

形態別炭素の分別定量法

科学機器事業部 伊藤匡正

1 はじめに

近年、各種の燃焼設備やジーゼルエンジンの自動車等から排出される粒子状炭素質物が健康に影響を与えていると懸念されている。

大気中の粒子状物質に含まれる炭素質物は、有機物を構成する有機体炭素、不完全燃焼時に生成するスス状の元素状炭素、炭酸塩等の無機炭素の形態種に大別されている。

スス状の元素状炭素中には、発癌性のある多環芳香族成分等が吸着濃縮されており、これらを継続吸入し肺に蓄積すると健康被害を及ぼす可能性が指摘されている。このため、粒子状物質の形態別炭素の分別定量は、いくつかの手法が提案されているが、それぞれ得失があり議論されている状況にある。

本稿では、当社の製造販売品であるSUMIGRAPH「全自動CHN測定装置」を用いて、大気粉塵捕集石英濾紙中の有機体炭素と元素状炭素の分別定量法を検討したので、使用装置の概要と特長および検討結果の概要について紹介する。

2 装置の概要と特長

2.1 使用装置の測定原理

SUMIGRAPH「全自動CHN測定装置」は、固体および液体試料を酸化触媒の存在下、酸素ガスを循環させながら完全燃焼させ、燃焼ガスを循環均一化させた後、燃焼ガスの一

定量を分取し、窒素成分は還元してN₂に、炭素成分はCO₂に、水素成分はH₂Oに変換し、TCDガスクロマトグラフで各成分を分離して、各成分が検出定量される。

SUMIGRAPH「全自動CHN測定」

の流路概要を図1に、装置外観を図2に示す。流路概要の5：ガス吸収管に水分除去剤/炭酸ガス吸収剤を充填して使用すれば全窒素単独測定または全窒素と全炭素の同時測定をすることができる。

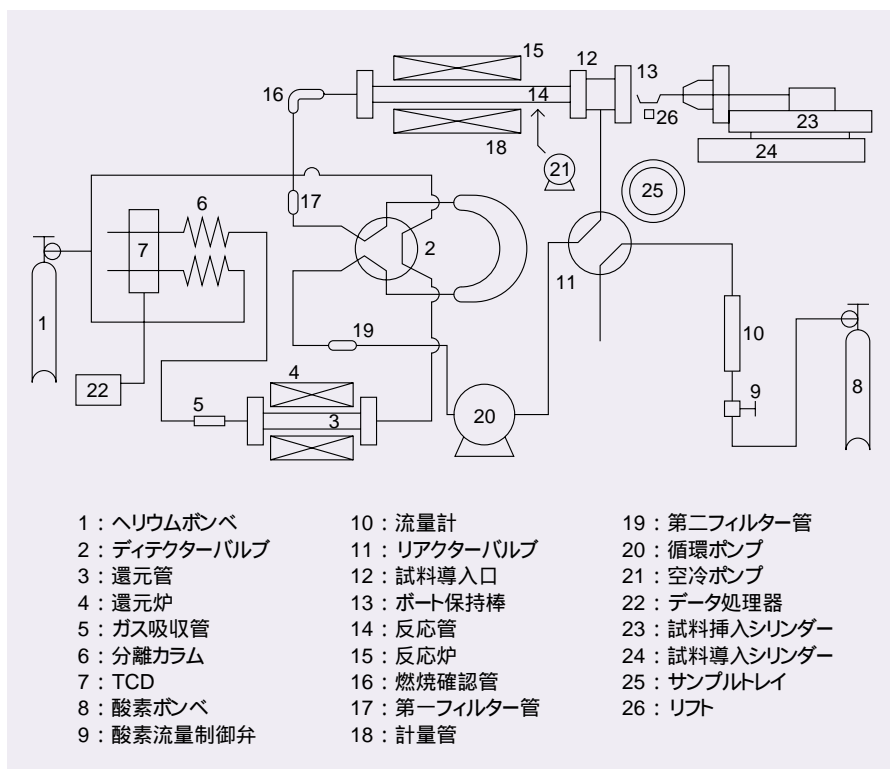


図1 SUMIGRAPH流路概要



図2 SUMIGRAPH装置外観

2.2 SUMIGRAPHの特長

[酸素循環燃焼方式]

