

## 参考資料

本資料は環境省の「平成 23 年度大気中微小粒子状物質成分分析マニュアル検討会」において微小粒子状物質成分分析マニュアルを作成する過程で検討の材料にしたものである。本資料の内容は必ずしも全てがマニュアルに反映されたわけではないが、試料の捕集条件が成分分析結果に与える影響があることに留意して成分分析が実施されることが望ましい。

【1】	サンプルの比較.....	1
【2】	捕集開始時刻の影響比較.....	4
【3】	回収までの放置時刻の影響比較.....	6
【4】	石英繊維製フィルタ前処理温度の影響比較.....	8
【5】	石英繊維製フィルタの前処理条件とブランク.....	10
【6】	インパクトオイルが成分に与える影響.....	16
【7】	炭素分析プロトコルが結果に与える影響.....	17
【8】	ICP-MS と蛍光 X 線との測定値の比較検証.....	19

## 【1】 サンプラの比較

### 目的

成分分析モニタリングに使用するサンプラとして、これまでに使用実績のあるサンプラを4機種選定し、FRMとの並行測定を実施して、等価性を確認した。

### 方法

装置	FRM、SASS、MCAS-SJ、MCI、LVA
フィルタと測定対象成分	石英繊維製フィルタ(イオン、炭素)、 PTFE フィルタ(質量濃度、金属) SASSでは、MgO デニューダ + ナイロンフィルタも実施(イオン)
試験期間、試験場所	冬季:4週間 × 2期、川崎市(平成23年1月~3月) 夏季:3週間 × 1期、川崎市(平成23年9月~10月)
採取時刻	12時~翌11時(23時間)
回収までの時間	捕集終了後すぐに回収

### 使用したサンプラの諸元

サンプラ	製造者	吸引 流量 (L/min)	流量 制御	フィルタ サイズ (mm)	線速度 (cm/s)	分粒方式
FRM2000	Thermo Scientific	16.7	実流量	47	24.5	WINS インパクトタ
MCAS-SJ	ムラタ計測器サ ービス	30.0	実流量	47	44.1	スリット型ジェットノズル 式回転インパクトタ
S/SASS <sup>1)</sup>	Met One Instruments, Inc.	6.7	実流量	47	9.8	シャープカットサイクロン
MCI サンプラ <sup>2)</sup>	東京ダイレック	20.0	標準 流量	47	26.5	マルチノズルカスケード インパクトタ
ロウボリウム アンダーセン サンプラ <sup>3)</sup>	東京ダイレック・ 柴田科学	20.0	標準 流量	47	31.0	ジェットノズルカスケード インパクトタ (ステージ1と4を使用)

1) Super Speciation Air Sampling System

2) Multi nozzle Cascade Impactor

3) 標準仕様では吸引流量 28.3L/min であり、このときの分級サイズはステージ1が7.0 $\mu$ m、ステージ4が2.1 $\mu$ mである。本実験では吸引流量を20.0L/minにすることにより、計算上の分級サイズをそれぞれ

れ  $8.3\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$  とした。また標準仕様のフィルタサイズは  $80\text{mm}$  であるが、成分分析用に  $47\text{mm}$  用のアダプタ(特注品)を使用した。

## 確認すべき点

- 1) 試験対象のサンプラの分級性能は FRM と同等か
- 2) 筐体内外の温度差を制御しないサンプラ (MCI、LVA) は揮発性物質の損失はな  
いか
- 3) 面速度の低いサンプラ (SASS) はガス成分の吸着の影響がないか
- 4) デニューダ (SASS) は必要か

## 冬季結果

- 1) MCI と MCAS-SJ は FRM よりも質量濃度が高めであった。
- 2) LVA は FRM と同等の測定結果となり、筐体内外の温度制御がないことの影響は  
見られなかった。
- 3) SASS (石英繊維製フィルタ) ではガス成分の吸着の影響はみられなかった。
- 4) デニューダを装着することで  $\text{NO}_3^-$  の吸着がわずかに抑制された。
- 5) SASS では他のサンプラに比べて ICP-MS の分析結果が低い傾向があるが、XRF で  
はその傾向が見られなかった。SASS は捕集量が少ないため、ICP-MS では前処理  
(酸分解) の影響が考えられる。

表1 冬季における成分濃度のサンプラ間の比較 (期間中の平均値、最大値、最小値)

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

		質量	硫酸イオン	硝酸イオン	塩化物イオン	OC	EC	TC
FRM	平均	18.4	3.7	4.9	0.81	3.7	1.7	5.4
	最小	7.1	0.7	1.2	0.13	1.3	0.71	2
	最大	60.5	19	15	1.9	9.2	3.1	12
SASS	平均	18.0	3.5	4.9	0.84	3.3	1.5	4.9
	最小	5.7	0.7	1.5	0.16	ND	0.33	ND
	最大	67.4	17	14	2.1	8.8	3.4	12
MCAS-SJ	平均	21.0	3.6	4.9	0.72	3.3	1.6	5
	最小	8.5	0.65	1.4	0.14	1.3	0.75	2
	最大	65.7	19	15	1.6	8.2	3.1	11
MCI	平均	24.0	4	5.5	0.9	3.9	1.9	5.8
	最小	10.1	0.75	1.7	0.15	1.3	0.8	2.1
	最大	72.5	20	16	2	8.3	3.5	12
LVA	平均	18.0	3.6	4.8	0.73	3.3	1.6	4.9
	最小	7.5	0.58	1.3	0.15	1.4	0.76	2.2
	最大	62.7	18	14	1.8	8.6	3.1	11
SASS(ナイロン)	平均	—	3.5	4.5	0.81	—	—	—
	最小	—	0.57	0.92	0.14	—	—	—
	最大	—	18	14	2.1	—	—	—

