

第5章

【5】 炭素成分分析法 (サーマルオプティカル・リフレクタンス法)

第5章
【5】 炭素成分分析法（サーマルフォトカル・リフレクタンス法）

目 次

1. 概要	1
1.1 はじめに	1
1.2 測定原理	1
1.3 用語の定義	2
2. 装置及び器具	3
2.1 分析装置	3
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	5
4.3 機器の校正及び検量線の作成	5
5. 濃度の算出	7
6. 測定妨害事項と対策	8
7. 精度管理	8
7.1 検出下限値及び定量下限値の測定	8
7.2 操作ブランク値の測定	9
7.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正等	9
7.4 2重測定	10
7.5 装置の感度変動	10
8. 参考文献	10

第5章

【5】 炭素成分分析法（サーマルオプティカル・リフレクタンス法）

1. 概要

1.1 はじめに

環境大気中の粒子状物質の主要成分である炭素成分は、粒子を石英繊維フィルタ上に捕集して、有機性炭素OC (Organic Carbon)、元素状炭素 EC(Elemental Carbon)、及び炭酸塩炭素CC(Carbonate Carbon)の3種類に区別して分析する。

有機性炭素はその性質に因んで揮発性あるいは非吸光性炭素、他方、元素状炭素は吸光性炭素と呼ばれることもあるが、以下では粒子状物質中の炭素成分をOC、EC及びCCと標記する。

炭素成分をOCとECに区別して分析するには、熱二酸化マンガン酸化法 (Thermal Manganese dioxide Oxidation method) TMO、あるいは熱分離熱分解補正法 (Thermal volatilization pyrolysis correction method)が一般に適用される。しかし、ECには標準となる物質が存在しないので、OCとECとの区別は分析法によって定義されているのが現状である。

TMO法ではグラファイト微粒子の酸化特性に因んで、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、熱分離熱分解補正法では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、ヘリウム(He)雰囲気中で分析試料を加熱してOCを揮発分離する過程で、熱分解して炭化する量を試料の吸光率変化をモニタして補正する。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。

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熱分解補正法の分析手順について述べる。この方法は米国のDRI (Desert Research Institute) で開発されたものであり、反射率あるいは透過率の変化によって熱分解量が補正される。ここではIMPROVEプロジェクトで採用されている、TORによる炭素分析方法について記述する。

1.2 測定原理

一般に熱分離法では、炭素成分を異なる温度と酸化雰囲気中で粒子状物質試料から遊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物が熱分解炭化されるので、測定中の熱分解量を補正する必要がある。ここで示す方法では、OCとECを異なる温度と分析雰囲気（表1.2-1）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、レーザ光の反射率あるいは透過率の変化をモニターすることによって熱分解量を補正する。

熱分解の寄与を補正するために、分析器の光学部分（He-Neレーザと光検出器）では、レーザ光を試料に照射し、試料からの反射及び試料を透過するレーザ光強度を連続してモニターする。反射または透過するレーザ光強度は、主に試料上のEC量によって変化する。OCの熱分解が起こりECが増加し始めると、レーザ光の吸収が増加し、反射光も透過光も減少する。逆にECが遊離し始めると、反射光も透過光も増加し始める。測定開始時の反射または透過するレーザ光強度（初期値）から、熱分解によってレーザ光強度が減少した後、分析雰囲気に酸素が加えられると、ECの遊離に伴って増加し始め、再び初期値に戻る時点（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。

表1.2-1 炭素フラクションと測定条件

炭素フラクション	測定条件	
	設定温度	分析雰囲気
OC1	120°C	He
OC2	240°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

1.3 用語の定義

本章で用いられる用語の主たるものの定義は、以下に示すとおりである。

(1) 炭素フラクション

各測定条件の分析雰囲気により発生する炭素。(表1.2-1)

(2) 校正用ピーク (Calibration Peak)

各分析測定の最後にメタン校正用ガス(95%He+5%CH₄)を、自動注入したときに得られるFID出力のピーク。それぞれの積分ピーク面積を校正用ピーク面積で割り、さらに機器の特性校正係数を掛けて炭素量(μg)を得る。

(3) 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。有機性炭素部分の分析中の炭化と思われる。

(4) 熱分解炭素 (Pyrolyzed Carbon)

550°Cで分析雰囲気をHeから(He+O₂)に変えた時間から、レーザ信号強度が初期値になる時間までに発生する炭素 [OCpyro]。

(5) レーザ分割 (Laser Split)

