

大気中の炭化水素自動測定機の精度試験

清 宮 隆 治 泉 川 碩 雄 吉 岡 秀 俊

1 はじめに

1 調査目的

現在、環境中炭化水素濃度の連続測定は、ガスクロマトグラフを用いた測定機が用いられている。この測定方法は、昭和52年に環境庁通達「環境大気中の鉛・炭化水素の測定法について」でメタンと非メタン炭化水素を分離した上、各々を水素イオン化検出器（FID）を用いて、測定するいわゆる「直接法測定方式」となっている。

炭化水素自動測定機の性能基準は、JIS B 7956「大気中の炭化水素自動計測器」に定められている。また、性能を維持していくために必要な保守点検要領が、大気監視常時監視マニュアルに示されている。

大気中の炭化水素の測定は、一般に光化学オキシダント生成に寄与する非メタン炭化水素に重点がおかれているが、最近ではメタンについても地球規模汚染に寄与する温室効果ガスとして注目されるようになってきている。

ここでは、現在市販品として使用されている測定機3機種について性能把握を中心に、3機種について比較試験及び検討を行った。

2 調査内容

直接法測定方式を用いた市販の3機種について精度試験を実施した。

試験は概ね、JIS B 7956にもとづく性能試験項目について実施した。炭化水素自動測定機の性能基準の概要を表1に示す。

3 調査期間

平成3年12月～平成4年2月

4 調査対象機器

今回、調査に供した炭化水素計3機種の機種概要を表

表1 炭化水素自動測定機の性能基準の概要
(JISより抜粋引用)

項 目	性 能 基 準
測定範囲	0～5 ppmC, 50ppmCの範囲で任意に設定できるもの。
再現性	最大目盛値の±1%以内
ゼロドリフト	最大目盛値の±1%以内
スバンドリフト	最大目盛値の±2%以内
測定周期	1時間に4回以上の測定が行える
指示誤差	最大目盛り値の±5%

2に示す。

測定原理としては試料大気を計量管で計量し、分離カラムに導入する。分離カラムでは試料大気中の酸素、メタン、非メタン炭化水素成分が分離され、最初に酸素とメタンが溶出する。溶出するメタンを水素炎イオン化検出器（FID）で測定する。分離カラムから酸素とメタンが溶出した後、カラム内のキャリアガスをバックフラッシュ（逆洗）流路に切替え、カラムに残っている非メタン炭化水素を溶出させ、水素炎イオン化測定器で測定する。一例としてHCM-4Aの流路構成を図1に示す。環境大気のクロマトグラム例を図2に示す。

いずれの機種とも、製造メーカー又は製造代理店より借り上げた機器である。

5 調査方法及び結果

測定機の精度試験方法は、概ねJIS B 7956「大気中の炭化水素自動計測器」に準じて行った。

スパンガス等に用いた標準ガスはJIS K 0006に定められた化学品検査協会検査済メタン高精度ガス（7.92

表2 調査対象機器概要

機 種	GHC-75M	HCM-4A	AG-203
測定範囲 (ppmC)	0~5, 0~10	0~5, 0~10 10~50の任意のFS	0~5, 0~10
測定周期 (分)	10	10	10
採気流量 (ℓ/min)	3	約2	1~2
許量管容量 (ml)	4.5~5.0	10	5
カラム充填材	ポラパック	ポリマービーズ (プレカラム) 活性炭 (メインカラム)	OV275 ポラパック活性炭
分離方式	メインカラム方式	プレカラム メインカラム方式	プレカラム メインカラム方式

(取扱説明書及び環境大気常時監視マニュアル (改定版) より作成)

PC : プレカラム EC : 空カラム B : 調圧弁
 DC : グリーカラム MS : モレキュラシーブ SV : 電磁弁
 MC : メインカラム
 CC : チョークカラム

