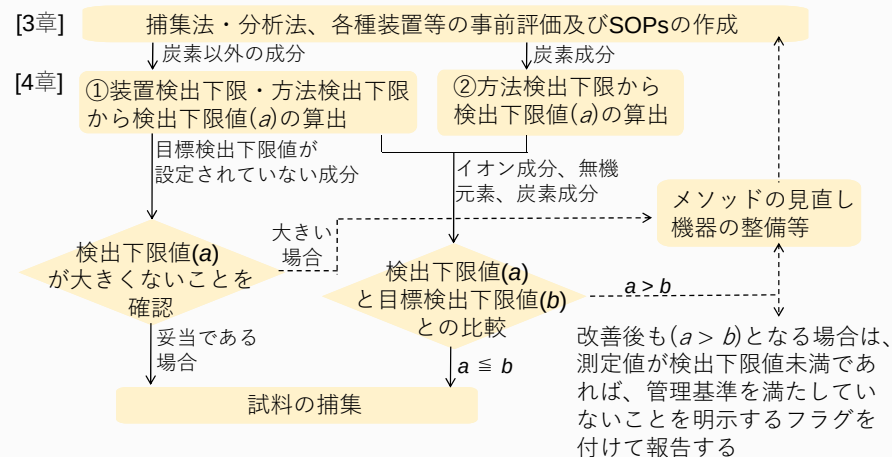
具体的で分かりやすいものとし、手順等の変更の都度、改訂すること。

12

精度管理解説

[4章]検出下限値、定量下限値

試料捕集前の精度管理の流れ



試料の捕集前に検出下限値が目標下限値以下になるように調整する

13

精度管理解説

[4章]検出下限値、定量下限値

目標検出下限値を満たせなかった場合の対応（注4-3）

- 機器の再調整を実施
 - 測定条件の見直し、機器のチューニング、バックグラウンドの低減等
- 繰り返し分析を行う標準溶液は、目標検出下限付近に相当する低濃度のものを使用
- ブランクの管理
 - 石英繊維フィルタの加熱処理、フィルタの保管方法、前処理器具の洗浄、操作中の雰囲気からの汚染防止、試薬の純度等
- フィルタあたりの試料採取量を増やす
- 前処理における抽出液量、分解液量を適切に
- 分析に使用するフィルタの供与量を多くする。ただし、フィルタにブランクが含まれる場合には、供与量を多くしても必ずしも下限値は下らない。

ここに示した方法も参考にして対応を行う

14

精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

- 「5章 分析装置の感度変動」の詳細は、6章、7章の後で示す。
- 「6章 操作ブランク値の測定」、「7章トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正」は、検出下限値、定量下限値と係わりがあるので、これらを先に紹介する。

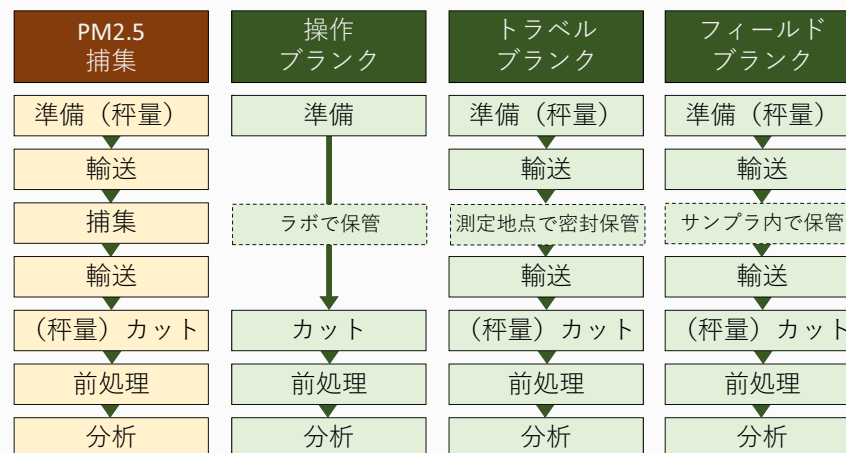
15

精度管理解説

[6章] 操作ブランク値の測定

[7章]トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

各ブランク試験の工程



ブランク試験毎に輸送の有無や測定地点での試験方法が異なる。

16

精度管理解説

[6章] 操作ブランク値の測定

[7章] トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

各ブランク試験の違い

	操作ブランク試験	トラベルブランク試験	フィールドブランク試験
目的	フィルタの前処理操作、試験液の調製、分析装置への試料の導入操作等に起因する汚染を確認する。	捕集用フィルタの輸送を含め、準備時から捕集した試料の分析時までの汚染の有無を確認する。	フィルタを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置において、装置内に放置中のフィルタへのガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を確認する。
実施方法	試料の測定に先立って行う。 未使用のフィルタについて、捕集操作以外は捕集フィルタと全く同様に扱う。	トラベルブランク用フィルタを測定地点へ輸送し、捕集操作以外は捕集フィルタと全く同様に扱う。	測定地点でフィールドブランク用フィルタを自動フィルタ交換装置にセットし、捕集用フィルタのセットから回収までの期間に合わせてフィールドブランク試験を行う。
	捕集前にやり直しが可能である。	やり直しは効かないため、過去の経験等を元に具体的な試験方法や条件を構築し、SOPsを作成する。	

操作ブランクは管理基準を満たすように捕集前に十分に検討する

17

精度管理解説

[6章] 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は季節毎に試料採取に先立って行うか？

マニュアルの記載内容

器具、試薬、操作手順等を変更する場合や一連の作業毎に、その都度確認を行うこと。

- 上記のように測定に係る条件を変えた時には、新たな汚染が発生していないことを、操作ブランク試験により試料採取前に確認する。
- 測定の条件を変えていない場合には、捕集試料の分析時に実施すればよい。（捕集前に確認する必要はない）

以前と同じ測定条件であれば、捕集に合わせて実施すればよい。

18

精度管理解説

[6章] 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験方法と管理基準

- 5試料以上の操作ブランク用フィルタについて、各測定方法に示された所定の操作を行う。

※捕集用と同一ロットの操作ブランク用フィルタを用意

- 操作ブランク値の管理は次のように変更された。

【改訂前】

- 操作ブランク値は、極力低減を図るように管理する。

【改訂後】

- 目標検出下限値が設定された成分では、**操作ブランク値が目標定量下限値以下になるように管理する。**
- 操作ブランク値の標準偏差から求めた**検出下限値（方法検出下限）が目標検出下限値以下になるように管理する。**ただし、目標検出下限値が設定されていない成分では、従来どおりの記載。

操作ブランクの管理基準に目標検出下限値、目標定量下限値を導入

19

精度管理解説

[6章] 操作ブランク値の測定

操作ブランク値に異常な値や負の値が見られた場合には？

- 操作ブランクの5試料の中に、通常では見られない明らかな操作ブランクの**異常値と考えられる試料がある場合には、操作ブランクの再測定を行うこと。**また、再測定ができない場合には、その異常値を検定した上で除外すること（注6-1）。
- 操作ブランクの5試料の中に**負の定量値があっても、それも含めたすべての定量値から操作ブランクの平均値や方法検出下限、方法定量下限を算出する。**5試料の平均値が負になった場合も、そのまま負の値を使用して、その後の大気濃度を計算する。（注6-2）
- 負の値が頻出する場合には、**検量線の切片が本来の値よりも大きい可能性**がある。（注6-3）⇒次頁を参照