## 夏季結果

- 1) 冬季調査同様、MCI と MCAS-SJ は FRM よりも質量濃度の平均が高めであった。  
SASS の質量濃度は、FRM との回帰曲線の傾きが 1 であったが切片が 1.10 であった。SASS、MCAS-SJ、及び LVA は  $\text{Na}^+$  及び  $\text{Mg}^{2+}$  が FRM よりも高かった。
- 2) MCI 及び LVA では筐体内外の温度制御がないことの影響は見られなかった。
- 3) SASS（石英繊維製フィルタ）では  $\text{NO}_3^-$  が FRM に比べ高かった。
- 4) 夏季結果では、冬季のようにデニューダを装着することで  $\text{NO}_3^-$  の吸着が抑制されたという結果は得られなかった。データのばらつきが大きく、判断できなかった。

表 2 夏季における成分濃度のサンプル間の比較（期間中の平均値、最大値、最小値）  
(単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

		質量	硫酸イオン	硝酸イオン	塩化物イオン	OC	EC	TC
FRM	平均	10.3	2.1	0.37	0.054	2.3	1.3	3.6
	最小	5.7	0.42	0.055	0.02	0.95	0.75	1.7
	最大	20.6	4.7	1.6	0.19	5.6	2.3	8
SASS	平均	11.0	2.1	0.79	0.14	2.8	1.1	3.6
	最小	7.1	0.4	0.12	0.041	1.2	0.54	1.5
	最大	22.4	4.7	2.6	0.32	6.3	2.3	8.4
MCAS-SJ	平均	12.0	2.2	0.37	0.071	2.2	1.5	3.7
	最小	6.1	0.49	0.078	0.017	0.64	0.62	1.3
	最大	22.1	4.8	1.5	0.22	5.5	2.5	8.1
MCI	平均	13.0	2.1	0.64	0.1	3.1	1.3	4.4
	最小	6.1	0.41	0.32	0.04	1.2	0.79	2.2
	最大	21.9	4.4	1.7	0.28	5.8	2.1	7.9
LVA	平均	11.0	2.2	0.39	0.078	2.2	1.3	3.5
	最小	6.1	0.45	0.088	0.024	0.63	0.69	1.3
	最大	20.8	4.7	1.6	0.28	5.4	2.3	7.3
SASS(ナイオン)	平均	—	2	1	0.34	—	—	—
	最小	—	0.47	0.18	0.14	—	—	—
	最大	—	4.2	2.9	0.84	—	—	—

## まとめ

- 1) MCI と MCAS-SJ は FRM よりも質量濃度の平均が高めであった。夏季は SASS、MCAS-SJ 及び LVA で  $\text{Na}^+$  及び  $\text{Mg}^{2+}$  など粗大側の成分が FRM より高かった。
- 2) MCI 及び LVA の  $\text{NO}_3^-$  や OC など FRM と有意差がなく、筐体内外の温度差による影響は認められなかった。
- 3) FRM に比べ流速、面速度の低い SASS では、夏季の  $\text{NO}_3^-$  が高い傾向にあり、ガス成分の吸着の影響の可能性はある。
- 4) 冬季の結果ではデニューダを装着することで  $\text{NO}_3^-$  の吸着がわずかに抑制されたが、夏季の結果では明らかではなかった。

## 【2】 捕集開始時刻の影響比較

### 目的

質量濃度では日平均値の開始時刻は深夜0時であるが、試料採取実施者の負担軽減のため、深夜0時を基準として、それ以外の2つの開始時刻について検証を行う。

### 方法

装置	FRM
フィルタと測定対象成分	石英繊維製フィルタ(イオン、炭素)、 PTFE フィルタ(質量濃度、金属)
試験期間、試験場所	冬季:3週間 × 1期、川崎市(平成23年1月~3月) 夏季:3週間 × 1期、川崎市(平成23年9月~10月)
採取時刻	0時~翌23時(23時間)、 10時~翌9時(23時間)、 12時~翌11時(23時間)
回収までの時間	捕集終了後すぐに回収

### 確認すべき点

- 1) 10時及び12時開始では、0時開始と比べて同等であるか。
- 2) 揮発性物質が捕集終了前の温度の影響を受けていないか。気温の高い時間帯に捕集を終了した場合に、気温の低い時間帯に終了した試料に比べてフィルタ上の揮発性物質が損失していないか。

### 冬季結果

- 1) Cl<sup>-</sup> (イオンクロマト分析値) 及び Cl (XRF分析値) とともに、0時開始に比べて10時及び12時開始で高い濃度が得られた。  
Na<sup>+</sup> (イオンクロマト分析値)、Na (ICP-MS 及び XRF分析値) とともに、0時開始に比べて10時開始で低い濃度であった。しかし、12時開始では有意な差とはならなかった。
- 2) Cl<sup>-</sup>は揮発性が高いので、相対的に温度が高い10時や12時に捕集が終了する場合には揮散による濃度低下が起こることを予想したが、結果は1)のように逆であった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>やNH<sub>4</sub><sup>+</sup>では明らかな影響は見られなかった。

### 夏季結果

1)  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  の濃度が低く、はっきりした傾向はみられなかった。

## まとめ

- 1) 冬季調査の  $\text{Cl}^-$  において 0 時開始に比べて 10 時及び 12 時開始で高い濃度が得られた。
- 2) 気温の高い時間帯に捕集を終了した場合に、気温の低い時間帯に終了した試料に比べてフィルタ上の揮発性物質が損失するが、冬季ではそのような結果は得られなかった。また夏季では濃度が低く、はっきりした傾向が見られなかった。

