

炭素成分測定方法
(サーマルオプティカル・リフレクタンス法)

第3版

2019年5月

炭素成分測定方法（サーマルオプティカル・リフレクタンス法）

目 次

1. 概要.....	1
2. 装置及び器具.....	2
2.1 分析装置.....	2
2.2 使用器具.....	4
3. 試薬.....	5
4. 試験操作.....	5
4.1 分析条件の設定と機器の調整.....	5
4.2 試料の分析.....	8
4.3 機器の校正及び検量線の作成.....	9
5. 濃度の算出.....	12
5.1 各フラクションにおける炭素濃度の算出.....	12
5.2 有機炭素と元素状炭素の濃度算出.....	14
6. 測定妨害事項と対策.....	15
7. 精度管理.....	16
7.1 検出下限値及び定量下限値の測定.....	16
7.2 操作ブランク値の測定.....	20
7.3 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.....	21
7.4 二重測定.....	23
7.5 装置の感度変動.....	24
7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認.....	27
8. 参考文献.....	27

炭素成分測定方法（サーマルオプティカル・リフレクタンス法）

1. 概要

環境大気中の粒子状物質の主要成分である炭素成分は、有機炭素（Organic Carbon; OC）、元素状炭素（Elemental Carbon; EC）、及び炭酸塩炭素（Carbonate Carbon; CC）の3種類に区別される。有機炭素は揮発性あるいは非吸光性炭素、元素状炭素は吸光性炭素と呼ばれることもある。

粒子状物質中の炭素成分を OC と EC に区別して分析する方法には熱二酸化マンガ산화法（Thermal Manganese dioxide Oxidation method; TMO）、あるいは熱分離・光学補正法（Thermal / Optical method）が一般に適用される。EC には標準となる物質が存在しないため、OC と EC の区別は分析法によって定義されている。

熱二酸化マンガ산화法ではグラファイト微粒子の酸化特性から、二酸化マンガンによって 525℃までは酸化されない炭素成分が EC と定義されている。一方、熱分離・光学補正法では EC が光を吸収する性質に着目して、吸光に関わる炭素成分が EC とされ、OC はヘリウム (He) 雰囲気中で分析試料を加熱して揮発分離される炭素成分であり、その過程で熱分解^{*1}して炭化する量を、試料の吸光率の変化をモニタすることにより補正する。この補正法には、試料のレーザ光反射率あるいは透過率によるものがあり、それぞれ TOR（Thermal Optical Reflectance）及び TOT（Thermal Optical Transmittance）と呼ばれる。両者の結果を比較すると、TOT の方が炭化による補正量は多くなる。これは、試料フィルタ内部で炭化する成分のためとされている。（注 1）

以下では、米国で IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) や、STN (Speciation Trend Network) などの環境大気試料の炭素成分分析に広く適用されている熱分離・光学補正法について、特に IMPROVE で採用されている TOR による分析方法について記述する。現在、この方法で分析できる装置は DRI (Desert Research Institute) 製及び Sunset 社製の装置がある。

*1 熱分解 (Pyrolysis) : 不完全燃焼/酸化によって、有機炭素化合物が元素状炭素に変換すること。有機炭素部分の分析中の炭化。

（注 1）熱分離・光学補正法では、フィルタ表面をモニタする場合は反射、フィルタ内部をモニタする場合には透過を用いる。一般的にフィルタ表面の熱分離に比べ、フィルタ内部の熱分離の方が遅く起こるため、反射より透過による補正量は多くなる。

浮遊粒子状物質等のフィルタ表面に捕集される成分を分析する場合には反射による補正が適している。一方、ガス状成分等のフィルタ内部に存在する成分を分析する場合は透過による補正が適している。

2. 装置及び器具

2.1 分析装置

熱分離・光学補正法の炭素分析装置の概念図を図 2.1-1 に示す。

熱分離・光学補正法では、異なる温度と分析雰囲気中で石英繊維製フィルタ上に捕集された試料から炭素成分を分離させることによって OC と EC を分別して測定する。これは He 雰囲気中に置かれた試料から有機炭素化合物を低温度で揮発分離でき、EC は同時に酸化も分離もされないという仮定に基づいている。実際には加熱分離の過程で有機化合物が熱分解して炭化されるので、測定中の熱分解量を補正する必要がある。熱分解量を補正するため、OC と EC を異なる温度と分析雰囲気中で選択的に酸化して、それぞれの炭素量を定量するとともに、その間のレーザー光の反射率あるいは透過率の変化をモニタすることによって熱分解量を測定する。

分析装置の光学部分（レーザーと光検出器）では、レーザー光をフィルタ上の試料に照射し、試料からの反射及び試料を透過するレーザー光強度を連続してモニタする。反射または透過するレーザー光強度は、主に試料上の EC 量によって変化する。加熱分解中に OC の熱分解・炭化が起こり EC が増加し始めると、レーザー光の吸収が増加し、反射率も透過率も減少する。次に分析雰囲気に酸素が加えられ EC が分離し始めると、フィルタ上の EC 量は減少してレーザー光の吸収も減少し、反射率も透過率も増加し始める。したがって、反射または透過のレーザー光強度は測定開始時の値（初期値）から OC の熱分解・炭化によって減少するが、分析雰囲気に酸素が加えられると EC の分離に伴って増加し始め、再び分析初期値に戻る時点（分割時間）が見られる。この分割時間までの EC の発生分を OC の熱分解量と同等と見なし、EC から差し引くとともに OC に加えて補正する。

分析装置は分析炉、酸化炉、メタン化炉及び検出器からなる炭素濃度を測定する（熱分離）部分と、試料フィルタのレーザー光強度をモニタする（光学補正）部分からなる。

(1) 試料導入台

フィルタを適当な大きさ・形状に切断した試料片を置くことができ、1000℃まで耐えられ、分析炉へ導入できるもの。熱電対等により、試料片近くの温度を測定可能なこと。

(2) 分析炉

石英管を備え室温から 1000℃まで昇温することができるもの。ここでは決められた分析雰囲気で炭素化合物を試料フィルタから分離する。

(3) 酸化炉

酸化触媒として二酸化マンガ (MnO_2) または、これと同等の性能を有するもの。ここでは、分析炉で試料フィルタから分離した炭素化合物を二酸化炭素 (CO_2) に変換する。

(4) メタン化炉

還元触媒として硝酸ニッケル六水和物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) または、これと同等の性能を有するもの。ここでは、酸化炉で生成した CO_2 をメタン (CH_4) に還元する。

(5) 検出器

水素炎イオン化検出器 (Flame ionization detector: FID) 。ここでは、メタン化炉で生成した CH₄を検出する。

(6) レーザ出力部

ヘリウム-ネオンレーザーなど。

(7) レーザ検出部

光検出器など。

(8) 使用ガス類

- ① 超高純度ヘリウム (純度 99.99995%以上) : キャリアガス用 (必要に応じ oxygen/moisture trap, hydrocarbon trap などを用い、純度を高める。)
- ② He 中 5% CH₄ : 校正注入用、キャリブレーション用、触媒チェック用
なお、「校正注入用」ガスはシリンジを用いて分析経路に注入する際に用いるもので、「キャリブレーション用」ガスは装置に常時接続して測定毎に分析装置の状態を校正するために用いるものを指す。
- ③ He 中 10% O₂ : キャリアガス用
- ④ 高純度水素 : FID 炎用
- ⑤ 圧縮空気 : FID 用及び圧気送用 (一般的に FID を用いた GC 分析では、圧縮空気の供給源としてコンプレッサが用いられているが、品質及び安定性の面から、純空気 (ボンベ) を用いることが望ましい。)

装置の校正や還元触媒のチェック用に上記の「②He 中 5% CH₄」のほか He 中 5% CO₂を使用することがある。(注 2)

