

炭化水素成分分析における 中沸点成分再濃縮システムの開発

Development of “MBP Reserving System” for Hydrocarbon Component Analysis

昆野 信也

要 旨

環境大気を対象とする炭化水素成分分析の一法として、多試料分析作業に適用でき、炭化水素各成分の詳細な空間濃度分布についての情報蓄積に利用できる、中沸点成分再濃縮システムと呼ぶ分析流路系を開発した。

これは低沸点成分用と中沸点成分用に個別に開発された技法に改良を行い、連動させたもので、試料当たり70分の周期でC₂~C₉にわたる約50成分の展開検出を行うものである。そのサンプルサイズは750mlで、各成分0.1 ppbの濃度分解能と、C₂成分分離、キシレン異性体分離という成分分解能を持つ。

1 緒言

環境大気中の炭化水素成分分析は光化学反応研究の一手段であるが、その作業目的が反応関与成分の検策にある場合、大気中のガス状炭化水素すべてが分析対象になる。ただし、メタンが光化学的に不活性であることにより除外できるので、炭素数2以上を対象として、水素炎イオン化検出器(FID)を装備したガスクロマトグラフ(GC)を用い、試料の深冷却濃縮と加熱導入を伴ったエリクションメソッドを基本に、低沸点成分用あるいは中高沸点成分用の分析技法が各種構築されている。しかし、いずれの方法を採っても、その適用範囲は炭素数9以下であるため、成分検策の立場からの技術開発は適用範囲の拡大をめざし、成分分解能および濃度分解能の飛躍的高度化を志向することとなる。

一方、光化学反応の研究が、反応モデルと現実の反応との整合性を検討する段階に至れば、炭化水素成分分析の作業目的も、いくつかの活性成分と背景としての不活性成分に着目して、それ等の光化学反応による濃度変化の過程を克明に追跡することによって来る。そしてこれに対応する技術的内容は、着目すべき成分の含まれる分析対象範囲において、反応解析に必要な

成分分解能と濃度分解能で、時系列的取扱いに有効な形で、分析値を集積することである。この場合の着目すべき成分とは反応関与成分の検策結果から導びかれるが、現在までに成分検策に適用された技法によって反応を追うに足る濃度分解能で定量できた範囲にある。従って分析値を任意に集積するには既存の技法で対応可能であるが、時系列的取扱いへの適応という点で、成分検策の場合とは桁違いの試料数が予定され、その技法は一貫した多試料分析作業を支えるための高能率の分析システムとして再構築される必要がある。

著者はこの技法再構築に関する試行として、既存の低沸点成分用の技法と中高沸点成分用の技法を連動させ、1台のGCで運用することを検討した。その際、特に中沸点成分分析において成分分解能を維持したまま展開所要時間を短縮化するには、対象範囲に明確な上限を設ける必要が生じた。そこで、低沸点領域と同程度の濃度分解能で分析値を得ることのできる範囲を新たに中沸点領域として定義し直し、大気中のガス状炭化水素を、低沸点(LBP)、中沸点(MBP)、高沸点(HBP)の3領域に分割し、高能率分析法になじまない成分群はHBP領域に含め、分析対象から除外した。このような領域設定のうえで、LBP領域に気・固クロマトを、MBP領域に気・液クロマトを適

用した。そして、GCのデュアル流路を利用して、一旦導入した試料のMBP成分をバックフラッシュ流路内で一時凍結するという構想で、両領域用の技法の連動が実現でき、中沸点成分再濃縮システムと呼ぶ分析流路系を開発したので報告する。

