

日中VOC等環境ホット 이슈ー モニタリングに係る技術交流セミナー

日本の大気汚染物質に係る 標準物質体系

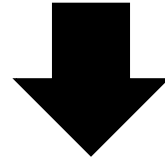
公益社団法人 日本環境技術協会

大気部会 主任技術員 加賀 健一郎

2018年6月10日

◆標準物質

なぜ標準物質が必要か？



測定機の信頼性確保のため
標準ガスを用いた確認(校正)が必要

◆校正

一般的に校正とは、測定機の出力を濃度表示するために、標準物質を基準として目盛付けをする作業であり、機器分析を行う際に最も重要な作業である。

校正の基本は、国家標準（またはSI単位）に「トレーサブル」でかつ「不確かさ」(Uncertainty)が明確にされている標準物質を用いることである。

◆不確かさ(Uncertainty)

「測定不確かさ」とは、その語感とは裏腹に、実は「測定データの『確かさ』」を示す指標なのです。

例えば、風にゆらぎがあるように、ある現象を表す数値というものもある小さい幅を持って変動しており、測定データは連続的で微細な動きを短時間にサンプリングして測定したという代表的な数値に過ぎません。これらのデータを計量学的・統計的に処理することで、この**変動の可能性(存在確率)の高い幅を範囲で示したものが測定不確かさ**です。

ISO/IEC 17025で認定された校正機関は、国際的な見積もりルールであるGUM (ISO/IEC Guide 98-3) に従って測定不確かさの評価をしていますから、その中身の透明性・整合性が確保できるのです。

◆不確かさ(Uncertainty)

測定不確かさは、ISO/IEC Guide 99:2007 [国際計量計測用語—基本及び一般概念並びに関連用語(VIM)]において、以下のように定義されています。

『用いる情報に基づいて、測定対象量に帰属する量の値のばらつきを特徴付ける負ではないパラメータ。』

従来計測分野で用いられてきた「誤差」、すなわち測定値と真の値との差という概念は、真の値が把握できることを前提としたものです。しかし、真の値は誰にも知ることはできません。それは測定には必ずばらつき、かたよりの要因が含まれるからです。測定不確かさの評価とは、真の値は誰にも分からない、という前提のもとに、そのようなばらつき、かたよりを総合的に評価し、真の値が含まれると考えられる区間を推定することをいいます。

◆本日の内容

- 大気汚染物質の分類
- 標準物質のある単一成分、混合物
- 標準物質のない単一成分、混合物

大気汚染物質の分類

◆日本の大気汚染物質測定機

- SO₂計
- NO_x計
- O₃計
- CO計
- NMHC計
- SPM計
- PM2.5計

◆大気汚染物質の分類

■単一組成

1種類の単体あるいは化合物のみで構成される物質

■混合物

複数の物質が混じり合ってきた物質

◆大気汚染物質の分類

■標準物質あり

校正に使用する標準物質が供給されている

■標準物質なし

校正に使用する標準物質が供給されていない

◆大気汚染物質の分類

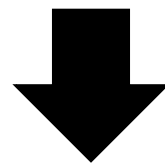
	標準物質がある	標準物質がない
単一成分	SO ₂ CO	O ₃
混合物	NO _x NMHC	SPM PM2.5

