

発生源用炭化水素測定装置の基礎的性能について*

村上 武 弘**・須山 芳 明**・才木 義 夫**

1. まえがき

工場等から排出される炭化水素類は光化学スモッグの原因物質の1つであり、その排出濃度の実態を正確に把握することは光化学スモッグ防止のための行政施策を進める上において重要である。

現在、工場等から排出される炭化水素類の測定は真空びんあるいはバッグ等に現場で採取した試料について、直接 FID 付ガスクロマトグラフに導入して分析する方法が一般に行われているが、この方法では個々の炭化水素の FID の応答性の相違に問題があり、分析精度の点で検討の余地が残されていた。

一方、米国においては、特に、カリフォルニア州のロスアンゼルス地域において、光化学スモッグ対策の一環として発生源炭化水素の測定が古くから行われている¹⁾。そこで採用されている方法は現場で採取した試料をメタンと非メタン成分に分離後、非メタン成分について酸化炉で炭酸ガスとし、非分散型赤外線吸収法で分析する方法であるが、この方法では前述の個々の炭化水素の応答性に関係なく分析することができる。また、米国の環境保護庁においても発生源炭化水素の規制を行ううえでの標準測定方法を検討している^{2,3)}が、その中でも前述のロスアンゼルス地域の大气規制局で用いている酸化方式を取り入れた炭素換算値としての非メタン炭化水素の測定方法を基にした方法が考えられている。

わが国においては、環境用炭化水素自動測定機については、従来から性能向上の努力がなされている⁴⁾が、発生源炭化水素測定装置については、未だ、未開発であった。今回、前述の米国で採用されている酸化還元方式を取り入れた装置が3社で開発されたので、本研究ではそれらの基本的な性能試験を行ったものである。

実験は酸化炉、還元炉を組み入れた発生源炭化水素測定装置3機種について、基礎的性能試験および各種の模擬排ガスを用いた実測定試験を行い、また併せて、希釈装置を用いて、模擬排ガスを希釈し環境用炭化水素自動

測定機で分析する試験を行い、発生源炭化水素測定装置について技術的な評価を行ったものである。

なお、本研究は昭和54年度環境庁委託研究として実施したものである。

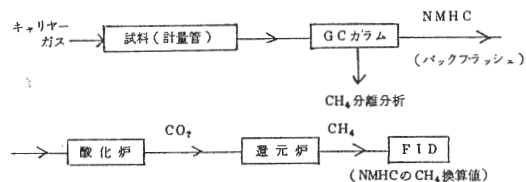


図1 発生源炭化水素測定装置の基本原理図

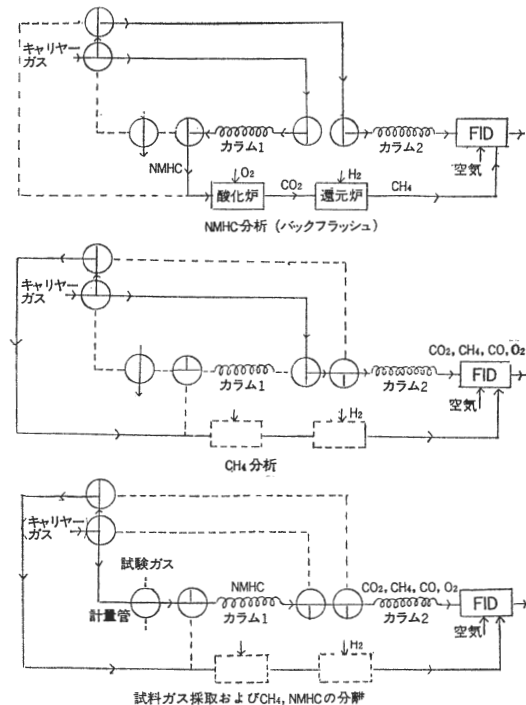


図2 発生源炭化水素測定装置のガス流路図(例)

* Studies on Accuracy of Analyzers for Hydrocarbons in Stationary Sources

** Takehiro MURAKAMI, Yoshiaki SUYAMA, Yoshio SAIKI (神奈川県公害センター京浜支所) Kanagawa Prefectural Environmental Center, Keihin Branch

