

水溶性有機炭素成分測定方法（暫定法）

水溶性有機炭素成分測定方法（暫定法）

目次

1. 概要	1
2. TOC 計による方法	2
2.1 装置及び器具	2
2.1.1 前処理	2
2.1.2 分析装置	2
2.1.3 使用器具	2
2.2 試薬	3
2.3 試験液の調製	4
2.3.1 試料フィルタのカット	4
2.3.2 試料フィルタの抽出	4
2.3.3 ブランクフィルタの抽出	5
2.4 試験操作	5
2.4.1 分析条件の設定と機器の調整	5
2.4.2 試料の分析	5
2.4.3 検量線の作成	5
3. 炭素分析装置による方法	6
3.1 装置及び器具	6
3.1.1 前処理	6
3.1.2 分析装置	6
3.1.3 使用器具	6
3.2 試薬	7
3.3 試験液の調整	7
3.3.1 試料フィルタのカット	7
3.3.2 試料フィルタの抽出	7
3.3.3 ブランクフィルタの抽出	8
3.4 試験操作	8
3.4.1 分析条件の設定と機器の調整	8
3.4.2 試料の分析	8
3.4.3 機器の校正及び検量線の作成	9
4. 濃度の算出	9
5. 精度管理	9
5.1 検出下限値、定量下限値の測定	9
5.2 操作ブランク値の測定	10
5.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正	11

5.4 二重測定	11
5.5 装置の感度変動	12
5.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認	12
6. 参考文献	12

水溶性有機炭素成分測定方法（暫定法）

1. 概要

水溶性有機炭素（Water Soluble Organic Carbon ; WSOC）は、有機炭素のうち水溶性の成分であり、大気中で酸化された有機粒子を多く含む¹⁻⁴⁾ため、二次生成有機粒子の指標として用いられる⁵⁾ことがある。しかし、バイオマス燃焼で生成するレボグルコサンも WSOC の一つ⁶⁾であり、バイオマス燃焼の寄与が高い季節や地域では二次生成以外の WSOC があることにも注意が必要である。

ここに示す WSOC の測定方法は、PM_{2.5} を捕集したフィルタから超純水で WSOC を抽出し、その抽出液を以下に示す分析装置により測定するものである。

WSOC の分析が可能な分析装置には、全有機炭素（Total Organic Carbon ; TOC）計や炭素分析装置等がある。ここでは、TOC 計（2 章）と炭素分析装置（3 章）による分析方法を記述する。

WSOC の分析には TOC 計を用いた報告が多い。TOC 計の測定方式には、燃焼酸化非分散赤外線吸収方式、湿式酸化非分散赤外線吸収方式、及び紫外線酸化分解導電率方式等の測定方式がある。ここでは一般的な方法として燃焼酸化非分散赤外線吸収方式について述べる。なお、これにより他の測定方式による分析を妨げるものではなく、分析精度を考慮し、装置は適宜選択すればよい。

また、燃焼酸化非分散赤外線吸収方式には 2 つの測定方法があり、全炭素（Total Carbon ; TC）と無機炭素（Inorganic Carbon ; IC）の測定値の差から求める方法（TC-IC 法）と、試料に試薬を添加して無機炭素を揮発させてから測定する方法（不揮発性有機炭素、Non-Purgeable Organic Carbon ; NPOC 法）がある。

TC-IC 法は、まず試料中の TC を分析し、次に同じ試料に酸を添加して発生した二酸化炭素を IC とみなし、両者の差を TOC とする方法である。TOC 値には TC 値及び IC 値の測定誤差が含まれる。一般的な大気試料の場合、IC の TC に占める割合は小さいが、例えば黄砂が飛来して炭酸塩炭素の割合が相対的に高い試料等の場合は誤差が大きくなる可能性があり、注意が必要である。

一方、NPOC 法は、酸の添加及び通気処理を行い IC を揮発させた後、試料を測定して TOC を求める。この際、揮発性有機炭素（POC）が失われる可能性があるが、PM_{2.5} 試料の場合、それらが TOC に占める割合は一般に小さいため、影響はほとんどないと考えられる。