負のブランク値も除外やゼロに変更せずにそのまま計算に使用する。

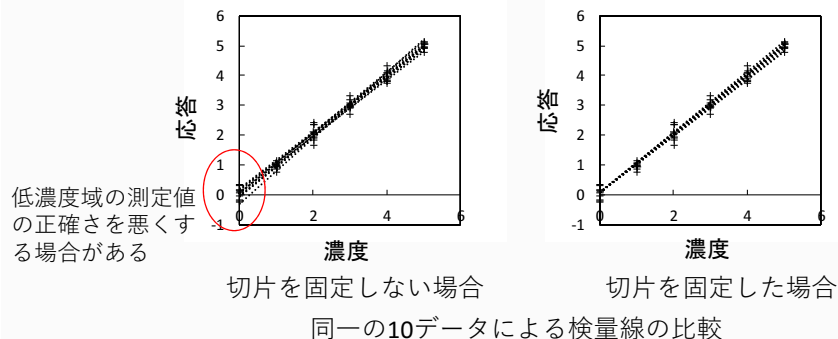
20

精度管理解説

[6章] 操作ブランク値の測定

負の値が頻出する場合 ⇒ 検量線の作成方法を見直す

(注6-3) 濃度ゼロに相当する標準溶液等を5回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、最小二乗法を用いて傾きのみを求めて検量線を作成する(右図)



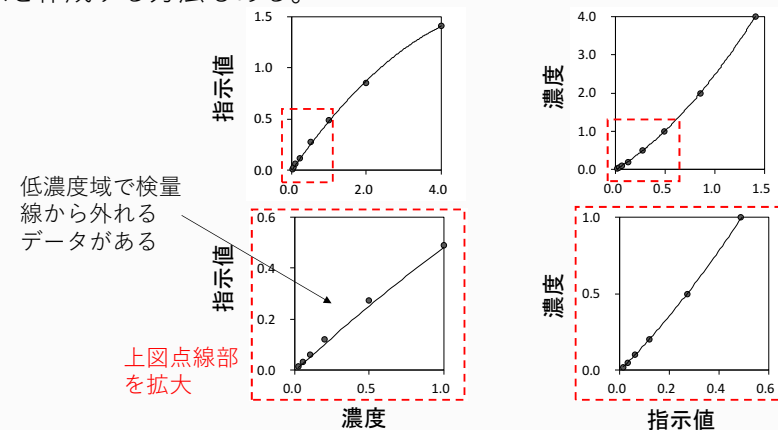
切片を固定する場合には、ゼロ濃度を5回程度測定すること。

21

精度管理解説

【参考】アンモニウムイオンの検量線

(イオン成分 注5) 解離平衡の関係に基づいて、指示値を横軸(x)に、濃度を縦軸(y)にとり、最小二乗法により二次式近似した検量線を作成する方法もある。



解離平衡の関係に基づいて検量線を作成することも有効である。

22

精度管理解説

[7章] トラベルブランク、フィールドブランク

変更点の概要

	R1改訂前	R1改訂後
フィールドブランク	・ 記載なし	・ 記載を加えた
実施頻度	・ フィールドブランクの記載がない	・ フィールドブランク試験を実施する場合には、トラベルブランク試験を省略できる
補正に用いるブランク値	・ トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる時は、移送中の汚染は無視できる	・ 操作ブランクとトラベルブランクまたはフィールドブランクを比較して平均値が大きいほうを使用(注7.1-3) ・ トラベルブランクとフィールドブランクの両方を実施した場合には、操作ブランクを含めて最も大きいブランク値を使用(注7.1-4)
測定値と比較する下限値	・ 測定値と比較する下限値は、トラベルブランクによる方法下限	・ 測定値と比較する下限値は、装置下限、操作ブランクによる方法下限及びトラベルブランクによる方法下限のうち、最も大きい値 ・ フィールドブランクでは成分により異なる

改訂後のマニュアルではフィールドブランクによる記述が加えられた

23

精度管理解説

[7章] トラベルブランク、フィールドブランク

濃度計算に使用するブランク値

ブランク値の比較	ブランク補正	下限値の算出
操作ブランク ≥ トラベルブランク or フィールドブランク	操作ブランク	装置下限、操作ブランクによる方法下限のうち、大きい値
操作ブランク < トラベルブランク	トラベルブランク	装置下限、操作ブランクによる方法下限及びトラベルブランクによる方法下限のうち、最も大きい値
操作ブランク < フィールドブランク	フィールドブランク	■イオン成分、無機元素： 装置下限、操作ブランクによる方法下限及びフィールドブランクによる方法下限のうち、最も大きい値 ■その他成分： 装置下限、操作ブランクによる方法下限のうち、大きい値 (次頁参照)

※統計的に差を検定することが望ましいが、実質的な運用では平均値が大きい方のブランク値を補正に使用することとなる(注7.1-3)

濃度補正に用いるブランクと、下限値算出に用いるブランクが異なる場合もある

24

精度管理解説

[7章]トラベルブランク、フィールドブランク



フィールドブランク試験における成分毎の下限値の取り扱い

	下限値	備考
イオン成分 無機元素	装置下限、操作ブランクによる方法下限及びフィールドブランクによる方法下限のうち、 最も大きい値とする	装置内に放置中のガス成分の吸着影響はないため、 取り扱い はトラベルブランクと同じ
炭素成分 水溶性有機炭素 レボグルコサン 多環芳香族炭化水素 ガス成分	装置下限及び操作ブランクによる方法下限のうち、大きい値とする ※フィールドブランクが含まれない	ガス状有機物や無機ガスの石英繊維フィルタへの吸着 により、各成分の測定におけるフィールドブランク値が高くなり、その 標準偏差が過度に大きくなる可能性 があるための処置*

*ただし、フィールドブランク値の標準偏差から検出下限値や定量下限値を求める方法が本来の方法

ガス成分の影響の有無により下限値の算出方法が異なる

25

精度管理解説

[7章]トラベルブランク、フィールドブランク



ガス成分の吸着量をより正しく補正するためには？

(注7.2-1)

- フィールドブランク用フィルタを自動フィルタ交換装置内にセットしてから回収するまでの時間を、実際に捕集用フィルタが**捕集装置内に留まる時間に合わせる**とよい。
⇒ 捕集用フィルタとフィールドブランクフィルタのガス成分の吸着量を等しくする
- フィルタを長期間放置することで大きなフィールドブランクが発生する場合には、フィールドブランクを低減するために、**フィルタの回収頻度を増やして放置期間を短くする等の努力が望まれる**。

できるだけガス成分の影響を小さくすることが必要

26

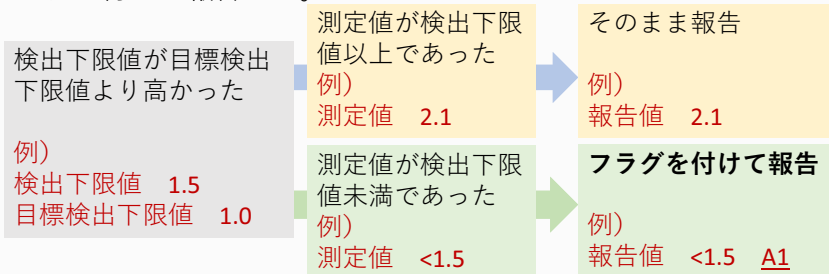
精度管理解説

[7章]トラベルブランク、フィールドブランク



検出下限値が高い場合の測定値の報告

- 検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、測定値が検出下限値以上であれば、その測定値を報告し、測定値が検出下限値未満であれば、管理基準を満たしていないことを明示するフラグを付けて報告する。



- 目標検出下限値が設定されていない成分については、フラグの付与はない。(WSOC、レボグルコサン、PAHs、ガス成分)

管理基準を満たしていない場合には、フラグを付けて報告する

27

精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動



感度変動試験について

- 10試料に1回以上など、定期的に標準溶液等を分析する。
- 検量線作成時と比べて感度の変動が再分析の判定基準以内であることを確認する（成分によって基準が異なる）。
- 再分析の判定基準以内であれば、変動の程度に応じて補正を行う。
- 再分析の判定基準を満たさない場合、原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

