

ガスクロマトグラフによる大気汚染物測定に関する研究

—低級炭化水素成分の捕集について—

庄 司 光*
山 本 剛 夫**
西 田 耕 之 助***

要 旨 都市大気中の汚染物質はきわめて低濃度で存在するため、その同定に際しては trapping column を使用して成分を濃縮捕集する必要がある。

コタキ ガスクロマトグラフ(分配カラム：内径 4 mm 長さ 10 m, 充填剤: 40% (wt) dimethylsulfolane-crushed firebrick C-22) を用いて各種の trapping column の捕集効率ならびにその使用方法について検討を加えつぎの結果を得た。

① 減圧吸引法により成分を trapping column に捕集するさいには少なくとも 160 mm Hg 程度まで吸引すべきである。

② trapping column の充填剤に 20-30 mesh の粒度のものを用いたときに捕集効率は比較的有効である。

③ trapping column の長さならびに太さについて検討し、内径 4 mm, 長さ 30 cm のものが有効と認められた。

④ 直接被検空気を吸引捕集する場合には長さ 20 cm, 内径 8 mm の銅パイプに glass wool (2 g) を充填した trapping column を用いたとき最もすぐれた捕集効率を示した。さらに、この trapping column は多量の試料の処理が容易でもありはなはだ実用的である。

1. 緒 言

最近、自動車排気による大気汚染の研究がさかんになってきた。たとえば Magill¹⁾ らが Los Angeles の大気中から炭化水素成分を同定し、Kay²⁾ は自動車排気にもとづく炭化水素、炭素および窒素の酸化物、太陽光線による smog 生成の機構について論じ、Goldsmith³⁾ らは自動車排気中の一酸化炭素、窒素の酸化物、鉛化合物、炭化水素（主として 3,4 benzoylene）の有害性およびそれらの相互作用による smog の生成について報じた。

わが国においても庄司⁴⁾ らは自動車排気ガスおよび都市空気中の低級炭化水素を検出し、安部ら^{5), 6)}、猿田ら⁷⁾ は排気中の発癌性物質存在の重要性について、多田⁸⁾ は燃料排気中の有害ガスについて述べた。

一方、James ら⁹⁾ の研究以来、急速に発展したガスク

ロマトグラフ法は、多種類の成分をふくむ試料の分析に有効な方法で、大気汚染物質の同定にも用いられている。しかし、ガスクロマトグラフ分析において、きわめて低濃度の成分を試料とする場合、syringe による気体試料注入法¹⁰⁾ によつては、クロマトグラム上に明らかな成分ピークを検出することが困難である。通常このような場合には trap 法を用い、試料成分をいったん濃縮捕集したのち分析操作を行なつておる、自動車排気については Eggertsen ら¹¹⁾ は dimethylsulfolane trap 法によって炭化水素成分を分析した例を報じており、庄司ら¹²⁾ もこれに準じて分析を行なつた。

しかしながら、きわめて低濃度成分の捕集に対しては若干の検討を要することが認められるので、今回従来の dimethylsulfolane trap 法について検討を加え、あわせて、glass-wool trap 法の実用性を確かめた。

2. 実験方法

(1) 実験装置と分析法

実験装置はコタキ ガスクロマトグラフ、GD-2型(検出器: 熱伝導度型 記録計; 2 mV/250 mm fullscale, チャート速度; 1 cm/min, 検出器電流; 80 mA) を使用した。carrier gas には helium を用い、column 出口で soap-film-meter により流速を測定した。

分配 column は Fredericks ら¹²⁾ および Eggertsen¹¹⁾ らの dimethylsulfolane を用いた。すなわち王水処理¹³⁾ を施した fire-brick, C-22, (30-40 mesh) に 2,4-dimethylsulfolane (2,4-dimethyltetrahydrothiophene-1,1-dioxide) を重量で 40% の割合に担持させて column 充填剤とし、内径 4 mm、長さ 10 m の銅パイプに詰めたのちコイル状に巻き、恒温槽内 (0°C) に設置し分配 column とした。

試料捕集に用いる trap は後述の各種のものを作製し、液体窒素槽 (-195°C) に浸して冷却した。本実験におけるフローシートは図-1 に示すとおりである。すなわち液体窒素槽 (C₁) につけた trap (T) の一端に試料タンク (S), 他端に真空ポンプ (P), (日立製 1/4 HP) をつないで吸引し、試料成分を trap 中に濃縮捕集した。この際、水銀マノメーター (H) により、試料タンク内

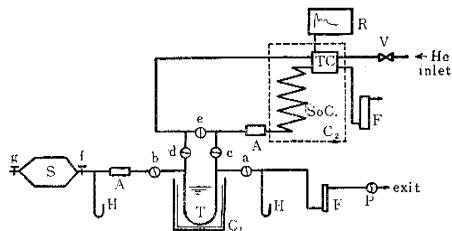
* 正員 医博 京都大学教授 工学部衛生工学教室

** 正員 医博 京都大学助教授 工学部衛生工学教室

*** 正員 京都大学助手 工学部衛生工学教室

Fig. 1 Schematic Diagram of Gas Chromatographic Apparatus.