使用するガスの流量は装置及び供給部品に従って適切に設定すること。

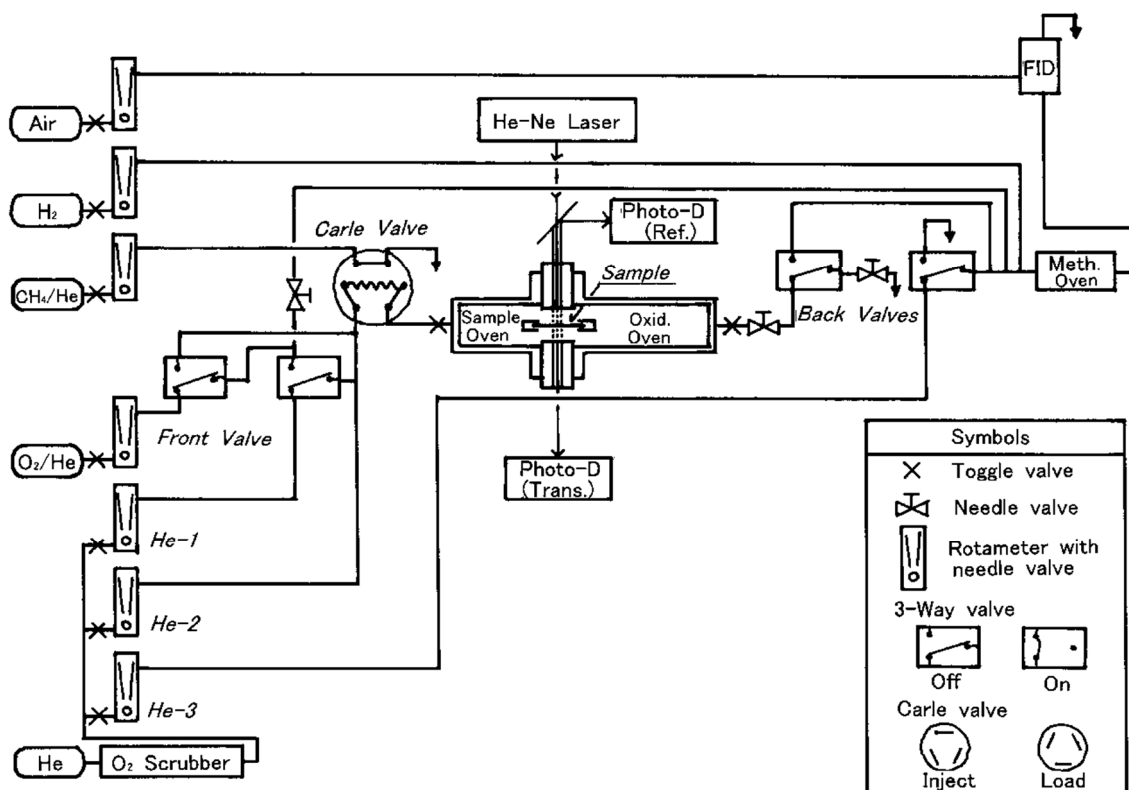


図 2.1-1 炭素分析装置の概念図
(例として DRI Model 2001 の測定系統図を示す)

(注 2) He 中 5%CO₂ はシリンジを用いて直接装置に注入するほか、常時接続されているキャリブレーション用の配管に He 中 5%CH₄ 及び He 中 5%CO₂ の 2 種類のガスを切り換えコック等で切り替えられるように接続すれば一定量を注入することができる。

2.2 使用器具

使用する器具等はエタノールを浸した清浄なガーゼ等で洗浄して汚染を十分に低減してから使用すること。

(1) ステンレススチール製ポンチ等

石英繊維製フィルタから試料片を切り取るためのもの。

(2) シリンジ等

校正用として、液体用 0.025 mL シリンジ (25 μ L)、ガス用 1 mL シリンジ及び 2.5 mL シリンジ(1000 μ L、2500 μ L) 等。

(3) ピンセット

試料片の交換用に先の鋭利なもの。

(4) ガラス製シャーレ等

石英繊維製フィルタから試料片を切り取る際、台に用いる。試料を汚染しないガラス等の材質を選定すること。

(5) FID 点火用ライター

3. 試薬

(1) 校正用試薬

フタル酸水素カリウム (KHP: $C_6H_4(COOK)(COOH)$)、スクロース ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 等。

(2) 酸化炉の酸化剤

二酸化マンガン (MnO_2 、結晶)、またはこれと同等の性能を有するもの。

(3) メタン化炉の還元剤

硝酸ニッケル六水和物 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、またはこれと同等の性能を有するもの。

(4) 炭酸塩炭素分析用試薬

塩酸 (HCl、0.4 M 溶液)、またはリン酸 (H_3PO_4)。(注 3)

(5) 校正用試薬の調製

蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557 に規定する (電気伝導率が 0.1 mS/m (25°C) 以下、有機体炭素が 0.2 mgC/L 以下等) 試薬類の調製、微量分析の試験等に用いるものを使用すること。

(注 3) 炭酸塩炭素の分析は塩酸を用いた方法やリン酸を用いた報告がある^{1, 5, 7}。酸による処理は装置内を腐食させる可能性があり、注意が必要である。炭酸塩炭素の分析法は未だ確立されていないため、測定を行う場合は検討しながら測定すること。

4. 試験操作

試料の分析は、「4.1 分析条件の設定と機器の調整」をよく確認し、「4.3 機器の校正及び検量線の作成」の操作を行い、十分に機器を調整した後に行う。

4.1 分析条件の設定と機器の調整

分析がプログラムによるコンピュータ制御によって自動的に行われる炭素分析装置では、分析を始める前に必要な分析条件を設定する。以下、分析条件の設定と機器の調整の際に配慮すべき事項について述べる。

4.1.1 分析温度の設定

熱分離法で正しい測定結果を得るためには分析温度を適切に設定することが重要である。試料フィルタの実温度を正確に制御できるように試料フィルタの温度をモニタする熱電対の配置及びソフトウェア等の機器の特性には注意する。

4.1.2 温度設定条件と分析プロトコル

表 4.1-1 及び表 4.1-2 に米国 EPA で用いられている温度条件の異なる 2 つの分析プ

ロトコルを示す。炭素フラクシオン*² 毎に適切な分析温度になるように装置が設定されていることを確認する。なお、どちらのプロトコルを使用した場合も各炭素フラクシオンの分析時間は一定時間で区切るのではなく、FID のピークが溶出し終わるまで分析時間をとる設定とする。また、光学補正はフィルタ表面に捕集された粒子の状態をモニタするため、反射による補正值を用いる。(注 1)

分析プロトコルは初めに IMPROVE プロトコルが用いられていたが、主に米国で使用されている炭素分析装置 (DRI Model 2001) と、それ以前の炭素分析装置 (DRI/OGC 等) では装置上の設定温度より試料フィルタの実温度が高いことがわかった³。米国では DRI の炭素分析装置を使用する場合、DRI/OGC 等による IMPROVE プロトコルで測定した結果と整合性を図るため、DRI Model 2001 等で分析する場合には IMPROVE プロトコルよりも設定温度を高くした IMPROVE_A プロトコルを使用している。DRI の検証では、DRI Model 2001 の 2 つのプロトコルによる分析結果は OC、EC 及び TC (Total Carbon; 全炭素) ではほとんど違いは認められないが、各炭素フラクシオンでは違いが認められており、異なるプロトコルによる結果をフラクシオンレベルで比較することはできないと考えられている。このため、発生源の解析等で各炭素フラクシオンの結果を用いる場合は、プロトコルを合わせる必要がある。

日本においては IMPROVE プロトコルによる 10 数年間のデータの蓄積がある。これらの既存データと比較する場合、あるいは現在、米国で主流になっている IMPROVE_A プロトコルのデータと比較を行う場合など、使用目的に合わせたプロトコルの選定が必要である。

また、IMPROVE プロトコルにおける OC1 の温度の立ち上がりは IMPROVE_A プロトコルより悪いという問題がある。これは、IMPROVE プロトコルがより低温であるため、揮発性有機炭素に注目して測定する場合には注意が必要である。

以上のことから、分析結果を示す際にはどのようなプロトコルで分析したか、及び光学補正の方法について明記することが重要である。

*2 炭素フラクシオン：各測定条件の分析雰囲気により発生する炭素。

表 4.1-1 IMPROVE プロトコル

炭素フラクション	測定条件	
	分析温度	分析雰囲気
OC1	120 °C	He
OC2	250 °C	He
OC3	450 °C	He
OC4	550 °C	He
EC1	550 °C	98 % He + 2 % O ₂
EC2	700 °C	98 % He + 2 % O ₂
EC3	800 °C	98 % He + 2 % O ₂