標準物質のある 単一成分、混合物

- SO₂計
- NO_x計
- CO計
- NMHC計

◆標準物質

標準物質がある



標準ガスが供給されている

◆標準ガス

標準ガスをISO Guide 30シリーズの定義で分類

■標準物質

一つ以上の規定特性について、十分均質、かつ、安定であり測定プロセスでの使用目的に適するように作成された物質

■認証標準物質

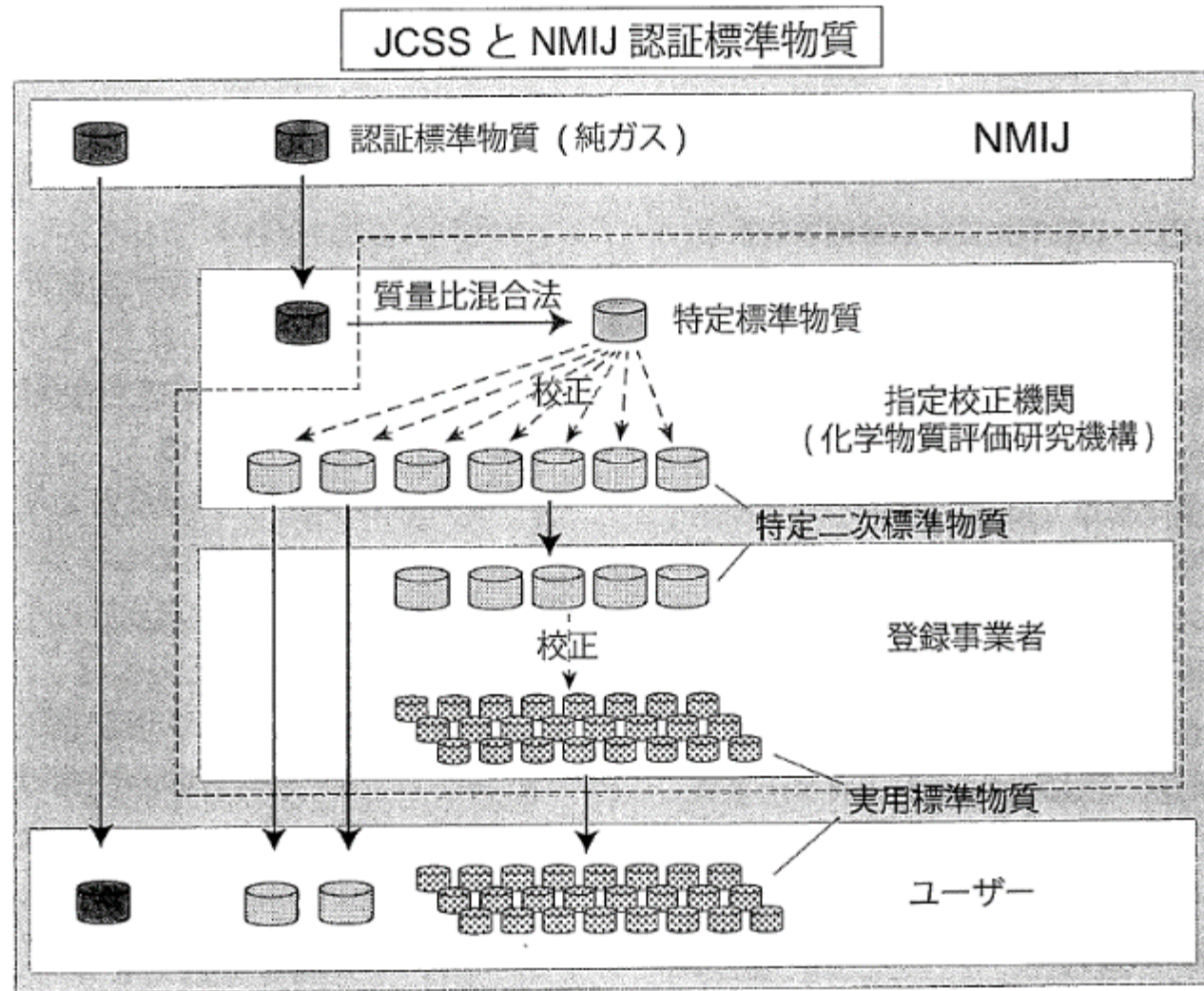
一つ以上の規定特性について、計量学的に適切な手順によって値づけされ、規定特性の値及びその不確かさ、並びに計量学的トレーサビリティを記載した認証書が着いている標準物質