S : Sample tank H : Hg-manometer
 T : Trapping column A : Ascarite column
 SC : Separating column F : Flow meter
 TC : Thermal conductivity detector
 R : Recorder V : Flow control valve
 C₁ : Dewar Jar (Liquid Nitrogen)
 C₂ : Thermostat P : Vacuum pump
 a,b,c,d,e : Two-way cock f,g : Stop cock



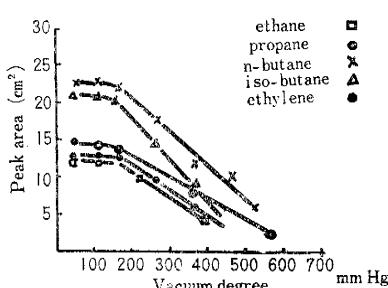
の真密度を測定して試料吸引量を知った。また試料中にふくまれる水分は分配 column の性能を低下させる⁹⁾ので ascarite の吸収管 (A) を連結して, CO₂ とともに除去した。

試料成分の捕集を終えた trap は液体窒素槽中に浸けたままで、コック (a,b,c,d) および流量コントロールバルブ (V) の操作により carrier gas を 20~40 mL/min の速度で trap 中を流し、trap 内の空気を駆除したのち carrier gas の流速を 100 mL/min に調整した。ついで trap を氷水槽中 (0°C) に移した。濃縮捕集された成分は急速に気化し、carrier gas とともに分配 column に移行して、各成分を分離検出した。このようにして得たクロマトグラムの各成分ピークについて常法にしたがい、保持容量、相対保持容量ならびに純物質の添加によって同定^{13), 14), 15)}を行ない、Keuleman¹⁶⁾の半値幅法 (half band width) によってピーク面積を測定したのち、絶対検量線法および内部標準法によって成分濃度の定量^{14), 15), 16)}を行なった。

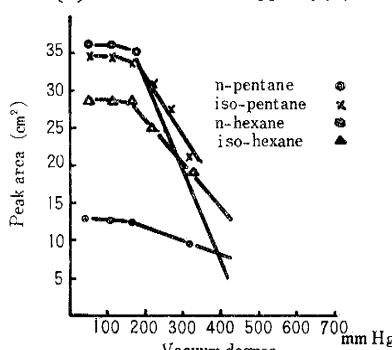
また、ガスクロマトグラフ分析において一定濃度の成分に対するクロマトグラムのピーク面積値は carrier

Fig. 2 The relationship between the collecting efficiency and the change of inside pressure.

(a) Concentration 5100 ppm (v/v)



(b) Concentration 53 ppm (v/v)



gas の流速により、さらにピーク高は分配 column の温度の差異によっても影響されるので、本実験においては分析操作中にこれらの要因の変動を生じないよう特に留意した。

(2) 供試標準物

各種 trap の炭化水素成分に対する捕集効率を検討するため、一定濃度の既知試料を調整して試料とした。すなわち低級炭化水素類の中で脂肪族飽和炭化水素 (paraffin 系) として ethane, C₂H₆, B.P.-93°C; propane, C₃H₈, B.P.-45°C; n-butane, C₄H₁₀, B.P.+1°C; iso-butane, C₄H₁₀, B.P.-10.2°C; n-pentane, C₅H₁₂, B.P. 36°C; iso-pentane, C₅H₁₂, B.P. 31°C; n-hexane, C₆H₁₄, B.P. 69°C; iso-hexane, C₆H₁₄, B.P. 64°C; および脂肪族飽和炭化水素 (olefine 系) として、ethylene, C₂H₄, B.P.-102°C; propylene, C₃H₆, B.P.-50°C の一定量を乾燥空気で希釈して試料に供した。

(3) 実験条件

従来の dimethylsulfolane trap を用いて、低級炭化水素を捕集する場合に trap のつぎの条件について捕集効果を比較検討した。

- (1) 試料捕集時の真密度
- (2) 充填剤の粒度
- (3) trap の長さ
- (4) trap の内径
- (5) glass-wool trap 法

3. 実験成績

(1) 試料捕集時の真密度

40% dimethylsulfolane (fire-brick, C-22, 粒度 20—30 mesh), trap (4 mm 内径 × 30 cm 長) を用い、一定濃度の試料を吸引捕集する。図-1 の試料タンクのコック (g) を閉じ、試料タンク内の真密度を 560, 510, 460, 410, 360, 310, 260, 210, 160, 110, 60 の各 mmHg として捕集したのち、分配 column による分析操作を行なった。各真密度において捕集分析した成分のクロマトグラムにおけるピーク面積を測定し、おのおのの差異を比較した。

用いた試料はおのおのの 5100 ppm(v/v) の ethane, propane, n-butane, iso-butane, ethylene, および各 53 ppm(v/v) の n-pentane, iso-pentane, n-hexane, iso-hexane で、試料タンクの容積は 1.7 l である。

