

土壌ガス分析におけるキャリアガス変更による影響調査

株式会社KGS ○秋田 憲, 福岡 大知, 鍵本 司

1. はじめに

土壌汚染状況調査は、平成14年5月に制定された土壌汚染対策法に従い調査を行う必要がある。土壌汚染対策法で規定される特定有害物質は、第一種特定有害物質（揮発性有機化合物）、第二種特定有害物質（重金属等）及び第三種特定有害物質（農薬等）に分類されている。土壌汚染対策法では、それぞれに対し、調査手法が決められている。第一種特定有害物質に対しては、土壌ガスを採取し、その土壌ガスに含まれる第一種特定有害物質を、ガスクロマトグラフを用いて分析を行うこととされている。

通常、ガスクロマトグラフではキャリアガスを用いて分析が行われている。キャリアガスは、水素、ヘリウムなど、試料と反応性の低い不活性ガスが用いられている、水素は爆発性があるため、一般的には安全で分離性能が良いヘリウムが使用されている。

しかし、近年、半導体製造工程でのヘリウムの需要が高まっていることから価格が高騰している。また、産出地が限られている¹⁾ことから、ヘリウムの入手が困難な状況になっていることから、代替のキャリアガスの選定が必要である。

そこで、今回、比較的入手が容易で安全性が高い窒素を代替のキャリアガスとして着目し、分離性能と検出性能について検証し、代替ガスとしての可能性について検討した結果を報告する。

2. 調査方法

窒素はヘリウムよりも分離性能、検出性能が劣る場合がある²⁾ため、本調査では、同じ分析条件下において、キャリアガスにヘリウムまたは窒素を用いて混合標準ガスの分析を行い、分離性能及び検出性能を比較検討することとした。調査に使用した装置等の共通条件は表-1のとおりである。

表-1 調査における条件

ガスクロマトグラフ	本体	GC-310C
	カラム	UA624-30W-3.0F
	検出器	PID (ベンゼン)
	検出器	ELCD (その他*)
混合標準ガス	ベンゼン	0.5mL/m ³
	その他*	1mL/m ³
試料注入	注入法	Direct Injection
	注入量	0.5mL
カラムオープン温度	最大 110℃	
キャリアガス	高純度窒素	99.9999%
	高純度ヘリウム	99.9999%

※：クロロエチレン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、c-1,2-ジクロロエチレン、t-1,2-ジクロロエチレン、c-1,3-ジクロロプロペン、t-1,3-ジクロロプロペン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン

3. 調査結果

(1) ピーク分離性能

キャリアガスとして窒素を用いて測定を行った場合のピークの分離性能を把握するため、高濃度（定量下限値の10倍）の混合標準ガスに対して測定を行ったクロマトグラムを図-1に示す。

測定の結果、分析対象項目では明瞭なピークが得られており、ピークの分離性能は良好であった。

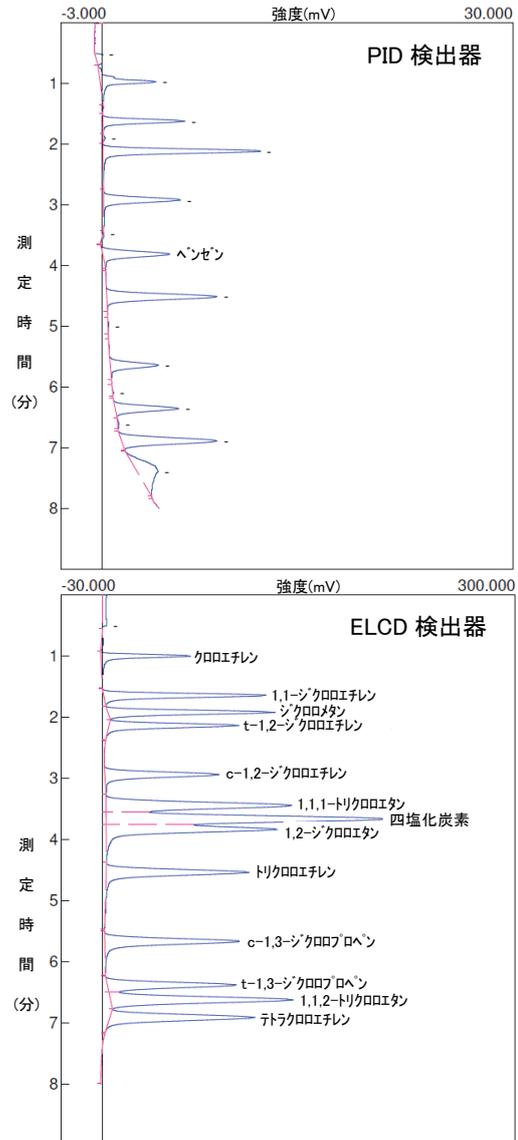


図-1 上段：窒素、混合標準ガス ベンゼン(0.5mL/m³)
下段：窒素、混合標準ガス その他(1mL/m³)

(2) 検出性能

キャリアガスにヘリウムと窒素を用いて測定を行った場合の検出性能を把握するため、定量下限値付近の濃度の混合標準ガスに対して測定を行ったクロマトグラムを図-2、図-3に示す。

