

## 低沸点炭化水素の測定手段としての低温吸着法の検討

茅 島 正 資 青 木 一 幸

### 1 はじめに

炭化水素それ自体は、通常環境大気でみられる濃度レベルでは、人の健康に悪影響を及ぼすことはない。しかし、これらの化合物は、環境大気中において光化学スモッグの生成を促進する働きをしており、このことにより環境に悪影響を及ぼしている。すなわち、大気中に放出された炭化水素は、光化学反応により生成したラジカル種によって分解され、このとき自ら反応性の高いラジカル種を大気に供給する。このラジカル種は、NOからNO<sub>2</sub>への酸化を促進するなど、有害な2次汚染物質の生成に間接的に関与している。このように炭化水素は大気中での汚染質の化学変化で重要な役割を演じている。

炭化水素の組成は発生源ごとに異なっており、しかも、成分ごとに反応性が異なっている。したがって、炭化水素を多成分、連続して観測すれば①大気的光化学反応の評価や②個々の発生源ごとの環境濃度への寄与率など、大気汚染の解明に役立つ多くの情報を得ることができる。このような有用性にもかかわらず炭化水素の多成分連続測定はまだあまり行われていない。それは、その測定を従来の方法で、人手を介して行おうとすると、まだまだ手間がかかるからである。

炭化水素の成分分析は普通、FID(水素炎イオン化検出器)付きのガスクロマトグラフ装置を使って行われるが、通常環境の炭化水素濃度では、試料大気を直接測定するにはFIDの感度が十分でなく、数100mℓ～1ℓの大気試料を前濃縮しなければならぬ。前濃縮操作には、濃縮管を液化酸素等の寒剤に浸けて行う冷却濃縮法と、個体吸着剤を填めた濃縮管に試料大気を通して行う吸着濃縮法とがある。寒剤による冷却濃縮法は、捕集効率及び回収率が優れているが、水分や二酸化炭素による目詰まりや、ジュワーびんの上げ下げ、寒剤の補充等、操作の煩雑さの欠点を有している。一方、吸着濃縮

法は、低廉さや操作の簡便さ等の利点はあるが、捕集効率や回収率が不十分、二次的生成物の疑い等の問題点が指摘されている。

試料数が少ないときには、人手を介した寒剤による冷却濃縮法で十分である。しかし、試料の数が多きとき、あるいは短い周期で間欠連続的に測定を繰り返すときには、この方法では手間がかかり現実的でなく、大気試料の採取や試料導入の操作も含め、前濃縮操作の何らかの自動化を考えなければならない。

本研究は、炭化水素の多成分連続分析を簡便に実現する手段を検討する目的で行った。このため、吸着濃縮管を電子冷却装置と組み合わせた市販の気体試料濃縮装置を利用して、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>の炭化水素を30分周期で連続自動測定するモニタリング・システムを作り、個体吸着剤による前濃縮法の実用性を検討した。

### 2 実験の方法及び結果

#### (1) 装置及びプログラム

##### ア システムの構成

環境大気の連続測定を行うために、本研究で組み立てた測定システムの機能別構成を図1に示す。本システムは、機能上、①気体試料濃縮部、②ガスクロマトグラフ装置、③ガス供給部、④データ処理+コントローラ部に区分できる。

気体試料濃縮部では、気体試料の一定量を吸着管に捕集(前濃縮)して、加熱脱着により回収、GCに導入する。この部分は気体試料自動濃縮装置GAS-10-L(電気化学計器製)と試料吸引ユニット(電気化学計器製)とから成るが、詳細は後述する。ガスクロマトグラフ装置は、FID検出器付きの島津GC-9Aを使用した。FID助燃用空気及び気体試料濃縮部の計装用空気は、コンプレッサーの空気をシリカゲル乾燥管を通して