捕集時における試料タンク内の真密度とピーク面積を 図-2 に示す。用いた試料のいずれの場合においても試料タンク内の

圧力の低下にしたがってピーク面積は増加し、いずれの成分も試料タンク内の真空度が 160 mmHg に達したのちピーク面積はほぼ一定の値を示した。

(2) 充填剤の粒度

内径 4 mm、長さ 30 cm の trap の充填剤に 40% (wt) dimethylsulfolane を用いるとき、dimethylsulfolane の固定相担体 (fire-brick, C-22) の粒度を 10-20, 20-30, 30-40 および 40-60 の各 mesh とし、一定濃度の既知試料を捕集し、分析した成績について検討した。用いた試料はおのおの 3 000 ppm (v/v) の ethane, propane, n-butane, iso-butane, ethylene, propylene および各 30 ppm (v/v) の n-pentane, iso-pentane, n-hexane, iso-hexane で捕集時の真空度は 160 mmHg とした。充填剤の粒度とクロマトグラム上のピーク面積値を表-1 に示す。用いた試料のいずれにおいても、fire-brick, C-22

Table 1 The effect of the grade of filling material.

a) concentration 3 000 ppm (v/v)

peak area (cm^2)

grain size (mesh)	ethane	propane	b-butane	iso-butane	ethylene	propylene
10-20	8.16	10.36	11.40	11.25	8.33	7.84
20-30	8.34	11.78	12.40	11.93	8.89	9.03
30-40	7.26	8.28	8.28	11.25	8.47	8.61
40-60	7.02	7.86	7.80	10.58	7.98	7.98

b) concentration 30 ppm (v/v)

peak area

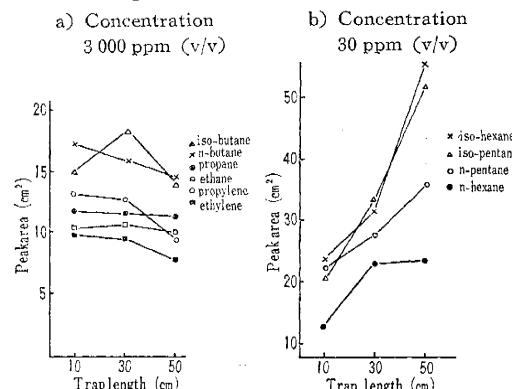
grain size (mesh)	n-pentane	n-hexane	iso-pentane	iso-hexane
10-20	12.00	5.28	13.44	16.64
20-30	18.30	5.55	14.52	22.80
30-40	8.82	4.92	12.60	10.92
40-60	5.59	3.84	12.84	10.66

の粒度が 20-30 mesh のときピーク面積は最大を示し、10-20 mesh としたときがこれにつぐ。粒度 30-40, 40-60 mesh のときはいっそう小さい。

(3) trap の長さ

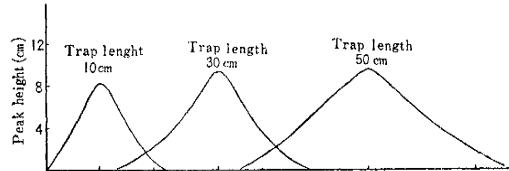
40% (wt) dimethylsulfolane (fire-brick, C-22, 粒度 20-30 mesh) を充填剤とし、内径 4 mm の trap の

Fig. 3 The effect of trap length.



長さによる一定濃度試料に対する捕集効果を調べた。用いた試料濃度ならびに分析操作は前述の(2)と同様である。

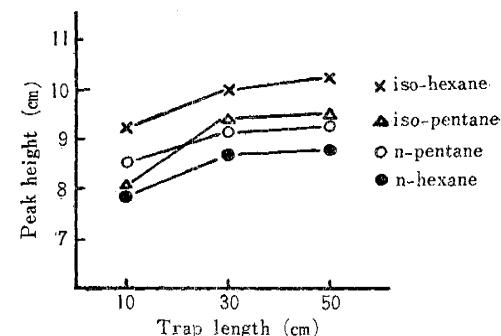
Fig. 4 The chromatogram of iso-pentane (30 ppm) on each trap length.



まず、trap の長さを 10, 30, 50 cm に変えたときの成績を図-3 に示す。常温、常压下で気体として存在する成分 (図-3 (a)) については n-butane, ethylene, propylene は trap の長さが増すにつれて、ピーク面積はやや減少の傾向を示すが、ほかは変化がないか、またはいったん増加したのち減少する。

一方、常温常压下で液相を呈する n-pentane, iso-pentane, n-hexane, iso-hexane の 4 成分 (図-3 (b)) についてはいずれも 10 cm 長 trap を用いたときに最も小さい値を示し、trap 長の増大とともにピーク面積値は急増を示した。これらの 4 成分においては、図-4 に例を示すとおり trap 長が増大するにつれてクロマトグラムのピーク形の鋭さが減じ、ピークの 1/2 幅がいちじるしく大きくなる。このためピーク面積値の急増をもたらす結果となった。さらに 70 cm 長 trap を用いて検討したところ、いずれも成分ピークの形状はなだらかな台状を呈し、定量操作を施すのが困難であった。

Fig. 5 The relationship between the peak height and trap length.



