

[ノート]

温泉付随メタンガス測定におけるガスクロマトグラフ法と 接触燃焼式可燃性ガス検知器法との比較

矢野 美穂* 山崎 富夫 川元 達彦

Comparison of Gas Chromatography and Catalytic Combustible Gas Detector Method in Determination of Methane Associated with Hot Springs

Miho YANO* , Tomio YAMASAKI and Tatsuhiko KAWAMOTO

Life Science Division, Public Health Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Consumer Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan

In order to prevent accidents involving methane gas associated with hot springs, monitoring precise concentration of methane at hot spring facilities is required.

The analytical method for the methane gas that Ministry of the Environment noticed (notification law : July 2008) uses, as a general rule, catalytic combustible gas detectors. However, it has disadvantages such as the narrow range of measured concentrations (from 0 to 100 %LEL (0 – 5 vol%)) and the sensitivity of combustible gases containing low hydrocarbons other than methane. Thus, in order to investigate applicability of GC method for monitoring methane gas, we conducted a comparison study in terms of the determination limit of methane, the range of measured concentration, and the measured values for both GC and the gas detector methods.

The results exhibited, each determination limit of methane by the detector and GC, as 0.2 %LEL and 0.02 %LEL, and the range of measurement, 0.2 – 100 %LEL and 0.02 – 2000 %LEL, respectively. Furthermore, methane, ethane, and propane can be separately determined by GC method. In addition, the measured values of reference gases at a laboratory and collected samples in the water tank on-site, using both gas detector and GC methods, were well agreed. The correlation coefficient, r , was 1.000 and 0.981, respectively. As a result, it is indicated that GC method is useful for measuring methane gas associated with hot springs, as well as the gas detector method.

はじめに

2007年6月に東京都の温泉利用施設で、温泉に付随する水溶性可燃性天然ガス(メタン)を原因とした死傷者を伴う爆発火災事故が発生した。この事故を受けて、

健康科学部

* 別刷請求先: 〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29
兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学研究センター
健康科学部 矢野 美穂

2007年11月には温泉法が改正(2008年10月施行)され¹⁻³⁾、災害防止のため、利用する全ての源泉に対して温泉付随メタンガスの測定が義務付けられた。当研究所においても、危機管理対応として県下の多数の源泉の実態把握と安全対策に資するために、緊急にメタンガス測定法の検討を開始した。また、温泉法の改正に伴い環境省からメタンの測定方法が告示⁴⁾されたが、汎用性が重視された結果、原則として可燃性ガス検知器による方法が採用され、ガスクロマトグラフ(以下GCと略す)による方法は、水上置換での捕集ガス量が少なくガス検知器による

測定が困難である場合のみとされた。しかしガス検知器は、簡便で現地で容易に測定結果が得られるという利点がある一方で、多用されている接触燃焼式では、測定濃度範囲の上限が爆発下限値（爆発を引き起こすガス濃度域の下限値：lower explosion limit (LEL)) であるため、LEL以上のメタン濃度の測定ができず、メタン対策で重要な高濃度レベルが把握できない欠点を有する。また、その測定原理からメタン以外の可燃性ガス（低級炭化水素）も検知する⁵⁾ため、メタンのみの正確な測定値が得られないという欠点も有する。このような背景から本研究では、温泉法におけるメタン測定法としてGC法の適用性を把握するために、GC法によるメタン測定の条件設定を行い、GC法と接触燃焼式可燃性ガス検知器法による室内実験および現地調査の測定値について比較検討した結果、温泉法におけるメタン濃度測定に関する有益な知見が得られたので報告する。

材料と方法

1. 装置及び測定条件

1.1 接触燃焼式可燃性ガス検知器

理研計器社製 GP-88A を用いた。

1.2 水素炎イオン化検出器付 GC (GC/FID)

