

炭素成分測定方法（サーマルオプテカル・リフレクタンス法）

第2版

炭素成分分析法（サーマルオプテカル・リフレクタンス法）

目 次

1. 概要	1
2. 装置及び器具	1
2.1 分析装置	1
2.2 使用器具	4
3. 試薬	4
4. 試験操作	4
4.1 分析条件の設定と機器の調整	5
4.2 試料の分析	7
4.3 機器の校正及び検量線の作成	7
5. 濃度の算出	10
5.1 各フラクションにおける炭素濃度の算出	10
5.2 有機炭素と元素状炭素の濃度算出	11
6. 測定妨害事項と対策	12
7. 精度管理	13
7.1 検出下限値及び定量下限値の測定	13
7.2 操作ブランク値の測定	14
7.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正	14
7.4 二重測定	15
7.5 装置の感度変動	15
7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認	15
8. 参考文献	16

炭素成分分析法（サーマルオプテカル・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ン酸化法（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。

熱二酸化マンガン酸化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。

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（レーザと光検出器）では、レーザ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ン (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 CH_4 を検出する。

(6) レーザ出力部

ヘリウム-ネオンレーザなど。

(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 (必要に応じて oxygen/moisture trap, hydrocarbon trap などを用い、純度を高める。)

② He中5% CH_4 : 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」

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。

③He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 (ポンペ) 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。

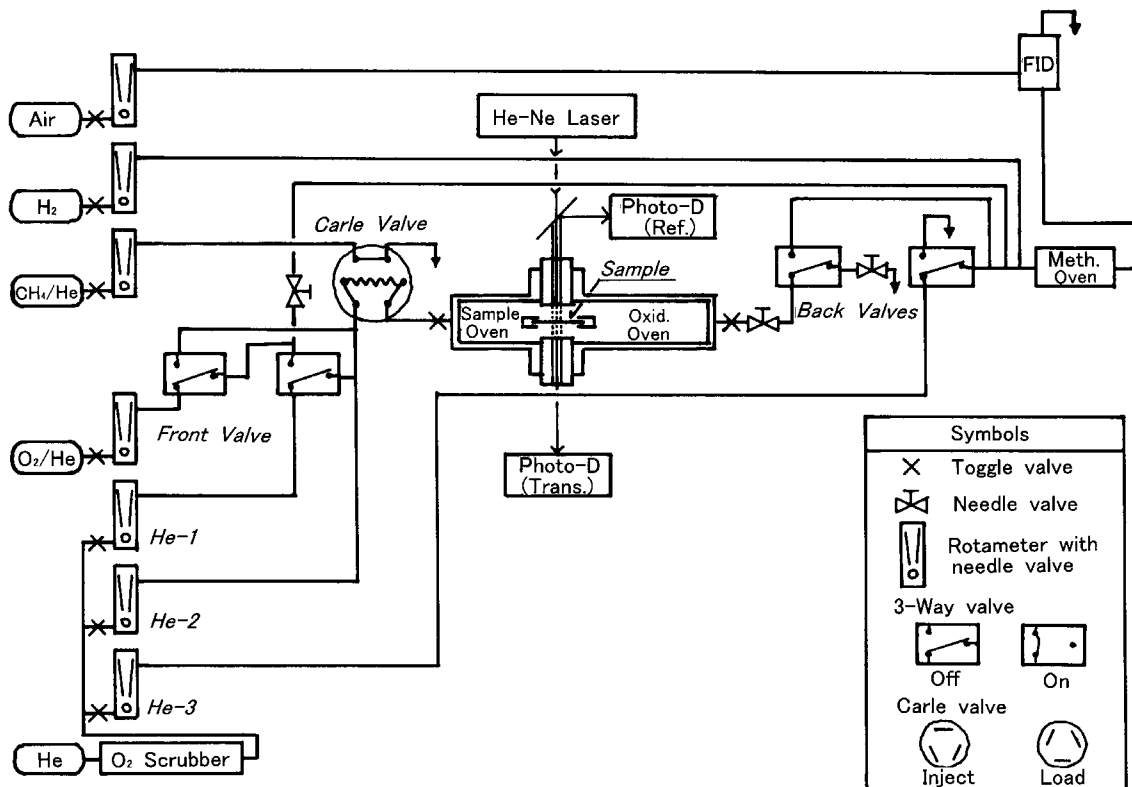


図2.1-1 炭素分析装置の概念図
(例としてDRI Model 2001の測定系統図を示す)

