

[技術資料]

ガスクロマトグラフィーによる環境大気中 一酸化二窒素 (N_2O) の測定

Gaschromatographic analysis of N_2O in the ambient air

古川 修*

Osamu FURUKAWA

1 はじめに

近年、二酸化炭素等のいわゆる温室効果ガスの増加による地球温暖化の可能性が現実の問題として国際的な議論の対象となりつつある。

現在までの研究成果によると、主要な温室効果ガスとしては、水蒸気、二酸化炭素、メタン、フロン、一酸化二窒素（以下、 N_2O という）、対流圏オゾン等が知られている。¹⁾このうち、水蒸気以外は人間活動に伴ってその大気中濃度が増加していると考えられており、精密な監視が必要である。水蒸気を除く温室効果ガスのうち、最も効果の大きいものは二酸化炭素であるが、他の温室効果ガスもそのすべてを合わせると、その効果は二酸化炭素と同程度のものになると考えられており¹⁾無視できない。

著者は、電子捕獲型検出器（以下、ECDという）を備えたガスクロマトグラフを用いて、環境大気中の N_2O の濃度を高い精度で測定する方法について検討し、良好な結果を得た。本測定方法により、京浜地区の都市部における環境大気中の N_2O の濃度を測定した。

2 実験

2.1 試料採取容器

試料の採取には、図-1 に示す内容積 2 l の容器²⁾と図-2 に示す内容積 20 l の容器を用いた。試料採取容

器はステンレス鋼製であり、上部のバルブも全金属性（米国 Nupro社製 SS-4 H型）である。使用にあたっては、容器内を排気（0.1mmHg 以下）し、120 °C で 1 時間程度加熱し、放冷後内部に窒素を充てんし再び排気（0.1mmHg 以下）した。

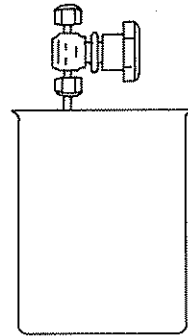


図-1 2 l 試料採取容器の概略図

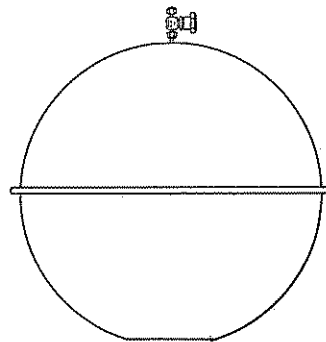


図-2 20 l 試料採取容器の概略図

* (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部
Department of Environmental Science, East Japan Branch, Japan Environmental Sanitation Center

2.2 試料の採取

試料採取地点において、試料採取容器の盲栓をはずし、バルブを開放し空気の流入音がなくなるまで待った後バルブを閉じ、さらに盲栓を閉めることにより、試料採取を行った。

2.3 標準ガス

市販品のガス（以下、原ガスという）を純度100%とみなして、これを段階的に希釈して検量線の作成に使用するガス（以下、標準ガスという）を得た。図-3に希釈操作に用いた装置（以下、希釈装置という）の概要を示す。

原ガスを希釈装置の計量管（配管類の容積を含めて内容積4.55ml）を用いて1次希釈容器に注入し、次いで1次希釈容器に精製空気を入れ、約700ppmの1次希釈ガスを作製した。

以下、希釈を繰返し最終的に、約6ℓの内容積のステンレス鋼製容器中に、0.5ppmの濃度の標準ガスを作製した。

2.4 分析方法

2.4.1 分析方法の概要

大気中のN₂OについてはECDを備えたガスクロマトグラフで分析する（以下、GC分析という）例が多く報告されているが⁹⁾、検討の結果、現在使用しているECDは環境大気レベルの濃度のN₂Oを直接測定できるほど十分な感度を示さなかった。そのため、前処理として少量（28ml）の試料について濃縮操作を行った。測定の性質上相対的なばらつきが非常に小さい精密な測定を行う必要があるため、試料の導入には温度制御された計量管を使用した。