表 1 発生源炭化水素測定装置の主な仕様

項目 \ 機種	A	B	C
測定原理	メタン変換 FID ガスクロマトグラフ法	同 左	同 左
測定成分	CH ₄ non CH ₄ (CH ₄ として)	同 左	同 左
酸化炉用燃焼ガス	不要* (特殊触媒使用)	5% O ₂ (in N ₂) キャリアーガス兼用	O ₂
測定レンジ	0-100, 0-1,000 0-10,000 ppm C	同 左	同 左
レンジ切換方式	手 動 (FID 抵抗切換え)	同 左 (計量管交換)	同 左 (FID 抵抗切換え)
試料量 (1回)	5 ml (回路置換のため 200~300 ml)	0.06~3 ml (濃度レンジにより異なる) (同 左)	1 ml (同 左)
試料導入方法	押込方法 (ポンベ, 注射器, バッグ可)	同 左 (ポンベ, 注射器, バッグによる押込及び吸引可)	同 左 (ポンベ, 注射器, バッグ可)
測定サイクル	20分	約 17分	20分 (クロマトを見て短縮可能)
クロマトグラフ測定	可	同 左	同 左
キャリアーガス	N ₂	5% O ₂ (in N ₂)	N ₂

* 触媒再生時に O₂ が必要

2. 発生源炭化水素測定装置の測定原理

実験に用いた発生源炭化水素の測定装置は 3 社各 1 機種計 3 台であるが、測定原理はいずれも同じであり、図 1 に示すように炭化水素 (HC) を、まずガスクロマトグラフカラム (GC カラム) でその中に含まれているメタンを分離して非メタン成分のみとし、次いで、酸化炉に導いて酸化し二酸化炭素 (CO₂) とし、さらに還元炉に通じて CO₂ をメタン (CH₄) に変換し、FID によってその濃度を非メタン炭化水素 (NMHC) の CH₄ 換算値として測定するものである。

図 2 に流路図 (例) を示し、表 1 に 3 機種の主な仕様を示した。

3. 試験項目および方法

試験は標準ガスを用いた基礎的性能試験と模擬排ガス、工場排ガスを用いた実測定試験について行った。試験に用いた装置は発生源炭化水素測定装置 3 機種および環境用炭化水素測定装置 1 機種計 4 機種である。このうち、環境用の測定装置 (柳本非メタン炭化水素自動計測器 AG-201) は発生源用の高濃度ボンベガスを標準ガス希釈装置 (製鉄化学工業 (株) SDS-201 型) を用いて環境

濃度付近まで希釈して使用した。

使用した標準ガスおよび模擬排ガスのうち低沸点ガスは、主にボンベガスを使用し、その他のガスは 10 l 真空びんで作成した。ガスの装置への導入はボンベガスについてはステンレス配管を用いて行ったが、真空びんで作成したガスは注射器によって行った。なお、標準ガスおよび模擬排ガスの濃度は低沸点ガスについてはボンベ表示値を用いたが、高沸点ガスおよび加湿ガスについては FID ガスクロマトグラフ (島津 GC-6AM) による分析値を用いた。

試験項目および方法は次のとおりである。

3・1 発生源炭化水素測定装置の基礎的性能試験

3・1・1 ゼロおよびスバンドリフト

ゼロガスまたはメタン標準ガスを装置に通じ、一定時間ごとに指示値を読み取り、測定装置の安定性を調べ、次式から指示変動値、指示変動率を求めた。

(1) ゼロドリフト

指示変動値 (ppm C) = 20 時間経過後の指示値 (平均値 ppm C) - 最初の指示値 (平均値 ppm C)

指示変動率 (%) = $\frac{\text{指示変動値 (ppm C)}}{\text{レンジ (ppm C)}} \times 100$

(2) スパンドリフト

指示変動値(ppm C)=20時間メタン標準ガス導入時の指示値(平均値 ppm C)-最初のメタン標準ガス導入時の校正值(平均値 ppm C)

$$\text{指示変動率(\%)} = \frac{\text{指示変動値(ppm C)}}{\text{レンジ(ppm C)}} \times 100$$

3・1・2 指示誤差(直線性)