他社装置は、錫カプセルに封入した試料の落下時、またはポート内で試料と酸化剤を混合し挿入時に瞬間的に酸素ガスを供給するため、瞬時に完全燃焼しない場合がある。

SUMIGRAPHは酸素循環燃焼のため、酸素ガスとの接触を任意に設定でき、多量採取測定や難燃性試料等に対しても広く適用できる。

[定圧流量制御方式]

他社装置のキャリアーガス制御はマスフロー方式のため、酸素供給や分解燃焼および酸素除去等により系内のガス圧変化の制御が瞬時に追従することができない。このため、数分間ガス圧変化を受けて微量域窒素分の正確な測定が困難となる。

SUMIGRAPHは反応系と検出系が独立し、かつ定圧制御方式としているためガス圧変化を受けず微量域窒素分の正確な測定ができる。

[横型試料挿入方式]

外国装置は、試料を錫カプセル内に密閉し、酸素ガスの瞬間供給時に落下燃焼させている。このため還元剤の劣化が早く、かつ、錫および試料の燃焼残渣が反応管に蓄積され連続測定は200回以内となる。

SUMIGRAPHは燃焼ガスの一部を検出系に導入するため、少量の還元剤使用にもかかわらず800回程程度の連続測定ができる。また、ポート内に有姿のまま試料採取して測定することができ、かつ、燃焼残渣が全量回収できるので、本稿のタイトルテ

ーマである「形態別炭素の分別定量法」等の各種応用分析を行うことができる。

3 形態別炭素の分別定量

3.1 測定条件の検討

大気粉塵捕集石英濾紙中には、無機物質、有機物質および元素状炭素物質等が存在する。これらの中の有機体炭素と元素状炭素の分別定量可能な条件および炭酸塩類の検出挙動による影響等の検討を行った。

[有機体炭素]

元素状炭素がほとんど酸化検出されない雰囲気下で、有機物質が熱分解酸化 CO_2 へ高率変換される反応系のガス組成および反応炉の温度条件による検出挙動の把握、検討を行った。

[元素状炭素]

元素状炭素物質として、本検討では活性炭の粉碎品を用いた。大気粉塵捕集石英濾紙中の有機体炭素測定後の残渣物を完全燃焼させる反応系条件による検出挙動の把握、検討を行った。

[無機体炭素]

無機体炭素物質としては、炭酸塩および重炭酸塩が該当し、これらの温度条件による熱分解挙動の把握、検討を行った。

SUMIGRAPHの標準測定条件を基準とし、有機体炭素、元素状炭素物質および無機体炭素物質の反応炉条件による検出挙動例を表1に示した。

3.2 形態別炭素の測定条件

表1の反応条件による検出挙動等

表1 反応条件による検出挙動

試料	反応炉温度	反応系のガス組成 (300mL/min)			
		He : 100%		He : O ₂ = 1 : 1	
		測定値%	回収率%	測定値%	回収率%
[有機体炭素] Acetanilide (C=71.1%) 5mg水準	500	63.6	89.5	63.7	89.6
	550	64.6	90.9	64.7	91.0
	600	65.7	92.4	65.8	92.6
	650	66.8	94.0	67.2	94.5
	700	67.8	95.4	68.4	96.2
	750	69.1	97.2	69.5	97.8
[元素状炭素] 活性炭粉碎物 (C=85.6%) 5mg水準	800	69.9	98.3	70.3	98.9
	500	0.11	0.13	1.77	2.07
	550	0.13	0.15	7.36	8.60
	600	0.25	0.29	65.4	76.4
	650	0.44	0.51	78.8	92.1
	700	1.27	1.48	83.5	97.8
[無機体炭素] 炭酸カリウム (C=8.69%) 3mg水準	750	4.30	5.02	84.2	98.4
	800	12.6	14.7	85.0	99.3
	500	0.12	1.4	0.11	1.3
	550	0.19	2.2	0.12	1.4
	600	0.30	3.5	0.16	1.8
	650	0.35	4.0	0.29	3.3
	700	0.48	5.5	0.40	4.6
	750	0.81	9.3	0.54	6.2
	800	1.37	15.8	0.86	9.9

