

空気中の非メタン軽質炭化水素の測定法

猪狩俊一郎*

IGARI Shun-ichiro (1995) Analytical method for measuring atmospheric light nonmethane hydrocarbons. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 48(9), p. 477-481, 4figs., 2tables.

Abstract : A technique for measuring light nonmethane hydrocarbons in the atmosphere was developed. The measuring system consists of a gaschromatograph equipped with a nonmethane hydrocarbon concentration column and an air sample introducing line. This system allows the precise (relative standard deviation < 10%) measurement of low concentrations (< 1ppb) of atmospheric nonmethane hydrocarbons. Sample collection of air was also improved by using a dual inlet syringe.

要 旨

空気中の非メタン軽質炭化水素の測定法を開発した。測定装置はガスクロマトグラフ装置、軽質炭化水素濃縮導入装置から構成され、空気中の非メタン炭化水素を濃縮してこれをガスクロマトグラフ装置に導入し、測定を行う。この装置により 1 ppb 以下の低濃度の空気中の非メタン軽質炭化水素の測定が約 10% 以下の相対標準偏差で可能になった。また、更に、試料採取法、採取容器についても検討を行い、二口注射筒を用いてサンプル瓶に強制的に試料を送り込む方法が適当であることが明らかになった。

1. はじめに

空気中の軽質炭化水素はオゾンや遊離基等の化学物質と反応し、空気中の化学物質の収支に重要な影響を及ぼす(Chameides and Cicerone, 1978; Logan *et al.*, 1981). 世界各地の都市(Uno *et al.*, 1985; Seinfeld, 1989), 郊外(Lonneman *et al.*, 1978), 極地(Blake *et al.*, 1992), 熱帯(Zimmerman *et al.*, 1988), 海洋(Rudolph and Enhalt, 1981; Donahue and Prinn, 1993)等においてその濃度が測定され研究が行われている。しかしながら、石油・天然ガス鉱床、火山、地熱、温泉等地質学的

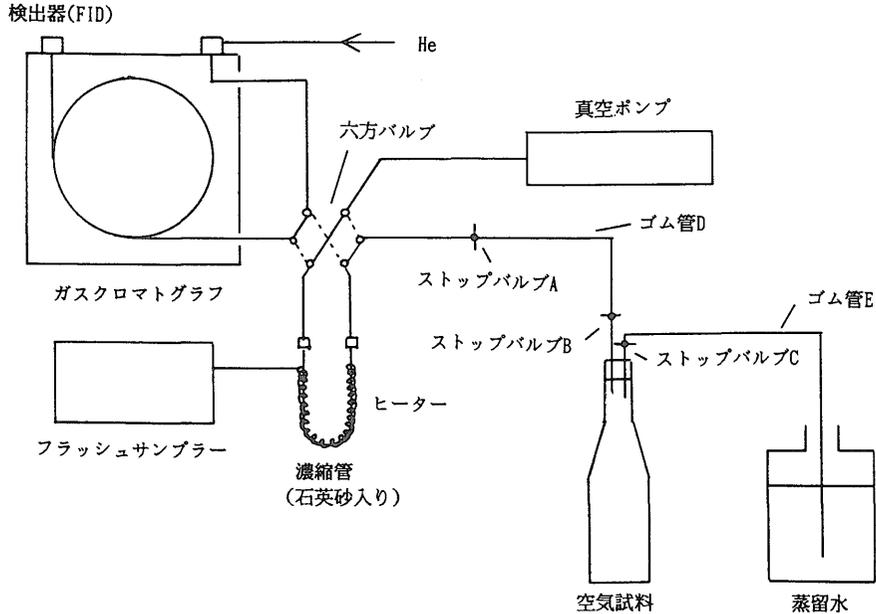
発生源から放出される軽質炭化水素が、その地域の空気中の軽質炭化水素濃度に与える影響については若干の研究例はあるものの(Grenda and Goldstein, 1977; Greenberg and Zimmerman, 1984)明確にはなっておらず、今後、測定を行っていく必要がある。大気中の軽質炭化水素のうち、メタンの平均濃度は 1.7 ppm 前後であることが知られており(Whiticar, 1990), FID (flame ionization detector) 検出器つきのガスクロマトグラフ装置により容易に測定可能である。しかしながら、非メタン炭化水素については、その濃度が ppb のオーダーであり、分析するためには濃縮機能を有する特別な測定システムが必要となる。本論文では地殻起源軽質炭化水素が空気中の軽質炭化水素濃度に与える影響を明らかにする研究の一環として、空気試料の採取法、及び、その中の非メタン軽質炭化水素を測定する方法を検討したので、結果を報告する。