3種類の濃度の標準ガスを装置に導入し、指示値の直線性を調べ、次式から指示誤差、指示誤差率を求めた。

指示誤差(ppm C)=最高濃度の標準ガスで校正したときの指示値(平均値 ppm C)-表示値(ppm C)

$$\text{指示誤差率(\%)} = \frac{\text{指示誤差(ppm C)}}{\text{レンジ(ppm C)}} \times 100$$

3・1・3 再現性

スパンガスを3回連続して装置に導入し、指示値の偏差から再現性を調べ、次式から最大偏差値、最大偏差率を求めた。

最大偏差値(ppm C)=|平均値からの偏差が最大の指示値(ppm C)-指示値の平均値(ppm C)|

$$\text{最大偏差率(\%)} = \frac{\text{最大偏差値(ppm C)}}{\text{レンジ(ppm C)}} \times 100$$

3・1・4 酸化炉の酸化率

各測定装置の還元炉をバイパスにして、各測定装置に約 800 ppm C の炭化水素標準ガスを導入し、酸化率を調べ、次式から酸化率を求めた。この試験は試験期間中数回行った。

$$\text{酸化率(\%)} = \frac{\text{酸化炉還元炉ともにバイパスした時の指示値(ppm C)} - \text{酸化炉のみを通し還元炉をバイパスした時の指示値(ppm C)}}{\text{酸化炉、還元炉ともにバイパスした時の指示値(ppm C)}} \times 100$$

3・1・5 還元炉の還元率

酸化率を確認した後、各測定装置に約 800 ppm C のプロパン標準ガスを導入し、還元率を調べ、次式から還元率を求めた。この試験は試験期間中数回行った。

$$\text{還元率(\%)} = \frac{\text{酸化炉、還元炉ともに通した時の指示値(ppm C)} - \text{酸化炉のみを通し還元炉をバイパスした時の指示値(ppm C)}}{\text{表示値(ppm C)} - \text{酸化炉のみを通し還元炉をバイパスした時の指示値(ppm C)}} \times 100$$

3・2 実測定

3・2・1 模擬排ガスの測定

次の模擬排ガスを装置に導入して指示値を求め、ガスの表示値または分析値から指示誤差率を計算した。

- (1) 塗装排ガス(ベンゼン, トルエン, *o*-キシレン)
- (2) 塩素系排ガス(四塩化炭素, トリクロルエチレン, テトラクロルエチレン)
- (3) 石油化学プラント排ガス(エタン, エチレン, プ

ロパン, プロピレン, *n*-ブタン)

(4) 含酸素系排ガス(ホルムアルデヒド, 酢酸エチル, 酢酸 *n*-ブチル, メチルセロソルブ, エチルセロソルブ)

(5) 光化学反応性の強い排ガス(ブタジエン)

(6) 水分を含んだ排ガス(プロパン, 酢酸エチル)

なお、環境用炭化水素測定装置を用いた試験では、試料ガスを 2~5 kg f/cm² で希釈装置に導入するために、試料としては表 4 に示した13種類のボンベガスをを用いた。

3・2・2 工場排ガスの測定

次の3種類の工場排ガスを真空びんで採取し、純空気で約 800 ppm C に希釈した後、注射器を用いて測定装置にガスを導入し、非メタン炭化水素濃度(ppm C 値)を求めた。また、同時に FID ガスクロマトグラフ(島津 GC-6AM)によってその成分分析を行った。

- (1) 有機溶剤型塗料の塗装工程の排ガス
- (2) ガソリン給油所におけるガソリン給油時の排ガス
- (3) フェノール樹脂を使用した鋳型製造工程の排ガス

4. 結果および考察

4・1 発生源炭化水素測定装置の基礎的性能試験結果

4・1・1 ゼロおよびスパンドリフト

ゼロドリフト試験はゼロガス(純空気)を装置に導入し続け、20時間後の指示値の変動を調べることによって行った。指示値は最初と終了時各々3回ずつ読み、それぞれの平均値を求め、指示変動値、指示変動率を求めた。測定レンジは 100 ppm C, 1,000 ppm C, 10,000 ppm C の3段階である。測定結果を表 2 に示したがゼロドリフトは指示変動率で機種 A 0.0~+0.1%, 機種 B -0.3~+0.8%, 機種 C -1.1~0.0% で、各機種で指示変動率の絶対値は低レンジの場合の方が高レンジに比べて高かった。

発生源炭化水素測定装置については未だ JIS 規格がないが、大気中炭化水素自動計測器の JIS (B-7956) (以下 JIS B-7956 と略す) ではゼロドリフトがフルスケールの ±1% 以内と規定されているが、今回の調査結果では機種 C の 100 ppm C レンジ(-1.1%) の場合を除いてこの規格の範囲内であった。