測定の結果、検出性能は窒素においてもヘリウムと同等の結果が得られた。

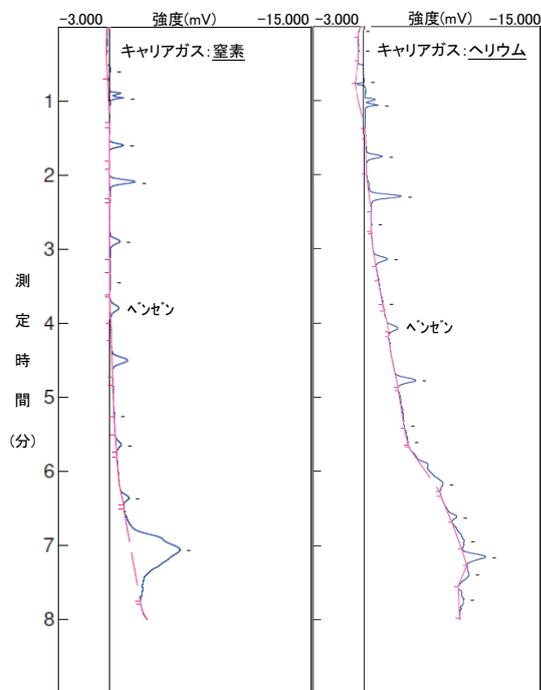


図-2 キャリアガスの種類によるクロマトグラムの差
検出器 PID: 混合標準ガス ベンゼン(0.05mL/m³)

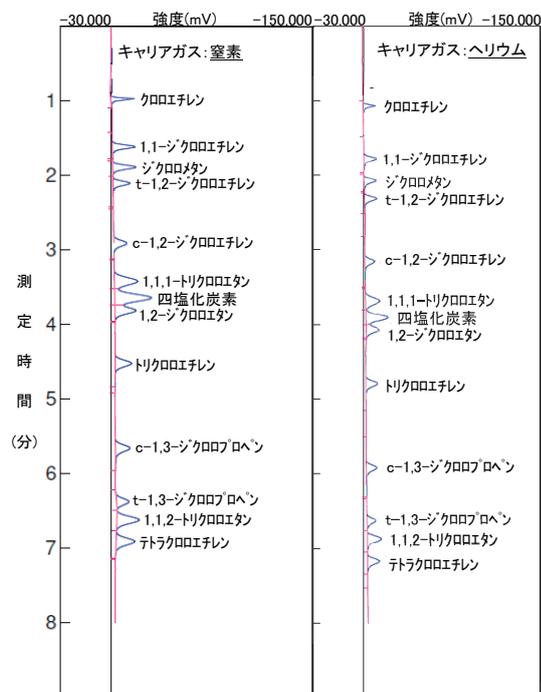


図-3 キャリアガスの種類によるクロマトグラムの差
検出器 ELCD: 混合標準ガス その他(0.1mL/m³)

(3) 留意事項

本調査の結果、保持時間（試料の注入時からピークの頂点が出現するまでの時間²⁾）は、窒素の方が早かった。窒素とヘリウムを比較すると、原子（分子）半径はヘリウムの方が小さいが、温度が0℃から100℃付近では、気体の粘性が窒素の方が小さい³⁾ことが影響していると考えられる。保持時間が変わることから、キャリアガスを変更した場合は、あらかじめ調査対象物質の保持時間を正確に把握しておく必要がある。

また、キャリアガスをヘリウムから窒素に変更した場合、変更直後はベースラインがPID 検出器、ELCD 検出器とも安定しなかった。カラム内部の状態を安定させるため、窒素を流しながらカラム温度120℃で2時間、カラムの焼きだし調整（以下、エージングと記す）を行ったところPID 及び ELCD 検出器のベースラインが安定した。

4. まとめ

土壌汚染対策法に規定されている第一種特定有害物質を対象に、GC-310（検出器：PID/ELCD）のキャリアガスをヘリウムから窒素に変更することによる分析結果に対する影響を調査した。その結果、窒素においてもヘリウムと同等の結果が得られ、分析結果に大きな影響は見られないとの結果を得た。

ただし、キャリアガス変更時には保持時間の正確な把握とカラムのエージングが必要である。なお、エージングが必要な理由については、今後、カラムの状況も考慮した調査を継続して行う予定である。

《引用・参考文献》

- 1) U. S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR BUREAU OF LAND MANAGEMENT : REPORT TO CONGRESS ON ITEMS REQUIRED BY SEC. 19 OF THE HELIUM STEWARDSHIP ACT OF 2013 PUBLIC LAW 113-40, AS AUTHORIZED UNDER 50 U. S. C. 167 BY THE SECRETARY OF THE INTERIOR SEPTEMBER 2015, 2015. 9
- 2) 共立出版 公社) 日本分析化学会【編】 分析化学実技シリーズ機器分析編7ガスクロマトグラフィー 2015. 9
- 3) 丸善 化学便覧基礎編II 日本化学会編 改訂第3版