

# 水溶性有機炭素成分測定方法

第 2 版

2019 年 5 月

# 水溶性有機炭素成分測定方法

## 目次

1. 概要 .....	1
2. TOC 計による方法 .....	4
2.1 装置及び器具 .....	4
2.2 試薬 .....	6
2.3 試験液の調製 .....	7
2.4 試験操作 .....	9
3. 炭素分析装置による方法 .....	10
3.1 装置及び器具 .....	10
3.2 試薬 .....	12
3.3 試験液の調製 .....	12
3.4 試験操作 .....	13
4. 濃度の算出 .....	15
5. 精度管理 .....	15
5.1 検出下限値、定量下限値の測定 .....	15
5.2 操作ブランク値の測定 .....	16
5.3 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 .....	17
5.4 二重測定 .....	19
5.5 装置の感度変動 .....	19
5.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認 .....	22
6. 参考文献 .....	22

## 水溶性有機炭素成分測定方法

### 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<sup>1-4</sup>ため、二次生成有機粒子の指標として用いられる<sup>5</sup>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<sup>6</sup>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 (注 1)。

ここに示す WSOC の測定方法は、微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 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により 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 試料を分析する装置であり、すでに微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアルに「炭素成分測定方法 第 3 版」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<sup>7</sup>。

このマニュアルでは、TOC 計（2 章）と炭素分析装置（3 章）による WSOC の分析方法を示すが、分析装置により必要な試験液量は異なり、TOC 計では 10 mL 程度～数十 mL、炭素分析装置では数百  $\mu\text{L}$  以下が一般的で、この試験液量に合わせて試料フィルタの抽出液量を決めるのが通常である。しかし、検証試験では両方法による抽出液量に大きな差がある場合、WSOC の測定値（大気濃度）は一致しないこともあり、TOC 計による WSOC が炭素分析装置による WSOC に比べて高い結果が多い（注 2）。また、TOC 計で測定した WSOC 濃度が、炭素分析装置で測定した有機炭素濃度（Organic Carbon: OC）より高くなる例も見られる（注 3）。このような測定値に差が生じる要因は明らかではないが、抽出条件の異なることが一因であると考えられる。これに関して、様々な液量（500  $\mu\text{L}$ ～32 mL）で抽出し、同一液量に希釈して TOC 計で分析した検証試験では、500  $\mu\text{L}$ ～3 mL の抽出で同等の測定値（WSOC 大気濃度）が得られ、それに比べて 10 mL、32 mL の抽出での測定値はやや高くなっていく傾向にあった。さらに、500  $\mu\text{L}$ ～3 mL で抽出した測定値は炭素分析装置による WSOC 大気濃度と一致していた（炭素分析装置では分析方法の制約（注 4）から抽出液量は 500  $\mu\text{L}$  である）（注 5）。

全国的な WSOC の測定データを同等に取り扱うためには、測定値が一致する条件による方法で測定されることが望ましく、上述の試験結果を考慮すると、TOC 計での抽出液量は 500  $\mu\text{L}$ ～3 mL（分析時に必要量まで希釈を行う）、炭素分析計による抽出液量は 500  $\mu\text{L}$  とする必要がある（注 6）。

また、すでに WSOC の測定を TOC 計による方法で行っている場合、抽出液量は 3 mL を超える量（10 mL 程度、またはそれ以上）であると考えられる。この場合、抽出液量を 3 mL 以下に変更することで、これまで測定された WSOC 濃度より低くなる可能性があり、過去の測定データとの継続性が失われる可能性がある。したがって、過去のデータとの継続性をより重視する場合には、それまで行ってきた抽出条件を変更しないほうがよい（注 7）。

抽出液量が異なることで WSOC の測定値が変わる理由は明らかではないが、本マニュアルでは TOC 計による測定方法の抽出条件として、抽出液量を 500  $\mu\text{L}$ ～3 mL とする方法を示すほか、測定データの利用目的に応じて使用できる方法として、抽出液量を 3 mL より超える量とする方法についても記述する。したがって、目的に応じて抽出液量を選択するが、報告書や WSOC 測定データには抽出条件を付記することが必須である。また、定期的に異なる抽出液量による測定値について調査を行い、500  $\mu\text{L}$ ～3 mL での抽出による測定値と同等な測定値が得られることが十分に示された抽出液量であれば、これに変更してもよい（注 8）（注 9）。