2 分析対象範囲と適用技法

大気試料を扱う成分分析作業において、充填カラムはWCOTカラムに較べ能率化を図る面では多くの利点を持つ。その主たる理由は、WCOTカラムで展開する場合、試料をあらかじめ脱水しておくことは決定的に重要であるが、充填カラムの場合は特にこれを必要とはしないことである。充填カラムを利用した大気中の炭化水素の成分分析例は多数残されているが、いくつかの技法を並行使用しても、定量値の得られている範囲はC₂~C₈となっている。これは充填カラム使用の場合に分析者が成分同定に責任を負える範囲であり、一技法系統の限界とも言える。WCOTカラムを使用した例¹⁾によれば、充填カラム使用の場合より圧倒的に高い成分分解能を利用してC₉成分の同定に成功しているが、サンプルサイズは充填カラム使用の場合の4倍を要し、展開所要時間も約6倍となっている。つまりWCOTカラムの使用は、成分検策用の高度な技法ではあるが、多試料分析には不相当である。ここで、本研究における分析対象範囲をC₂~C₈とし、C₉以上はHBP領域として対象範囲から外すものとする。

成分分析の対象となる範囲が決ったら、その範囲をカバーする何種類かの多成分標準試料を作製するが、標準試料用の純品試薬は常温で気体のものも液体のものもあって、沸点範囲によってその保存方法、標準試料作製法、用時に確保し得る精度等がそれぞれ異なる。C₄以下は常温において気体であるため、純ガスか希釈ガスの標準品を入手でき、これを適宜希釈して標準試料とすることができる。また、C₆以上は液体で、実験室内に試薬ビンの密栓だけで保存でき、マイクロシリンジで正確に取り出し得る。そしてこれを真空容器に注入すれば、ほとんど瞬時に気化し、希釈用ガスで常圧にもどせば標準試料となる。しかるに、C₉の成分群の沸点は常温付近ないしは若干高い程度であるため、実験室内に保存できず、冷蔵しなければならない。そして試薬ビンから取り出すには、同じ温度に冷却したマイクロシリンジを用いる必要があり、この状態から真空容器を用いて標準試料を作製しても、有効数字二

桁の再現性は確保し難い。すなわち、作製される標準試料の用時の機能性から、C₂~C₄およびC₆~C₈は必然的に別領域となる。そこでC₅成分をどちらの領域に入れるのが適当であるかは議論の分れるところであるが、従来の低沸点炭化水素の解析上の取扱い²⁾からは低沸点側に入る。また、低沸点用の分析系と中高沸点用の分析系を別々に運用する場合には、C₅成分の応答量を両系で比較して、両系の定量感度の整合を図る方法³⁾をとっており、中高沸点用の分析系でも定量可能範囲である。本研究では後述する分析上のメリットから、暫定的にC₂~C₄をLBP領域とし、C₅~C₈をMBP領域としておく。

次に両領域用に検討する基本分析技法であるが、分析系の成分分解能はカラムの性質によって決り、濃度分解能はサンプルサイズと分析系のバックグラウンドによって決る。サンプルサイズと取扱い方法は与件として、容量1 lのガラス製真空ビンに1気圧で封入された試料から、750ml分だけ液体酸素冷却で濃縮し、熱湯加熱により分析系に導入するものとしておく。また、LBP、MBP両領域でそれぞれ最低限達成すべき成分分解能を規定しておくこと、システムとしての適用が想定される作業から、LBP領域ではエタン、エチレン、アセチレンの完全分離定量、MBP領域ではキシレン異性体の完全分離定量がそれぞれ導かれる。そのうえで同一昇温プログラムで使用でき、分析系のバックグラウンドを充分低く保つことの可能なもの、つまり10³MΩ-0.02Vのアッテネーションで、各々シングルフレームで昇温をかけた場合、分析期間中のベースラインの上昇がフルスケールの10%程度におさえられるカラムという条件を与えると、表1に示す仕様の組合せが目下のところ最適と考えられる。

表1 連動させる基本技法用充填剤

用途領域	仕 様	適用範囲
LBP	80-100 Activated Alumina 150°C 8 hr aging	C ₂ ~C ₅
MBP	5% SP-1200+1.75% Benton34 80-100 Chromosorbw(AW-DMCS)	C ₅ ~C ₈
Temp.Prog.: 40°C-5°C/min-110°C		