また、TC-IC 法では TC と IC をそれぞれ分析する必要があり、1 回の分析で TOC 濃度が測定できる NPOC 法に比べ多くの試料量を必要とする。試料量の限られる PM_{2.5} 成分測定では NPOC 法の方がより適した方法と考えられる。そこで本マニュアルでは NPOC 法について記載した。

一方、炭素分析装置はフィルタ上に捕集した PM_{2.5} 試料を分析する装置であり、すでに PM_{2.5} 成分測定マニュアルに炭素成分測定法として公表されている。しかし、試料が水溶液である WSOC の場合、試料を清浄なフィルタに滴下し乾燥させる等の工夫が必要である。炭素分析装置による WSOC の分析の例は、Yang *et al.*, (2003) の報告がある⁷⁾。

なお、WSOC の分析は、石英繊維製フィルタ、PTFE 製フィルタのいずれのフィルタに捕集した試料でも可能である。石英繊維製フィルタ試料はガス状有機成分の吸着を含んでおり、一方 PTFE 製フィルタはその吸着がないために、石英繊維製フィルタ試料の測定値は PTFE 製フィルタ試料の測定値より高くなる傾向にある。炭素分析装置を用いた炭素成分の分析では石英繊維製フィルタに捕集された試料を測定するため、この有機炭素の分析値にはガス状有機成分の吸着も含んでいる。したがって有機炭素の測定値から WSOC の測定値を差し引いて非水溶性有機炭素(Water Insoluble Organic Carbon, WISOC)を求める場合、WSOC の分析値に PTFE 製フィルタ試料を用いると WISOC を過大評価することがあることに注意する。

2. TOC 計による方法

先に記載した通り本マニュアルでは種々の TOC 分析方法のうち、燃焼酸化非分散赤外線吸収方式の NPOC 法について述べる。燃焼酸化非分散赤外線吸収方式は、触媒を用い高温で有機物を燃焼させ、燃焼によって発生した二酸化炭素を非分散赤外線分析計 (NDIR) で検出する方式である。

2.1 装置及び器具

2.1.1 前処理

(1) 超音波洗浄機

ガラス製器具等の洗浄に用いるもの。

2.1.2 分析装置

(1) 試料注入部

(2) 燃焼管

試料を酸化させる。

(3) 冷却除湿部

気化した試料の冷却及び除湿を行う。

(4) 検出部

非分散形赤外線分析計 (NDIR) の検出器等。

(5) 記録部

機器付属のコンピュータ等。

(6) キャリアガス精製部

二酸化炭素および有機炭素を取り除き、キャリアガスの純度を高める。

(7) パージガス精製部

二酸化炭素および有機炭素を取り除き、パージガスの純度を高める。

(8) 酸溶液貯留部

IC 及び POC の除去に用いる酸溶液を貯留する。

2.1.3 使用器具

使用する器具等はあらかじめ超純水で洗浄して汚染を十分に低減してから使用すること。

(1) フィルタ保存用袋

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(2) フィルタ保存用容器

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(3) カッター

セラミック製または市販の金属カッターを用いてよい。カッターの材質による汚染がないこと。十分にメタノール等で洗浄して使用すること。

(4) ピンセット

測定対象成分の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(5) 抽出瓶

試料フィルタの抽出に用いる。容量 10 mL～50 mL 程度の共栓付き試験管等で、測定対象成分の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(6) ディスクフィルタ

試料抽出液中の粒子状物質等の除去に用いる。ろ過膜には不溶解の炭素成分を除去するため孔径が 0.2 μ m 以下のものを用い、親水性 PTFE 等の素材で測定対象成分の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。(7)の使い捨て注射筒と接続可能なもの。

(7) 使い捨て注射筒

測定対象成分の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。シリンダの密封ゴムの材質が汚染源となる場合があるため注意すること。

