技術解説

雨水分析における精度管理の検討

松本光弘*・溝口次夫**

1. はじめに

酸性雨研究において雨水成分の測定は基本であり、そのために簡便で高精度、高感度の測定方法が望まれる¹⁾。現在、我が国においては雨水の測定について採取法は主に汜過式採取法と Dry/Wet 自動採取法が採用され²⁾、また雨水の分析法についても酸性雨測定マニュアル等^{3~6)}が作られており、同一採取法、同一分析法による雨水のデータの収集が可能になり、全国的にデータの比較が出来るようになった。そのため益々、雨水成分の分析の精度管理が必要となりつつある。このような精度管理はアメリカの N A P A P⁷⁾ や欧州の E M E P⁸⁾ において見られるように欧米諸国においては当然のことであるが、環境庁が平成3年度に雨水分析の精度管理を実施したことより我が国においても精度管理の重要性について認識されつつある。

ところで、雨水分析より得られた測定値の信頼性を考える上で、特に長期間の調査のデータについては同一測定法で行われるのが望ましい⁹⁾。しかしながら測定法の進歩は日進月歩であり、新しい測定法の導入は時の流れを考えれば当然である。ただし、新しい測定法の導入に際しては、新しい測定法（特に分析法）は従来の分析法に比べて同一の測定値であることは勿論のこと、簡便で、高精度、高感度でなければならない。今回の報告では、雨水分析の精度を上げるために現在最も良い方法であると考えられる新しい方法についても言及する。

2. 雨水成分の分析法

現在、主に行われている雨水成分の測定項目は pH、導電率（以下、E. C. と略）、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ の10項目であり、pH はガ

ラス電極法、E. C. は導電率計による方法、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- はイオンクロマトグラフィー（以下、I C 法と略）、 Na^+ 、 K^+ は炎光々度法、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は原子吸光法、 NH_4^+ は吸光々度法（インドフェノール法）で主に行われている¹⁰⁾が、最近は上記の5種の陽イオンは I C 法で行われつつある。

2. 1 pH

pH 測定は、J I S Z 8802¹¹⁾で示されるガラス電極法で計測している。しかし、雨水試料のように pH 緩衝能¹²⁾が小さく、導電率も低い試料では pH 測定において、pH 指示値がふらつき、安定しないあるいは再現性がない状況が生じる場合が多々ある。pH 測定は基本的にはガラス電極、比較電極および温度補正電極（自動温度補正をする場合）の3本からなる電極系を用いて測定している。もっとも、最近ではこれらの前二者を一体化した複合型電極あるいは三者を一体化した一本型電極が主流になっているが、pH が測定しにくいということはこれら三者の内、ガラス電極と比較電極の基本的な特性によるものと考えられている。このような原因としては、1) 試料の pH 緩衝能が低いために、pH ガラス電極のガラス膜の pH に対する応答が遅くなる。つまり、試料の pH 緩衝能が低い場合、ガラス表面で H^+ に選択的な可逆反応が平衡に達する時間は長く、つまり応答時間が遅くなる。一般の pH 電極を使用した場合でかつ試料の pH 緩衝能が低い場合、pH が測定出来る限界は経験的に $10 \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ と言われている。2) 試料の pH 緩衝能が小さいことから、微量成分の汚染（測定容器、大気中のガス成分等）が試料の pH に影響を及ぼす。3) 比較電極からしみ出る内部液が試料の pH に影響を及ぼす。試料の導電率が比較的低い場合、比較電極から内部液（KCl 飽和溶液）が流れるにつれて、一般に pH の指示が低い方へドリフトする。導電率が小さい試料では試料液量が少ない場合にはこの影響は無視できない。4) 比

* 奈良県衛生研究所 Mitsubishi MATSUMOTO

** 国立環境研究所（現：国立公衆衛生院）Tsuguo MIZOGUCHI

較電極の内外の濃度差により被検液が液絡部より混入しやすく、この時液絡部において、液間起電力（電位）¹³⁾が発生する。また、被検液が液絡部を通過する時、導電率に反比例する大きさの流動起電力（電位）¹⁴⁾が発生し、上記の液間起電力（電位）に重複されてその大きさは試料毎に異なり一定しない。5) ガラス電極と比較電極を一体化した複合型電極あるいはガラス電極と比較電極および温度補正電極（自動温度補正をする場合）を一体化した一本型電極を用いた場合、pH 応答ガラスの真上に比較電極の液絡部が位置する構造のため静置すると比重の大きな内部液がゆっくりと下降して pH 応答ガラスの表面を覆い、その結果低緩衝能の試料の pH の指示値が不安定になることもある。6) pH 校正に用いる標準緩衝液と試料のイオン強度の違いによる液間起電力（電位）の差による誤差。標準緩衝液の導電率は mS/cm のオーダーであるのに対して、被検液である酸性雨の導電率は数 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から高々 $50\sim 100\mu\text{S}/\text{cm}$ である。したがってこのイオン強度の差が、標準緩衝液と試料とを測定する時に液間起電力（電位）の差が生じ、測定誤差を与える。もっとも様々な試料の液間起電力の差を極力押さえるために内部液として KCl 飽和溶液が用いられているが、極端にイオン強度の違う試料ではこの誤差は無視できない。そこでこのイオン強度の違いを解消するために、試料に一定量の中性塩溶液を添加する方法と二次標準液として強酸希釈液を用いる方法が提案されているが、二次標準液を用いるほうが合理的であると考えられている。

