

オンライン非メタン炭化水素分析計の紹介

板橋 亨久

(株)島津製作所 分析計測事業部 環境ビジネスユニット

1. はじめに

近年、中国では大気環境の規制が強化されており、特にPM_{2.5}の発生要因の一つとされる揮発性有機化合物(VOC)の測定が排出源などで義務付けられる地域が増加しつつある。

VOCには、人体に有害なBTEX(ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン)や、悪臭の元となるメチルカブタンなどさまざまな物質があるが、排出源によっては排出しない成分もあるため、規制対象としては非メタン炭化水素(NMHC: Non-Methane Hydro Carbon)を用いるのが一般的である。中国の国家標準でNMHCは、①総炭化水素(THC)からメタン(CH₄)を除いたもの、さらに②水素炎イオン化検出器(FID)を用いて測定されたものとされている。日本では、一般的にCH₄は、固定値(約1ppm)としてNMHCを算出するが、中国の国家標準では、メタンも都度測定するよう規定されている。

本技術紹介では、NMHCを測定する際に用いられるガスクロマトグラフ(GC)を使った2種類の方法(差分法と直接法)について、その測定原理、およびメリットとデメリットを紹介する。

2. 機器構成と測定原理

(1) 差分法

差分法とは、その名の通りTHCとCH₄の測定結果から差分を取ることによりNMHCを間接的に分析する方法である。(NMHC = THC - CH₄)

図1に差分法を用いたNMHC計の流路構成図の一例を示す。以下具体的な動作について解説する。

試料は吸引ポンプにより試料計量管1及び試料計量管2に導入され一定量計量される。試料計量管1(CH₄分析用)で一定量計量された試料(試料1)は、10方バルブを回転させ、まずプレカラムに導入する。プレ



オンライン非メタン炭化水素分析計 外観

レカラムで試料1は、窒素+酸素+CH₄と炭素数2以上のNMHC+水分に分離される。その後、窒素+酸素+CH₄は更にメインカラム1に導入され、窒素、酸素、CH₄がそれぞれ分離されその後段のFIDでCH₄のみをピークとして検出し濃度を算出する。それ以外の成分は10方バルブを回転させ装置外に排出し、測定は行わない。

一方、下側の6方バルブに接続された試料計量管2(THC分析用)に導入された試料(試料2)は6方バルブを回転させ、メインカラム2を通過し、FIDに導入され、THC単一のピークとして検出する。これら試料1(CH₄)と試料2(THC)のFIDで検出されるクロマトグラムは図2(a)のようになる。

クロマトグラム上は、THCとCH₄の2種類のピーク

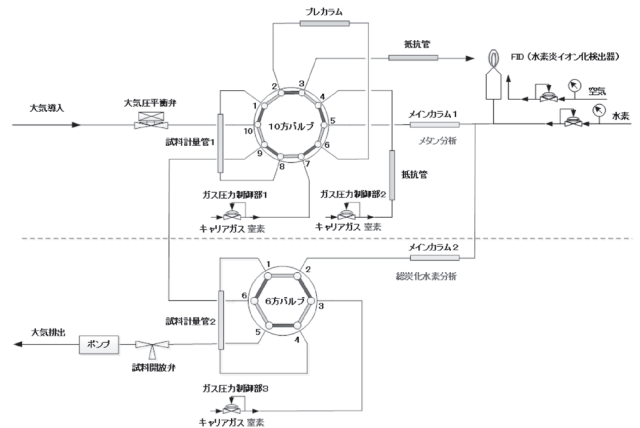


図1 大気中非メタン炭化水素分析計流路構成図ー差分法

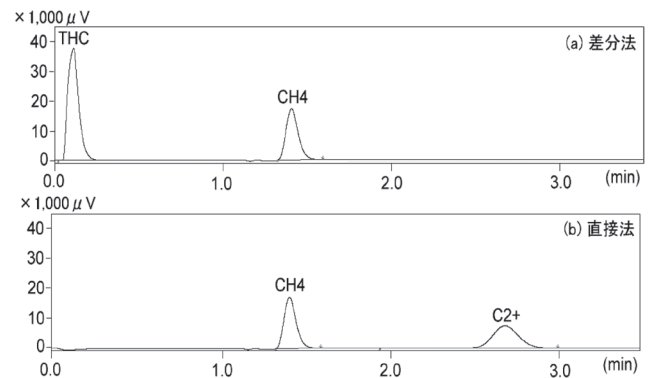


図2 非メタン炭化水素分析計クロマトグラム例

クが描かれるので、これらの差を求めてNMHCの濃度を算出する。

(2) 直接法

直接法とは、バックフラッシュと呼ばれる手法を用いてNMHCを直接する方法である。

図3に直接法を用いたNMHC計の流路構成図の一例を示す。同様に以下具体的な動作について解説する。

試料は差分法と同様に吸引ポンプにより試料計量管へ導入し一定量計量する。CH₄は、差分法とほぼ同じ手順でプレカラム、メインカラムを用いて分離、検出される。CH₄が検出された時、メインカラムにはNMHC + 水分がとどまった状態である。