メタン等の可燃性ガスの測定用としてアジレント社製 HP5890 Series を用い、装置及び測定条件は既報⁶⁾をもとに改良し、Table 1 に示した。

1.3 熱伝導度検出器付 GC (GC/TCD)

酸素、二酸化炭素および窒素の測定用としてジーエルサイエンス社製 GC3200 を用い、装置及び測定条件は Table 2 に示した。

2. 試料

2.1 標準試料

メタン、酸素、二酸化炭素、窒素の標準ガスは、ジーエルサイエンス社製(純度 99.9%以上)を用いた。また、メタン以外の可燃性ガスとしてエタン、プロパンは、市販の濃度が既知の混合ガス(メタン：エタン：プロパン = 89：7：3)を用いた。これらの標準ガスをシリンジで採取し、各々のガスが設定濃度となるように容量 3L のジーエルサイエンス社製テドラーバッグ内で標準混合ガス試料を調製した。

2.2 実試料

実試料は県内の温泉施設に設置された貯水槽内の空気 34 検体で、採取時期は 2008 年 9 月～2010 年 11 月とした。

Table 1 GC/FID operation conditions

GC	HP5890 (Agilent Technologies, Inc.)	
Injection temp.	150	
Sample size	0.1 mL (Split ratio: 1/30)	
Column	Vocol (30 m × 0.32 mm, 3 μm)	
Column temp.	30	
Carrier gas	He: 1 mL/min	
Auxiliary gas	N ₂ : 30 mL/min	
Combustion gas	H ₂ : 40 mL/min, Air: 400 mL/min	
Detector temp.	100	

Table 2 GC/TCD operation conditions

Measured gas	CH ₄ , O ₂ , N ₂	CO ₂
GC	GC 3200 (GL Science Corp.)	
Injection temp.	80	80
Sample size	0.05 mL	0.05 mL
Column	Molecular Sieve 5A 60/80 (2 m × 3 mm)	Porapak Q 50/80 (2 m × 3 mm)
Column temp.	50	50
Carrier gas	He, 150 kPa	N ₂ , 150 kPa
Detector temp.	80	80



Fig.1 Photographs showing measurement and sampling of methane in the water tank on-site

(a): measurement by a catalytic combustible gas detector

(b): sampling gas using gas pump for measurement by a GC

3. 実験方法

3.1 GC法の検討

2.1 で調製した各種濃度の標準ガス試料を用いて GC/FID および GC/TCD の測定条件(注入口温度、カラム温度等)について検討を行った。

3.2 標準試料

3.1 で設定した測定条件を用いて、GC法と検知器法での測定結果を比較した。

3.3 実試料

試料の採取方法は環境省が示す測定マニュアル⁷⁾の槽内空気測定法に従い、現地での試料採取の様子を Fig.1 に写真で示した。試料採取用のポンプは近江オドエアサービス社製のフレックスポンプ DC1-N 型を用いた。

測定は、検知器法は現地で、GC法は現地でテドラーバッグに採取した試料を試験室に持ち帰り行い、両者の測定値を比較した。

なお、温泉法での槽内空气中メタン濃度の基準値は25%LEL 以下で、%LEL とは各々の可燃性ガスの爆発下限値と測定濃度値との比を%で示した値である。メタンの爆発下限値は 5vol%で、メタン 1%LEL は 0.05vol%に相当する単位である。