※ マニュアルの改訂後も手順の流れは変わらない。

※ 判定基準と判定の方法が見直された。

マニュアルの改訂後も基本の手順は同じである

28

精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

変更点の概要

	改訂前	改訂後
実施頻度	- 下記以外の成分：10試料毎に1回以上 - 炭素成分：定期的 - WSOC（炭素分析装置）：一連の試料の測定後	分析装置の感度が安定していれば標準溶液等の分析間隔を延ばしてもよい
再分析の判定基準	- 炭素成分：±5% - その他成分：±20%（±10%以内が望ましい）	判定基準を成分毎に改めた
感度補正の判定基準	なし	判定基準を設定した
分析値の再現性の考慮	考慮なし	- 判定において再現性を考慮 - 再現性に応じて、標準溶液等の分析回数を調整

判定基準の変更や分析値の再現性を考慮することとなった

29

精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

感度変動の判定基準

分析項目	感度変動に伴う判定基準	
	再分析	感度補正
イオン成分	±10%	±5%
炭素成分	±10%	±5%
無機元素	±15%（できるだけ±10%を目標とする）	±7.5%
水溶性有機炭素	±15%（できるだけ±10%を目標とする）	±7.5%
レボグルコサン	±20%（できるだけ±10%を目標とする）	±10%
多環芳香族炭化水素	±20%（できるだけ±10%を目標とする）	±10%
ガス成分	±10%	±5%

2分の1倍

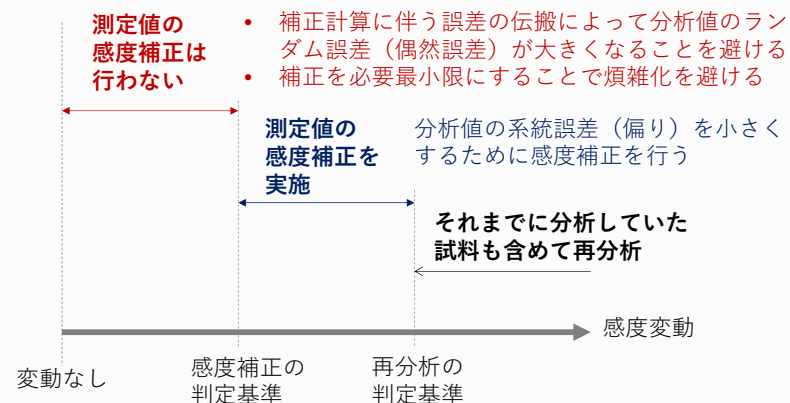
再分析の判定基準はより厳しくなり、感度補正の判定基準が設定された

30

精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

感度変動試験による対応



※再分析や感度補正の判定において分析値の再現性を考慮すること

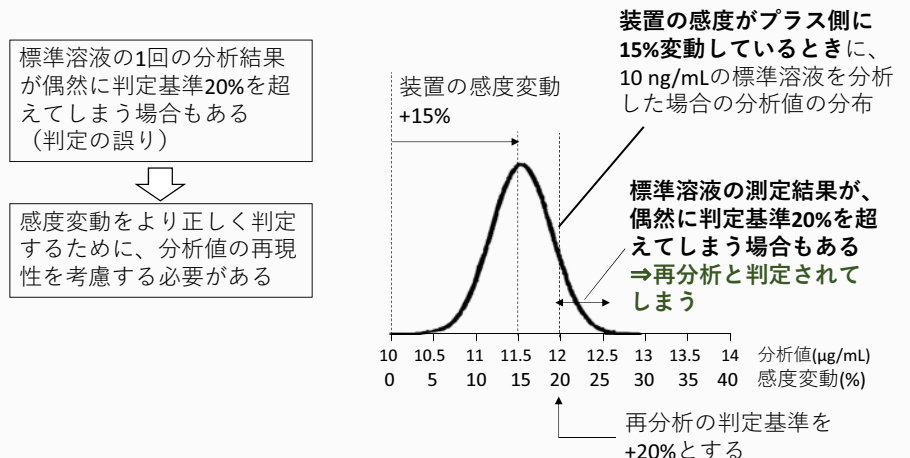
測定値の感度補正の実施の有無を判定基準により明確にした

31

精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

再分析の判定基準20%を超えたか、超えていないか？



感度変動をより正しく判定するために、分析値の再現性を考慮する

32

精度管理解説

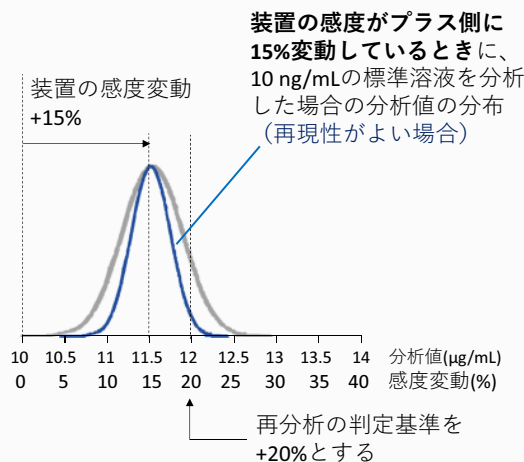
[5章]分析装置の感度変動

再分析の判定基準20%を超えたか、超えていないか？

標準溶液の1回の分析結果が偶然に判定基準20%を超えてしまう場合もある（判定の誤り）

感度変動をより正しく判定するために、分析値の再現性を考慮する必要がある

分析値の再現性がよければ、判定を誤る可能性が低減する



感度変動をより正しく判定するために、分析値の再現性を考慮する

33

精度管理解説

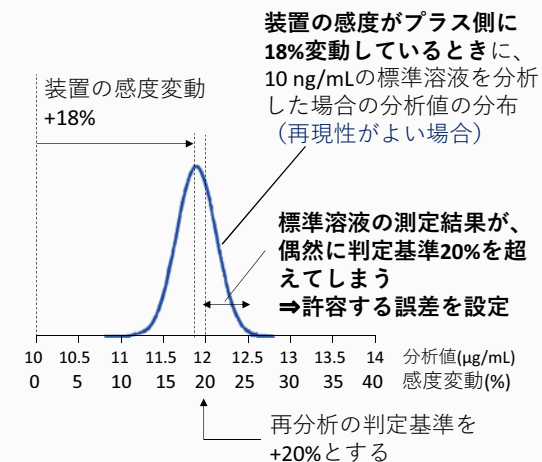
[5章]分析装置の感度変動

再分析の判定基準20%を超えたか、超えていないか？

装置の感度変動が判定基準に近ければ、誤った判定となる可能性がある。

どれくらいの誤差で判定するか設定し、分析値の再現性を設定する

90%の信頼区間で再分析の判定基準を±25%の誤差で、感度補正の判定基準を±50%の誤差で判定する



感度変動をより正しく判定するために、分析値の再現性を考慮する

34

精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

・再分析の判定基準の±25%の誤差とは：

イオン成分、炭素成分、ガス成分 : +10%の場合 ⇒ 7.5～12.5%
無機元素、水溶性有機炭素 : +15%の場合 ⇒ 11.25～18.75%
レボグルコサン、多環芳香族炭化水素 : +20%の場合 ⇒ 15～25%

・感度補正の判定基準の±50%の誤差とは：

イオン成分、炭素成分、ガス成分 : +5%の場合 ⇒ 2.5～7.5%
無機元素、水溶性有機炭素 : +7.5%の場合 ⇒ 3.75～11.25%
レボグルコサン、多環芳香族炭化水素 : +10%の場合 ⇒ 5～15%

※ 90%信頼区間で、上記の誤差を判定できるように、再現性を設定

判定における誤差を設定した

35

精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

分析再現性の判定基準

分析項目	分析再現性の判定基準(A)	分析再現性の判定基準(B)
イオン成分、炭素成分、ガス成分	1.52%	2.62%
無機元素、水溶性有機炭素	2.27%	3.94%
レボグルコサン、多環芳香族炭化水素	3.03%	5.25%

√3倍

標準溶液の分析回数

分析再現性の結果	感度変動を判定 ^{*1} するための標準溶液の分析回数
分析再現性の判定基準 (A)以下	1回の分析で判定する
分析再現性の判定基準 (B)以下	3回の分析（平均値）で判定する ただし、感度の変動率によっては、1回の測定で誤差なく判定できる場合もある
分析再現性の判定基準 (B)超過	3回より多くの分析で判定する必要がある