ここで、6方バルブを回転させて、プレカラムにCH₄を分析した時とは逆方向にキャリアガスを導入(バックフラッシュ)し、NMHC + 水分をFIDに向かって排出する。これにより、CH₄を除いた単一のピークとしてNMHCが検出されることになる。この方法で得られるクロマトグラムは、図2(b)のようになる。(図中のC₂₊は、NMHCの意味)

クロマトグラム上は、CH₄とC₂₊(NMHC)の2種類が描かれているが、濃度の演算は、C₂₊のクロマトグラムだけで行う。CH₄のピークは演算には使用しない。

(3) 差分法と直接法の比較と運用時の注意点

差分法と直接法には下記のような注意点があり、試料に含まれる成分の特性などに合わせて測定方法を選択する必要がある。

① 差分法

この方法では、THCのピークが酸素と分離されずに検出されることになる。そのため、ピーク面積の値に干渉し、わずかであるがピーク面積が減少する。また、NMHCの測定値は、THCの測定値とCH₄の測定値の差分から算出されるため、計算上、THCとCH₄のそれぞれの測定誤差が積算されることになり、1回の測定でNMHCが算出できる直接法と比較して測定誤差が大きくなることになる。

測定値によって必要な測定精度は異なるので、これらを担保するためにオープン温度や、分離カラムを適切に管理して必要精度を確保する必要がある。

ただし、分離する成分がCH₄だけになるので、測定時間について直接法より短い時間での測定が可能で

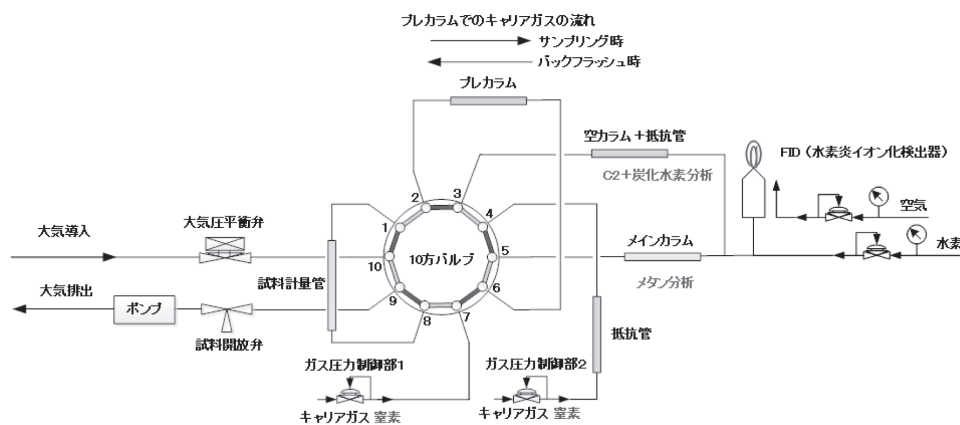


図3 大気中非メタン炭化水素分析計流路構成図—直接法

ある。

② 直接法

NMHCは、プレカラムでCH₄と分離されカラム内に残るが、バックフラッシュの際、一部の高沸点成分や極性の高い芳香族成分がある場合、バックフラッシュですべて取り出せない場合がある。試料中にこれらの成分が含まれる場合は、測定値が真値より小さくなってしまう場合がある。

このような成分が含まれる場合は、TO-14などの揮発性有機物分析方法に対応した既知の濃度の標準試料を用いて回収率の検討を行い、性能を確認した上で適用する必要がある。

一方でこの方法では、流路図を見て分かるように切替バルブが1個で構成できるため、差分法より安価に装置を構成することができる。

③ 共通の注意点

差分法、直接法の両システム共に試料に含まれる水分に関して注意が必要である。

試料計量管、分離カラム含む試料が流れる流路は高温に保ち流路内での水分の結露を防ぐ必要がある。流路の温度が、試料の水分露点より低い場合、流路内で水分が凝結し測定対象成分の吸着などの原因となり、正しい測定値を得ることができなくなる。

また、試料のサンプリングポイントと、分析装置の設置場所が離れている場合、試料の搬送には、加熱導管などを用いてこの経路でも水分の凝結を防ぐ必要がある。

3. おわりに

中国では、VOC規制としてのNMHC測定の需要が高まってきているが、今回紹介したGCを使つてのNMHC測定システムでは、オープン温度、カラムなど変更することで、今後予想される、排出源特有の物質などC₂₊の成分分析の要求にも適用が可能である。