結果および考察

1. GC/FID によるメタン等の可燃性ガスの定量

1.1 分析条件の検討

北海道内⁸⁾や神奈川県内⁹⁻¹⁰⁾の源泉では、水上置換により採取した温泉付随ガスの成分として、主成分のメタン以外に微量のエタンとプロパンが検出されたとの報告があることから、エタンおよびプロパンも併せて JIS K 2301¹¹⁾をもとに分析条件を検討した。これらの測定対象物質は低級炭化水素類で低沸点であるため、カラム保持能の高い高極性かつ膜厚が大きいキャピラリーカラムを適用した。また、カラムにおける分離に影響を与える因子として、注入口温度とカラム温度の最適化が必要と考えられた。そこで、ガスクロ注入口温度を 40 ~ 150 の範囲で変化させた結果、各成分の保持時間、強度に変化が認められなかったことから、試料に含まれる水分除去を目的として、ガスクロ注入口温度は高温の 150 とした。また、迅速分析を目的にカラム温度を 30 (試験室内で制御可能な最低温度) ~ 50 の範囲で変化させた結果、設定温度 30 では全ての成分を分離することが可能 (Fig.2(a)) であったが、設定温度を徐々に上げた場合、各ピークの保持時間が短くなり、定量が困難となる現象が認められた。特に、設定温度を最も高い 50 とした場合、メタンとエタンのピークが重なり分離が不可能 (Fig.2(b)) となったことから、カラム設定温度は最も低い 30 を最適条件とした。

1.2 定量性

GC/FID 法によるメタン測定のための検量線の直線性を検出頻度の高い低濃度域 (0 ~ 50%LEL) と高濃度域 (0 ~ 2000%LEL (0 ~ 100vol%)) で検討を行った。低濃度域における相関係数 r は 1.000, 高濃度域における相関係数 r は 0.997 であり、いずれの濃度域においても相関係数は著しく高いことが分かった。また、それぞれの検量線の傾きがほぼ一致したことから、広範囲な濃度域 (0 ~ 2000%LEL (0 ~ 100vol%)) での測定も可能であることが分かった。さらに、本法によるメタンの定量下限値 ($S/N=10$) は、0.02%LEL (0.001vol%) と算出され、本法は温泉法に基づく測定に必要な定量濃度レベルを十分に満たしており、県下の源泉の実態調査に適用可能であることが分かった。また、その他の成分の定

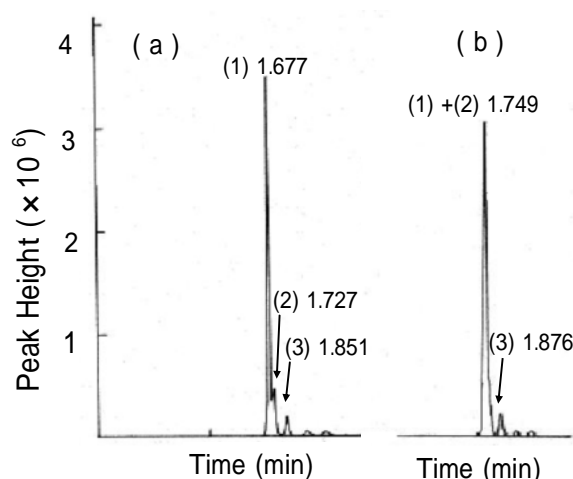


Fig.2 GC/FID chromatograms of methane, ethane and propane
Injection temperature : (a) 30 , (b) 50
Combustible Gas : (1) CH₄, (2) C₂H₆, (3) C₃H₈