3 実験用流路系

3.1 流路構成概念

流路設計の目的とするところは、バックフラッシュ

(以後BFと略称する)による領域分割と各領域成分用に用意したカラムへの時間差導入である。すなわち、全成分にプレカラムによる粗分離を行い、MBP領域以降に対してBFをかけて戻し、流路の一部に保持しておく。そしてLBP領域だけ先にメインカラムに送り、成分の分離検出完了と昇温プログラムの原点復帰を待って、MBP領域の展開を開始するというものである。

分離カラムでBFで受けた成分群は、必ずしも均一な分配傾向を持つわけではないので、カラムトップに戻された時点でかなりの分散を持ち、そのままメインカラムに導入されれば溶離の際にピーク形状は崩れる。GCの運用技術がエリクションメソッドに基礎をおく限り、導入時の分散の解消は定量精度を維持する上での必要条件である。従ってBFを受けて戻された成分群は、再度、冷却濃縮されなければならないが、再濃縮にはある程度の時間を必要とする。しかしまた、キャリアガスの純度が十分に高ければ、再濃縮に必要以上の時間をかけても何らの支障も生じない。このことを利用すれば、それぞれのメインカラムへの導入時間差は任意に確保できることになる。すなわち、LBP成分の分離検出期間はMBP領域のBFおよび再濃縮期間とし、MBP成分の分離検出条件が整うまで再濃縮状態を待期すれば良い(この状態をReservingと呼称する)。ただし、再濃縮を解除する時点で、再濃縮カラムはMBP成分用のカラムに接続されていなければならないので、8方コックを用いて2系統のキャリアを交差させてBFを行い、再濃縮はコックを介してMBP成分用のカラムの直前で行うような流路構成を考案した。

また、LBP成分はプレカラムから直接メインカラムに送られるので、定量精度の高いクロマトグラムを得ようとするなら、メインカラムには分散の少ない形で送られなければならない。従ってプレカラムにはLBP成分に対する分離能の低い充填剤を使用しなければならないが、このことはLBP成分がまとめて溶出すると共に、LBPとMBPの領域を分ける成分の溶離も近接することになる。つまりBFのタイミングには時間的余裕がほとんど無いということで、実用流路を試作するにあたっては、上記の流路構成に併せて、プレカラムのBFタイミングを実験的に決定できるような機構も組み込む必要があり、図1に示すような実験流路系を試作した。

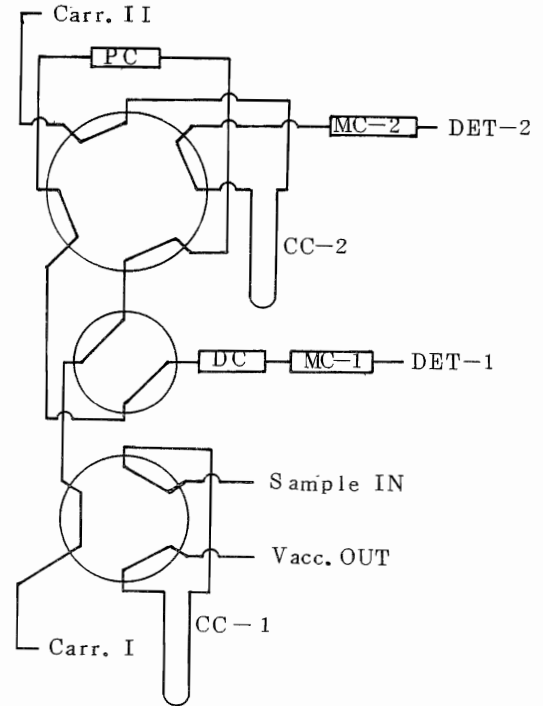


図1 流路系概念図

3.2 流路系の運用

図1は6方、4方、8方コックから成る流路切換システムの概念図であるが、実際の構成は3個のコックに耐熱仕様のものを用い、それぞれの背面にヒーターを仕込み、GCの恒温槽側面に取り付けた保温箱にまとめる。分離カラムは恒温槽側面に設けた通管孔を通して保温箱から直接槽内に収容し、2本の濃縮カラムのみ室内に露出させる。