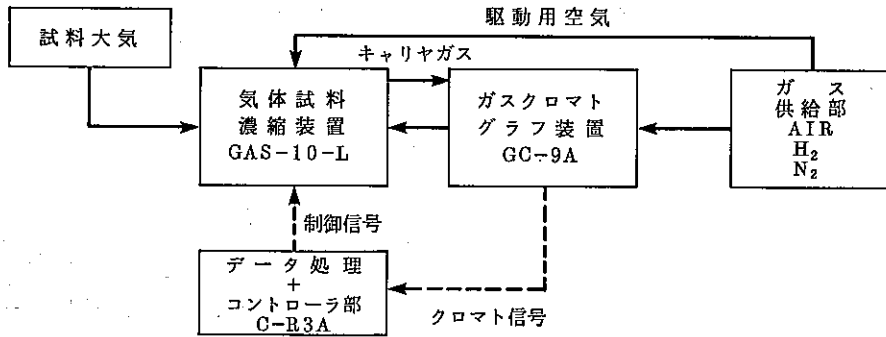


図1 測定システムの構成図

供給した。GC装置のキャリア用及び気体試料濃縮部のパージ用の窒素は、集中配管から高純度(99.9995%以上)のものを供給した。FID用水素はリークによる爆発事故を避けるため水素発生装置から供給した。

データ処理+コントローラ部では、クロマトグラムの表示と出力信号の積分を行い、また気体試料濃縮装置に対し、プログラムと内蔵のクロックに従って、弁の切り替え、濃縮管の冷却・加熱等の指令信号を発生する。この機能装置には、島津C-R3Aを使用した。

イ 気体試料濃縮部

気体試料濃縮部は、コントローラ部からのデジタル

信号によって、3個の流路切り替え弁、濃縮管ヒーター/冷却ファンと電子冷却装置の動作状態を変更することによって、基本的には次に示す5個の動作モードを順次とっていく(図2)。

①予備冷却・置換モードでは、濃縮管を電子冷却装置により冷却すると同時に、濃縮管の直前までの流路内のパージN<sub>2</sub>ガスを試料大気で置換し、次の採取・濃縮モードの準備を行う。②採取・濃縮モードでは、冷却した採取管に試料大気を導き濃縮する。③加熱回収モードでは、吸着管を閉じ、濃縮管ヒーターで試料を加熱脱着する。④導入・分析モードでは、キャリアガスを捕集

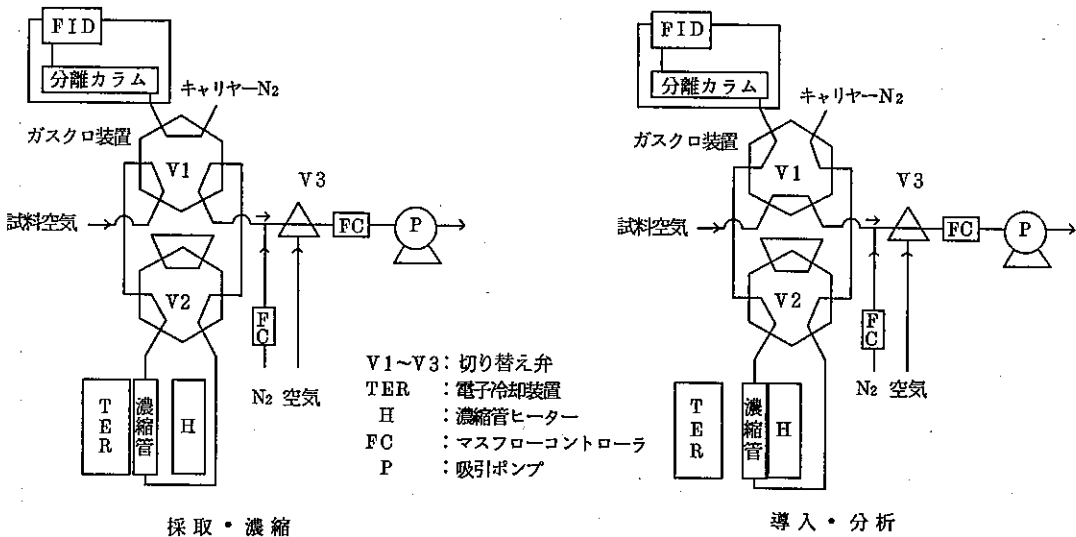


図2 測定システムの動作モード

管に導き、試料を分離カラムに注入する。⑤N<sub>2</sub>-ページ・分析モードでは、分析時間を利用して、次の試料採取・濃縮に備えて捕集管のN<sub>2</sub>-ページを行う。