スパンドリフト試験はフルスケールの約 80% の濃度のメタン標準ガスを装置に導入してスパン校正を行った後、20時間ゼロガスの連続分析を行い、その後再び最初に用いたメタン標準ガスを導入して、指示値の変動を見た。指示値は各々3回ずつ読み、それぞれの平均値を求め、指示変動値、指示変動率を求めた。測定レンジは 100 ppm C, 1,000 ppm C, 10,000 ppm C の3段階である。測定結果を表 2 に示したがスパンドリフトは指示誤

表2 発生源炭化水素測定装置の基礎的性能試験結果

項目	機種	A	B	C
ゼロドリフト (指示変動率%)	100 ppm C レンジ	0.1	0.8	1.1
	1,000 //	0.0	-0.3	-0.1
	10,000 //	0.0	0.0	0.0
スバンドリフト (指示変動率%)	100 ppm C レンジ	0.9	2.0	-6.0
	1,000 //	0.4	-1.0	-0.9
	10,000 //	1.6	0.3	-1.5
指示誤差 (指示誤差率%)	100 ppm C レンジ	0.1, -0.1	0.5, 0.9	2.4, 2.6
	1,000 //	-0.2, 0.0	0.0, 0.0	0.7, 1.3
	10,000 //	0.1, 1.6	-0.1, 0.5	0.9, 1.5
再現性 (最大偏差率%)	100 ppm C レンジ	0.0	0.3	0.6
	1,000 //	0.1	0.2	0.2
	10,000 //	0.2	0.1	0.1
酸化炉の酸化率 (%)	プロパン	100	100	100
	ベンゼン	100	100	100
	トリクロルエチレン	100	99.7	100
還元炉の還元率 (%)	プロパン	97.1	99.9	99.5

差率で機種A +0.4~+1.6%, 機種B -1.0~+2.0%, 機種C -6.0~-0.9%で, 各機種で指示変動率の絶対値はゼロドリフトの場合と同じく, 低レンジの場合の方が高レンジに比べて高かった。

JIS B-7956 ではスバンドリフトはフルスケールの±2%以内と規定されているが, 今回の調査結果では機種Cの100 ppm C レンジ (-6.0%) の場合を除いて, この規格の範囲内であった。

4・1・2 指示誤差 (直線性)

指示誤差試験は3種類 (フルスケールの約20%, 約40%, 約80%) の濃度のメタン標準ガスを装置に導入し, 指示値の誤差を調べることで行った。指示値は各々3回ずつ読み, それぞれの平均値から指示誤差, 指示誤差率を求めた。測定レンジは100 ppm C, 1,000 ppm C, 10,000 ppm C の3段階である。なお, スパン校正は3種類の標準ガスのうち, フルスケールの約80%の濃度のもので行った。測定結果を表2に示したが, 指示誤差率は機種A -0.2~+1.6%, 機種B -0.1~+0.9%, 機種C +0.7~+2.6%であり, いずれも各レンジで直線性が見られた。

JIS B-7956 では指示誤差の許容値は中間目盛付近でフルスケールの±5%以内と規定されているが, 今回の試験ではいずれの機種もこの規格の範囲内であった。

4・1・3 再現性

再現性試験は装置にメタン標準ガスを3回連続して導入し, 指示値の変動を調べることで行った。3回

の測定結果の平均値から最大偏差値, 最大偏差率を求めた。測定レンジは100 ppm C, 1,000 ppm C, 10,000 ppm C の3段階である。測定結果を表2に示したが最大偏差率は機種A 0.0~0.2%, 機種B 0.1~0.3%, 機種C 0.1~0.6%であった。

JIS B-7956 で規定されている再現性は平均値からの最大偏差がフルスケールの1%以下となっているが今回の試験ではいずれの装置もこの規格の範囲内であった。

4・1・4 酸化炉の酸化率

酸化炉の酸化率試験は試料ガスが装置の酸化炉のみを通り, 還元炉をバイパスする状態にして標準ガスを導入し指示値の変動を調べることで行った。標準ガスとしては約800 ppmCのプロパン, ベンゼン, トリクロルエチレンの3種類を用い, 測定レンジは1,000 ppm Cで行った。

この試験では, 一定濃度の炭化水素を酸化炉に通じた場合, 酸化率が100%の場合にはその炭化水素はすべて二酸化炭素となり, FIDからの信号は0となり, したがって指示値は0 ppm Cとなる。試験結果を表2に示したが今回の試験ではいずれの機種についても3種類の標準ガスで酸化率は, 機種Bのみトリクロルエチレンで99.7%であったほかはいずれも100%であり測定上特に問題はないと思われる。