2. 装置及び測定法

空気中軽質炭化水素測定装置を Fig. 1 に示す。本装置はガスクロマトグラフ装置(島津製作所製 14 A)と軽質炭化水素濃縮導入装置からなり、軽質炭化水素濃縮導入装置は島津製作所製加熱導入装置(FLS-1)を改造したものである。軽質炭化水素濃縮導入装置は、ヒーター付

*地殻化学部

Keywords: measuring method, nonmethane hydrocarbon, air



第1図 軽質非メタン炭化水素測定システム
Fig. 1 Measuring system of light nonmethane hydrocarbons

き濃縮管、六方バルブ、フラッシュサンプラー(島津製作所製、接続したヒーターによりカラム温度を急激に上昇させる装置)、真空ポンプ、からなっている。濃縮管は長さ20cm内径3mmであり、底部の長さ約10cmのU字部分には島津製作所製カラム充填剤シマライト(石英砂)が充填されている。また、ガスクロマトグラフ装置にはモニター付きインテグレーター(島津製作所製CR-4A)が接続してある。

分析操作としては、まず、六方バルブを点線側にしておき、ストップバルブAを締めて、真空ポンプを作動させる。そのまま、濃縮管を液体窒素で冷却する。空気試料が保存されているビール瓶のゴム栓を、イオン交換水中で、ビール瓶を逆さにして、二つのストップバルブB、Cのついたゴム栓に差し替える。ストップバルブB、Cは閉じておく。ストップバルブBを本システムに接続したゴム管Dに接続し、ストップバルブCは新鮮なイオン交換水を満たしたゴム管Eに接続し、ゴム管Eのもう一方の口は蒸留水(11以上)に浸しておく。この後、ストップバルブAを開き、しばらく(約1分間)ライン中を真空引きする。次にストップバルブB、Cを順番に開くと、ライン中を空気試料が通り、同時にビール瓶には蒸留水が満たされていく。ライン中を約100mlの空気試料が通った段階で(ビール瓶に記入した目盛りにより確認す

る)六方バルブを実線側に切り替えると空気試料中の軽質炭化水素と酸素が濃縮管に濃縮される。適当量(400ml程度)のサンプルが濃縮管を通った段階で(400mlの場合、本装置では、約1分35秒後)六方バルブを点線側に切り替え、ストップバルブA、B、Cを閉め、真空ポンプを止める。この状態で濃縮管はガスクロマトグラフ装置のキャリアーガス(ヘリウム)の流路に組み込まれる。試料の濃縮操作により酸素も同時に濃縮され、徐々に冷却した濃縮管を脱着するので、その様子をインテグレーターのモニターにより観察し、その鋭いピークが出終えた後、(約40分後)液体窒素による冷却を中止し、濃縮管をフラッシュサンプラーにより急激に加熱することにより軽質炭化水素を脱着し、ガスクロマトグラフによる分析操作を行う。なお、酸素の鋭いピークがでる前に脱着を行うと、多量の酸素が、ガスクロマトグラフ装置に一度に流れ込み、FID検出器の火が消え、測定不能になるので注意が必要である。ガスクロマトグラフによる分析条件は猪狩(1995)に示されている条件と同じである。また、本装置によるメタンの濃縮は不可能であるので、メタンは別途通常のガスクロマトグラフ法により測定する必要がある。