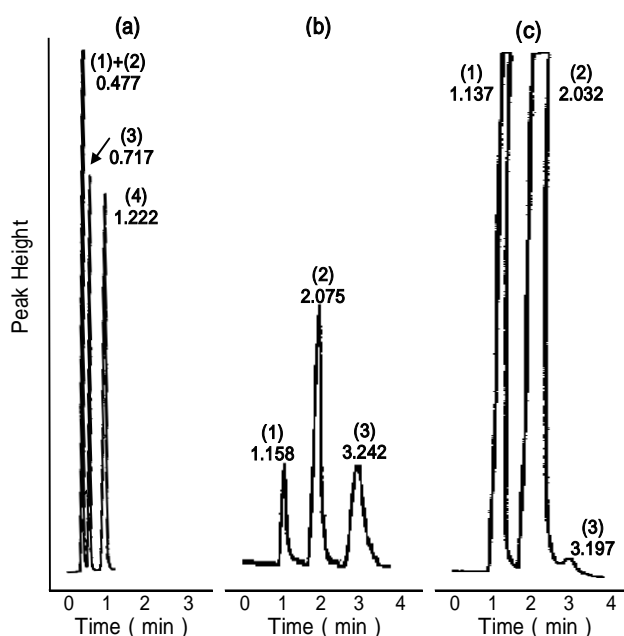


Fig.3 GC/TCD chromatograms of CH₄, O₂, N₂ and CO₂
Column : (a) ; Porapak Q 50/80 ,
(b) and (c) ; Molecular Sieve 5A 60/80
Sample : (a) and (b) ; CO₂ 37.8vol% , CH₄ 22.3vol% ,
N₂ 31.5vol% , O₂ 8.4vol%
(c) ; O₂ 20.7vol% , N₂ 79.0vol% , CH₄ 0.2vol%
Gas : (1) O₂, (2) N₂, (3) CH₄, (4) CO₂

量下限値 ($S/N=10$) は、エタンで 0.0009vol%、プロパンで 0.0006vol%であった。

2. GC/TCD によるメタン、酸素の定量

環境省の告示法⁴⁾では、水上置換法で採取した試料を GC 法で測定する場合には酸素濃度を測定し、酸素が検

出された時には、酸素濃度から空気量を算出しメタン濃度を補正することとされている。本報告では、実試料として槽内空気を対象としたため酸素濃度の測定は必要でないが、GC/TCDでは酸素とメタンが同時に測定できること、温泉付随ガスに含まれる窒素、二酸化炭素の測定が可能であることから、GC/TCDによる各種ガスの分析条件を検討し設定した。酸素、窒素、二酸化炭素、メタンのクロマトグラムをFig.3に示した。分離カラムにPorapak Q 50/80を用いて二酸化炭素(37.8vol%)を測定したクロマトグラムをFig.3(a)に、分離カラムにMolecular Sieve 5A 60/80を用いてメタン(22.3vol%)、酸素(8.4vol%)、窒素(31.5vol%)を測定したクロマトグラムをFig.3(b)に示した。GC/TCDによるメタンの測定については、検量線は0~2000%LEL(0~100vol%)の範囲で極めて高い直線性($r = 1.000$)が認められたが、定量下限値は2%LEL(0.1vol%)でGC/FIDと比べて約100倍感度が低いことが分かった。さらに、GC/TCDで微量のメタンを測定する場合には、Fig.3(c)のクロマトグラムで示されるように高濃度の窒素との分離が困難となることも分かった。以上の検討結果からメタン測定には、メタンを含む低級炭化水素類を分離定量でき、かつ実試料中の主成分となる窒素ガス等の影響を受けないGC/FIDを用いることとした。

3. 検知器法とGC法による標準試料の測定値の比較

接触燃焼式可燃性ガス検知器の外観と内部の構造をFig.4に示した。測定の原理⁵⁾は、吸引されたガス中の可燃性ガスを検知素子の表面で接触燃焼させ、その際に発生した熱量により検知素子の温度が上昇しブリッジ回路の抵抗値が増加し平衡がずれる。この平衡からのずれ(出力電圧)を電流計で測定する構造となっている。このような方式による検知器法とGC/FID法により、テドラバッグ内にメタンガスと空気(窒素80%、酸素20%)で調製した各種標準試料のメタン濃度を測定し、比較を行った。その結果、Fig.5に示すように両者の測定値は一致し、有意かつ高い相関関係($r=1.000$, $p<0.01$)が得られ、GC/FID法の適用性が確認できた。なお、ガス検知器法の測定可能な濃度範囲は0~100%LEL(0~5vol%)で低濃度域に限られており、定量下限値は0.2%LELでGC/FID法の1/10の感度であった。