4 成分のクロマトグラム上のピーク高について trap 長との関係を示すと図-5 のとおりで、10 cm 長 trap のときに最も低く、30 cm 長 trap ではやや高い値を示し、50 cm 長 trap の場合には 30 cm 長 trap の値とはほとんど大差がない。

(4) trap 内径

dimethylsulfolane trap (fire-brick, C-22, 20-30 mesh) の長さを 30 cm としたとき trap の内径を 4 mm,

6 mm および 8 mm に変えた場合の捕集効果について検討した。用いた試料濃度および分析操作は前記(2)と同様である。

trap の内径とクロマトグラフ上のピーク面積を表-2 に示す。ethylene, n-hexane を試料とした場合には、内径の差異によるピーク面積値には大差はみられないが、ほかの成分についてはいずれも内径 4 mm trap を用いたときに最も大きい値を示し、ついで 6 mm trap, 8 mm trap の順に面積値は低下を示した。

Table 2 The effect of the trap size.

a) concentration 3000 ppm (v/v)
peak area (cm^2)

trap size (mm)	ethane	propane	n-butane	iso-butane	ethylene	propylene
8X300	4.96	10.30	9.90	7.45	8.46	7.91
6X300	7.36	10.68	11.30	10.70	8.66	8.45
4X300	8.34	11.78	12.40	11.93	8.89	9.03

b) concentration 30 ppm (v/v)
peak area (cm^2)

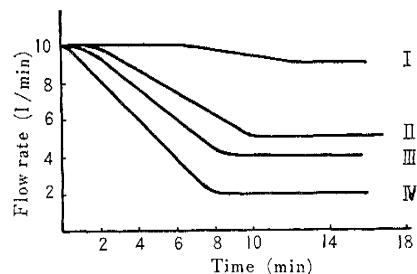
trap size	n-pentane	n-hexane	iso-pentane	iso-hexane
8X300	16.55	4.99	8.34	13.91
6X300	18.05	5.15	10.22	16.44
4X300	18.30	5.55	14.52	22.80

(5) glass-wool trap 法

上述のとおりガスクロマトグラフ分析においては低級炭化水素成分の試料調整に 40% (wt) dimethylsulfolane trap (fire-brick, C-22, 粒度 20–30 mesh, 内径 4 mm, 長さ 30 cm) の使用が有効であることを認めた。しかしこの場合、ガスクロマトグラフの一定濃度に対する面積感度は、2 mV/250 mm full scaleにおいて、3000 ppm (v/v) の ethane 1.7 l に対してクロマトグラム上のピーク面積は 192 cm^2 であった。すなわちクロマトグラム上でピーク面積として測定しうる最小面積値は 0.45 cm^2 であり、これは ethane の 2.3 ppm (v/v) に相当する。したがって都市空気のように成分がきわめて微量に存在する場合には、はなはだ多量の被検空気量が必要となる。たとえば 0.01 ppm (v/v) の ethane をクロマトグラム上にピークとして検出するためには $1.7 \times 200 \text{ l}$ の試料が所要となるが、試料を前述の trap 法で採取するに必要な大容量の耐圧容器は得られない。そこで所要の被検空気量を trap を通して真空ポンプで吸引して捕集する方法が考えられる。この際、被検空気の所要量は trap と真空ポンプとの間に連結した flow-meter によって測定される。前述の dimethylsulfolane trap を用いて被検空気を吸引通過させるとき、trap 充填剤のためかなりの抵抗を生じ多量の空気量の通過にははなはだ長時間を要する。すなわち、10–20, 20–30, 40–60 mesh の 3 種の粒度の dimethylsulfolane trap (液体窒素槽中) を用いて、最初の通過速度を 10 l/min として、吸引時間

による被検空気の通過速度の変化を調べたところ、図-6 の結果を得た。trap 充填剤に粒度 10–20 mesh の fire-brick, C-22 を用いたとき、吸引を始めてから 10 分後には約 5 l/min の流速に低下しており、さらに粒径が細かくなるにつれて流速の低下はいちじるしい。それゆえ、前述の 0.01 ppm (v/v) の ethane を検出するに要する被検空気量 3400 l を dimethylsulfolane trap (fire-brick, C-22, 20–30 mesh, 内径 4 mm, 長さ 30 cm) 中を通過させるためには、約 9 時間あるいはそれ以上の吸引時間が必要となり実用上不適である。

Fig. 6 The relationship between drawing time and flow rate.



trap を液体窒素中で冷却する場合には、trap が中空でも低級炭化水素の凝縮が行なわれるから、この凝縮による捕集効果をみるために中空 trap を用いてつぎの実験を行なった。内径 4 mm, 長さ 20 cm, 内径 6 mm, 長さ 20 cm および内径 8 mm, 長さ 20 cm の trap を用い各種低級炭化水素成分に対する捕集効果を被検空気を真空ポンプで吸引する方法により検討した。その結果は表-3 に示すとおりである。すなわち表中に併記した

Table 3 The effect of the empty trap.

a) concentration 3000 ppm (v/v)
peak area (cm^2)

trap size (mm)	packing	ethane	propane	n-butane	iso-butane	ethylene	propylene
4X200	empty	2.40	3.62	3.92	2.74	1.64	2.24
6X200	"	2.60	3.88	4.32	3.02	1.95	2.30
8X200	"	2.86	4.04	4.66	3.12	2.22	2.44
4X300	40% DMS	8.34	11.78	12.40	11.93	8.89	9.03

b) concentration 30 ppm (v/v)
peak area (cm^2)

trap size (mm)	packing	n-pentane	n-hexane	iso-pentane	iso-hexane
4X200	empty	9.51	2.00	8.20	8.94
6X200	"	9.84	2.04	8.57	9.02
8X200	"	10.42	2.26	8.84	9.76
4X300	"	18.30	5.55	14.52	22.80

dimethylsulfolane trap (fire-brick, C-22, 粒度 20–30 mesh, 内径 4 mm, 長さ 30 cm) による成績と比較してみると、いずれの中空 trap による場合も同一濃度に対する成分ピークの面積値はかなり低い値を示した。また中空 trap の内径の差異による効率には大差はない。このことは中空 trap の場合に trap 中にいったん凝縮液