表 4.1-2 IMPROVE_A プロトコル

炭素フラクション	測定条件	
	分析温度	分析雰囲気
OC1	140°C	He
OC2	280°C	He
OC3	480°C	He
OC4	580°C	He
EC1	580°C	98% He + 2% O ₂
EC2	740°C	98% He + 2% O ₂
EC3	840°C	98% He + 2% O ₂

4.1.3 ガス流量の調整とリークチェック

ガス流量は測定値に影響を与える可能性があるため、流量を適正に保つことが重要である。

装置の据付時や酸化炉及びメタン化炉の点検や交換を行ったときにはガス流量の確認・調整を行う。同様にリークチェックを行い、漏れがある場合には必要に応じて部品の交換を行う。

日々の分析開始前に各ガス流量が適正に保たれていることを確認し、He 雰囲気から He + O₂ 雰囲気へバルブの切り替わった時に流量が変化しないよう各ガスの流量を調整する。

また、FID の燃焼に用いる水素ガスと助燃空気の流量の変動は FID の感度に影響を及ぼし、FID のベースライン及びキャリブレーションピークの値が変動することがあるため、十分に安定させてから分析を行う。特に低濃度試料の分析では FID のベースラインの変動がピークの計数値に及ぼす影響が大きく、注意が必要である。装置が十分に調整されていれば、キャリブレーションピークの値の変動は前の分析の通常 1 % 以内である。

5%以上の変動があった場合には、ガス流量、及びリークの確認を行い、装置の調整をすること。試料導入部をフェラルで締め付けて流路を密閉している DRI Model 2001 のような装置では、分析中にフェラルが緩み、キャリブレーションピークの値が減少する可能性がある。このような場合は、フェラルに緩みがないかを確認し、原因をとり除いた後、試料の再分析を行うこと。なお、フェラルを締めすぎると、フェラルとロットの摩擦が強くなり EC2 及び EC3 付近のベースラインが上がることもあるため、フェラルは適度に締めること。

4.2 試料の分析

以下に、前述で例示した装置を用いて炭素を分析する手順を示す。

- ①使用するガスの二次圧を調べて、正常に供給されていることを確認する。
- ②FID、メタン化炉及び酸化炉が設定温度になっていることを確認する。
- ③分析装置で使用するガスの流量を標準流量に調節し、FID を点火する。
- ④各部の温度、流量が安定したことを確認後、試料導入台に機器ブランク用の石英繊維製フィルタをセットして分析炉に導入し、分析炉及びフィルタの炭素成分が十分に溶出するまで空焼きをする（必要に応じて空焼きを数回繰り返す）。
- ⑤分析炉の温度が 75℃以下に下がったことを確認した後、機器ブランクを測定する。
(注 4)
- ⑥機器ブランクの測定値が、 $0.5 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 以下であることを確認する。また、キャリブレーションピークの計数値及び FID のベースラインに異常がないか確認する。ブランク値が高い場合は空焼きをして、キャリブレーションピークの計数値及び FID のベースラインに異常がある場合には原因を取り除き、再度、機器ブランクを測定する。以上の準備の後、機器ブランクの測定と同様に実試料を測定する。
- ⑦試料を捕集した試料からフィルタ片を切り抜いて試料導入台に置き、分析炉に導入する。分析炉内の雰囲気を変化させ、同時に、試料フィルタにレーザ光を照射し続け、反射率及び透過率をモニタする。各炭素フラクションのピークの出力後、一定量のキャリブレーション用ガス (He 中 5% CH₄) を注入し、キャリブレーションピークを計数する。分析測定中の FID の性能と、時間による電氣的ドリフトの影響を最小にするため、このピーク面積を標準にして各フラクションの炭素量を計算する。各測定終了後、各炭素フラクションのピーク、レーザ光強度の変化、キャリブレーションピークの計数値に異常がないことを確認する。
- ⑧操作ブランク用フィルタ、トラベルブランク用フィルタ及びフィールドブランク用フィルタについても、同様に測定する。
- ⑨一連の試料の測定が終了した後に、検量線の作成と同様の操作手順で検量線の間程度濃度の標準溶液を測定し、機器の感度に変動がないことを確かめる。

(注 4) 例えば、DRI 製の分析装置では分析終了後に冷却ファンが回り、デフォルトのプログラムで分析炉の温度が 100℃まで下がる。さらに、次の分析試

料をセットした後、ページ中にファンが回り、通常 75°C以下となる。

Sunset 社製の分析装置で測定終了後も分析炉の冷却ファンが回り続ける仕様になっている装置では分析炉の温度が 75°C以下になったことを確認して次の測定を行う。

分析開始時の分析炉の温度が低温度域の測定値に影響を与えることがあるため、分析開始時の分析炉の温度には注意すること。

4.3 機器の校正及び検量線の作成

4.3.1 校正

炭素分析装置の濃度校正には、He 中 5% CH₄ 標準ガス、He 中 5% CO₂ 標準ガス、フタル酸水素カリウム (KHP) 標準溶液及びスクロース標準溶液を校正注入用として適宜用いる。標準溶液及び標準ガスの両方による校正が精度管理上望ましいが、日常の校正には、いずれかの標準を用いて校正すればよい。(注 5)

標準を用いて、4.3.2 に従って検量線を作成し、検量線の傾きを求める。検量線の傾きは分析装置全体の全炭素による応答を表わし、酸化炉及びメタン化炉の効率及び FID の感度を含んでいる。

校正は、装置の起動毎に行うこと。その際、検量線の傾きが、前回の校正と比べて ±5%以内になることを確かめる。触媒の交換など分析装置に大きな変更がなければ、検量線の傾きは大きく変化しない。

装置を停止せず連続稼働させている場合、校正は半年に 1 度程度でもよいが、適当な間隔で、例えば一連の試料の測定前後に検量線の間程度程度の濃度を測定して、値に変動がないことを確認する。

もし、±5%を超えて変動する場合にはリークチェック、及び 7.5 に示す触媒のチェックを行うなどして原因を明らかにし取り除いた後に、再度検量線を作成する。また、新しいキャリブレーション用ガスボンベを使用し始めるときにも校正が必要である。検量線を作成し、新しい傾きの値を新たに入れ替える。

(注 5) 標準溶液による校正では、標準物質のガス化の影響及びフィルタに起因するブランクの影響を受ける可能性がある。標準ガスによる校正では、これらの影響がない一方、注入操作の誤差が生じやすい。このことから、標準溶液及び標準ガスの両方で校正を行い、両方の操作上の誤差を含めても同等の結果が得られることを確認しておくことよい。操作を注意深く行くと、CH₄ 標準ガス、CO₂ 標準ガス、KHP 及びスクロースの標準溶液によって作成された検量線の傾きの差は、経験的に 5%以下であるとされている。

ただし、校正用注入ガスの注入ポートがない装置では、標準ガスによる確認ができないため、標準溶液で校正を行う際にはフィルタに起因するブランクに注意すること。

4.3.2 検量線の作成手順

検量線の作成は、検量線の傾きから FID の計数値を炭素の μg 量に換算するために用いる校正係数を定めるために行う。加熱処理済みの石英繊維製フィルタ片に KHP とスクロースの溶液を適当量添加したもの、または He 中 5% CO_2 と He 中 5% CH_4 の適当容量を用いる方法がある。

(1) KHP 及びスクロース溶液による検量線の作成

KHP 及びスクロースによる検量線の作成は、段階的に濃度の異なる標準溶液をいくつか作成し、これらを一定量フィルタ片に滴下する方法と、標準溶液を 1 つ作成しフィルタ片に滴下する容量を変える方法がある。一例として、段階的に濃度の異なる溶液を作成し、これらを一定量フィルタ片に滴下して検量線を作成する方法について、詳細を述べる。

100 mL の超純水に KHP、またはスクロースの試薬を以下の量を溶解して、4 つの異なる濃度の溶液を作成する。

表 4.3-1 標準溶液の調製

溶液中の炭素濃度 ($\mu\text{gC/mL}$)	試薬の溶解量 (g)	
	KHP	スクロース
900	0.191	0.214
1800	0.383	0.428
2700	0.574	0.642
3600	0.765	0.856

清浄な石英繊維製フィルタ片を分析炉中で加熱し、フィルタにブランクとして存在する炭素を完全に追い出した後、フィルタ片が 50°C 以下に冷えたら KHP かスクロース溶液を $10 \mu\text{L}$ 滴下する。FID への水蒸気の影響を避けるために試料を完全に乾燥させ、通常の試料と同様の手順で測定する。

