

キャピラリーカラムを用いた空気成分のガスクロマトグラフ分析 –酸素及び窒素の組成比について–

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2023-05-31 キーワード (Ja): キーワード (En): Gas chromatographic assay, Ingredients in the atmosphere, Capillary column 作成者: 吉岡, 隆充, YOSHIOKA, Takamitsu メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15053/0000000204

【研究ノート】

キャピラリーカラムを用いた空気成分のガスクロマトグラフ分析
—酸素及び窒素の組成比について—

吉岡 隆充¹

Gas Chromatographic Assay for Ingredients in the Atmosphere
Using a Capillary Column
—Determination of Composition Ratio of Oxygen and Nitrogen—

Takamitsu Yoshioka¹

Abstract

The gas chromatographic assay for the ingredients in the atmosphere was investigated using the capillary column, RT-MSieve 5A. It succeeded in perfect separation of the peak of nitrogen and oxygen by the examination of gas chromatographic assay conditions such as temperature of a column oven, a flow rate of carrier gas, and injection volume of a sample. However, separation of the very small peak of argon and the peak of oxygen was unsuccessful.

Keywords: Gas chromatographic assay, Ingredients in the atmosphere, Capillary column

1 緒言

近年、海上保安本部等から海上保安大学校海上環境研究室に依頼された鑑定には、空気中の気体成分の分析に関する鑑定が増加する傾向がある。表 1 に気体成分の鑑定依頼件数の推移を示すが、このような鑑定依頼は年に十件もあるというものではないので、依頼件数の傾向を考えるには何年間かの平均で考える必要がある。5年間の平均をとって考えると、1998年～2002年の5年間では0件/年、2003年～2007年は1件/年、そして2008年～2012年は2件/年と増加しているのがわかる。さらに、2008年～2012年の間には年に3件の鑑定依頼を受けた年が2年あり、今後この傾向が続くかさらに増加することも予想される。

また、これらの鑑定分析を実施した事件・事故ではいずれも死者あるいは重傷者がでており、業務上の過失があった可能性もあったのでその原因の究明が必要であった。これらの事件・事故の原因究明のため行った鑑定内容の例を挙げると、船倉中に発生した有毒性気体成分の分析、船倉での爆発事故における可燃性気体成分の分析、水中での酸素アーク溶断時における爆発原因の解明、ダイバーの死亡事故における使用空気ボンベ中の空気の分析等である。

これらの鑑定における空気及び気体成分の分析は、大別すると2種類の分析に分けることができる。第一は、試料となった空気中の酸素濃度の分析であり、現場が窒息状態を引き起こす状況であったかを判断することが必要となる。表 2 に文献¹⁾記載の通常空気中の成分組成を示した。第二は、資料空気中の通常空気には含まれない気体成分の有無についての分析であり、その気体成分の毒性あるいは可燃性が問題となる。

以上の空気に含まれる気体成分の分析にはガス

表 1 気体成分の鑑定依頼件数の推移

年	1998 ～ 2002	2003 ～ 2007	2008	2009	2010	2011	2012*
件数	0	5	3	1	2	1	3

* 2012年10月まで

表 2 空気の主要成分の組成 (体積)

成分	窒素	酸素	アルゴン	二酸化炭素	その他
組成 (%)	78.084	20.948	0.934	0.033	0.001

クロマトグラフを用いた分析がなされるが、分析対象によって検出器あるいは分離カラムの選択等の分析条件を検討する必要がある。

3年前までは海上保安庁の分析部署において、このような空気の分析に使用できる検出器を有するガスクロマトグラフは海上環境研究室にあった1980年代に購入された旧式のガスクロマトグラフだけであった。また、各成分の分離には当研究室で吸着剤を充填したガラス製のカラムを使用していた。しかしながら、検出器が旧式で感度が低下していること、そして充填カラムは充填の度合いを均一にすることが難しく空気成分の分離にむらがあることなどから、鑑定分析に対して支障が出ることもあった。2009年に当研究室のガスクロマトグラフが更新され高感度での分析が可能となったため、市販のキャピラリーカラムを用いて空気の気体成分の分析を検討することにした。市販のキャピラリーカラムはこれまで使用していた充填カラムと比較し分離能力にむらが無く、信頼性の高い分析が期待される。しかしながら、空気の成分分析に適すると思われる吸着系のキャピラリーカラムは最近になって製品化されたものであり、公表されている分析条件等のデータが少なく、また、使用するガスクロマトグラフの種類等によっても条件が変化するため、空気の成分分析に最も適した分析条件を検討し確立する必要がある。

この分析条件の確立さえできれば、当研究室の保有しているガスクロマトグラフは当庁全ての分析部署に昨年度整備が完了した機種であり、キャピラリーカラムも市販のものであれば入手が容易であるので、今後検出器さえ整備すれば当庁の分析部署全てで同様な空気成分の分析が可能になる。今年度当研究室で空気成分の鑑定が重なり鑑定書の作成等に支障が出たことも考えれば、他の当庁分析部署で同様の鑑定ができるようになるのは歓迎すべきことである。このようなことから、当庁分析部署の分析対象範囲を広げて分析能力を強化させることを目的として、今回の市販のキャピラリーカラムを用いた空気成分の分析条件の検討結果を海上保安大学校研究報告で公表することとした。また、空気ボンベの空気の鑑定など水中作業中の事故に関する鑑定は当庁以外にはあまり例がないようであるので、他省庁の分析機関においても同様の鑑定を検討する場合に参考になるものとする。

