

熱光学式炭素分析計測を用いた炭素性微小粒子の定量^{*1}

Determination of Carbonaceous Fine Particles Using Thermal-Optical Carbon Analyzer

萩野 浩之^{*2}
Hiroyuki HAGINO中山 明美^{*3}
Akemi NAKAYAMA佐々木 左宇介^{*3}
Sousuke SASAKI中島 徹^{*4}
Toru NAKAJIMA

1. はじめに

大気汚染が問題視されている都市域では、微小粒子中の主要な構成要素として有機炭素（OC）や元素炭素（EC）があげられ、日本国内の大気中微小粒子状物質（PM）測定方法暫定マニュアルや米国においても取り上げられている。それらは健康影響だけではなく、地球温暖化に関わる成分でもある¹⁾。

OCとECの分離分析は、自動車排ガスでいうSOFとSOOTの分離分析に類似しており、従来では熱分離法により行われている。この方法では、分析中のOCの炭化によりECが過大評価されていることが指摘されていることから、近年では、環境省の微小粒子測定暫定マニュアル²⁾に記載されている、熱光学式炭素分析計^{3), 4)}が主流な分析技術となっている。微小粒子の排出および沿道大気における実態調査を行う上で、炭素成分の分析は重要な技術である。

本研究では、この分析技術を試料の分析結果を例に紹介する。

2. 原理および定義

粒子中の炭素成分を熱分離によって、分離分析する場合、不活性ガス（N₂やHe）雰囲気中で熱抽出（約500～600℃程度）される有機成分の炭素量はOC、酸素を導入し燃焼して（約800～900℃）抽出された炭素量はECとし定義されてきた⁵⁾。

OC分析の場合、無酸素雰囲気下で試料が炭化することで、後のEC分析が過大評価となる問題があ

った⁵⁾。このため、熱光学式炭素分析計では、分析中の試料を赤外レーザーで試料の反射光もしくは透過光の変化をモニタし、炭化分を補正する方法が行われている。

本研究では、DRI（Desert Research Institute）製の熱光学式炭素分析計を用いた（図1）。分析条件を表1に示す。原理を簡潔に記述すると、粒子を捕集した石英フィルタの一部をフィルタポンチでくり貫き、試料（5/16incφ）は石英ボード上に載せた後、石英製加熱炉の中に導入され、Heでパージし（90sec）、加熱炉奥まで導入される。この分析時のサーモグラムを図2に示す。段階的な昇温を開始することで、試料中の有機物を熱抽出し、同時に酸化炉内でCO₂に酸化、メタナイザによりCH₄に還元してFIDで検出する。無酸素雰囲気下では、加熱により有機物の炭化が起るため、レーザー光（632.9nm）で試料を観測（IMPROVE法では反射光）する。IMPROVE法では、550℃でFIDの応答が平坦になった後にHe/O₂ガスを導入開始し、それから光強度が初期値に戻った時点までの炭素量を炭化分として補正する。そして、これ以降に検出される炭素量をECとして換算する。

この段階ごとに昇温した場合、得られるサーモグラムと温度ごとに並べた試料表面の様子を図3に示す。レーザー光強度が温度ごとに減少する傾向や試料表面の変化から、He（無酸素）雰囲気下では徐々に炭化が進行し、酸素導入後に燃焼する様子が伺える。

次の章では、定量分析の解説と精度管理の概念図（図4）について解説する。

*1 原稿受理 2008年11月11日

*2 (財)日本自動車研究所 エネルギー環境研究部 博士(学術)

*3 (財)日本自動車研究所 エネルギー環境研究部

*4 (財)日本自動車研究所 エネルギー環境研究部 博士(工学)

