

石英ろ紙中のブランク除去法の違いによる

炭素成分のガス吸着について

池 盛 文 数 , 山 神 真 紀 子

The Gas Adsorption of the Carbon Element by the Difference of the Removal Method of the Blank in the Quartz Filter

Fumikazu Ikemori, Makiko Yamagami

はじめに

2009 年 9 月に PM_{2.5}に関する環境基準が設定され、地方自治体は実態濃度の把握し、基準を超過した場合に、その発生源を特定して、対策を行わなくてはならない。当研究所では、2000 年より PM_{2.5}に関する調査研究を開始し、2003 年度からは、研究所屋上にて、FRM サンプラーを 2 台使用し、石英ろ紙、テフロンろ紙を用いて年間各 200 検体ほど PM_{2.5}のサンプリングを行い、濃度推移や主要成分の把握、発生源を推定し、PM_{2.5}に含まれる炭素成分の割合が非常に大きいことを報告している¹⁾。炭素成分分析の問題点として、分析中の有機炭素炭化による元素炭素の過大評価²⁾、ろ紙のガス状有機炭素吸着が挙げられる。特に後者について、ろ紙のブランクを取り除くために高温で処理すると、未加熱処理のろ紙よりも吸着量が大きくなることが報告されている³⁾。今後、炭素成分の発生源を把握していく上で、放射性同位元素 (¹⁴C) の分析など、ブランクを取り除くことが好ましい分析を行う必要も考えられ、その際に、粒子の分析である以上、用いるろ紙のブランクを除き、かつガス状有機炭素吸着を少なくすることが望まれる。そこで今回、炭素成分分析用に捕集する石英ろ紙について、(1) 低温灰化法処理、(2) 未加熱処理、(3) 環境省の大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定法暫定マニュアル (改訂版) (以下、暫定マニュアル) に従った 900℃での高温加熱処理 (以下、高温加熱処理) を行い、その 3 種類の石英ろ紙を用いて、同時にサンプリングを行ってガス状有機炭素の吸着量を調べたのでその結果について報告する。

方 法

石英ろ紙のブランクは、低温灰化法 (プラズマ処理装置 PA-154AT: 京都電子計測株式会社)、または 900℃の高温加熱 (マッフル炉 FO810: ヤマト株式会社) により除去を行った。PM_{2.5}及びガスの吸着は、大気サンプラースーパーサス S/SASS 型 (PM_{2.5}) (柴田科学株式会社) を用いて、朝 9 時 30 分～翌日 9 時までの 23.5 時間サンプリングで、4 日間 (平成 22 年 12 月 20 日～24 日) 捕集した。一段目にはテフロンろ紙 (PALL 社、テフロー) を、その後段にブランク除去、もしくは未加熱処理の石英ろ紙 (ADVANTEC: QR-100, 47 mm) を設置し、ガス状有機炭素を吸着させた (Fig.1)。炭素分析は、Sunset 社製カーボンアナライザーを用いて、IMPROVE 法によって行い、透過強度 (TOT) によって補正した。分析条件は、ヘリウム雰囲気下で室温～120℃ (OC1), 120℃～250℃ (OC2), 250℃～450℃ (OC3), 450℃～550℃ (OC4)、ヘリウム: 酸素 (98: 2) において、550℃ (EC1), 550℃～700℃ (EC2), 700℃～800℃ (EC3) へと上昇させた (補正炭素を PyOC とする)。

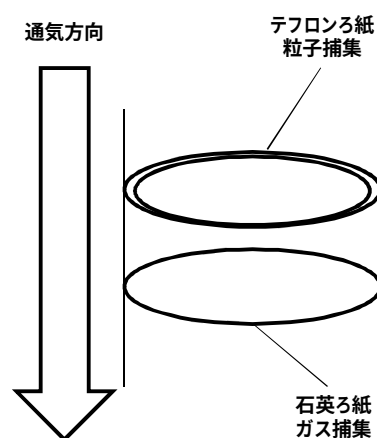


Fig.1 サンプルング概略図

結果及び考察

まず、低温灰化法によりブランクを除去する場合、どの程度の時間を要し、どの程度までブランクを除去できるか確認した。その結果を Fig.2 に示す。

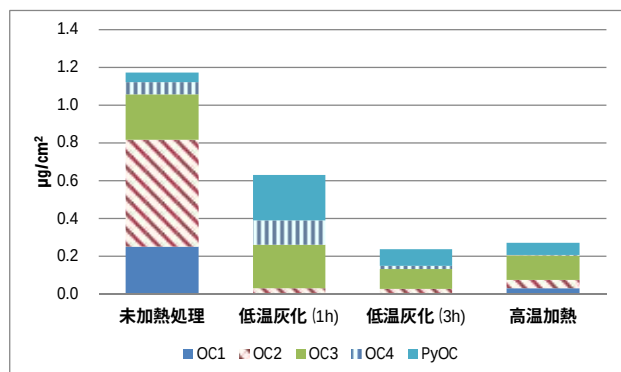


Fig.2 バランク除去の結果

この結果より、低温灰化法で3時間処理すれば、暫定マニュアルの炭素成分測定のための加熱処理と同程度の効果があると考えられた。よって、低温灰化法によるブランク除去は3時間行うこととした。

続いて、(1) 低温灰化法処理、(2) 未加熱処理、(3) 高温加熱処理を施した石英ろ紙を用いて、Fig.1 に示した方法で PM_{2.5} のサンプリングを行い、各石英ろ紙にガスを吸着させた。

