

炭素成分分析に関する基礎的検討

池盛文数

Fundamental study on analysis for carbon element

Fumikazu Ikemori

Sunset 社製の炭素分析計は、分析の際に 1cm^2 の正方形もしくは 1.5cm^2 の長方形にくり抜いた石英フィルターを用いるが、直径 8mm の円形（約 0.5cm^2 ）にくり抜いた石英フィルターを用いて、測定精度が担保されるか検討を行った。OC, EC, TC に関してはほぼ一致した。各温度フラクションに関して、OC2, EC1 に関しては、測定結果がよく一致しているが、OC1, OC3, EC2, EC3 に関してはばらつきが大きい結果が得られた。

はじめに

大気中に浮遊する粉塵、粒子状物質、微小粒子状物質は、多様な成分から構成される混合物である。その主要構成成分として、炭素成分（有機炭素：OC、元素炭素：EC、炭酸塩：CC など）が挙げられる。粒子中の炭素成分測定については、従来の熱分離法では一部の OC が炭化し、EC を過大評価することがわかっている¹⁾。そこで、当センターでは過大評価している EC を補正できる、熱分離・光学補正法を用いて、IMPROVE プロトコルにより粒子中の炭素成分を分析している。「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル」においても、炭素成分分析については、熱分離光学補正法で IMPROVE プロトコルにより分析することが定められている。現在、この方法で分析できる装置は DRI 製及び Sunset 社製の二つがあり、当センターでは後者を使用している。Sunset 社製の炭素分析計は分析の際に、 1cm^2 の正方形もしくは 1.5cm^2 の長方形にくり抜いた石英フィルターを用いる。DRI 社製の炭素分析計は直径 8mm の円形（約 0.5cm^2 ）にくり抜いた石英フィルターを用いる。IMPROVE プロトコルは、設定された各温度でピークが溶出し終わるまでその温度が維持されるため、単位あたりの炭素量が多いほど分析に時間を要する。そこで、Sunset 社製の炭素分析計でも DRI 社製と同じように直径 8mm の円形（約 0.5cm^2 ）の石英ろ紙を用いた分析で、精度が担保されるか検討を行った。

方 法

熱分離・光学補正法による分析は、Sunset 社製カーボンアナライザーを用いて、熱分離光学補正法で IMPROVE プロトコルにより分析した。温度条件は、

ヘリウム雰囲気下で室温～120℃（OC1）、120℃～250℃（OC2）、250℃～450℃（OC3）、450℃～550℃（OC4）、酸素を導入し 550℃（EC1）、550℃～700℃（EC2）、700℃～800℃（EC3）へと上昇させた。OC, EC は以下の式より計算した。

$$\text{OC} = \text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{pyOC}$$

$$\text{EC} = \text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3} - \text{pyOC}$$

pyOC は反射光補正された炭素

また、分析量を少なくするメリットがあるのは比較的濃度の高いサンプルであると考え、今回の検討には濃度の濃い試料（例えば、ハイボリュームエアサンプラーで一週間サンプリングした試料等）を中心に、 1cm^2 の正方形および直径 8mm の円形（約 0.5cm^2 ）にくり抜いた石英フィルターを使用した。

結 果 及 び 考 察

表 1 に OC, EC, TC に関して、 1cm^2 および 0.5cm^2 にくり抜いた石英ろ紙を分析した結果を示す。試料 10 の EC にやや大きい差が見られたが、他のサンプルの OC, EC, TC に関してはほぼ一致していると考えられる。

表 2 に各温度フラクションに関して、 1cm^2 および 0.5cm^2 にくり抜いた石英ろ紙を分析した結果を示す。OC2, EC1 に関しては、測定結果がよく一致しているが、OC1, OC3, EC2, EC3 に関してはばらつきが大きい結果が得られた。IMPROVE プロトコルは、設定された各温度でピークが溶出し終わるまでその温度が維持されるため、単位あたりの炭素量が多いほど分析に時間を要するが、実際には各フラクションに対する

分析時間の最大値も決められており、溶出し終わる前に次の設定温度に上昇を始める場合もある。また、特に OC フラクシオンで長い時間温度を維持することにより炭化が進むことも考えられる。pyOC に関して、 1 cm^2 の分析結果が大きいことは、この推測を支持していると考えられる。EC2, EC3 に関しては、濃度が低いいため、炭化の影響によりばらつきが大きくなることが考えられた。

	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1 cm^2	0.5 cm^2	$0.5\text{ cm}^2/1\text{ cm}^2$
試料1	63.2	58.8	0.93
試料2	22.5	22.2	0.98
試料3	53.6	54.0	1.01
試料4	36.1	33.9	0.94
試料5	17.2	17.0	0.99
試料6	38.0	36.3	0.96
試料7	29.6	30.1	1.01
試料8	56.1	50.9	0.91
試料9	12.3	11.9	0.97
試料10	3.6	3.8	1.06

	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1 cm^2	0.5 cm^2	$0.5\text{ cm}^2/1\text{ cm}^2$
試料1	24.6	25.6	1.04
試料2	14.4	13.9	0.97
試料3	22.3	23.7	1.06
試料4	20.5	21.0	1.02
試料5	7.9	8.0	1.01
試料6	23.9	24.0	1.00
試料7	15.2	15.0	0.99
試料8	19.7	19.6	0.99
試料9	13.4	13.5	1.01
試料10	2.0	2.2	1.12

