

巻末資料

資料 1 分析方法の概要

(1) フィルタの保管

テフロンフィルタ (PALL 製 PTFE Teflo Filter) は、秤量後、試料捕集までの間、気温 $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ の恒温室で保管したものを使用した。石英繊維フィルタ (PALL 製 PALLFLEX FIBER FILTERS) は、炭素成分のブランク値 (有機物の吸着による) を低減するために、試料捕集前に 350°C で 1 時間加熱処理後、試料捕集まで -4°C 以下の冷凍庫で保管したものを使用した。試料捕集後のフィルタは、分析に供するまでの間、 -4°C 以下の冷凍庫で保管した。

(2) $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度

テフロンフィルタを気温 $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $35 \pm 5\%$ の条件下で恒量にし、試料の捕集前後に電子天秤 (ザルトリウス社製 MSA2.75-000-DF) で $1\mu\text{g}$ の単位まで秤量を行った。試料捕集前後の重量差と捕集量から大気中の $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出した。なお、濃度表示は、JIS Z 8401 によって丸め、小数第 1 位の値までとした。

(3) イオン成分

イオン成分は、イオンクロマトグラフ法で定量した。

試料捕集した石英繊維フィルタ (2 分の 1) から炭素成分分析用に直径 8mm (面積 0.531cm^2) のポンチで 2 枚くり抜いた残りのフィルタをポリプロピレン製の容器に入れ、超純水 15mL を加え、20 分間超音波抽出を行った。容器内の溶液をディスポーザブルフィルター (アドバンテック社製 DISMIC[®]-25HP、孔径 $0.2\mu\text{m}$) でろ過後、ろ液をイオンクロマトグラフ (春・夏: Thermo 社製 DIONEX ICS-2100 (陰イオン)、DIONEX ICS-1600 (陽イオン)、秋・冬: Thermo 社製 DIONEX Integrion RFIC (陰イオン)、DIONEX Integrion (陽イオン)) 法による測定に供した。測定条件を表 1-1 に示す。フィルタの有効捕集面積を 11.86cm^2 として、定量結果と捕集量からイオン成分の大気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出した。なお、濃度表示は JIS Z 8401 によって丸め、有効数字 3 桁 (ただし、定量下限値の有効数字 2 桁目の位までとする) とした (以下の項目も同じ)。

表 1-1 イオンクロマトグラフ法によるイオン成分の測定条件

	陰イオン	陽イオン
分離カラム	IonPac AS19	IonPac CS16
ガードカラム	IonPac AG19	IonPac CG16
オートサプレッサー	ASRS-500 4 mm	CSRS-500 4 mm
溶離液	水酸化カリウム溶液 9 mM→20 mM (グラジエント)	30mM メタンサルホン酸水溶液
流量	1.0 mL/min	1.0 mL/min
サンプル量	25 μL	25 μL
検出器	電気伝導度検出器	電気伝導度検出器

(4) 無機元素

無機元素は、マイクロウェーブ分解装置（アントンパール社製、MultiwavePro）を用いて分解後、分解液中の無機元素濃度を誘導結合プラズマ質量分析法（ICP/MS法）で定量した（表1-2）。分解にはサポートリングを除去したフィルタ1/2枚を使用した。フィルタ1/2枚をフッ化水素酸2mL、硝酸5mL及び過酸化水素水(30%)1mLとともに専用の分解容器に入れて密栓し、マイクロウェーブ分解装置で約55分間分解処理した。その後、濃縮装置を用いて分解液を0.5mL程度まで濃縮すると同時にフッ化水素酸を除去した。濃縮液をポリプロピレン製のメタルフリータイプ遠沈管に移し、硝酸(2+98)を加えて10mLに定容したものをICP/MS法による測定に供した。定量結果と捕集量から大気中濃度（ng/m³）を算出した。