*1：90%の信頼区間で再分析の判定基準を±25%の誤差で、感度補正の判定基準を±50%の誤差で判定

分析再現性の結果から標準溶液の分析回数を設定する

36

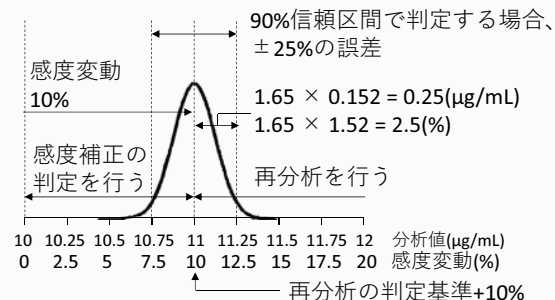
精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

分析再現性の判定基準(A)以下の例 ⇒ 1回の分析により判定する

以下の図の条件

- ・ イオン成分、炭素成分、ガス成分について再分析を判定
- ・ 事前に算出した分析再現性：1.52% ($\sigma=0.152$) (ちょうど分析再現性の判定基準(A)と等しい)
- ・ 分析する標準溶液濃度：10 ng/mL
- ・ 装置の感度変動：プラス10%



分析再現性が判定基準(A)以下であれば、1回の分析で判定する。

37

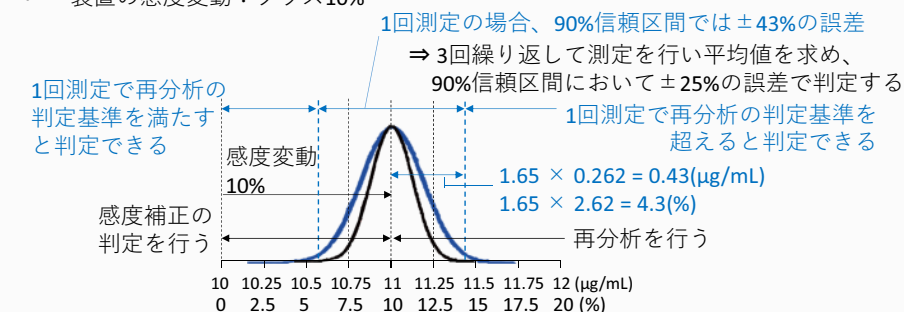
精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

分析再現性の判定基準(B)以下の例 ⇒ 原則3回の分析により判定する

以下の図の条件

- ・ イオン成分、炭素成分、ガス成分について再分析（判定基準10%）を判定
- ・ 事前に算出した分析再現性：2.62% ($\sigma=0.262$) (ちょうど分析再現性の判定基準(B)と等しい)
- ・ 分析する標準溶液濃度：10 ng/mL
- ・ 装置の感度変動：プラス10%



分析再現性が判定基準(B)以下であれば、原則3回の分析で判定する。

38

精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

分析再現性の算出

- ・ 装置下限の算出時などに合わせて**事前に算出**する。（感度変動試験の都度、求める必要はない）
- ・ 感度変動の確認用と同濃度の標準溶液を繰り返し5回以上分析して標準偏差を求める。
- ・ 標準偏差 ÷ 標準溶液濃度 × 100を分析再現性(%)とする。

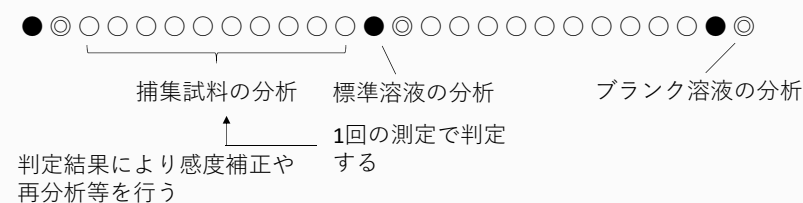
事前に分析再現性を算出しておく

39

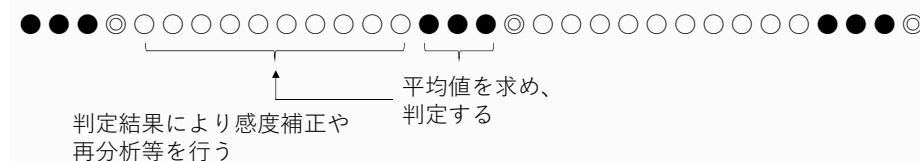
精度管理解説

[5章]分析装置の感度変動

標準溶液の分析回数が1回とは



標準溶液の分析回数が3回とは



分析回数3回では、捕集試料の分析の間に、繰り返し3回分析する

40

精度管理解説

[5章] 分析装置の感度変動

感度補正の例 ※感度補正については7月に正誤表が出ています

分析順序	実測による感度変動	個々の試料に対応する感度変動の算出	補正計算
標準溶液	+6.3%	—	—
ブランク	—	+6.1%	—
試料1	—	+5.9%	試料1の分析値／1.059
試料2	—	+5.7%	試料2の分析値／1.057
試料3	—	+5.5%	試料3の分析値／1.055
試料4	—	+5.3%	試料4の分析値／1.053
試料5	—	+5.1%	試料5の分析値／1.051
試料6	—	+4.9%	試料6の分析値／1.049
試料7	—	+4.7%	試料7の分析値／1.047
試料8	—	+4.5%	試料8の分析値／1.045
試料9	—	+4.3%	試料9の分析値／1.043
試料10	—	+4.1%	試料10の分析値／1.041
標準溶液	+3.9%	—	—

表5-3、表5-4の感度補正に誤記があり、7月に正誤表が出されている

41

精度管理解説

[5章] 分析装置の感度変動

分析再現性が判定基準Bを超える場合の対応

分析再現性の改善を図ることが望ましいが、改善されない場合には次のように対応する。

- 1) 感度変動用の標準溶液等の**分析回数を増やして判定**の精度を上げる。
- 2) 暫定的に90%信頼区間を**80%信頼区間に緩めて判定**を行う。
 - ・ 80%信頼区間による判定であることが後から分かるように記録を残すこと
- 3) 例外的に分析再現性に合わせて**再分析の判定基準を緩めて判定**を行う。
ただし、感度補正の判定基準Cはそのままの値とする。
 - 3-1) 90%信頼区間による判定
 - 3-2) 80%信頼区間による判定
 - ・ その場合、感度補正の実施に係る判定を精度よく行えないので、感度補正の見逃しを防ぐため判定基準によらず感度補正を行うこととする。
 - ・ 緩めた基準による判定であることが後から分かるように記録を残すこと

2)や3)では判定の条件が異なることが分かるように記録を残すこと

42

精度管理解説

[8章] 二重測定

- ・ 捕集や分析の総合的な信頼性を確保するために実施する。
- ・ 測定数の10%程度の頻度で実施する。
- ・ 2つの測定値の差が30%以内であることを確認する（2つの平均値から15%以内であること）。
- ・ 測定値の差が30%を超過する場合には、測定値の信頼性に問題があるため、**フラグを付けて報告する**。再測定は実質上困難であるが、分析試料があれば再分析を行う。
- ・ 種々の必要事項についてチェックし、改善した後、可能であれば再度捕集を行う。

二重測定により一連の測定の総合的な信頼性を確認する

43

精度管理解説

[8章] 二重測定

変更点の概要

	改訂前	改訂後
二重測定の結果が判定基準を超過する場合の対応	・ 測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。 ・ 必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取	・ 測定値の信頼性に問題があるため、原則では欠測扱いとなるが、環境省への報告では、二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告する ・ 二重測定の判定基準を超えた場合には、次回の調査に向けて、必要な事項について確認して改善する
2つの測定値のうち、どちらを成分測定結果として採用するか	・ 記載なし	・ 通常の成分測定で使用している捕集装置（「A」とする）に対して、二重測定用として別の捕集装置（「B」とする）を用意して二重測定試験を実施した場合、「成分測定結果」には「A」の測定値を報告し、「二重測定試験」には「A」と「B」の両方の結果を報告する