試料からのレーザ反射強度が初期値に戻る時を、有機性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有機性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。

(6) 通常分割時間 (Regular Split Time)

試料からのレーザ信号強度が初期値に戻る時間。

(7) 有機性炭素 (Regular Organic Carbon) (OC)

He 雰囲気中 120、250、450 及び 550°Cで試料から発生する炭素に、熱分解有機性炭素を加えたもの [OC1+OC2+OC3+OC4+OCpyro]。

(8) 元素状炭素 (Regular Elemental Carbon) (EC)

(He+O₂) 雰囲気中550、700、800°Cで試料から発生する炭素マイナス熱分解有機性炭素 [EC1+EC2+EC3-OCpyro] =[TC-OC]。

(9) 揮発性有機炭素 (Volatile Organic Carbon) (VOC)

He雰囲気下で室温から120°Cの間に、試料片から揮発する有機炭素 [OC1]。

(10) 高温有機性炭素 (High Temperature Organic Carbon)

有機性炭素から揮発性有機炭素を差し引いたもの[OC-OC1]。

(11) 高温元素状炭素 (High Temperature Elemental Carbon)

(He+O₂) 雰囲気中700及び800°Cで試料から発生する炭素分から、これら2つのピーク中の熱分解有機炭素分を差し引いたもの [EC2+EC3-OCpyro(EC2,EC3の条件において検出されるもの)]。

(12) 全炭素 (Total Carbon)

He及び(He+O₂) 雰囲気中で環境温度から800°Cまでの間に試料から発生する全炭素 [OC1

+OC2+OC3+OC4+EC1+EC2+EC3]。

2. 装置及び器具

2.1 分析装置

炭素分析装置の概念図を図2.1-1に示す。

(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。熱伝対等により、試料片近くの温度を測定可能なこと。

(2) 分析炉

石英製で室温から1000℃まで昇温することができるもの。ここでは試料片から決められた分析雰囲気中で炭素化合物を遊離する。

(3) 酸化炉

酸化触媒として加熱二酸化マンガン(MnO₂)又は、これと同等の性能を有するもの。ここでは、分析炉で遊離した炭素化合物を二酸化炭素(CO₂)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(Ni(NO₃)₂・6H₂O)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CO₂をメタン(CH₄)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) レーザー出力部