その他、pH 測定における誤差要因として、7) 試料の攪拌に伴う誤差があり、このことについて多くの報告^{15)~18)}があるが、その結果も様々であることより、現在では pH 測定中に試料を攪拌することの大きな利益を見いだすことが困難である。8) ガラス電極の起電力は温度により変化する。pH の温度補正がガラス電極の起電力の温度補正であって、試料の温度特性を補正するものでない。試料の温度特性はそれぞれの液の種類により異なるため補正することが出来ない。したがって、標準液の温度と被検液の温度差を $\pm 1^\circ\text{C}$ で一致させることが高精度測定では必要である。9) 試料残留液による誤差。前に分析した試料が残留することにより残留液間起電力（電位）¹⁹⁾を生じ誤差となる。特に pH 値が大きく異なる時に問題となる。10) 電極の劣化による誤差。pH 計のガラス電極は検定制度が確立されているが、比較電極については検定制度が確

立されていない。したがって、比較電極の内部液の劣化、あるいは液絡部の汚れによる目詰まりによる誤差が生じる。11) 静電気による誤差。ガラス電極は抵抗が高く、静電氣的な雑音に対して敏感である。そのため静電気が帯電しないように注意する。

以上の問題点を考慮して酸性雨のような低導電率でかつ pH 緩衝能の低い試料の pH を測定する上で最良の結果を得るためには以下に列記した事柄に注意して測定すれば良い結果が得られると考えられる。

- 1) 大気汚染 (HCl , HNO_3 , CO_2 , NH_3 等) に注意する。
- 2) 試料の液量をたっぷりと用意する。
- 3) 3 本個別電極系を用いる。
- 4) 酸性雨測定用の専用電極系を用いる（出来ればチェック用にもう 1 本）。
- 5) 試料瓶はガラス製でなくポリ容器を使用。
- 6) 内部液は毎月交換。
- 7) ガラス電極部および比較電極の内部液の流出を一定にするために液絡部は特に奇麗に。
- 8) 比較電極に液絡部の大きいスリーブ型（ダブルジャンクション型）を用いる。
- 9) 攪拌は特に必要は認められない。
- 10) 標準緩衝液と試料液の温度差を $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に収める。
- 11) pH 4, 7, 9 の標準緩衝液で 3 点校正を行う。あるいは pH 4, 7 の標準緩衝液で 2 点校正を行い pH 9 の値の確認を行う。
- 12) 電極系は測定の度に洗浄する。
- 13) pH 電極を試料液で十分共洗いする。あるいは試料類似液にあらかじめ浸しておく。
- 14) 出来れば清浄な密閉容器を用い、窒素あるいはアルゴンガスでバージする。

以上の理由により酸性雨のように低緩衝能でかつ低導電率の試料の pH 測定にはかなりの注意を要するので、より簡便に、かつ高精度で酸性雨試料の pH を測定するためには上記の問題点をなくす根本的な工夫が pH 計に必要である。

そこで、比較電極系において、従来、電極の液絡部より内部液を流出させていた方式に変えて、試料と内部液とを吸引して液絡部ユニットにて試料と内部液とを混合させることにより比較電極とするフロー分析用比較ユニットを使用すれば、上記の問題点は解決する。

フロー分析用比較ユニットは、図-1 に示したように試料をポンプ P_1 にて吸引し、内部液を P_2 にて圧

図-1 フロー分析用比較ユニットの概略図

図-2 フロー分析用比較ユニットを使用した時の pH 指示値の変化

送すると液絡部にて試料と合流して廃液される。液絡部を試料で常に洗浄するので、液間起電力の発生が少なく内部液による試料の汚染もなく安定した測定が可能である。なお、測定条件として比較電極：充填型 Ag/AgCl 電極、内部液：3.3NKCl、サンプル吸引時間：10秒、液流量：サンプル 6 ml/min 内部液 0.6 ml/min で行った。上記の条件では使用したサンプル量は 1 ml、内部液は 0.1 ml であった。このユニットは電導度 $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上の試料で使用でき、これらの電導度領域での pH 測定の再現性は $\pm 0.05\text{pH}$ であった。また、pH の指示値は図-2 に示したように、試料を吸引中、アルカリ側に大きく変動するが、吸引終了後、急速に酸性側に戻り 30 秒程度で安定し、1 分程度で測定可能である。以上のことより、フロー分析用比較ユニットを使用することにより、低導電率の試料を簡単に、安定に、また試料を内部液で汚染することなく測定でき、同時に E. C. の測定も可能である。

2. 2 E. C.