二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告する

44

精度管理解説

[8章] 二重測定



二重測定の実施頻度及び方法について（捕集法 注11）

- 二重測定の実施頻度（一連の測定数の10%）として、現状では**各季節の14回の測定に対してフィルタの種類毎に1回ずつ実施すること**が適当と考えられる。
- 二重測定を2週間の測定期間内に行う場合：二重測定用に別途1台の捕集装置を用意する。
 - ある1日で石英繊維製フィルタの二重測定を、別の1日でPTFE製フィルタの二重測定を行う。捕集装置がさらに1台あり、設置スペースもあれば、同一日に両フィルタの二重測定を実施することも可能。
- 二重測定を2週間の測定期間の前後で行う場合：実際の測定で使用する2台（石英繊維フィルタ用、PTFEフィルタ用）の捕集装置を使用する。
 - できるだけ測定期間に近い日程で行う。ある1日で石英繊維製フィルタの二重測定を、別の1日でPTFE製フィルタの二重測定を行う。

準備できる機材や測定期間に応じて二重測定試験を設計する

45

精度管理解説

[8章] 二重測定



判定のポイント

- 2つの測定値のうち、**片方が定量下限値以上であれば**、二重測定の判定を行う。（注8-1）
- 二重測定の判定や定量下限値との比較には、桁数処理の有無により判定結果が変わることを防ぐため、**桁数処理をする前の測定値を使用して比較する**。（注8-1）
- 多成分の同時測定の場合、判定基準を超過した成分の測定値は信頼性が低い値であるためフラグ付与の対象となるが、**その他の成分において判定基準内であれば有効な測定値**となる。（注8-3）

定量下限値以上の測定精度が得られた測定値で評価する

46

精度管理解説

[8章] 二重測定



二重測定試験結果の報告（様式への入力）

3-2. 二重測定結果 **成分の順番を並べ替えて、二重測定の判定を行うものです。報告用の判**

	測定地点名	サンプリング	質量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	イオン成分($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
入力用	測定地点名	季節	質量濃度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
測定値1	霞ヶ関	春	15.2	6.459	0.5122	0.03156	0.1215	2.667	0.0999	0.00127
測定値2			14.9	6.573	0.6148	0.05125	0.1366	2.599	0.1125	0.00243
定量下限値				0.033	0.036	0.011	0.012	0.081	0.03	0.024
報告用	測定地点名	季節	質量濃度	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
測定値1	霞ヶ関	春	15.2	0.03156	0.5122	6.459	0.1215	2.667	0.0999	0.00127
測定値2			14.9	0.05125	0.6148	6.573	0.1366	2.599	0.1125	0.00243
定量下限値				0.011	0.036	0.033	0.012	0.081	0.03	0.024
変動率(%)			-2.0	47.6	18.2	1.7	11.7	-2.6	11.9	-49.9
判定				超過						超過

報告様式では、変動率の基準の超過は自動的に判定される

47

精度管理解説

[8章] 二重測定



無機元素における二重測定試験の結果が悪い場合の対応（注8-4）

- 認証標準物質の測定等により、均質な試料中で元素の測定精度がどの程度であるかを確認
 - 認証標準物質の測定精度と比較して、同濃度レベルの成分の二重測定の結果が明らかに悪い場合には、捕集に何らかの要因があると考えられる。
 - 認証標準物質の測定精度も同様に悪い場合には、試料分解にばらつきのある原因があることが考えられる。
- 試料捕集では、捕集流量の制御や分粒部の性能が悪い場合、PM2.5のカット特性に差が生じて、とくに粗大粒子に存在する元素で、二重測定が一致しないことがある
 - 二重測定試験を実施する**2台の捕集装置はなるべく近くに配置して測定する**
 - 分粒装置は同じ性能のものを使用する**（捕集法 注12にも記載）
 - インパクタフィルタにオイルを塗布する

今後の測定のため、判定基準を超過した要因を追求すること

48

精度管理解説

【参考】成分測定結果へのフラグの付与

目標検出下限値 黄色塗りの成分は重要管理項目を表す										
Cl ⁻	0.01	μg/m ³	NO ₃ ⁻	0.05	μg/m ³	SO ₄ ²⁻	0.05	μg/m ³	Na ⁺	0.0
イオン成分 測定値 (μg/m ³)										
Cl ⁻	下限値 判定 フラグ	二重測定 判定	NO ₃ ⁻	下限値 判定 フラグ	二重測定 判定	SO ₄ ²⁻	下限値 判定 フラグ	二重測定 判定	Na ⁺	下限 判定 フラグ
<0.05	A1		<0.03		B1	4.8			0.095	
<0.005			<0.08	A1	B1	<0.2	A1		0.14	
0.021			0.44		B1	<0.02			0.12	
0.031			1.1		B1	6.4			0.1	

A1：検出下限値が目標検出下限値を超過し、かつ、測定値が検出下限値未満であった場合

⇒ 自動的に判定され、記入される

B1：二重測定試験において判定基準を超過した場合

⇒ 該当箇所に手入力する

管理基準を超過した測定値には、注意すべき値としてフラグを付ける

49

精度管理解説

[9章] 測定値の信頼性の確認

- 認証標準物質を分析することで、分析方法の妥当性を確認する。
 - 溶液試料では、標準溶液の調製が適切であること、分析装置の状態が良好であること、検量線の直線性がよく適した定量範囲であること、共存物質による干渉の影響の有無。
 - 粉体状の試料では、上記のほかに試料の抽出や分解の効率（回収率）等（注9.1-1）
- 認証値が定められていない成分や元素では
 - 複数の認証標準物質を使用する／参考値も目安として使用する／繰り返し試験の平均値や再現性を比較すること等で、測定条件の変更による影響を評価（注9.1-2）
- 測定値の信頼性を確保するためには、外部精度管理調査への参加が求められる。
- 測定を外部へ委託する場合には、仕様書において精度管理の実施やその結果の報告を要求することも明記が必要である。

8章までの内部精度管理以外に、ここに示したことも実施すべき内容

50

精度管理解説

[10章] その他の精度管理

以下を確認することで、測定結果の妥当性の評価や、異常値の発見ができる。

- イオン成分の測定結果は、イオンバランスが0.8～1.2の範囲内にあることを確認する。ただし、黄砂飛来時や炭酸塩が多い試料など、条件によってはこの比の範囲に収まらないこともある。
- ケミカルマスキュレーションモデルにより、成分測定結果から推定した質量濃度推定値が、質量濃度実測値に対して0.8～1.2の比に収まることを確認する。ただし、条件によってはこの比の範囲に収まらないこともある。
- ナトリウム、カリウム、カルシウムはイオン成分及び無機元素の両方で測定されることから、それぞれの測定値の相関を確認する。
- イオンバランスやケミカルマスキュレーションモデルは、報告様式で自動的に計算される。

8章までの内部精度管理以外に、ここに示したことも実施すべき内容

51

精度管理解説

ケミカルマスキュレーションモデル（平成30年3月改訂版）による測定値の妥当性の検証

平成28年度のPM2.5成分測定結果を用い、改訂版のモデルにより検証

【注意点】

- 道路沿道や夏季、冬季は推定値が過大になりやすい
- バックグラウンドは推定値が過小になりやすい

表1 測定局の属性別・季節別の質量濃度推定値/実測値比毎のデータ数の割合 (%)

局の属性	季節	推定値/実測値毎のデータ数の割合 (%)			
		<0.8	0.8~1.0	1.0~1.2	>1.2
バックグラウンド	春	15	75	10	0
	夏	4	40	50	6
	秋	7	81	11	1
	冬	2	48	48	2
一般環境	春	7	48	41	4
	夏	6	30	53	11
	秋	6	48	42	4
	冬	6	21	61	12
道路沿道	春	1	38	54	7
	夏	1	25	56	18
	秋	1	36	57	6
	冬	0	11	69	20