(8) 試料容器

標準溶液、試料抽出液の保存に用いる。測定対象成分の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(9) 全量フラスコ

標準溶液の調製等に用いる。測定対象成分の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(10) ホールピペット、マイクロピペット

標準溶液の調製や抽出液（超純水）の測り取りに用いる。マイクロピペットはプッシュボタン式液体用微量体積計または自動注入装置で校正済みのものを使用する。測定対象成分の汚染、溶出、吸着の無い清浄なものを用いる。

(11) 手袋

化学実験用の清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(12) 使用ガス類

キャリアガス及びパージガスとして純窒素および、空気等。

2.2 試薬

(1) 超純水

蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557 に規定する試薬類の調製、微量分析の試験等に用いるものを使用すること。測定対象成分が不純物として含まれないこと。

(2) 酸

試験液中の炭酸イオン、炭酸水素イオンの無機炭素(IC)を炭酸として除去するために塩酸等を添加して pH 3 以下に調製する（例えば Yang *et al.*(2003)は 3 mL の試験液に 2 mol/L の塩酸を 40 μ L 添加している⁷⁾）。市販の分析装置はボトルにセットした塩酸を自動添加している。試薬はできるだけ有機物含有量の低いもの(特級品以上を推奨)を用いる。

(3) 標準物質

フタル酸水素カリウムなど。

(4) 酸化触媒

白金等。

2.3 試験液の調製

2.3.1 試料フィルタのカット

同一のフィルタを他の方法でも分析する場合等、必要に応じてフィルタを切断する。円形フィルタは、必ずフィルタの中心を通るよう扇型に切断する。切断刃はフィルタ毎にエタノールを浸した清浄なガーゼ等で洗浄する。

2.3.2 試料フィルタの抽出

①器具からの汚染のないように抽出前に十分に洗浄を行う。器具に応じて適切に洗浄を行う必要があり、以下、例として洗浄方法を示す。抽出瓶は超純水で洗浄した後、使用するまで超純水に浸しておく。使い捨て注射筒は洗浄を行い、使用前に少量の抽出液で共洗いをを行う。ディスクフィルタは超純水を通水した後少量の抽出液を通水して共洗いをする。

また、試料測定前に洗浄後の器具を使って、超純水のみで抽出操作を行い、WSOC 濃度を測定して器具からの汚染がないことを確認すること。

②超純水は製造後時間とともに炭酸ガスが溶け込むことにより炭素濃度が高くなることから、製造後すぐの新鮮なものを使用する。

③抽出操作は汚染を防ぐためになるべく速やかに行うこと。

④切断したフィルタを抽出瓶に入れ、適量の超純水を加えて十分に浸す。イオン成分の分析では、親水性の悪いふっ素樹脂等を材質としたフィルタ試料の抽出を行う場合には、少量のエタノール（100 μ L 程度）を用いてフィルタ全体を濡らし親水処理した後に抽出液を加えることがあるが、WSOC の測定では有機物のエタノールは使用しないこと。抽出液の添加量は、目的成分が十分定量できるよう設定する。

一般的なサンプラ（直径 47 mm のフィルタを用い、流速 16.7 L/分で 24 時間試料空気を採取した場合）の条件下で抽出する場合、ろ紙 1/4~1/2 を超純水 15mL 程度で抽出する。

⑤抽出瓶に試料名を記入し蓋をする。

⑥抽出瓶を超音波処理槽に浸し、超音波を照射する（照射時間については類似試料を用いて抽出時間を確認しておくこと。一般的には 10 分以上である）。沈着物の多くはフィルタ繊維の中にあるので、水溶性粒子を溶媒中に完全に抽出するために、時々抽出瓶を振る。

- ⑦抽出後直ちに使い捨て注射筒に抽出液を採取し、ディスクフィルタでろ過を行ったものを試験液とする。
- ⑧分割した試料の残りは、保存容器に密閉して、冷暗所保存する。これらは他の分析に使用するか、分析に問題がある場合に備え、再分析用試料として用いることができる。