また、WSOC は試料が水溶液であるため TOC 計による測定が一般的であり、炭素分析装置で測定する OC との比較では、それぞれの測定誤差が含まれる。それに加え、WSOC と OC の両者においてそれ以外の成分との分離に関する誤差が含まれるため、OC 濃度が低い場合や WSOC の割合が高い場合には両者の測定値が逆転し易くなる。しかし、OC の濃度に関わらず、WSOC が頻繁に OC を上回る場合は、それぞれの再

測定を行うことや測定手順の見直しを行った方が良い。

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。

(注 1) 季節、地域によっては WSOC にバイオマス燃焼に由来するレボグルコサン等の寄与が高くなることがある。

(注 2) 検証試験では、TOC 計による測定 (PM<sub>2.5</sub> を捕集した直径 47 mm フィルタから 1/4 を切り取り、超純水 50 mL で 30 分間超音波抽出した後、孔径 0.20 μL ディスクフィルタでろ過したものを測定) と、炭素分析装置による測定 (PM<sub>2.5</sub> を捕集した直径 47 mm フィルタから 1.6 cm<sup>2</sup> 切り取り、超純水 300 μL で 30 分間超音波抽出した後、孔径 0.20 μL ろ過フィルタ付バイアル瓶でろ過したものを炭素分析用フィルタ上に滴下・乾燥させて測定) において、WSOC 濃度が炭素分析装置より TOC 計のほうが 3 割程度高い結果であった。

(注 3) 全国の PM<sub>2.5</sub> 成分測定結果の WSOC と OC を測定した試料において、平成 23 年度では 221 試料中 1 試料、平成 24 年度では 156 試料中 29 試料で WSOC 濃度が OC 濃度を上回っている。

(注 4) TOC 計では多量 (10~50 mL 程度) の試験液を必要とするため、抽出液量を多くすることが可能であり、抽出液をろ過したものをそのまま TOC 計に供するのが一般的である。これに対し炭素分析装置では、試験液を清浄な石英繊維製フィルタの小片に添加して乾燥させた試料を炭素分析装置に供する。そのため添加できる試験液は数十 μL 程度なので、抽出液量を少なくする必要がある。

(注 5) 検証試験では、超純水 500 μL で 30 分間超音波抽出し、孔径 0.20 μL ろ過フィルタ付バイアル瓶でろ過したものを、超純水 30 mL で希釈し TOC 計で測定した値と、炭素分析装置の測定と同等な結果が得られた。このとき、抽出液量を 3 mL とした場合は同等な結果が得られたが、10 mL まで上昇させた場合は測定値の上昇が見られた。

また、炭素分析装置の分析操作中に添加した試験液が乾燥操作時に損失する等の他の要因の可能性は、検証試験により除かれている。検証試験では、炭素分析装置による測定と同様な操作 (PM<sub>2.5</sub> を捕集した直径 47 mm

フィルタから 2.4 cm<sup>2</sup> 切り取り、超純水 500 μL で 30 分間超音波抽出した後、孔径 0.20 μL ろ過フィルタ付バイアル瓶でろ過したものを炭素分析用フィルタ上に滴下・乾燥) したものを、再抽出 (超純水 500 μL で 30 分間超音波抽出した後、孔径 0.20 μL ろ過フィルタ付バイアル瓶でろ過) し、超純水 30 mL で希釈後 TOC 計で測定したところ、乾燥操作をしていないものと同等な結果が得られた。

(注 6) 炭素分析装置測定において抽出液量を TOC 計に合わせて数十 mL とする場合、抽出試料を濃縮する必要があり、1 検体の測定にかかる時間が増加することや、処理操作が増えることによる測定値への影響が懸念される。WSOC 測定における抽出液の濃縮に関して Yang *et al.* (2003) の報告がある<sup>7</sup>。この報告では抽出液を濃縮した試料を TOC 計と炭素分析装置で測定したところ、同等の結果が得られている。

(注 7) TOC 計による測定方法で抽出液量が多い場合には、TOC 計で使用する抽出試料をイオン分析の測定に用いる抽出試料と兼ねることが可能となるが、抽出液を 500 μL~3 mL とする場合にはイオン成分の測定に用いる抽出試料とは別に抽出操作を行う。

(注 8) WSOC は二次生成有機粒子の指標とされることもありながら二次生成以外も含まれ、二次生成が占める割合は測定地域や季節により変化するものであることから、WSOC データから地域間の二次生成の割合を比較することは難しい。用途を同一自治体内での WSOC 濃度の地点比較や日変化の把握、及び相対的な濃度変化を利用する PMF 解析等に限る場合、同じ抽出条件で測定されたデータ同士であれば濃度変化等を比較できるものである。