試料片を乾燥させるためには、試料フィルタを溶液 $1 \mu\text{L}$ 当たり 1 分程度パージする。または赤外線ランプを用いて乾燥させる。

それぞれ試料ピークの計数値をキャリブレーションピークの計数値で割った値を記録する。

また、標準溶液以外に超純水のみを $10 \mu\text{L}$ 滴下し、標準溶液同様に測定を行い、超純水のバックグラウンドを確認する。バックグラウンドがある場合には、試料ピークの計数値のキャリブレーションピークの計数値に対する比からバックグラウンドのピークの計数値のキャリブレーションピークの計数値に対する比を差し引いた値を記録する。

(2) He 中 5% CO_2 と He 中 5% CH_4 による検量線の作成

He 中 5% CO₂ と He 中 5% CH₄ による検量線の作成では、以下の体積を注入する。

- ①CO₂ 又は CH₄ ガス 100 μL (1000 μL シリンジを使用)
- ②CO₂ 又は CH₄ ガス 250 μL (1000 μL シリンジを使用)
- ③CO₂ 又は CH₄ ガス 500 μL (1000 μL シリンジを使用)
- ④CO₂ 又は CH₄ ガス 1000 μL (1000 μL シリンジで 1 回、2500 μL シリンジで 1 回行う)
- ⑤CO₂ 又は CH₄ ガス 1500 μL (2500 μL シリンジを使用)

標準溶液の場合と同様に、それぞれ試料ピークの計数値をキャリブレーションピークの計数値で割った値を記録する。

(3) DRI 社製の炭素分析装置における検量線の作成

(1)あるいは(2)の結果をもとに、炭素の μg 量を横軸に、試料ピークの計数値のキャリブレーションピークの計数値に対する比を縦軸にプロットして検量線を作成する(図 4.3-1)。明らかに直線からはずれたものは再測定する。用いた標準試料の分析結果から、零点を通る回帰直線を求める (KHP、スクロース、CH₄/He 及び CO₂/He は別々に計算する)。(注 6)

算出された回帰直線の傾きの逆数を校正係数とする。

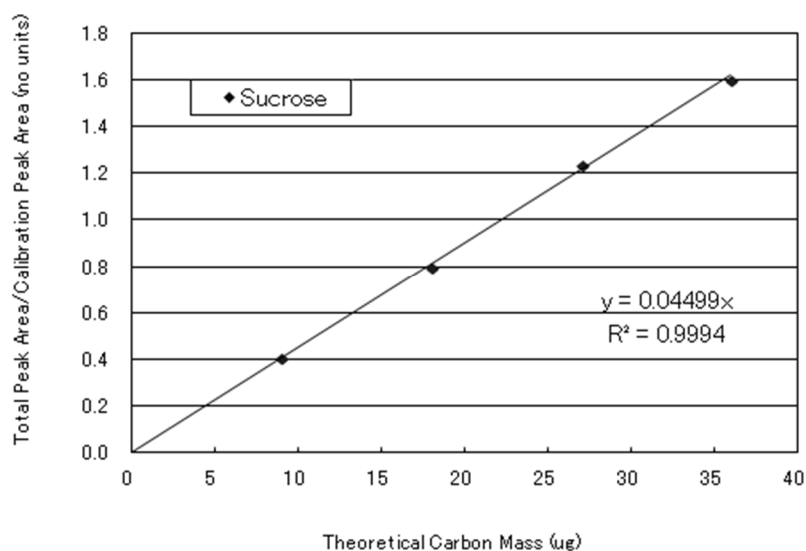


図 4.3-1 検量線の例 (スクロース溶液)

(4) Sunset 社製の炭素分析装置における検量線の作成

Sunset 社製の炭素分析装置では炭素量に換算された値が表示されるため、理論上の炭素量と実測値で回帰直線を作成する (炭素量は「5.1 各フラクションにおける炭素濃度の算出」に示す式 1 により算出される)。前述の「(1) KHP 及びスクロースによる検量線の作成」の手順で、標準溶液を測定する。また、標準溶液以外に超純水のみを

標準溶液同様に測定を行い、超純水のバックグラウンドを確認する。バックグラウンドがある場合には、試料の実測値からバックグラウンドの実測値を差し引いた値を記録する。

理論上の炭素量を横軸に、実測値を縦軸にプロットする (図 4.3-2)。明らかに外れた実測値がある場合には再測定を行う。用いた標準試料の分析結果から、零点を通る回帰直線を求める。(注 6)

新しい校正係数は、前回装置の設定に用いた校正係数を図 4.3-2 の回帰直線の傾きで割った値とする。

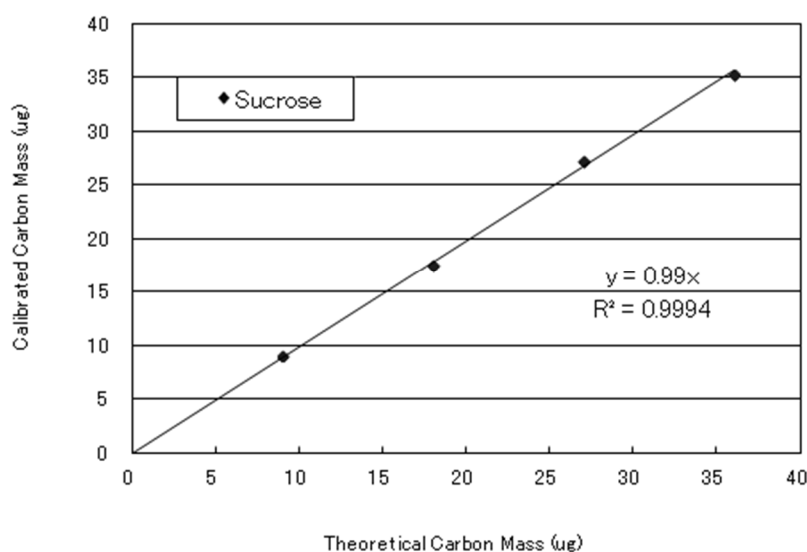


図 4.3-2 Sunset 社製の分析装置における検量線の例 (スクロース溶液)

(注 6) 最小二乗法による回帰式は、通常では切片が得られる形 ($y=ax+b$: a は傾き、 b は切片) で求められるが、このように求めた検量線では、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。

実際の測定では検量線の濃度ゼロに対応する超純水の分析において、僅かながら炭素量が検出されるが、「4.3.2 検量線の作成手順」の「(1) KHP 及びスクロース溶液による検量線の作成」において、標準溶液の測定結果に対して超純水 (バックグラウンド) 分を減算し、「(3) DRI 社製の炭素分析装置における検量線の作成」及び「(4) Sunset 社製の炭素分析装置における検量線の作成」において、この減算分を用いて零点を通る回帰直線を求めることで、低濃度域も含めた検量線全体の信頼性を確保している。

5. 濃度の算出

5.1 各フラクションにおける炭素濃度の算出

まず、分析に用いたフィルタ片中の各炭素フラクションの炭素濃度 W_f (μgC) は式

1 を用いて算出する。4.1.2 に示す分析雰囲気ですら順次各フラクションのピークを計数した後、一定量のキャリブレーション用ガス (He 中 5% CH₄) を注入し、キャリブレーションピークを計数する。それぞれのピークの計数値とキャリブレーションピークの計数値との比に、4.3.2 で求めた校正係数をかけて求める。

大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に含まれる炭素濃度 C_f (μgC/m³) は、式 2 を用いて算出する。(注 7)

$$W_f = \frac{A_f \times m}{A_c} \quad (\text{式 1})$$

W_f : 分析に用いたフィルタ片中の各フラクションの炭素量 (μgC)
 A_f : 各フラクションのピーク面積計数値
 A_c : キャリブレーションピークの面積計数値
 m : 校正係数

$$C_f = \frac{(W_{fs} - W_{fb}) \times S / s}{V} \quad (\text{式 2})$$

C_f : 各フラクションの大気中の PM_{2.5} に含まれる炭素濃度 (μgC/m³)
 W_{fs} : 分析に用いた試料フィルタ片中の各フラクションの炭素量 (μgC)
 W_{fb} : 分析に用いたブランクフィルタ片中の各フラクションの炭素量 (μgC)
 ※ 操作ブランク値とトラベルブランク値またはフィールドブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。
 S : PM_{2.5} 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)
 s : 分析に用いたフィルタ片の面積 (cm²)
 V : 捕集量 (m³)