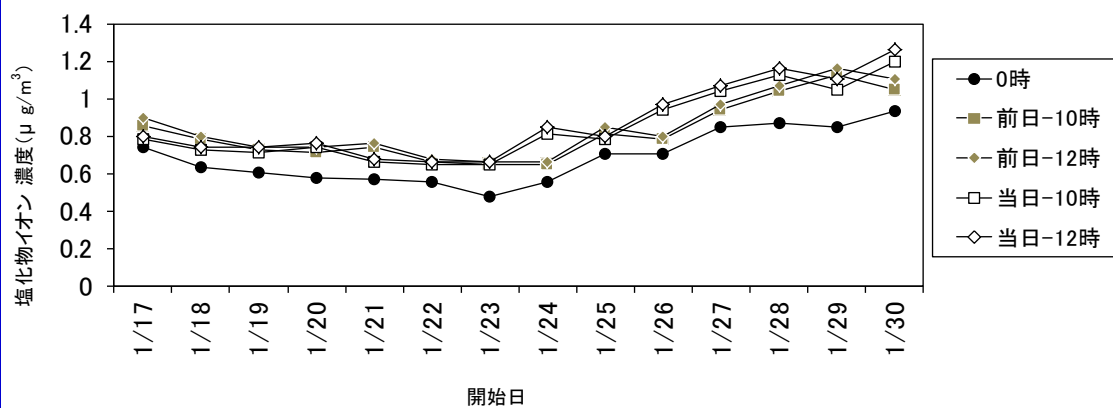


図1 捕集開始時刻による塩化物イオン濃度測定値の比較（冬季）

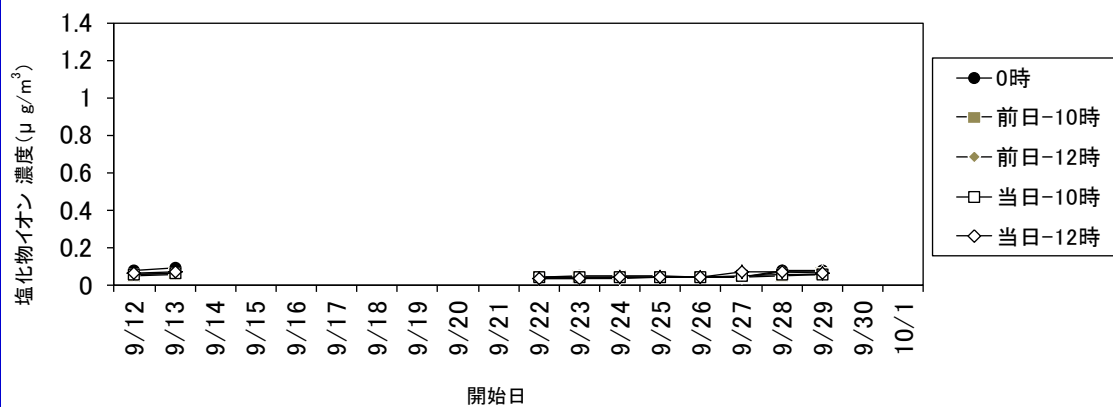


図2 捕集開始時刻による塩化物イオン濃度測定値の比較（夏季）

### 【3】 回収までの放置時刻の影響比較

#### 目的

何らかの事情で、試料の捕集終了から回収までに時間を要する場合を想定して、回収までの時間として4つの条件について検証を行った。

#### 方法

装置	FRM
フィルタと測定対象成分	石英繊維製フィルタ(イオン、炭素);事前の加熱処理なし、PTFE フィルタ(質量濃度、金属)
試験期間	冬季:3週間 × 1期、川崎市(平成23年1月~3月) 夏季:3週間 × 1期、川崎市(平成23年9月~10月)
採取時刻	12時~翌11時(23時間)
回収までの時間	捕集終了後0時間、6時間、24時間、及び48時間

#### 確認すべき点

- 1) 揮発性の高い物質は採取後に放置することで損失するか。
- 2) 放置中にガス状物質の吸着が起こるか。
- 3) 有機物の分解により有機炭素濃度に影響があるか。

#### 冬季結果

- 1) CIでわずかに減少した。
- 2) 吸着と思われる影響は見られなかった。
- 3) OC濃度に影響は見られなかった。

#### 夏季結果

- 1) 冬季結果同様、CIで減少がみられたが、有意差は認められなかった。
- 2) 吸着と思われる影響はみられなかった。
- 3) OC濃度に影響は見られなかった。

## まとめ

- 1) CIは採取後に放置することで損失する傾向にあった。他の試験にも共通するが、揮発性の高い成分は採取条件による影響を受けやすい。
- 2) 吸着と思われる影響は見られなかった。
- 3) OC 濃度に影響は見られなかった。

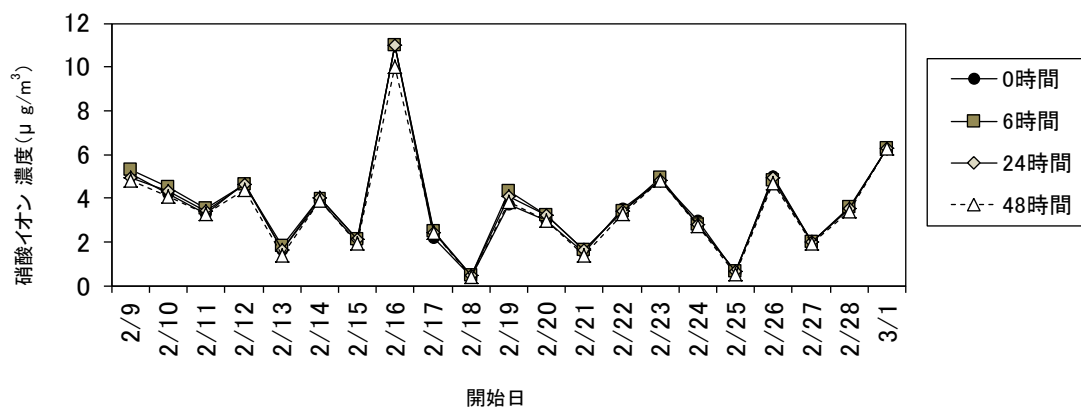


図3 放置時間による硝酸イオン濃度測定値の比較 (冬季)

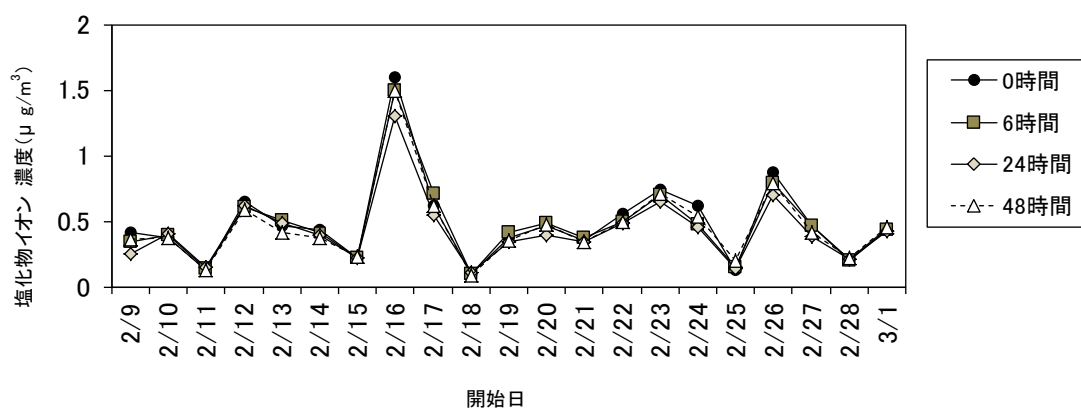


図4 放置時間による塩化物イオン濃度測定値の比較 (冬季)