4・1・5 還元炉の還元率

還元炉の還元率試験は, まず装置の還元炉をバイパス

表 3 発生源炭化水素測定装置による模擬排ガスおよび工場排ガスの測定結果

炭化水素系 物質の成分等	機種等	表示 値は 分析 値 (ppm C)	機種 A		機種 B		機種 C	
			指示値 (ppm C)	指示誤差率 (%)	指示値 (ppm C)	指示誤差率 (%)	指示値 (ppm C)	指示誤差率 (%)
エタノン		796	794	-0.2	798	+0.1	801	+0.5
エチレン		782	781	-0.1	779	-0.3	775	-0.7
プロパン		816	801	-1.5	816	0.0	823	+0.7
プロピレン		834	803	-3.1	805	-2.9	835	+0.1
n-ブタン		884	873	-1.1	892	+0.8	898	+1.4
ベンゼン		856	856	-0.9	848	-1.7	875	+1.0
トルエン		842	848	+0.6	838	-0.4	803	-3.9
オキシレン		782	785	+0.3	775	-0.7	分析不能	—
四塩化炭素		532	541	+0.9	543	+1.1	555	+2.3
トリクロルエチレン		816	825	+0.7	838	+2.2	863	+4.7
テトラクロルエチレン		935	942	+0.5	944	+0.9	992	+5.7
ホルムアルデヒド		820	371	-44.9	797	-2.3	826	+0.6
酢酸エチル		808	610	-19.8	779	-2.9	817	+0.9
酢酸n-ブチル		728	660	-6.8	619	-10.9	728	0.0
メチルセロソルブ		675	650	-2.5	489	-18.6	685	+1.0
エチルセロソルブ		551	542	-0.9	351	-20.0	503	-4.8
ブタジエン		751	691	-6.0	739	-1.2	699	-5.2
プロパン加湿(相対湿度 76%)		816	791	-2.5	824	+0.6	804	-1.2
酢酸エチル加湿(//)		699	572	-12.7	665	-3.4	741	+4.2
混合ガス エタン(400 ppm) エチレン(391 ppm) プロパン(272 ppm) プロピレン(280 ppm) n-ブタン(230 ppm)		4,160	4,280	+1.2	4,080	-0.8	4,160	0.0
混合ガス ベンゼン(102 ppm) トルエン(77 ppm) オキシレン(66 ppm)		1,680	1,670	-0.1	1,700	+0.2	1,330	-3.5
混合ガス トリクロルエチレン(390 ppm) テトラクロルエチレン(420 ppm)		1,620	1,670	+0.5	1,760	+1.4	1,570	-0.5
塗装工程からの排ガス (2.0倍に純空気で希釈)		—	868	—	918	—	940	—
フェノール樹脂使用工程排ガス (1.4倍に純空気で希釈)		—	(730)	—	再現性 悪い	—	再現性 悪い	—
ガソリン給油所におけるガソリン 給油時の排ガス (780倍に純空気で希釈)		—	747	—	758	—	767	—

にして酸化炉に約 800 ppm C のプロパン標準ガスを導入し指示値を読む。この指示値と標準ガスの表示値の差にあたるプロパンは酸化炉で酸化され二酸化炭素となっていると考えられる。次に還元炉も通じた状態で同じプロパン標準ガスを通して指示値を読み取る。この時酸化炉で生成した二酸化炭素は還元炉で還元されてメタンとなっている。指示値は 3 回読み結果を表 2 に示したが還元率は 3 機種で若干ばらつき、平均値で機種 A 97.1%、機種 B 99.9%、機種 C 99.5% であり、還元率のわずかに低いものもあったが測定上の問題は少ないと思われる。