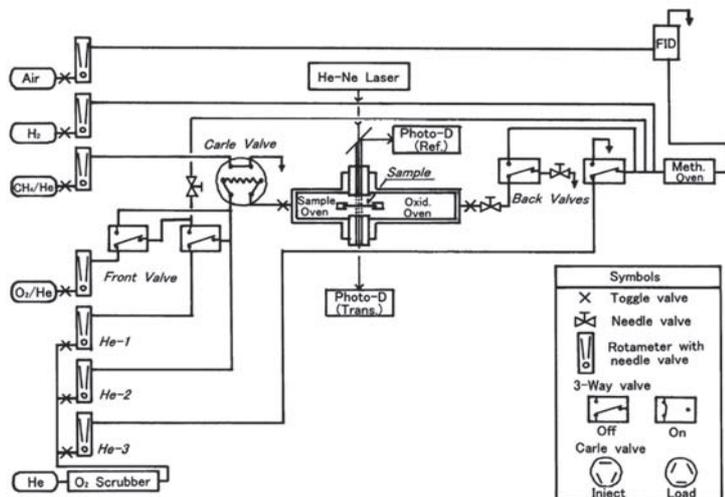


図1 熱光学式炭素分析計 (DRI Model2001) の概要図¹⁾

表1 炭素分析計の分析条件

試料分析炉	OC	EC
温度	120, 250, IMPROVE 450, 550 °C	550, 700, 800 °C
雰囲気	He	He(98%), O ₂ (2%)
流速	He-1: 40 mL/min, He-2:10 mL/min, He-3: 50 mL/min, 10% O ₂ /He: 10 mL/min, Air: 350 mL/min, H ₂ : 35 mL/min 5% CH ₄ /He : 3-5 mL/min	
触媒	酸化炉 (900 °C): MnO ₂ メタン化炉 (400 °C): Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	
検出器	水素炎イオン化検出器(120 °C)	

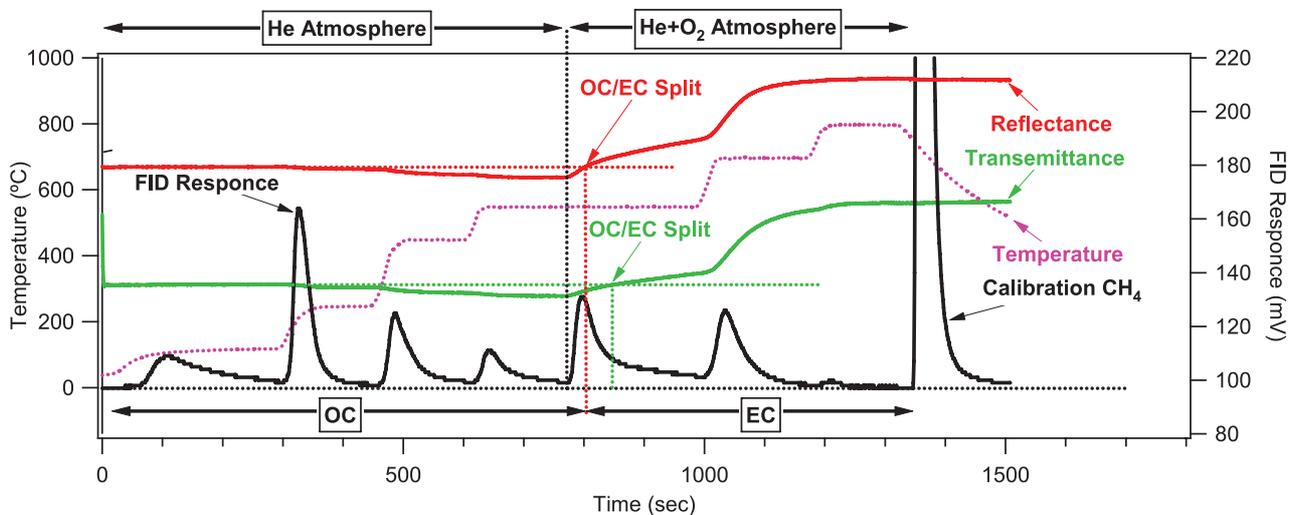


図2 大気中微小粒子に対する熱光学式炭素分析計のサーモグラム (DRI carbon analyzer, IMPROVE方式による)

温度 (雰囲気)	~50 °C (He)	450 °C (He)	550 °C (He)	550 °C (He/O ₂)	550 °C (He/O ₂)	800 °C (He/O ₂)
分析状態	OC	OC+炭化	OC+炭化	炭化+EC	EC	ブランク
反射光強度 R(mV)	935	834	817	906	1207	1533
透過光強度 T(mV)	102	4	3	9	212	747
上面						
背面						
側面						

図3 各温度ごとの大気試料 (石英フィルタ) の炭化の様子

校正日の違いによる傾きの変化や、高濃度試料に対する直線性の確認を行った結果を図5に示す。2008年1月23日と7月23日に作成された検量線の傾きは、それぞれ26.0と25.9であることから、再現の良い結果が得られている。次に、360 μgC （通常の20倍相当）の濃度を添加した場合において、検量線の傾きは27.4で10%程度の違いが見られるが、濃度に対する直線性が高いことが確認できた。