分析カラムには、Chromosorb 106を充てんしたカラムを用いた。キャリアーガスには十分に不純物を除いた窒素を用いたが、窒素のみではN₂Oに対応する検出器の応答が不安定となり、カラムからの検出器に至る流路にメタンを添加して検出器の応答の安定化をはかる必要があった。

2.4.2 分析装置

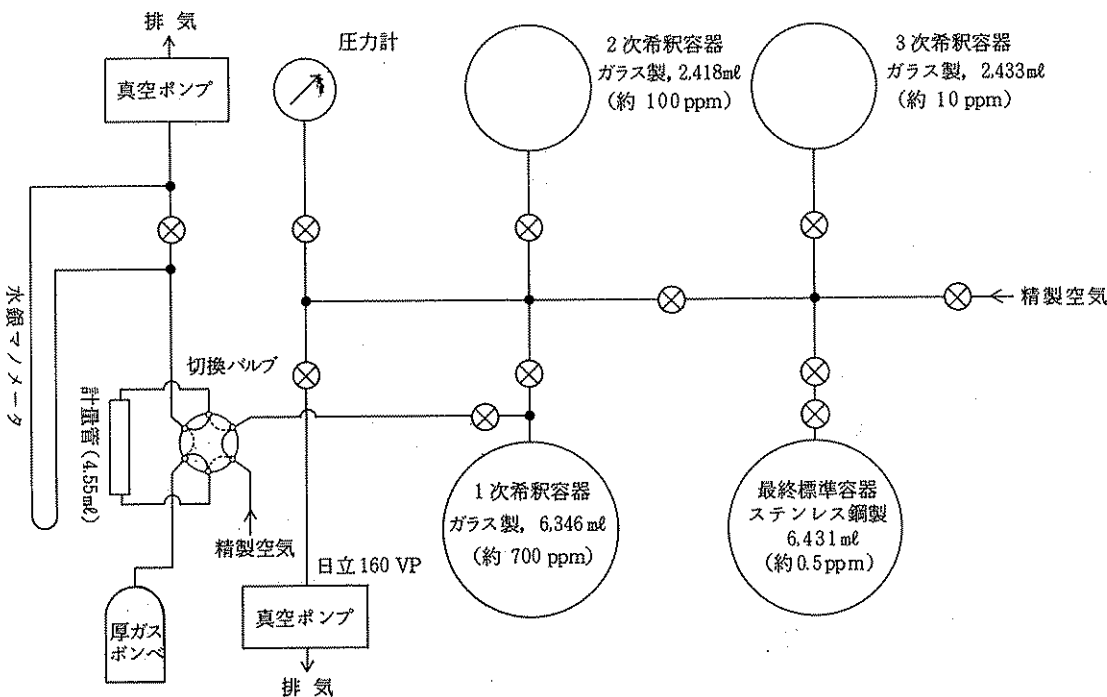


図-3 標準ガスの作製に用いる装置の概略

分析に用いる装置の概要を図-4に示す。分析装置は、試料導入部と、ガスクロマトグラフ部との2つに分けることができる。試料導入部は、試料採取容器から一定量の大气試料を計量管に分取し分析カラムに導入するための装置である。真空ポンプ、圧力計、試料採取容器、各バルブ等の接続には外径1/8インチのステンレス鋼管を用いた。計量管は、内径5mm、長さ4mのガラス製のものを用いた。

計量管の配管等を含めた全内容積は78.88mlである。除湿管は、カラム充てん剤(珪藻土担体)に、5%の過塩素酸マグネシウムを含浸したものを内径3mm、長さ10mmのステンレス鋼管に充てんしたものである。これは150℃程度に加熱して再生使用することができる。"O"印で示したバルブには、米国Nupro社製のSS-2H型を用いた。