(注 7) OC1 の大気濃度がマイナス値となる場合、次のようなことに注意する。

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と、OC1 がマイナスになる原因となりえる。例えば、直前の分析のキャリブレーションピーク等がテーリングをし、本来のベースラインの位置に戻り切っていない状態で次の分析が始まった場合である。あるいは、装置に試料フィルタを導入した後に、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である。FID のシグナルを注意深く観察し、このようなことが原因になっていないか確認する。

②試料の測定値からブランクの測定値を差し引いた大気濃度換算値がマイナスとなる場合

大気濃度が負の値となるのは、ブランク試料の OC1 濃度が捕集試料の OC1 濃度よりも高いことにもよる。ブランク試料の OC1 濃度が高くなるのは、保管中等に有機ガスがフィルタに吸着することが主な要因である。また、捕集前からフィルタにブランクとして吸着していた OC1 や PM_{2.5} 試料に含まれる OC1 が、捕集中の空気の通過により揮散すると捕集試料の OC1 濃度が低下する。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。

5.2 有機炭素と元素状炭素の濃度算出

5.1 で算出された各フラクションの炭素濃度から、以下の計算方法で有機炭素 (OC) 及び元素状炭素 (EC) 等を算出する。光学補正により算出される有機炭素の炭化補正^{*3}量 (OC_{Pyro}) を用い、OC 及び EC を算出する。

(1) 有機炭素 (Organic Carbon; OC)

He 雰囲気中の OC1、OC2、OC3 及び OC4 のフラクションで試料から発生する炭素に炭化補正量を加えたもの $[OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OC_{Pyro}]$ 。

(2) 元素状炭素 (Elemental Carbon; EC)

(He + O₂) 雰囲気中の EC1、EC2 及び EC3 のフラクションで試料から発生する炭素から炭化補正量を引いたもの $[EC1 + EC2 + EC3 - OC_{Pyro}] = [TC - OC]$ 。

(3) 全炭素 (Total Carbon; TC)

He 及び (He + O₂) 雰囲気中で OC1 から EC3 のフラクションまでに試料から発生する炭素 $[OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + EC1 + EC2 + EC3]$ 。

(4) その他

① 揮発性有機炭素

He 雰囲気中で OC1 フラクションの間に、試料片から揮発する有機炭素 $[OC1]$ 。

② 高温有機炭素

有機炭素から揮発性有機炭素を差し引いたもの $[OC - OC1]$ 。

③ 低温元素状炭素

(He + O₂) 雰囲気中の EC1 フラクションで試料から発生する炭素から炭化補正量を差し引いたもの $[EC1 - OC_{Pyro}]$ 。低温での不完全燃焼によって生成する炭素成分と考えられ、Char EC と呼ばれている⁶。例えば、バイオマスの燃焼に由来する。

④ 高温元素状炭素

(He + O₂) 雰囲気中の EC2 及び EC3 のフラクションで試料から発生する炭素から、これら 2 つのピーク中の炭化補正量を差し引いたもの $[EC2 + EC3 - OC_{Pyro} (EC2, EC3 \text{ の条件において検出されるもの})]$ 。主として高温における不完全燃焼時のガス-粒子化により超微小粒子として発生したものが粒子に凝集して生成する炭素成分と考えられ、Soot EC と呼ばれている⁶。例えば、ディーゼル排気に由来する。

- *3 炭化補正：He 雰囲気中で熱分解し炭化した有機炭素が、(He + O₂) 雰囲気中に試料フィルタから分離した量を補正する。レーザ光強度が初期値に戻るレーザ分割^{*4}前に検出された EC1 フラクシオンの炭素量を補正に用いる。
- *4 レーザ分割 (Laser Split)：試料からのレーザ光強度が初期値に戻る時を、有機炭素と元素状炭素の境界とする区別。この時点までに熱分解し炭化した有機炭素はすべて除かれ、これ以降元々あった元素状炭素が発生し始める。通常 EC1 フラクシオンで分割が起こるがまれに EC2 で起こることがある。

6. 測定妨害事項と対策

測定の妨害となる事項と対策は以下のようである。

- ①黄砂飛来時には黄砂粒子 (土壌粒子) が多く含まれることが予想されるので、このような場合には炭酸塩炭素に注意が必要である。黄砂観測情報を参考にし、通常に比べて EC2 が高い場合は炭酸塩炭素が多く存在する可能性がある。分析試料に炭酸塩炭素が全炭素の 5%以上存在すると分析上の妨害となる。フィルタ試料の場合は、予め酸処理して炭酸塩炭素による妨害を取り除くことが出来る。また、炭酸塩炭素は、通常の炭素分析操作の前に試料片を酸性にした時に発生する CO₂ を測定することにより定量できる。(注 3)
- ②土壌中のある種の鉱物が存在すると、熱分解に対する補正に影響を及ぼす。これらの鉱物は試料片が加熱されると色が変わり、その結果試料は一般に暗くなる。再飛散した土壌性粒子を多く含む試料では、OC と EC の分離はマニュアル操作で行う必要がある (分析済み試料をそのまま再分析し、ベース値を求めて再計算を行う方法などがある)。
- ③また、主に土壌試料あるいは土壌を多く含む試料中のある種の鉱物は、一時的に色や試料表面の見かけが変化して、レーザ光の反射に影響を及ぼすことがある。この効果は上述の場合と異なり、変化が可逆的で温度依存性が高い。
- ④色の付いた有機物は揮散すると反射率が増加して、レーザ光による補正に影響を及ぼすことになる。この効果は OC 部分の分析中のレーザ光強度を検討して、実験的に容易に確かめられる。
- ⑤ある種の元素 (Na、K、Pb、Mn、V、Cu、Ni、Co、Cr) には、低温で EC を分離する触媒作用が見られる。このような元素は分析中の炭素ピークの分布に影響する。
- ⑥沈着物に含まれるか、あるいは試料を酸性化した後に残った水蒸気は FID のベースラインを変動させる。キャリアガスを流して分析装置中で試料片を乾燥することによって、この影響を除くことが出来る。
- ⑦炭素量が少ない試料では、粒子状の炭素に比べてフィルタに吸着したガス状 OC の量が相対的に大きくなるため、OC 値に正の誤差が生じると共に、EC 値にこの OC の炭化補正による大きな誤差が生じる可能性がある。
- ⑧EC 量が多い試料で (道路沿道大気、トンネル内大気又は排気、ディーゼル排ガスな

ど)、特に EC1 のピークが極めて大きい (例えば $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上) 場合、急激なピークの立ち上がりの途中でレーザー光強度が初期値に戻るため、わずかな時間のずれなどで補正值が大きく変動し OC 値に大きな誤差が生じる可能性がある。実際には熱分解し炭化した有機炭素の量が少ないにもかかわらず、EC1 のピークが大きいため補正值が過大になる傾向がある。

- ⑨ スポット状の試料 (アンダーセンサンプラによる分級試料など) の一部を打ち抜いて分析する場合、試料上のレーザー光が当たる領域に、粒子が捕集されて色のついたスポット部分と捕集されていない白い部分が混在する。このような不均一な試料では、色のついたスポット部分より白い部分にレーザー光が敏感に応答するため、レーザー光の補正值が一般に過大となる。このため、スポット状の試料では、光学補正を原理的に正しく行うことができない。

7. 精度管理

炭素成分の測定にあたり、以下に示す精度管理を実施する。なお、各精度管理項目の詳細や注意事項、ここに示されていない内容については「精度管理解説」を参照のこと。

7.1 検出下限値及び定量下限値の測定

7.1.1 検出下限及び定量下限

操作ブランク用フィルタについて、5 試料以上を所定の操作により測定を行い、得られた測定値 (W_f : μgC) を式 2 の ($W_{fs} - W_{fb}$) に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 (σ_m) を算出し、その 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値とする。(注 8)

$$\text{検出下限値 } (DL_m) = 3\sigma_m \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{定量下限値 } (QL_m) = 10\sigma_m \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、試薬、器具、機器等を確認し、目標検出下限値以下になるよう調整する。操作ブランクの影響を大きく受けるので、操作ブランク値を適切に管理する必要があるが、これについての実施頻度や対処法は 7.1.2 に示す。