3. 結果及び考察

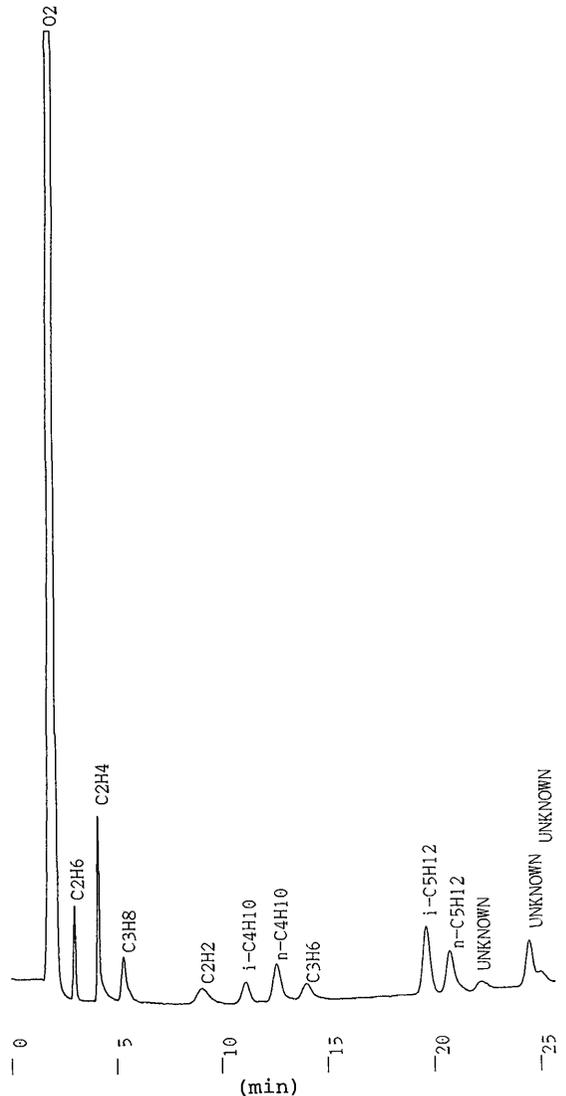
3.1 測定条件

本法により、茨城県つくば市の地質標本館前の空気を分析した結果を Fig. 2 に示す。この様に炭素数 5 以下の飽和・不飽和炭化水素の測定が本法により可能である。以下に定量に必要な種々の測定条件について検討を行った結果を示す。

再現性については、地質所所内の同一サンプルを、四回繰り返し測定した場合の各炭化水素の測定結果を Table 1 に示す。それぞれの成分についての相対標準偏差 (標準偏差/平均値) はエタン: 1.4%, エチレン: 3.6%, プロパン: 2.3%, アセチレン: 3.1%, イソブタン: 2.2%, ノルマルブタン: 2.5%, プロピレン: 7.7%, イソペンタン: 4.2%, ノルマルペンタン: 5.5% であった。プロピレンの場合はノルマルブタンとの分離が充分でない場合があるため相対標準偏差が大きいものと推定される。

試料回収率についても検討を行った。100%エタンを 0.40 ml, 通常的气相色谱グラフ法により分析した場合と, 0.10%エタン 400 ml を本法により分析した場合のピーク面積値を比較した結果, 本法による試料回収率は 95% であることが明らかになった。他の分析成分はいずれもエタンよりも高沸点であり, 濃縮され易いことから, エタン以上の試料回収率であることが推定される。なお, 濃縮管として本法で用いた石英砂入りカラムの代わりに, 猪狩(1995)で用いられた, メタンを主成分とするガス中の軽質炭化水素を濃縮するための中空管を用いたところ, エタンの回収率は 30% であり, 空気中の軽質炭化水素を濃縮するには不適當であることが明らかになった。

バックグラウンドに関しては, Fig. 3 に東洋酸素製純ヘリウム (99.9999% <) 400 ml をビール瓶に封入し, 本法により測定した場合のチャートを Fig. 3 に示す。なお, Fig. 3 のチャート得るのに用いたインテグレーターの感度, チャートスピード等の条件は Fig. 2 のチャートを得るのに用いた条件と全く同じである。また, 同様の測定を四回繰り返し行った場合の測定結果を Table 2 に示す。特にエチレン, アセチレンのピークが低濃度ではあるが明瞭に観察された。このことにより, 本法によるエチレン・アセチレンの定量にあたっては, 実測値から Table 2 に示したバックラウンド平均値を引いた値が真の値に近いものと推定される。



