

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 分析のシステム化

March 1997 ■ No.14

---

## 大気汚染監視用 HAPs 濃度測定装置 APPA-365

The HORIBA APPA-365 Hazardous Air Pollutant  
Analyzer System

大西 敏和・寺田 邦雄

Toshikazu OHNISHI, Kunio TERADA

(Pages 57-61)

---

株式会社 堀場製作所



# 大気汚染監視用HAPs濃度測定装置 APPA-365

## The HORIBA APPA-365 Hazardous Air Pollutant Analyzer System

大西 敏和・寺田 邦雄  
Toshikazu OHNISHI and Kunio TERADA

### 【要旨】

近年、大気中に存在する汚染物質の中で、微量だが有毒性、蓄積性があるものは有害大気汚染物質(HAPs)として注目されており、ベンゼンを始めとする幾つかの有機物質は早急な対策が求められている。本稿では、HAPs関連の日本国内の動きと、堀場製作所が開発した大気中のベンゼン・トリクロロエチレン・テトラクロロエチレン3成分の濃度連続測定装置 APPA-365の測定原理、特長、および実装評価結果を紹介する。

### Abstract

The Environment Agency of Japan lists 284 hazardous air pollutants (HAPs) that have not yet been regulated legally, among which 30 demand preferential consideration. 12 of which are slated for urgent regulation. The HORIBA APPA-365 was developed for the continuous monitoring of the ambient air for benzene, trichloroethylene and tetrachloroethylene, which are contained in industrial emissions and can be carcinogenic. The analyzer employs gas chromatography combined with photoionization detection and has a range of 0 to 20/50/100/200 ppb fullscale with detectability of 0.3 ppb (0.1 ppb for benzene). This paper describes the principle of operation and the results of field application of the HORIBA APPA-365, and suggests the expansion of applicability to another 9 components in the future.

## 1. はじめに

人々の環境問題への関心が高まるとともに、大気中に存在する各種の微量成分の人体に与える悪影響が注目されている。有害大気汚染物質 (HAPs : Hazardous Air Pollutants) とは、未規制大気汚染物質とか米国のAir Toxicsとほぼ同義語で、①大気中に存在し、継続的に摂取される場合に人の健康に悪影響をきたす化学物質で、②人間の諸活動に由来し、③現在、規制対象となっていない汚染物質と定義されている<sup>1)</sup>。日本では、大気汚染状況に的確に対応するため、大気汚染防止法の一部改訂が平成8年5月9日に決定・告示された<sup>2)</sup>。現在、環境庁では、234物質をHAPsとしてリストアップし、中でも優先的に対応すべきものとして22物質を、早急な規制が必要なものとして12物質を提示している(表1)。

物質名	優先的に 対応すべき 19物質	早急に 基準等必要な 12物質
1,3-ブタジエン	◎	○
ベンゼン	◎	◎
トルエン		
クロロメタン		
クロロホルム	◎	○
ジクロロメタン	◎	◎
クロロエチレン		
テトラクロロエチレン	◎	◎
トリクロロエチレン	◎	◎
四塩化炭素		
塩化ビニル	◎	◎
1,2-ジクロロエタン	◎	○
1,4-ジクロロベンゼン		
アクリロニトリル	◎	◎
アセトアルデヒド	◎	
アクロレイン		
ホルムアルデヒド	◎	
N-ニトロソジメチルアミ ベンゾ(a)ピレン	◎	
フタル酸エステル類		
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)		
PCB		
ダイオキシン類	◎	
ベリリウム	◎	
水銀及びその化合物	◎	◎
カドミウム及びその化合物		
鉛及びその化合物		
マンガン及びその化合物	◎	
ニッケル化合物	◎	◎
砒素及びその化合物	◎	◎
六価クロム又は全クロム	◎	

表1 典型的な有害大気汚染物質  
Typical hazardous air pollutants (HAPs)