## 【4】 石英繊維製フィルタ前処理温度の影響比較

### 目的

暫定マニュアルでは炭素分析用試料の捕集に用いる石英繊維製フィルタは加熱処理により有機炭素のブランクを下げる必要があるとされているが、加熱処理によってガス状成分が吸着しやすくなることや、ブランクが上がる可能性も指摘されているため、最適な方法を確認する。

### 方法

装置	FRM
フィルタと測定対象成分	石英繊維製フィルタ(イオン、炭素) 前処理条件として、未処理、550℃加熱、900℃加熱
試験期間、試験場所	冬季:3週間 × 2期、新潟市(平成23年1月～3月) 冬季:3週間 × 1期、新潟市(平成23年9月～10月)
採取時刻	12時～翌11時(23時間)
回収までの時間	捕集終了後すぐに回収

### 確認すべき点

- 1) 加熱により OC のブランクは低減されたか。
- 2) フィルタの処理方法によって、OC の吸着に影響があるか。
- 3) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>などの揮発性の高いイオン成分の測定値に影響はあるか。

### 冬季結果

- 1) フィルタ中の OC のブランクは高温で処理するほど低下していた。
- 2) 高温で処理したフィルタほど、OC の測定値が高くなる傾向が見られた。
- 3) 揮発性の高いイオン成分の測定値に影響は見られなかった。

### 夏季結果

- 1) フィルタ中の OC のブランクは加熱処理後約1カ月経過時点での分析では、加熱したフィルタのブランクは未処理のブランクより低かったが900℃加熱のブランクは550℃加熱のブランクより高かった。
- 2) 冬季同様、高温で処理したフィルタほど、OC の測定値が高くなる傾向が見られた。

3) 冬季同様、揮発性の高いイオン成分の測定値に影響は見られなかった。

## まとめ

- 1) 加熱により OC のブランクは低減された。
- 2) 高温で処理したフィルタほど、OC の測定値が高くなる傾向が見られた。
- 3) 揮発性の高いイオン成分の測定値に大きな影響は見られなかった。

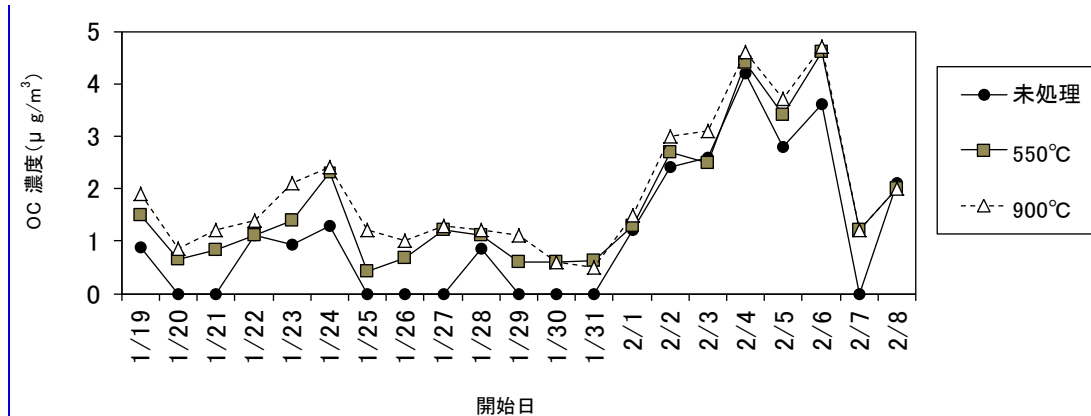


図5 フィルタ前処理温度による有機炭素 (OC) 濃度の比較 (冬季)

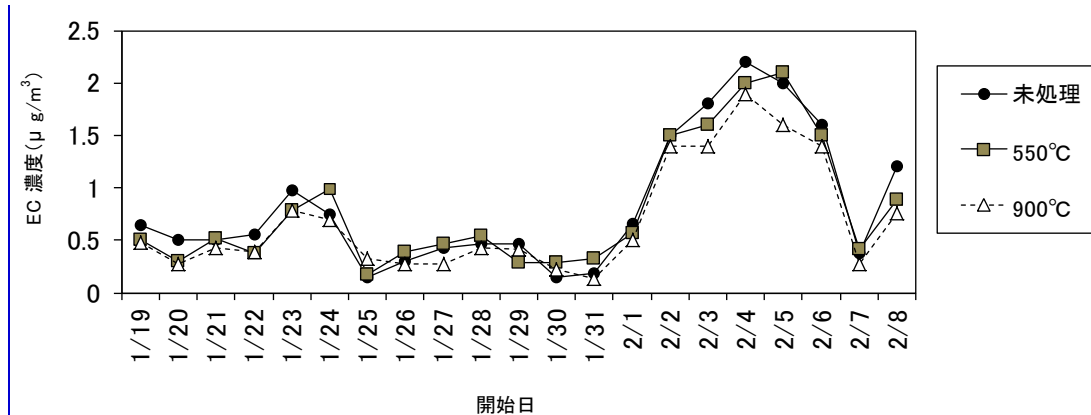


図6 フィルタ前処理温度による元素状炭素 (EC) 濃度の比較 (冬季)

## 【5】 石英繊維製フィルタの前処理条件とブランク

### 目的

石英繊維製フィルタはブランク値を低下させるため、サンプリング前に加熱処理を行うが、高温で加熱処理することによりガス状有機成分の吸着が多くなるという問題がある。このため、ブランク値を十分に減少させ、ガス状有機成分の吸着の影響がより少なくなるような前処理温度及び加熱時間について検討した。