■どちらにも該当しない

◆標準ガス供給体系

従来までの化学品検査協会による標準ガスの品質検定システム
1993年の計量法改正により「計量法に基づく構成事業者登録制度」(Japan Calibration Service System(JCSS))が導入され、**特定標準物質を頂点とした校正の連鎖による値付けに基づく供給体系となり、ISO/IEC 17025に準拠した品質システムで管理された国家標準(特定標準物質)にトレーサブルな標準ガスの供給が開始した。**

◆標準ガス供給体系



出典「シリーズ:産総研における標準物質の供給とSIトレーサビリティ-6」

◆標準ガス供給体系

NMIJ(国立研究開発法人産業技術総合研究所(AIST)計量標準総合センター)が供給する標準ガスは標準物質生産に関する国際規格ISO Guide 34及び校正に関する国際規格ISO/IEC 17025にしたがって生産され、SIトレーサブルな値が付与された認証標準物質。

JCSS標準ガスは、特定標準物質から実用標準物質までの校正の連鎖を主眼に置いたシステムにより供給され、そのシステムは校正能力に関する国際規格ISO/IEC 17025がベースとなっているが、JCSS標準ガスに関する技術指針において、保存安定性の評価が規定されており、また、特定標準物質からの校正の連鎖を通じてSI単位にトレーサブルとなっている。

◆標準ガス供給体系

NMIJ及びJCSS指定校正機関・各登録事業者は、IA JAPANによる**第三者認定を受けている**。各登録事業者はIA JAPANのJCSSプログラムにより、NMIJ及び指定校正機関であるCERI(一般財団法人化学物質評価研究機構)は、AS NITEプログラムにより認定を受けている。これらの認定プログラムでは、適切な品質システムが構築・運用されている点だけではなく技術面での審査も受ける。NMIJとCERIは、CIPM(国際度量衡委員会)が行う各国の計量研究所が参加する技能試験の結果により値付け能力が検証されている。またNMIJ・CERIは国際的な技能試験によりその技能が証明されているので、BIPM(国際度量衡局)が管理するKCDB(Key Comparison Database)に掲載されている範囲の**校正能力・標準物質生産能力が国際的に認められている**。

◆標準ガスの供給

計量法の第8章「計量器の校正等」に基づいて、計量器及び標準物質のトレーサビリティ制度が創設されているがこの制度における供給体系は次のとおりである。

- ① 経済産業大臣の指定を受けた**指定校正機関は、自らが保管する標準ガス製造装置を用いて特定標準物質(一次標準)を製造し、維持・管理を行う。**
- ② 経済産業大臣の認定を受けた**認定事業者は、指定校正機関で濃度値の値付けを受けた特定二次標準物質の維持・管理を行う。**指定校正機関は、特定二次標準ガスの値付けの際、jcss(一般にスモールjcssという。)のロゴマーク付きの**証明書**を発行する。

◆標準ガスの供給

③ 認定事業者は、自らが調製した実用標準物質の濃度を特定二次標準ガスの濃度値を基に値付けする。

④ 認定事業者は、標準ガスを市販する際にJcssのロゴマーク付きの証明書を1製品につき1枚発行することができる。

高圧ガス容器詰め標準ガスはこの制度によって供給され、計量法の計量器の校正に使用する標準ガスには、この制度に基づく1級又は2級の高圧ガス容器詰め標準ガスを使用する。

◆ JCSSより供給される無機系標準ガス

種類	範囲	相対拡張不確かさ($k=2$) (%)				
		jcoss	JCSS	jcoss	1級	2級
メタン標準ガス (空気希釈)	1volppm~50volppm		○		1.0	±2.0
プロパン標準ガス (空気希釈)	3.5volppm~500volppm		○		±1.0	±2.0
プロパン標準ガス (窒素希釈)	150volppm~1.5vol%		○		±1.0	±2.0
一酸化炭素標準ガス (窒素希釈)	3volppm~50volppm		○		±1.5	±2.5
	50volppm超~15vol%		○		±1.0	±2.0

