

10. 大気中の有機物質に関する研究(第1報)

大気中炭化水素の測定法について

坪内 彰 山口 慎一
小玉 博英 安井 新

I 緒言

炭化水素は高濃度時においては一次汚染物質として生体に有害な作用をおよぼすことが知られているが、一方低濃度レベルにおいても、二次汚染物質として窒素酸化物などとともに光化学スモッグの原因物質のひとつと考えられている。

これらのことから、大気中において炭化水素を測定することが必要となり、現在までにその測定方法や測定結果の解析についてかなりの報告がなされている^{1)~20)}。

しかし、試料採取法、測定法ともさまざまな提案がなされており、それらの中で昆野¹⁹⁾は採気に長時間を要する試料採取法では、単なる平均値を測定することになり炭化水素の調査に大きな制限を与えていると指摘している。

また、昭和47年の東京都周辺においては、炭化水素の発生源別寄与率は57~70%が移動発生源とされているが²¹⁾、近年自動車排出ガス規制の実施にともない、この事情はかなり変化していることも予想される。一方、Briceら¹⁴⁾は表-1に示すように英国においては自動車の寄与率は50%弱だと報告している。

これらの現状を考える時、単なる汚染レベルつまり現在におけるバックグラウンドを測定するためだけではなく、たとえば拡散分布状態の調査など目的に応じた試料採取方法、測定法が必要であり、ここでは従来の知見を参考にしながら、目的に応じた炭化水素測定法について報告する。

表-1 発生源別寄与率の推定
(K. A. Brice による)¹⁴⁾

Source Category	寄与率(%)*
Mobile sources	49.8
Stationary combustion	3.0
Industrial processes	
—— Petroleum industry	12.1
—— General industry	9.1
Evaporation of solvents	23.4
Solid waste disposal	2.6

* 排出量(単位トン)より坪内が換算

II 試料採取方法

環境大気中の炭化水素を測定する際の試料採取方法として、現在までに考案されている主なものについて、それらの特徴とともに表-2にまとめた。

表-2から、それぞれの試料採取方法の長所、短所を総合的に考察すると、目的に応じた試料採取方法として次のような分類が成立すると考えられる。

1. 注射筒法は最も簡便な方法ではあるが、試料の保存性を考慮すれば、予備調査の目的にとどめた方が妥当である。
2. 常温吸着法は目的成分が限定されてしまうが、非常に精度の高い測定値を必要とする時には有効な方法である。ただし、捕集管は試料採取前に充分、エージングしなければならない。

3. バック法は広域的なバックグラウンドレベルの炭化水素濃度を多成分にわたって測定したい時に有効な方法である。しかし、バッグのコンタミネーションによる空試験値には十分な注意を払う必要があり、えられたデータの解析時にはこのことに留意せねばならない。
4. 真空びん法は最も応用範囲が広く、きわめて濃度の低い時の調査以外にはほとんど活用でき、道路周辺における分布調査など拡散状態を把握する目的には有効と思われる。ただし、試料採取時間の選択には十分な検討が必要である。

以上述べてきたように、すべてに最適な方法は存在しないが、おのおのの特徴をいかした試料採取方法を活用することが重要であり、現時点では最も応用範囲の広い真空びん法を第1法と考えている。

表-2 炭化水素測定のための試料採取方法

方 法	概 略	長 所	短 所
注 射 筒 法	100～500 mlの注射筒を試料空気にて充分洗滌、置換後、必要量の空気を採取する。	(1) 試料空気採取量の調節がきわめて容易である。 (2) 試料採取時間の調整が可能である。 (3) 他に器具を必要としない。	(1) 注射筒内壁がすり合わせになっているため、沸点の高い成分ほど凝縮、吸着がおこりやすい。 (2) 従って容器内での試料の保存性に問題がある。 (3) 試料採取量が少ないため、他の方法に比して検出限界値が大きくなる。
常 温 吸 着 法	TENAX-GC（ポラスポリマービーズの一種）や活性炭などの吸着剤を充填した試料捕集管に吸引ポンプを用いて環境大気を通気することにより微量成分を捕集する。	(1) 試料捕集管をそのままガスクロマトグラフに接続することによる分析が可能である。 (2) 目的成分が濃縮済みであるため、他の方法のように、濃縮管や冷媒を必要としない。 (3) 試料採取前に空焼き（エージング）を実施することにより、空試験値を完全に除去できる。 (4) 試料採取量の調節ができる。 (5) 採取試料の保存性がよい。	(1) 常温にて吸着しない低沸点成分の捕集ができない。 (2) 従って測定対象成分が限定される。 (3) 瞬間採取ができない。 (4) 吸着剤充填捕集管のコンデーションがことなると、保持時間にバラツキを生じるおそれがある。 (5) 吸引ポンプ、流量計などの器具を必要とする。 (6) 吸引流速は吸着能力を考慮して0.2 l/min程度におさえることが多く、試料採取時間に制限が加わる場合には、真空びん法と同程度の検出限界しか期待できない。