4. 検知器法とGC法による槽内空气中メタンの測定値の比較

現地で貯水槽内の空気を採取した試料のうち、100%LEL以下のものについて、ガス検知器とGC/FIDによるメタン測定値を比較した。GC/FIDの測定値を横

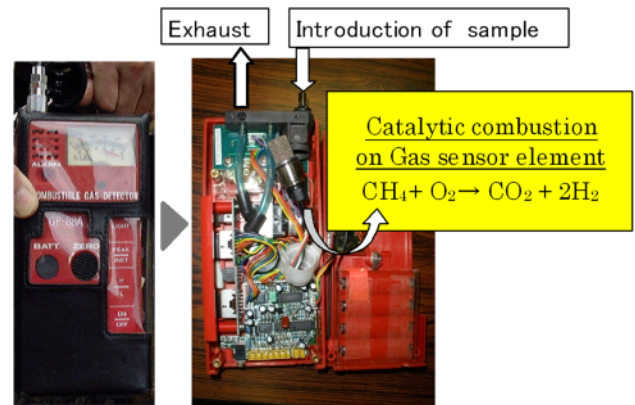


Fig. 4 Catalytic combustible gas detector and its structure

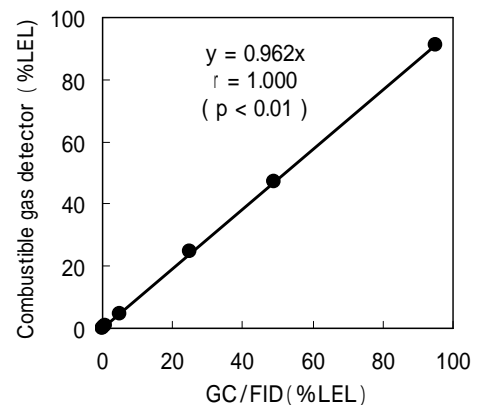


Fig. 5 Correlation of the determinations of methane standard gas by a GC/FID and a combustible gas detector method

軸に、ガス検知器の測定値を縦軸にプロットした結果をFig.6に示した。傾き1.03で、有意かつ高い相関関係($r=0.981$, $p<0.01$)が得られ、現地調査の槽内空気試料についても両者の測定値は一致し、GC法の適用性が示唆される結果が得られた。また、GC法での測定結果の例をFig.7に示したが、県内の温泉施設の槽内空気試料から検出された可燃性ガスはメタンのみであり、中にはガス検知器の測定上限である100%LELを超過するものも多数認められた¹²⁾。このような場合、ガス検知器ではメタン対策に有用なメタン濃度値が得られないことから、広範囲な濃度域の測定が可能なGC/FID法との併用が望ましいと考えられた。

また、ガス検知器は、その原理からメタン以外のエタン、プロパン等の可燃性ガスも検知することから、測定ガス中にエタン等が含まれる場合にはメタン濃度値に対して正の誤差を与えることになる。今回、ガス検知器法と選択性の高いGC/FIDによる測定を併せて実施した結果、両者の測定値が一致した理由として、GC/FID測定法の高い精度に加えて県内で採取した槽内空気試料中から検出された可燃性ガスはメタンのみであることに起因

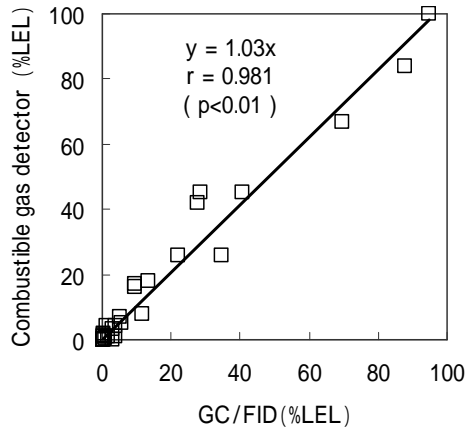


Fig.6 Correlation of the determinations of methane associated with hot springs by a GC/FID and a combustible gas detector method