化した成分がミスト状となって、trap 中を通過する空気に随伴して trap 外に逸脱するためと考えられる。

つぎに中空 trap において凝縮成分の逸脱を防ぎ捕集効果を増し、しかも捕集時の通過空気に対する抵抗を小さくすることを考慮して、trap 充填剤に glass-wool を用いた場合について検討を加えた。

内径 4 mm, 6 mm および 8 mm 長さおのおの 20 cm の trap に glass-wool を充填し、前記と同様の試料を用いて捕集効果を調べた成績は表-4 のとおりである。

Table 4 The effect of glass-wool trap.

a) concentration 3 000 ppm (v/v)
peak area (cm^2)

trap size (mm)	packing	ethane	propane	n-butane	iso-butane	ethylene	propylene
4X200	glass-wool	8.22	12.42	12.60	9.56	9.20	8.96
6X200	"	8.76	12.64	12.67	10.85	9.68	9.44
8X200	"	9.10	12.98	12.80	13.50	10.16	9.94
4X300	40% DMS	8.34	11.78	12.40	11.93	8.89	9.03

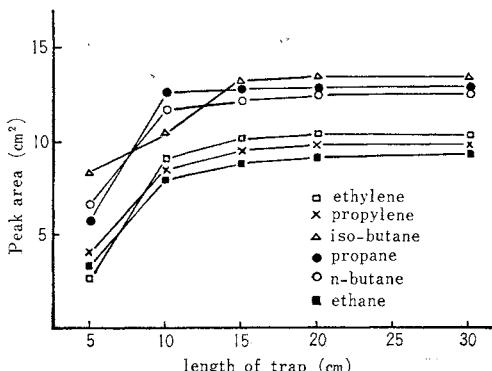
b) concentration 30 ppm (v/v)
peak area (cm^2)

trap size (mm)	packing	n-pentane	n-hexane	iso-pentane	isohexane
3X200	glass-wool	19.18	8.10	16.22	74.64
6X200	"	19.20	8.18	16.40	77.88
8X200	"	19.25	8.28	16.42	78.00
4X300	40% DMS	18.30	5.55	14.52	22.80

すなわち、前述の dimethylsulfolane trap 法にくらべて、いずれの成分においても glass-wool 充填 trap による場合の捕集効率は同等あるいはそれ以上であり、中でも内径 8 mm、長さ 20 cm、glass-wool 充填 trap の成績はよりすぐれていることが認められる。

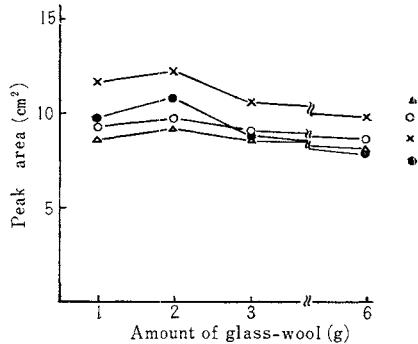
ついで内径 8 mm glass-wool 充填 trap の長さを 5, 10, 15, 20, 30 cm と変え、長さによる差異について検討し、その成績を図-7 に示した。ピーク面積は trap 長が 5 cm のときかなり低い値を示すが、15 cm 長以上になるとほとんど変化がない。trap に充填する glass-wool の充填度の影響をみると、内径 8 mm、長さ

Fig. 7 The relationship between the length of glass-wool trap and peak area.



20 cm の trap に glass-wool を 1, 2, 3, および 6 g の割合で詰め、それについて前述と同様に捕集効果を検討した。結果を図-8 に示す。その結果 2 g 充填のときに最もすぐれた効果を示した。

Fig. 8 The relationship between the amount of glass-wool and peak area.



4. 考 察

低濃度成分を試料とするときには、一般には試料中の成分をいったん濃縮または抽出したのち分析に供する方法がとられている。低濃度の炭化水素成分の濃縮捕集法としては Quiran¹⁸⁾ ら、West¹⁹⁾ ら、Boggus²⁰⁾ ら、Hobs²¹⁾、入谷ら²²⁾ はいずれも frez-out 法によって試料を得たのち分析を行なった。ガスクロマトグラフ分析においても Quiran²³⁾ は silicagel trap を、West²⁴⁾ らは activate charcoal trap を、Madison²⁵⁾ は液体窒素で冷却した activated charcoal trap を用いて、それぞれ低濃度炭化水素成分を濃縮捕集したのち分析に供した。

自動車排気ならびに都市空気中の炭化水素成分について Heaton ら²⁶⁾ は液体窒素で冷却した trap を用い、また Eggertsen らは液体酸素を冷媒とした 40% (wt) dimethylsulfolane trap (fire-brick, C-22, 粒度 20–30 mesh, 内径 1/4 in, 長さ 12 in) を用いて供試試料中の成分を濃縮捕集したのちガスクロマトグラフならびに赤外線スペクトル法によって分析した例を報告し、Eggertsen ら¹¹⁾ は自動車排気ならびに都市空気中の $C_2 \sim C_5$ 炭化水素の各成分に対する検知限界が 0.1~7.7 ppm (v/v) であると述べている。