(注 9) 500 μL 抽出と比べて測定値に差が出ないことが確認された抽出条件 (液量等) であれば、その方法による測定を妨げないが、WSOC の組成の違いによる影響もあり得るので、測定地点において季節毎に確認を行うこと。

## 2. TOC 計による方法

先に記載したとお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。

抽出方法については、先に記載したとおり、調査の目的に応じて検討すること。抽出液量を 500 μL にする場合とそれ以上にする場合で使用する器具が異なることに注意する。

### 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。PM<sub>2.5</sub>を捕集したフィルタからWSOCを抽出する際に超音波処理槽として使用する。

### 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) 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製カッターを用いてよいが、材質による汚染がないことに注意する。十分にエタノール等で洗浄して使用すること。また、洗浄後に器具からエタノールが十分に揮発したことを確認してから使用すること。

#### (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5 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。容量は抽出液の量に応じて操作し易い大きさのものを使用すること。

#### (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 0.20  $\mu\text{m}$  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。容量は抽出液の量に応じて操作し易い大きさのものを使用すること。また、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) ろ過フィルタ付バイアル瓶

抽出液量を 500  $\mu\text{L}$  とする場合、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  $\mu\text{m}$  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。

#### (9) 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。

#### (10) 全量フラスコ

ろ過した抽出試料液や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。

#### (11) ホールピペット、マイクロピペット

ろ過した抽出試料液や標準溶液の調製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。

#### (12) 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。

#### (13) 使用ガス類

キャリアガス及びパージガスとして純窒素、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（電気伝導率が 0.1  $\text{mS/m}$  (25°C) 以下、有機体炭素が 0.2  $\text{mgC/L}$  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。使用する超純水は、測定対象成分が試験液の測定に影響を及ぼさない濃度であることを事前に確認する。

### (2) 酸

試験液中の炭酸イオン、炭酸水素イオンの無機炭素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  $\mu$ L 添加している<sup>7)</sup>）。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 (KHP:  $C_6H_4(COOK)(COOH)$ ) 等。

### (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、フィルタの中心を通るよう扇型に切断するか、フィルタから必要量をポンチ等で打ち抜くと良い。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。エタノールで洗浄した器具は、エタノールが十分に揮発したことを確認してから使用すること。

抽出液量を 500  $\mu$ L $\sim$ 3 mL とする場合は、炭素分析装置を使用する場合と同様に、フィルタの面積を 2.5 $\sim$ 3.0  $cm^2$  で調節する。抽出液量を 3 mL より超える量とする場合は、抽出液量を増やすことで測定する試料が機器感度以下の濃度とならないように、使用するフィルタの面積および抽出に使用する超純水の量を調節する（注 10）。

(注 10) 抽出液量を 500  $\mu$ L $\sim$ 3 mL とする場合、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/min で 24 時間試料空気を採取した場合）の条件下で捕集したフィルタ試料から、直径 8 mm ポンチで打ち抜いた 5 枚 (2.5  $cm^2$ ) を抽出する。また、直径 47 mm フィルタの 1/4（捕集面積で約 3.0  $cm^2$ ）を使用する場合、PM<sub>2.5</sub> の捕集されていない余白があることに注意する。1/4 のフィルタに余白が残っている場合、超純水 500  $\mu$ L に浸り切らないことがあるため、あらかじめ余白部分を切断する。余白部分を切断して測定を行う際は、ブランク試料も同様の処理を行うこと。

抽出液量を 3 mL より超える量とする場合、一般的なサンプラの条件下で捕集したフィルタから、フィルタ 1/4 $\sim$ 1/2 を超純水 15 mL 程度で抽出する。超純水の量は、各工程における抽出液による共洗いの分を考慮し、必要に応じて量を多くする。