4.2 発生源炭化水素測定装置による模擬排ガスの測定結果

4.2.1 石油化学プラント排ガス

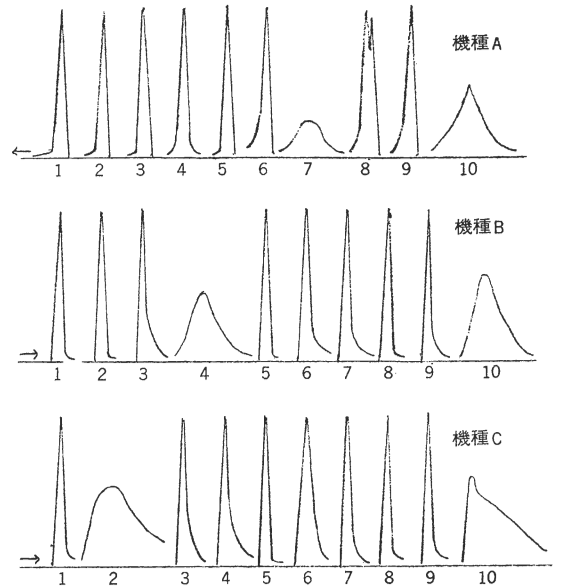
石油化学プラント等から排出される低級脂肪族炭化水素のうち、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、*n*-ブタンおよびそれらの混合ガスについて約 800 ppm C (混合ガスについては 4,160 ppm C) の標準ガスについて試験を行った。試験は 3 回行い、それらの平均値を求め指示誤差率を計算した。結果を表 3 に示したが指示誤差率は機種 A $-3.1 \sim +1.2\%$ 、機種 B $-2.9 \sim +0.8\%$ 、機種 C $-0.7 \sim +1.4\%$ であり、この種のガスについては各機種とも指示誤差は小さく測定上特に問題はないと思われる。

なお、各装置は濃度の測定とともにクロマトグラムの測定を同時に行うことができるが前記試料のクロマトグラムは、いずれも、各機種とも明瞭なピークを示し測定時間内で終了した。図 3 に代表例としてプロピレンのクロマトグラムを示した。

4.2.2 塗装排ガス

塗装排ガスの主成分であるベンゼン、トルエン、*o*-キシレンおよびそれらの混合ガスについて約 800 ppm C (混合ガスについては 1,680 ppm C) の標準ガスを用いて 4.2.1 と同様に試験を行った。結果を表 3 に示したが指示誤差率は機種 A $-0.9 \sim +0.6\%$ 、機種 B $-1.7 \sim +0.2\%$ であり、これらの機種については指示誤差は小さく問題はなかったが機種 C についてはベンゼン、トルエン、混合ガスについては $-3.9 \sim +0.1\%$ と小さい指示誤差率を示したが *o*-キシレンについては良好な結果が得られなかった。

図 3 に *o*-キシレンのクロマトグラムを示したが、機種 A、B についてはいずれもシャープな型を示しているのに対して機種 C はなだらかな型を示し測定周期内に終了していない。したがって機種 C については *o*-キシレンについてカラムの充てん剤等に問題があったものと思われる。なお、混合ガス中にも *o*-キシレンが含まれているが相対的な量の関係で影響が少なかったものと思われる。



- | | |
|-------------------|------------------|
| 1. プロピレン | 6. 酢酸エチル |
| 2. <i>o</i> -キシレン | 7. ホルムアルデヒド |
| 3. トリクロルエチレン | 8. 塗装排ガス |
| 4. メチルセロソルブ | 9. ガソリン給油所排ガス |
| 5. ブタジエン | 10. フェノール樹脂工場排ガス |

図 3 試料ガスの非メタン炭化水素のクロマトグラム (例)

4.2.3 塩素系排ガス

ドライクリーニング工程から排出されるトリクロルエチレン、テトラクロルエチレンとそれらの混合ガスおよび四塩化炭素について約 800 ppm C (混合ガスについては 1,620 ppm C) の標準ガスを用いて 4.2.1 と同様に試験を行った。結果を表 3 に示したが指示誤差率は機種 A $+0.5 \sim +0.9\%$ 、機種 B $+0.9 \sim +2.2\%$ 、機種 C $-0.5 \sim +5.7\%$ であり、指示誤差は機種 C で若干大きい傾向があるほかはおおむね小さく測定上の問題は少ないと思われる。

図 3 に代表例としてトリクロルエチレンのクロマトグラムを示したが各機種ともシャープな型を示し測定周期内に終了した。

4.2.4 含酸素系排ガス

含酸素系排ガス成分のうち、ホルムアルデヒド、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブについて約 800 ppm C の標準ガスを用いて 4.2.1 と同様に試験を行った。結果を表 3 に示したが指示誤差率は機種 C について $-4.8 \sim +1.0\%$ の範囲で小さかったが機種 A についてはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ (指示誤差率 -0.9 および -2.5%)、機種 B についてはホルムアルデヒド、酢酸エチル (-2.3 お