E. C. 測定は J I S K 0102²⁰⁾ で示される方法に基づき 25°C における値に換算して行っている。E. C. は「断面積 1cm^2 、距離 1cm の相対する電極間にある溶液

がもつ電気抵抗の逆数」と規定されている。E. C. は通常市販の E. C. 計で測定し、測定範囲は $0.05 \mu\text{S}/\text{cm}$ の超純水から $1\text{S}/\text{cm}$ まで測定出来る。セル定数は電導度セル固有の値であり、標準液の E. C. を測定して求める。セル定数は「1」であることが理想であるが、製造上 $0.9 \sim 1.1$ の範囲でばらつく。溶液の E. C. は温度が変わると変化する性質がある。そのため単に E. C. を表示しただけでは意味がなく、J I S K 0101, J I S K 0102 では「水の試験では 25°C の値を用いる」と規定されている。溶液の E. C. は強酸、強アルカリを除いて、一般に温度 1°C の上昇に対して 2% 程度増大し、溶液の種類あるいは濃度により異なる。E. C. の測定法として電極法、電磁誘導法、高周波法があるが、試験室等では通常電極法が用いられている。電極法には 2 極法の外、3 極法、4 極法があり、4 極法は分極および汚れに強い性質があるが、試験室等では通常 2 極法が用いられている。高周波法は E. C. が高くなると周波数の高い交流を流すことにより分極抵抗が低くなり、高精度測定が可能である。市販の E. C. 計では $0 \sim 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ で 80Hz 、 $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上で 3kHz と周波数を切り替えている。その他電磁誘導法は電磁誘導により E. C. を測定するもので、汚れや分極の影響が少なく、高導電率領域（海水等）に有用であるが、反面、低導電率測定には不適である。E. C. セルは長期間使用中に、汚れの蓄積等によりセル定数が変化する。したがって、標準液でセル定数の測定、検定を定期的に行わなければならない。一般に、標準液として塩化カリウム溶液を用い、 0.01mol の KCl 溶液の E. C. (25°C) を $146.93 \mu\text{S}/\text{cm}$ として行っている。

酸性雨の E. C. は上記で示した pH の測定程問題がなく、通常の測定で十分測定可能である。

2. 3 陰イオン (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)

上記の 3 種の陰イオンの分析は I C 法^{3, 21)} で迅速にかつ高精度・高感度測定が行われている。これまで I C 法はサプレッサーが必要なサプレッサー型 I C²²⁾ (以下、S-I C と略) が主に酸性雨の測定に用いられており、これらの適用については数多くの報告^{4, 6, 21)} があるので、詳細は報告を参照されたい。ところで、最近、検出器のセルを含む流路系を高性能の恒温槽で精度良く温調することによりサプレッサーを必要としないノンサプレッサー型 I C (以下、NS-I C と略) が開発され、雨水中の陰イオン分析に使用されつつある²³⁾。I C は検出器として電気伝導度検出器を用いているため、S-I C はサプレッサーにより、溶離液

(移動相)のイオンを除去してバックグラウンドの電気伝導度を低くして感度を上げているが、NS-ICはイオン交換体の交換容量を下げた電気伝導度の小さくかつ低濃度の有機酸(2.5mM フタル酸-2.4mM トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン混合溶液)を溶離液(移動相)として用いて分離を行っているにもかかわらず、溶離液(移動相)のバックグラウンドの電気伝導度がS-ICに比べると10倍程度高い(200~300 μ S/cm)ため、特にセルを含む流路系を高性能な高温槽で精度良く(0.1 $^{\circ}$ C以内)温調することが高感度で安定した分析を行ううえで極めて重要な条件である。これまでのNS-ICは温度制御に問題があり、そのため精度、再現性がS-ICに比べて劣っていた²⁴⁾。しかし、上記で述べたように検出器のセルを含む流路系を高性能の恒温槽で精度良く温調(0.006 $^{\circ}$ C以内)することによりサプレッサーを必要としない高感度・高精度のNS-ICが開発され、雨水中の陰イオン分析に使用されつつある。NS-ICは図-3にその概略図を示したように非常に簡単な構造で、そのため価格も安く、小型軽量で操作性、保守性およびランニングコストに優れ、雨水分析に最も適している。また、表1にNS-ICの再現性、表2にNS-ICとS-ICによる検出限界の比較、そして表3にNS-ICとS-ICによる雨水試料の測定値の比較を示した。また、図-4にNS-ICによる雨水試料の陰イオン成分分析のクロマトグラムを示した。このことよりNS-ICは従来型のS-ICに比べ再現性、検出限界において優れており、雨水試料の測定値について