### 2.3.2 試料フィルタの抽出

#### (1) 抽出液量を 500 $\mu$ L $\sim$ 3 mL とする方法

概要に記したとおり、全国的な WSOC の測定データを同等に取り扱うためには、測定値が一致する条件による方法で測定されることが望ましいことから、抽出液量は

500  $\mu$ L $\sim$ 3 mL とする。

- 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。使い捨て注射筒およびディスクフィルタ、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速やかに行うこと。
- ④2.3.1 で切断したフィルタを抽出瓶に入れ、500  $\mu$ L $\sim$ 3 mL の超純水を加えて十分に浸す。ろ過フィルタ付バイアル瓶を使用する場合は、フィルタをさらに小さく裁断し、超純水 500  $\mu$ L を加えて十分に浸す。超純水を添加する際、フィルタの隙間に気泡が残ると超音波による抽出の妨げになるため注意すること。
- 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う。ろ過フィルタ付バイアル瓶を使用する場合は、付属のろ過フィルタでろ過を行う。
- ⑧ろ過したものから定量を分取し、使用する TOC 計で測定可能な液量まで超純水で希釈したものを試験液として分析する。希釈に使用する超純水の量は、希釈した試料が機器感度以下の濃度とならないように調節する。
- ⑨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。

## (2) 抽出液量を 3 mL より超える量とする方法

概要に記したとおり、すでに先行して WSOC の測定を実施している測定地点では、これまでの測定データとの継続性を重視する場合など、測定データの利用目的により抽出液量を 3 mL より超える量として差し支えない。その場合の抽出操作例を以下に示す。

- 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。抽出後の試験液に余裕がある場合、使い捨て注射筒およびディスクフィルタは超純水を通水し洗浄後、少量の抽出試料を通水して共洗いすることで、ブランク値を低減することができる。しかし、抽出試料が少量の場合には共洗いすることができないため、無理な洗浄は控えること。また、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。超純水の添加量は、使用する機器に応じて目的成分が十分定量できるよう設定する。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  $\mu$ 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。
- 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。また、試験液が装置の使用量より不足する場合には希釈を行う。希釈に使用する超純水の量は、希釈した試料が機器感度以下の濃度とならないように調節する。
- 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またはフィールド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 計へ注入して、検出されるピークを記録する（注 11）。
- 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。

(注 11) TOC 計へ試験液または標準液を注入する際に、TOC 計測定用のバイアルを用いる場合は、バイアルを試験液でよく共洗いする。また、使用するバイアルは、大気中の炭素成分の付着を防ぐために、超純水中に保管し、使用前に新鮮な超純水で洗浄するとよい。洗剤入りの水に保管する場合は、使用する際に洗剤をよく洗い流し、測定に影響がないように注意する。いずれの保管方法でも、使用するバイアルからの汚染がないことを、事前に確認すること。

### 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°C で 1 時間加熱後、デシケータ内で放冷したものを、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

「炭素成分測定方法 第 3 版」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<sup>7</sup>。

分析装置の基本的な操作方法については、「炭素成分測定方法 第 3 版」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。PM<sub>2.5</sub> を捕集したフィルタから WSOC を抽出

する際に超音波処理槽として使用する。

### 3.1.2 分析装置

分析装置についての説明は、「炭素成分測定方法 第3版」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して汚染を十分に低減してから使用すること。また、エタノールを浸した清浄なガーゼ等で洗浄する場合は、洗浄後に器具からエタノールが十分に揮発したことを確認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製カッターを用いてよいが、材質による汚染がないことに注意する。十分にエタノール等で洗浄して使用すること。また、洗浄後に器具からエタノールが十分に揮発したことを確認してから使用すること。

#### (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。十分にエタノール等で洗浄して使用すること。また、洗浄後に器具からエタノールが十分に揮発したことを確認してから使用すること。

#### (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。十分にエタノール等で洗浄して使用すること。また、洗浄後に器具からエタノールが十分に揮発したことを確認してから使用すること。

#### (6) シリンジ等

校正用として、液体用0.025 mLシリンジ (25  $\mu$ L) 、ガス用1 mLシリンジ及び2.5 mLシリンジ (1000  $\mu$ L、2500  $\mu$ L) 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) マイクロピペット、マイクロシリンジ

試料フィルタを抽出するための超純水の量り取りや、抽出液を測定用フィルタへ滴下する際に用いる。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  $\mu\text{m}$  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:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$ )、スクロース ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 等。

### (2) 酸化炉の酸化剤

二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ 、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 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、またはこれと同等の性能を有するもの。

### (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（電気伝導率が 0.1  $\text{mS/m}$  (25°C) 以下、有機体炭素が 0.2  $\text{mgC/L}$  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。使用する超純水は、測定対象成分が試験液の測定に影響を及ぼさない濃度であることを事前に確認する。

## 3.3 試験液の調製

### 3.3.1 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、フィルタの中心を通るよう扇型に切断するか、フィルタから必要量をポンチ等で打ち抜くと良い。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。エタノールで洗浄した器具は、エタノールが十分に揮発したことを確認してから使用すること。また、抽出で使用する超純水が 500  $\mu\text{L}$  と少量であるため、超純水に浸るようにフィルタの面積を 2.5~3.0  $\text{cm}^2$  で調節する（注 12）。