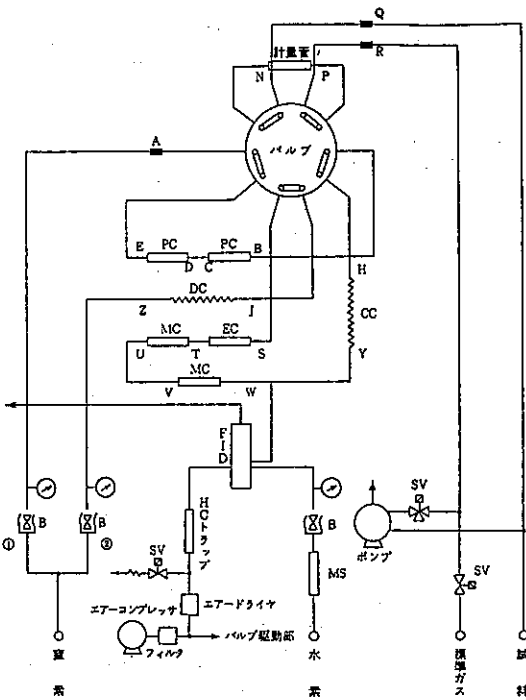


図-1 流路構成例

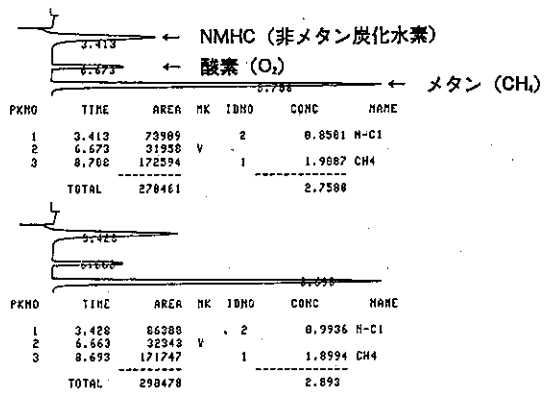


図-2 環境大気クロマトグラム例

各測定機のスパン校正や日常的な保守及び各種設定条件等については、各々のマニュアルに基づき行った。

(1) 測定範囲

測定機の測定範囲は、表2 調査対象測定機概要に示したとおり、2ないし3段階の濃度レンジをもっていた。

(2) 繰り返し (再現性) 試験

ゼロ、スパン調整後、標準ガス導入口から設定流量でスパンガスを導入し最終値を確認する。この操作を3回繰り返し、平均値を算出し、各測定値と平均値との差の

ppm) を用いた。

試験条件として用いた主要条件を以下に示す。

- ① 周囲温度 温度影響試験時を除いては、20℃を標準として設定した。
- ② 相対湿度 65±20%
- ③ ガス流量 計測器に定められた流量

表3 繰り返し試験結果

単位: ppmC

機 種	1	2	3	平均	最大偏差
GHC-75M	7.91	7.92	7.94	7.92	+0.02
HCM-4A	7.89	7.89	7.89	7.89	0.00
AG-203	7.91	7.90	7.91	7.91	+0.01

最大目盛り値に対する百分率で評価を行った。

繰り返し試験調査結果は表3に示したとおりで最大偏差は0.02 ppm Cであるが、最大目盛り値はいずれの機種でも10 ppm Cであり、JISの基準±1%は0.1 ppm Cとなっているので許容限度値を満足していた。

(3) 安定性試験 (スバンドリフト) 試験

試験開始時にスパン調整を行ない、24時間以上及び中間にスパン調整用ガスを流し指示記録させた。この間のスパン指示値の初めからの最大変動幅の最大目盛り値に対する百分率をスバンドリフトとした。

表4 安定性試験結果 単位: ppmC

機種	GHC-75M	HCM-4A	AG-203
開始時	7.94	7.89	7.91
中間	7.96	7.89	7.91
終了時	7.94	7.89	7.90
最大偏差	0.02	0.00	-0.01
フルスケール割合 (%)	0.02	0.00	0.01