出典「シリーズ:産総研における標準物質の供給とSIトレーサビリティ-6」より作成

◆ JCSSより供給される無機系標準ガス

種類	範囲			相対拡張不確かさ($k=2$) (%)		
		jcss	JCSS	jcss	1級	2級
二酸化炭素標準ガス (窒素希釈)	3volppm～300volppm					
	300volppm～500volppm		○		±1.0	±2.0
二酸化窒素標準ガス (空気希釈)	5volppm～50volppm		○		±5.0	—
酸素標準ガス (窒素希釈)	1vol%～25vol%		○		±1.0	±2.0
	98vol%～100vol%				±0.1	

出典「シリーズ:産総研における標準物質の供給とSIトレーサビリティ-6」より作成

◆ JCSSより供給される無機系標準ガス

種類	範囲			相対拡張不確かさ($k=2$) (%)		
		jcss	JCSS	jcss	1級	2級
一酸化窒素標準ガス (窒素希釈)	0.05volppm~0.5volppm	@0.1 volppm		4.5		
		@0.05 volppm		12		
	0.5volppm~1volppm		○			±5.0
	1volppm超~30volppm		○		±1.5	±2.5
	30volppm超~5vol%		○		±1.0	±2.0

出典「シリーズ:産総研における標準物質の供給とSIトレーサビリティ-6」より作成

◆ JCSSより供給される無機系標準ガス

種類	範囲			相対拡張不確かさ($k=2$) (%)		
		jcss	JCSS	jcss	1級	2級
二酸化硫黄標準ガス (窒素希釈)	0.1volppm~0.5volppm	@0.1 volppm		9		
		@0.05 volppm		19		
	0.5volppm~1volppm		○			±5.0
	1volppm超~50volppm		○		±1.5	±2.5

出典「シリーズ:産総研における標準物質の供給とSIトレーサビリティ-6」より作成

◆ JCSSより供給される無機系標準ガス

種類	範囲			相対拡張不確かさ($k=2$) (%)		
		jcss	JCSS	jcss	1級	2級
二酸化硫黄標準ガス (空気希釈)	50volppm超～1vol%		○			
	0.05volppm～0.1volppm	○				
アンモニア標準ガス (窒素希釈)	20volppm～100volppm	○			1.5	

出典「シリーズ:産総研における標準物質の供給とSIトレーサビリティ-6」より作成

◆ JCSSより供給される零位標準ガス

種類	範囲	JCSS
発生源用零位調整標準ガス (空気又は窒素)	メタン:0.1 vol ppm 以下	△
	一酸化炭素:0.1 vol ppm 以下	△
	二酸化炭素:0.1 vol ppm 以下	△
	窒素酸化物:0.005 vol ppm 以下	△
	二酸化硫黄:0.005 vol ppm 以下	△
環境用零位調整標準ガス(窒素)	一酸化窒素:0.1 vol ppb	△
環境用零位調整標準ガス(空気)	二酸化硫黄:0.2 vol ppb	△
揮発性有機化合物用零位調整ガス	ベンゼン:0.05 vol ppb	
	トリクロロエチレン:0.01 vol ppb	
	テトラクロロエチレン:0.01 vol ppb	
	クロロホルム:0.01 vol ppb	
	ジクロロメタン:0.01 vol ppb	
	1,2-ジクロロエタン:0.01 vol ppb	
	1,3-ブタジエン:0.01 vol ppb	
	アクリロニトリル:0.01 vol ppb	
	塩化ビニル:0.01 vol ppb	
	トルエン:0.01 vol ppb	
	エチルベンゼン:0.01 vol ppb	
	o-キシレン:0.01 vol ppb	
	m-キシレン:0.01 vol ppb	