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

脱イオン蒸留水。

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。炭素フラクション*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ョ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(参考文献3参照)。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、各炭素フラクショ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ョ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ョ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で、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 炭素フラクション: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場合がある。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 µgC/cm²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ー光を照射し続け、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、レーザー光強度の変化、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。

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。

4.3.2 検量線の作成の手順

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の脱イオン蒸留水に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 μL 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 μL 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、標準溶液以外に脱イオン蒸留水のみを10 μL 滴下し、標準溶液同様に測定を行い、脱イオン蒸留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% CO_2 とHe中5% CH_4 による検量線の作成では、以下の体積を注入する。

- ① CO_2 又は CH_4 ガス 100 μL (1000 μL シリンジを使用)
- ② CO_2 又は CH_4 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。算出された回帰直線の傾きの逆数を校正係数とする。

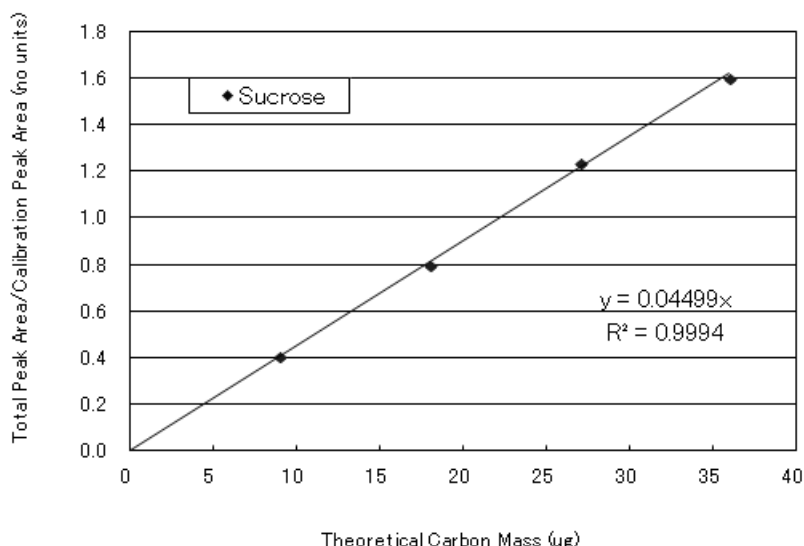


図4.3-1 検量線の例 (スクロース溶液)

(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 W_f により算出される)。前述の(1)の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、標準溶液以外に脱イオン蒸留水のみを標準溶液同様に測定を行い、脱イオン蒸留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。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。

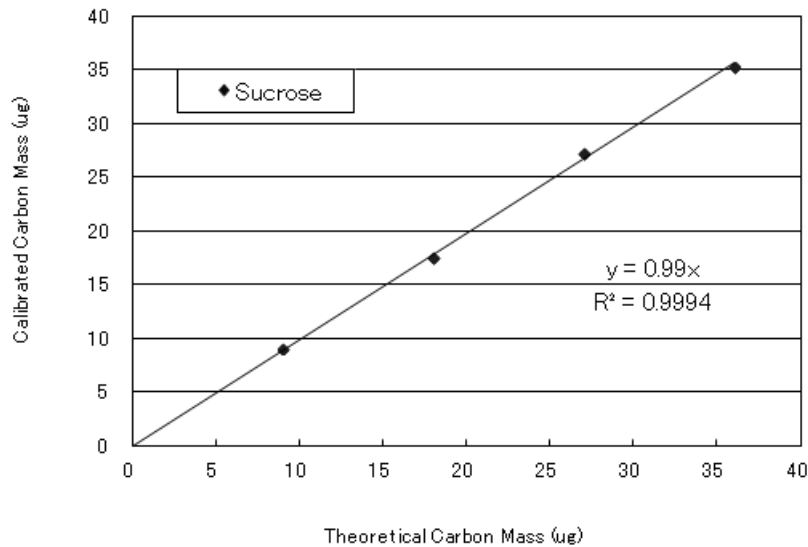


図4.3-2 Sunset社製の分析装置における検量線の例（スクロース溶液）

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

各フラクションにおいて、炭素濃度を算出する方法を以下に示す。

まず、4.1.2に示す分析雰囲気ですべての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。各フラクションの炭素量は、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。