バッグ法	マイラーバッグ、テドラーバッグなど吸着性や透過性の少ない材質よりなる袋中に、環境大気を採取する。	(1) 大量(10～50ℓ)の試料空気を採取できるため、他の方法に比して検出限界値を小さくすることができる。 (2) 従って非常に濃度の低い試料の測定に用いることができる。 (3) 分取することが容易であり、1バッグの試料から広範囲の成分を分析することができる。 (4) 材質がガラスでないため、比較的丈夫である。	(1) 他の方法に比して空試験値が大きくなることが予想される。 (2) バッグの洗滌が困難であるため、くり返し使用に問題がある。 (3) 比較的沸点の高い成分を濃縮する場合でも、加熱追い出し操作がむずかしい。 (4) 吸引ポンプ、流量計などの器具を必要とする。 (5) 直接吸引する場合には、ポンプにおける吸着などに充分注意せねばならない。 (6) 瞬間採取ができない。
真空びん法	0.2～10ℓ(通常1ℓ)のホウ硅酸ガラス製真空びんを脱気、測定現場にてコックを開放することにより環境大気を採取する。	(1) 容器の洗滌が比較的簡単であり、空試験値を小さくできると同時に、くり返し使用できる。 (2) 毛細管を取りつけることにより試料採取時間の調節が可能であり、かつ瞬間採取もできる。 (3) 分布調査等において多地点同時採取が容易にできる。 (4) 採取試料の保存性は比較的よい。 (5) 他に器具を必要としない。	(1) びん容量に由来する試料採取量に制限があり、あまり検出限界は小さくならない。 (2) 採取ガス量の調節がむずかしい。 (3) 採取試料を二分割あるいは三分割することがむずかしい。

Ⅲ 分析方法

試料採取方法の項で述べたいずれのサンプリング法によっても、現在の機器状況からみると採取試料の分析方法はガスクロマトグラフ法を用いるのが最も有効かつ簡便であると考えられる。

ここではガスクロマトグラフの分析条件の検討など実験方法について述べる。

1. 試薬

(1) 標準品

1) メタン、プロパン、プロピレン : 高千穂化学工業製混合標準原ガス(空気バランス)で、メタン846ppm、プロパン282ppm、プロピレン285ppmの濃度のもの。

2) n-ブタン、iso-ブタン、1-ブテン : 東京化成工業製標準ガスで、純度はn-ブ

タン、iso-ブタンが99%以上、1-ブテンが98.5%のもの。

3) エタン、エチレン : 日本酸素製標準ガスで、ともに99.5%以上の純度を有するもの。

4) アセチレン : 高千穂化学工業製混合標準原ガス(窒素バランス)で、濃度が2.14%のもの。

5) その他の炭化水素 : 東京化成工業製試薬特級あるいは一級のもの。

(2) 低沸点成分標準混合ガス

低沸点成分標準混合ガスは以下の要領で作製した。

1ℓ真空びんを脱気し、メタン、プロパン、プロピレンの各標準原ガスを300mlずつ、アセチレン標準原ガスについては10mlを注入する。ついで、エタン、エチレンについては標準ガス20mlをあらかじめ1ℓに希釈したものから10mlを分取、n-ブタン、iso-ブタン、1-ブテンについては標準ガス10mlをあらかじめ1ℓに希釈したものから10mlを分取し、いずれもさきの真空びんに注入する。さらに、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、n-ヘプタン、3-メチルヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタンをおのおの1μℓずつマイクロシリンジにて注入し、ヘアードライヤーにて加熱気化させることにより、低沸点成分標準混合ガスとする。

各成分の調製時における理論濃度を表-3に示したが、希釈操作などの誤差により理論濃度と完全には一致しなかったので、282ppmプロパン標準原ガスと低沸点成分混合標準ガスを同一なガスクロマトグラフ条件下で分析し、えられたピーク面積から、混合ガス中の各成分濃度を以下の式により算出する^{21)~23)}。

$$C_x = \frac{A_x \times C_s}{A_s} \times \frac{M_s}{M_x}$$

C_x : 各成分濃度 (ppm)

A_x : 各成分のピーク面積 (mm^2)

M_x : 各成分の相対モル感度

A_s : プロパン標準原ガスのピーク面積 (mm^2)

C_s : プロパン標準原ガス濃度 (ppm)

M_s : プロパンの相対モル感度 (3.0 とする。)

(3) 標準混合溶液

トルエンなどの各標準品約0.2gを50mlメスフラスコ中に正確に秤り取り、残農用ジクロルメタンでメスアップする。えられた原液から5mlずつを別の50mlメスフラスコ中に分取し、上記ジクロルメタンにてメスアップする。えられた標準溶液の各成分濃度を表-4に示す。

(4) 中沸点成分標準混合ガス

中沸点成分標準混合ガスは以下の要領で作製した。

1ℓ真空びん中に高純度窒素ガスを充填し、コックを閉じた状態で定温乾燥機中において約50℃に加熱、50℃のままコックを開けて、加温より膨脹した分の窒素を追い出しコックを閉じる。その後、すみやかにベンゼンなどの標準品をおのおの2μℓずつマイクロシリンジにて真空びん中に注入し、加熱することにより気化させ、中沸点成分標準混合ガスとする。

各成分の調製時における理論濃度を表-5に示したが、理論濃度と完全には一致せず、かつ時間の経過とともにフクターが著しく低下することが認められたので、トルエン標準溶液を用いて低沸点成分標準混合ガスの場合と同様にして各成分濃度を検定する。

(5) 精製空気

製鉄化学製ボンベ入りのもの

(6) アブソーバー（吸収剤）²⁴⁾東京化成工業製のもので、種類により次のような特性を有する^(註)。

1) アブソライト PM : 過塩素酸第二水銀 30% を含有し、パラフィン系以外のすべての炭化水素を吸収する。

2) アブソライト SM : 過塩素酸第二水銀 10%, 硫酸第二水銀 10% を含有し、パラフィン系と芳香族系以外の炭化水素を吸収する。

アブソーバーは使用時において、内径 5 mm 長さ 15 cm の L 型硬質ガラス管²⁵⁾に充填し、充分にエージング後、使用に供する。

(註) ナフテン系炭化水素に関しては検討されていない。

表-3 低沸点成分標準混合ガス理論濃度

炭素数	分類番号	化合物名	理論濃度 (nl/ml)	沸点 (°C)
1	1	メタン	254	-16.2
2	35	エタン	200	-88.5
"	36	エチレン	200	-10.4
"	37	アセチレン	214	-83.6
3	2	プロパン	84.6	-42.1
"	3	プロピレン	85.5	-47.0
4	4	n-ブタン	100	-0.5
"	5	iso-ブタン	100	-11.7
"	6	1-ブテン	100	-6.3
5	7	n-ペンタン	194	36.1
"	8	iso-ペンタン	193	28
6	10	n-ヘキサン	172	68.8
"	11	2-メチルペンタン	170	60.3
"	12	3-メチルペンタン	174	63.3
7	14	n-ヘプタン	153	98.4
"	15	3-メチルヘキサン	154	-
8	18	2,2,4-トリメチルペンタン	136	99