2.3.3 ブランクフィルタの抽出

トラベルブランクフィルタ及び操作ブランクフィルタについても 2.3.2 と同様の操作を行う。

2.4. 試験操作

2.4.1 分析条件の設定と機器の調整

試験液の濃度に合わせて、適宜試験液の注入量および触媒の種類等を検討してから分析を行う。

2.4.2 試料の分析

- ①TOC 計を作動できる状態にする。
- ②2.3.2 で調製した試験液または標準液の一定量を TOC 計に注入して検出されるピークを記録する。
- ③検出されたピーク面積を読み取る。
- ④分析回数は安定したデータを得るために 2 回以上分析して繰り返し精度を確認することが望ましいが、試験液量を考えて各自の判断で分析回数を減らしてもよい。
- ⑤2.3.3 で調製したブランクフィルタの試験液についても、①～③と同様の操作を行う。
- ⑥検量線から TOC の濃度を求める。

2.4.3 検量線の作成

検量線は、以下の手順により作成する。

- ①標準溶液にフタル酸水素カリウムの試薬を用いる場合は、あらかじめ 120℃で 1 時間加熱後、デシケータ内で放冷したものを扱い、超純水に溶解し、炭素濃度 1000 mg/L に調整する。
- ②作成した標準溶液を段階的に全量フラスコにとり、超純水を標線まで加える。またこのときゼロ（ブランク）を作成する。この標準系列について 2.4.2 の(1)～(4)の操作を行って、それぞれのピークについてピーク面積を読み取る。
- ③それぞれの TOC 濃度と指示値（ピーク面積）との関係線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に毎回行う。

なお、検量線の濃度範囲については、試験液の濃度に合わせて適宜設定する。

また、最小二乗法による回帰式（検量線）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、環境試料のように濃度範囲が広いほど、高濃度域の測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、低濃度域では検量線の信頼性が低下し、測定値の誤差が大きくなりやすい。この問題を回避するためには、①低濃度側、高濃度側それぞれの検量線を作成する等、誤差が広がらない濃度範囲内

で検量線とする、②濃度ゼロに相当する標準液を5回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、傾きだけを最小二乗法を用いて求めて検量線を作成する、等の方法が有効である。

3. 炭素分析装置による方法

PM2.5 成分測定マニュアルの炭素成分測定法で用いられる炭素分析装置においても、WSOC の分析が可能である⁷⁾。

分析装置の基本的な操作方法については、炭素成分測定法を参照すること。

3.1 装置及び器具

3.1.1 前処理

(1) 超音波洗浄機

ガラス製器具等の洗浄に用いるもの。

3.1.2 分析装置

分析装置についての説明は、炭素成分測定法を参照すること。

3.1.3 使用器具

使用する器具等はあらかじめ超純水で洗浄、また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) フィルタ保存用袋

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(2) フィルタ保存用容器

清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

(3) ステンレススチール製ポンチ及びカッター

フィルタから試料片を切り取るためのもの。カッターはセラミック製または市販の金属カッターを用いてよい。材質による汚染がないこと。十分にメタノール等で洗浄して使用すること。

(4) ガラス製シャーレ等

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) ピンセット

測定対象成分の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(6) シリンジ等

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

(7) 全量フラスコ

標準溶液の調製等に用いる。硬質ガラス製の測定対象成分の汚染、溶出・吸着のないも

のを用いる。

(8) FID点火用ライター

(9) ホールピペット、マイクロピペット

抽出液（超純水）の測り取りに用いる。マイクロピペットはプッシュボタン式液体用微量体積計または自動注入装置で校正済みのものを使用する。測定対象成分の汚染、溶出、吸着の無い清浄なものを用いる。