よび-2.9%) 以外は良好な結果は得られなかった。図3にクロマトグラムの例を示したが良好な結果の得られなかったものについては型がなだらかであり測定周期内に終了していない。したがって機種A, Bについては上記の含酸素化合物についてカラムの充てん剤等に問題があったものと思われる。

4・2・5 光化学反応性排ガス

光化学反応性排ガスとしてブタジエンについて751 ppm Cの標準ガスを用いて4・2・1と同様に試験を行った。結果を表3に示したが指示誤差率は機種A -6.0%, 機種B -1.2%, 機種C -5.2%であり、指示誤差は機種A, Cで若干大きかったが測定上の問題は少ないと思われる。クロマトグラムを図3に示したがいずれもほぼ測定周期内に終了した。

4・2・6 水分を含んだ排ガス

水分を含んだ排ガスとして約800 ppm Cのプロパンおよび酢酸エチル標準ガスを加湿して作成し、4・2・1と同様に試験を行った。結果を表3に示したが指示誤差率はプロパン加湿ガスについては3機種で-2.5~+0.6%であり指示誤差は低く問題はなかったが、酢酸エチル加湿ガスについては機種A -12.7%, 機種B -3.4%, 機種C +4.2%であり指示誤差は若干大きい値を示した。酢酸エチルについては機種Aは加湿しない場合でも指示誤差が大きかったが機種Bは加湿しない場合の指示誤差率が-2.9%であり、加湿してもほとんど差は見られなかった。しかし機種Cは加湿しない場合の指示誤差率が+0.9%であったが加湿することによって+4.2%となり若干大きくなりわずかに水分の影響がみられた。

4・3 発生源炭化水素測定装置による工場排ガスの測定結果

工場排ガスとして、(1)ガソリン給油所におけるガソリン給油時の排ガス、(2)有機溶剤型塗料の塗装工程からの排ガス、(3)フェノール樹脂を使用した鋳造工程の排ガスについて試験を行った。試料は真空びんに採取し、純空気で適宜希釈し1,000 ppm Cレンジで測定を行った。結果を表3に示したが、表3の数値は希釈後の濃度であり、実際の排ガス濃度はこの数値に希釈倍率を乗じて求められる。図3にクロマトグラムを示した。これらの図表からガソリン給油所排ガスおよび塗装排ガスについては各機種とも類似した結果が得られ、クロマトグラムはシャープな型を示したがフェノール樹脂使用工程排ガスについては良好な結果が得られなかった。その原因はフェノール樹脂使用工程排ガス中にはフェノールが多量に含まれておりその影響が現われたものと思われる。

なお、排ガス試料は別にFIDガスクロマトグラフによって成分別分析を行ったが上記(1), (2)についてはほぼ同様の結果が得られた。

4・4 環境用炭化水素測定装置による模擬排ガスの測定結果

高濃度の炭化水素を含むボンベガスを希釈装置を用いて純空気で希釈し環境用炭化水素測定装置で分析を行った。希釈装置を用いる場合、試料ガスは2~5 kg f/cm²の圧力で連続的に装置に入れて希釈される。したがって真空びん等で捕集したガスは使用することができない。試験はエタン、エチレン等13種のボンベガスについて行い結果を表4に示した。測定装置の測定レンジは10 ppm Cでありメタン標準ガスで校正を行った。希釈装

表4 環境用炭化水素自動計測器による測定値の指示誤差率(%)

ガスの種類	指示誤差率(%)	ガスの種類	指示誤差率(%)		
エタン 398 ppm (796 ppm C)	0.7	トルエン 128 ppm (893 ppm C)	-7.5		
エチレン 391 ppm (782 ppm C)	0.6	混合ガス ベンゼン 194 ppm トルエン 143 ppm o-キシレン 139 ppm (合計 3,280 ppm C)	-0.7		
プロパン 272 ppm (816 ppm C)	-0.7				
プロピレン 278 ppm (834 ppm C)	-8.3	四塩化炭素 846 ppm (846 ppm C)	-21.7		
n-ブタン 221 ppm (884 ppm C)	-1.7	トリクロルエチレン 421 ppm (842 ppm C)	1.4		
混合ガス エタン 400 ppm エチレン 391 ppm プロパン 272 ppm プロピレン 280 ppm n-ブタン 230 ppm (合計 4,160 ppm C)	-0.1	テトラクロルエチレン 424 ppm (848 ppm C)	-2.0		
		混合ガス トリクロルエチレン 415 ppm テトラクロルエチレン 467 ppm (合計 1,764 ppm C)	-0.5		
				ベンゼン 147 ppm (884 ppm C)	-3.7