表-5 中沸点成分標準混合ガス理論濃度

炭素数	分類番号	化合物名	理論濃度 (nl/ml)	沸点 (°C)
6	13	ベンゼン	504	80.1
7	16	トルエン	424	111
8	17	n-オクタンの	276	126
"	19	エチルベンゼン	366	136
"	20	o-キシレン	372	142
"	21	m-キシレン	366	139
"	22	p-キシレン	363	138
"	23	スチレン	390	146
9	24	n-ノナンの	251	151
"	33	iso-ノナンの	248	-
"	25	iso-プロピルベンゼン	321	153
"	26	o-エチルトルエン	326	165
"	27	m-エチルトルエン	321	159
"	28	p-エチルトルエン	320	161
"	29	1,2,3-トリメチルベンゼン	330	176
"	30	1,2,4-トリメチルベンゼン	327	168
"	34	1,3,5-トリメチルベンゼン	322	165
10	31	n-デカン	231	174

表-4 標準混合溶液濃度

分類番号	化合物名	濃度 (nl/μl)	分類番号	化合物名	濃度 (nl/μl)
16	トルエン	106	25	iso-プロピルベンゼン	74.7
19	エチルベンゼン	84.4	28	p-エチルトルエン	79.3
22	p-キシレン	81.3	34	1,3,5-トリメチルベンゼン	76.7
24	n-ノナンの	61.3	31	n-デカン	55.9

2. 試料濃縮管

低温濃縮用試料捕集管（以下濃縮管という）は種々考案されているが^{1),2),3),4)}、ここでは低沸点炭化水素用濃縮管としては、エタン以上の炭化水素を捕集することを確認したかっ色 Shimalite 60～80 mesh を充填した内径4mmの硬質ガラス製U字管を採用した。また、中沸点炭化水素用濃縮管としては、ブタン以上の炭化水素を捕集することを確認したガラスビーズ30～60 mesh を同様に充填したものを採用した。

なお、濃縮操作は、低沸点炭化水素については真空びんを50℃に、中沸点炭化水素については真空びんを170～180℃に保温しながら、真空ポンプにて20分間吸引することにより、液体アルゴンに浸漬した濃縮管に捕集した。

3. 装 置

試料を捕集した濃縮管（⑪）を図-1に示すように接続し、濃縮管とガスクロマトグラフを保温した硬質ガラス管（⑩）で連結する。この系路に窒素ガスを流して、検出器の応答がないことを確認後、濃縮管の温度を液体アルゴンの温度（-186℃程度）から、測定対象成分に応じた温度まで加熱昇温させ、被検成分をガスクロマトグラフに導入した。加熱温度などの検討内容、結果については後述する。

ここでガスクロマトグラフの分析条件について記す。

(1) メタン、一酸化炭素を分析する場合

一酸化炭素をメタンに還元する小型反応炉を有するガスクロマトグラフに注射器により真空びんより抜きとった試料3mlを直接注入することにより測定する²⁰⁾。

(2) 低沸点炭化水素を分析する場合

ガスクロマトグラフ：島津 GC-5A

検出器：FID

ガラスカラム：3mmφ×3m

カラム充填剤：Squalane 2% on

Alumina 60～80 mesh

カラム温度：昇温分析とし、昇温条件を

図-2に示した。

キャリアーガス：高純度窒素ガス

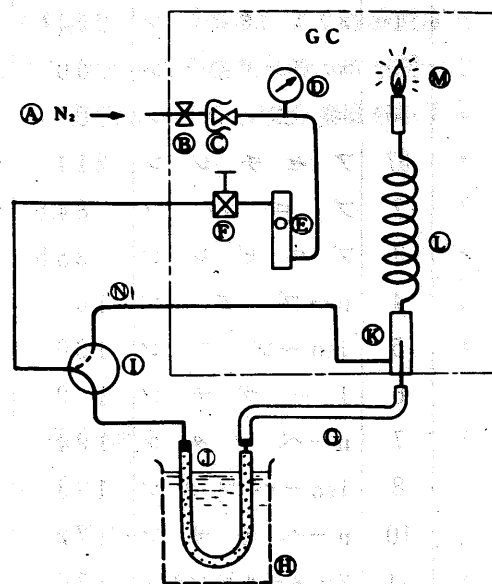
窒素流量：4.3 ml/min

水素流量：3.5 ml/min

空気流量：1.0 l/min

注入口温度：130℃

検出器温度：130℃



- ① ポンプ
- ② ストップコックパイプ
- ③ ベローズバルブ
- ④ 圧力計
- ⑤ フローメータ
- ⑥ マスフローコントローラ
- ⑦ ヒートパイプあるいは
アブソーバー充填管
- ⑧ デュアびん（液体アルゴン）
- ⑨ 三方コック
- ⑩ 試料濃縮管
- ⑪ 試料注入口
- ⑫ 分離カラム
- ⑬ 検出器（FID）
- ⑭ バイパス流路