図-3 NS-ICの概略図

表1 NS-IC法の再現性

イオン	標準試料		雨水試料	
	濃度 (μ g/ml)	変動係数 (%)	濃度 (μ g/ml)	変動係数 (%)
Cl $^{-}$	5.0	0.05	0.86	0.09
NO $_3^{-}$	5.0	0.08	1.76	0.12
SO $_4^{2-}$	5.0	0.13	3.03	0.17

注入量: 200 μ l表2 NS-IC法とS-IC法との検出限界の比較²³⁾

イオン	NS-IC法* (μ g/ml)	S-IC法** (μ g/ml)
Cl $^{-}$	0.002	0.01
NO $_3^{-}$	0.007	0.06
SO $_4^{2-}$	0.005	0.05

* 注入量: 200 μ l

** 文献21参照

表3 NS-IC法とS-IC法による雨水試料の分析値の比較²³⁾

イオン	NS-IC法 (μ g/ml)	S-IC法 (μ g/ml)	NS-IC/S-IC*
Cl $^{-}$	2.02 $\pm$ 1.72	2.03 $\pm$ 1.72	0.99
NO $_3^{-}$	2.23 $\pm$ 1.21	2.27 $\pm$ 1.24	0.98
SO $_4^{2-}$	4.00 $\pm$ 1.99	3.98 $\pm$ 1.97	1.01

試料数: 20 * NS-IC法とS-IC法の比

図-4 NS-IC法による陰イオンのクロマトグラム

も同じ測定値であった。以上のことより、雨水の陰イオン成分の測定は今後、益々、NS-ICが従来型のS-ICと同様に用いられると考えられる。

2. 4 陽イオン (Na $^{+}$, K $^{+}$, Ca $^{2+}$, Mg $^{2+}$, NH $_4^{+}$)

これまで雨水中の陽イオン分析において、IC法では1価および2価の陽イオンを同時に分析できなかったため、上記の5種のイオンを同時に分析できないことと、感度面で原子吸光法、蛍光光度法等に劣っていることより、雨水試料のルーティン分析法としてNa $^{+}$, K $^{+}$ は蛍光光度法、Ca $^{2+}$, Mg $^{2+}$ は原子吸光法、NH $_4^{+}$ は吸光光度法(インドフェノール法)で行われてきた¹⁰⁾。しかし、Ca $^{2+}$, K $^{+}$ の測定にはLaCl $_3$ やCsClを添加しなければならない¹⁰⁾ことや、3通りの異なった手法(蛍光光度法、原子吸光法、吸光光度法)を用いなければならぬかなり面倒であった。そこで、IC法で1価および2価の陽イオンを同時に分析する方法としてステップグラジュエント法²⁵⁾が試みられたが、2種の溶離液を用いるため電気導電率検出器ではベ-

スラインが大きく変化するので雨水試料のような低濃度のイオン測定には不適であった。

しかし、最近、I C法において1種の溶離液で2種のカラムを用い、溶離液の流路を変えることにより、1価および2価の陽イオンを同時にかつ迅速に分析することができるカラムスイッチング法が開発された。この方法はカラムとして2種の陽イオン分析カラムを用い、溶離液として20mM HCl-0.2mM DAP・HCl (DL-2, 3-ジアミノプロピオン酸-塩酸) 混合溶液で、流量2.0ml/minで分析を行えば、図-5に示すように約8分間で雨水中の上記の1価および2価の5種の陽イオンの同時測定が可能であり、かつサンプルループとして500 μ lを用いれば再現性も良好で、定量限界も0.01 μ g/ml以下で測定できる²⁶⁾。しかも、最近ではI C法において、1種の分析カラムと1種の溶離液(移動相)で1価および2価の陽イオンを同時に測定する方法がS-I C法およびNS-I C法で開発されたが、感度面あるいは分離面において若干問題があるため、現段階では雨水試料の陽イオン成分の通常分析に使用することは困難であるが、将来有

図-5 カラムスイッチング法による陽イオンのクロマトグラム

図-6 NS-I C法による陽イオンのクロマトグラム

望視されており、現在検討されている。図-6にNS-I C法による雨水中の陽イオン分析のクロマトグラムを示した。このように、雨水中の陽イオン成分の分析は近い将来陰イオン成分と同様にI C法にとって代わると予想される。なお、I C P法による4種の陽イオン成分(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})の同時分析も検討されている。