濃縮用冷媒の液体酸素と導入用加熱剤の熱湯を濃縮カラムに接触させるためのデューワービンスタンドについては、市販のものはデューワービン1本を上下させる機能しか持っていないので、デューワービン支持面を、2本同時に搭載でき水平方向に互に1本分スライドできるように改造する。そして露出した2本の濃縮カラムは、下端を揃えて、デューワービン外殻の直径にあたる間隔で吊り下げられ、その下に2本のデューワービンが2本の濃縮カラムに軸を合せて上下できるようにスタンドを設置する(図2)。すなわち、初回濃縮カラムを加熱する操作で再濃縮カラムの冷却も実行する構成である。

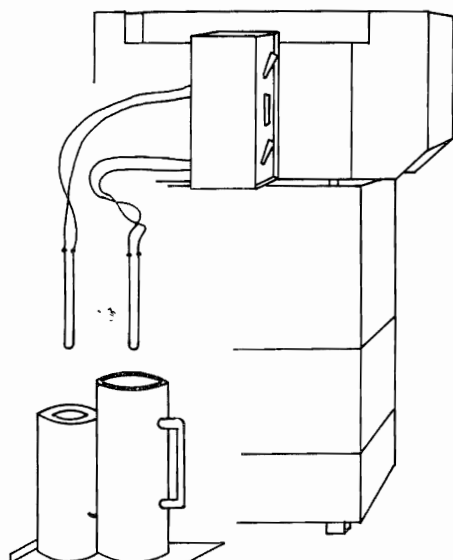


図2 島津GC-4 BMへの装着例

系全体のレイアウトは図2のようになるが、個々のパーツ機能は図1により説明される。すなわち、6方コックは初回濃縮カラム (CC-1) を用いて、試料を冷却濃縮-加熱導入によってI側のキャリアーにのせるためのもので、8方コックはI側から送られた試料をプレカラム (PC) に導入し、LBP成分がメインカラム (MC-1) に送り出されたら切り換えて、II側のキャリアーでプレカラムのBFを行う。MC-1ではI側のキャリアーでそのままLBP成分の展開を昇温によって行い、BFされたMBP成分は再濃縮カラム (CC-2) に冷却濃縮 (リザーブ) される。

LBP成分がDET-1で検出され、必要なクロマトグラムが得られたら、GCの昇温プログラムを停止させて恒温槽の冷却を行い、検出器信号の取得回路を切換えて、DET-2を使ってのクロマトグラム作成に備える。そして8方コックを元にもどせば、CC-2は冷却されたままメインカラム (MC-2) に接続され、II側のキャリアーでリザーブ分を送り出す準備は完了する。あとは恒温槽が初期等温に保持されたらCC-2から液体酸素を外し、熱湯で加熱してやればリザーブ分はMC-2に送り出され、MBP成分の展開が始まるので再び昇温プログラムを開始する。

4方コックは8方コックを固定したままプレカラムをBFするために設置されており、領域境界成分で構成される標準試料を使ってBFタイミングを実験的に探る目的を持っている。4方コックの切換えにより、

プレカラムはI側のキャリアーでBFされ、BF分は、BF所用時間だけ遅れてMC-1に導かれるので、クロマトグラム上に生ずる空白域により、分割された2成分間が明らかとなる。そして最適な分割成分間とその分割を実行するBFタイミングが決定されたら、4方コックは固定され、大気試料を分析する際には使用しない。

なお、検出器信号の取得回路の切換えによって記録計のベースレベルが変動することは、連続作業上、非常に不都合なので、I側およびII側のキャリアー流量は正確に合せたうえで、初期等温でのベースレベルを一致させるために水素流量を調整する。ここで生ずる2基のFIDの検出感度差は後述する方法で測定し、DET-1に対するDET-2の出力補正係数として求める。表2に2基のFIDの検出条件例とその場合の感度補正係数を示す。

表2 FID検出条件例

Detector No.	FID Gas Flow (ml/min)			Correcting coeff.
	N ₂ (B)	H ₂	Air	
DET-1	38.5	46.0	740	1.00
DET-2	37.5	42.0	740	0.91