2 空気成分のガスクロマトグラフ分析の検討項目

2.1 ガスクロマトグラフの原理²⁾

ガスクロマトグラフの概念図を図1に示した。試料気化室にシリンジで注入された試料は、加熱された気化室内で気体となる。気体となった試料は、移動相と呼ばれる気体（キャリアーガス）によって恒温槽内のカラムに導かれる。カラムの内側には固

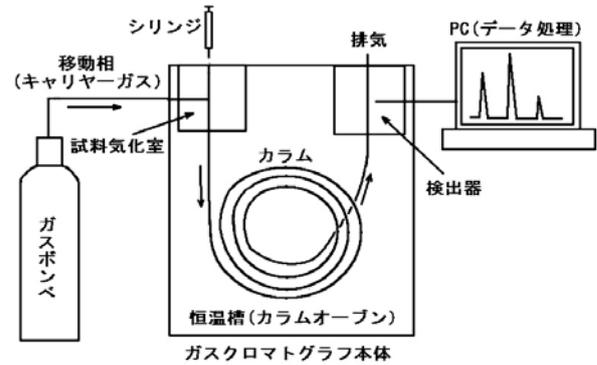


図1 ガスクロマトグラフの概念図

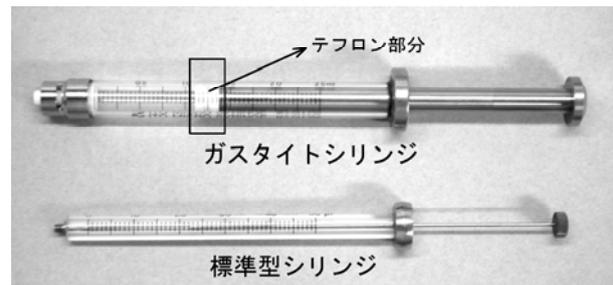


図2 試料採取用シリンジ

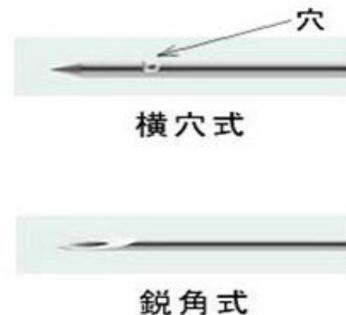


図3 注射針の形状

定相と呼ばれる化学物質が固着されている。試料中の成分と固定相の間の吸着、分配及び分子ふるい効果といった相互作用の強さは各成分により異なるため、カラムを通過する時間(保持時間)に違いが生じる。このようにして分離し検出器に到達した各成分は、検出器により検出され成分量に応じた電気信号に変換される。

2.2 試料導入方法

今回の試料は気体であるので試料の採取はガスタイトシリンジを使用する。図2に示すように、ガスタイトシリンジは標準型シリンジと比較して注射筒の内径が大きいため、同容量の気体試料を注入する際には実験誤差が大きくなる傾向があるので注意が必要である。しかしながら、標準型シリンジの容量は0.05 mLまでし

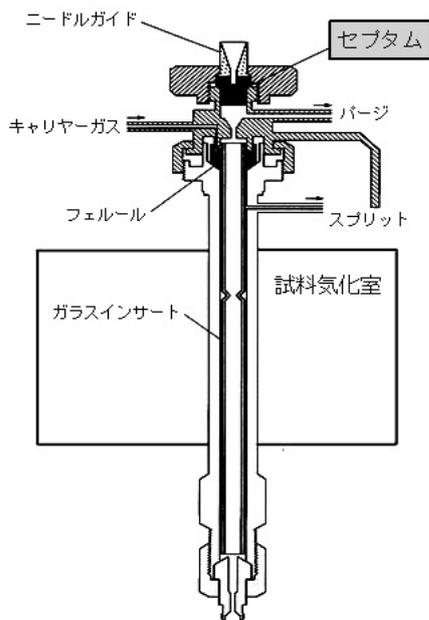


図4 試料気化室の断面図³⁾

かないので、これ以上の試料を注入するにはガスタイトシリンジを使用するしか方法がない。

次に、ガスタイトシリンジに装着して使用する注射針については、液体試料採取の場合は針内部にまで液体が入っているので標準型の鋭角式針を使用しても針先にセプタム(図4参照)のゴムが詰まることがない。ところが気体試料の場合は試料気体が圧縮されるので、鋭角式針を使用した場合に針先にゴムが詰まることがあり、誤差や測定ミスの原因となる。このミスをなくすため、針先がつまらぬよう横穴式針(図3⁴⁾参照)を使用するのが好ましい。また、図4の試料気化室の断面図に示すように、シリンジ針はセプタムを貫通してガラスインサート部に試料気体を注入することになる。連続して測定を行うとセプタムに貫通した針穴が大きくなり、試料気体が漏

れることがある。また、シリンジのピストンの先に内壁との密着度を高めるため装着されているテフロン部分も連続測定により摩耗し漏れを生じる。これらのことから、セプタムゴム及びシリンジのピストンのテフロン部分は適度の交換が必要である。