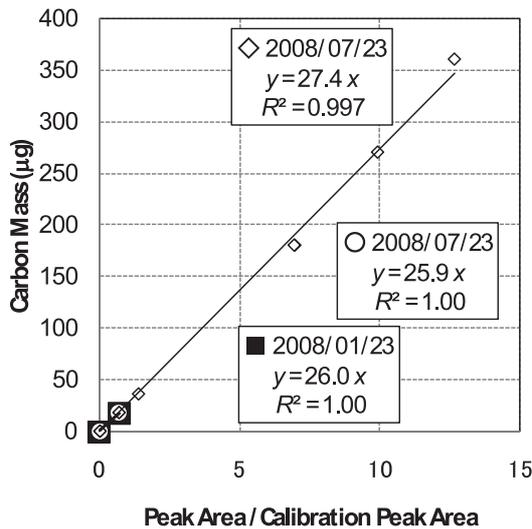


図5 標準試料（スクロース水溶液）の直線性

3.2 濃度の算出

試料中のフラクションピークごとの炭素量 W_f (μgC) および大気濃度 C_f ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$) は、次の式を用いて算出する。

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

- W_f : 各フラクションごとの炭素量 (μgC)
- A_f : 各フラクションのピーク面積計算値
- A_c : 校正用ピーク面積計算値
- m : 検量線の勾配

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

- C_f : 各炭素フラクションごとの大気中の炭素濃度 ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)
- W_b : 試料中の各フラクションごとの炭素量 (μgC)

W_b : ブランクフィルタ中の各フラクションごとの炭素量 (μgC)

S : 試料を捕集したフィルタ面積 (cm^2)

s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm^2)

V : 試料捕集量 (m^3)

3.3 定量限界

操作ブランク試験用のフィルタについて測定を行い、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試料以上を測定してその標準偏差 (σ) を算出し、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とした。

$$\text{検出下限値} = 3 \times \sigma \quad (\mu\text{gC}/\text{m}^3)$$

$$\text{定量下限値} = 10 \times \sigma \quad (\mu\text{gC}/\text{m}^3)$$

定量下限値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。必要な感度が出ていないときは、前処理に用いるフィルタの量や前処理方法、器具の洗浄、ベースラインの管理などを再度検討し直す必要がある。

なお、推奨される最低限の定量限界値は、以下のとおりで、これらは693枚の石英フィルタの測定結果に基づき、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²⁾。

$$\text{OC} : 0.82 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

$$\text{EC} : 0.19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

$$\text{Total} : 0.93 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

これらの値は、5/16inc ϕ にくり貫いた1試料分に相当する。

3.4 フィルタの前処理

試料分析には、分析操作のみならず、試料の捕集のためにフィルタ設置・回収、輸送、保存などの間に汚染が考えられるため、ブランクの管理は重要である。炭素分析を行う際、ブランクレベルを下げるために石英フィルタを焼成する方法、900 $^{\circ}\text{C}$ で4時間以上焼成することが推奨されている^{2)~4)}。

しかし、加熱処理したフィルタは輸送や保存中に有機物蒸気の吸着、石英繊維上の塩基性部位と環境大気中 CO_2 との反応生成物によるブランクレベルの変動が考えられるため、ガス透過性の低い容器（例えば、ガラス容器やステンレス製容器に

直接フィルタを入れ、外部はアルミシール製ジッパ袋に入れる)に保存する工夫が必要である。また、加熱処理直後のフィルタを高温の状態で回収する場合、実験室雰囲気ガスのフィルタへの凝縮やプラスチック系の容器を用いればその熱による溶解が汚染の原因ともなりうるため、100℃以下の状態で回収するなどの工夫も必要である。

これらの現象について、定量的な議論がなされている報告はほとんど無いが、フィルタを前処理した後の保存とフィルタブランクの管理を行うことが重要となる。

一方で、焼成したフィルタは有機性ガスの吸着能力が高くなる可能性も否定できないので、捕集方法と合わせた基礎研究が課題として残されている。

3.5 繰り返し再現性 (くり貫き誤差, 二重測定)

試料採取およ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回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±15%以内であることを確認する)必要がある。差が大きい時には器具の洗浄、ベースラインを再度確認し、再度分析を行う。それでも、大きい場合には、捕集面の均一性や濃度レベルの信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いになる。

このような場合には、捕集装置の流量、装置の漏れの有無、炭素分析計の安定性など、必要事項について再確認、改善した後、再度試料採取を行う必要がある。

2重測定は必要性に応じて、一連の試料採取・試験において試料数の10%程度の頻度で行うことが推奨されている²⁾。

フィルタの捕集面の均一性については、そのフィルタハウジングの仕様(形状やフィルタスクリーンなど)によって異なるため、事前にその均一性を確認する必要がある、その方法は文献5)を参照されたい。