濃縮管は、U字型に曲げた内径3mm長さ10cmのステンレス鋼管に、カラム充てん剤を少量充てんしたものである。

切換えバルブ①は試料を濃縮する際に、濃縮管を通して試料空気中の酸素をバイパスするためのものである。大量の酸素が通過すると分析カラムやECDが劣化することがある。

切換えバルブ②は、分析カラムの入り口と出口を入

れ換え、分析カラムに導入されてしまった溶出時間の長い成分を分析系から排出するためのものである。

また、切換えバルブ③は、分析装置を使用しない場合にECDの汚染や劣化を防ぐため、ECDに清浄な窒素を流しておくためのものである。

キャリアーガスとして使用する窒素は、高圧ボンベから降圧後Molecularsieve5AおよびMolecularsieve13Xを充てんした不純物除去管に順次通して、ガスクロマトグラフに導入し、ガスクロマトグラフ流量制御部から出た後、さらにMolecularsieve13Xを充てんした不純物除去管を通して精製した。

ガスクロマトグラフ分析に関連する分析条件を表-1に示す。

表-1 GC分析条件

項目	分析条件
装置	島津製作所製 GC-14A
分析カラム	Chromosorb 106 80-100メッシュ 内径3mm×長さ3mステンレス鋼製
カラム槽温度	60℃
キャリアーガス	N ₂ : 50ml/分
検出器	ECD (定電流型 1nA)
検出器温度	200℃
試料量	28.0ml (0℃ 760mmHg換算) 計量管78.88ml, 30℃, 300mmHg
その他	ECDにメタンを毎分8ml添加

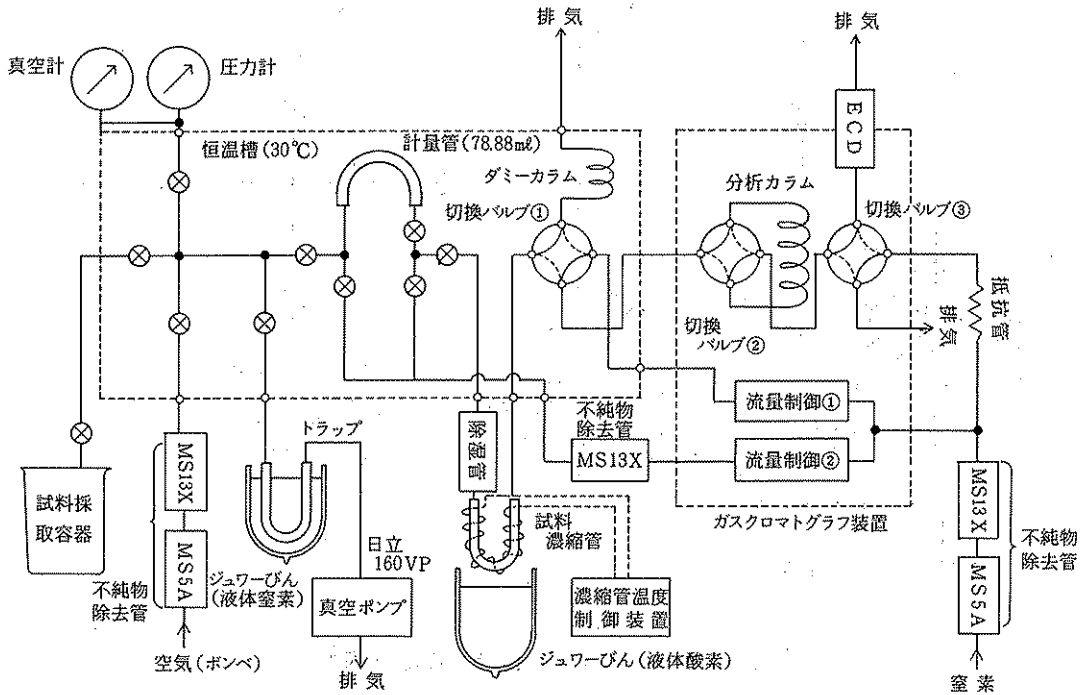


図-4 分析に用いる装置の概略

標準ガスの希釈用の空気は、Molecularsieve5AおよびMolecularsieve13Xを充てんした不純物除去管に順次通して精製した後さらに液体酸素で冷却したMolecularsieve13X不純物除去管に通した後使用した。