2.3 カラムの選択

1950年以前のカラムの材質は内径2 mm ~ 3 mm、長さ1 m ~ 5 mのガラス製であったが、1950年代になって内径0.2 mm ~ 0.8 mm、長さ10 m ~ 60 mのステンレス製及びガラス製のキャピラリーカラムが使われるようになった。しかし、ステンレス製のものには内部の汚れが見えず、ガラス製は強度不足のため広く普及することがなかった。1980年になってフューズドシリカ製のキャピラリーカラムが開発され、飛躍的に耐久性が向上したため広く一般に使用されるようになった。カラム内部の固定相については、1980年以前は固定相を表面に保持した担体をカラム内に充填した充填カラムが使われていたが、1980年頃からはキャピラリーの内壁に固定相を化学結合により保持したキャピラリーカラムの使用が主流となった。さらに現在に至るまで、分離するターゲット化合物の種類に応じて固定相を変えたカラムが開発され、市販されるようになった⁵⁾。

1990年以前の当庁分析部署においては、内径3 mm、長さ3 mのガラス製のカラムに分配型の担体を充填した充填カラムを使用して油の分析を行っていた。1990年頃から当庁分析部署においても、内径0.5 mm、長さ30 mのフューズドシリカ製のキャピラリーの内壁に分配型の担体を保持したキャピラリーカラムの使用が主流となった。しかしながら、油以外の物質を対象としたガスクロマトグラフ分析は考えにくく、有機化合物を対象とした水素炎イオン化検出器と分配型キャピラリーカラムの構成でガスクロマトグラフを使用していた⁶⁾。

表3 ガスクロマトグラフに使用される主な検出器の種類

検出器	検出原理	適用成分
水素炎イオン化検出器 (FID)	水素炎中に試料を導入し、各成分をイオン化することによるイオン電流の増大を検出	多くの有機化合物
炎光光度検出器 (FPD)	硫黄及びリンを含む成分を検出器の還元炎で燃焼させ、放射される特有の炎光を光学フィルターで分光して検出	硫黄及びリンを含む化合物
熱伝導度検出器 (TCD)	加熱したフィラメント回路に試料を導入し、フィラメントを通過する成分の熱伝導度の差によるフィラメントの温度及び抵抗値の変化を検出	無機性及び有機性気体全般
電子捕獲型検出器 (ECD)	キャリアーガスにβ線を照射して生じた電子を親電子性の成分が捕獲することによるイオン電流の減少を検出	ハロゲン及びニトロ化合物等

今回のターゲットは空気中の主として無機性の気体成分であるので、当庁分析部署が使用している分配型の固定相を使用したキャピラリーカラムは分離能力が無く使用できない。したがって、これら気体成分の分離に能力を発揮するとされる吸着剤⁷⁾をカラム内壁に保持させたキャピラリーカラムの選択が考えられた。吸着剤の候補としては、モレキュラーシーブあるいは活性炭があるが、酸素と窒素を分離する必要もあることから、使用するカラムはモレキュラーシーブ系のキャピラリーカラムを使用することとした。活性炭では酸素と窒素を分離することはできないとされている⁸⁾。

2.4 検出器の選択

ガスクロマトグラフ法で使用する主な検出器としては、表 3 に示した 4 種類の検出器がある。これらの検出器のうち、1950年初めのガスクロマトグラフ開発当初からあるのは熱伝導度検出器である。1950年代後半になって水素炎イオン化検出器と電子捕獲型検出器も登場した。炎光光度検出器はこれらより10年ほど遅れて開発された。これらは検出方法が表3に示すように異なっており、ターゲットとなる検出対象成分の種類が異なることになる。空気の成分は主として無機性の気体であり、水素炎イオン化検出器で検出される有機性の成分、炎光光度検出器で検出される硫黄及びリンを含む化合物、そして電子捕獲型検出器で検出されるハロゲン及びニトロ化合物はほとんど含まれていない。したがって、空気の成分分析に最も適した検出器は熱伝導度検出器ということになる⁹⁾。

ただし、熱伝導度検出器の使用には以下の問題点がある。まず、検出器に用いているフィラメントが酸化すると検出器の寿命が短くなるので、フィラメントが高価であることも考慮し、フィラメントの劣化を避けるため100℃以上の温度での使用に向かない点である。この問題については、今回の分析対象は気体であり100℃以上に分析温度をする必要はないので支障とはならない。次は、キャリアーガスと熱伝導度の値が近い成分は感度が著しく低下することである。表 4 に各種の気体の熱伝導度¹⁰⁾を示した。空気の主要な気体成分である酸素及び窒素の分析を行うには、これらと熱伝導度の値が大きく異なるヘリウムあるいは水素が適していると判断できる。また、ヘリウムあるいは水素は、空気の微量成分ではアルゴン及び二酸化炭素の分析には適しているが、ヘリウム及び水素には対応できない。しかし、ヘリウム及び水素が空気に含まれる割合は 0.001%以下であるので、今回の分析対象とはしていない。

2.5 空気成分のガスクロマトグラフ分析条件

これまでの検討により、試料空気の分析を行う際のガスクロマトグラフの構成については、カラムはモレキュ

表 4 各種気体の熱伝導度

気体	熱伝導度(W/(m×K))	気体	熱伝導度(W/(m×K))
水素	18.2	ヘリウム	15.0
酸素	2.67	アルゴン	1.77
窒素	2.60	二酸化炭素	1.66