図-1 装置概略

なお、キャリアガス流量や図-2に示した昇温プログラムは、とくにアセチレンを分離するための条件として検討の結果選択したものである¹⁵⁾。

その分離例としてガスクロマトグラムの一例を図-3に示す。

(3) 中沸点炭化水素を分析する場合

カラム充填剤 : SP-1200 5% +
Bentone 34 1.75% on
Chromosorb W (AW-DMCS)
80~100 mesh

カラム温度 : 85℃

窒素流量 : 50 ml/min

水素流量 : 50 ml/min

空気流量 : 1.0 l/min

注入口温度 : 180℃

検出器温度 : 180℃

その他の条件は低沸点炭化水素の場合と同様であり、ガスクロマトグラムの一例を図-4に示す。

4. 実験操作

(1) 低沸点炭化水素

1) 低温濃縮法の回収率

1-(2)で調製した標準混合ガスを用いて低温濃縮法の回収率を測定した。

2) アブソーバーを用いた時の回収率

これは Squalane 充填カラムに中沸点~高沸点の炭化水素が流入することによるカラムの汚染を防止する目的で試みたものであり、中沸点~高沸点の炭化水素は大部分が芳香族成分であろうとの予測にもとづいている。

実験は、試料濃縮管出口とガスクロマトグラフ試料注入口の間に吸気管を挿入した状態における回収率を測定した。

ただし、アブソーバーの特性から、オレフィン類が同時に吸収されてしまい分析できない欠点が残されている。

3) 真空びん中における経時変化について

炭化水素の試料採取容器中での保存性については24時間以内との報告や、48時間後でも安定しているとの報告など、まだ定説は確立されていない^{6),20)}。

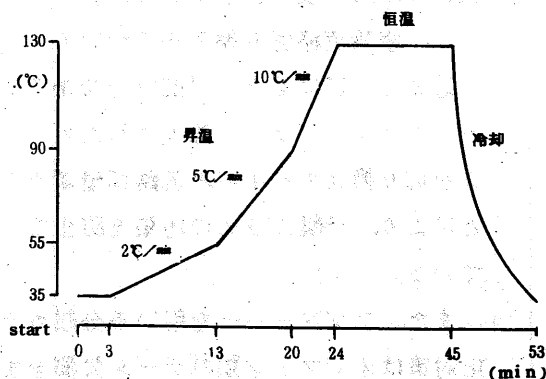


図-2 昇温プログラム

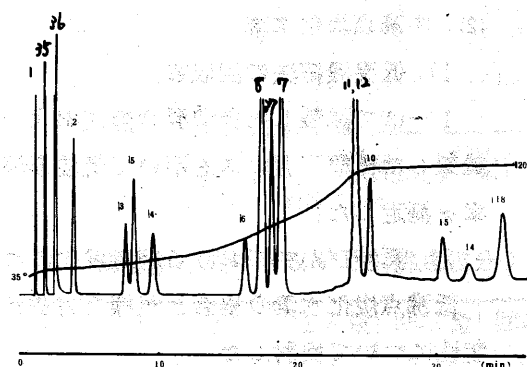


図-3 低沸点炭化水素ガスクロマトグラム
(ピーク番号は表-3を参照のこと)

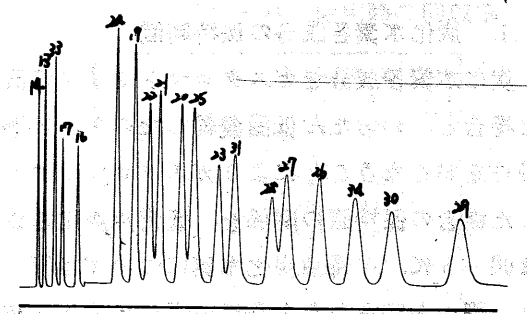


図-4 中沸点炭化水素ガスクロマトグラム
(ピーク番号は表-5を参照のこと)

ここでは標準混合ガスと精製空気を用いて1ℓ真空びん中に作製した炭化水素について低温濃縮法によりその安定性を検討した。

4) 窒素流路切り換え法について

近本ら²⁰⁾によると、目的成分である炭化水素がガスクロマトグラフに導入されたのち、三方コックを切り換えてバイパス流路に窒素ガスを通すことにより、分離カラムの汚染を防止できるとされている。

また、アブソーバーを用いる分離カラム汚染防止対策はオレフィン類のデータ欠測をまぬがれないので、ここではこの窒素流路切り換え法についても、その切り換え条件などについて検討した。

(2) 中沸点炭化水素

1) 低温濃縮法の回収率

1-(3)で調製した標準混合溶液および1-(4)で調製した標準混合ガスを用いて低温濃縮法の回収率を測定した。

2) 真空びん中における経時変化について

低沸点炭化水素の場合と同様な方法により、安定性について検討した。

3) 水分の影響について

一定量の標準混合溶液を注入、気化させた1ℓ真空びん中にマイクロシリンジにより純水30μℓ(30℃における相対湿度100%に相当する水分量)を注入、気化させたのち、低温濃縮操作をおこない、水分の影響を検討した。

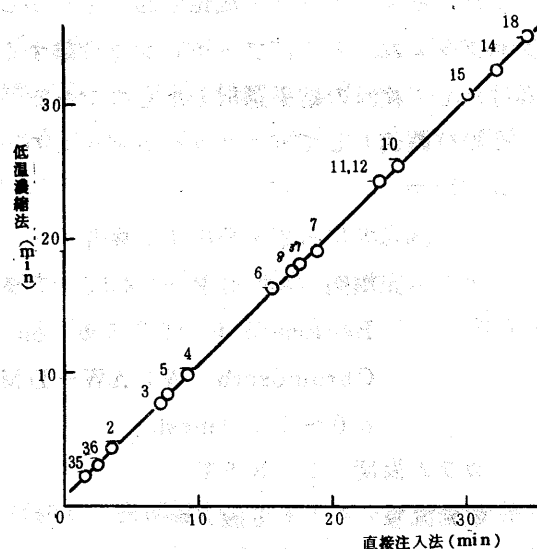


図-5 直接注入法と低温濃縮法の保持値の関係(低沸点炭化水素)