ウ シーケンス制御プログラム

前述の濃縮装置の5個の動作モードは、データ処理部の積分モードと待機モードと組み合わせることで測定シーケンスを構成する。測定シーケンスの制御は、コントローラ上にBASICプログラムを作成し、このプログラムを実行することによって実現する。コントローラに内蔵されたクロックをもとに、BASICプログラムで指示された時間間隔でデジタル入出力ポートに信号を出し、濃縮装置に指令を伝え、また自分自身にクロマトグラムの積分の開始と終了を指令する。本研究で用いたプログラムの一例を表1に、シーケンスを図3に示す。

通気時間は、後述する吸着剤の定量性の検討結果から

4分間とした。その他、温度制御に関するタイミングは、濃縮管の温度を測定して決定した。

エ 試料採取/濃縮条件及び分析条件

本研究で最終的に決定した試料採取/濃縮条件及び分析条件を表2に示す。

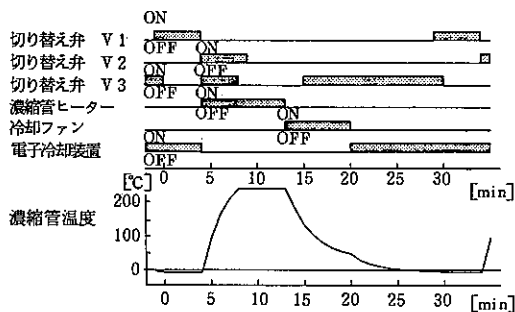


図3 連続測定の時系列

表1 シーケンス制御プログラム例

BASICプログラム	経過時間 (分)	ステートメントの説明
100 INPUT TIMES\$		コントローラの時刻を現在の時刻に合わせる。
110 REM =====		
120 T = VAL (TIMES\$ [4,5]) + 10		X時20分 (50分) になるまで待機する。
130 T = T - INT (T / 30) * 30		
140 IF T <> 0 GOTO 400		
150 REM =====		
160 REM =====		
170 OUT 1,24H	-10	濃縮管の電子冷却を開始する。
180 WAIT 60*9		
190 OUT 1,25H	-1	試料気体で流路を置換する。
200 WAIT 60*1		
210 OUT 1,05H	0	濃縮管を開く (捕集開始)。
220 PRINT TIME\$		
230 WAIT 60*4	4	
240 OUT 1,38H		濃縮管を閉じ、加熱を開始する。
250 PRINT TIME\$		同時に、流路にキャリアガスを導く。
260 WAIT 60*4		
270 OUT 1,18H	8	試料をガスクロ装置に導入する。
280 ZERO		クロマトグラムの0レベルを調整する。
290 START		クロマトグラムの積分を開始する。
300 WAIT 60*1		
310 OUT 1,08H	9	濃縮管をN <sub>2</sub> -ページする。
320 WAIT 60*4		
330 OUT 1,02H	13	濃縮管を冷却ファンで冷却する。
340 WAIT 60*2		
350 OUT 1,22H	15	濃縮管を閉じる。
360 WAIT 60*4		
370 STOP	19	クロマトグラムの積分を終了する。
380 GOTO 120		待機モードへ。
390 REM =====		

表2 測定条件

捕集 / 濃縮条件	
濃縮用吸着剤	アドソルブC60/80メッシュ
濃縮管	φ4×φ3 SUSパイプ 4cm
濃縮温度	-5℃
回収温度	250℃
採気速度	100 ml/min
通気時間	4 min
通気量	400 ml
分析条件	
分離カラム	φ4×φ3 SUSパイプ 2m
充填剤	ユニパックS 100/150メッシュ
カラム温度	55℃
キャリアーガス	N <sub>2</sub>
FIDガス	H <sub>2</sub> air

(2) 測定条件の検討

ア 吸着剤の選択

すべての炭化水素の捕集に適した吸着剤というのはなく、目的の成分に合った吸着剤（あるいはその組み合わせ）を選択しなければならない。吸着剤の選択は、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>の炭化水素が定量的に捕集されることを基準に選んだ。