スバンドリフト試験結果を表4に示す。調査結果によれば全ての機種でJISの基準±2%の範囲内であった。この時の指示のふらつきは、チャート紙で1目盛り(0.1 ppm C)以下であった。

(4) 指示誤差試験

ゼロ及びスパン校正を行った後、中間点濃度ガスを導入し指示記録させた。この指示値と標準ガス濃度表示値との百分率を求めた。中間点ガスは、スパンガスと同様に(財)化学検査協会検査済メタン高精度ガスを用いた。同品の表示濃度は4.39 ppmであった。

表5 指示誤差試験結果 単位: ppmC

機種	GHC-75M	HCM-4A	AG-203
中間点	4.44	4.34	4.46
最大偏差	0.05	-0.05	0.07
フルスケール割合 (%)	0.05	0.05	0.07

指示誤差試験結果を表5に示す。調査結果によれば最大目盛りに対する割合は0.05~0.07%の範囲であり、JIS基準±5%にくらべて、すべての試験機種において基準を満足していた。

(5) 周囲温度変化

周囲温度の変化が分析計に与える影響について検討した。周囲温度変化によって最も影響のあるのは計量管と考えられる。試験方法は室温から6点温度変化させており安定するまで比較的長時間が必要であった。このため約48時間の変化試験となった。

表6 周囲温度変化 単位: ppmC

機種	GHC-75M	HCM-4A	AG-203
10℃	7.89	7.80	7.99
20	7.97	7.90	8.00
22	7.97	7.90	8.00
25	7.91	7.89	7.90
30	7.91	7.90	7.80
35	7.91	7.86	7.77
平均	7.92	7.88	7.91
最大偏差	-0.03	-0.08	-0.14

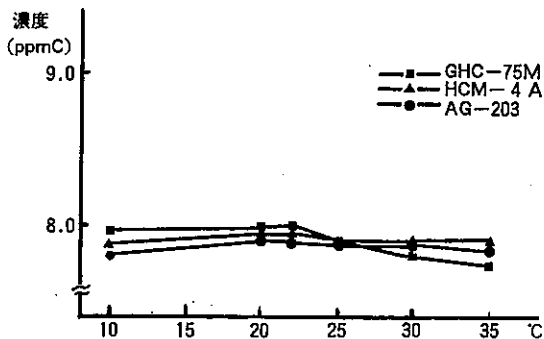


図3 温度変化図

周囲温度変化調査結果を表6及び図3に示す。各々の平均値からの偏差は、フルスケールからの±2%の範囲内であり、また標準ガス濃度の差もJISの基準内であり温度影響は少ないと考えられる。

(7) プロパン応答性の検討

メタンによる各種試験は、概ねJISの基準と比較して良好なことから、非メタン炭化水素であるプロパン(C₃H₈)との比較について検討した。標準ガスとしては、JIS K 0007に定める化学検査協会検定済高精度ガ

ス3040 ppmを、質量流量比混合器（AFC100・紀本）を用いて、1.14 ppm 及び2.25 ppmの標準ガスを発生させた。プロパンは炭素数が3であり、使用されている検出器が水素炎イオン化検出器で指示値が炭素数に比例することから、これは各々3.43 ppmC及び6.75 ppm Cに換算できる。

表7 プロパン応答性試験結果単位：ppm C

機種 濃度	GHC-75M	HCM-4A	AG-203
3.43	3.58 (0.15)	3.57 (0.14)	3.40 (0.07)
6.75	6.75 (0.00)	6.75 (0.00)	6.71 (0.04)

注 () は偏差 ppmC.