遠藤ら, 第60 回大気環境学会年会講演要旨集, P-28, 2019

モデルにより測定値の総合的な妥当性評価が可能である

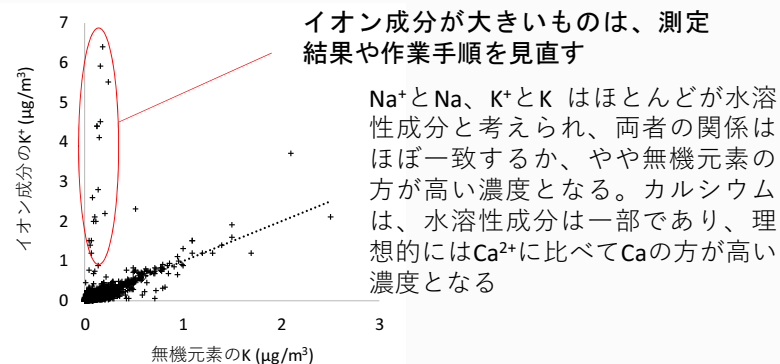
52

精度管理解説

[10章]その他の精度管理



イオン成分と無機元素の両分析法での比較



無機元素とイオン成分の同一元素同士の関係（平成29年度の全国における成分測定結果より作成）図10.3-1(1)

イオン成分が無機元素より大きい場合には、どちらかの測定値に誤りの可能性

53

精度管理解説

[11章]測定値の桁数の処理



- 測定値の中には有効数字2桁超の精度を持つものもあり、一律に有効数字2桁とすることは、測定値の精度を下げることになるので、これを防ぐためには有効数字3桁とする必要がある。

測定値の桁数の処理の方法（表11-1）

対象	桁数の処理方法
測定値	有効数字3桁、 ただし定量下限値の有効数字2桁目の位まで
定量下限値	有効数字2桁
検出下限値	定量下限値の有効数字2桁目の位まで

定量下限値より一桁高い測定値は、有効数字3桁で報告する

54

精度管理解説

精度管理解説について



各章の精度管理において確認できる誤差要因の一例

精度管理方法	試料採取	前処理	分析
[4章]装置下限の確認	-	-	装置の汚染、調整や条件の不具合
[4章]方法下限の確認 [5章]操作ブランク試験	-	フィルタの不純物、前処理系からの定常的な汚染	-
[6章]感度変動の確認	-	-	分析装置の安定性
[7章]トラベルブランク、フィールドブランク試験	輸送や保管による汚染	-	-
[8章]二重測定試験	試料捕集装置の誤差	フィルタに捕集された試料の回収率や操作時の汚染	-
[9章]認証標準物質の分析	-	酸分解や抽出の効率	標準溶液の調製、検量線の作成
[10章]ケミカルマスキロージャモデルによる推定	試料捕集装置の誤差	フィルタに捕集された試料の回収率や操作時の汚染	マトリクスの影響

精度管理基準を超過した場合のチェックポイントとして活用するとよい

55

成分測定マニュアルの 一部改訂における 主要な変更箇所について



56

捕集法 主要な変更内容

変更箇所	内 容
1. 概要	測定対象として、水溶性有機炭素、レボグルコサン、多環芳香族炭化水素(PAH)を追加
2. 装置及び器具	捕集装置のフィルタ部と外気温が極端に変わらないように注意（注3）
2.1.2 分粒装置 (4)インパクト方式を用いる場合の注意	インパクトオイルの塗布の効果について具体的に記述
3. 試料捕集 3.1 成分別フィルタの選択と準備	「表3.1-1 PTFE製フィルタ及び石英繊維製フィルタの特徴」に水溶性有機炭素、レボグルコサンを追加

57

捕集法 主要な変更内容

変更箇所	内 容
3.1.3 炭素成分分析用フィルタ	• ブランク値の管理について注4に記載 • ガス吸着の影響を低減するために石英繊維フィルタの加熱処理条件を350℃、1時間に指定した。ガス吸着の影響を注5に記載 • 一方で脂肪酸のブランクにも注意が必要なことを注6に記載
3.1.4 水溶性有機炭素（WSOC）分析用フィルタ	記載を追加。 フィルタによって起こり得る測定値の誤差を注8で説明
3.1.5 レボグルコサン分析用フィルタ	記載を追加。 使用するフィルタについて注8で説明

58

捕集法 主要な変更内容

変更箇所	内 容
3.1.6 多環芳香族炭化水素（PAH）分析用フィルタ	記載を追加
3.2.2 ブランク用フィルタの準備 (2)トラベルブランク	実施頻度について注9に記載
3.2.2 ブランク用フィルタの準備 (3)フィールドブランク	• 24時間後に回収⇒一定期間後に回収 • ガス状成分の吸着と回収までの時間について注10に記載
3.5 二重測定	• 頻度について注11に追記 • 二重測定が一致しない原因を注12に追記

59

捕集法

オートサンブラ使用時等で、捕集後のフィルタ回収に時間を有する場合に注意すべき点は？

PM2.5中には揮散しやすい成分も含まれていることから、測定中やフィルタ保管中の温度上昇を防ぐために、保護用筐体はフィルタ部の温度が外気温に比べて±5℃以内に収まる構造とすることが望ましい。

- 装置の通風ファン等が適切に機能していることを確認する。
- 装置の設置位置は直射日光が当たらない場所にすることや装置保護用筐体に断熱剤を貼るなどの対策も必要である。
- 庫内（フィルタ設置部）温度の収録データも参考にとよい。
- 捕集終了後のフィルタを冷蔵状態で保存できる捕集装置（ハイボリウムエアサンブラ）も市販されている。ただし、使用に際しては「2.装置及び器具」に示した装置の規定を確認すること。

（注3）に記載。Q&A【捕集法-1】も参照

捕集装置内部の温度上昇を低減すること

60

捕集法

インパクトフィルタへのオイル塗布の是非は？



- 湿式インパクトでは、一旦分離された粗大粒子の再飛散を防止するためにインパクト部にオイルを浸み込ませたフィルタを装着する。
- ただし、炭素成分の測定には、オイルによる汚染に注意が必要。
- インパクト部のオイルによる炭素成分の汚染に比べて、オイルを塗布しないことによる土壌粒子（粗大粒子）の再飛散の影響のほうが大きいので、**インパクトフィルタにオイルを塗布することを優先する。**
- 石英繊維製フィルタで捕集する**有機炭素の測定にはインパクトフィルタにオイルを塗布せず**、PTFE製フィルタで捕集する**無機元素の測定にはオイルを塗布する方法もある。**
- 土壌の影響を受けやすい地域での観測には、インパクトの代わりに**シャープカットサイクロンやバーチャルインパクトの使用も有効である。**

2.1.2(4)インパクト方式を用いる場合の注意に記載。Q&A【捕集法-2】も参照

土壌粒子（粗大粒子）の再飛散の影響が大きいのでオイル塗布を優先

61

捕集法

炭素成分測定用フィルタの加熱処理の条件は？



- 炭素成分のブランク値を一定濃度以下に下げ、フィルタ間におけるばらつきを少なくするために、**試料捕集前に石英繊維製フィルタをあらかじめ加熱処理する。**
- 加熱処理の温度及び時間は**350℃、1時間程度**とする。
- （注5）900℃程度の**高温で処理した場合**、ブランク値は下がるが、350℃程度の低温で処理した場合に比べ**捕集中等の有機ガスの吸着が大きくなる。**
- （注6）脂肪酸の比較的大きなブランクが検出されることがあるので、それらの有機指標成分を対象とした測定を行う場合には、450℃、5時間での加熱処理を行うことも有効である。