分子ふるいカーボンであるカーボシープSは、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>の炭化水素を捕集するが、C<sub>6</sub>以上の炭化水素の脱着が十分でない。テナックスGCは、C<sub>6</sub>以上の炭化水素を良く捕集する。しかし、このいずれもエタン、エチレン、アセチレンを定量的に捕集しない。モレキュラーシープ5AはC<sub>2</sub>炭化水素を吸着するが、回収率が湿度の影響を受ける。結局、カーボシープSと同系統のアドソルブCを低温で用いることにし、定量性及び保守容量（破過）を実験的に調べることにした。

イ 吸着剤の定量性と破過容量

【実験1】 ポリエステル製袋に採取した同一の環境大気を使い、通気量とクロマトグラムの各ピークの面積との関係を調べた。試料流速は固定し（100ml/min）、通気時間を変えることによって通気量を変化させた。この結果を図4に示す。この実験結果から、本研究では通気量は400mlとした。

ウ 捕集効率

【実験2】 以下の方法で捕集効率（吸着率×回収率）を評価した。まず、標準ガスを希釈装置を使ってN<sub>2</sub>ゼ

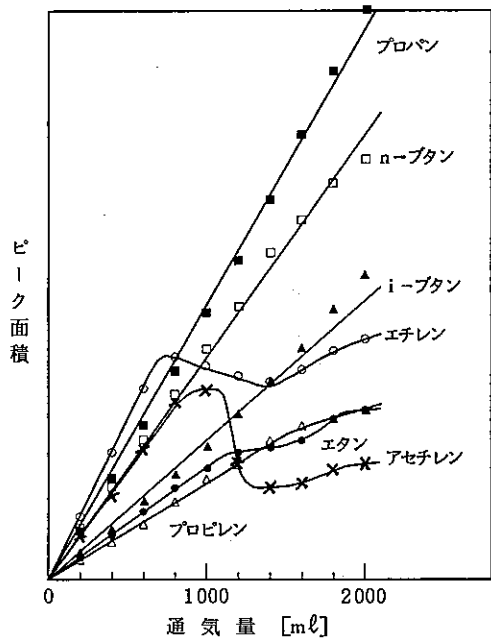


図4 アドソルブCの保持容量テスト

ロガスで1029倍に希釈したガス 401mlを気体試料濃縮装置で濃縮し分析した。次に、標準ガス1.00mlをガスタイトンリンジにとり、気体試料濃縮装置を通さず直接GC装置の注入口から導入して分析した。そして炭化水素の各成分に対する捕集効率を式(1)により求めた。表3にその結果を示す。

$$f_{efi} = \frac{C_{ci}}{C_{di}} \times \frac{V_c}{V_d} \times \frac{S_{di}}{S_{ci}}$$

$$= d \times \frac{V_c}{V_d} \times \frac{S_{di}}{S_{ci}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、

- f<sub>efi</sub> : 炭化水素 i の捕集効率 (吸着効率×回収率)
- C<sub>ci</sub> : 標準ガス中の炭化水素 i の濃度
- C<sub>di</sub> : 希釈ガス中の炭化水素 i の濃度
- d : 希釈倍数
- V<sub>c</sub> : 直接GCに導入した標準ガス量
- V<sub>d</sub> : 濃縮装置に通気した希釈ガスの導入量
- S<sub>ci</sub> : 標準ガスに対する炭化水素成分 i のピーク面積
- S<sub>di</sub> : 希釈ガスに対する炭化水素成分 i のピーク面積

表3 アドソルブCの低温吸着法の捕集効率

炭化水素成分	捕集効率 (%)
エタン	100.8
エチレン	94.9
プロパン	100.5
アセチレン	98.6
i-ブタン	93.3
n-ブタン	72.5
プロピレン	51.2

ニ 再現性

【実験3】 環境大気をポリエステル製袋に採取し、これを気体試料濃縮装置で、11回繰り返し濃縮・分析し、再現性を評価した。この結果を図5と表4に示す。

オ 分離カラム充填剤の選択

エタン、エチレン及びアセチレンのピークが重なり合わず、昇温の必要がないという基準で充填剤の選択を行った。従来、使われてきたVZ-10は、アセチレンのピークがプロピレンのピークと重なり合ってしまう。しかし、表面に化学処理を施した球状シリカゲルであるユニパックSは、両ピークが重ならず、この基準に適合している。