プロパン応答試験結果を表7に示す。最大で偏差が0.15 ppmCであり JIS の直線性の基準，最大目盛り値の±5%の範囲0.5 ppmCの範囲と比べても良好な結果を示している。

(8) 他の非メタン炭化水素指示濃度の比較

大気中の非メタン炭化水素は多くの物質が存在しているが物質の構造が異なることから、3種類の非メタン炭化水素について、測定機の指示濃度の差を検討した。対象物質としては、ベンゼン (C₆H₆)・トルエン (C₆H₅CH₃)・n-ペンタン (C₅H₁₂) で、ベンゼン及びトルエンは環境大気中でも比較的高い濃度で測定されている。検討対象物質ガスの作成方法としては、ディフュージョンチューブ法を用いた校正ガス発生装置 (GST-1・DKK 製) を用いた。

表8 非メタン炭化水素指示 単位：ppmC

機 種	GHC-75M	HCM-4A	AG-203
ベンゼン	7.00	7.07	6.80
トルエン	4.79	4.51	4.49
n-ペンタン	4.89	4.65	4.60

3種の非メタン炭化水素濃度指示結果を表8に示す。また、トルエン調査時のクロマトグラムを図4に示す。最大機種と最小機種との差の最も大きいものがトルエンの

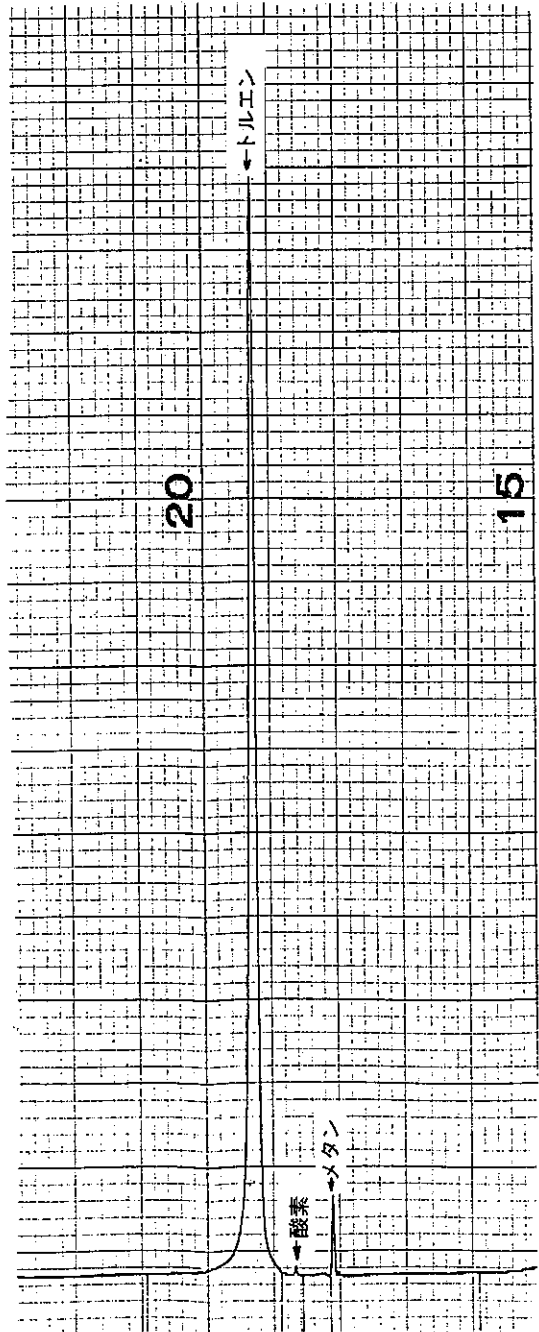


図-4 トルエンクロマトグラム例

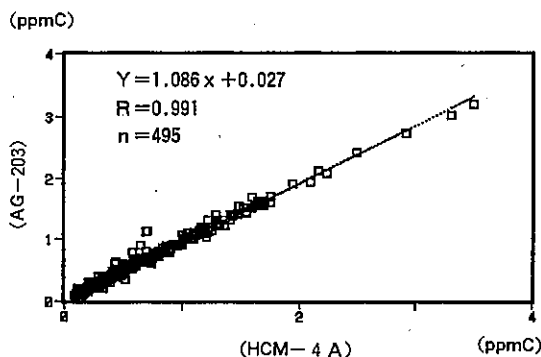


図5-1 非メタン炭化水素散布図例

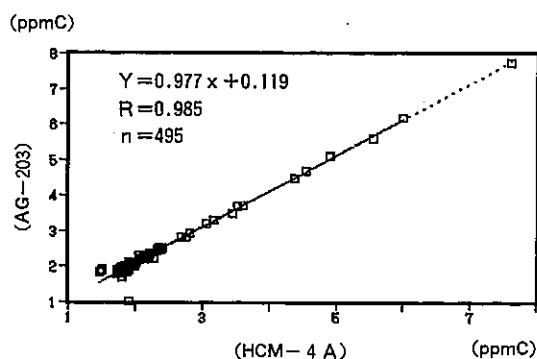


図5-2 メタン散布図例

0.30 ppmCであり、機種間指示濃度の差は1割以下の変動となっており各機種とも似た傾向にあった。

(9) 平行試験結果

実大気における器差等を確認するために、平行試験を実施した。

調査方法としては、集合採気管より環境大気を導入し各測定機に分岐し、各々の測定機仕様にもとづき採気分析した。調査期間中のデータの概要を表9に示す、平行試験解析対象期間は高濃度から低濃度まで期待できる12月中旬～1月上旬で解析を行った。欠測の主なものはスパン自動校正時や紙切れなどである。また非メタン炭化水素及びメタンの回帰式等を表10、散布図例を図5に示す。

表9 平行試験結果 単位：ppmC

(1) 非メタン炭化水素

機種	平均	最大	データ数
GHC-75M	0.62	3.67	506