Q&A【炭素成分-6】参照

加熱処理の温度及び時間は350℃、1時間程度とする

62

捕集法

レボグルコサン測定にPTFEフィルタを使用可能か？



- 炭素成分の測定には石英繊維製フィルタを使用するため、水溶性の有機物であるレボグルコサンも石英繊維製フィルタによる測定を想定し、**マニュアル作成に関する検証試験も石英繊維製フィルタで実施している。**
- PTFE製フィルタは、**添加回収試験等を行い、回収率等を十分に検証したものであれば測定に使用できるが**、フィルタの種類によってアーティファクトの影響が異なることから、**石英繊維製フィルタによる測定値と一致しない可能性もあることに注意が必要である。**

（注8）に記載。Q&A【レボグルコサン-2】も参照

回収率等を十分に検証したものであれば測定に使用できる

63

イオン成分 主要な変更内容

変更箇所	内 容
2.3使用器具 (9)全量フラスコ	ガラス製のメスフラスコはナトリウムイオンの溶出があるため、低濃度域の標準溶液の調製ではPP製等を使用することを記載
4. 試験液の調製 4.2 試料フィルタの抽出	試料フィルタの抽出方法や抽出液の保存に関する注意点を注2～4に記載

64

イオン成分

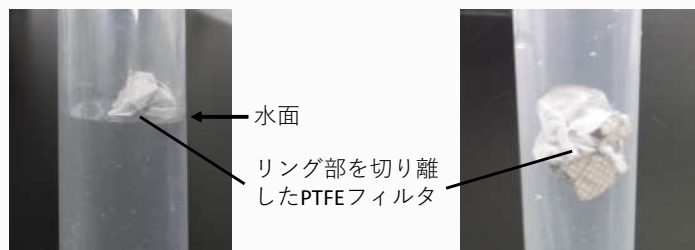
PTFEフィルタの抽出効率を高めるには？



- 抽出には**フィルタ上の粒子と水との接触が必要**
- PTFE製フィルタは疎水性であり、次のような場合に抽出が不十分になる可能性がある。

①超音波照射時にフィルタが水面上に浮き上がる

②フィルタは水中にあるが、フィルタが収縮して捕集面が露出しない



(注2) に記載。Q&A【イオン成分-3】も参照

フィルタを水中に沈め、捕集面と抽出液が接触することが重要

65

イオン成分

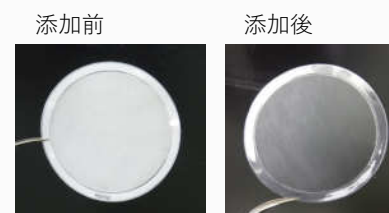
PTFEフィルタの抽出効率を高めるには？



- サポートリングを切り離さずに抽出すると、リングの張りによって、捕集面が露出する効果、容器内面にフィルタが固定されて浮き上がりを防ぐ効果が期待できる。



改訂前のマニュアルにも記載されているが、少量のエタノールで親水処理することも有効



(注2) に記載。Q&A【イオン成分-3】も参照

サポートリングをつけたまま抽出する

66

イオン成分

抽出の液量や時間の注意点は？



- 地点や季節を同じくする**一連の捕集試料・ブランク試料では、原則として抽出液（超純水）量や抽出時間を揃える**ことが望ましい。
- ただし抽出する一連の試料の中に、**試料フィルタ片の面積が異なるものがある場合には、面積に応じた抽出液（超純水）量とする**とよい（イオンクロマトグラフの分析に使用する液量は確保する）。
例えば、再分析を行いたいが、フィルタ試料の残りが少ない場合。
通常はフィルタの2分の1に、超純水10 mLを加えて抽出しているところ
再分析時に4分の1のフィルタしか用意できないときには、超純水量を5 mLとする。

(注3) に記載。Q&A【イオン成分-4】も参照

抽出の条件は一連の捕集やブランク試料で揃えること

67

イオン成分

抽出液の保存期間の目安は？



- 試料の組成や濃度にもよるが、抽出液の入った容器を**密封して冷蔵保存**しておけば、**1週間程度は大きな濃度変化なく保存**できる。
- ただし、**アンモニウムイオンは密閉していても汚染を受けやすい**ので長期保存は難しい。
- また、水に溶けにくい炭酸塩が多く含まれる試料では、保存中に溶解の状態が変化する可能性があるため、**黄砂が含まれている場合も注意が必要**となる。

(注4) に記載。Q&A【イオン成分-5】も参照

抽出後は1週間以内に分析するとよい

68

無機元素（ICP-MS法） 主要な変更内容

変更箇所	内 容
4. 試験液の調製 4.2 試料フィルタの分解	分解操作における注意点を注13、注15に追記
5. 試験操作 5.1 分析条件の設定と機器の調整 (2)測定元素と測定質量数の例	測定対象元素にSnを追記 Ca、Fe、Seに質量数を追記
8.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認	標準物質について注24に追記 (精度管理解説9章 9.1認証標準物質を使用した精度管理と同内容)

69

無機元素（ICP-MS法）

フィルタ試料の酸分解効率を高めるには？

- PTFEフィルタは親水性が弱いので、**PM_{2.5}の捕集面が閉じられた状態で酸分解を行うと、PM_{2.5}が酸と接触できず、効果的に分解されない可能性がある。**

(堀本ら：大気中の粒子状物質における金属成分測定法の変更について（第二報）、平成27年度千葉県環境研究センター年報：
<https://www.pref.chiba.lg.jp/wit/taiki/nenpou/index.html>)

- とくに、サポートリング付きのフィルタの場合、**リング部分を切り離すとフィルタ部分が収縮し、丸まりやすくなる。**



(注13) に記載。Q&A【ICP-MS-1】も参照

サポートリングの付いてないフィルタの使用も有効

70

無機元素（ICP-MS法）

フィルタ試料の酸分解効率を高めるには？

経験的な対処法として、

- フィルタの切断時にイオナイザー等で静電気を除去し、できるだけ開いた状態で密閉容器に入れる。
- 酸は容器内壁を伝わって、静かに注ぐ。
- 酸を加えた後でフィルタが丸まった場合には、**容器を揺ると徐々にフィルタが開いてくることが多い。**とくに、粒子の捕集面は水になじむので、ブランクフィルタよりも捕集後のフィルタのほうが、開きやすい。

丸まる度合いはフィルタ種類によって異なるので、**事前にブランクフィルタ等で確認するとよい。**



(注13) に記載。Q&A【ICP-MS-1】も参照

フィルタの捕集面が開いた状態で酸分解を行うこと

71

無機元素（ICP-MS法）

分解液の加熱蒸発後の液量による測定値への影響は？

PTFE製ビーカーをホットプレートに置き、時計皿を少しずらした状態でのせた後、試料溶液を0.1 mL程度になるまで、加熱蒸発させる

- 加熱蒸発後の**残存酸液量が多い場合には**、分析に供する試験液中の酸濃度が高くなり、**一部の元素では内標準では補正できない感度変化が見られた報告もある。**

(堀本ら：大気中の粒子状物質における金属成分測定法の変更について（第二報）、平成27年度千葉県環境研究センター年報)

- 乾固させてしまった場合、希酸による再溶解が困難になるだけでなく、元素によっては揮発性物質として損失する可能性があるため注意が必要である。**

(注15) に記載。Q&A【ICP-MS-3】も参照

影響を少なくするためにマニュアル通り0.1mL程度まで蒸発させる

72

無機元素（蛍光X線法） 主要な変更内容

変更箇所	内 容
2.3 試薬 (1)標準試料	標準試料について注1に追記
4.2 検量線法	検量線用の標準試料の材質によるブランク値への影響と補正法を注2に追記
7. 精度管理 7.1 検出下限値、定量下限値の測定	定量下限値の算出式を追記

73

無機元素（蛍光X線法）

検量線作成に使用する標準物質は？

- 蛍光X線法による検量線は、一般的にはゼロ濃度及び標準試料（1濃度）による**2点検量線で測定されることが多い**。
- **Micromatter社の標準試料**では、元素毎にトレーサブルなものを用意できるが、多元素を測定する場合には、**元素毎に用意する必要があり**、また、最も低濃度の標準試料でも、PM_{2.5}を捕集した試料に比べると**かなり濃度が高くなる**。
- **NISTのSRM 2783**は、多元素の濃度が認証されており、組成や濃度がPM_{2.5}試料に近い特徴があるが、**共存元素の影響に注意が必要**である。
- Micromatter社の標準試料とNIST SRM 2783の測定値を比較検証した事例もある。