測定方法	測定方法の概要	調査対象物質のうち適用可能なもの
I	ステンレス容器捕集 -低温濃縮- GC/MS分析 (キャピラリカラム)	アクリロニトリル <sup>*1</sup> 塩化ビニルモノマー <sup>*1</sup> クロロホルム 1,2-ジクロロエタン ジクロロメタン テトラクロロエチレン トリクロロエチレン 1,3-ブタジエン <sup>*1</sup> ベンゼン
II	固体吸着(カーボンモレキュラシープ) 捕集-溶媒(CS <sub>2</sub> )抽出-GC/MS分析	クロロホルム 1,2-ジクロロエタン <sup>*1</sup> ジクロロメタン テトラクロロエチレン トリクロロエチレン ベンゼン
III	固体吸着(カーボンモレキュラシープ) 及びグラファイト化カーボンブラック 2層充填)捕集-加熱脱着-GC/MS分析	塩化ビニルモノマー <sup>*2</sup> クロロホルム 1,2-ジクロロエタン ジクロロメタン <sup>*2,3</sup> テトラクロロエチレン <sup>*3</sup> トリクロロエチレン <sup>*3</sup> ベンゼン <sup>*3,4</sup>
IV	化学反応(DNPH)-溶媒抽出-HPLC分 析, GC(FTD)分析 又はGC/MS分析	アセトアルデヒド <sup>*4</sup> ホルムアルデヒド <sup>*4</sup>
V	フィルタ-捕集-原子吸光分析, 電気加 熱原子吸光又はICP-MS	ニッケル及びその化合物 <sup>*5</sup>
VI	原子吸光(水素化物発生), ICP発光(水 素化物発生) 又はICP-MS	ひ素及びその化合物 <sup>*5</sup>

\*1 捕集量によって、定量下限に満たないことがあるので注意する。  
\*2 捕集量によっては、破過又は分解を起こすことがあるので注意する。  
\*3 捕集量によって、分析装置の定量上限を超えることがあるので注意する。  
\*4 ブランク値が高いことがあるので注意する。  
\*5 ニッケル、ひ素及びその化合物は粒子状のものに限る。

表2 優先的取組物質の標準的な測定方法  
Analysis methods for HAPs of preferential consideration

一方、HAPs対策のために、事業者には排出の抑制を、行政にはモニタリングと情報提供の推進を求めている。平成8年10月18日の中央環境審議会大気部専門部会報告では優先的取組物質の標準的な測定方法(表2)が示された<sup>3)</sup>。

当社では、これらのニーズに応えるためにHAPsの連続自動測定装置の研究開発を推進している。今回、工場・事業所、自動車からの排ガスから発生し、発ガン性の高いといわれているベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの3成分(以後BTTと略称する)を連続的に測定できる有害大気汚染物質測定装置APPA-365(図1)を開発し、大阪で実装試験を行い、高い評価結果を得ている。

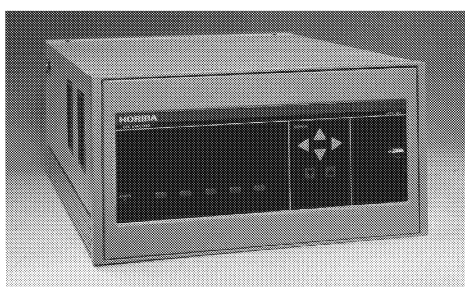


図1 大気汚染監視用HAPs濃度測定装置APPA-365  
The HORIBA APPA-365 Hazardous Air  
Pollutant Analyzer System

## 2. APPA-365の測定原理と特長

APPA-365では、ガスクロマトグラフ分離-光イオン化検出法(GC-PID法)を使っている。PID法は、有機化合物、とくに芳香族に対して高感度で、GC分離と組み合わせることにより、BTTの同時・連続分析が可能となった。

### 2.1 測定フロー

BTTは図2に示すフローに従って測定される。

- ① まず、一定量の試料大気をサンプルシリンダで吸引し、濃縮管に捕集する。
- ② 次に、濃縮管を加熱し、十方弁を介して、分離用カラム1に供給する。
- ③ 分離用カラム1では、測定対象以外の成分をバックフラッシュして取り除き、BTTを選択的に分析用カラム2に導入する。

- ④ 分析用カラム2では、BTTをベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンに分離し、順次、光イオン検出器(PID)に供給される。
- ⑤ PIDでは、各成分が紫外線ランプで励起イオン化され、このイオン電流を測定し、BTT各成分毎の濃度を算出する。