1. 100枚（1箱分）重ねられたフィルタの中段部分のブランクが、各条件で処理した時に十分に下がっているかを確認した。

### 方法：

- 1) 1箱100枚の石英繊維製フィルタの上・中・下段から各3枚をとり、炭素成分について分析した。
- 2) 分析したフィルタは箱に入っていた順番と同じに重ねて、各前処理温度・時間条件で加熱処理した。
- 3) 炉内で100℃以下になるまで放冷後、再度炭素成分について分析した。
- 4) フィルタをアルミホイルに包み、チャック付ポリ袋に入れ、タッパーに入れて、常温で保管した。
- 5) 1ヵ月程度経過した後、一定期間経過後処理により差が生じていないか確認するため、再分析した。

分析項目	OC、EC
処理条件	300℃1時間、900℃3時間、550℃3時間
使用機器	電気炉（ヤマト科学製、Muffle Furnace FP42、L150×W300×D250mm）
フィルタの種類	φ47mm 石英繊維製フィルタ（100枚入り×3箱のうち、各箱9枚）
分析のタイミング	1) 加熱前 2) 加熱直後 （加熱後放冷し約100℃程度まで温度が下がった時） 3) 1ヵ月後 （2）をアルミホイルに包み、チャック付ポリ袋に入れ、タッパーに入れて、常温で保管し、1ヵ月後）

結果：

- 1) 300°C1 時間でも中段のブランクは充分に下がっていた。
- 2) 前処理前のフィルタより、前処理後のフィルタの方がブランクのばらつきが小さかった。

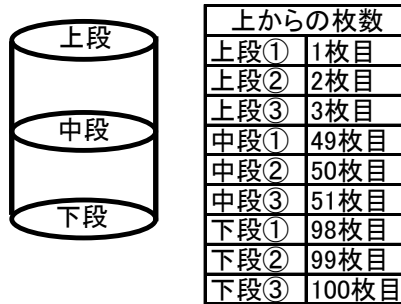
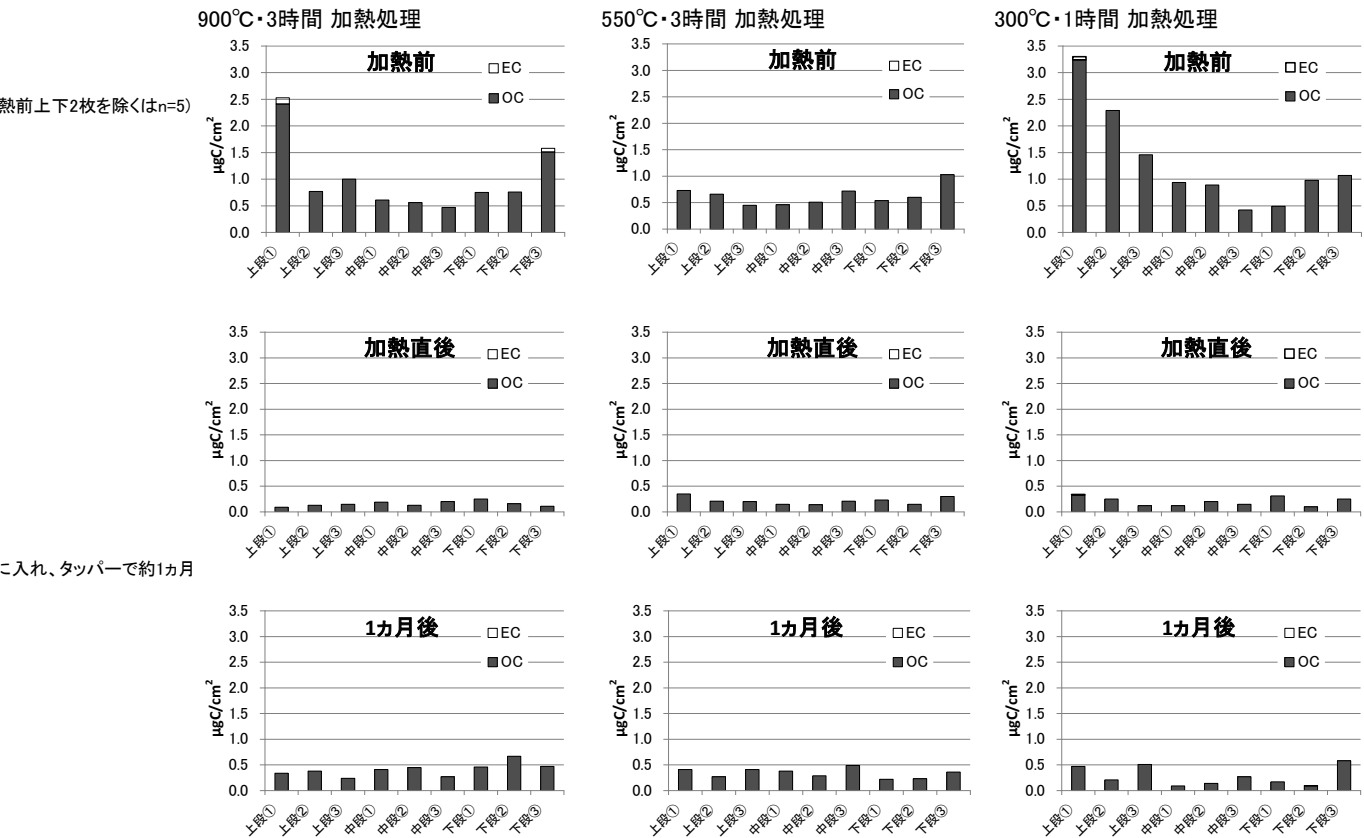


図 7 各処理条件における炭素濃度

表3 石英繊維製フィルタにおける加熱処理後の炭素濃度 (1)

(各処理条件 n=9)