ヘリウム-ネオンレーザー。

(7) レーザー検出部

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、校正注入及び校正ピーク用

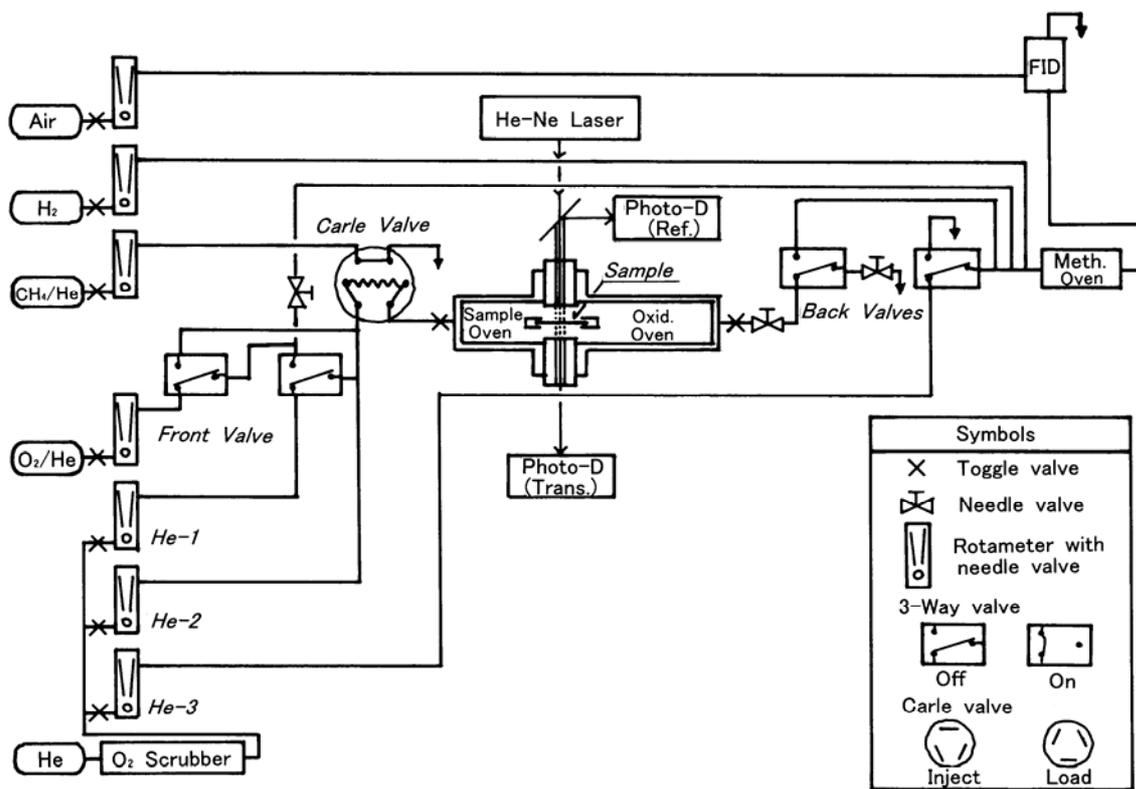
③ He中5%CO₂、校正注入用

④ He中10%O₂、キャリアガス用

⑤ 高純度水素、FID炎用

⑥ 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)

表1.2-1に示す分析雰囲気中で順次炭素フラクションの出力ピークを計数した後、測定毎に分析器の状態を校正するために、一定量の標準校正ガス(CH₄を5%含むHe)を注入し、校正用ピーク計数値を求める。各フラクション毎の炭素量は、それぞれの出力ピーク計数値と標準校正ガスによる校正用ピーク計数値との比の値に、予め与えられた検量線の勾配係数を掛けて計算される。



使用ガスと標準流量

He-3	50 mL/min.
= He-1 (40 mL/min.)+ He-2 (10 mL/min.)	
10% O ₂ /He	10 mL/min.
Air	350 mL/min.
H ₂	35 mL/min.
5% CH ₄ /He	3-5 mL/min. / 5% CO ₂ /He
	3-5 mL/min.

制御温度設定値

F I D	125°C
メタン化炉 (Methanator)	420°C
酸化炉 (Oxygenator)	900°C

図2.1-1 炭素分析器の概念図

2.2 使用器具

- (1)ステンレススチール製ポンチ
石英繊維フィルタから試料片を切り取るためのもの。
- (2)シリンジ
校正用として、0.025mLシリンジ、1mLシリンジ及び2.5mLシリンジ。
- (3)ピンセット
分析試料の交換用に先の鋭利なもの。

- (4)ガラス製シャーレ
石英繊維フィルタから試料片を切り取るためのもの。
- (5)FID点火用ライター

3. 試薬

- (1)フタル酸水素カリウム(KHP ; $C_6H_4(COOK)(COOH)$)、校正用
- (2)スクロース ($C_{12}H_{22}O_{11}$)、校正用
- (3)二酸化マンガン (MnO_2)、結晶、酸化炉での酸化剤
- (4)硝酸ニッケル六水和物 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、メタン化炉の還元剤
- (5)塩酸 (HCl)、0.4M溶液、炭酸塩分析用
- (6)脱イオン蒸留水

4. 試験操作

4.1 分析条件の設定と機器の調整

炭素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器では、計測を始める前に必要な分析条件を設定する。分析条件は、表1.2-1や図2.1-1を基に機器ごとに最適な条件を設定する。

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)使用するガスの一次圧を調べて、正常に供給されていることを確認する。
- (2)FID、メタン化炉及び酸化炉の温度設定を行う。
- (3)分析器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、試料導入台にブランク用の石英繊維フィルタをセットして分析炉に導入し、分析炉を810℃で20分間空焼きする。
- (5)分析炉の温度が下がったことを確認した後、分析を開始して機器ブランクを測定する。
- (6)機器ブランクの測定で得られたフィルタ面積当たりの炭素濃度値が、0.5 mg C/cm²以下であることを確認する。ブランク値が高い場合は、再度、機器ブランクを測定する。以上の準備が終わると、機器ブランクの測定と同様に実試料を分析する。
- (7)試料を捕集したフィルタから8mm φに切り抜いたフィルタ片を試料導入台に置き、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ー光を照射し続け、反射量及び透過量を測定する。各フラクションのピークの出力後、一定量の校正ガス(CH₄を5%含むHe)を注入し、校正用ピークを計数する。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、レーザー光信号の変化、校正ピーク計数値に異常がないことを確認する。
- (8)一連の試料の分析が終了すると、検量線の作成と同様に標準(スクロース溶液)を用いて測定し、機器に異常のないことを確かめる。
- (9)操作ブランク用フィルタ、トラベルブランク用フィルタについても、同様に測定する。