Attenuation; 10³ MΩ -0.02V

4 検討

4.1 ダミーカラム

MBP領域においてはキシレン異性体の完全分離が最低条件であったので、できる限りm、p-キシレンの分離を良くすることと、分析所要時間を短くすることの兼ね合いで、MC-2のカラム長さを3.5mにとった。

一方、LBP領域ではC₆成分の完全分離は活性アルミナの高分解能により、MC-1は1.5mで充分である。

しかしながら、このままで流路系を構成すると、両カラムの通気抵抗の差が大きすぎ、流路切換え時にはGCの質量流量調整器の作動範囲を外れるので、キャリアー流量が変動し、記録計のベースラインは大きく浮き上る。これを解消するには活性アルミナカラムを3.5mにとれば良いが、それではLBP領域の分析所要時間がかかりすぎる。そこで不足する通気抵抗を与え、かつLBP成分を速やかに通過させるダミーカラム (DC) が必要となり、プレカラムと同時に検討し

た結果、同粒度の5%アピエゾンLの2mカラムをダミーに採用することで、流路切換え時のベースライン変動は充分許容できるまでに縮小した。

4.2 プレカラム充填剤とBFタイミング

プレカラム(PC)の充填剤にはLBP成分に対する分離能の低いものが好ましいことは前述したが、これは中高沸点炭化水素用の無極性液相ならほとんどが該当する。しかし余り分離能が低くて、領域境界の2成分が重畳するようではPCとしての機能は無いことになる。そこでPCでの領域分割は40℃の初期等温に保持している期間に実施するものとして、カラム長さ2mで、アピエゾンLとSP1200・ベントン34を試験したところ、アピエゾンLの方は溶離が早く、C₄・C₅間で分割できるBFタイムはスタート後1分25秒になるが、前後に余裕はない。これに較べて、SP1200・ベントン34は若干溶離は遅いが、同じくC₄・C₅間で分割を行うBFタイムを1分40秒にとれば、前後にほぼ5秒づつの余裕が出る。

表3にSP1200・ベントン34の2mカラムをPCとして組み込んだ場合の分割可能成分間とそのBFタイミングのバリエーションを示す。

表3 成分間分割のBFタイミング

分割境界	BF time	許容幅
C ₃ /C ₄	1'18"	余裕なし
C ₄ /C ₅	1'40"	±5"
C ₅ /C ₆	2'15"	±5"

PC; 5%SP-1200+1.75%Benton34 2m
Col. Temp.; 40.0±0.2℃ IT

C₅・C₆で分割することにすれば、アピエゾンLも使えるが、溶離の早さはPCよりDCに適しており、また次節で述べるメリットのため、C₆をMBP領域に入れておきたいので、PC充填剤にはSP1200・ベントン34を採用して、スタート後1分40秒をBFタイムとした。なお、大気試料の分析の際、何らかの理由で1分40秒にBFがかけられなかった場合でも、直ちに失敗にはならず、2分10秒から10秒間にBFがかけられれば、C₆成分はLBP側でも定量できるので、一貫した分析値は得られる。

4.3 LBP成分に対するアルミナの活性

本流路系ではLBP領域に対して、活性アルミナを

純粋な気・固クロマトで使用しているが、大気試料の750mlから各成分0.1ppbの濃度分解能で定量を行うに、必要があつたことである。

活性アルミナカラムに大気試料を導入すると、その度毎に活性は少しづつ低下し、その結果として不飽和成分の溶離は少しづつ早くなる。すなわち、飽和成分のピーク群を背景に不飽和成分のピークが動き回るように見えるわけであるが、特にアセチレンの動きは大きい。これはチャート解析上の不都合ではあるので、防止策として活性アルミナに液相コーティング施し、初めから活性を抑制しておく方法も良く使われる。しかしこれによって、分離段数の低下と系のバックグラウンドの増加が起り、750mlのサンプルサイズでは、0.5~1ppbの濃度分解能しか得られない²⁾