表2 模擬試料の形態別炭素測定例

有機化合物	有機体炭素 (mg)			元素状炭素 (mg)		
	理論値	測定値	回収%	理論値	測定値	回収%
Acetanilide	3.624	3.569	98.5	5.462	5.494	100.6
Anthracene	4.804	4.691	97.7	4.408	4.530	102.8
Benzoic acid	4.114	4.078	99.1	4.734	4.780	101.0
Caffeine	2.667	2.632	98.7	5.939	5.994	100.9
8-Quinolinol	3.826	3.670	95.9	4.295	4.428	103.1
Nicotinic acid	3.272	3.243	99.1	4.644	4.744	102.2
Phenacetine	4.135	3.993	96.6	4.300	4.425	102.9
Polyethylene	4.597	4.545	98.9	5.498	5.532	100.6
Polystyrene	4.447	4.206	94.6	4.802	4.971	103.5
Stearic acid	4.344	4.302	99.0	4.390	4.466	101.7
Succinic acid	2.053	2.048	99.8	5.003	5.009	100.1

表3 大気粉塵の形態別炭素測定例

採取場所	採取年月	採気量 (m ³)	粉塵量 (mg)	有機体炭素		元素状炭素	
				mg	μg/m ³	mg	μg/m ³
A市	99.04	1858	67	11.12	6.03	5.20	2.80
	99.10	2027	48	10.33	5.10	5.03	2.48
B市	99.05	1992	111	6.54	3.28	15.43	7.75
	99.10	2016	86	14.44	7.16	11.11	5.51
C市	99.04	1674	96	16.77	10.02	9.32	5.58
	99.10	1620	68	14.24	8.79	5.87	3.62
D市	99.04	1944	71	11.29	5.81	6.12	3.15
	99.10	1944	41	11.38	5.85	7.45	3.83
E市	99.04	1980	98	16.63	8.39	8.66	4.37
	00.03	1800	136	11.66	6.48	19.23	10.68

から形態別炭素の分別測定条件は下記の条件とし、他の各種測定条件はSUMIGRAPHの標準条件とした。

[有機体炭素]

- ・反応系ガス：He (100%)
- ・反応炉温度：600～650

[元素状炭素]

- ・反応系ガス：He : O₂ = 1:1
- ・反応炉温度：700～750

3.3 模擬試料の形態別炭素測定

ポート中に活性炭の約5mgを精秤し、その上に有機物の約5mgを添加・精秤し模擬試料とした。

これらの試料を、当該測定条件で装置校正を行い、有機体炭素の測定を行った。次いで、当該測定条件で装置校正を行い、有機体炭素測定後のポート内残査について元素状炭素の測定を行った。その測定結果の一例を表2に示した。

3.4 大気粉塵の形態別炭素測定

大阪府公害監視センターから大阪府下の各都市で定期サンプリングした、大気粉塵捕集石英濾紙を提供していただき、これらの一部の試料について有機体炭素と元素状炭素の分別測定を行った。その測定結果の一例を表3に示した。

4 おわりに

図2に示したSUMIGRAPH装置外觀の装置は、反応部と検出器およびデータ処理部を一体化した試作設計評価中のもので、本装置は従来装置の特長を生かしつつ、データ処理機能を大幅にアップし、本年9月に新製品として発売予定のものである。

本稿では、大気粉塵捕集石英濾紙中の有機体炭素と元素状炭素の分別定量法について、その測定根拠、模擬試料の回収率および実試料の測定例について紹介した。しかし、大気粉塵中には炭酸塩類が若干存在するため、この分別法を検討し形態別炭素の全定量法を確立したい。

SUMIGRAPHを応用すれば、本稿の元素状炭素分析の類似分析として、各種樹脂やゴムに配合されているカーボンブラック量の測定、重油やタービン中の固定炭素量の測定、コークスや活性炭の製造過程における炭化度の測定など各種の応用分析を行うことができる。

文献

- 1) State of California AIR RESOURCES BOARD Research Division : Carbonaceous Species Methods Comparison Study (1990).
- 2) 坂井洋一, 角脇 怜: 大気浮遊粉じん中に含まれるエレメンタルカーボン測定法の検討 大気汚染学会誌 21(5)396(1986).
- 3) 坂井洋一, 角脇 怜: 大気粒子状物質中に含まれるエレメンタルカーボン分析法の現状と問題点 公害と対策 21(7)642(1985).



伊藤 匡正
(いとう ただまさ)
科学機器事業部