		平均		3σ		3σ の大気濃度換算	
		(μ g/cm <sup>2</sup> )		(μ g/cm <sup>2</sup> )		(μ g/m <sup>3</sup> )*	
		OC	EC	OC	EC	OC	EC
900°C・3時間	加熱前	0.98	0.02	1.85	0.13	0.87	0.06
550°C・3時間		0.63	0.00	0.54	0.00	0.26	0.00
300°C・1時間		1.31	0.01	2.74	0.06	1.29	0.03
900°C・3時間	加熱前	0.68	0.00	0.62	0.00	0.29	0.00
550°C・3時間	上下2枚	0.54	0.00	0.33	0.00	0.15	0.00
300°C・1時間	を除く	0.84	0.00	1.25	0.00	0.59	0.00
900°C・3時間	加熱直後	0.16	0.00	0.15	0.00	0.07	0.00
550°C・3時間		0.22	0.00	0.21	0.00	0.10	0.00
300°C・1時間		0.20	0.00	0.26	0.01	0.12	0.00
900°C・3時間	1ヵ月後	0.41	0.00	0.38	0.00	0.18	0.00
550°C・3時間		0.34	0.00	0.28	0.00	0.13	0.00
300°C・1時間		0.28	0.00	0.57	0.01	0.27	0.00
900°C・3時間	2ヵ月後	0.40	0.00	0.50	0.02	0.24	0.01
550°C・3時間		0.40	0.00	0.56	0.01	0.26	0.01
300°C・1時間		0.32	0.00	0.42	0.00	0.20	0.00
DRIマニュアル(n=693)		0.41±0.2	0.03±0.2	0.82	0.19	0.39	0.09

\*:FRMで24時間捕集を想定した場合。マーカーはDRIマニュアルの3σ を超えた値。

2. 空気中で 350°C程度で加熱すると元素状炭素もフィルタから遊離すると言われている。このため、350°C1 時間の条件でのブランク値の確認と、新たに 900°C1 時間及び無処理を設けて、再度前処理温度の検討に必要な確認を行った。

方法：

- 1) 各前処理条件で 5 枚の石英繊維製フィルタを用意し、前処理前に炭素成分を分析した。
- 2) 分析したフィルタを各条件で加熱処理し、100°C以下まで放冷後再分析した。
- 3) 前処理後の吸着の状況をみるため、分析後のフィルタを 1 枚ずつペトリスライドに入れ、さらにチャック付ポリ袋に入れてタッパー内で保管し、約 2 カ月後に再び分析した。

分析項目	OC、EC
処理条件	未加熱、350℃1時間、900℃1時間、900℃3時間
使用機器	電気炉（ヤマト科学製、Muffle Furnace FP42、L150×W300×D250mm）
フィルタの種類	φ47mm 石英繊維製フィルタ（4条件×5枚）
分析の タイミング	1) 加熱前 2) 加熱直後 （加熱後放冷し約100℃程度まで温度が下がった時、ただし、未加熱は分析しなかった） 3) 2ヵ月後 （2）をペトリスライドに入れ、チャック付ポリ袋に入れ、タッパーに入れて、常温で保管し、2ヵ月後）

結果：

- 1) 900℃の処理では1時間でもブランクは十分に下がっていた。
- 2) 900℃で処理したものは350℃で処理したものに比べ、一定期間経過後にブランク値が上昇した。高温で処理した場合、ガス成分の吸着の影響が大きいと考えられる。

表4 石英繊維製フィルタにおける加熱処理後の炭素濃度(2)

前処理条件	分析 時期	平均		3σ		3σの大气濃度換算		μg/cm <sup>2</sup>
		(μg/cm <sup>2</sup> )		(μg/cm <sup>2</sup> )		(μg/m <sup>3</sup> )*		
		OC	EC	OC	EC	OC	EC	
900℃・3時間	加熱前	1.49	0.01	1.09	0.07	0.51	0.03	1.0
900℃・1時間		0.97	0.00	0.33	0.01	0.16	0.01	0.5
350℃・1時間		1.17	0.00	0.92	0.00	0.43	0.00	0.0
無処理		1.23	0.01	1.11	0.04	0.53	0.02	0.0
900℃・3時間	加熱直後	0.21	0.00	0.30	0.00	0.14	0.00	0.0
900℃・1時間		0.31	0.01	0.74	0.08	0.35	0.04	0.0
350℃・1時間		0.31	0.00	0.33	0.00	0.16	0.00	0.0
-								0.0
900℃・3時間	2ヵ月後	0.57	0.00	0.60	0.00	0.28	0.00	3.5
900℃・1時間		0.76	0.04	1.40	0.16	0.66	0.07	3.0
350℃・1時間		0.37	0.00	0.35	0.01	0.17	0.01	2.5
無処理		1.37	0.02	0.34	0.04	0.16	0.02	2.0
DRIマニュアル(n=693)		0.41±0.2	0.03±0.2	0.82	0.19	0.39	0.09	1.5

\*:FRMで24時間捕集を想定した場合。マーカはDRIマニュアルの3σを超えた値。

## 【参考】 石英繊維製フィルタの前処理及び取り扱い方法の事例

1. フィルタの加熱温度、時間、炉の種類及び内部の大きさ
2. 加熱後の取り扱い方法、保存方法
3. 加熱後の操作ブランク（炭素濃度）、加熱処理から分析までの期間

### 【事例1】

1. 約 800°C、4 時間、マッフル炉 (L10×W10×D20cm)

※マッフル炉の性能都合で、最大 800°C まで

2. 炉内で放冷 (60°C 以下)。日中では放冷仕切れないので、夕方より昇温を開始し、翌朝回収する。

・ねじ口蓋付あるいはねじ口蓋なしステンレス製容器に入れ、アルミホイルで包み、チャック付ポリ袋) で保管する。

・パッキン付のバックルコンテナに保管する (室温、実験室内)。

3. 同一作成日の試料

1 カ月以内	OC	0.26±0.02	μ gC/cm <sup>2</sup>	EC	<0.01±<0.01	μ gC/cm <sup>2</sup>
--------	----	-----------	----------------------	----	-------------	----------------------

6 カ月程度経過	OC	0.32±0.09	μ gC/cm <sup>2</sup>	EC	<0.01±<0.01	μ gC/cm <sup>2</sup>
----------	----	-----------	----------------------	----	-------------	----------------------

参考値：作成日が統一されていない試料

1 カ月以内	OC	0.47±0.21	μ gC/cm <sup>2</sup>	EC	<0.01±<0.01	μ gC/cm <sup>2</sup>
--------	----	-----------	----------------------	----	-------------	----------------------

6 カ月程度経過	OC	0.48±0.21	μ gC/cm <sup>2</sup>	EC	<0.01±<0.01	μ gC/cm <sup>2</sup>
----------	----	-----------	----------------------	----	-------------	----------------------

コメント：

ブランク濃度の変動 (ガスの吸着) は、メーカー製造の Lot 番号によって石英繊維製フィルタの吸着能力が異なることが報告されているため、精密な比較は別途調査が必要。

Kirchstetter, T.W., C.E. Corrigan, and T. Novakov (2001), Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters, *Atmos. Environ.*, **35**, 1663-1671.