3. 測定データの検定

上記で測定した10項目の一連の測定値(測定データ)の信頼性を確認することは測定と同様に極めて重要である。特に、分析を複数の担当者、機関で行った時には、測定データの信頼性を確認することは必須の事項である。最近では、パーソナルコンピュータの発達により、容易にかつ迅速に測定データの信頼性を確認することができる。現在、以下に述べる陽イオンと陰イオンのイオンバランスによる方法およびE. C.の実測値と理論計算値の比較による方法の二つの方法で主に測定データの確認が行われている²⁾。

3. 1 陽イオンと陰イオンのイオンバランスによる方法

イオンバランスによるチェックは雨水中の各イオン濃度($\mu\text{g}/\text{ml}$)を当量濃度($\mu\text{eq}/\text{ml}$)に変換して、次の3種の方法のいずれかを用いて行われている。

$$R I = C / A \quad (1)$$

$$\Delta I = (|C - A|) / (C + A) \quad (2)$$

$$h = (A - C) / A \quad A > C, \quad h = (A - C) / C \quad C \geq A \quad (3)$$

ここでA, Cはそれぞれ陰イオン(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)の当量濃度の和、陽イオン(H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})の当量濃度の和である。

式(1)の方法によるチェックは我が国において広く用いられており^{27~29)}、RIが0.8~1.2の範囲を越えるときに再分析を行っている。また式(2)の方法によるチェックは欧米で広く用いられており³⁰⁾、通常 ΔI が0.1以上の時に再分析がなされている。式(3)の方法によるチェックは最近Hara等³¹⁾により提案されており、現在検討されている。

これらのチェックは機械的にスクリーニングするには非常に有効であるが、低濃度のサンプルでは各成分濃度の測定値のばらつきが大きくなるため考慮が必要である。またpH 5以上のサンプルでは炭酸イオン(HCO_3^-)を含むため、炭酸イオンを考慮したイオンバランスが必要である。なお、pH 5以下のサンプル

ではイオンバランスに炭酸イオンの影響は殆どないという報告³²⁾がある。しかしながら、これらのイオンバランスによるチェックは多少は問題があるにせよ大部分のサンプルに対して有効である。

ところで、筆者らは最近、誤差論よりイオンバランスの精度管理を検討している。つまり、雨水中の測定した3種の陰イオンの当量濃度を A_1 , A_2 , A_3 , また、5種の陽イオンの当量濃度を C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 とすると全陰イオンの当量濃度 TA および全陽イオンの当量濃度 TC は

$$TA = A_1 + A_2 + A_3$$

$$TC = C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5$$

と表すことが出来る。ここで、各イオン成分濃度（当量濃度）の測定誤差を

$$A_1 : \sigma(A_1), A_2 : \sigma(A_2), A_3 : \sigma(A_3)$$

$$C_1 : \sigma(C_1), C_2 : \sigma(C_2), C_3 : \sigma(C_3), C_4 : \sigma(C_4), C_5 : \sigma(C_5)$$

とすると、

TA および TC の測定誤差 $\sigma(TA)$ および $\sigma(TC)$ は誤差伝播則³³⁾より各々、

$$\sigma^2(TA) = \sigma^2(A_1) + \sigma^2(A_2) + \sigma^2(A_3)$$

$$\sigma^2(TC) = \sigma^2(C_1) + \sigma^2(C_2) + \sigma^2(C_3) + \sigma^2(C_4) + \sigma^2(C_5)$$

と表すことができる。

ここで測定の変動係数を5%程度と見積もれば各イオン成分について

$$\sigma(A_1)/A_1 = 0.05, \dots, \sigma(C_5)/C_5 = 0.05$$

と表すことが出来る。

ここで、イオンバランスとして、

$$\Delta I = |TA - TC|$$

とすれば、 TA と TC が一致していれば $\Delta I = 0$ となる。一方、 TA と TC が一致していなければ ΔI は $\neq 0$ となる。したがって、イオンバランス ΔI の許容範囲を ΔI の測定誤差 $\sigma(\Delta I)$ 範囲とすれば、

$$\Delta I \leq 3\sigma(\Delta I) \text{ ただし、} \sigma^2(\Delta I) = \sigma^2(TA) + \sigma^2(TC) \text{ であればイオンバランスが良く、一方、}$$