これらの改善を行ったとしても検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、次のように結果を環境省へ報告すること。

(a) 測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。

(b) 測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

表 7.1-1 炭素成分の目標検出下限値

測定対象	目標検出下限値	重要管理項目 ¹⁾
OC1	0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	☆
OC2	0.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	☆
CO3	0.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	☆
OC4	0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	☆
EC1	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	☆
EC2	0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	☆
EC3	0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	☆

1) 重要管理項目（☆印の成分）は、目標検出下限値を満たすことが望ましい。

(注 8) 検出下限及び定量下限について、以下のような考え方がある。

(1)装置検出下限、装置定量下限

測定条件の設定等により最適化した分析装置において、十分に低い濃度まで測定できることを確認するために、装置検出下限値、装置定量下限値を算出する。

装置定量下限付近の濃度の標準ガスまたは標準溶液について、所定の操作により 5 回以上の測定を行い、得られた測定値 (W_f : μgC) を式 2 の ($W_{fs} - W_{fb}$) に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 (σ_i) を算出し、その 3 倍を装置検出下限、10 倍を装置定量下限とする。

$$\text{装置検出下限 } (DL_i) = 3\sigma_i \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

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

(2)方法検出下限、方法定量下限

フィルタに由来するブランクや前処理操作中の汚染等が低減できていることを確認するために、方法検出下限値、方法定量下限値を算出する。

操作ブランク値がある場合には、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 (W_f : μgC) を式 2 の ($W_{fs} - W_{fb}$) に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 (σ_m) を算出し、その 3 倍を方法検出下限、10 倍を方法定量下限とする。

$$\text{方法検出下限 } (DL_m) = 3\sigma_m \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

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

DL_i と DL_m 、 QL_i と QL_m をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値とする。大気濃度の報告にあたっては、この検出下限値、定量下限値と測定値の比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。

炭素分析において、標準ガス及び標準溶液を添加する方法で(1)の装置検出下限及び定量下限を求める場合、標準添加量の誤差や実験室大気の有機炭素がフィルタに吸着することにより低濃度域では測定結果のばらつきが大きくなり、装置のばらつきのみを反映した結果とはならない。また、標準添加量やフィルタへのガス状有機炭素の吸着に注意して測定を行ったとしても、フラクション毎に低濃度で検出されるような標準物質がないため、フラクション毎の正確な装置検出下限及び装置定量下限を導くことは難しい。

本来標準物質から装置検出下限及び装置定量下限を求めるべきであるが現時点では適当な標準物質がない。このため、炭素分析では(2)の方法検出下限及び方法定量下限を用いることが現実的である。

また、(2)で検出下限及び定量下限を求めた場合、ピークが検出されず検出下限及び定量下限が求められないフラクションがある。このようなフラクションでも検出下限及び定量下限が存在するが、現段階では前述のとおり適当な標準物質がないことから暫定的にゼロとして扱うこととする。

参考資料に、実際の測定結果を示す。DRI Model 2001 を用いて IMPROVE プロトコルでスクロース標準溶液 1.5 µgC (0.1 µgC/µL を 15 µL) を清浄なフィルタに添加して 5 回測定した結果を示した。その結果、OC1 から EC1 までのフラクションでピークが検出され、濃度の高いフラクションで検出下限及び定量下限が高い傾向が示された。

また、装置本来のブランクを確認するため、フィルタの空焼き後、実験室雰囲気中の有機炭素の吸着が起こらないよう試料導入部を開けずに 5 回繰り返し測定を行ったが、いずれのフラクションもピークが検出されなかった。

【参考資料】 スクロース標準溶液 1.5 µgC の繰り返し測定の結果
(n = 5、1 分析当たり(µgC))

	OC1	OC2	OC3	OC4	OCpyro	EC1	EC2	EC3	OC	EC
平均値	0.0017	0.79	0.60	0.10	0.00	0.050	0.00	0.00	1.5	0.050
検出下限	0.012	0.11	0.14	0.044	0.00	0.059	0.00	0.00	0.20	0.059
定量下限	0.041	0.35	0.45	0.15	0.00	0.20	0.00	0.00	0.68	0.20

7.1.2 定量下限と精度について考慮すべき事項

分析精度を維持するために考慮すべきことを以下に示す。

- ① 定量下限値は、石英繊維製フィルタに含まれる炭素濃度値の変動に依存する。定量下限値をより低くするためには、使用前のフィルタを高温炉中で加熱処理して、炭素汚染物を除く必要があり、350°Cで1時間の加熱処理とする（注 9）。

参考として、350°Cで1時間の加熱処理した場合、フィルタのブランク濃度は、

OC $0.37 \pm 0.1 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 、EC $0.00 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ (装置の検出限界以下) 程度である。

- ②加熱処理したフィルタは輸送や貯蔵中にガス状有機物を吸着するので、トラベルブランクの定量下限値は分析されたトラベルブランク数とこれらのブランク濃度の変動に依存する。例として DRI 炭素分析装置によるトラベルブランクの検出下限値を表 7.1-2 に示す。これらは石英繊維製フィルタの IMPROVE プロトコルによる測定結果 ($n = 693$) に基づき、得られた分析値の標準偏差の 3 倍と定義されたものである。

表 7.1-2 DRI 炭素分析装置におけるトラベルブランクの検出下限値の例⁴

全有機炭素	TOC	$0.82 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$
高温有機炭素	HOC	$0.81 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$
全元素状炭素	TEC	$0.19 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$
高温元素状炭素	HEC	$0.12 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$
全炭素	TC	$0.93 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$

- ③加熱処理された石英繊維製フィルタから酸で揮散させた炭酸濃度は、時間が経過するとともに $0.0 \sim 1.0 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ と極めて大きくブランク値が変動する。石英繊維上の塩基性部位と環境大気中 CO_2 との反応による生成物が、ブランクレベルでこのように変動することが原因のようである。
- ④実大気試料や発生源試料に対しては、試料の均一性が結果の再現性にとって最も重要である。TC をフィルタ全体で $10 \mu\text{g}$ 以上含み、それが均一にフィルタに沈着している場合、一般に繰り返し測定の精度は 5%以下であるが、沈着が不均一な場合、繰り返し測定による結果は 30%程度変動することになる。炭酸塩炭素の測定結果の精度は概ね 10%である。
- ⑤レーザー光による OC と EC との分別をより正確に行うためには、次の点に注意する。分析炉でフィルタから分離した炭素は分析経路を通過して FID で検出されるため、レーザー光の分割時間までに分離した炭素が FID で検出されるまでに時間を要する。このため、レーザー光の分割時間までに分離した炭素量を計算し光学補正量を算出するには、レーザー光の分割時間までに分離した炭素が FID で検出されるまでの時間をレーザー光の分割時間に加え、その時間までに FID で検出された炭素量を計算する必要がある。
- 分析炉で分離した炭素が FID で検出されるまでの時間は、分析経路 (石英管) の長さや内径等に依存するため、装置の据付時及び触媒の交換等で装置の状況が変わった場合には時間を測定して確認し、適切な値を設定する。この時間は、標準ガスを分析炉 (試料の分析位置) に注入し、FID で検出されるまでの時間を計ることによって求めることが可能である。
- ⑥レーザー光による OC と EC との分別の精度は、レーザー光強度が初期値に戻るときのレーザー光強度の傾き、及び分割される炭素ピークの大きさに影響される。一般的に

レーザ分割時間の再現性は 10 秒以内であり、計算されるレーザ分割の誤差は測定される TC の 5%以下である。

- ⑦ 既知濃度の炭素量を TOR によって分析するとき、TC の確度は 2～6%である。また、OC と EC との分別の確度は、5～10%である。

(注 9) 加熱処理による炭素成分測定値への影響については、「成分分析マニュアル参考資料」(<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-ref.pdf>) に示されており、「【4】石英繊維製フィルタ前処理温度の影響比較」では、未処理、550℃加熱処理、900℃加熱処理の石英繊維フィルタで比較した場合、高温で処理した程、ブランク値を下げるには有効であるが、並行捕集した PM_{2.5} の OC の測定値は高いことが示されており、捕集中の有機ガスの吸着影響が高温処理ほど大きいことが考えられる。また、同参考資料の「【5】石英繊維製フィルタの前処理条件とブランク」では、300℃、550℃、900℃による加熱処理を行ったフィルタのブランク値は、300℃・1 時間でも十分に下がっていることが確認されている。