	TC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1 cm^2	0.5 cm^2	$0.5\text{ cm}^2/1\text{ cm}^2$
試料1	87.8	84.4	0.96
試料2	36.9	36.1	0.98
試料3	75.9	77.7	1.02
試料4	56.6	54.9	0.97
試料5	25.1	25.0	1.00
試料6	61.9	60.3	0.97
試料7	44.8	45.1	1.01
試料8	75.8	70.5	0.93
試料9	25.7	25.4	0.99
試料10	5.6	6.1	1.08

表 1 1 cm^2 および 0.5 cm^2 のフィルターの OC, EC, TC 分析結果およびその比率

	OC1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1 cm^2	0.5 cm^2	$0.5\text{ cm}^2/1\text{ cm}^2$
試料1	0.7	0.7	1.01
試料2	1.0	0.3	0.32
試料3	1.8	0.6	0.35
試料4	1.9	1.2	0.61
試料5	1.7	0.9	0.55
試料6	1.3	0.8	0.62
試料7	2.2	1.8	0.79
試料8	1.7	0.8	0.45
試料9	0.4	0.5	1.17
試料10	0.5	0.4	0.82

	OC2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1 cm^2	0.5 cm^2	$0.5\text{ cm}^2/1\text{ cm}^2$
試料1	16.9	16.7	0.98
試料2	8.7	8.6	1.00
試料3	18.7	19.4	1.04
試料4	13.7	13.1	0.96
試料5	5.7	6.0	1.06
試料6	13.4	12.8	0.95
試料7	10.4	10.7	1.03
試料8	17.7	17.3	0.98
試料9	3.8	3.9	1.03
試料10	1.0	1.1	1.10

	OC3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1 cm^2	0.5 cm^2	$0.5\text{ cm}^2/1\text{ cm}^2$
試料1	23.8	22.4	0.94
試料2	3.4	4.0	1.19
試料3	5.3	6.1	1.14
試料4	7.4	7.4	1.00
試料5	3.2	3.3	1.05
試料6	6.9	6.8	1.00
試料7	6.2	6.1	0.98
試料8	6.6	6.5	0.99
試料9	2.4	2.5	1.05
試料10	1.0	1.2	1.18

	OC4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1 cm^2	0.5 cm^2	$0.5\text{ cm}^2/1\text{ cm}^2$
試料1	5.7	5.3	0.93
試料2	1.7	2.3	1.35
試料3	4.2	4.6	1.11
試料4	3.6	3.2	0.89
試料5	1.7	2.0	1.14
試料6	2.8	3.3	1.17
試料7	2.5	3.3	1.29
試料8	5.2	4.6	0.90
試料9	1.4	1.5	1.06
試料10	0.4	0.5	1.14

表 2-1 1 cm^2 および 0.5 cm^2 のフィルターの各温度フラクション分析結果およびその比率

文 献

- 1) 長谷川就一, 若松伸司, 田邊潔: 同一大気試料を用いた熱分解法および熱分解・光学補正法による粒子状炭素成分分析の比較, 大気環境学会誌, **40** (5), 181-192 (2005)
- 2) 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル, 環境省 (2012),
<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/120419.html>

	pyOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1cm^2	0.5cm^2	$0.5\text{cm}^2/1\text{cm}^2$
試料1	16.0	13.7	0.86
試料2	7.8	6.9	0.89
試料3	23.5	23.3	0.99
試料4	9.4	9.0	0.95
試料5	5.0	4.8	0.97
試料6	13.6	12.6	0.92
試料7	8.3	8.3	0.99
試料8	24.9	21.6	0.87
試料9	4.3	3.5	0.82
試料10	0.7	0.7	0.96

	EC1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1cm^2	0.5cm^2	$0.5\text{cm}^2/1\text{cm}^2$
試料1	35.6	34.7	0.98
試料2	20.7	18.6	0.90
試料3	43.3	44.9	1.04
試料4	26.7	27.0	1.01
試料5	10.6	10.1	0.95
試料6	34.7	33.9	0.98
試料7	21.0	20.3	0.97
試料8	38.8	36.6	0.94
試料9	16.3	14.8	0.91
試料10	1.2	1.1	0.93

	EC2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1cm^2	0.5cm^2	$0.5\text{cm}^2/1\text{cm}^2$
試料1	4.5	3.6	0.79
試料2	1.4	2.2	1.50
試料3	2.4	1.9	0.81
試料4	3.1	2.7	0.86
試料5	2.1	2.5	1.20
試料6	2.6	2.4	0.91
試料7	2.3	2.6	1.13
試料8	5.4	3.9	0.73
試料9	1.4	2.0	1.44
試料10	1.4	1.6	1.18

	EC3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1cm^2	0.5cm^2	$0.5\text{cm}^2/1\text{cm}^2$
試料1	0.6	1.0	1.70
試料2	0.1	0.0	0.42
試料3	0.1	0.2	1.44
試料4	0.2	0.3	1.80
試料5	0.2	0.3	1.19
試料6	0.2	0.3	1.44
試料7	0.2	0.4	1.98
試料8	0.4	0.7	1.57
試料9	0.1	0.2	2.49
試料10	0.1	0.1	1.52

表 2-2 1cm^2 および 0.5cm^2 のフィルターの各温度フラクション分析結果およびその比率