出典「シリーズ:産総研における標準物質の供給とSIトレーサビリティ-6」

◆ JCSSより供給される有機系標準ガス

種類	範囲	相対拡張不確かさ (k=2) (%)
ジクロロメタン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.1
クロホルム標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	0.9
トリクロロエチレン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	0.9
テトラクロロエチレン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.5
1,2-ジクロロエタン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	0.9
ベンゼン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.8
1,3-ブタジエン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	2.6
アクリロニトリル標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	2.4
塩化ビニル標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	0.8
o-キシレン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.6
m-キシレン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.7
トルエン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.3
エチルベンゼン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.3
エタノール標準ガス(窒素希釈)	20 vol ppm ~ 500 vol ppm	0.7(500 volppm)
		1.1(100 volppm)
揮発性有機化合物9種混合標準ガス(窒素希釈であって各物質濃度が0.1 vol ppm以上 1.0 vol ppm以下のもの)	ベンゼン	1
	クロホルム	1.5
	ジクロロメタン	1
	1,2-ジクロロエタン	2
	トリクロロエチレン	1
	テトラクロロエチレン	1.5
	1,3-ブタジエン	1.5
	アクリロニトリル	5
塩化ビニル	1	

種類	範囲	相対拡張不確かさ (k=2) (%)
ベンゼン等5種混合標準ガス(窒素希釈であって各物質濃度が0.1 vol ppm以上 1.0 vol ppm以下のもの)	ベンゼン	1
	トルエン	1
	o-キシレン	1.5
	m-キシレン	2
	エチルベンゼン	2
揮発性有機化合物12種混合標準ガス(窒素希釈であって各物質濃度が1 vol ppmのもの)	1,1-ジクロロエチレン	1
	ジクロロメタン	2.2
	cis-1,2-ジクロロエチレン	1
	1,1,1-トリクロロエタン	1.5
	1,1,2-トリクロロエタン	1
	四塩化炭素	1.4
	ベンゼン	1.1
	1,2-ジクロロエタン	1.5
	トリクロロエチレン	1.6
	テトラクロロエチレン	1.7
	cis-1,3-ジクロロプロペン	2
	trans-1,3-ジクロロプロペン	1.1
揮発性有機化合物7種混合標準ガス(窒素希釈であって各物質濃度が1 vol ppmのもの)	アセトアルデヒド	12
	トルエン	1
	エチルベンゼン	1
	スチレン	1.2
	o-キシレン	1.4
	m-キシレン	1.2
p-キシレン	1.8	
アセトアルデヒド標準ガス(窒素希釈)	1 vol ppm	4.1

出典「シリーズ:産総研における標準物質の供給とSIトレーサビリティ-6」より作成

◆大気汚染計測器で使用する標準ガス

測定機の校正に使用する標準ガスには、計量法トレーサビリティ制度(JCSS)に基づく1級又は2級の標準ガスを使用する。この制度は、登録事業者であるメーカー等が値付けし、供給した標準ガスが、国家計量標準とつながりがあるということを対外的に証明する体系である。

計量法トレーサビリティ制度では有効期限は定められていない。しかし、標準ガスは、種類によって濃度が経時的に変化するものがあり、登録事業者であるメーカーは独自に保証期間または貸与期間として有効期限を設定している。

使用者としては、設定された期間内の使用が望ましく、有効期限が過ぎたものは、十分な残圧があっても新しいものと交換する。

◆大気汚染計測器で使用する標準ガス

環境大気常時監視自動測定機のうち、一酸化炭素、炭化水素測定機の校正、及び、二酸化硫黄、窒素酸化物測定機の校正に使用する校正用ガス調製装置の原料ガスとして、市販の高圧容器詰め標準ガスが利用される。

標準ガスは計量法のトレーサビリティ制度のもとで供給される「実用標準ガス」として一定の精度の範囲で濃度値が保証され、ユーザーの要求によりJCSS (Japan calibration service system: 一般にラージJCSSという。)の証明書が発行される。この制度は、認定事業者であるメーカーが値付けし、供給した標準ガスが、国家計量標準とつながりがあるということを対外的に証明する体系である。