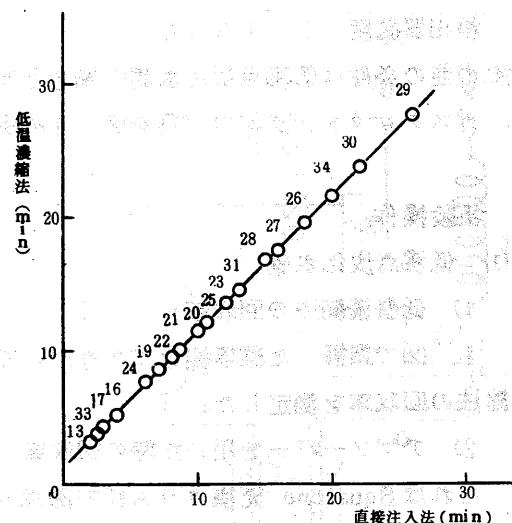


図-6 直接注入法と低温濃縮法の保持値の関係(中沸点炭化水素)

IV 実験結果と考察

1. 炭化水素各成分の保持時間

炭化水素各成分をガスクロマトグラフに直接注入した場合と、いったん低温濃縮したのち、加熱追い出し操作をおこなうことによりガスクロマトグラフへ導入した場合の保持値の関係を、低沸点炭化水素については図-5に、中沸点炭化水素については図-6に示した。図から明らかなようにいずれの炭化水素成分についても良好な直線関係がえられている。

2. 低温濃縮法回収率の検討結果

標準混合ガスを用いて低温濃縮法の回収率を検討し

表-6 低温濃縮法の回収率(低沸点成分)

成分名	注入量	回収量	回収率
プロピレン	42.8	43.0	100.5
n-ブタン	50.0	50.9	101.8
iso-ブタン	50.0	50.4	100.8
1-ブテン	50.0	50.3	100.6
n-ペンタン	97.0	98.3	101.3
iso-ペンタン	96.5	98.7	102.3
n-ヘキサン	86.0	89.7	104.3
2-, 3-メチルペンタン	172	167	97.1
n-ヘプタン	76.5	79.7	104.2
3-メチルヘキサン	77.0	77.2	100.3
2,2,4-トリメチルペンタン	68.0	69.7	102.5

(注) 注入量、回収量の単位はnℓ、回収率は%であり、回収量は3回の平均値である。

た結果を、低沸点炭化水素成分については表-6に、表-7 低温濃縮法の回収率（中沸点成分）
中沸点炭化水素成分については表-7に示す。表から
わかるように、低沸点成分については100%前後の
よい回収率が得られたが、中沸点成分については96
~150%と回収率のバラツキが大きく、かつみかけ
上、注入量より回収量の方が多いという矛盾した結果
が得られた。

これは、真空びんからガスタイトシリンジを用いて
分取しても、ガスクロマトグラフへ直接注入するに際
して、沸点の高い成分はどシリンジ内壁に吸着、凝縮
しやすく、ガスクロマトグラフ中に完全には流入しな
いため、直接注入の数値が小さめとなり、その結果回
収率が100%をオーバーしたものと考えられる。ま
た、この傾向は低沸点成分についても若干ではあるが
認められる。

そこで、中沸点成分については、さらに標準混合溶
液を用いて回収率を測定した結果を表-8に示したが、
よい回収率がえられており、以後検量線の作成および
経時変化の実験には標準混合溶液を用いることにした。表-8 低温濃縮法の回収率（中沸点成分）

成 分 名	注入量	回収量	回収率
ベンゼン	623	598	96.0
トルエン	244	245	100.4
n-オクタン	195	204	104.6
エチルベンゼン	127	138	108.7
o-キシレン	113	130	115.0
m-キシレン	113	133	117.7
p-キシレン	91.8	104	113.3
スチレン	78.7	92.4	117.4
n-ノナン	100	124	124.0
iso-ノナン	377	409	108.5
iso-プロピルベンゼン	113	137	121.2
o-エチルトルエン	80.3	114	142.0
m-エチルトルエン	81.0	113	139.5
p-エチルトルエン	62.3	88.8	142.5
1,2,3-トリメチルベンゼン	66.3	98.5	148.6
1,2,4-トリメチルベンゼン	63.4	95.4	150.5
1,3,5-トリメチルベンゼン	76.1	108	141.9
n-デカン	69.3	98.0	141.4

(注) 注入量、回収量の単位は μmol^2 ($10^{-3}\text{M}\Omega \times 0.16\text{V}$ における面積)、回収率は%であり、
回収量は3回の平均値である。

3. アブソーバーを用いた時の回収率

アブソーバーPMを用いた場合の回収率を表-9に
示したが、パラフィン系炭化水素のデータだけが必要
な時には、分離カラムの汚染を防止する方法として非
常に有効であることがわかる。

また、実測データは割愛するが、中沸点成分標準混
合ガス0.5mlを用いて実験した結果、パラフィン系炭
化水素成分以外の成分は、すべて完全に吸収、除去さ
れていることが確認されている。

成 分 名	注入量	回収量	回収率
トルエン	318	294	92.5
エチルベンゼン	253	231	91.2
p-キシレン	244	222	91.0
n-ノナン	184	169	92.1
iso-プロピルベンゼン	224	206	92.1
p-エチルトルエン	238	219	92.1
1,3,5-トリメチルベンゼン	230	214	93.2
n-デカン	168	156	93.1