カ 気体採取袋の不純物試験

オンサイトで測定する場合は、環境大気を直接、濃縮管に捕集するが、野外測定の場合、現地で一度気体採取袋に捕集したものを研究室に持ち帰ってから、濃縮分析することがある。この場合、採取袋からの不純物の混入や炭化水素成分の採取袋への吸着が問題となる。本研究

表4 連続測定システムの再現性

炭化水素成分	捕集効率 (%)
エタン	2.1
エチレン	1.7
プロパン	1.1
アセチレン	2.7
i-ブタン	0.7
n-ブタン	2.1
プロピレン	5.9

注) 繰り返し回数は11回

では、C<sub>4</sub>までの炭化水素を対象にしているため、採取袋の不純物試験のみを行った。

【実験4】 ポリエステル製の気体試料採取袋(容量10ℓ)6袋を、窒素ガスで1度洗った後、窒素ガスを詰め、まず3時間内に第1回目の濃度測定を行った。その後、1、2、5、8日後に濃度測定を行った。その結果を表5に示す。表には示していないが、ブタン、プロピレンはすべての測定で検出されなかった。

キ 実測テスト

【実験5】 この測定システムを実際の試料を使って、自動車の排ガスの発生源試料(バッグサンプル)及び都内数地点の環境試料の分析、研究所(5階)でオンサイトに冬期40日間の環境大気の連続測定を行った。実測例を図6に示す。濃度計算は、式(2)により行った。

$$C_{si} = C_{ci} \times \frac{1}{f_{efi}} \times \frac{V_c}{V_s} \times \frac{S_{si}}{S_{ci}} \dots\dots(2)$$

ここで、

- C<sub>si</sub> : 試料大気中の炭化水素成分 i の濃度
- C<sub>ci</sub> : 校正ガス中の炭化水素成分 i の濃度
- f<sub>efi</sub> : 炭化水素 i の捕集効率 (吸着効率×回収率)
- V<sub>s</sub> : 試料大気の濃縮量 (400mℓ)
- V<sub>c</sub> : 校正ガスの導入量 (1.00mℓ)
- S<sub>si</sub> : 試料大気に対する炭化水素成分 i のピーク面積
- S<sub>ci</sub> : 校正ガスに対する炭化水素成分 i のピーク面積

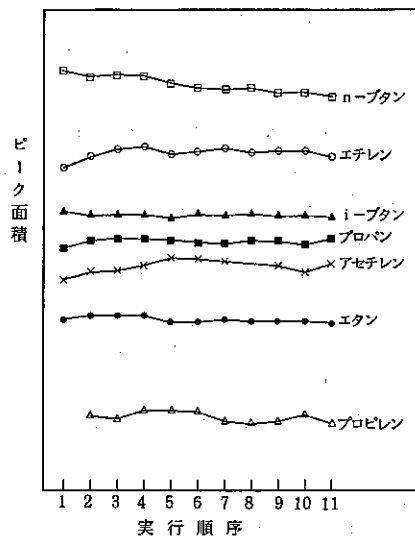


図5 再現性テスト

表5 気体試料採取袋の不純物発生試験結果

炭化水素成分	袋番号	経過日				
		0	1	2	5	8
エタン	1	0.7	1.6	2.4	5.2	7.7
	2	0.9	2.6	4.6	9.1	13.6
	3	0.5	0.6	0.7	1.2	1.6
	4	0.3	0.3	欠測	0.6	0.7
	5	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
	6	0.4	0.6	0.6	0.9	1.0
	平均	0.5	1.0	1.7	2.9	4.2
エチレン	1	0.2	0.5	0.6	1.0	1.2
	2	1.3	4.4	8.7	15.1	23.0
	3	0.4	0.7	1.3	2.0	2.6
	4	0.6	6.1	欠測	14.7	17.5
	5	0.8	7.4	11.1	16.8	18.3
	6	1.2	5.3	8.9	11.8	15.1
	平均	0.8	4.1	6.1	10.2	13.0
プロパン	1	24.7	184.2	358.7	802.3	1214.8
	2	0.0	2.6	2.8	3.7	3.9
	3	0.0	1.7	1.8	2.7	3.2
	4	0.2	0.9	欠測	1.8	2.5
	5	0.0	1.0	1.1	1.9	2.6
	6	0.3	1.3	1.5	2.3	2.9
	平均	0.1	1.5	1.8	2.5	3.0