分析に用いたフィルタ片中の炭素フラクション毎の炭素量 W_f (μgC) 及び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、次の式を用いて算出する。

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

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

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

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)
 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片の面積 (cm^2)
 V :捕集量 (m^3)

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 (OCPyro) 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 $[\text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{OCPyro}]$ 。

(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 $[\text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3} - \text{OCPyro}] = [\text{TC} - \text{OC}]$ 。

(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 $[\text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3}]$ 。

(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 $[\text{OC1}]$ 。

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 $[\text{OC} - \text{OC1}]$ 。

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 $[\text{EC1} - \text{OCPyro}]$ 。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 (参考文献 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 $[\text{EC2} + \text{EC3} - \text{OCPyro} (\text{EC2}, \text{EC3} \text{の条件において検出されるもの})]$ 。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 (参考文献 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フラクショ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フラクショ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。（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。
- 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 µg/cm²以上）場合、急激なピークの立ち上がりの途中でレーザ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、試料上のレーザ光があたる領域に、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光が敏感に反応するため、レーザ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

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

操作ブランク試験用のフィルタについて、通常の試料と同様の手順で測定を行い、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。

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

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

操作ブランク試験用のフィルタの定量下限値は、器具、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う。操作ブランク値が大きくなった場合には、前処理および分析装置、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。（注6）

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る。

参考として、350℃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±0.1 μgC/cm²、EC 0.00 μgC/cm²（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7.1-1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7.1-1 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

全有機炭素 TOC	0.82 μgC/cm ²
高温有機炭素 HOC	0.81 μgC/cm ²
全元素状炭素 TEC	0.19 μgC/cm ²
高温元素状炭素 HEC	0.12 μgC/cm ²
全炭素 TC	0.93 μgC/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0.0～1.0 μgC/cm²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CO₂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 μg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。OC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装置の出荷時に一定の時間になるよう調整され、装置で一定の値が設定されているが、分析経路（石英管）の長さや内径等に依存するため、触媒の交換の際には時間を測定して確認し、交換前と異なる場合は装置の設定を書きかえることが望ましい。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。一般的にレーザー分割時間の再現性は10秒以内であり、計算されるレーザー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。

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、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、試料の測定に先だてて行うものである。器具、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。

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、前処理および分析装置、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

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、汚染防止が確実にさ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 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 $\pm 15\%$ 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。

7.5 装置の感度変動

定期的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。

また、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% CH_4 ）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7）

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）を用いて、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。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望ましい。しかしながら炭素成分分析の場合、改訂前のマニュアルに記載された参照試料（NIST Reference Material (RM) 8785, Air particulate matter on filter media）は試料の不均一性により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）。なお、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、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ために、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. *et al.*: "Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements", *Aerosol Science and Technology*, **34**: 23-34, 2001.
- 3 Chow, J.C. *et al.*: "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 #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. *et al.*: "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. *et al.*: "DRI Model 4000X Thermal/Optical Carbon Analyzer Maintenance and Troubleshooting Manual", DRI Document 1991; No.8747.1F, Jan. 31.
- 9 Raes, F. *et al.*, aerosols and climate : "Uncertainties and the need for standardization", Aerosol Metrology for Climate Workshop, Gaithersburg, MD, USA, Mar 2011.

(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。

(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。

(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（参考文献1、5及び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。

(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℃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℃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。

(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。

(注6) 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

よく調整され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。

装置定量下限付近の標準ガスまたは標準溶液について、検量線の作成に示す分析手順に従って測定を行い、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（ s_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。

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

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

(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（ s_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。

$$\begin{aligned} \text{方法検出下限} &= 3 \text{ s m } (\mu\text{g}/\text{m}^3) \\ \text{方法定量下限} &= 10 \text{ s m } (\mu\text{g}/\text{m}^3) \end{aligned}$$

(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、PM2.5中の炭素濃度の計算や報告に用いる。

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中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1.5µgCの繰り返し測定の結果

(n=5、1分析当たり(µgC))

	OC1	OC2	OC3	OC4	OC _{pyro}	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
検出下限値	0.012	0.11	0.14	0.044	0.00	0.059	0.00	0.00	0.20	0.059
定量下限値	0.041	0.35	0.45	0.15	0.00	0.20	0.00	0.00	0.68	0.20

(注7) 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、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。