ただし、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。

7.2 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、フィルタの前処理操作、分析装置への試料の導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために、試料の測定に先だって行うものである。

【実施頻度】

測定条件や測定環境の影響を受けるため、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。

【試料数】

操作ブランク用フィルタとして、捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 5 試料 (5 枚) 以上用意する。

【試験方法及び操作ブランク値の算出と評価】

5 試料以上の操作ブランク用フィルタについて所定の操作を行い、測定対象の各フラクションの操作ブランク値 (平均値) を算出する。操作ブランク値の大気濃度への換算値は目標定量下限値以下 (目標検出下限値の 10/3 倍以下) になるように管理するが、目標定量下限値を超える場合においても、操作ブランク値の標準偏差 (σ_m) から求めた検出下限値 (大気濃度への換算値) が目標検出下限値以下になればよい。これらを満たさない場合には、使用したフィルタ、前処理操作、分析装置、測定環境等を十分に確認し、操作ブランク値を低減した後に再測定を行うこと (算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 6 章も参照のこと)。

7.3 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

7.3.1 トラベルブランク値

トラベルブランク試験は、捕集用フィルタの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ためのものであり、トラベルブランク値を求めて、汚染の程度に応じて測定値の補正を行う必要がある。

【実施頻度】

トラベルブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で実施する。ただし、トラベルブランク値はフィールドブランク値に含まれるため、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。（「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料（3枚）以上用意する。トラベルブランクのばらつきが大きい場合には、トラベルブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

3試料以上のトラベルブランク用フィルタを、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのトラベルブランク用フィルタの取り扱い「成分測定用微小粒子状物質捕集方法（第2版）」の3.2.2及び「精度管理解説」の7.1を参照のこと。トラベルブランク試験後のトラベルブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様の実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【トラベルブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のトラベルブランクの分析結果から、トラベルブランク値（平均値）及び標準偏差（ σ_t ）を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

- (1) 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場合は、移送中の汚染は無視できるものとして、捕集用フィルタの測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。7.1.1で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、7.1.1の(a)または(b)のとおり結果を環境省へ報告すること
- (2) 移送中に汚染があり、トラベルブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、捕集用フィルタの測定値からトラベルブランク値を差し引いて大気濃度を計算し、検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。ここで比較する検出下限値、定量下限値は、7.1.1で求めた検出下限値、定量下限値と、トラベルブランク値の標準偏差（ σ_t ）から求めた検出下限値（ $DL_t = 3\sigma_t$ ）、定量下限値（ $QL_t = 10\sigma_t$ ）の大きい方とする。なお、次のように結果を環境省へ報告すること。

- (2-1) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値未満であれば、通常どおり測定値を報告する。

(2-2a) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。

(2-2b) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

7.3.2 フィールドブランク値

フィルタを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置では、毎日フィルタが回収されず、捕集装置内に放置されることになる。そのため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を受ける可能性がある。このような捕集装置を用いる場合には、フィールドブランク試験を行い、試料の汚染の有無を把握し、汚染の程度に応じて測定値の補正を行うことが必要である。

【実施頻度】

フィールドブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で行う。

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料（3枚）以上用意する。フィールドブランクのばらつきが大きい場合には、フィールドブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

フィールドブランク用フィルタは、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのフィールド用フィルタの取り扱いは「成分測定用微小粒子状物質捕集方法（第2版）」の3.2.2及び「精度管理解説」の7.2を参照のこと。フィールドブランク試験後のフィールドブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様の実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。（注10）

【フィールドブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のフィールドブランクの分析結果から、フィールドブランク値（平均値）及び標準偏差（ σ_f ）を算出する。フィールドブランク試験を実施した場合、次のように結果を環境省へ報告すること。（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の7.2を参照）

- (1) フィールドブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる時は、捕集用フィルタの測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。7.1.1で求めた検出下限値、定量下限値と測定値の比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、7.1.1の(a)または(b)のとおり結果を環境省へ報告すること。
- (2) フィルタのセットから回収までの間に汚染があり、フィールドブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、捕集用フィルタの測定値からフィールドブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。測定値は、7.1.1で求めた検出下限値、定量下限値と比較してよく、これらの大小関係が分かる形で報告すること。7.1.1の(a)または

(b)のとおりに結果を環境省へ報告すること。(注11)

(注 10) ガス状成分の吸着量をより正しく補正するには、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。なお、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値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。

(注 11) ガス状有機物の石英繊維フィルタへの吸着により有機炭素のフィールドブランク値が高く、その標準偏差が過度に大きくなる可能性があることから、7.1.1 で求めた検出下限値、定量下限値を用いることとした。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であり、フィールドブランク値を適切に管理できる場合には、フィールドブランク値から算出した方がよい。その場合、測定値と比較する検出下限値、定量下限値は、7.1.1 で求めた検出下限値、定量下限値と、フィールドブランク値の標準偏差 (σ_f) から求めた検出下限値 ($DL_f = 3\sigma_f$)、定量下限値 ($QL_f = 10\sigma_f$) の大きいほうとする (つまり、検出下限値は、 DL_m 、 DL_f の最も大きい値とする)。

7.4 二重測定 (二重測定全体について「精度管理解説」8章も参照のこと)

捕集及び分析における総合的な信頼性を確保するために実施する。

【実施頻度】

二重測定試験は、一連の測定数の10%程度の頻度で行う。

【試験方法】

捕集試料と同一ロットのフィルタを用意し、同一条件で2つ以上の試料を捕集する。

【二重測定結果の算出と報告】

同一条件で捕集した2つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度である測定対象の各成分について、2つの測定値の差が30%以内であることを確認する(個々の測定値が2つの平均値から $\pm 15\%$ 以内であることを確認する)。この判定基準を超過する場合には、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こと。

なお、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こと。

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、捕集流量、系の漏れの有無、分析装置の安定性など、必要な事項について確認して改善すること。

7.5 装置の感度変動

本試験は、捕集試料やブランク試料の一定数の分析毎に標準溶液を分析し、検量線作成時に比べて感度変動が大きい場合に感度補正や再分析を実施するものである。

感度変動の補正は、分析値の系統誤差（偏り）を小さくするために行う必要があるが、一方で、補正計算に伴う誤差の伝搬によって分析値のランダム誤差（偶然誤差）が大きくなる。そこで、感度変動が小さい場合は感度の補正を行わず、変動が大きい場合に補正を行う方法としている。ただし感度変動が一定の範囲を超えたら、それまでに分析した試料は再分析の対象となる。

感度補正や再分析の実施に係る判定は、表7.5-1の判定基準との比較により行う。ただし、この判定には標準溶液の分析値に含まれる誤差も考慮する必要がある。そのためには、事前に分析値の再現性を求めておく必要がある。分析値の再現性により、標準溶液の分析回数や、感度変動の判定における対応が異なる。

詳細については「精度管理解説」第5章を参照のこと。

【実施頻度】

捕集した10試料毎に、検量線の間程度濃度の標準溶液を原則として1～3試料分析する。装置の感度が安定していれば標準溶液の分析間隔を延ばしてもよい。ただし、捕集試料の一連の分析後には必ず実施すること。なお、分析を行う前には、分析条件が変化していないことを必ず確認すること。

【判定基準】

表 7.5-1 に示すように、感度が大きく外れた場合に再分析の実施を判定する基準 $R(\%)$ と、感度の変動分の補正を実施するための判定基準 $C(\%)$ がある。感度補正の判定基準 C は再分析の判定基準 R の2分の1とする。

感度変動が、再分析の判定基準 R を超過した場合は、それ以前に分析した試料の再分析を行う。判定基準 R 以内で、かつ、感度補正の判定基準 C を超えた場合には系統誤差（偏り）を小さくするために感度補正を行い、判定基準 C 以内の場合には感度補正を行わない。感度補正を必要最小限にすることで、感度補正によるランダム誤差（偶然誤差）の増大と、測定の煩雑化が避けられる。

また、再分析や感度補正の判定基準に対応した分析再現性 $A(\%)$ 及び $B(\%)$ を設定した。ただし、分析再現性が判定基準 B を超える場合には、「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

表7.5-1 感度変動に係る判定基準 (注12)