システム上の要請はC₆成分の完全分離が条件なので活性アルミナは150℃8時間焼成としたが、成分の溶出は図3のクロマトグラムのような順序である。すなわち、アセチレンをn-ブタンの後に、離れて溶出させる活性度をとるが、これ以上焼成して活性を上げるとプロピレンがi-ブタンに重なってしまうため、この活性度から大気試料の導入を行う。導入毎に順次活性は低下し、プロピレンはi-ブタンから離れるようになるが、アセチレンがn-ブタンに接近して来る。そして、7~8回目の導入でアセチレンのリードはn-ブタンのテールにかかるので、原則として6回の導入毎にカラム交換が必要である。なお、活性の低下したカラムは150℃3時間焼成で元の活性度にもどり、何度でもくり返し使用は可能である。

このような煩雑な手順で維持する濃度分解能も、航空機調査に適用できるシステムを前提としてのことであるが、その他にも相応のメリットを持っていて、沿道環境はもとより、多少とも自動車排気ガスの汚染を被っている環境からなら、ブテンおよびブタジエンを検出定量できる。ブテンやブタジエンの溶離は図3のように、アセチレンよりかなり遅れ、もしC₆成分をLBP領域で扱おうとすれば、i-ペンタンとの重畳は避けられない。図中の点線で示したピーク位置はC₅・C₆間で領域分割を行った場合、LBP側で形成されるi-ペンタンとn-ペンタンのピーク位置である。この場合の活性度ではi-ペンタンにi-ブテンが、更に活性が低下するとi-ブテンは離れるが1,3-ブタジエンが重なる。

C₆成分はどちらの領域で扱おうと、定量対象はi-ペンタンとn-ペンタンで変りはないので、C₆をMBP領域に含めた方が有利である。また、ブテンの検出を断

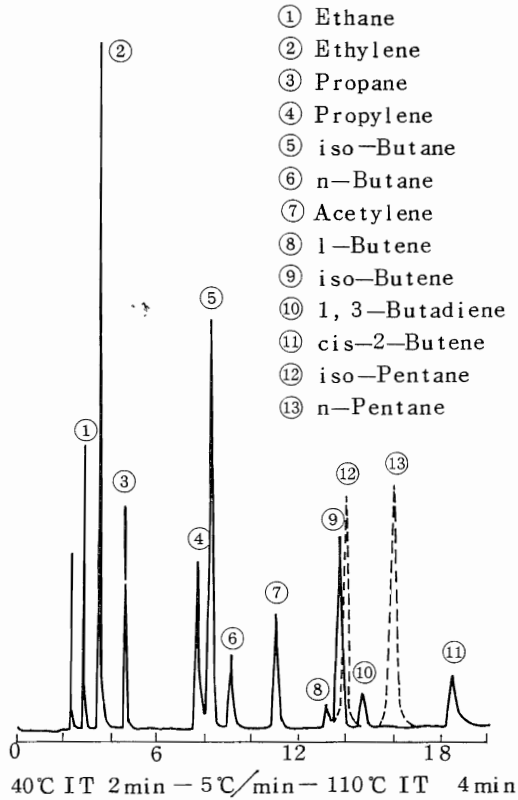


図3 LBP成分の展開

念すれば、LBP領域の展開所要時間は12分で済む。

4.4 濃縮カラム充填物

C₂~C₈を一括して扱う場合、濃縮においてC₂成分は保持しにくく、加熱導入の際にC₈成分は離脱しにくいという問題を抱える。これは初回濃縮カラム(CC-1)の充填物選択に係るジレンマであって、再濃縮においてはC₈以上の成分が対象なので、保持についての問題はない。従って再濃縮カラム(CC-2)では加熱時の離脱を重視して、これを扱う8方コックも常時100°Cに加熱してあり、充填物も30-60メッシュガラスビーズである。しかるに、CC-1にガラスビーズを用いると、C₈成分の回収はBFおよび再濃縮を経てもある程度水準に保てるが、C₂成分の回収が安定しない。これを濃縮時の不完全保持と見て、CC-1に多孔質のセライトを充填したところ、C₂成分の回収は安定したが、MBP領域ではC₆のみならず、C₇の回収率まで弱干低下した。