サンプリングは23.5時間で4日間行った。各ろ紙の有機炭素の分析結果について、ブランクを含む結果を Fig.3、ブランクを除いた結果を Fig.4 に示す。

Fig.3, Fig.4 より、日によって吸着されるガス状有機炭素の量に変動があることがわかった。また Fig.3 より、ガス状有機炭素濃度が比較的高い場合、ブランクを含んだ有機炭素量は、低温灰化法処理のろ紙が、未加熱処理、高温加熱処理のろ紙より小さい値を示した。ガス状有機炭素濃度が比較的低い場合には、あまり差が見られなかった。Fig.4 より、分析結果からブランクを除き、ろ紙に吸着したガス状有機炭素濃度を見た場合、すべての分析結果で未加熱処理のろ紙が小さい値を示した。また比較的、ガス状有機炭素濃度が高い場合、低温灰化法処理のろ紙は高温加熱処理のろ紙よりも小さい値を示し、ガス状有機炭素濃度が小さい場合には2枚のろ紙には差が見られなかった。

以上より、ガス状有機炭素の吸着量は未加熱処理のろ紙が一番小さいという結果が得られたが、ブランクを含めるとろ紙中に存在する有機炭素は小さいとは言えなかった。

次に、温度フラクション別のガス状有機炭素吸着量

について考察した。OC1について、未加熱処理の場合はOC1の吸着がほとんどなく、OC1の吸着量は、未加熱処理<低温灰化処理<高温加熱処理という順に大きい傾向が見えた。OC2に関しては、ガス状有機炭素濃度が比較的高濃度の場合、未加熱処理<低温灰化処理<高温加熱処理という傾向が見え、比較的低濃度の場合、未加熱処理<低温灰化処理 高温加熱処理という傾向が見えた。OC3, OC4, PyOCに関しては目立った傾向は見られなかった。

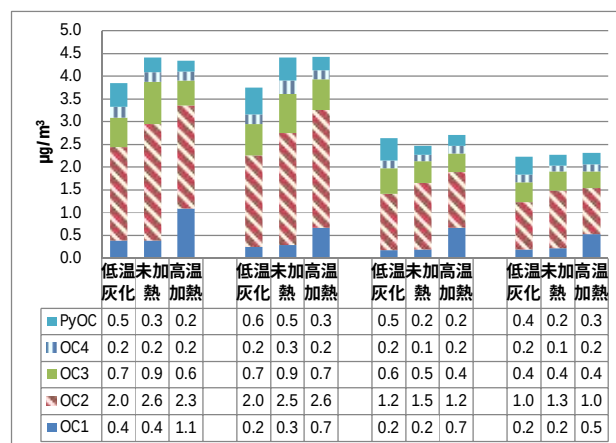


Fig.3 分析結果 (ブランク含む)

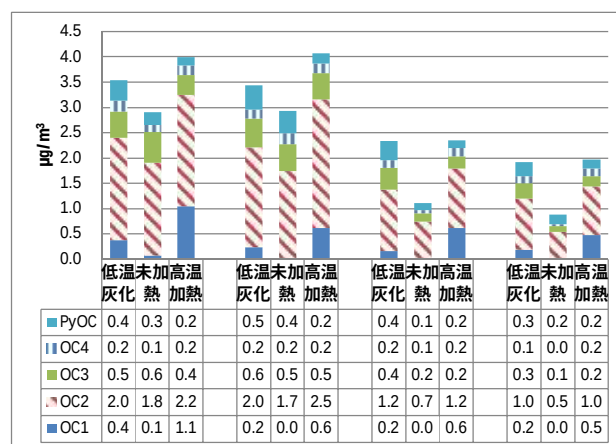


Fig.4 分析結果 (ブランク除く)

まとめ

石英ろ紙のブランク除去法の違いによるガス状有機炭素吸着量に関して調べた。ガス状有機炭素吸着量は日によって違い、ガス状有機炭素の濃度により傾向が異なること、未加熱処理ろ紙のガス状有機炭素吸着量は少ないが、ブランクを含めると、ろ紙中の有機炭素存在量自体は他の処理法のろ紙と比べても変わらないことがわかった。また温度フラクションに注目すると、

より低沸点の OC1 に関して、未加熱処理<低温灰化処理<高温加熱処理という傾向が見られた。また、OC2 に関しても、ガス状有機炭素が比較的高濃度の場合には、未加熱処理<低温灰化処理<高温加熱処理という傾向が見られた。今回は冬季にサンプリングを行ったが、有機炭素は気温によりガスと粒子の分配に変化があると考えられるので、他の季節に関しても調査する必要がある。

未加熱処理のろ紙に吸着している有機炭素の成分については、生産過程で吸着したもの、大気中の有機物が吸着したものなど考えられるが、 ^{14}C の測定など、ブランクがどのような誤差を生み出すか把握できない測定に関しては、今回の結果から、低温灰化法でブランク除去をすると、ガスの吸着の点からも、より有用だと考えられる。

謝辞

低温灰化法によるろ紙のブランク除去について、横浜市環境科学研究所の平野耕一郎氏にご助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

文献

- 1) 山神真紀子：フィルター採取による $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の測定と成分分析について，生活衛生，53 (4)，23-30 (2009)
- 2) 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)
- 3) 長谷川就一，第 51 回大気環境学会年会講演要旨集，P560 (2010)
- 4) 環境省：大気中微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) 測定法暫定マニュアル (改訂版) (2007)