3.6 保存安定性

捕集後1ヵ月に分析した結果と、分析後さらに1ヵ月間冷凍保存(約-20℃)し、再分析した値を比較した。その分析値を比較するために散布図として図6に示した。両者の相関は高く、分析値の違いは相対標準偏差(RSD)で0.05%~11%の範囲に収まる結果であった。

今後は長期的な保存安定性について検討する必要がある。

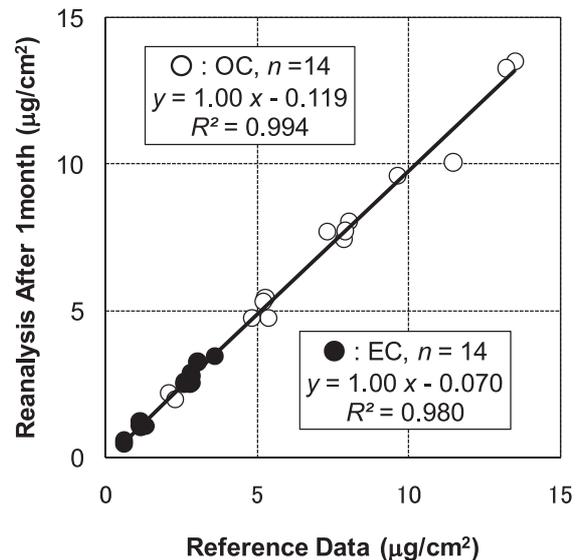


図6 再分析値の比較 (-20℃保存, 約1ヵ月後)

4. 実試料の分析

これまで、熱光学式炭素分析計に関する原理と装置・試料の管理について解説した。この方法を用いて、大気試料(微小粒子)を分析した結果について、熱分離法と光学補正がある場合を比較した。

図7は同じ炭素分析結果を光学補正した場合をTOR法(反射光補正)、光学補正無しの結果を熱分離法(分離温度550℃)として示した。この結果より、ECは熱分離法のほうが高い値を示し、回帰直線の傾きから4割程度過大評価されてしまう。この炭化量は測定する試料により異なることが報告されており⁶⁾、特に水溶性有機化合物が炭化に寄与することが指摘されている⁷⁾。

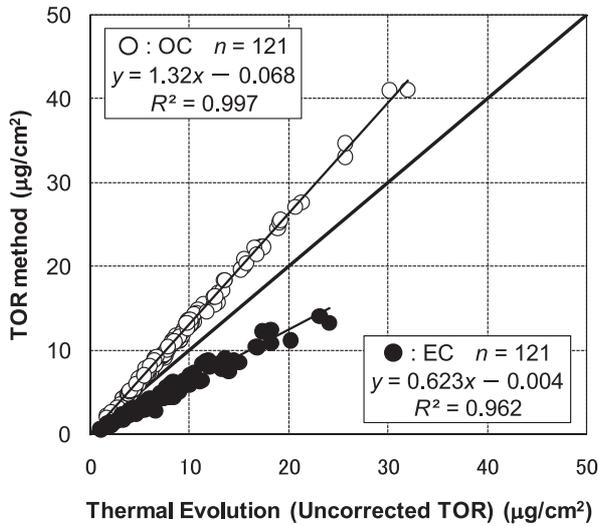


図7 熱分離法熱光学の分析値の違い
(大気微小粒子, 2008年3月つくば)

5. まとめ

本報では、熱光学式炭素分析計の基本的な原理・定義、精度の管理の概要について解説し、炭素成分の熱分離法における光学補正の必要性、大気試料の保存安定性に関するデータを紹介した。

今後、分析値の信頼性を確保するためには、ブランク低減のためのフィルタ前処理方法、長期的な保存安定性、捕集方法についてそのデータを蓄積していく必要がある。

参考文献

- 1) 環境省：IPCC第4次評価報告書について、http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th_rep.html (2007)
- 2) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 方法暫定マニュアル改訂版 (2007)
- 3) Atmoslytic Inc.：DRI Model 2001 OC/EC Carbon Analyzer, Instruction Manual, February (2002)
- 4) DRI Division of Atmospheric Sciences：“DRI Standard Operation Procedure -Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis of Aerosol Filter Samples-”, DRI SOP #2-216.1 Revised November (2005)
- 5) 昭和61年度環境庁委託業務報告書：エアロゾル中の炭素成分の熱分離法に関する調査 (1987)
- 6) Schauer, J.J. et al.：ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon. *Environmental Science and Technology*, 37, p.993-1001 (2003)
- 7) Yu, J.Z. et al.：Charring characteristics of atmospheric organic particulate matter in thermal analysis. *Environmental Science and Technology*, 36, p.754-761 (2002)