(注) 注入量、回収量の単位はnl、回収率は%
であり、回収量は3~5回の平均値である。

表-9 アブソーバー使用時の回収率

成 分 名	注入量	回収量	回収率
プロパン	42.3	39.5	93.3
プロピレン	42.8	吸収される	
n-ブタン	50.0	50.3	100.6
iso-ブタン	50.0	48.6	97.2
i-ブタン	50.0	吸収される	
n-ペンタン	97.0	94.8	97.7
iso-ペンタン	96.5	98.5	102.1
n-ヘキサン	86.0	83.5	97.1
2-,3-メチルペンタン	172	167	97.0
n-ヘプタン	76.5	75.1	98.2
3-メチルヘキサン	77.0	75.9	98.6
2,2,4-トリメチルペンタン	68.0	67.4	99.1

(注) 注入量、回収量の単位はnl、回収率は%
であり、回収量は3回の平均値である。

4. 真空びん中における経時変化

炭化水素各成分の真空びん中における安定性について測定した結果を図-7-1, 図-7-2, 図-8に示した。図中のプロットはいずれも2~3検体の平均値である。

また、注入した炭化水素量はいずれも標準状態における nL で表示したが、1 L 真空びんを用いているため、その数値はおおむね濃度 (ppb) に一致する。

図-8 から、中沸点成分については沸点の高い成分ほど保存性が悪くなる傾向が明白に認められる。一方、低沸点成分についてはこの傾向は認められ、炭化水素各成分の保存性については、ある程度分類して考える必要がある。

これらのことから、低沸点成分については48時間以内(2日後まで)、中沸点成分については24時間以内(翌日まで)に分析するのが適当と考えられた。

5. 窒素流路切り換え法について

窒素流路切り換え法については次の二つの方向からなされねばならない。つまり、分離カラムを汚染する成分の流入を防ぐということと、目的成分の導入が完全になされるという、ある意味では矛盾した二つの条件を満足する最適条件を探索することである。

表-10には、窒素流路の切り換え条件の違いによる低沸点炭化水素各成分の導入率を、表-11には妨害成分を含めての導入程度の一欄表を示した。

これらの表は、目的成分の導入を完全になしとげるには、濃縮管の加熱温度を高くするよりは、一定量以上の窒素ガスにより目的成分を完全に追い出す方が適当であることを示している。

ここでは、安全を考慮して、濃縮管

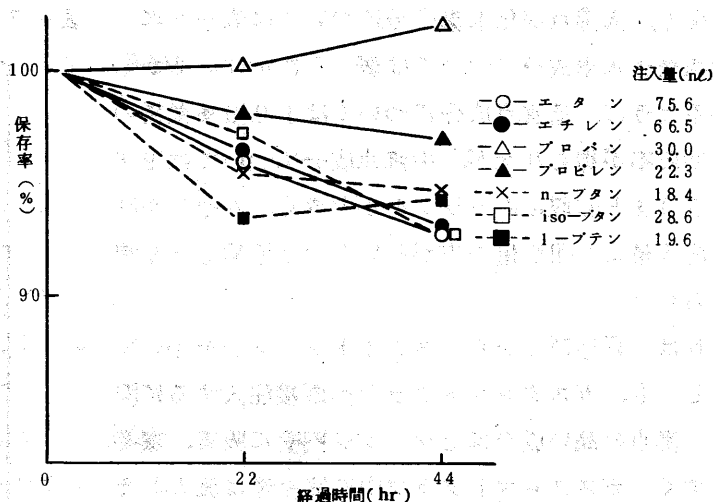


図-7-1 真空びん中における経時変化(低沸点成分)

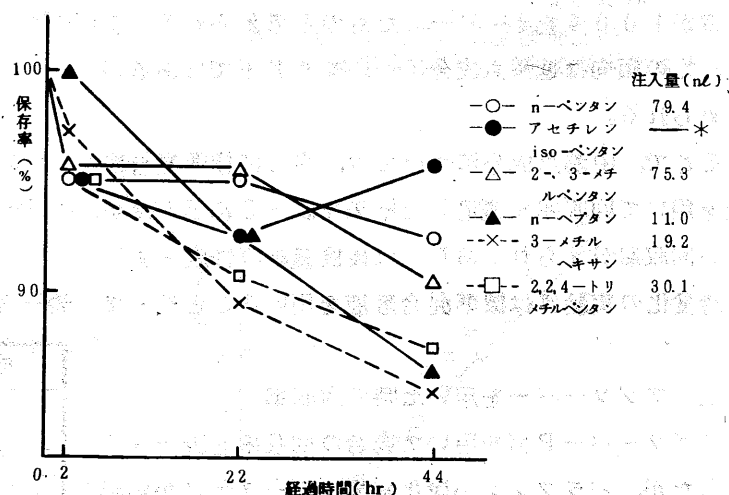


図-7-2 真空びん中における経時変化(低沸点成分)

* 本実験中においてアセチレンと iso-ペンタンの分離が不完全なクロマトグラムもみられたので、ここでは両成分を合併して評価することとし、保存率はピーク面積の比から直接算出した。

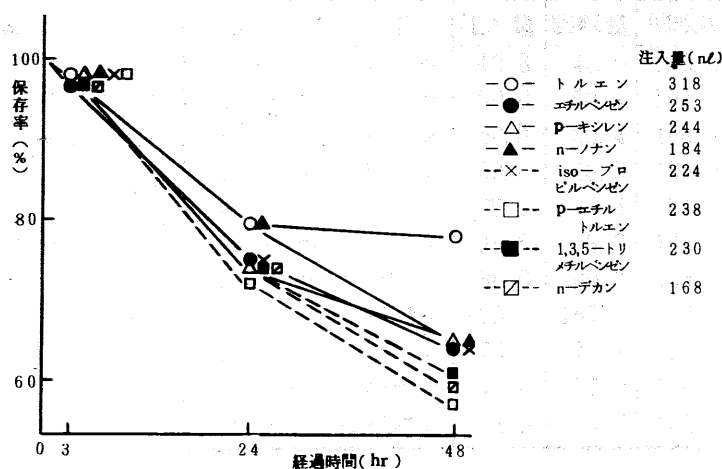


図-8 真空びん中における経時変化(中沸点成分)