表 5 空気成分の分析条件

分 析 機 器 :	(株)島津製作所製 ガスクロマトグラフ GC-2014 型
検 出 器 :	熱伝導度検出器(TCD), 電流 100 mA
試 料 注 入 量 :	0.2 mL
注 入 口 温 度 :	90℃
カ ラ ム 槽 温 度 :	90℃
検 出 器 温 度 :	90℃
キャリヤーガス :	ヘリウム, 2.57 mL/分
ス プ リ ッ ト 比 :	13.4
キャピラリーカラム :	Restek 社製, RT-Msieve 5A, 内径 0.32 mm, 長さ 30 m

ラーシーブを吸着剤としたキャピラリーカラムを、検出器は熱伝導度検出器を使用することが決定した。また、試料空気のガスクロマトグラフへの導入に関しては、横穴式針を装着したガスタイトシリンジを使用して注入し、キャリアーガスにはヘリウムを用いてカラムへと導くことが決まった。以上より、当研究室で所持しているガスクロマトグラフ及びキャピラリーカラムのうち上記の決定事項に該当するものを用いて、空気成分のガスクロマトグラフ分析を行う際の基本分析条件を表 5 のように設定した。この表 5 における試料注入量、カラム槽温度及びキャリアーガス流量の初期値は、これまで当研究室において充填カラムで行っていた条件の数値に設定することにした。

次には、空気中の各気体成分をより完全に分離するための分析条件の詳細な検討が必要となる。一般に、ガスクロマトグラム上の近接した 2 本のピークの分離には、ガスクロマトグラフに注入する試料の量、カラム槽の温度、そしてカラムに流れるキャリアーガスの流量が影響するといわれている²⁾。ガスクロマトグラムにおける保持時間を長くなるように設定すれば、2 本のピークの分離距離は長くなるが、ピーク自体が幅広くなりピーク強度が小さい場合はピークの判別が難しくなる。また、分析時間も長くなり、多くの試料を分析する場合には効率が悪くなる。まず、ガスクロマトグラフに注入する試料となる空気の量については、注入する試料空気の量を 0.025 mL ~ 0.4 mL の範囲で変えて注入し、各気体成分の分離について検討した。なお、試料空気の最小注

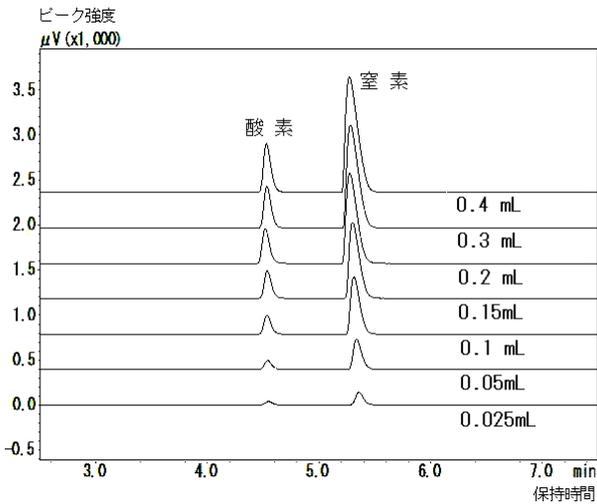


図5 空気注入量を変えて測定した空気成分のガスクロマトグラム

入量は、ガスタイトシリンジの最小目盛を考慮して決定した。次に、カラム槽温度は 50℃、70℃ 及び 90℃ と 3 段階に変え、そして、キャリアーガスの流量は 2.0 mL / 分、2.5 mL / 分 及び 3.0 mL / 分と変えて検討することにした。なお、カラム槽を50℃以下で保持するのは空調が無い実験室では難しく、また、カラム槽と同じ温度での温度調整が必要な検出器においては、10 0℃を越えると検出器のフィラメントの劣化が問題となるため、この50℃ ~ 90℃の温度範囲での検討とした。

3 空気成分のガスクロマトグラフ分析の検討

3.1 空気注入量

図 5 に 0.025 mL ~ 0.4 mL の範囲でガスクロマトグラフに注入する空気の変えて測定した空気成分のクロマトグラムを示した。各成分のピーク面積の値は、5回のガスクロマトグラフ分析を行い、得られた結果の最大値及び最小値を除いた残り3回の分析値の平均値を採用した。これにより得られた酸素及び窒素のピーク面積と空気の注入量は、注入量 0.2 mLまでは良い一次相関関係を示したが、0.2 mLを越えると検出器の検出限界に近くなるためか一次相関が崩れる。(図 6 参照) 一般に、ガスクロマトグラフを用いて定量分析を行う場合には検量線法が用いられる¹¹⁾。この検量線法では、定量対象物質濃度と相対するデータ(ガスクロマトグラムにおけるピークの面積)が一次相関関係になる範囲を検量線として使用することが望ましいとされている。もし試料空気が通常の空気組成と異なるものであった場合は、酸素濃度を検量線から算出する必要も出てくると考えられるため、空気の注入量は0.025 mL ~ 0.2 mLまでが望ましい。さらに、ガスタイトシリンジの気体採取の際の誤差を考慮すると、できるだけ注入量は多い方