4.3 機器の校正及び検量線の作成

4.3.1 校正

炭素分析器の濃度校正には、He中5%CH₄、He中5%CO₂、Potassium hydrogen phthalate (KHP)及びスクロースの4種類の標準が用いられる。分析器の酸化及び還元触媒が良好に作用している場合、これらのどれを利用しても良いが、特に考慮すべきことを以下に示す。

- (1)CO₂標準は、Ni還元触媒の状態をチェックする。

(2)CH₄ 標準は、どちらかの触媒の状態をチェックできる。Ni還元触媒の状態が良い場合は、CH₄ 標準に対する応答はCO₂標準を注入した場合と同じになる。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る必要があり、酸化炉配管の出口を直接FIDに接続する。CH₄の注入に対して完全に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を分析し、CH₄あるいはCO₂の応答と比較して、OCの回収をチェックする。

便宜的に、日々の分析器性能モニターには校正用ガスのみを利用する。

装置を停止せず連続稼働させている場合については、KHPやスクロースは2種類のガスとともに半年に1度程度で良い。また新しい校正用ガスボンベを使用し始めるときに検量線を作成するために用いる。

頻繁に装置の起動と停止を行う場合には、起動毎に確認を行うこと。その際検量線の傾きの変動が±10%以内であること。

どの標準を用いて校正を行うかは、利用者が適宜選択して行えばよい。

2種類のガスとKHP及びスクロースを添加したフィルタから導いた検量線の傾きを、相互に平均して分析器に対する1つの傾きを求める。この傾きは全炭素含有物に対する分析器全体の応答を表わし、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。しかし、この校正法は全炭素に対するものであり、現状ではOCとECの分別の確かさに対する簡便なチェック法は見あたらない。

検量線の確かさは使用する校正用ガスの含有量、KHP及びスクロース溶液作成の正確さによって一次的に制約される。検量線作成の手順を注意深く行くと、これら4種類の標準によって決定される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。

4.3.2 検量線の作成

検量線作成は、FID計数値を炭素のμg量に換算するために用いる、校正用勾配を定めるためのものである。加熱処理済みの石英繊維フィルタ片に1800ppmのKHPとスクロースの溶液を適当量添加したもの、及びHe中5%CO₂とHe中5%CH₄の適当容量を用いる。

KHP及びスクロースの1800ppm溶液は、100mLの脱イオン蒸留水にKHP及びスクロースをそれぞれ0.3826g及び0.428gを溶解して作成する。

清浄な石英繊維フィルタ片を分析炉中で800°Cで10分間焼き、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以下の量添加し、通常の試料と同様の手順で分析する。

- (1)KHP又はスクロースの溶液 5 μL → 9 μg C
- (2)KHP又はスクロースの溶液 10 μL → 18 μg C
- (3)KHP又はスクロースの溶液 15 μL → 27 μg C
- (4)KHP又はスクロースの溶液 20 μL → 36 μg C
- (5)注入しない (システムブランクとして)
- (6)酸性蒸留水のみ20 μL (蒸留水のバックグラウンドレベルのチェック)

FIDへの水蒸気の影響を避けるために、試料は乾燥していなければならない。試料片を完全に乾燥させるため、試料フィルタを溶液1μl 当たり1分程度ページするほかは、通常の試料と同様に分析する(試料フィルタの乾燥法として、赤外線ランプを用いて乾燥させる手法もある)。それぞれの温度部分の試料ピーク及び校正用ピークについて、積分したピーク計数値を記録する。

He中5%CO₂とHe中5%CH₄による校正では、以下の体積を注入する。

- (1)CO₂又は CH₄ガス 100 μL (1000 μL シリンジを使用)
- (2)CO₂又は CH₄ガス 250 μL (1000 μL シリンジを使用)
- (3)CO₂又は CH₄ガス 500 μL (1000 μLシリンジを使用)
- (4)CO₂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)
- (5)CO₂又は CH₄ガス 2000 μL (2500 μLシリンジを使用)