置の希釈倍率は 207~1,041 倍である。

表 4 の結果から指示誤差率は四塩化炭素 -21.7%、プロピレン -8.3%、トルエン -7.5% であり、これらのガスの指示誤差は若干大きかったがその他のガスの指示誤差率は -2.0~+1.4% と小さな値を示した。一般に、環境用炭化水素測定装置による測定では、測定値は個々の炭化水素の FID に対する応答性によって影響されるが、今回の結果でも応答性の影響の少ないといわれている低級脂肪族炭化水素（プロピレンを除く）については指示誤差は小さかったが、その影響が大きいと思われるプロピレン、トルエン、四塩化炭素等については本測定装置では大きな指示誤差を示し測定上の問題が残った。

5. ま と め

酸化炉、還元炉を組み入れた発生源炭化水素測定装置 3 機種について基礎的性能試験 および各種の模擬排ガス、工場排ガスを用いた実測定試験を行い、また併せて、希釈装置を用いて模擬排ガスを希釈し環境用炭化水素測定装置で分析する試験を行い、次の結果が得られた。

(1) 発生源炭化水素測定装置の基礎的性能試験はゼロドリフト、スパンドリフト、指示誤差、再現性、酸化炉の酸化率および還元炉の還元率について行ったが還元率で若干低いものがあったほかはほぼ良好な結果であった。

(2) 発生源炭化水素測定装置により模擬排ガスおよび工場排ガスの測定を行った結果では、良好な結果が得られにやたものもあるが一部の排ガスについては機種の違いによって測定値が変動するという結果が得られた。模擬排ガスとしては石油化学プラント排ガス、塗装排ガス、塩素系排ガス、含酸素系排ガス、光化学反応性排ガスおよび水分を含む排ガスを取り上げたが機種によってはオキシレンあるいはホルムアルデヒド等の含酸素系排ガスについては良好な結果が得られなかった。実際の工場排ガスについてはガソリン給油所および塗装排ガスについては良好な結果が得られたが、フェノールを多量に含むフェノール樹脂を使用した鋳型製造工程からの排ガスについては良好な結果が得られなかった。

(3) 若干の模擬排ガスを希釈装置を用いて環境濃度まで希釈し、環境用炭化水素測定装置を用いて測定する方法を検討した結果、従来から環境用の測定装置により測定する場合、FID に対する応答性による影響が大きいといわれているプロピレン、トルエン、四塩化炭素等については指示誤差を示したがその他のガスについては、おおむね、良好な結果を示した。

6. あとがき

以上、3 種の発生源炭化水素測定装置について基礎的な性能試験を行い、若干の問題点の指摘を行った。工場等から排出される炭化水素系物質は種類が非常に多く、加えてそれらの性質が異なるために測定技術は非常にむずかしい。今回試験を行った装置は開発後間もないものであったが、今後技術開発の努力を積み重ね、精度の高い装置が 1 日も早く開発されることが切望される。

謝 辞

本研究を行うにあたりご指導をいただいた埼玉大学八巻 直臣教授を始め、大阪府公害監視センター 桑田一弘主査、川崎市公害研究所 佐藤静雄主査、東京都公害局 多摩公害事務所 福島悠技師ならびに環境庁関係各位および公害センター 和田裕前所長、山本明夫支所長に御礼申し上げます。

— 引 用 文 献 —

- 1) Air Pollution Control District-County of Los Angeles, August 1974: Total Combustion analysis: A Test Method for Measuring Organic Carbon, Carbon Monoxide and Carbon Dioxide in a Solvent Effluent Control Program.
- 2) U. S. Environmental Protection Agency, Guideline Series EPA-450/2-78-041, OAQPS No. 1. 2-115, October 1978: Measurement of Volatile Organic Compounds.
- 3) 神奈川県環境部: 光化学大気汚染の現状と対策(1980).
- 4) 東京都: 昭和53年度環境庁委託業務結果報告書, 自動測定装置等の精度に関する研究(非メタン炭化水素自動測定機, 総合解析).