第 2 図 茨城県つくば市の空気試料中の軽質非メタン炭化水素のクロマトグラム

Fig. 2 Chromatogram of light nonmethane hydrocarbons in an atmospheric sample from Tsukuba, Ibaraki

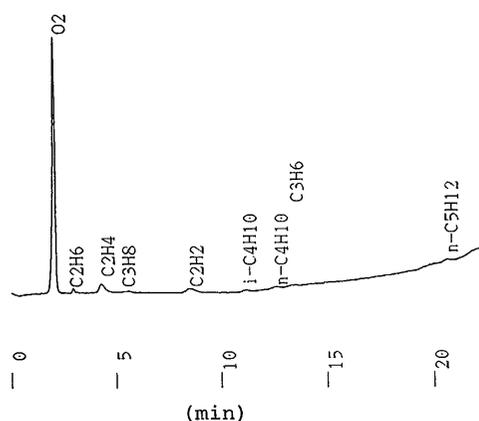
3.2 試料採取条件

試料採取条件に関しては試料採取容器の材質, 及び試料採取容器への空気試料の導入法について検討を行った。以下にその結果を示す。試料採取容器に関しては気体試料採取の際広く使用されているテドラーバッグ (井内盛栄堂製 21, 二口), 及び, 天然ガス採取・保存用に広

第1表 茨城県つくば市の空気試料中の非メタン炭化水素の繰り返し測定結果

Table 1 Repeated analyses of light nonmethane hydrocarbons in an atmospheric sample from Tsukuba, Ibaraki

	concentration (ppb)								
	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂	iso-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₆	iso-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂
1	1.29	1.91	0.93	0.90	0.77	0.99	0.80	0.68	1.92
2	1.32	2.08	0.96	0.86	0.80	1.05	0.84	0.71	1.95
3	1.33	2.04	0.94	0.92	0.76	1.02	0.74	0.73	1.98
4	1.30	2.03	0.98	0.87	0.78	1.01	0.89	0.75	1.86
mean	1.31	2.01	0.95	0.89	0.78	1.02	0.82	0.72	1.93



第3図 ブランクテストのクロマトグラム

Fig. 3 Chromatogram of procedural blank

く使用されているビール瓶の2種類について検討を行った。通常、軽質炭化水素の濃度測定は試料採取後2週間以内に行うため、両者に9.95 ppmのメタンを封入し、13日後に測定を行ったところ、ビール瓶ではメタン濃度は9.75 ppmでありほとんど変化は観察されなかったが、テドラーバッグでは、7.89 ppmまで濃度が低下し、ビール瓶のほうが試料採取容器として適当であることが明らかになった。

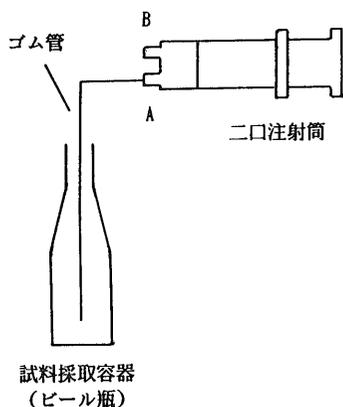
試料採取容器への空気試料の導入法としては試料採取容器であるビール瓶の蓋を開け放置する方法と、二口注射筒を用いて現地の空気を強制的に注入する方法の二種類について検討を行った。ビール瓶に9.95 ppmのメタンを封入し、これをメタン濃度1.88 ppmの雰囲気下で(地質調査所内)5分間放置し、そのメタン濃度を測定したところ、8.71 ppmという値を示し、放置するのみで