溶液の場合と同様に、積分したピークの計数値を記録する。

積分した試料ピークの計数値と校正用ピークの計数値を横軸に、実際の炭素の μg 量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。各校正データについて、零点を通る回帰直線を求める(KHP, スクロース, CH_4/He 及び CO_2/He は別々に計算する)。

得られた勾配の値を前回の校正結果と比べ、もし分析器に特別に大きな変更がないならば、新しい勾配の値を新たに入れ替える。新しい勾配が前回の校正と $\pm 10\%$ 以上の違いがあつてはならない。

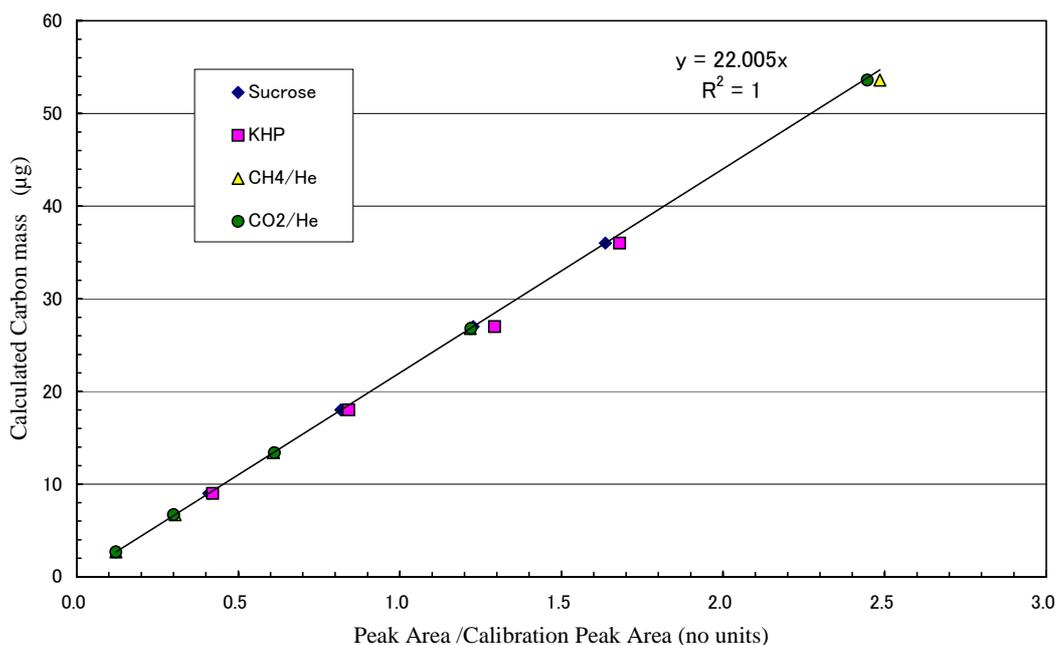


図4.3-1 検量線の例

5. 濃度の算出

試料中のフラクシオンピーク毎の炭素量 W_f (μg)及び大気濃度 C_f ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)は、次の式を用いて算出する。

$$W_f = \frac{A_f \times m}{A_c}$$

- W_f : 各フラクシオン毎の炭素量 (μgC)
- A_f : 各フラクシオンのピーク面積計算値
- A_c : 校正用ピーク面積計算値
- m : 検量線の勾配

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

- C_f : 各炭素フラクシオン毎の大気中の炭素濃度 ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)
- W_{fs} : 試料中の各フラクシオン毎の炭素量 (μgC)

W_{fb} : ブランクフィルタ中の各フラクシオン毎の炭素量 (μgC)
S : 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)
s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm²)
V : 試料捕集量 (m³)

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)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できる。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。
- (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応答を検討して、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。このような触媒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器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できる。
- (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。
- (8)EC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50μg/m³以上)場合、急激なピークの立ち上がりの途中でレーザ光応答が初期値に戻る(laser splitをする)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。実際には炭化が小さいにもかかわらず、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(アンダーセンプラによる分級試料など)を8mmφに打ち抜いて分析する場合、レーザ光が試料にあたる領域は、粒子が捕集された黒っぽいスポット部分と、捕集されていない白いフィルタ部分が混在する。このような不均一な試料の光反射・透過は、白い部分の反射や透過の変化により敏感に反応するため、スポット状の試料に対して補正を行うと補正值が過大になる可能性がある。

7. 精度管理

7.1 検出下限値及び定量下限値の測定

7.1.1 検出下限値及び定量下限値

操作ブランク試験用のフィルタ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する。5試料以上を測定してその標準偏差(s)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。