$$\Delta I > 3\sigma(\Delta I)$$

であれば、イオンバランスが悪く再分析を行う。このような方法は現在検討中であり、詳細³⁴⁾は後日紹介するつもりである。

3. 2 E. C. の実測値と理論計算値による方法

イオンバランスによるチェックと同様に E. C. の実測値と計算値を用いる方法があり、次の2種の方法がある。

$$RE = Eo/Ec \quad (4)$$

$$\Delta 2 = (|Eo - Ec|)/(Eo + Ec) \quad (5)$$

ここで Eo , Ec は、それぞれ E. C. の実測値、計算値である。ただし、 Ec は次式により求める。 $Ec = \sum \lambda_i C_i$ ($i = 1 \sim 9$) ここで、 λ_i , C_i は各々 i 番目のイオンの極限当量伝導率³⁵⁾ ($\mu S/cm$) と当量濃度 ($\mu eq/l$) であり、 λ_i の値 ($25^\circ C$) は各々 SO_4^{2-} : 80.02, NO_3^- : 71.46, Cl^- : 76.35, H^+ : 349.81, Na^+ : 50.10, K^+ : 73.50, NH_4^+ : 73.55, Ca^{2+} : 59.5, Mg^{2+} : 53.05 である。

式(4)の方法によるチェックは我が国において式(1)と同様に広く用いられており³⁶⁾, RE が $0.8 \sim 1.2$ の範囲を越えるときに再分析を行っている。また、式(5)の方法によるチェックは式(2)と同様に欧米で広く用いられており³⁷⁾, 通常 $30 \mu S/cm$ 以上の試料を対象に $\Delta 2$ が 0.1 以上の時に再分析がなされている。

これらのチェックは上記で示したイオンバランスによるチェックと同様に、機械的にスクリーニングするには非常に有効であるが、低濃度（低導電率）のサンプルあるいは、 pH が5以上のサンプルについても炭酸イオンの影響が考えられる。また H^+ の当量導電率³⁵⁾ が349.81と他のイオンに比べて相当大きいので、 pH の測定精度が大きく影響している。ちなみに HCO_3^- の当量導電率は44.5であるため、 HCO_3^- が他のイオンと同程度存在すれば無視できない値である。

なお、 Eo と Ec のチェックについても誤差論より計算でき、詳細は後日紹介する。

3. 3 その他の方法

3. 3. 1 雨水中の Na^+ と Cl^- の当量比による方法

上記の2種のチェックの外に雨水中の Na^+ と Cl^- の当量比が1に近いことより、データのチェックに用いることができる。

ただし、全イオン濃度が数百 $\mu eq/l$ 以下の試料ならびに pH が異常に高い ($pH > 6$) あるいは低い ($pH < 3.5$) の時には注意を要する。

3. 3. 2 SO_4^{2-}/NO_3^- の当量比による方法

河過式採取器の降下量の当量比の年平均値は太平洋側では $0.3 \sim 0.9$ であり、一方、日本海側では 0.2 前後である³⁸⁾。これらの値よりも大幅に異なった測定値に対しては検討を要する。

3. 3. 3 雨水中の各イオン成分の濃度と降下量による方法

我が国において環境庁が1984年から1987年までに全国14地点でモニタリング調査を行った結果が我が国に

表4 我が国における雨水中の pH および各イオン成分の濃度と降水量の年平均値

	濃 度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	降水量 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{年}$)
pH	4.4—5.5	7—54
SO_4^{2-}	1.69—4.59	1670—4370
NO_3^-	0.46—3.06	720—3250
Cl^-	0.67—7.45	1060—7130
Na^+	0.28—4.07	540—3760
K^+	0.04—0.49	66—380
NH_4^+	0.14—1.39	250—1290
Ca^{2+}	0.21—3.07	380—1980
Mg^{2+}	0.04—0.47	72—500

における雨水中のイオン成分の濃度および降水量の基準値と考えられ、これらの測定よりもはるかに大きいあるいは小さい値の測定値についてはデータの検討が必要である。表4に pH および各イオン成分の濃度および降水量の年平均値の範囲を示した³⁹⁾。

3. 4 全公研近畿・北陸・東海支部における雨水分析のクロスチェック

平成元年度に支部の16機関で上記の10項目の雨水分析のクロスチェックが行われ、その詳細は報告⁴⁰⁾を参照されたい。クロスチェックに用いた試料は、神戸市内での実際の降雨を採取したもので、比較的低 pH、高導電率の降雨 (pH=3.8, E. C.=110 $\mu\text{S}/\text{cm}$) を数個の受器で約 5 ℓ 採取し、それを均質になるように混合したものを用い、クロスチェックの方法は幹事機関 (兵庫県立公害研究所) で試料を分析した後、それぞれ約 250ml ずつをポリプロピレン製容器に入れ、各機関に配布して行った。その結果、いずれの項目についても良い一致が見られ、機関間の標準偏差も極めて小さかった。ただし、金属イオンについては少しバラツキが見られたが、満足できる結果が得られた。