2.4.3 分析操作

試料採取容器を試料導入部に接続し、試料採取容器のバルブを開き、所定の圧力(300mmHg)に達するまで試料空気を導入した。各バルブを操作して計量管中の試料空気がキャリアガスの流れに従って濃縮管を通過するまで待った後、濃縮管から液体酸素浴を除き50°Cまで加熱した。所定の溶出時間が過ぎたら、切換えバルブ②を切換えて不要の成分を分析系から排出した。

2.4.4 定量限界

本分析方法によるN₂Oの定量限界は10ppb程度であった。定量限界の算出はクロマトグラフ上でおおむねノイズレベルの3倍となるようなピークの値から濃度に換算して行った。

3 検討結果

3.1 試料採取方法

本測定方法では、試料採取容器としてステンレス鋼製のものを採用したが、この試料採取容器はフロン等の試料採取に用いるものをそのまま利用した。これはN₂Oの試料採取とフロン等の試料採取とを同一の容器で行うことができれば便利なためである。他の材質の試料採取容器については十分な比較検討は行っていない。一般に利用されているガラス製の大気試料採取用真空びんも短期間の保存に限定すれば利用可能と思われる。

ステンレス鋼製の試料採取容器中のN₂Oの長期間の保存性については系統的な検討を行っていないが、1年間保存した試料中のN₂Oの濃度はほとんど変化しておらず、実用的には十分な保存性を持っているものと思われる。

3.2 N₂Oの標準ガス

N₂Oの標準ガス(0.5ppm, 空気ベース)は、静的希釈を繰り返して作製したが、他の方法もしくは他の機関で作製したものととの比較を行っておらずその絶対精度については不明である。

また、N₂Oの標準ガスの長期保存性や適切なベースガスの選択については今後の検討課題である。

3.3 測定精度

標準ガスを4回、実際の大気試料を3回繰返し測定して得た結果を表-2に示す。この結果からN₂Oの測定値のばらつきは2%を越えることはないと思われる。

3.4 分析条件

カラムからECDに至るキャリアーガスにメタンを添加せずにN₂Oの測定を行った場合、測定値がばらつき、その変動係数は10%を越えた。また、大気試料の測定値も真値と思われる値より10%程度高い結果となった。同一のECDを使用してCFC-11やCFC-12等のクロロフルオロカーボン類や四塩化炭素等の塩素化炭化水素類を分析してもこれらの現象は見られず、その原因は現在不明であるが、メタンを添加することにより再現性の不安定さはなくなった。

表-2 N₂Oの繰返し測定

繰返し回数等	標準ガス(25ppm) ピーク面積(μV×秒)	大気試料 ピーク面積(μV×秒)
1	45962	28565
2	45673	28396
3	45818	28665
4	45765	—
平均値	45804	28542
変動係数(%)	0.26	0.48

図-5にN₂Oに対するECDの応答が、メタンの添加により変化する様子を示す。この図ではメタンの添加による効果を明確にするため、メタンの添加によりキャリアーガスが希釈されることによる感度の低下は補正してある。また、図-6に、実際の大気試料の測定値がメタンの添加により変化する様子を示す。この測定値は、同じメタンの添加量のもとに、試料と標準ガスを測定して得た比から求めた。

図-5から、メタンの添加量が毎分3ml程度の場合、最高感度となることがわかる。メタンの添加量が毎分15ml程度まではそれほど大きな感度の低下は見られない。

図-6から、メタンの添加量が毎分5ml程度以下では、実試料の測定値(実試料と標準ガスの感度比)が高くなる様子がわかる。このように実試料と標準ガスの感度比が変化することはメタンの添加によるECDの動作状態の変化だけでは説明できない。この現象は実際の大気試料に含まれる低沸点の炭化水素や二酸化炭素等の共存成分が、メタンの添加と同様の効果をもたらすため、ECDのN₂Oに対する感度がメタンを添加しなくてもある程度高まるためと推測される。いずれにしてもある程度以上の量のメタンを添加することにより、試料のマトリックスの違いによると思われる測定値の変動を抑制することができる。