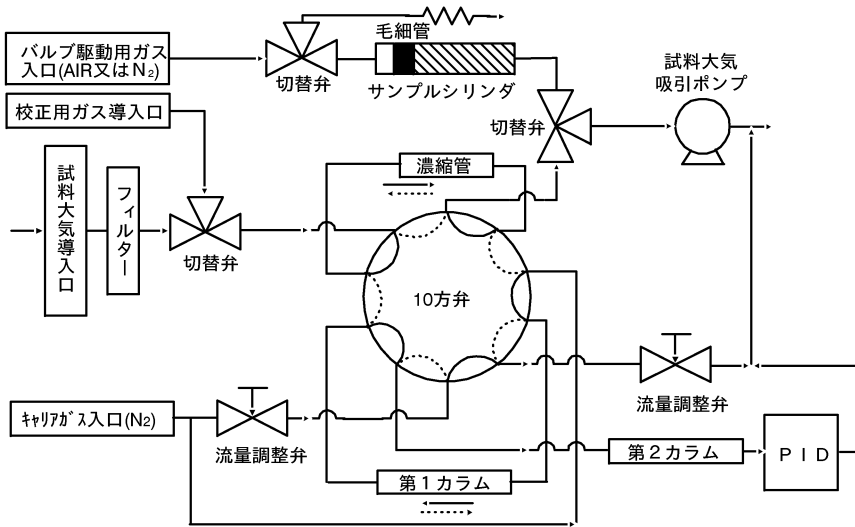
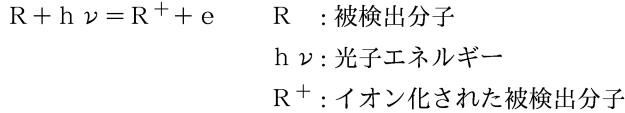


図2 APPA-365の測定フロー  
Schematic flow diagram of GC-PID analyzer system (APPA-365)

## 2.2 PIDの検出原理

光イオン化とは、分子が光子エネルギーを吸収することによってイオン化される現象のことで、一般に次式で表わされる。



サンプルガスは、イオンチャンバ内で紫外線ランプ照射によってイオン化され、生じたイオン電流を測定する(図3)<sup>4)</sup>。

PID法は、とくに、芳香族炭化水素や有機塩素化合物などに感度が高い。

## 2.3 APPA-365の特長と主な仕様

### (1) 特長

- ① 三種類のHAPs(BTT)をオンサイト自動連続測定が可能。
- ② 運転には専門知識や複雑な操作が不要。
- ③ 瞬時値(10分間トレンド値), 1時間平均値の出力の他, テレメータとの接続可能。
- ④ 分析部は19インチラックに収納され, 他の乾式大気汚染測定装置 (AP-360シリーズ) とシステムアップが可能。
- ⑤ 小型で保守管理が容易。