4. 成分分析における問題点

4. 1 雨水試料の安定性

主に、雨水試料の pH, E. C., SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ の安定性について詳細に調べられており⁴¹⁾、これらのうち、殆どの成分はポリエチレン容器中、冷暗所で長期間 (例えば数年) 保存しても安定であり、濃度減少しない。また、1 年程度室内放置すると、pH の明らかな上昇が認められている。一方、閉鎖系のガラス容器に入れた雨水は、室内に 1 カ月間程度放置しても、殆どの成分は濃度変化しない。しかしながら、いずれの条件においても、例外的に pH と NH_4^+ 濃度が大きく変化する試料が存在する。

このように通常の雨水の分析では、主成分は安定である。ただし、雨水成分の濃度の変化をもたらす因子

は光、温度、共存粒子、ガスの溶解そして細菌の存在によると考えられるので、考慮する必要がある。

4. 2 低濃度の試料

低濃度の試料は高濃度の試料に比べて、定量限界付近の値を測定するため精度の確保が困難であり、またわずかな汚染に対しても測定誤差が生じやすいので測定機器および測定器具の使用に特に注意が必要である。

4. 3 その他の成分 (アルデヒド、有機酸、 H_2O_2 , S (IV) 等)

雨水中のアルデヒド類は HPLC 法 (高速液体クロマトグラフ法)⁴²⁾、有機酸は ICE 法 (排除型イオンクロマトグラフ法)⁴³⁾、 H_2O_2 は蛍光々度法⁴⁴⁾、S (IV) は IC 法⁴⁴⁾で行う。ただし、これらの成分は非常に不安定のため採取時にそれぞれに安定剤が必要である。詳細は既報の論文等^{42~44)}を参照されたい。

5. おわりに

はじめにも述べたように酸性雨研究の基礎は正確な雨水成分の測定値を得ることであり、その結果、正しい酸性雨の評価が可能となる。雨水分析について IC 法は計り知れないほど大きな貢献をしてきたが、一方、低濃度の試料における測定や不安定な成分の測定について問題は残されているが、雨水試料の測定は最も分析し易い半面、相当の注意を要し、また意義のある環境試料の一つであると言える。それゆえに、一層の高度度、高精度そして迅速な分析法の確立が望まれる。

なお、本報告は第32回大気汚染学会 (1991年：於北九州市) で『測定の基本問題分科会』において標記の題『雨水分析における精度管理について』で講演した内容を整理したものである。

本報告を作成するにあたり兵庫県立公害研究所の玉置元則次長より有益な御助言をいただきました。

また、兵庫県立公害研究所の平木隆年主任研究員、(株)東亜電波工業社の井上豊氏、(株)日本ダイオネクス社の本勝正信氏、(株)島津製作所の西村雅之氏より貴重な資料を御提供していただきました。ここに、深謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 小林 稔：なぜ今「酸性雨共通試料によるクロスチェック」か—酸性雨共通試料によるクロスチェック実施の現状と課題—, 全国公害研究会誌, 16(3), 44—45 (1991)
- 2) 環境庁大気保全局編：酸性雨等調査マニュアル, pp. 7—17, 平成2年3月
- 3) 環境庁大気保全局編：酸性雨等調査マニュアル, pp. 18—