◆校正

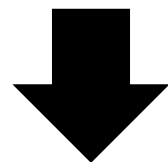
- | | | |
|-----------------|---|---|
| SO ₂ | → | <ul style="list-style-type: none">標準ガスを空気で希釈して使用 |
| CO | → | <ul style="list-style-type: none">標準ガスを直接使用 |
| NO _x | → | <ul style="list-style-type: none">標準ガスを空気で希釈して使用校正に使用するのはNO標準ガス |
| NMHC | → | <ul style="list-style-type: none">標準ガスを直接使用校正に使用するのはCH₄標準ガス |

標準物質のない 単一成分、混合物

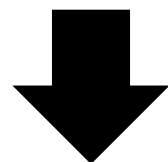
- O₃計
- SPM計
- PM2.5計

◆標準物質

標準物質がない



高圧容器詰め標準ガスが供給されていない



どうやって校正するの？

◆日本のO₃校正

【法規制】 … 大気汚染防止法第22条(常時監視)

大気汚染防止法施行規則第18条第1項第5号

第18条 令別第5の備考の環境省令で定める1時間値の算定は、次の各号に定める物質について、それぞれ当該各号に掲げる測定器を用いて、大気を連続して1時間吸引して行うものとする。

五 日本工業規格B7957に定める濃度の中性燐酸塩緩衝沃化カリウム溶液を用いた吸光光度法若しくは電量法によるオキシダント測定器であって **日本工業規格B7957に定める方法により校正を行ったもの** 又は紫外線吸収法若しくはエチレンを用いた化学発光法によるオゾン測定器

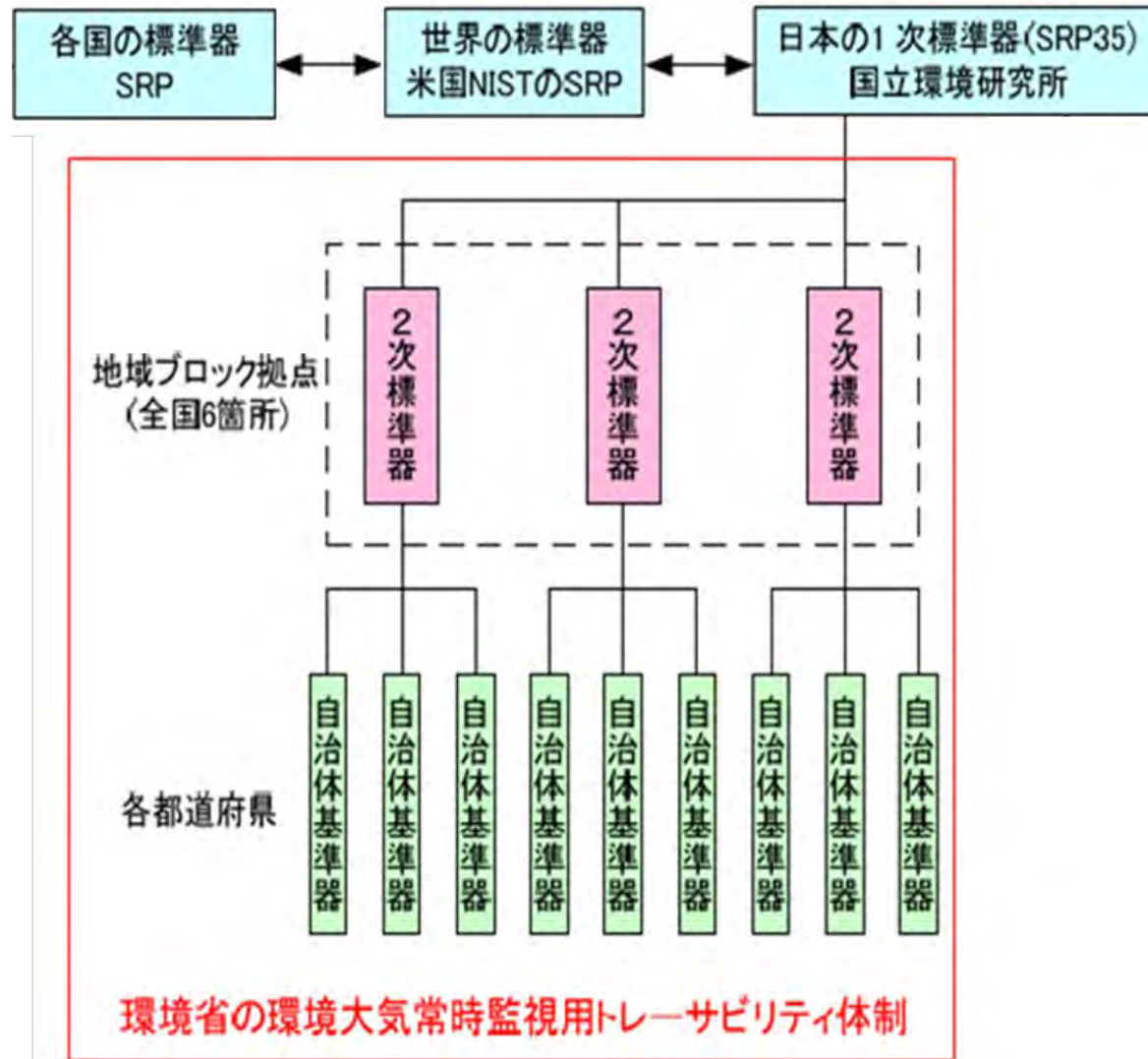
JIS B7957:1992(S51制定)
大気中のオゾン及びオキシダントの自動計測器
値付け方法→**KI法**