(1) 試料捕集時の真空度

従来、trap による捕集においては真空ポンプを用いて試料を吸引捕集する際、試料タンクの内圧を測り、試料容積の約 2/3 (約 250 mmHg) を trap 中に吸引捕集してガスクロマトグラフにより分析した値に、捕集時ににおける吸引度の逆数、すなわち 3/2 を乗じて分析成績としている¹¹⁾。

しかし本報告にのべたとおり捕集時の真空度の増加とともにピーク面積値の増加傾向は成分によってかなり

異なり、真空度 250 mmHg で捕集したときの値は必ずしも成分濃度の 2/3 を示さないから、成分によっていちじるしく誤差を生じる危険性が考えられる。捕集時の真空度は少なくとも 160 mmHg 程度とすべきである。

(2) 充填剤の粒度

dimethylsulfolane trap の充填剤の粒度については Eggertsen ら¹¹⁾は fire-brick, C-22, の 20~30 mesh を使用した。trap size および trap を通過する被検空気の流速を一定としたとき、充填剤の粒径が細くなると trap 中の空げき容積は減少し、trap 内を流通する空気流の線速度は増大し、一方、fire-brick の熱伝導係数は流動空気の値よりも小さいため、液体窒素による trap 外からの冷却効率は低下する。充填剤の接触面積は大きく増加し、充填剤の親和力による捕集効果は増加する。すなわち、冷媒による冷却作用と充填剤の吸着・保持作用との両者によって気中成分は trap 中に捕集される。実験成績では粒径を細かくすれば、捕集効率の低下をもたらした。この点から trap による捕集においては充填剤の親和力による成分の捕集作用にくらべ、冷却による成分の捕集作用が大きな役割を演じていると考えられる。

(3) trap の長さと内径

40% (wt) dimethylsulfolane trap (fire-brick, C-22, 粒度 20~30 mesh) を用いて試料成分を捕集したのち、trap 中の未液 (固) 化気体 (主として空気) を carrier gas により trap 外に駆除する際 (ただし、trap は液体窒素槽中に浸漬) trap 長が増大するにつれて空気を駆除するに要する時間も長くなる。

このため、いったん trap 中に凝縮捕集された成分が carrier gas 中に逸脱し、捕集効率が低下すると考えられ、実験成績においても常温常圧で液体であるものについてはこの傾向が明らかにされた。

また trap 内径の増加は内径容積が増大するため、冷却効率を低下させ捕集効果の低下をもたらすものと考えられ、実験成績からも確かめられた。

一方、ガスクロマトグラフ分析における試料量は column の分離能^{16), 17), 27)}に、またピークの形状^{16), 17), 27)}に影響をもち、可及的小試料量の注入¹⁰⁾が望まれる。本実験の成績からもこのことが確かめられた。

(4) glass-wool trap 法

従来の dimethylsulfolane trap を用いて大気中にきわめて低濃度で存在する炭化水素成分の捕集には、長時間を要し実用上はなはだ不適である。多量の被検空気を比較的短時間で処理するため、中空 trap に glass wool を詰めたところ良好な成果を得た。また glass-wool の充填量について検討したが大差はみられない。glass-wool は炭化水素成分との親和力はなく、trap を通過する凝縮成分のミストの逸脱を防止する作用のみであるが、dimethylsulfolane trap よりもすぐれた捕集効果を示し

た。trap による捕集には冷媒 (液体窒素) の冷却作用による成分の凝縮が充填剤の成分との親和力 (吸着、保持能) による捕集効果よりも大きな役割を占めていることが考えられる。さらに glass-wool 充填 trap の size による差異は大差がない。すなわち carrier gas によって残留空気を駆除するとき、trap 内の抵抗が glass-wool の場合にはいちじるしく小さいためである。

5. 結論

自動車排気ガスならびに都市空气中にふくまれる低級炭化水素成分をガスクロマトグラフを使用して分析するため、前処理として低濃度の成分を trap 中にいったん凝縮捕集したのち分析に供する方法がとられている。trap 使用方法について、従来の方法に検討を加えた結果はつぎのとおりである。

① 40% (wt) dimethylsulfolane trap (fire-brick, C-22, 粒度 20~30 mesh) を用いて試料成分を捕集する際の試料タンクの真空度は、従来の 250 mmHg 程度では不十分であり、少なくとも 160 mmHg まで減圧吸引して捕集すべきである。

② 40% (wt) dimethylsulfolane trap の固定相担体 (fire-brick, C-22) の粒度は trap の捕集効率に影響し、粒度 20~30 mesh としたときにピーク面積が最大である。

③ 40% (wt) dimethylsulfolane trap (fire-brick, C-22, 粒度 20~30 mesh, 内径 4 mm) の trap において、trap 長による捕集効果、定量操作の難易について検討した結果 10~30 cm 長 trap の使用が最も有効である。

また、trap 長を 30 cm とし、trap の内径を変えた場合についても検討したところ、多くの場合内径 4 mm の trap が最もすぐれた成果を示した。