第2表 ブランクテストの繰り返し測定結果

Table 2 Repeated analyses of procedural blank

	concentration (ppb)								
	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂	iso-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₆	iso-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂
1	0.083	0.36	nd	0.18	nd	nd	nd	nd	0.076
2	0.050	0.33	nd	0.26	0.025	nd	0.053	0.061	0.020
3	0.058	0.26	nd	0.27	0.024	0.026	0.040	nd	nd
4	0.084	0.33	0.046	0.25	0.039	0.026	0.040	nd	nd
mean	0.062	0.32	0.012	0.24	0.022	0.013	0.033	0.015	0.024

nd: not detected



第4図 空気試料採取システム
Fig. 4 Collection system of atmospheric sample

は瓶内の気体は充分置換されることが明らかになった。二口注射筒を用いる場合の試料導入の方法については Fig. 4 に示す。まず、二口注射器(容量 100 ml)の口 A をゴム管に接続し、この先をビール瓶の底まで挿入しておく。その後ビニール製手袋を装着した手で A をふさぎながら、シリンダーを引き現地の空気を注射筒内に引き入れる。次に、B をふさいで A を開いてシリンダーを押し込み、現地の空気をビール瓶内に導入する。この操作を繰り返すことにより、瓶内に現地の空気が満たされる。この方法により、メタン濃度 8.71 ppm の瓶内に上述した 1.88 ppm の空気を 5 l 吹き込み、瓶内のメタン濃度を測定したところ、1.88 ppm であった。このことにより、試料容器内の空気を現地の空気では置換するには二口注射器法により 5 l の空気を注入すれば充分であることが明らかになった。

以上のように、本法により空気中の軽質炭化水素の測定が可能になった。

文 献

Blake, D.R., Hurst, D.F., Smith, Jr., T.W., Whipple, W.J., Chen, T., Blake, N.J. and Rowland, F.S. (1982) Summertime measurements of selected nonmethane hydrocarbons in the Arctic and Subarctic during the 1988 Arctic boundary layer expedition (ABLE 3). *J. Geophys. Res.*, vol. 97, p. 16559-16588.

Chameides W.L. and Cicerone R. J. (1978) Effects of nonmethane hydrocarbons in the

atmosphere. *J. Geophys. Res.*, vol. 83, p. 947-952.

Donahue, N.M., Prinn, R.G. (1993) In situ non-methane hydrocarbon measurements on SAGA 3. *J. Geophys. Res.*, vol. 98, p. 16915-16932.

Grenda, R.N. and Goldstein, H.W. (1977) Nonurban measurements of methane and ethane under varying atmospheric conditions. *J. Geophys. Res.*, vol. 82, p. 5923-5927.

Greenberg, J. P. and Zimmerman, P.R. (1984) Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental, and marine atmosphere. *J. Geophys. Res.*, vol. 89, 4767-4778.

猪狩俊一郎(1995) メタンを主成分とするガス中の微量軽質炭化水素の測定法, 地球化学, vol. 29, p. 17-23.

Logan, J.A., Prather, M.J., Wofsy, S.C. and McElroy, M.B. (1981) Tropospheric chemistry: A global perspective. *J. Geophys. Res.*, vol. 86, 7120-7254.

Lonneman, W.A., Seila, R.L. and Bufalini, J.J. (1978) Ambient air hydrocarbon concentration in Florida. *Environ. Sci. and Tech.*, vol. 12, 459-463.

Rudolph, J. and Enhalt, D.H. (1981) Measurements of C₂-C₅ hydrocarbons over the north Atlantic. *J. Geophys. Res.*, vol. 86, 11959-11964.

Seinfeld, J. H. (1989) Urban air pollution: State of the science. *Science*, vol. 243, p. 745-752.

Uno, I., Wakamatsu, S., Wadden, R. A., Konno, S. and Koshio, H. (1985) Evaluation of hydrocarbon reactivity in urban air. *Atmos. Environ.*, vol. 19, p. 1283-1293.

Whiticar, M.J. (1990) A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane. *Org. Geochem.*, vol. 16, p. 531-547.

Zimmerman, P.R., Greenberg, J.P. and Westberg, C.E. (1988) Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer. *J. Geophys. Res.*, vol. 93, p. 1407-1416.

(受付: 1995年7月17日; 受理: 1995年8月22日)