## 【事例 2】

1. 加熱温度は 300℃で十分、900℃では高すぎる。  
加熱時間はフィルタを炉内に入れるタイミング（昇温時間前・後）と、昇温時間によるので一概に言えない。  
電気炉については、市販の小型（卓上）のものでよい。温度ムラが少ない炉内寸法の小さい機種がよい。
2. 加熱方法は 300℃近くになってから炉に入れる。300℃になってから 10～30 分加熱する（時間はできるだけ短い方向にすべき。）  
30 分程度、もしくは 100℃程度まで冷ました後、炉から出し、速やかに蒸発皿ごとアルミホイルでフタをし、常温まで冷ます。  
常温まで冷めたら速やかに個別密閉容器に移す。



## 【6】 インパクトオイルが成分に与える影響

### 目的

FRM において WINS インパクトのオイルの飛散等が成分分析用の試料を汚染する可能性が考えられるため、試料の汚染が生じていないか確かめた。

### 方法

- 1) ヘパフィルタを付けた FRM で、インパクトオイルを使用したサンプラとオイルを使用しないでフィルタのみをインパクトに入れたサンプラの同時サンプリングを 23 時間行った。
- 2) 炭素成分について分析を行った。

装置	FRM (ヘパフィルタを用いて粒子を除去)
処理条件	インパクトオイルの有 (フィルタにオイルを滴下) 無 (フィルタのみ)
採取時間及び期間	2 条件につき 2~3 台で 23 時間捕集を計 9 日分を行った。
フィルタの種類	φ 47mm 石英繊維製フィルタ
分析項目	OC、EC

### 結果：

今回行ったサンプリングでは、WINS インパクトのオイルを使用した試料は使用しない試料より炭素成分が多くなるということではなく、インパクトオイルによる汚染の影響はないと考えられる。ただし、大気中のガス状物質濃度が非常に低い場合、影響を受ける可能性がある。

表 5 インパクトオイルの使用有無別の炭素濃度結果

	インパクトオイルあり			インパクトオイルなし			(μ gC/m <sup>3</sup> )	
	OC	EC	TC	OC	EC	TC	あり-なし	OCの差
1日目	1.86	0.05	1.91	2.33	0.09	2.42		-0.48
2日目	1.69	0.04	1.73	1.86	0.08	1.93		-0.17
3日目	1.72	0.04	1.76	1.81	0.05	1.87		-0.09
4日目	1.60	0.03	1.63	1.59	0.03	1.62		0.01
5日目	1.67	0.04	1.71	1.61	0.03	1.64		0.06
6日目	1.61	0.02	1.63	1.57	0.03	1.60		0.04
7日目	1.64	0.02	1.66	1.56	0.02	1.58		0.07
8日目	1.20	0.01	1.21	1.64	0.07	1.70		-0.44
9日目	1.24	0.01	1.25	1.55	0.05	1.60		-0.31
平均	1.58	0.03	1.61	1.72	0.05	1.77		-0.14

## 【7】 炭素分析プロトコルが結果に与える影響

### 目的

炭素成分において、IMPROVE\_A プロトコルに比べ、IMPROVE プロトコルの設定温度が低いため、OC1 フラクションで安定した昇温が得られにくく、分析値が安定しない可能性がある。2つのプロトコルで、同じサンプルを繰り返し分析することにより、OC1 フラクションの繰り返しによる誤差を確認した。

### 方法：

- 1) 石英繊維の未捕集のブランクフィルタ及び大気粉じん捕集後のフィルタを DRI2001 型カーボンアナライザーで分析した。IMPROVE、及び IMPROVE\_A プロトコルの2条件を行った。
- 2) 分析は各フィルタ及びプロトコルで、5回程度繰り返した。
- 3) 分析開始時の炉の温度に差がないように、分析終了後炉の温度を一定（75℃）に下げ、分析と分析の間を空けないように気をつけた。

分析項目	OC、EC、及び各炭素フラクション
使用分析機器	DRI2001 型カーボンアナライザー
分析プロトコル	IMPROVE、及び IMPROVE_A
フィルタの種類	φ 47mm 石英繊維製フィルタ
試料	ブランクフィルタ：3枚×5回繰り返し分析 捕集済みフィルタ：2枚×5回繰り返し分析

### 結果：

- 1) ブランクフィルタを5回繰り返し分析した結果では、フラクション毎の標準偏差にプロトコルによる差はみられなかった。
- 2) 大気粉じんを捕集したフィルタを5回繰り返し分析した結果では、OC1 については IMPROVE\_A プロトコルより IMPROVE プロトコルの方がばらつきは大きかった。
- 3) 今回用いた大気粉じん試料の OC1 濃度は総炭素の2~3%と低い割合であり、また IMPROVE プロトコルでは OC1 の分析値に比べばらつきが大きいため、IMPROVE プロトコルの OC1 濃度を個別で評価に用いる場合は、気をつける必要があると思われる。

表 6 炭素プロトコルにおける未捕集フィルタの分析結果 (3枚×5回繰り返し分析の平均)