(10) ろ過フィルタ付バイアル瓶

試料フィルタの抽出及びろ過に用いる。試験液の容量が少ないため、抽出瓶とろ過フィルタが一体となったものを用いると便利である。ろ過フィルタは試料抽出液中の粒子状物質等の除去に用いる。ろ過膜は元素状炭素の粒子を除去するため孔径 0.20 μm 以下で、有機炭素の汚染を避けるため親水性 PTFE 等の素材の測定対象成分の汚染、溶出・吸着のないものを用いる。

(11) 手袋

化学実験用の清浄なポリエチレン製等のものを用いる。

3.2 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) 校正用試薬及び試験液の調製

超純水。蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557 に規定する試薬類の調製、微量分析の試験等に用いるものを使用すること。測定対象成分が不純物として含まれないこと。

3.3 試験液の調整

3.3.1 試料フィルタのカット

円形フィルタを扇型に切断する場合は、必ずフィルタの中心を通るように切断する。使用する切断刃及びポンチはフィルタ毎にエタノールを浸した清浄なガーゼ等で洗浄する。

3.3.2 試料フィルタの抽出

- ①汚染の無いように、使用する器具類は抽出前に超純水で十分に洗浄を行う。とくに、ろ過フィルタ付バイアル瓶は予め超純水のみで抽出操作を行い、測定して汚染がないことを確認すること。
- ②超純水は製造後時間とともに炭酸ガスにより炭素濃度が高くなることから、製造後すぐの新鮮なものを使用する。
- ③抽出操作は汚染を防ぐためになるべく速やかに行うこと。
- ④3.3.1 でカットしたフィルタをさらに小さく裁断してろ過フィルタ付バイアル瓶に入れ、適量の抽出液（超純水）を加えて十分に浸す。抽出液の添加量は、目的成分が十分定量

できるよう設定する。

炭素分析装置ではフィルタに試験液を滴下して分析するため、添加する溶液量が多くならないように調整する必要がある。一般的なサンプラ(直径 47 mm のフィルタを用い、流速 16.7 L/分で 24 時間試料空気を採取した場合)の条件下で抽出する場合、ろ紙 1/4 を 600 μ L で抽出するなど溶液量を調節する。

- ⑤バイアル瓶に試料名を記入し蓋をする。
- ⑥バイアル瓶を超音波処理槽に浸し、超音波を照射する(抽出時間については類似試料を用いて抽出時間を確認しておくこと。一般的には 10 分以上である)。沈着物の多くはフィルタ繊維の中にあるので、水溶性粒子を溶媒中に完全に抽出するために、時々バイアル瓶を振る。
- ⑦抽出後直ちにろ過を行い分析する。
- ⑧抽出に使用しないフィルタ部分がある場合には、保存容器に密閉して、冷暗所保存する。これらは他の分析に使用するか、分析に問題がある場合に備え、再分析用フィルタとして用いることができる。

3.3.3 ブランクフィルタの抽出

トラベルブランクフィルタ及び操作ブランクフィルタについても 3.3.2 と同様の操作を行う。

3.4 試験操作

3.4.1 分析条件の設定と機器の調整

詳しい説明は、炭素成分測定法を参照すること。

分析プロトコルは、既存の炭素成分測定法の **IMPROVE** プロトコル、及び **IMPROVE_A** プロトコルを使用できる。通常、炭素分析装置でフィルタ上に捕集された試料の有機炭素を分析する場合、レーザ光による補正はフィルタ内部に吸着したガス状有機炭素の影響を排除するために反射光による補正を用いるが、**WSOC** の分析ではフィルタ内部に浸透した有機炭素の補正が必要なため透過光を用いる方が適切である。

3.4.2 試料の分析

以下に、炭素分析装置における **WSOC** の分析方法の手順を示す。

- ①試験液の分析前に、炭素成分測定法の 4.2 試料の分析の①～⑥の操作を行う。
- ②試験液の分析を行う。空焼きした清浄なフィルタに試験液を添加し、1 μ Lにつき 60 秒乾燥させる(注1)。完全に乾いたフィルタを分析装置に設置し、分析を行う。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。**IMPROVE** 又は **IMPROVE_A** のプロトコルで分析すると有機炭素 4 フラクション、元素状炭素 3 フラクション、さらに炭化補正項の分析値が得られる⁸⁾が、**WSOC** の分析の場合は有機炭素 4 フラクションに炭化補正項を加えた分析値を濃度の計算に用いる。
- ③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、試料と同様に測定する。