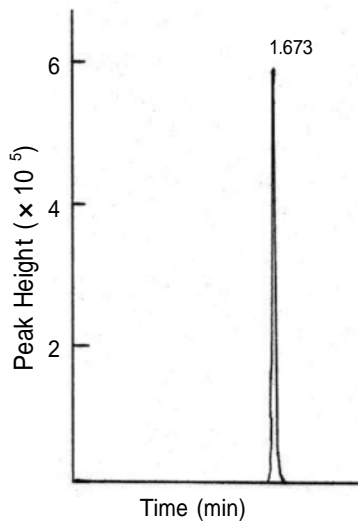


Fig.7 GC/FID chromatogram of methane in collected sample in the water tank on-site

しているものと考えられた。

以上の研究結果より、メタンの安全対策には、より選択性の高いGC/FID法と簡便かつ迅速な検知器法の併用が重要と考えられた。

結 論

温泉付随メタンガス測定におけるGC法の適用性を把握する目的から、GCによるメタン測定法の条件検討を行い、GC法と現地調査で多用されている接触燃焼式可燃性ガス検知器法について比較検討した。

1. GC/FIDによる分析条件の最適化を行った結果、測定濃度範囲は0~2000%LEL、即ち低濃度域から高濃度域までの測定が可能であることが分かった。

GC/FIDの定量下限値は0.02%LELで、検知器法の定量下限値0.2%LELの1/10の濃度レベルまで測定が可能であった。

2. 標準ガス試料および温泉施設に設置された貯水槽内の空気試料について、GC/FID法とガス検知器法によるメタン測定値は完全に一致し、ガス検知器法に加えてGC/FID法の適用性が示された。また、ガス検知器の測定上限(100%LEL)を超過するメタン濃度の場合、GC法による測定が不可欠と考えられた。
3. GC/FID法による測定結果から、兵庫県内の温泉施設で採取した槽内空気試料から検出された可燃性ガスの種類はメタンのみであることが明らかとなった。

謝 辞

本研究を実施するに当たり、ご協力頂いた兵庫県薬務課ならびに県下の健康福祉事務所関係各位に深謝致します。

文 献

- 1) 環境省：平成19年法律第121号、温泉法の一部を改正する法律、平成20年11月30日
- 2) 環境省：平成20年政令第184号、温泉法施行令の一部を改正する政令、平成20年5月21日
- 3) 環境省：平成20年環境省令第5号、温泉法施行規則の一部を改正する省令、平成20年5月28日
- 4) 環境省：環境省告示第58号、温泉法施行規則第6条の3第1項第1号及び第3号並びに第6条の6第1項の規定に基づき環境大臣が定める方法等、平成20年7月23日
- 5) 日本規格協会：携帯型可燃性ガス検知器 JIS M 7653 . p.1-9 (2006)
- 6) 矢野美穂, 川元達彦：接触燃焼式可燃性ガス検知器及びガスクロマトグラフによる温泉付随メタンガスの測定法に与える酸素濃度の影響. 分析化学, **52** (2), 131-136 (2010)
- 7) 環境省自然環境局：温泉法におけるメタン濃度測定手法マニュアル . p.10-11, 15-16 (2008)
- 8) 横山英二, 松波武雄：北海道の温泉付随ガス. 北海道立地下資源調査所報告, **69**, 75-91 (1998)
- 9) 代田寧, 小田原啓：神奈川県における温泉付随ガスの実態調査結果(第1報). 神奈川県温泉地学研究所報告, **40**, 79-84 (2008)
- 10) 代田寧, 小田原啓：神奈川県における温泉付随ガスの実態調査結果(第2報). 神奈川県温泉地学研究所報告, **41**, 79-84 (2009)

所報告, 41, 73-76 (2009)

11) 日本規格協会: 燃料ガス及び天然ガス - 分析・試験
方法 JIS K 2301, p.6-21 (2002)

12) 矢野美穂, 川元達彦: 第 63 回日本温泉科学会大会
講演要旨集, p.87-88 (2010), 長野