注) 1) 単位は [ppb]  
 2) プロパンの平均値の計算には袋1のデータは含めなかった。

2日以上連続測定を行う場合、開始時と終了時に校正ガスをガスタイトシリンジでGC装置に直接導入し、校正を行った。(2)式Sciの値は、2回の平均値を用いた。

### 3 考 察

#### (1) 吸着剤の保持容量と捕集効率

まず、吸着剤の保持容量であるが、図4の実験1の結果を見ると、アドソルブCの保持容量は一般に、飽和炭化水素で大きく、不飽和炭化水素で小さい傾向がある。同じ系列の炭化水素の中では分子量の大きいものの方が保持容量が大きくなる。すなわち、C<sub>3</sub>以上の飽和炭化水素は通気量の全範囲にわたってピーク面積との間で直線性が保たれている。エタンは、通気量1200mℓあたりから傾きが減少し始めている。プロピレンは、通気量が1000mℓを超えると直線からずれてくる。エチレン及びアセチレンは、それぞれ通気量600mℓ、800mℓまでは直線性があるが、それ以上の通気量では破過しているようである。グラフで直線性の保たれている範囲内で、気体を定性的に濃縮できる、各成分ごとの定量範囲を表6にまとめた。保持容量のいちばん小さいエチレンでも600mℓの濃縮が可能であるので、通常環境大気であれば、この程度の濃縮で十分検出定量できる。

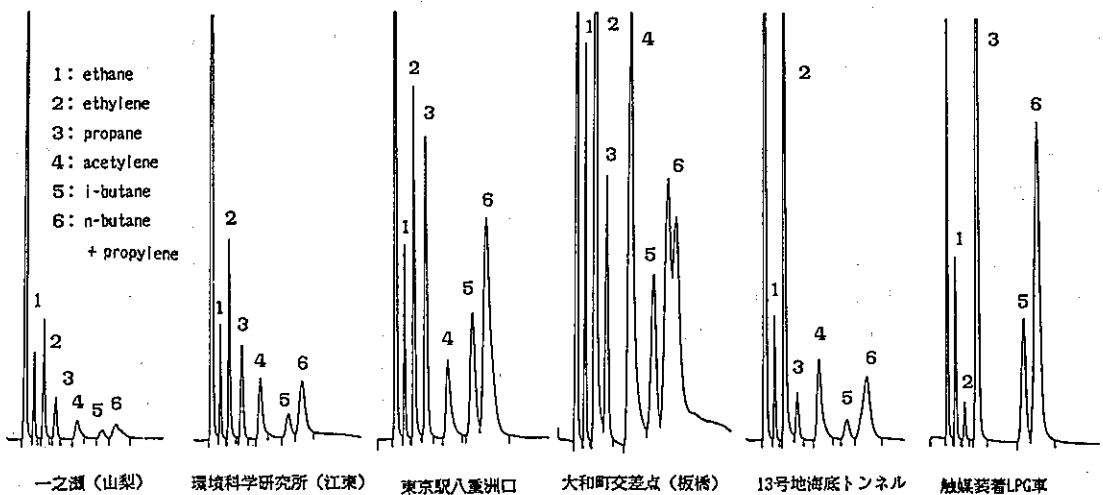


図6 測定例

表6 アドソルブCの低温吸着法の定量範囲

炭化水素成分	通気量 ( mL )
エタン	1200
エチレン	600
プロパン	>2000
アセチレン	800
i-ブタン	>2000
n-ブタン	>2000
プロピレン	1000

次に、吸着剤の捕集効率を、実験2の結果を示した表3で見ると、n-ブタンとプロピレンの捕集効率が悪いが、その他の炭化水素の捕集効率は90%以上あることが分かる。この実験で求めた捕集効率は吸着剤の吸着率と加熱脱着の際の回収率を総合した量であるが、n-ブタンとプロピレンの捕集効率が悪い原因は回収率にあると思われる。