70℃加温後(約38秒)、30秒間窒素ガスを流したのち、窒素流路を切り換える方法が最も妥当と考えた。この場合、炭化水素成分追い出しに供される窒素ガス量は約50mlということになる。

ただし、この窒素流路切り換え条件は、ここで使用している濃縮管の場合にのみ適用されるのであり、濃縮管の形状、充填物などが変更された場合には、あらためて検討を要することは言うまでもない。

6. 水分の影響

低沸点炭化水素成分を分析する場合には前項で述べた窒素流路切り換え法を用いることによって、水分の分離カラムへの流入はかなり防げられると思われるが、中沸点成分の場合には目的成分の沸点が高いことなどから、水分の分離カラムへの流入は避けられない。

そこで、真空びん中に水30μlを注入、気化した場合の回収率について検討し、その結果を表-12に示す。

回収率については、水分が存在しない場合に比して、同程度かわずかに低い程度であるが、ここで留意せねばならないことは各成分の保持時間が変化することである。

現在のガスクロマトグラフ技術が保持時間を最も有力な手段として化合物を同定する以上、保持時間の変化はきわめて大きな問題となる。この保持時間の変化は、多量の水分による『追い出し効果』⁵に起因すると考えられるが、本実験の水分量は30℃における相対湿度100%という考えうるほぼ最悪の条件の場合であり、試験的に一般大気試料を分析した際には保持時間には大きな変化はみられなかった。しかし、このことについては今後さらに検討を加えていくとともに、同定時には充分に配慮せねばならない。

表-11 窒素流路切り換え条件と導入成分の関係

成分名 窒素流路切り換え条件	目的成分														妨害成分																			
	メ タ ン	エ タ ン	エ セ チ レ ン	ア セ チ レ ン	ブ ロ ピ レ ン	n ソ ブ タ ン	l ソ ブ タ ン	n ソ ベ ン タ ン	イ ソ ヘ キ サ ン	n メ チ ル ベ ン タ ン	2 メ チ ル ベ ン タ ン	3 メ チ ル ヘ キ サ ン	n メ チ ル ヘ キ サ ン	2・2・4 トリメチル ベンゼン	ベ ン ゼ ン	ト ル エ ン	n オ ク タ ン	エ チ ル ベ ン ゼ ン	o キ シ レ ン	m キ シ レ ン	p キ シ レ ン	ス チ レ ン	n ノ ナ ン	イ ソ ノ ナ ン	イ ソ ブ ロ ピ ル ベ ン ゼ ン	o ー エ チ ル ト ル エ ン	m ー エ チ ル ト ル エ ン	p ー エ チ ル ト ル エ ン	1・2・3 トリメチル ベンゼン	1・2・4 トリメチル ベンゼン	1・3・5 トリメチル ベンゼン	n ー デ カ ン		
100℃, 1分	*	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100℃, 0分	*	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	×	×	×	×	×	×	×	○
80℃, 1分	*	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80℃, 0.5分	*	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
70℃, 0.5分	*	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	○	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
60℃, 0.5分	*	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	○	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

◎ 完全に流入する

○ かなり流入する

△ ほとんど流入しない

× 全く流入しない

* 捕集されない

表-10 窒素流路切り換え条件と導入率の関係(低沸点成分)

成分名	注入量 (nL)	導入率(%)					
		100℃* 1分	100℃ 0分	80℃ 1分	80℃ 0.5分	70℃ 0.5分	60℃ 0.5分
エタノン	78.7	91.3	101.1	—	96.0	96.5	101.5
エチレン	73.3	98.8	100.3	98.6	97.7	101.4	103.2
プロパン	29.1	98.7	98.2	101.7	94.7	96.8	100.0
プロピレン	25.5	99.2	97.5	97.7	96.0	98.1	97.3
n-ブタン	20.7	96.7	95.4	95.2	94.1	96.7	98.2
iso-ブタン	34.3	95.7	95.7	94.6	90.1	94.6	96.2
1-ブテン	21.3	94.4	93.0	97.3	93.8	97.9	99.0
n-ペンタン	77.9	99.8	101.9	97.6	97.2	100.2	99.7
アセチレン	—**	101.0	93.8	93.5	95.0	99.1	100.1
iso-ペンタン							
n-ヘキサン	21.2	100.8	98.3	100.0	94.3	98.1	99.3
2-メチルペンタン	70.8	99.4	99.3	98.3	98.6	99.8	101.7
3-メチルペンタン							
n-ヘプタン	6.3	100.4	91.3***	96.4	99.1	96.4	—
3-メチルヘキサン	14.1	95.7	100.3***	94.4	91.6	96.5	97.4
2,2,4-トリメチルペンタン	26.5	94.3	80.2***	92.4	94.3	94.2	94.7

* 窒素流路切り換え条件は、「100℃まで昇温後、1分間窒素ガスを流したのち窒素流路を切り換える」時には、「100℃、1分」のごとく表示した。

** 注入量は算出せず(図-7-2 参照)

*** クロマトグラムにおいてピークが割れる場合がある。

表-12 水分の回収率への影響(中沸点成分)