(注 12) 一般的なサンプラ（直径 47 mm のフィルタを用い、流速 16.7  $\text{L/min}$  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、直径 8 mm ポンチで打ち抜いた 5 枚 (2.5  $\text{cm}^2$ ) を 500  $\mu\text{L}$  で抽出する。また、直径 47 mm フィルタの 1/4（捕集面積で約 3.0  $\text{cm}^2$ ）を使用する場合、 $\text{PM}_{2.5}$  の捕集されていない余白があることに注意する。1/4 のフィルタに余白が残っている場合、超純水 500  $\mu\text{L}$  に浸り切らないことがあるため、あらかじめ余白部分を切断

する。余白部分を切断して測定を行う際は、ブランク試料も同様の処理を行うこと。

### 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、超純水 500  $\mu\text{L}$  を加えて十分に浸す。バイアル瓶に超純水を添加する際、フィルタの隙間に気泡が残ると超音波による抽出の妨げになるため注意すること。
  - 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、ろ過したものを試験液として分析する。
  - 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。
- ※他の抽出例として、抽出液を濃縮した報告がある<sup>7)</sup>。大気を捕集した石英繊維製フィルタから 21.75  $\text{cm}^2$  を 10 mL の超純水で抽出し、孔径 0.20  $\mu\text{m}$  の PTFE ディスクフィルタでろ過した後、ロータリーエバポレータで乾燥させる。そして 500  $\mu\text{L}$  の超純水に溶解させたものから 15  $\mu\text{L}$  を CA の測定用フィルタへ滴下・測定する。

### 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またはフィールド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

詳細は、「炭素成分測定方法 第3版」を参照すること。

分析プロトコルは、既存の炭素成分測定方法の 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、「炭素成分測定方法 第3版」の「4.2 試料の分析」における①～⑥の操作を行う。
- ②測定機器に導入する試料を作成する。空焼きした清浄な石英繊維製フィルタを、使用機器に導入できる大きさにカットし、測定用フィルタとする（注13）。測定用フィルタに試験液を滴下し、乾燥させる（注14）。

測定用フィルタに滴下する試験液の量については、類似試料を用いて確認しておくこと。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/minで24時間試料空気を採取した）の条件下で捕集したフィルタ試料から直径8 mmポンチで打ち抜いた5枚を500  $\mu$ Lで抽出する場合、測定用フィルタに試験液を90  $\mu$ L滴下するなど滴下量を調節する。
- ③完全に乾いた測定用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<sup>8</sup>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。
- ④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。

（注 13）フィルタの空焼きは、分析炉の He 雰囲気中で 900°C で空焼きするか、電気炉の大気雰囲気中で 350°C 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。

（注 14）フィルタをできるだけ短時間で乾燥させる方法の例として、赤外線ランプやホットプレートを使用する方法がある。空焼きしたフィルタをガラス板に置き、ガラス板の表面温度が 40～50°C となるように加熱する。試料液は少量ずつ滴下し、フィルタ底面からガラス板に付着しないように注意する。目安として、ガラス板の表面温度が約 50°C のとき、試験液 15  $\mu$ L を滴下すると約 5 分間で乾燥させることが出来るため、滴下を 6 回繰り返すことで試験液を 90  $\mu$ L 滴下する。

フィルタの乾燥方法は、各方法において WSOC の損失や汚染がないことを確認し、各自の判断で行うこと。

### 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細は、「炭素成分測定方法 第3版」を参照すること



と。

#### 4. 濃度の算出

大気中の微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）に含まれる WSOC の濃度は式 1 を用いて算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times V_e \times S}{v_e \times s \times V} \quad (\text{式1})$$

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

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

※ 炭素分析装置の場合、WSOC 検出値（ $\mu\text{g}$ ）を試験液の滴下量（mL）で割り求める。

$M_b$  : 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。

$E$  : 試験液の定容量（mL）

$V_e$  : 抽出に使用した超純水の液量（mL）

$v_e$  : ろ過試料液から分取した液量（mL）

$S$  : PM<sub>2.5</sub> 試料を捕集したフィルタ面積（ $\text{cm}^2$ ）

$s$  : 分析に用いたフィルタ面積（ $\text{cm}^2$ ）

$V$  : 捕集量（ $\text{m}^3$ ）

#### 5. 精度管理

水溶性有機炭素の測定にあたり、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。

##### 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

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。

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 5 回以上の測定を行い、得られた測定値（ $M_i$ :  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）を式 1 の（ $M_s - M_b$ ）に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差（ $\sigma_i$ ）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