HCM-4A	0.55	3.50	516
AG-203	0.53	3.19	526

(2) メタン

機種	平均	最大	データ数
GHC-75M	1.97	7.92	505
HCM-4A	1.92	7.62	516
AG-203	1.99	7.75	526

非メタン炭化水素の回帰式等は計算結果によればx係数が0.86から0.94で相関係数rが0.99以上あった。

表10 回帰式等

非メタン炭化水素

	GHC-75M	HCM-4A	AG-203
GHC-75M		Y=0.903x -0.015 R=0.991 N=495	Y=0.855x +0.003 R=0.991 N=505
HCM-4A	Y=1.086x +0.027 R=0.991 N=495		Y=0.940x +0.022 R=0.993 N=515
AG-203	Y=1.148x +0.006 R=0.991 N=505	Y=1.050x -0.016 R=0.993 N=515	

メタン

	GHC-75M	HCM-4A	AG-203
GHC-75M		Y=0.987x -0.071 R=0.987 N=495	Y=1.010x -0.005 R=0.988 N=505
HCM-4A	Y=0.977x +0.119 R=0.985 N=495		Y=1.009x +0.073 R=0.991 N=515
AG-203	Y=0.866x +0.051 R=0.988 N=505	Y=0.974x -0.040 R=0.991 N=515	

メタンはx係数が0.99から1.01で相関係数rが0.98以上あり良好な一致を示している。

6 まとめ

以上3種の環境大気自動連続分析計の調査結果をまとめると以下のとおりである。

- ① 今回実施したすべての試験項目について、JISの性能基準等を満足していた。
- ② プロパンによる応答試験も、偏差が0.15 ppmC以下と良好な結果であった。
- ③ ベンゼン・トルエン等の指示濃度も3機種とも似

た傾向にあった。

④ 平行試験でも各機種間の器差は比較的小さかった。以上のことから、都が実施している常時監視に使用している炭化水素測定機器の精度は、適切な保守点検を行えば相当程度担保されていると考えられる。

参考文献

- 1) 日本規格協会：JIS B 7956大気中の炭化水素自動計測器。
- 2) 環境庁大気保全局：環境大気常時監視マニュアル（改訂版），平成2年12月。