2006年改訂

JIS B7957:2006
大気中のオゾン及びオキシダントの自動計測器
値付け方法→【付属書2】**UV法**
【付属書3】KI法、GPT法

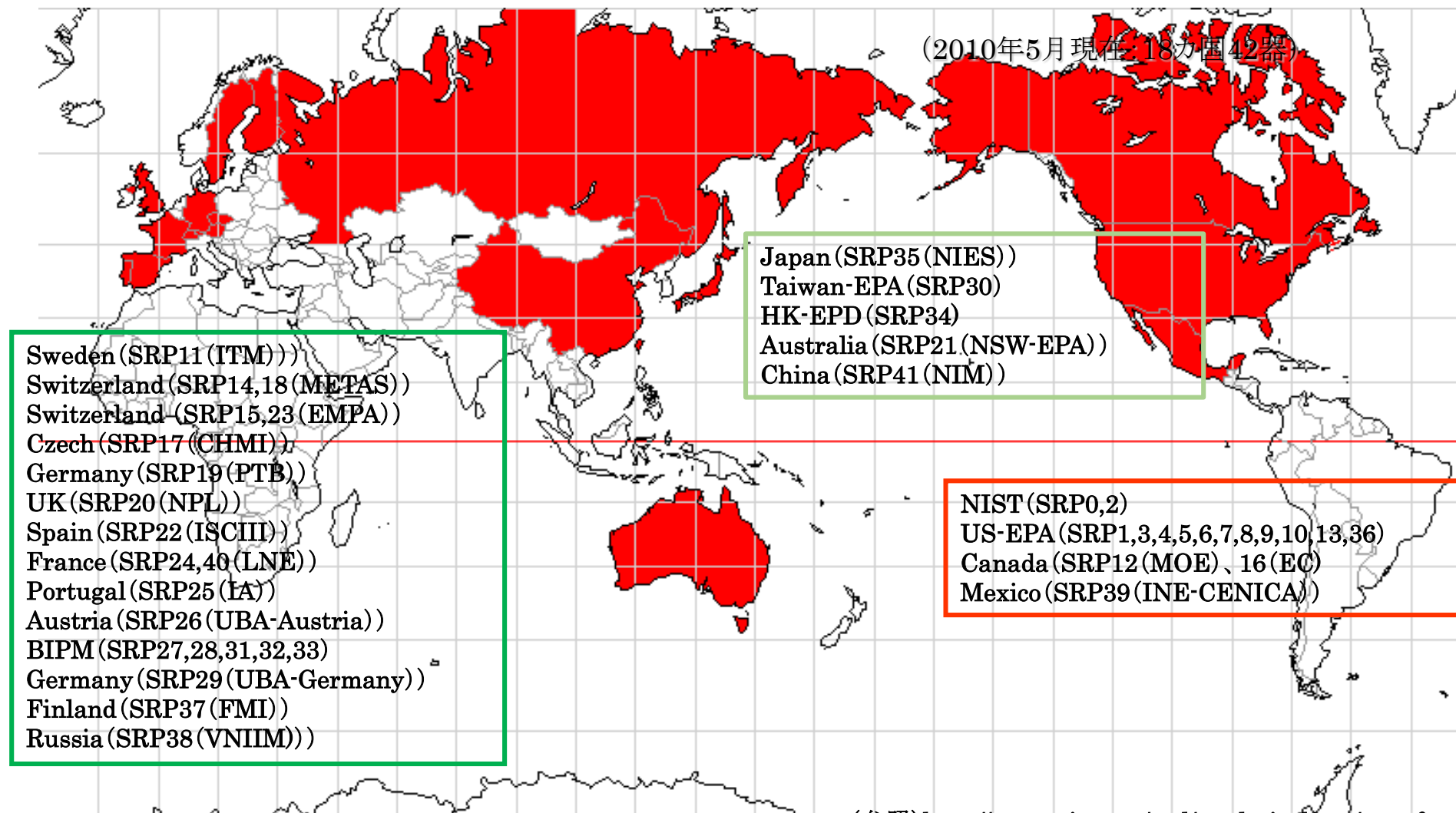
整合
環境大気常時監視マニュアル
(S55作成)
2010年3月改訂

◆O₃計のトレーサビリティ体制



◆各国におけるSRPの所有状況

※SRP(Standard Reference Photometer)



(参照) <http://www.nist.gov/cstl/analytical/gas/srp.cfm>

◆SPM計、PM2.5計の校正

測定物	値付け方法	成分名	
		SPM	PM2.5
等価入力	理論値	静的感度確認	
ゼロ校正用空気	理論値 (ゼロ)	空試験	
校正用粒子を含む校正用空気	標準測定法	動的校正	—
環境空気	標準測定法	動的感度確認試験	一致性の確認試験
		—	等価性の評価試験

◆SPM計、PM2.5計の校正

■静的感度確認(校正)

測定対象成分濃度が理論的に反応した場合と等価な吸収膜等を用いて測定機の日盛を校正する方法である。操作が比較的容易である

■動的校正

測定対象成分による校正用ガスを用いて測定機の日盛を校正する方法であり、実測時と全く同じ過程でガスが流され測定されるためすべてのガス成分測定機に同じ方法で適用できるという普遍性がある

◆SPM計、PM2.5計の校正

■校正用粒子を含む校正用空気による動的校正 (SPM)

校正用粒子を用いた粒子発生装置から発生させた校正用空気の質量濃度をロウボリウムエアサンプラで測定し、同時に校正対象測定機に校正用空気を導入し、校正対象測定機の指示値を調整する。(個別試験に相当)

■動的感度確認試験 (SPM)

試料大気を用いて、標準測定法であるロウボリウムエアサンプラと同時に2～3日間の測定期間で3回以上測定し、標準測定法との測定値の差が $\pm 10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 又は $\pm 10\%$ の範囲内にあることを確認(個別試験に相当)

■一致性評価試験 (PM2.5)

自治体が導入時に行う、標準測定法又は等価性が確認された自動測定機との並行試験(個別試験に相当)

■等価性評価試験 (PM2.5)

環境省が行う、標準測定法との並行試験(型式試験に相当)

END