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

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

定量下限値は使用する測定機器や条件によって異なるため、機器の分析条件を設定した場合等必要に応じて1回以上測定し、十分に低いことを確認する。必要な感度が出ていないときは、前処理に用いるフィルタの量や前処理方法を検討する。

7.1.2 定量限界と精度

炭素燃焼法の定量限界値 (LQLs) は、分析方法によるのと同様に石英繊維フィルタに含まれる炭素濃度値の変動に依存する。LQLs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数時間加熱処理して、炭素汚染物を除く必要がある。通常、900°Cで4時間以上の加熱処理が必要である。このように加熱処理されたフィルタのブランク濃度は、平均的にOC $0.41 \pm 0.2 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 、EC $0.03 \pm 0.2 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 、全炭素TC $0.44 \pm 0.2 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 程度である。

加熱処理したフィルタは輸送や貯蔵中に有機物蒸気を吸着するので、特定のフィルタセットを分析する際には、LQLsは分析されたフィールドブランク数とこれらのブランク濃度の変動に依存する。DRI炭素分析器による検出限界値を表7.1-1に示す。これらは693個の石英繊維フィルタの測定結果に基づき、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7.1-1 装置の検出限界値

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

加熱処理された石英繊維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原因のようである。全炭素量 $10 \mu\text{g}$ 以上が均一にフィルタに沈着している場合、一般に精度は5%以下であるが、沈着が不均一な場合、繰り返し測定の結果は30%程度変動することになる。炭酸塩炭素測定結果の精度は概ね10%である。

環境や発生源からの実試料分析では、フィルタ上に一様に沈着していることが再現性の良い結果を得るためには最も重要である。

レーザ光によるOCとECとの分別の精度は、レーザ光強度が初期値に戻る際の迅速性及び初期値に戻った時点が、どの程度大きな炭素ピークに相当するかにかかっている。一般にはlaser split time は相対的に10秒以内で再現され、計算されるsplitの偏差は測定されるTCの5%以下であるとされている。既知濃度の炭素量をTORによって分析するときのTCの確度 (accuracy) は2~6%である。また、OCとECとの分別の確度は、5~10%であるとみなせる。

7.2 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、操作ブランクフィルタについて各測定対象成分の測定等の操作を行い、フィルタや試料の導入操作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行うものである。操作ブランク値の大気濃度への換算値は極力低減を図るように管理するが、大きくなった場合には、採取容器、捕集管、分析装置、分析環境等を十分にチェックし、操作ブランク値を低減した後、再測定する。

7.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正等

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するた

めのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析し、トラベルブランク値とする。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランク試験は、調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上行い、その平均値及び標準偏差(s)を求めて以下のように測定値の補正を行う。なお、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(1)トラベルブランク値の平均値（以降トラベルブランク値という）が操作ブランク値と同等とみなせる場合、移送中の汚染は無視できるものとして測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。

(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、分析試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算し、検出下限値や定量下限値はトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求める。

移送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による定量下限値が大きくなってしまった場合、通常では検出されるような濃度の試料であっても下限値未満となる危険があるので、このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料採取を行う。

7.4 2重測定

試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した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の測定対象物質について、両者の差が30%以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する）。差が大きい時には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。このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。

2重測定はその必要性に応じて、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行うとよい。

7.5 装置の感度変動

定期的に検量線の間程度濃度の標準溶液を測定して、その感度の変動が検量線作成時の相対感度に比べて±10%以内であることを確認する。±10%を超えて変動する場合にはその原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。また、試料の測定毎に校正用ピークの面積値が大きく変動していないことを確認する。

8. 参考文献

- 1 Atmoslytic Inc.: "DRI Model 2001 OC/EC Carbon Analyzer" Instruction Manual, February, 2002.
- 2 J.C. Chow et al.: "Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements", Aerosol Science and Technology 2001;34, 23-34.
- 3 L.C. Pritchett, R.G. Purcell, J.C. Chow and J.G. Watson: "DRI Model 4000X Thermal/Optical Carbon Analyzer Maintenance and Troubleshooting Manual", DRI Document 1991;No.8747.1F, Jan. 31.
- 4 DRI Division of Atmospheric Sciences: "DRI Standard Operation Procedure – Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis of Aerosol Filter Samples -", DRI SOP #204.6, Revised June, 2000.