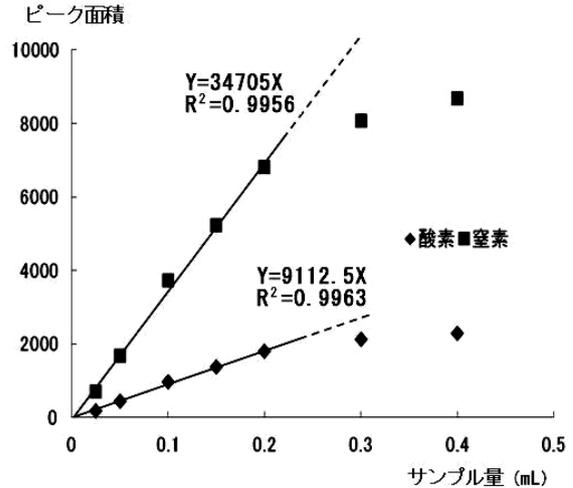


図6 空気注入量とピーク面積の関係

表6 注入量を変えた場合の空気成分のピーク面積と相対比

注入量 (mL)	酸素	窒素
0.025	187 [20.8]	709 [79.2]
0.05	440 [20.7]	1683 [79.3]
0.1	967 [20.7]	3711 [79.3]
0.15	1373 [20.8]	5253 [79.2]
0.2	1796 [20.8]	6823 [79.2]
0.3	2134 [20.9]	8082 [79.1]
0.4	2295 [20.9]	8686 [79.1]

* [] 内の値は酸素と窒素のピーク面積の合計に対する相対比

が実験誤差を抑えることができると考えられるので、空気の注入量は 0.2 mL が適量と判断した。また、表 6 に各注入量のクロマトグラム上の酸素と窒素のピーク面積の合計に対するそれぞれのピークの面積の相対比を示したが、どの注入量においても酸素と窒素のそれぞれの相対比は、最大でも1%の実験誤差範囲に収まるほぼ一定の値を示した。

3.2 カラム槽温度

図 7 に カラム槽の温度を50℃、70℃ 及び 90℃ と 3 段階に変えて測定した空気成分のクロマトグラムを示した。カラム槽の温度が低くなると各ピークの保持時

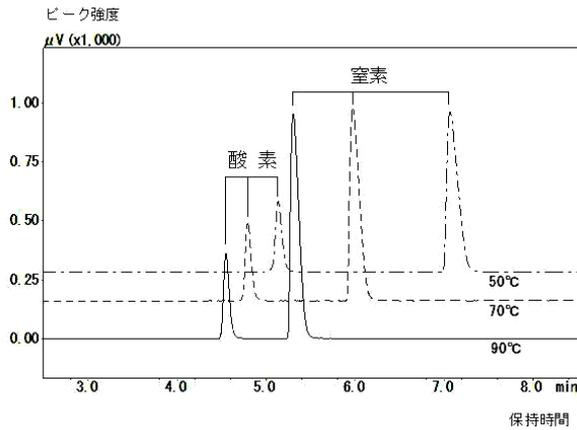


図7 カラム槽温度を変えて測定した空気成分のガスクロマトグラム

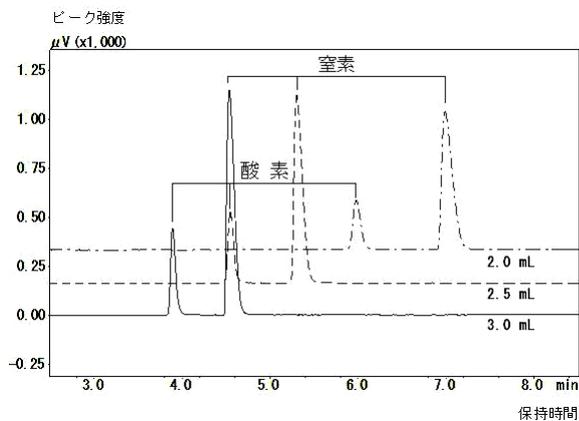


図8 キャリヤーガス流量を変えて測定した空気成分のガスクロマトグラム

間は長くなる。このことは、このカラムでの成分分離の原理である試料導入後いったんモレキュラーシーブスに吸着した各成分がカラム槽において熱エネルギーを吸収してモレキュラーシーブスより脱離するという仕組みより説明が可能である。すなわち、カラム槽の温度が低いと、成分の脱離に必要なエネルギーの吸収に時間がかかり、保持時間が長くなる。図7でも明らかのように、カラム槽温度が低いほど酸素と窒素のピークの分離は大きくなる。ただし、最もピークの分離が小さいカラム槽温度が90°Cの場合でも、クロマトグラム上で窒素より早く現れる酸素のピークの末尾はベースラインまで完全に下降しており、酸素と窒素の組成比を検討するうえで十分な分離を示していることが示唆された。また、表7に示すとおり、酸素及び窒素のピーク面積はカラム槽温度の上昇につれて増大する傾向を示したが、酸素及び窒素の相対比はどのカラム槽温度においても最大で0.5%の実験誤差範囲に収まるほぼ一定の値を示した。

これらの結果から、カラム槽の温度を50°C、70°C

表7 カラム槽温度を変えた場合の空気成分のピーク面積と相対比

カラム槽温度 (°C)	酸素	窒素
50	1614 [20.9]	6108 [79.1]
70	1610 [20.8]	6129 [79.2]
90	1688 [20.9]	6493 [79.1]