表1-2 ICP/MS法による無機元素の測定条件

機種	Agilent Technologies 社製 7800
RF周波数	27.18 MHz
RF出力	1.55 kW
キャリアガス(Ar)流量	1.09 L/min
コリジョンガス(He)流量	4.3 mL/min
リアクションガス(H ₂)流量	6.0 mL/min
プラズマガス(Ar)流量	14.99 L/min
サンプルリング深さ	8.0 mm
測定元素(質量数)	Na (23)、Al (27)、K (39)、Ca (44)、Sc (45)、Ti (47)、V (51)、Cr (52)、Mn (55)、Fe (56)、Co (59)、Ni (60)、Cu (63)、Zn (66)、As (75)、Se (78)、Rb (85)、Mo (95)、Cd (111)、Sb (121)、Cs (133)、Ba (137)、La (139)、Ce (140)、Sm (147)、Hf (178)、Ta (181)、W (182)及びPb (208)
内標準元素(質量数)	In(115)

(5) 炭素成分

有機炭素(OC)および元素状炭素(EC)は熱分離光学補正法を用いて定量した。試料捕集した石英繊維フィルタを直径8mm(面積0.531cm²)のポンチでくり抜き、熱分離・光学補正式炭素分析計(DRI社製Carbon Analyzer 2001A)による測定に供した。IMPROVEプロトコルにより段階的に昇温を行い、550℃まではHeガス雰囲気下で発生する炭素を有機炭素(OC1、OC2、OC3、OC4)、550℃からはHe/O₂(2%)ガス雰囲気下で試料から発生する炭素を元素状炭素(EC1、EC2、EC3)として、発生した炭素をメタンに変換し、水素炎イオン化検出器(FID)により検出した。

Heガス雰囲気下では、加熱による有機物の炭化が起こるため、有機炭素の補正を行った。サンプルに対して垂直にHe-Neレーザーを照射して反射光を観測し、550℃でHe/O₂(2%)ガスを導入してから分析開始時と同じ反射光強度(装置検出の中央値)に戻るまでの間に検出された炭素成分を熱分解有機炭素(OCpyro)として、有機炭素の炭化物と同等であるとして補正した(式1、2)。測定条件を表1-3に示す。

ろ紙の有効捕集面積を11.86cm²として、定量結果と捕集量から大気中濃度(μg/m³)を算出した。

OC、EC は、式(1)により各フラクション値 (OC1~OC4、EC1~EC3) から算出した。各フラクション値が検出下限値未満の場合は、ゼロとしてOC、EC の濃度を算出した。

$$OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OC_{pyro} \dots \dots \dots (式 1)$$

$$EC = EC1 + EC2 + EC3 - OC_{pyro} \dots \dots \dots (式 2)$$

表 1-3 有機炭素および元素状炭素の測定条件

試料分析炉	OC		EC	
	温度 (°C)	OC1:120, OC2:250, OC3:450, OC4:550	EC1:550, EC2:700 EC3:800	
	雰囲気	He	He (98%), O ₂ (2%)	
流速	He-1 : 40 mL/min He-2 : 10 mL/min He-3 : 50 mL/min 10%O ₂ /He : 10 mL/min Air : 350 mL/min H ₂ : 35 mL/min 5%CH ₄ /He : 2-5 mL/min			
触媒	酸化炉 (900°C) : MnO ₂ メタン化炉 (420°C) : Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O			
検出器	水素炎イオン化検出器 (105°C)			

(6) 検出下限値及び定量下限値

① 装置検出下限値、装置定量下限値

検量線作成時の最低濃度 (装置定量下限付近) の標準溶液について、所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算した。5 回以上測定して、その標準偏差 (si) を算出し、その 3 倍を装置検出下限値、10 倍を装置定量下限値とした。

$$\text{装置検出下限値} = 3si \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

$$\text{装置定量下限値} = 10si \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

② 方法検出下限、方法定量下限

5 試料以上の操作ブランク試料について所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算した。その標準偏差 (sm) を算出し、その 3 倍を方法検出下限値、10 倍を方法定量下限値とした。

$$\text{方法検出下限値} = 3sm \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

$$\text{方法定量下限値} = 10sm \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

③ 検出下限、定量下限

①および②で得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値とした。

なお、測定結果が検出下限値未満である場合は、炭素成分の各フラクション値はゼロ、その他は、検出下限値の 1/2 の値を用いた。