成分名	注入量 (nL)	回収率(%)*						保持時間(分)	
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均	水分あり**	水分なし
トルエン	318	90.1	99.1	98.8	102.2	91.4	96.3	5.0	5.5
エチルベンゼン	253	91.7	93.2	98.4	102.2	93.2	95.8	8.4	8.9
p-キシレン	244	99.8	98.7	98.7	100.6	88.9	97.4	9.3	9.8
n-ノナン	184	93.8	87.9	92.2	97.3	91.4	92.6	7.4	7.8
iso-プロピルベンゼン	224	100.4	98.3	97.0	100.4	91.2	97.5	12.0	12.4
p-エチルトルエン	238	100.4	96.3	98.2	99.7	89.4	96.8	16.6	17.1
1,3,5-トリメチルベンゼン	230	99.4	97.5	96.1	99.8	87.2	96.0	21.2	22.0
n-デカン	168	91.8	92.0	90.2	96.8	85.1	91.1	14.6	14.9

* 水分が存在しない時の回収率を100%とした時の比率

** 5回繰り返しの平均値

7. 予備調査

本報告中で検討した試料採取法および試料分析法について、各成分ピークの分離が充分であるのか、また検出感度が充分であることを確認するため、福井市内の某交差点にて採取した試料を分析した結果エチレン、アセチレン、プロパン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが検出された。

またそれらの濃度は、エチレン9～36、アセチレン9～37、プロパン2～9、ベンゼン6～11、トルエン5～12、m-キシレン2～5（単位ppb）程度であった。

V 結 語

大気中の炭化水素成分を測定する場合の試料空気採取方法および試料分析方法について検討した結果、以下の知見をえた。

1. 試料空気採取方法は測定目的に応じて最適な方法を選択せねばならないが、真空びん採取方法が最も適用範囲がひろい。

2. C_1 （メタン）から C_{10} （デカン）までの成分を測定する場合には、成分を三つのグループに区分して、それぞれ次の方法で分析するのが適当である。

(1) メタン、一酸化炭素

低沸点炭化水素を分析するために採取した1ℓ真空びん中の試料空気から、その3ml程度をガスタイトシリンジにより抜きとり、小型反応炉を有するガスクロマトグラフに直接注入し、FIDにより分析する。

(2) 低沸点炭化水素

1ℓ真空びん法により採取した試料の全量を、Shimaliteを充填した濃縮管に液体アルゴンを用いて低温濃縮したのち、スクワラン充填カラムを有するガスクロマトグラフに接続する。濃縮管を70℃まで昇温したのち、30秒間窒素ガスを流す。その後窒素流路を切り換えることにより、分離カラムの汚染を可能な限り防止しながら、分析を実施する。

ただし、この方法はプレカット装置がない場合の便宜的な方法の域を出ず、最終的にはプレカット装置を整備しなければ、分離カラムの完全な汚染防止は不可能である。

(3) 中沸点炭化水素

1ℓ真空びん法により採取した試料の全量を、ガラスビーズを充填した濃縮管に液体アルゴンを用いて低温濃縮したのち、SP-1200+Bentone34充填カラムを有するガスクロマトグラフに接続、濃縮管を200℃に昇温することにより各成分を追い出し、分析を実施する。

3. 炭化水素各成分を保存するのに最も適した容器と考えられる1ℓ真空びん中においても、24～48時間程度しか保存できない。

また、試料濃縮時には真空びんを充分に加熱、保温するにもかかわらず、炭化水素は沸点の高い成分ほど安定性（保存性）が悪い傾向がみられた。

4. 炭化水素成分のうち、パラフィン類のみを測定する場合には、オレフィンや芳香族成分を吸収するアブソーバーを用いる方法が、分離カラムの汚染防止対策として有効である。

5. 中沸点炭化水素成分を分析する場合に、水分の存在は追い出し効果となるため、保持時間が小さくなる傾向がみられることがある。こうした場合の成分の同定には充分な注意を払うことにより、誤認を避けねばならない。

参 考 文 献

- 1) 荒木峻他：分析化学， 12， 1027(1963)
- 2) 加藤竜夫：同上， 15， 14(1966)
- 3) 公害分析指針(大気編2)， P1， 日本分析化学会関東支部編， 共立出版(1972)
- 4) 荒木峻他：分析化学， 11， 533(1962)
- 5) 鈴木亮太他：愛公セ所報， №4， 6(1976)
- 6) 菊地格他：宮城県公害技術センター報告， №3， 23(1974)
- 7) 長谷川隆他：日環セ所報， №4， 91(1977)
- 8) 菊地格他：宮城県公害技術センター報告， №4， 26(1975)
- 9) 西田耕之助他：環境技術， 4， (4)， 240(1975)
- 10) 近本武次他：大気汚染研究， 11， (11)， 315(1976)
- 11) 渡辺征夫他：同上， 8， (5)， 729(1973)
- 12) 参考文献11)， P710
- 13) 松下秀鶴：環境保健レポート， №43， 83(1977)
- 14) K. A. Brice et al. : Atmospheric Environment, 12, 2045(1978)
- 15) R. A. Whitby et al. : ibid., 12, 1289(1978)
- 16) 八巻直臣他：島津評論， 33， (3, 4)， 133(1976)
- 17) 参考文献16)， P159
- 18) 参考文献16)， P177
- 19) 昆野信也：全国公害研誌， 1， (2)， 84(1976)
- 20) 近本武次他：同上， 1， (2)， 109(1976)
- 21) 炭化水素(環境汚染物質シリーズ)， P43， 日本化学会編， 丸善(1978)
- 22) 化学便覧(基礎編Ⅱ)， P1384， 日本化学会編， 丸善(1972)
- 23) 実験化学講座(続9 ガスクロマトグラフィー)， P146， 日本化学会編， 丸善(1970)
- 24) 長谷川光夫他：分析化学， 23， 28(1974)
- 25) 坪内彰他：本報， 7， 181(1977)
- 26) 山口慎一他：本報， 7， 155(1977)