④ 希薄成分捕集のために多量の被検空気を処理するには、従来の dimethylsulfolane trap では実用上こぶる不便であるため、中空 trap に glass-wool を充填したものについて検討したところこぶる良好な効率を示した。すなわち、内径 8 mm、長さ 20 cm の trap に glass-wool 2 g を充填した場合には、従来の dimethylsulfolane trap よりもかなりすぐれた捕集効果を示した。また、この trap は多量の被検空気の処理が比較的短時間で行なうため実用上はなはだ有用である。

参考文献

- Magill, P.L. and Benoliel, R.W.: Air Pollution in Los Angeles County, Ind. Eng. Chem. 44 (6), 1347~1351, 1952.
- Kay, K.: Air Pollution Review, 1956~1957; Ind. Eng. Chem. 50 (8), 1175~1180, 1958.
- Goldsmith, J.R. and Roger, H.L.: Health Hazards of Automobile Exhaust, Public Health Rept., 74 (6), 551~558, 1959.

- 4) 庄司 光・山本剛夫・西田耕之助：自動車排気ガスによる大気汚染の研究（第一報），日本衛生誌，16(1), 39, 1961.
- 5) 安部三史・角田文男：交通車輌排気ガスの研究（第一報）日本衛生誌，7(9), 689, 1960.
- 6) 安部三史・角田文男：ジーゼルエンジン排気ガス中の発癌性炭化水素，3.4ペソツビレンについて，産業医学3(3), 179, 1961.
- 7) 猿田南海雄・堤 達也・児玉康志：都市降下塵中の3.4ペソツビレンの分離定量，産業医学，3(3), 180, 1961.
- 8) 多田 治：燃焼排気中の有害ガスについて，産業医学，3(3), 179, 1961.
- 9) James, A.T. and Martin, A.J.P. : Biochem. J., 50, 679. 1952. cited from D.H. Desty; Vapour phase Chromatograph, 436 P., Butterworths Scientific Publications, London, 1957.
- 10) 雨宮良三：ガスクロマトグラフィー, p. 179 東京, 共立, 1958.
- 11) Eggertsen, F.T. and Nelsen, F.M. : Gaschromatographic Analysis of Engine Exhaust and Atmosphere, Anal. Chem., 30 (6), 1040-1043, 1958.
- 12) Fredericks, E.M. and Brooks, F.R. : Analysis of Gaseous Hydrocarbons by Gas Liquid Partition Chromatography, Anal. Chim., 28 (3), 297-303, 1956.
- 13) 荒木 嶽・益子洋一郎・丸山正生：ガスクロマトグラフィー, 第1集, p. 272, 東京南江堂, 1961.
- 14) 武内次夫・高山雄二：入門ガスクロマトグラフィー, p. 236, 東京南江堂, 1958.
- 15) 日本分析化学会：機器ガス分析法, 新分析化学講座1, p. 281, 東京共立, 1960.
- 16) Keulemans, A.I.M. : Gas Chromatography, 2nd ed., p. 234, Reinhold Publishing Co, New York, 1959.
- 17) W.J. de Wet, and Victor Pretorius : Factor Affecting the Use of Gas Liquid Chromatography for the Separation of Large Samples, Anal. Chem., 32 (2), 169-174, 1960.
- 18) Quiran, E.R. and Biller, W.F. : Determination of trace Quantities of Hydrocarbons in the Atmosphere, Anal. Chem., 30 (7), 1166-1171, 1958.
- 19) West, P.W., Sen, B. and Sant, B.R. : Determination of Total Gaseous Pollutants in Atmosphere, Anal. Chem., 31 (3), 399-401, 1959.
- 20) Boggus, J.D. and Adams, N.G. : Gas Chromatography for trace Analysis, Anal. Chem. 30 (9), 1471-1473, 1958.
- 21) Hobbs, A.P. : Gas Analysis, Anal. Chem. 32 (5), 54 R-63 R, 1960.
- 22) 入谷辰男・森下陽三：ガスクロマトグラフィーによる溶剤および空気中のベンゼン, トルエン, キシレンの定量法, 日本衛生誌, 2(6), 502-511, 1960.
- 23) Quiran, E.R., Metro, S.J. and Lewis, J.B. : Determination Hydrocarbon Gases as Air Contaminants, Anal. Chem., 26 (2), 352-354, 1954.
- 24) West, P.W., Sen, B. and Gibson, N.A. : Gas Chromatographic Analysis, Application to Air Pollution, Sampling, Anal. Chem. 30 (8), 1390-1397, 1958.
- 25) Madison, J.J. : Analysis of Fixed and Condensable Gases by 2-stage Gas Chromatography, Anal. Chem., 30 (11), 1859-1862, 1958.
- 26) Heaton, W.B. and Wentworth, J.T. : Exhaust Gas Analysis by Gas Chromatography, Combined with Infrared Detection, Anal. Chem. 31 (3), 349-399, 1959.
- 27) Desty, D.H. : Vapour Phase Chromatography, p. 436, Butterworths Scientific Publications, London, 1957.

(原稿受付: 1962.7.17)

THE MEASUREMENT OF AIR POLLUTANTS BY GAS CHROMATOGRAPHY

—THE COLLECTION METHOD FOR LOWER HYDROCARBONS—

By M.D., Hikaru Shoji, C.E. Member,

M.D., Takeo Yamamoto, C.E. Member,

and Konosuke Nishida, C.E. Member

The auto exhaust have been noticed as one of the main sources of organic pollutants in city air. The accurate method of analysis for pollutants in the atmosphere have not been established owing to their very low concentrations.