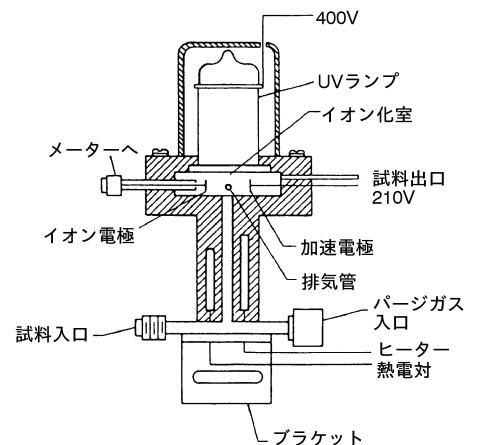


図3 PIDの検出原理  
Flow diagram of photoionization detector

## (2) 主な仕様

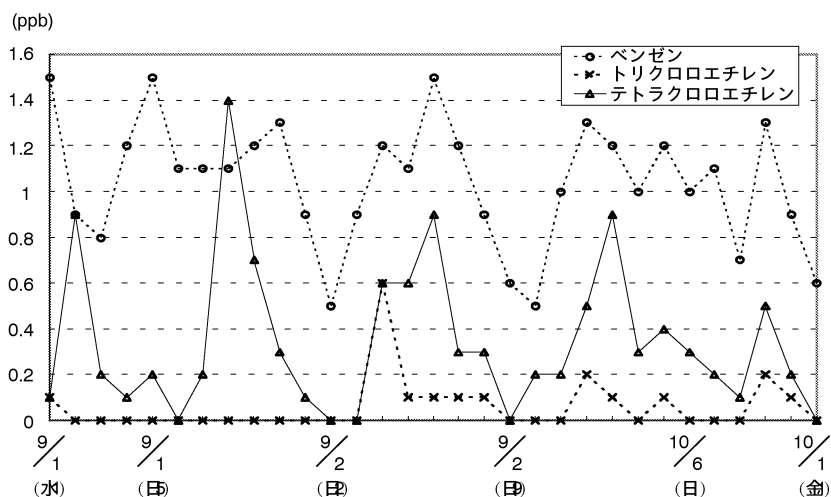
APPA-365の主な仕様を表3にまとめる。

測定成分	大気中のベンゼン, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン
測定原理	ガスクロマトグラフ方式 濃縮/光イオン化検出法
測定レンジ	0~20/50/100/200ppb (自動レンジ切換, 外部切換可)
最小検出感度	0.3ppb以下 (ベンゼン: 0.1ppb)
繰返し性	ゼロ ±2.0%F.S. スパン ±2.0%F.S.
直線性	±3.0%F.S.
安定性	ゼロ ±2.0%F.S./day ±3.0%F.S./Week スパン ±3.0%F.S. ±5.0%F.S./Week
測定周期	10分
オペレーションガス	キャリアガス: N <sub>2</sub> (99.999% 400kPa) 駆動ガス: N <sub>2</sub> 又は Air (400kPa)
表示	測定値, レンジ, アラーム保守画面
入出力	0~1V (又は0~10V又は4~20mAの瞬間値及び積算値又は平均値の2系統) 0~10V (クロマト出力) 接点入出力 (レンジ, モード, 外部リセット, テレメ故障, アラーム等)
周囲温度	10~35℃
周囲湿度	R.H.85%以下
電源	AC100V 50/60Hz
消費電力	定常時 100VA以下
外形寸法	430(W)×221(H)×550(D)mm
重量	約35kg

表3 APPA-365の主な仕様  
Specifications of the APPA-365

## 3. 実装試験結果

平成8年度環境庁は(社)日本環境技術協会に委託し, HAPsの連続自動測定装置の実証試験を東京, 大阪など国内四ヶ所で実施した。APPA-365もこの評価試験に参加し好評を得た。図4に国設四条畷自動車交通環境測定所と大阪府公害監視センターで測定した結果の一部を示す。



・測定レンジ; 0~50ppb, 測定周期; 10分

図4 APPA-365の実装評価結果  
(自動連続測定した各10分毎の測定値から1時間平均値を演算し, 大阪府公害監視センターのテレメータに接続し, データ取り込み)  
Monitoring results of HAPs by the APPA-365  
(Data shows one-hour mean values at Osaka Prefectural Air Pollution Monitoring Center)

#### 4. おわりに

以上、HAPsに関する日本国内の最近の動きと、中でも早急な対策が必要と考えられるBTT 3物質の連続自動測定装置APPA-365を紹介した。クオリティ・オブ・ライフがより強く求められる今後、APPA-365を始めとする我々の計測技術力が、その達成のために一翼を担えることを期待している。

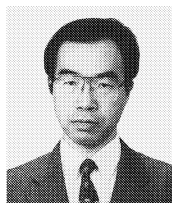
#### 参考文献

- 1) 横山栄二, “有害大気汚染物質問題の本質 - そのリスクの評価と管理”, 資源環境対策, Vol. 32, No.5, 21-25(1996).
- 2) 大気汚染防止法の一部を改正する法律(法律第32号)(環境庁), 平成8年5月9日.
- 3) 中央環境審議会大気部会専門委員会報告, 平成8年10月18日.
- 4) G.J.シュガー, J.A.ディーン著(二瓶好正他訳), 化学計測ハンドブック, p.80, 1991.



大西 敏和  
Toshikazu OHNISHI

環境・工業計測開発部 係長  
1973年入社  
大気汚染監視用分析計の開発



寺田 邦雄  
Kunio TERADA

環境・工業計測開発部 係長  
1972年入社  
大気汚染監視用分析計の開発