*[]内の値は相対比

表8 キャリヤーガス流量を変えた場合の空気成分のピーク面積と相対比

ガス流量 (mL / 分)	酸素	窒素
2.0	1592 [20.9]	6029 [79.1]
2.5	1686 [20.9]	6396 [79.1]
3.0	1824 [20.9]	6923 [79.1]

*[]内の値は相対比

及び90°Cにした場合でも酸素及び窒素の分離は十分であることが判明した。このことは、酸素及び窒素の相対比がどのカラム槽温度においても同様の値を示すことから確認できた。しかし、1試料あたりの分析時間を考えると、分析時間が短い方が一定時間あたり多くの試料についての分析が可能となることから、多くの試料の分析が必要な場合での分析効率を考慮し、カラム槽の温度は90°Cが適温と判断した。

3.3 キャリヤーガス流量

図8にキャリヤーガスの流量を2.0 mL / 分、2.5 mL / 分及び3.0 mL / 分と変えて測定した空気成分のクロマトグラムを示した。キャリヤーガスの流量を少なくすることによって、各成分がカラム内で移動する速度が低下することから、各成分の保持時間は長くなる。この傾向はカラム固定相への吸着力の大きな成分ほど強く、図8でみられるように酸素と窒素のピークの分離が大きくなる。ただし、最もピークの分離が小さいキャリヤーガスの流量を3.0 mL / 分とした

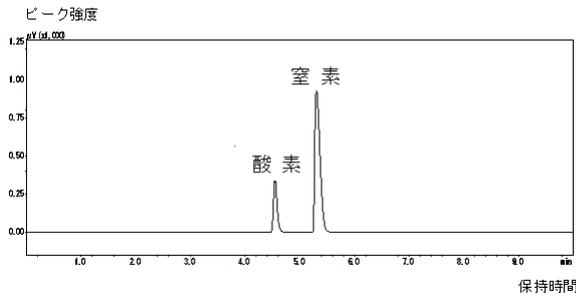


図9 空気成分のガスクロマトグラム (90°C)

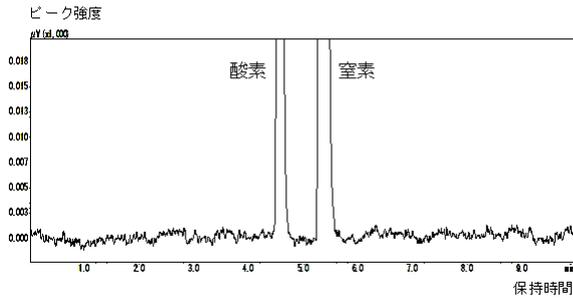


図10 空気成分の拡大ガスクロマトグラム (90°C)

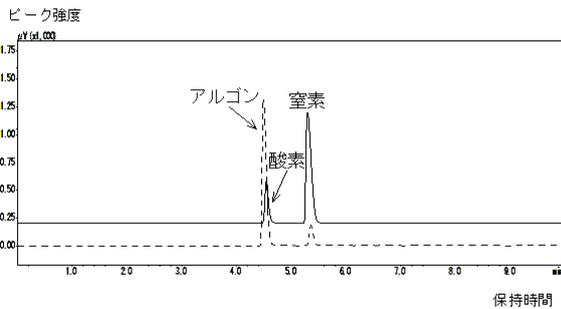


図11 空気成分及びアルゴンのガスクロマトグラムの比較 (90°C)

場合でも、カラム槽の温度を検討した場合と同様に酸素と窒素のピークは十分な分離を示していたが、酸素の保持時間はこれまでのどの条件よりも短くなった。また、表8に示すとおり、酸素及び窒素のピーク面積はキャリアーガスの流量の増加につれて増大する傾向を示した。しかし、酸素及び窒素の相対比はどの流量においても一定の値を示した。以上の結果から、キャリアーガスの流量は2.0 mL / 分、2.5 mL / 分及び3.0 mL / 分のいずれでも酸素及び窒素の分離は十分であるが、多試料の分析効率を考慮すると3.0 mL / 分は分析時間が長く、2.0 mL / 分の場合は酸素より短い保持時間の成分が存在した場合の分離に不安があるので、キャリアーガスの流量の適量を2.5 mL / 分と判断した。

3.4 空気中の微量成分の検出

これまでの検討結果より、酸素と窒素のピーク面積の合計に対する酸素と窒素それぞれの面積比から酸素と

窒素の相対比を算出するにあたって、表5に示した分析条件でのガスクロマトグラフ分析により、十分に信頼の置けるデータが得られることが判明した。この分析条件で測定した空気ガスクロマトグラムを図9に示した。このクロマトグラムでは、酸素及び窒素のピーク以外にはピークは検出されなかった。そこで、クロマトグラムの縦軸に相当するピーク強度の最大値を図9における最大値の約1/100に設定して、図9と同じデータの再計算処理を行い図10に示すクロマトグラムを得た。この図10は図9のクロマトグラムを縦軸に約100倍拡大したものとなる。そして、計5回の空気の測定データを同様に拡大処理し、得られた拡大クロマトグラムのベースラインについてピークの有無を検討したが、全てのクロマトグラムにおいて同じ保持時間に現れるピーク様のもはなく、小さなピークにみえるベースラインの高まりは全てノイズであると判断された。このことから、空気に含まれる微量成分のうち比較的量の多いアルゴン及び二酸化炭素について、使用したキャピラリーカラム (RT-MSieve 5A) での保持時間の確認が必要となった。