The gas chromatographic technique have been applied in the study of air pollution, but, for the practical use, the cold trap technique is necessary to concentrate the sample before applying a gas chromatographic analysis.

In this paper, to obtain the improved trapping column for gas chromatographic analysis of the low concentration organic pollutants in the city air, the effects of the different sizes and filling materials of trapping column and grain sizes of supporting material on the collecting efficiencies and the collecting methods were investigated by using Kotaki gas chromatography GD-2 (Tokyo, Japan). The experimental flow sheet is shown in Fig. 1. As the separating column the coiled copper tube (4 mm ID 10 m long) filled with 40% (wt) dimethyl sulfolanecrushed fire brick C-22 (20–30 mesh) was applied, and it was maintained at ice water temperature. During the charging of the sample the trapping column

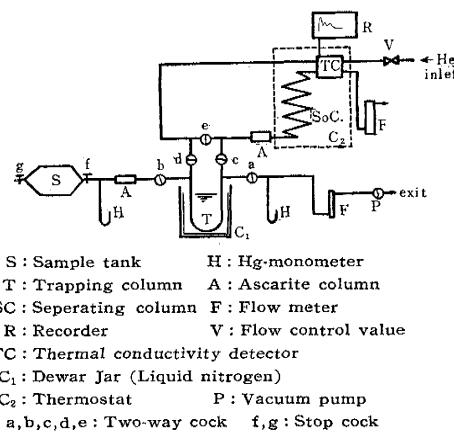


Fig. 1 Schematic Diagram of Gas Chromatographic Apparatus.

was cooled by liquid nitrogen. Hydrogen or helium was used as the carrier gas and its flow rate was regulated at 100 ml/min. The collecting efficiencies for the different traps were evaluated by the magnitude of the peak area and peak height on gas chromatogram.

The results obtained were as follows.

1) In applying the reducing pressure method for sample charging, the inside pressure of container should be at least reduced to 160 mmHg.

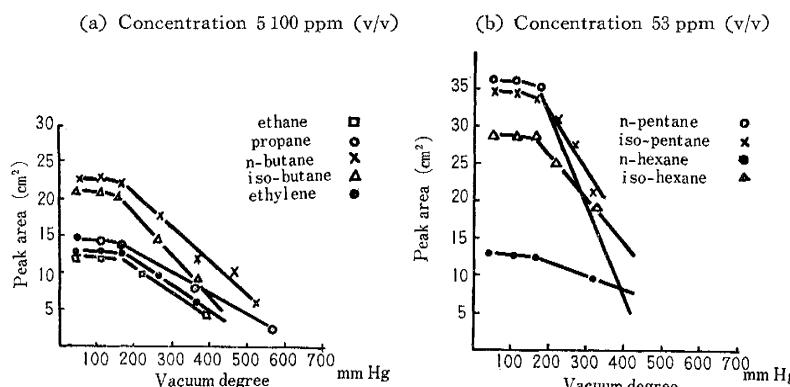
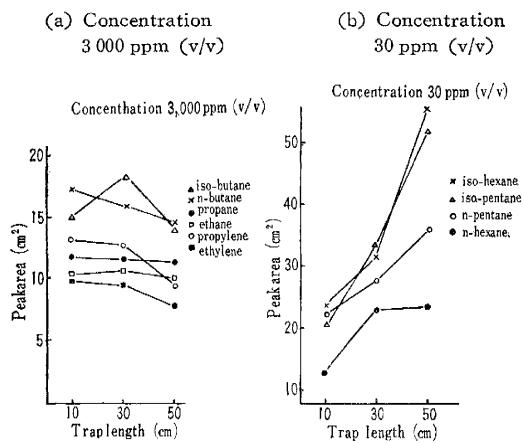
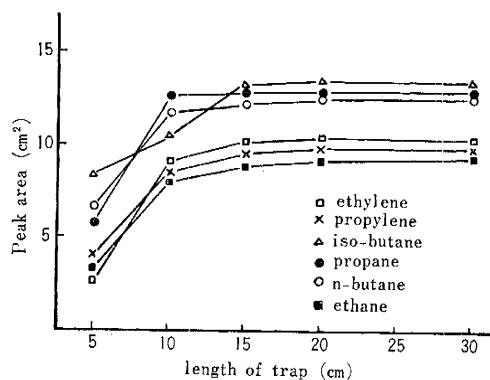


Fig. 2 The relationship between the collecting efficiency and the change of inside pressure.

**Fig. 3** The effect of trap length.

- 2) The most effective collecting efficiency was obtained in the case of 20–30 mesh grain size of supporting material.
- 3) It was ascertained that the most suitable trap size for practical application was 30 cm long and 4 mm I.D.
- 4) It was desirable to use the trap filled

**Fig. 4** The relationship between the length of glass-wool trap and peak area.

with glass-wool (2 g) whose size was 20 cm long and 8 mm ID, in applying the direct aspirating method instead of the reducing pressure method.

The relation between the collecting efficiencies and lengths of glass-wool trap is shown in Fig. 4

(Received July 17, 1962)