フィルタや試薬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験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 ( $M_m$ :  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) を式 1 の ( $M_s - M_b$ ) に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 ( $\sigma_m$ ) 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。

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

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

## (3) 検出下限値、定量下限値の算出

TOC 計においては、 $DL_i$  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、定量下限値として、 $\text{PM}_{2.5}$  中の WSOC 濃度の計算や報告に用いる。検出下限値及び定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等を確認して、低減するよう調整する (注 15) (対処方法等については「精度管理解説」の 4 章も参照のこと)。

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)から算出された方法検出下限 ( $DL_m$ )、方法定量下限 ( $QL_m$ ) を  $\text{PM}_{2.5}$  中の WSOC 濃度の計算や報告に用いる (詳細は「炭素成分測定方法 第 3 版」7.1.1 を参照)。

$DL_i$  や  $QL_i$  は使用する測定機器や条件によって異なるため、分析装置や測定条件の設定を変更した場合や触媒の劣化などにより感度の低下が見られた場合等には適宜(1)の操作を行い、十分に低いことを確認する必要がある。

$DL_m$  や  $QL_m$  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、これについての実施頻度や対処法は 5.2 に示す。

(注 15) 「精度管理解説」の「2 章 目標検出下限値、目標定量下限値」では、イオン成分、無機元素、炭素成分の目標検出下限値が設定されている。そこに示された設定方針と同様の手法で水溶性有機炭素の検出下限値の目標値を算出すると、 $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (全国平均値の 10 分の 1 の濃度) となり、検出下限値の大きさのひとつの目安となる。ただし、上記の測定成分と比べると算出に使用したデータ数が少ないことに注意していただきたい (測定年度: 平成 26 年度、データ数: 1159)。また、このときの実際の検出下限値は、平均値  $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値  $0.0068 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値  $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  である (測定機関数: 10 機関)。

## 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、測定対象の各成分の操作ブランク値（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）。

### 5.3 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

#### 5.3.1 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に実験室等へ輸送し、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（ $\sigma$ ）を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。

- (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、輸送中の汚染は無視できるものとして、調製した試験液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。5.1 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。

- (2) 輸送中に汚染があり、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。ここで比較する検出下限値、定量下限値は、5.1 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 ( $\sigma_t$ ) から求めた検出下限値 ( $DL_t = 3\sigma_t$ )、定量下限値 ( $QL_t = 10\sigma_t$ ) の大きいほうとする（つまり、検出下限値は、 $DL_i$ 、 $DL_m$ 、 $DL_t$  の最も大きい値とする）。輸送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による検出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検出下限値未満となることがあるので、このような場合には、次の調査のために汚染の原因を発見して取り除くこと。（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）

### 5.3.2 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には「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に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

#### 【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 ( $\sigma_f$ ) を算出する。測定値の算出及び報告については、次の通りである。

- (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場合は、フィルタのセットから回収までの間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大気濃度を計算する。

(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、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。

(1)～(2)ともに、試料の大気濃度は 5.1(3)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(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)。

#### 5.4 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。

#### 5.5 装置の感度変動

##### (1) TOC計

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 5.5-1 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」の第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 5.5-1 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5.5-1 感度変動に係る判定基準

分析項目	分析再現性の判定基準(A) *1	分析再現性の判定基準(B) *1	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)
水溶性有機炭素	2.27%	3.94%	±15% (できるだけ±10%を目標とする)	±7.5%

### 【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5.5-1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 5.5-1 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、感度補正の判定基準に対して 50%の誤差に相当す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5.5-1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】

10試料に1回の感度確認を行う場合、その間の感度が直線的に変動したと仮定して、個々の分析値に対して相当する感度の変動分を補正する（具体的な補正方法は「精度管理解説」第5章を参照）。

なお、詳細な検量線を作成した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にも、上記と同様に感度の補正を実施する（注16）。

(注16) 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。

### 【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。

## (2) 炭素分析装置

「炭素成分測定方法 第3版」7.5 装置の感度変動及び「精度管理解説」第5章を参照のこと。

## 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。

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、用いた分析方法の妥当性を確認して、測定システムを総合的に校正することができる。

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., 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., 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 PM<sub>2.5</sub> 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., 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., 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., 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).