まず、(株) ジャパンファインプロダクツ社製の純度99.9%であるアルゴン標準ガスを同条件でガスクロマトグラフ分析し、アルゴンのピークの保持時間を確認した。図11に示すように、アルゴンのピークの保持時間は酸素と比較してわずかに短い。しかし、保持時間があまりにも近接しているため、アルゴンと酸素が混在する場合は二つのピークが重なってしまうことが判明した。なお、図11のアルゴンのクロマトグラムには、わずかに窒素の混入が見られるが、これはアルゴンをボンベから採取する際に空気が混入したためと考えられる。

また、二酸化炭素についても同様に標準ガスを用いた分析を行ったが、全くピークは検出されなかった。今回使用したモレキュラーシーブスを吸着剤としたキャピラリーカラムは、極性を有するガスを吸着し保持してしまう性質がある。このため二酸化炭素はカラムに吸着され、検出できなかったと思料された。他の極めて微量な成分は、検出器の検出限界を超えているため検出不能であるようであった。

以上のことから、表5の条件での空気成分のガスクロマトグラフ分析は、アルゴン及び二酸化炭素のような空気の微量成分の分析には適用できないことがわかった。また、酸素と窒素のピークの分離には全く問題がないが、酸素と窒素の相対比を検討する際には、酸素のピークに微量成分のアルゴンのピークが重なっていることに留意する必要があることも判明した。

3.5 アルゴン及び酸素のピークの分離について

前項で示した酸素のピークへのアルゴンのピーク

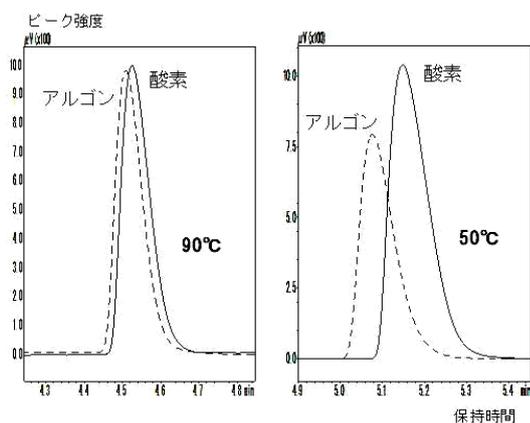


図 12 カラム槽温度によるアルゴン及び酸素のピークの重なりの違い

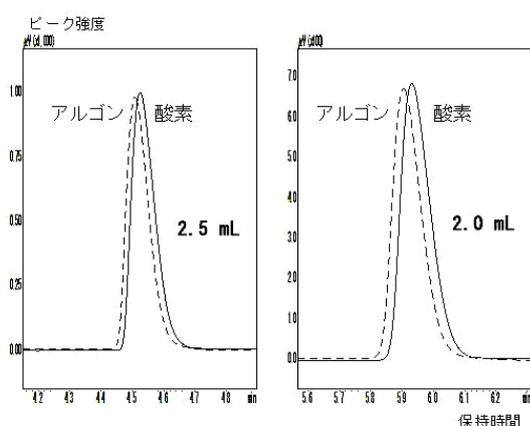


図 13 キャリヤーガス流量によるアルゴン及び酸素のピークの重なりの違い

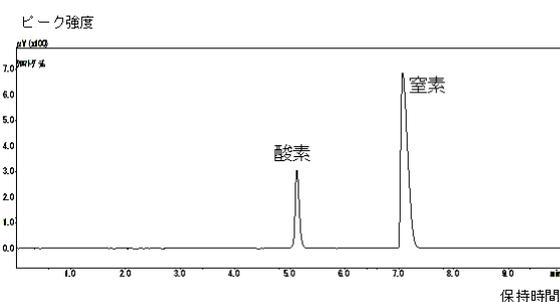


図 14 空気成分のガスクロマトグラム (50°C)

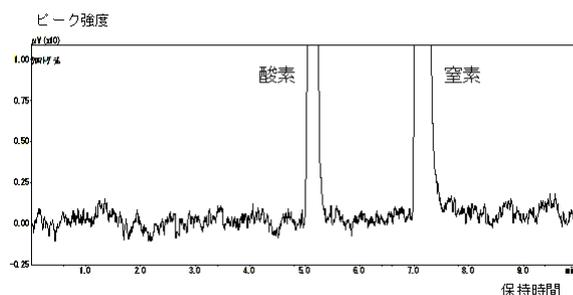


図 15 空気成分の拡大ガスクロマトグラム (50°C)