3.4.3 機器の校正及び検量線の作成

機器の校正及び検量線の詳しい説明は、炭素成分測定法を参照すること。

4. 濃度の算出

大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる WSOC の濃度は以下の式を用いて算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S}{s \times V}$$

C : 大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる WSOC 濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

M_s : PM_{2.5} に対応した試験液の WSOC 分析値（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）

M_b : ブランクに対応した試験液の WSOC 分析値（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）

※ 操作ブランク値とトラベルブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。

E : 試験液の定容量（mL）

S : PM_{2.5} 試料を捕集したフィルタ面積（ cm^2 ）

s : 分析に用いたフィルタ面積（ cm^2 ）

V : 捕集量（ m^3 ）

5. 精度管理

5.1 検出下限値、定量下限値の測定

(1) 装置検出下限、装置定量下限

条件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行うものである。

検量線作成時の最低濃度（装置定量下限付近）の標準溶液について、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 回以上測定して、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。

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

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

(2) 方法検出下限、方法定量下限

フィルタや試薬に由来するブランクや前処理操作中の汚染等による分析操作上の工程に起因するものである。

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験用の溶液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。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。

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

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

TOC 計においては、(1)および(2)で得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値として、PM_{2.5} 中の WSOC 濃度の計算や報告に用いる。定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、低減するよう調整する。

炭素分析装置においては、分析の性質上(1)を測定するのが困難なため、(2)から算出された検出下限値、及び定量下限を PM_{2.5} 中の WSOC 濃度の計算や報告に用いる（詳細は炭素成分測定法を参照）。

装置定量下限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。触媒の劣化などにより感度の低下が見られた場合や、測定条件の変更等があった場合には、再度(1)の操作を行う必要がある。

方法定量下限は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、これについての頻度や対処法は 5.2 に示す。

【補足】 参考のために検出下限値、定量下限値の考え方を簡単に紹介する⁹⁻¹⁰⁾。

操作ブランク及び低濃度試料（操作ブランクを含んだ低濃度大気試料）による応答の標準偏差 σ が正規分布をする場合、操作ブランクの応答より低濃度試料の応答が 5% の危険率（誤認率）で確実に大きいと判断されれば検出されたこととなる。これは、有意差検定で表わされ、低濃度試料と操作ブランクとの応答の差は $1.645 \times 2 \times \sigma \approx 3\sigma$ 以上であったことであり、この 3σ が検出下限値に相当する。定量下限値は、誤差の大きさとして $\pm 10\%$ が目安とされる値であり、 $\sigma / QL \times 100 = 10$ より、 $QL = 10\sigma$ （ここで QL は定量下限値）と表わされる。

また、操作ブランクがゼロに近い場合には、操作ブランクの統計量では信頼性が低くなるので、操作ブランクの代わりに検量線作成時の最低濃度（装置定量下限付近）の標準溶液の繰り返し試験による標準偏差より下限値を算出する。ここで、検量線の各濃度における誤差は、装置のゼロ点（ベースライン）の揺らぎなどの濃度によらない誤差と、濃度に比例する測定誤差に分けられ、標準溶液の濃度が高くなると後者の誤差により標準偏差が大きくなる。そのため、下限値の算出には、定量下限値付近の低濃度の標準溶液で求める必要があり、算出した定量下限値の結果によっては、検量線の最低濃度を変更する必要がある。

5.2 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、試験液の調製、分析機器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。また、器具、試薬、操作工程等の変更や汚染の発生等、測定条件や測定環境の影響を受けるので、一連の測定毎にその都度行わなければならない

ない。

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により各測定対象成分の操作ブランク値を求める。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、使用したフィルタ、前処理、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。