これらの結果からECDにメタンを毎分8ml添加することとした。

また、ECDの温度を350°C程度以上に上げると、N₂

Oに対する感度が向上するという報告があるが⁹⁾、検討の結果、使用しているECDについては顕著にはこの効果が認められず、また、フロン等の測定とECDを共用しているため、このような高温でECDを使用することは避けた。

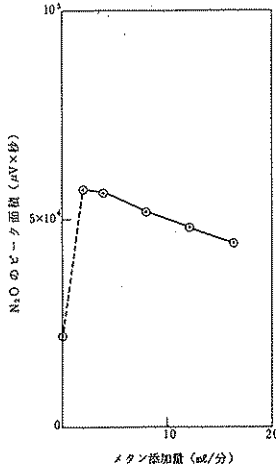


図-5 ECDの応答 (N₂O) とメタン添加量との関係 (標準ガスによる)

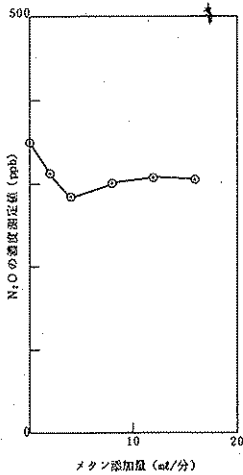


図-6 大気試料のN₂O濃度測定値とメタン添加量との関係

4 都市大気中のN₂Oの測定

以上の検討結果をもとに都市大気中のN₂Oの濃度を測定した。試料の採取は日本環境衛生センターの屋上において、午後3時に一日一回ずつ一週間(平成2年2月

19日月曜日~25日日曜日)にわたり行った。

その結果を表-3に示す。N₂Oの濃度を算出するにあたっては湿度補正を施し、乾燥空気当たりの値として求めた。図-7にN₂Oの濃度の一週間にわたる変化を示す。一週間にわたる測定ではN₂Oの濃度の変動はほとんど認められなかった。

図-8にN₂Oの標準ガスのクロマトグラムを、図-9に大気試料のクロマトグラムを示す。

この調査でのN₂Oの平均濃度は313ppbであった。報告によるとN₂Oの分布は地球規模的にみてもあまり偏っておらず、その値は現在ほぼ310ppb程度とされており⁹⁾、別に実施したバックグラウンド地域を対象とした調査でもこれと同程度の測定値が得られている。

バックグラウンドのN₂Oの濃度と都市部の大気中のN₂Oの濃度とが測定の精度の範囲内でほぼ一致することは都市部にN₂Oを比較的大量に供給する発生源が存在しないことをうかがわせるが、バックグラウンドのN₂Oの濃度が比較的高いため、このことについて結論を出すためにはさらに高精度の測定を行わなければならないと思われる。

表-3 都市大気中のN₂Oの測定結果

試料採取日時	N ₂ Oの濃度 (ppb)
1990年2月19日 15:00	309
" 20日 "	314
" 21日 "	313
" 22日 "	312
" 23日 "	315
" 24日 "	314
" 25日 "	311

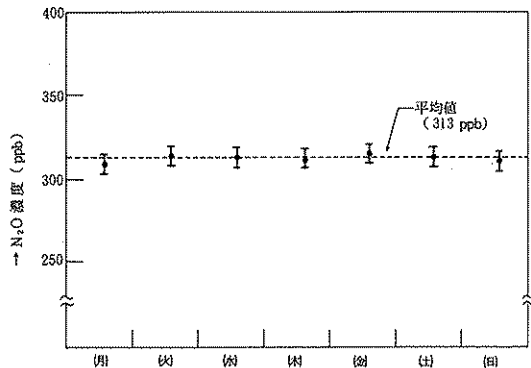


図-7 都市大気中のN₂O濃度の測定結果 (1週間)