	OC1	OC2	OC3	OC4	OCPyro	EC1	EC2	EC3	OC	EC	TC
<b>【IMPROVE】</b>											
平均( $\mu$ gC/cm <sup>2</sup> )	0.17	0.45	0.46	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	1.12	0.00	1.12
標準偏差	0.08	0.06	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.22
フラクション/TC	0.16	0.40	0.41	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	1.00
<b>【IMPROVE_A】</b>											
平均( $\mu$ gC/cm <sup>2</sup> )	0.25	0.49	0.47	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.21	0.00	1.21
標準偏差	0.08	0.06	0.10	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.24
フラクション/TC	0.21	0.40	0.38	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	1.00

表 炭素プロトコルにおける大気粉じんフィルタの分析結果 (5回繰り返し分析)

サンプル1	OC1	OC2	OC3	OC4	OCPyro	EC1	EC2	EC3	OC	EC	TC
<b>【IMPROVE】</b>											
平均( $\mu$ gC/cm <sup>2</sup> )	0.64	5.77	9.11	5.92	0.00	8.82	1.11	0.07	21.44	10.00	31.44
標準偏差	0.07	0.18	0.41	0.50	0.00	0.49	0.15	0.06	0.39	0.49	0.75
フラクション/TC	0.02	0.18	0.29	0.19	0.00	0.28	0.04	0.00	0.68	0.32	1.00
<b>【IMPROVE_A】</b>											
平均( $\mu$ gC/cm <sup>2</sup> )	0.88	6.95	10.34	4.80	0.00	8.29	0.90	0.06	22.98	9.26	32.24
標準偏差	0.03	0.43	0.45	0.28	0.00	0.41	0.18	0.08	0.72	0.30	1.01
フラクション/TC	0.03	0.22	0.32	0.15	0.00	0.26	0.03	0.00	0.71	0.29	1.00
サンプル2	OC1	OC2	OC3	OC4	OCPyro	EC1	EC2	EC3	OC	EC	TC
<b>【IMPROVE】</b>											
平均( $\mu$ gC/cm <sup>2</sup> )	0.57	4.73	5.95	4.30	1.75	8.69	0.83	0.02	17.31	7.79	25.10
標準偏差	0.11	0.20	0.38	0.35	0.10	0.40	0.17	0.05	0.79	0.59	1.37
フラクション/TC	0.02	0.19	0.24	0.17	0.07	0.35	0.03	0.00	0.69	0.31	1.00
<b>【IMPROVE_A】</b>											
平均( $\mu$ gC/cm <sup>2</sup> )	0.70	5.86	6.31	4.26	0.04	8.30	0.46	0.02	17.17	8.74	25.91
標準偏差	0.07	0.41	0.30	0.38	0.08	0.21	0.09	0.05	0.82	0.32	1.05
フラクション/TC	0.03	0.23	0.24	0.16	0.00	0.32	0.02	0.00	0.66	0.34	1.00

## 【8】 ICP-MS と蛍光 X 線との測定値の比較検証

### 目的

成分マニュアルでは金属元素の分析方法として、ICP-MS 法と XRF 法を示している。そこで、両方法における分析結果を比較した。

### 方法

【1】の結果を利用して、ICP-MS と蛍光 X 線の測定結果を比較した。PM2.5 を捕集した PTFE フィルタは質量分析の後、XRF 分析に用いられ、最後に酸による分解を行い ICP-MS 分析を行った。よって、両方法で同一のフィルタ試料を分析している。

また、参考として、限られた成分について、イオンクロマトグラフによる結果とも比較したが、イオン成分はフィルタが異なること及び水溶性成分であることに留意する必要がある。

### 確認すべき点

- 1) どのような元素が測定可能であるか。
- 2) 分析方法間で一致した濃度であるか。

### 結果

- 1) 蛍光 X 線法では、ヒ素より原子番号の大きい元素で、不検出となるものが多かった。ただし、検出された元素の多くは再現性が高い傾向にあった。
- 2) 今回の調査範囲では、K、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn が両方法で比較的一致していた。

### その他

- 1) ICP-MS と XRF を比較すると、ICP-MS のほうが検出感度は高いが、XRF は再現性がよいと思われ、非破壊なので他の分析にも使用できる利点がある。両方法の数値が一致しない元素については注意が必要であろう。

表7 ICP-MS と XRF における測定対象元素と今回調査での FRM での検出状況

ICP-MS				XRF			
ナトリウム	○	サマリウム	×	ナトリウム	○	サマリウム	×
マグネシウム	○	タングステン	○	マグネシウム	○	タングステン	×
アルミニウム	○	タリウム	×	アルミニウム	○	タリウム	×
カリウム	○	鉛	○	カリウム	○	鉛	○
カルシウム	△	ビスマス	○	カルシウム	○	ビスマス	×
スカンジウム	×	トリウム	×	スカンジウム	×	トリウム	×
チタン	△	ウラン	×	チタン	○	ウラン	×
バナジウム	○	リチウム	○	バナジウム	○	ケイ素	○
クロム	○	ベリリウム	×	クロム	○	リン	×
マンガン	○	スズ	○	マンガン	○	硫黄	○
鉄	○	ユーロピウム	×	鉄	○	塩素	○
コバルト	△			コバルト	○	臭素	○
ニッケル	○			ニッケル	○	ニオブ	×
銅	○			銅	○	ロジウム	×
亜鉛	○			亜鉛	○	パラジウム	×
ガリウム	△			ガリウム	×	インジウム	×
ヒ素	○			ヒ素	○	ヨウ素	×
セレン	○			セレン	×	プラセオジウム	×
ルビジウム	△			ルビジウム	×	ネオジウム	×
ストロンチウム	○			ストロンチウム	×	ガドリニウム	×
イットリウム	○			イットリウム	×	テルビウム	×
モリブデン	○			モリブデン	×	ジスプロシウム	×
銀	×			銀	×	ホルミウム	×
カドミウム	○			カドミウム	×	エルビウム	×
アンチモン	○			アンチモン	×	ツリウム	×
テルル	×			テルル	×	イッテルビウム	×
セシウム	×			セシウム	×	ルテチウム	×
バリウム	○			バリウム	×		
ランタン	○			ランタン	×		
セリウム	○			セリウム	×		

○：ほとんどの試料で検出されたもの

△：多くは検出されたが、検出されない試料も多い

×：ほとんどの試料で不検出であったもの