クの重なりを解消を目的として、表 5 の分析条件からカラム槽の温度あるいはキャリヤーガスの流量を変えてアルゴンと酸素の分離を検討することにした。酸素と窒素のピークの分離の検討で得た結果から、カラム槽の温度を 90°C から 50°C に変更した場合とキャリヤーガスの流量を 2.5 mL / 分から 2.0 mL / 分に変えた場合について、アルゴン及び酸素各 0.2 mL をそれぞれガスクロマトグラフに導入しそれぞれのピークの保持時間を比較検討した。得られたガスクロマトグラムのアルゴン及び酸素のピークの部分を重ね合わせたクロマトグラムを図 12 及び図 13 に示す。図 12 の左図に示したカラム槽温度が 90°C の場合のアルゴンと酸素のピークトップの保持時間の差が約 0.02 分であるのに対し、図 12 の右図の 50°C の場合は保持時間の差が約 0.09 分と大きくなっている。また、図 13 の左図に示したキャリヤーガス流量が 2.5 mL / 分の場合の保持時間の差は約 0.02 分であるのに対し、図 13 の右図の 2.0 mL / 分の場合は保持時間の差が約 0.03 分とわずかに大きくなっている。このことは、どちらの場合においてもアルゴンと酸素のピーク分離について改善されたことを示している。特に、カラム槽温度が分離に大きく影響することが判明した。しかしながら、今回の検討で最も分離の優れていたカラム槽の温度を 50°C にした場合についても、ピーク基部までの完全な分離とまでには至っていない。このように同量のアルゴンと酸素を別々に分析した場合においてもピーク面積の約 30% ~ 40% が互いに重なり合っていることより、空気の組成における酸素 21 に対してアルゴン 1 という混合比率(表 2 参照)ではアルゴンのピークは酸素のピーク基部に完全に重なり、それぞれの組成比を算出することは不可能であろうと思われた。図 14 に表 5 の分析条件のカラム槽の温度を 50°C に変えた条件で測定した空気のクロマトグラムを、そして図 15 に同じデータを再計算処理により縦軸を約 100 倍拡大したクロマトグラムを示すが、上記の図 12 及び図 13 での検討結果から予想されたとおり、空気中に微量に存在するアルゴンのピークは酸素のピーク中に完全に重なっており、分離は確認できなかった。

4 結語

今回検討を行った市販のキャピラリーカラム (RT-Msieve 5A) を用いたガスクロマトグラフ分析により、これまで使用してきた充填カラムではピーク基部の分離が不十分であった酸素と窒素のピークを完全に分離することができた。また、これにより充填カラムと比較してより高感度な短時間での分析が可能となり、分析精度及び

効率が向上した。

なお、今回確立した条件で分析を行うと酸素のピークに空気中の微量成分であるアルゴンのピークは完全に重なってしまうことが判明した。また、それぞれのピーク面積から算出した酸素及び窒素の組成が文献値と約 1% 異なっているが、これは酸素と窒素の熱伝導度にわずかな差があること及び酸素のピークに微量のアルゴンが混入していることが原因であろうと史料される。ほぼ同量のアルゴンが含まれる通常の空気と試料空気の成分比較を行う際に、それぞれのガスクロマトグラムのピークパターン比較のみを行う場合には酸素ピークへのアルゴンピークの重なりは問題とはならないが、試料中の酸素濃度を算出する場合には考慮する必要がある。この酸素濃度を算出する際には検量線を使用することになるが、試料の注入量、カラム槽温度、そしてキャリアガス流量によりピーク強度が異なり前もって作成した検量線が使用できない可能性もあるので注意を要することも判明した。

酸素とアルゴンのピークの重なりを解消するため、カラム槽温度あるいはキャリアガス流量を変えて分離の改善を検討したが、満足な結果は得られなかった。空気中の酸素濃度と比較して約 1/20 の濃度しかないアルゴンを酸素と完全に分離するには、キャリアガスの種類あるいは吸着剤の選択など今回試みていない条件の検討が必要であることが明らかとなった。

今回の検討によって、空気の気体成分に関する分析・鑑定ができるまで当庁分析部署の分析・鑑定能力を強化する見込みが立った。分析に使用する機器及び消耗品は高価であるので、今後も分析・鑑定手法について情報共有を行い無駄のない効率的な分析体制の構築が必要と考える。

参考文献

- 1) 増田達雄, 肆矢浩一, 中込真, 米山裕, 「フォトサイエンス化学図録」, 数研出版, 2007, 228.
- 2) 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫, 「第 2 版機器分析のてびき②」, 化学同人, 1997, 11-39.
- 3) (株)島津製作所, 「ガスクロマトグラフ GC-17A ver.3 取扱説明書」, 6-3 の図 6.2.1 を加筆転載
- 4) (株)伊藤製作所ホームページより加筆転載,
<http://ito-ex.co.jp/>
- 5) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会, 「ガスクロ自由自在 Q&A 準備・試料導入編」, (株)丸善, 2007, 2-3.
- 6) 海上保安庁警備救難部海上環境課, 「海上環境関係資料集(分析編)」, (株)第一法規出版, 1997, 567-872.

- 7) 舟阪渡, 池川信夫, 「最新ガスクロマトグラフィー基礎と応用 I 基礎編」, 廣川書店, 1987, 95.
- 8) 舟阪渡, 池川信夫, 「最新ガスクロマトグラフィー基礎と応用 II 応用編」, 廣川書店, 1987, 315-318.
- 9) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会, 「ガスクロ自由自在 Q&A 分離・検出編」, (株)丸善, 2007, 108-109.
- 10) 岡田巧, 「化学の単位・命名・物性早わかり」, オーム社, 1983, 99.
- 11) 日本分析化学会編, 「分析化学実験ハンドブック」, 丸善, 2008, 767-771.