- 32, 平成2年3月
- 4) 環境庁酸性雨対策検討会大気分科会編：酸性雨測定法に関する資料集，平成2年3月
 - 5) 環境庁酸性雨対策検討会大気分科会編：酸性雨測定法に関する資料集（Ⅱ），平成3年3月
 - 6) 玉置元則，平木隆年，光木偉勝，松本光弘：雨水成分の分析法—基本操作と問題点—，環境技術，14，1—19（1985）
 - 7) The MAP3S/RAINE Research Community：The MAP3S/RAINE precipitation chemistry network—Statistical overview for the period 1976—1980—，*Atmos. Environ.*，16，1603—1631（1982）
 - 8) Thrane, K. E.：Report on the first intercomparison of analytical methods within the EMEP, EMEP/CCC Report 2/78, Chemical Coordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research（1978）
 - 9) 原 宏：酸性雨—第3講 酸性雨のデータをどうみるか—，大気汚染学会誌，26(3)，A51—59（1991）
 - 10) 環境庁大気保全局編：酸性雨等調査マニュアル，pp.26—30，平成2年3月
 - 11) 日本規格協会編：JISハンドブック公害関係，pp.985—988，日本規格協会，東京（1989）
 - 12) 日本化学会編：新実験化学講座1 基本操作 [1]，p.191（丸善）1975
 - 13) 日本化学会編：化学便覧 基礎編Ⅱ（改訂3版），pp.481—482，丸善（1984）
 - 14) 井上 敏；小谷正雄；玉虫文一；富山小太郎：岩波理化学事典（増訂版），p.1425，岩波（1958）
 - 15) Sisterson, D. L.；Wurfel, B. E.：Methods for reliable pH measurements of precipitation samples, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*，18(3)，143—165（1984）
 - 16) Schuler, P.：pH—Messung in sauerem Regen, *GIT. Fachz. Lab.*，29(12)，1236—1240（1985）
 - 17) Marinenko, G.；Paule, R. C.；Koch, W. F.；Knodel, M.：pH measurements in rainwater. Effect of variable on pH measurement in acid-rain-like solution as determined by raggedness tests, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*，91(1)，17—22（1986）
 - 18) Brennan, C. J.；Peden, M. E.：Theory and practice in the electrometric determination of pH in precipitation, *Atmos. Environ.*，21(4)，901—907（1987）
 - 19) 環境庁酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨測定法に関する資料集（Ⅱ），p.65 平成3年3月
 - 20) 日本規格協会編：JISハンドブック公害関係，pp.743—744，日本規格協会，東京（1989）
 - 21) 松本光弘，板野龍光：イオンクロマトグラフィーによる雨水中のイオン分析の検討，大気汚染学会誌，19，247—254（1984）
 - 22) Small, H.；Stevens, T. S.；Bauman, W. C.：Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductometric Detection, *Anal. Chem.*，47，1801—1809（1975）
 - 23) 松本光弘：ノンサプレッサー型イオンクロマトグラフィーによる雨水中の陰イオン成分の分析，大気汚染学会誌，26，39—44（1991）
 - 24) Gjerde, D. T.；Fritz, J. S.；Schmuckler, G.：Anion Chromatography with Low—Conductivity Eluents, *J. Chromatogr.*，186，509—519（1979）
 - 25) 角脇 恰：イオンクロマトグラフィーによる雨水および大気エアロゾル水溶性成分中のカチオンの分析，公害と対策，23(12)，1167—1171（1987）
 - 26) 松本光弘：投稿中
 - 27) Munger, J. W.；Eisenreich, S. J.：Environ. Sci. Technol.，17，32A—42A（1983）
 - 28) Pratt, G. C.；Coscio, M. R.；Krupa, S. V.，*Atmos. Environ.*，18，173—182（1984）
 - 29) Guiang, S. F. Ⅲ；Krupa, S. V.；Pratt, G. C.：ibid.，18，1677—1682（1984）
 - 30) Kallend, A. S.；Marsh, A. R. W.；Pickles, J. H.；Proctors, M. V.：ibid.，17，127—137（1983）
 - 31) Hara, H.；Sekiguchi, K.；Ujiie, A.：A Quantitative Index of the Ion Balance for Precipitation Chemistry, *Environ. Technol. Lett.*，7，597—600（1986）
 - 32) 原 宏，関口恭一，氏家淳雄：イオンバランスについての定量的指標と溶解二酸化炭素の寄与の評価について，第27回大気汚染学会講演要旨集，p.255（1986）
 - 33) 千原秀昭編：物理化学実験法，pp.278—287，東京化学同人，東京（1968）
 - 34) 投稿準備中
 - 35) 日本化学会編：化学便覧 基礎編Ⅱ，pp.1191—1192，丸善，東京（1975）
 - 36) 環境庁大気保全局編：酸性雨等調査マニュアル，p.39，平成2年3月
 - 37) Campbell, S.；Scott, H.：Quality assurance in acid precipitation measurements, 'Quality assurance for environmental measurements', ASTM STP 867, Philadelphia, 272—283（1985）
 - 38) 環境庁酸性雨対策検討会大気分科会編：酸性雨対策調査報告書，pp.78—131 平成2年1月
 - 39) 環境庁酸性雨対策検討会大気分科会編：酸性雨対策調査報告書，pp.39—62 平成2年1月
 - 40) 玉置元則，平木隆年：酸性雨共同調査におけるデータの質の管理，第31回大気汚染学会講演要旨集，p.398（1990）
 - 41) 玉置元則，平木隆年：雨水試料の安定性，第24回大気汚染学会講演要旨集，p.547（1983）
 - 42) 例えば，松本光弘，西川嘉孝，村野健太郎，福山 力：高速液体クロマトグラフィーによる雨水中のアルデヒドの定量，分析化学，36，179—183（1987）
 - 43) 例えば，松本光弘：雨水中の有機酸—カルボン酸—のイオンクロマトグラフィーによる測定と濃度，大気汚染学会誌，23，64—71（1988）
 - 44) 例えば，松本光弘：雨水中の溶存性 SO_2 濃度と H_2O_2 濃度の測定，第8回イオンクロマトグラフィー討論会，12（1991）；松本光弘：雨水中の H_2O_2 濃度と溶存性 SO_2 濃度（Ⅱ）第31回大気汚染学会，7204（1990）；松本光弘：雨水中の H_2O_2 濃度と溶存性 SO_2 濃度，第30回大気汚染学会，6309（1989）