システムとしての運用は、GCのデュアル流路と2

基のFIDを使用するので、一方を基準にして他方に出力補正を行うことになる。LBP領域とMBP領域での標準ガス作製の精度、成分の容器内吸着等を考慮すれば、当然LBP領域を基準にとる方が有利である。従ってCC-1には、MBP領域で回収率の低下する成分があっても、それは追って補正を行うこととして、C₂成分の保持を優先させて、30-60メッシュセライト545を充填した。

4.5 検量法とMBP領域の回収率

検量は、LBP領域でエタン、プロパン、n-ブタンのメタン換算統合検量線を作成し、このドーズ・レスポンスを基準とする。MBP領域では成分によって回収率に差が出るので、n-ヘキサンの回収率を100%として、他の成分の回収率を求める。LBP領域とMBP領域の検出感度の整合は、n-ブタン、i-ペンタン、n-ペンタン、n-ヘキサンから成る混合標準ガスを用いて、C₆成分をLBP側で検出することとMBP側で検出することをくり返し、C₆成分濃度をn-ブタンとn-ヘキサンで校正しながら、LBP側のDET-1を基準にMBP側のDET-2の感度補正を行う。補正例については表2に掲載した。

初回濃縮カラムにはセライトが充填されているので、C₇およびC₈成分の回収率が低下しており、MBP領域の濃度計算では回収率の決定がキーポイントとなる。真空ビンから初回濃縮、BFを受けての再濃縮、そしてメインカラムを経て検出に至るまでの総合回収率は成分毎の異なる。MBP領域の展開所要時間は20分であるが、その割には定量対象となり得る成分数は36~40あって、個別に回収率を決定することは事実上不可能である。そこで比較的高濃度となるBTXについて回収率を求め、これを一定の容離範囲に拡大して適用するものとした。

1ℓ真空ビンから750mlを濃縮してシステムに導入した場合、n-ヘキサンの回収率を100%とすると、BTXの回収率は表4の通りである。

表4 MBP領域におけるBTXの回収率

Component	Recovery (%)	
	2~5ppm	2~5ppb
Benzene	100	98
Toluene	92	81
Ethylbenzene	85	62
o-Xylene	78	56

(each order 6 run)

5 結 言

充填カラムを使用したFID-GCで、低沸点成分用と中沸点成分用に個別に開発された技法を、連続して運用する流路系の考案があり、これを環境大気レベルの炭化水素成分分析に適用するため、その系の具備すべき諸条件について検討した。その結果として、個々の技法の持つ性能をほとんど損うことなく展開所要時間を短縮化し、連動させることでさらに若干の新しい性能を付与する形で、試料当たり70分の周期でC₂~C₉まで一貫して分析できる技法を構築できた。そして、この諸条件を盛り込んだ流路系を中沸点成分再濃縮システムと呼ぶことにする。

本システムの実用性については、そのプロトタイプが昭和56年に国立公害研究所の実施した南関東航空機調査に適用され、192試料について分析値が集積された。この集積は光化学反応モデルの解析や検証に使用できており、これを利用した反応研究については、既に三報^{4,5,6)}が発表されている。

なお、本研究の一部は昭和57年の第23回大気汚染学会において報告した。

文 献

- 1) 移動用光化学スモッグチャンバーによる調査報告書 (昭和51年度環境庁委託調査), 172~188
日本環境衛生センター (昭和51年11月)
- 2) 昆野信也: 航空機による炭化水素成分の移動調査, 国立公害研究所研究報告, [44] 143~155 (1983)
- 3) 昆野信也ら: 航空機による炭化水素の測定結果, 第22回大気汚染学会講演要旨集, 224 (1981)
- 4) 鶴野伊津志ら: 環境大気中における非メタン炭化水素の光化学反応性評価, 国立公害研究所研究報告, [61] 29~45 (1984)
- 5) 鈴木睦ら: 環境大気中のOHラジカル濃度とナイトレート生成の関係, 国立公害研究所研究報告, [61] 113~130 (1984)
- 6) Uno I, et al: Evaluation of Hydrocarbon Reactivity in Urban Air, Atmospheric Environment, 19 (8) 1283-1293 (1985)