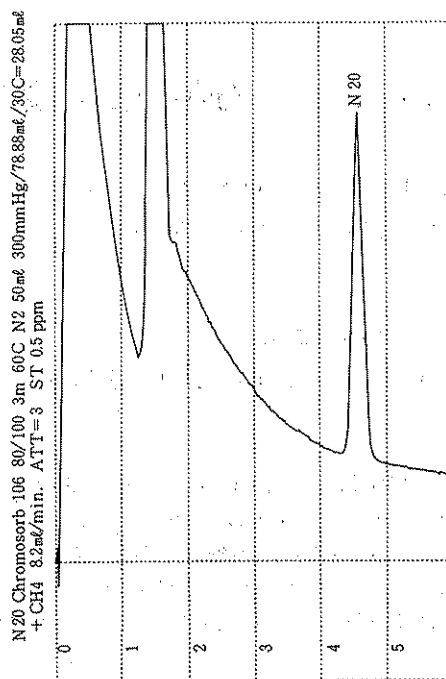


図-8 N₂Oの標準ガスの
分析クロマトグラム

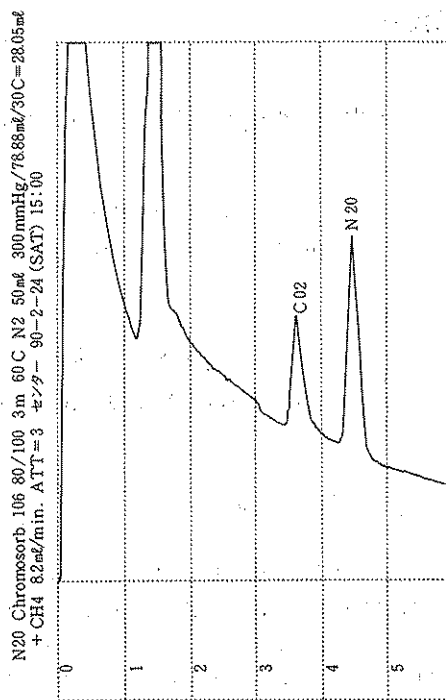


図-9 都市大気試料の分析クロマトグラム

5 結 論

温室効果ガスの一つとしてあげられている一酸化二窒素 (N₂O) について、その大気中の濃度の測定方法を検討し、実際に都市部の大気について適用を試みた。

その結果、ステンレス鋼製の容器で大気を採取し、メタンを添加することにより安定化したECDによりガスクロマトグラフ分析する方法で環境大気中のN₂Oを2%以下の再現精度で測定することができた。

一週間にわたる測定結果では都市部の大気中のN₂Oの濃度はほとんど変動せず、また、都市部から遠く離れた地域における大気中の濃度と差がなかった。

なお、本検討のうち、測定方法の検討は、平成元年度の環境庁の委託研究に基づくものである。

参考文献

- 1) 田中正之：公害と対策，7-11，Vol.26 No.1(1990)
- 2) 巻出義紘，金井豊，富永健：日本化学会誌，133-144，(1)，(1981)
- 3) A.Yokohata,Y.Makide and T.Tominaga:Bull. Chem.Soc.Jpn.,58,1308-1314(1985)

- 4) 玉置元則：環境と測定技術，33-44，Vol.17，No.7(190)
- 5) W,E.Wentworth,R.R.Freeman,J.Chrom.322 (1973)

Summary

An analytical method was developed for accurate measurements of the concentrations of N₂O in the ambient air.

Analysis of N₂O was possible with the use of electron capture gas chromatography. High accuracy less than 2% of reproducibility was obtained with addition 8% methane to nitrogen carrier gas that eluted into electron capture detector.

Concentrations of N₂O in urban air were observed once a day for a week. Concentrations of N₂O in urban air was stable through the week. No difference was found between concentrations of N₂O in urban air and these in background air.