(2) 測定システムの再現性と感度

本測定システムの再現性は図5と表3に示されている。n-ブタンとプロピレンを除けば、変動係数は2%未満と、良好である。また、n-ブタンは系統的な減少傾向が見られたが、その他の炭化水素については系統的な変化は見られなかった。n-ブタンとプロピレンの再現性の悪い原因としては、n-ブタンとプロピレンはクロマトグラムで隣接するピークでそれほどよく分離していないことや、プロピレンの濃度の絶対値が小さいことが考えられる。

感度に関しては特別の実験を行わなかったが、各成分とも0.1ppbまでは十分に定量できる。

(3) ポリエステル製気体試料採取袋の不純物試験

不純物試験の結果は、表5からわかるように、とりわけエチレンの発生が1日後に平均4.1ppbとエタン(1.0ppb)とプロパン(1.5ppb)に比べかなり高くなっている。(その他のC<sub>4</sub>までの炭化水素成分の発生はない。)これらの3成分の値は、研究所周辺の環境大気中での同成分の通常の濃度が数ppbであることを考えると無視できる値とは言いがたい。とりわけ、エチレンの場合は注意が必要である。また、表5のプロパンの袋1の発生濃度は、他と比べ2桁以上高くなっている。この袋

は既使用のもので、袋の中に砂粒状のものを含んでいた。プロパンの発生量が大きかったのはこれに吸着されていたものが脱着したものと思われる。

(4) 実測テスト

利用可能な装置の制約と測定周期を30分に縮めるために、本測定システムでは、バックフラッシュ操作、分離カラムの昇温及びエージングを行わなかった。しかし、高沸点炭化水素成分が次の回の測定に影響を及ぼすことはなかった。この原因が、吸着剤アドソルブCの選択性によるのか、あるいは充填剤ユニパックSの性質によるのか確かめていない。

連続測定中に何度かコントローラが動作を停止する事故が発生した。コントローラは、確かな電磁波ノイズに対する対策が施されていないので、電磁障害による事故であると思われる。

4 まとめ

本研究で新たに得られた知見及び成果の主なことは次のとおりである。

(1) アドソルブCの低温吸着による前濃縮を用いたFIDガスクロマトグラフィーによって、環境大気中のエタン、エチレン、プロパン、アセチレン及びi-ブタンを簡便な操作で、定量的かつ再現性よく測定することができた。

(2) 分離カラムの充填剤にユニパックSを用いると、エタン、エチレン、プロパン、アセチレン、i-ブタンを分離することができた。しかし、n-ブタン及びプロピレンは、最初は分離できたが、使用していくうちに分離が悪くなっていった。

(3) アドソルブCを-5℃で用いると、常温では定量的に捕集されないエタン、エチレン、アセチレンを定量的に濃縮・回収することができた。アドソルブC(内径3mmの濃縮管に4cm填めた)は定量性を保持して試料大気400m<sup>3</sup>程度を濃縮することができる。

(4) 吸着剤にアドソルブC、充填剤にユニパックSを用いたこのGCシステムでは、バックフラッシュ操作や昇温による分離カラムのエージングなしで、エタン、エチレン、プロパン、アセチレン、及びi-ブタンを繰り返し測定することができ、その結果、測定周期を30分に縮めることができた。

本研究で検討した低沸点炭化水素の30分周期の自動連

続測定法によって、環境大気の比較的短時間での成分ごとの濃度及び組成の変動を調べる手段が提供された。本測定システムを使って環境調査した結果は、次回報告する。

気体試料を吸着剤を使って濃縮する方法は、悪臭物質の機器測定の前処理やキャピラリーガスクロの気体試料全量導入の手段としても応用されている。本研究の経験を手がかりとして、吸着濃縮の技術を今後はこれらの分野に応用していく計画である。

#### 参考文献

- 1) 大気汚染研究全国協議会編：大気汚染ハンドブック (1) (測定編)，コロナ社 (1975)。
- 2) 中野道雄他：「サーベイランス・システムと測定法」，堀素夫他編 大気環境のサーベイランス測定・設計・解析」東京大学出版会 (1984)，pp. 11～54.
- 3) L.D. Ogle, et al., : Development of Pre-concentration and Chromatographic Procedures for the Continuous and Unattended Monitoring of Hydrocarbons in Ambient Air, In Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air (edited by L.H. Keith) pp. 171～182.