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)	感度変動に伴う判定	
			再分析の判定基準(R)	感度補正の判定基準(C)
炭素成分	1.52%	2.62%	±10%	±5%

(注 12) 炭素分析では、これまでの再分析の判定基準は 5%であったが、分析操作（シリンジでの注入による誤差、フィルタへの有機ガスの吸着）も含めた分析再現性を考慮して、10%に変更している。また、炭素分析の場合、試料毎にキャリブレーションピークで感度変動が補正されるため、1 日の中での感度補正は不要であり、長期的な感度補正を行うこととなる。

【試験方法と評価】

1) 事前の分析再現性の確認

事前（装置下限の算出時等）に分析再現性($a\%$)を算出する。感度変動の確認用の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、標準偏差÷標準溶液濃度×100より算出する。この分析再現性は再分析や感度補正の判定に使用する。表7.5-1の判定基準 B 未満であることを確認し、この値以上の場合には「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

2) 感度の補正と再分析の判定

再分析や感度補正の実施を精度よく判定するために、分析再現性が悪い場合には感度変動確認時の標準溶液の分析回数を増やす必要がある。

表 7.5-1 に示す分析再現性の判定基準 A は、1 回分析の判定による信頼区間が、再分析の判定基準に対して 25%の誤差に相当する範囲（炭素成分の場合では判定基準 10%に対して 7.5～12.5%となる範囲）、感度補正の判定基準に対して 50%の誤差に相当する範囲（炭素成分の場合では判定基準 5%に対して 2.5～7.5%となる範囲）となるように設定した。1)で算出した分析再現性が判定基準 A 以上かつ判定基準 B 未満の場合には、以下のように状況に応じて 3 回の分析が必要となる。

以下に、感度の補正と再分析の判定の手順を示す。

2-1) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ 以内の場合 ($a \leq A$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動($b\%$)が表7.5-1の感度補正の判定基準 C 以内であれば ($|b| \leq |C|$)、感度補正は行わない。

② 感度の補正

感度変動 b が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |b| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

感度変動 b が再分析の判定基準 R を超えている場合 ($|b| > |R|$) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

2-2) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ を超える場合 ($A < a \leq B$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動 b が、分析再現性を考慮したうえで感度補正の判定基準内に入れば ($|b| \leq |C| - 1.65 \times a$)、感度補正は行わない。

分析再現性を考慮に入れると感度補正の判定基準を超過する可能性がある場合 ($|b| > |C| - 1.65 \times a$) には、さらに2回、標準溶液を分析し、合計3回の標準溶液の感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ($|E(b)| \leq |C|$) であれば、感度補正は行わない。

② 感度の補正

この平均値が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |E(b)| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準溶液を1回分析の感度変動 b が、分析再現性が考慮された再分析の判定基準を超過すれば ($|b| > |R| + 1.65 \times a$)、再分析と判定できる。また、①で求めた3回分析の平均値が再分析の判定基準 R を超えて変動する場合 ($|E(b)| > |R|$) にも再分析と判定できるので、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【感度の補正方法】

検量線の作成日と分析する日が大きく異なるために長期的な感度変動を補正する場合、感度変動 b または $E(b)$ により検量線の傾きを補正して、分析値を算出する。(注13)。

(注13) 詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、分析条件の変更が無ければ、日々の分析では感度変動が判定基準内であることを確認した上で、検量線を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。

【その他】

便宜的に、日々の分析装置の性能のモニタには分析の終了時に注入されるキャリブレーション用ガス (He 中 5% CH₄) のみを利用し、キャリブレーションピークの計数値を確認する。流量及びFID等の調整が適正であるにもかかわらず、キャリブレーションピークの計数値が推奨される範囲以下になった場合や急激に減少した場合は、酸化触媒あるいは還元触媒が良好に作用していないことが考えられるので、必要に応じて触媒の交換を行う。触媒が良好に作用することは分析の精度を確保するために重要であるため、常に触媒は良好に保つようにする。(注14)

(注14) なお、以下の方法で触媒の状態を確認することができる。

①CO₂標準ガスは、還元触媒の状態をチェックすることができる。

②CH₄標準ガスは、どちらかの触媒の状態をチェックできる。還元触媒の状態が良い場合は、CH₄標準ガスの応答がCO₂標準ガスの応答と同じになる。

酸化触媒をチェックするためには、メタン化炉を迂回させ、酸化炉配管の出口を直接 FID に接続するか、メタン化炉の温度を十分に下げて触媒を働かないようにする。CH₄ が完全に CO₂ に変換されると、何ら FID の応答は得られない。KHP あるいはスクロース溶液等を測定し、CH₄ あるいは CO₂ の応答と比較して、OC の回収率をチェックする。

CH₄ 標準ガスあるいは CO₂ 標準ガス 1000 μL 程度をシリンジで分析経路に注入するほか、装置に配管されているキャリブレーション用ガスの流路に 2 種類の標準ガスを切り替えられるように切り換えコック等で接続すれば、CO₂ 標準ガスの注入も可能である。

【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 a が判定基準 B を超える場合 ($a > B$) には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

測定条件の検討には認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) を用いるとよい。一連の分析操作により得られる測定値の信頼性を担保するために定期的に確認を行うことが必要である。

認証標準物質とは、その物質中の成分の含有量が保証されている物質である。特に大気粉じんのように組成が複雑な環境試料については、測定対象物質とできるだけ組成が似た標準物質を分析することにより、分析方法の妥当性を確認して、総合システムを総合的に校正することができる。

フィルタ試料である NIST Reference Material (RM) 8785 (Air particulate matter on filter media) は、試料の不均一性により炭素成分においては参考値とのかい離が大きいとの問題が指摘されている (Raes *et al.*, 2011)⁹。粉体試料である Standard Reference Material (SRM) 1648a (Urban Particulate Matter) や NIES CRM No.28 (都市大気粉塵) を利用する場合は、情報提供されている総炭素の値は認証値ではないことに注意する必要がある。

また、測定システムの総合的な点検を自主的に行う目的で、独自に捕集した試料を利用する場合、総炭素の変動は概ね 10%以内であるが、試料の均一性や安定性に注意する必要がある。

以上のように、現状では炭素分析の精度管理に適した標準物質がないため、日常の装置の管理は極めて重要である。そのためにも校正 (4.3.1 節) や感度変動の確認 (7.5 節) は必ず実施されなければならない。

8. 参考文献

- 1 Atmoslytic Inc.: "DRI Model 2001 OC/EC Carbon Analyzer" Instruction Manual, February, 2002.
- 2 Chow, J.C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H., Merrifield, T.: "Comparison of

- IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements", *Aerosol Science and Technology*, **34**: 23-34 (2001).
- 3 Chow, J.C., Watson, J. G., Chen, L.-W. A., Chang, M. C. O., Robinson, N. F., Trimble, D., Kohl, S.: "The IMPROVE_A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **57**:1014-1023 (2007).
 - 4 DRI Division of Atmospheric Sciences: "DRI Standard Operation Procedure - Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis of Aerosol Filter Samples -", DRI SOP #2-204.6, Revised June, 2000.
 - 5 DRI Division of Atmospheric Sciences: "DRI Standard Operating Procedure - DRI Model 2001 Thermal/Optical Carbon Analysis (TOR/TOT) of Aerosol Filter Samples - Method IMPROVE_A", DRI SOP #2-216.1, Revised November, 2005.
 - 6 Han, Y., Cao, J., Chow, J. C., Watson, J. G., An, Z., Jin, Z., Fung, K., Liu, S. : "Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC", *Chemosphere*, **69 (4)**: 569-574 (2007).
 - 7 Karanasiou, A., Diapouli, E., Cavalli, F., Eleftheriadis, K., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., Reche, C.: "On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols", *Atmospheric Measurement Techniques*, **4**, 2409-2419 (2011).
 - 8 Pritchett, L.C., Purcell, R. G., Chow, J. C., Watson, J. G.: "DRI Model 4000X Thermal/Optical Carbon Analyzer Maintenance and Troubleshooting Manual", DRI Document 1991; No.8747.1F, Jan. 31.
 - 9 Raes, F., Putaud, J-P., Borowiak, A. : Aerosols and climate : Uncertainties and the need for standardization, Aerosol Metrology for Climate Workshop, Gaithersburg, MD, USA, Mar 2011.