（堀本ら：PM_{2.5}成分測定における無機元素測定法の検討について、平成26年度千葉県環境研究センター年報）

（注1）に記載。Q&A【蛍光X線-1】も参照

市販品のそれぞれで特徴がある。

74

無機元素（蛍光X線法）

検量線のゼロ点はどのように設定するか？

- 検量線のゼロ濃度は、**標準試料のフィルタと同種類のフィルタを使用して設定する**。標準試料のフィルタがポリカーボネート製であれば、ゼロ濃度用のフィルタもポリカーボネート製となる。このゼロ濃度用フィルタの測定値が検量線の切片となる。
- この検量線で、PM_{2.5}捕集に使用するPTFEフィルタを分析する場合、標準試料のフィルタ材質とブランクレベルが異なることから、操作ブランク値が負の値となることがある。なお、**操作ブランク値が負の値となっても、大気濃度の算出には、そのまま使用する**。捕集試料の測定値は、同種類のPTFEフィルタを使用していることから、負の操作ブランク値と同程度減少している。そのため、捕集試料の測定値から負の操作ブランク値（またはトラベルブランク値等）を差し引くことにより、補正する必要がある。

（注2）に記載。Q&A【蛍光X線-4】も参照

操作ブランク値が負の値となっても、そのまま使用する。

75

炭素成分 主要な変更内容

変更箇所	内 容
3. 試薬 (5) 校正用試薬の調製	他成分のマニュアルに合わせて整理
4.3.2 検量線の作成の手順	ブランク減算した検量線でゼロ点を通す方法を注6に追記
5.1 各フラクションにおける炭素濃度の算出	OC1の大気濃度がマイナス値となる場合の注意点を注7に追記
7.1.2 定量下限と精度について考慮すべき事項	フィルタの加熱処理条件として350℃、1時間を指定し、理由を注9で追記。脂肪酸のブランク影響についても追記 （捕集法 注5、注6と同内容） 分析炉で分離した炭素がFIDで検出されるまでの時間についての記載を整理
7.3.2 フィールドブランク値	フィールドブランクの注意点及び石英繊維フィルタへの吸着に関する注意点を注10、11に追記 （精度管理解説 注7.2-1と同内容）

76

炭素成分

検量線の回帰式はゼロ点を通す必要があるか？



- 最小二乗法による回帰式から求めた検量線 ($y=ax+b$: a は傾き、 b は切片) では、高濃度域での測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、環境試料のように濃度範囲が広い場合に、低濃度域の検量線の信頼性を損なう場合がある。
- 実際の測定では、次のように**低濃度域も含めた検量線全体の信頼性を確保**している。
 - 検量線の濃度ゼロに対応する超純水を分析
 - 各濃度段階の標準溶液の測定結果に対して、超純水分の炭素量を減算**
 - この減算分を用いてゼロ点を通す回帰直線を求める

(注6) に記載。Q&A【炭素成分-7】も参照

超純水に含まれる炭素量を減算した上で、ゼロ点を通す

77

炭素成分

OC1の大気濃度がマイナス値となるのは？



①試料の測定値がマイナスとなる場合

✓FIDのベースラインが本来よりも高い位置で引かれてしまう。

- 直前の分析のキャリブレーションピーク等がテールリングをし、次の分析に影響。
- 外気（室内空気）が装置内部から十分に追い出されていない状態で分析が始まった場合。

⇒ FIDのシグナルを注意深く観察する。

②試料からブランクの測定値を差し引いた値がマイナスとなる場合

✓ブランク試料のOC1濃度が捕集試料のOC1濃度よりも高い。

- 保管中等のブランクフィルタに有機ガスが吸着。
- 捕集中の空気の通過により、フィルタにブランクとして吸着していたOC1やPM2.5試料に含まれるOC1が揮散（濃度低下）。ただし、空気が通過することで、空気中のOC1の吸着による濃度の増加分もある。

(注7) に記載。Q&A【炭素成分-1】も参照

機器分析によるものと、フィルタへの有機ガスの吸脱着によるものがある

78

水溶性有機炭素 主要な変更内容

変更箇所	内 容
5. 精度管理 5.1 検出下限値、定量下限値の測定	目標検出下限値に相当する値を注15に追記

算出した検出下限値の目安となる値は？



- 「精度管理解説」の「2章 目標検出下限値、目標定量下限値」で示された設定方針と同様の手法で水溶性有機炭素の**検出下限値の目標値を算出すると、 $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$** （全国平均値の10分の1の濃度）となり、検出下限値の大きさのひとつの目安となる。ただし、算出に使用した**データ数が少ないことに注意**（測定年度：平成26年度、データ数：1159）。
- このときの実際の検出下限値は、平均値 $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値 $0.0068 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である（測定機関数：10機関）。

(注15) に記載。Q&A【水溶性有機炭素-2】も参照

目標値の目安の例として $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$

79

レボグルコサン 主要な変更内容

変更箇所	内 容
4.1 抽出操作	PTFEフィルタ使用についての注意点を注8に記載（捕集法 注8と同内容）
7. 精度管理 7.1 検出下限値、定量下限値の測定	目標検出下限値に相当する値を注23に追記

算出した検出下限値の目安となる値は？



- 「精度管理解説」の「2章 目標検出下限値、目標定量下限値」で示された設定方針と同様の手法でレボグルコサンの**検出下限値の目標値を算出すると $8.7 \text{ng}/\text{m}^3$** （全測定値の90%以上を検出）となり、検出下限値の大きさのひとつの目安となる。ただし、算出に使用した**データ数が少ないことに注意**（測定年度：平成26年度、データ数：388）。
- このときの実際の検出下限値は、平均値 $0.48 \text{ng}/\text{m}^3$ 、最小値 $0.072 \text{ng}/\text{m}^3$ 、最大値 $0.71 \text{ng}/\text{m}^3$ となる（測定機関数：4機関）。

(注23) に記載。Q&A【レボグルコサン-3】も参照

目標値の目安の例として $8.7 \text{ng}/\text{m}^3$

80

多環芳香族炭化水素 主要な変更内容

変更箇所	内 容
2. HPLC分析法 2.3 試験液の調製 (2)超音波抽出	抽出液中の粉じんと溶液との分離のため、遠心沈殿処理のほかにろ過法に関して追記。
3. GC-MS分析法 3.3 試験液の調製 3.3.1 抽出 (2)超音波抽出	2.3同様に追記

遠心沈殿処理で粉じんが沈まない場合には？



遠心沈殿処理でも粉じんが沈殿しない場合は、遠心沈殿処理の代わりに、**ディスクフィルタ（PTFE製）で抽出液をろ過してよい**。このとき、ろ過器具を事前に十分に洗浄しておくなど、汚染に注意する。

2.3（2）に記載。Q&A【多環芳香族炭化水素-2】も参照

PTFE製のディスクフィルタでろ過を行う

81

ガス成分 主要な変更内容

変更箇所	内 容
ガス成分の測定方法の概要	ポリアミドフィルタの孔径1 μmの市販品販売中止に伴う追記。ポンプによる吸引能力を事前に確認する必要を指摘
第1章 ガス成分のフィルタパック捕集／イオンクロマトグラフ法による測定方法	上記同様の内容
2. 装置及び器具 2.1 試料採取装置	上記同様の内容（注8）

孔径1 μmの市販品の販売中止のため、入手可能な孔径0.45 μmの市販品では圧力損失が大きく、ポンプの能力によっては吸引でいない可能性がある。**フィルタパック法を採用する際にはポンプによる吸引能力を事前に確認する**必要があり、**吸引できない場合には、デニューダ法を検討**してほしい。

市販ポリアミドフィルタの販売中止のためデニューダ法も活用してほしい

82