5.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正

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 (σ) 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時は、移送中の汚染は無視できるものとして、調製した試験液の分析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は、調製した試験液の分析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 (σ) 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。

5.4 二重測定

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各測定対象成分について、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 $\pm 15\%$ 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。

二重測定は、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。

5.5 装置の感度変動

TOC計では、10試料に1回以上、検量線の間程度程度の濃度の標準溶液を測定して、その感度の変動が、検量線作成時に比べて $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。感度変動が $\pm 20\%$ 以内であれば感度補正を行い、 $\pm 20\%$ を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成してそれ以前の試料の再測定を行う。

炭素分析装置では、一連の試料の測定終了後に検量線の間程度程度の濃度の標準溶液を測定して、その感度の変動が検量線 $\pm 5\%$ 以内であることを確認する。 $\pm 5\%$ 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。

5.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

抽出法、分析法等の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。

標準物質は、その物質中の測定対象となる各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、測定システムを総合的に校正するために、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、用いた分析方法の妥当性を検定することができる。

現在、市販されている大気粉じんの標準物質には WSOC の保証値がないため、試料の抽出等を含めた測定方法全体の妥当性を検討することはできない。したがって、現状では装置の設定を変更した場合の装置状態の確認や、装置間の測定値の信頼性を確認するためにはフタル酸水素カリウム及びスクロース等で作成した同一の標準溶液を分析して管理を行う。

6. 参考文献

- 1 Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okuzawa, K. and Weber, J.: Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, **111**, D23206, 2006.
- 2 近藤豊, 竹川暢之, 小池真, 宮崎雄三, 駒崎雄一: 都市域における炭素性エアロゾル生成過程, *エアロゾル研究*, **21**, 287-296, 2006.
- 3 Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, J. Jimenez, J. L. Zhang, Q. and Worsnop, D. R.: Oxygeneated and water-soluble organic aerosol in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, **112**, D01203, 2007.
- 4 Kondo, Y., Takegawa, N. Matsui, H., Miyakawa, T., Koike, M., Miyazaki, Y., Kanaya, Y., Mochida, M., Kuwata, M., Morino, Y. and Shiraiwa, M.: Formation and transport of aerosols in Tokyo in relation to their physical and chemical properties –A review- *J. Meteor. Soc. Jpn.*, **88**, 597-624, 2010.
- 5 上野広行, 秋山薫, 石井康一郎, 三好猛雄, 横田久司, 名古屋俊士: 東京都における夏季の PM2.5 及び水溶性有機炭素とオキシダント濃度との関係, *大気環境学会誌*, **46**, 124-130,

2011..

- 6 Viana, M., López, J. M., Querol, X., Alastuey, A., García-Gacio, D., Blanco-Heras, G., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Sanz, M. J., Sanz, F., Chi, X. and Maenhaut, W. : Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain, *Atmos. Environ.*, **42**, 1941-1957, 2008
- 7 Yang, H., Li, Q. and Yu, J. Z. : Comparison of two methods for the determination of water-soluble organic carbon in atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, **37**, 865 - 870, 2003.
- 8 Chow, J.C., Watson, J.G., Chen, L-W, A., Chang, M.C.O., Robinson, M.F., Trimble, D. and Kohl, S. : The IMPROVE_A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database., *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **57**:1014-1023, 2007.
- 9 田邊潔: 有害大気汚染物質の測定方法と精度管理の考え方, *環境と測定技術*, **25**, 64-77 (1998)
- 10 有害大気汚染物質測定方法の実際編集委員会編: 有害大気汚染物質測定の実際, 日本環境衛生センター, p55-57 (2000. 5)

(注1) フィルタの空焼きは、分析炉の He 雰囲気中で 900℃で空焼きするか、電気炉の大気雰囲気中で 350℃で空焼きし、十分に炭素成分を焼き出す。試験液の添加及び乾燥時には、雰囲気中のガス状有機炭素のフィルタへの吸着を抑えるため、操作後速やかに分析を行うこと。