

短報 ヘリウム供給不足下における大気中の揮発性有機化合物測定について

小宇佐友香（横浜市環境科学研究所）、福崎有希子（横浜市みどり環境局）

Measurement of volatile organic compounds in the atmosphere under conditions of helium supply shortage

Yuka Kousa (Yokohama Environmental Science Research Institute),
Yukiko Fukusaki (Yokohama Green Environment Bureau)

キーワード：ヘリウム、キャリアガス、揮発性有機化合物、GC-MS、GC-FID

要 旨

分析装置のキャリアガス等に使用している超高純度ヘリウムガスの世界的な供給不足に対応し、その使用量を抑えるため、大気分析装置の改良及び流量変更を実施した。その結果、超高純度ヘリウムガスの年間消費量を4分の1まで削減することができた。また、超高純度ヘリウムガス供給不足の長期化に備え、消費量をさらに抑えるために、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器において、代替キャリアガスとして超高純度窒素ガスの使用適否を検討した。試料濃縮装置の温度条件検討を行った結果、超高純度窒素ガスを使用した場合でも一般環境大気中の微量な揮発性有機化合物を定量できることを確認した。

1. はじめに

大気中の揮発性有機化合物（以下、VOC）には低濃度であっても長期ばく露により人の健康を損なう恐れのある物質が存在する。そうした物質を「有害大気汚染物質」と定義し、「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」として248物質¹⁾、このうち環境リスクがある程度高く優先的に取り組むべき物質として23物質²⁾（以下、優先取組物質）が指定されている。優先取組物質については月1回以上の頻度で測定を実施することが大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準において定められている。また、VOCの中には大気中で二次生成反応を起こし光化学オキシダントやPM_{2.5}に変化して健康影響を及ぼす物質もある。そのため、横浜市環境科学研究所では、有害大気汚染物質調査及び二次生成調査に対応するため、ガスクロマトグラフ質量分析装置（以下、GC-MS）とガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器（以下、GC-FID）を組み合わせた一連の分析装置一式（以下、大気分析装置）を使用し、一般環境大気中のVOC多成分同時測定を行っている。この装置では、ごく微量な成分を測定するために超高純度ヘリウムガス（以下、Heガス）をキャリアガス等に使用しており、年間26.3 m³（7 m³ボンベ3.8本分）使用している。昨今、Heガスは世界的な供給不足に見舞われており、今後も長期的な不足が続くものと考えられる。環境省からもHeガス供給不足に対応するための方法が提案^{3)、4)}されており、今後も測定業務を継続していくためには、Heガス消費量を削減する対策が必要不可欠である。今回、Heガスを節約するため、大気分析装置の改良及び流量変更、並びに濃縮温度条件の検討を行ったため、その詳細について報告する。

2. 方法

2-1 大気分析装置の構成

大気分析装置の構成装置及びバラムを表1、大気分析装置の概略図を図1に示す。大気分析装置は5つの装置（オートサンプラー、GC-FID用試料濃縮装置（以下、FID濃縮装置）、GC-FID、GC-MS用試料濃縮装置（以下、MS濃縮装置）、GC-MS）から構成されている。オートサンプラーから2つのライン（GC-FID及びGC-MS）に分かれ、GC-FIDではC₂~C₄の12成分（溶出順にエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、アセチレン、イソブタン、n-ブタン、trans-2-ブテン、1-ブテン、イソブテン、cis-2-ブテン、1,3-ブタジエン）、GC-MSでその他の成分の分析を行っている。GC-FID及びGC-MSの前段には試料濃縮装置が装備されている。図2にMS濃縮装置における試料濃縮概略図を示す。FID濃縮装置及びMS濃縮装置の捕集管をそれぞれ-100℃及び-130℃まで冷却し、キャニスターに入った大気試料をほぼ同時に捕集する（以下、初期捕集）。その後、捕集管を-30℃及び-20℃まで上昇させ、捕集成分を保持しながらキャリアガスを流して水分を除去する（以下、ドライバージ）。MS濃縮装置では低沸点成分と高沸点成分を捕集する捕集管がそれぞれ存在し、その間に水分を除去するモイスチャーコントロールシステムを備えている。これによって、水分をさらに除去しながら低沸点から高沸点成分を効率よく捕集している。その後、試料を-100℃及び-185℃まで冷却したクライオスタットに再濃縮（以下、クライオ）した後、一気に加熱して、GC-FID及びGC-MSにそれぞれ導入している。感度を保持するため、測定を行っていない時間帯（以下、待機状態）も常に大気分析装置を稼働させ、キャリアガスを流している。キャリアガスは各試料濃縮装置を通して、GC-FID及びGC-MSそれぞれに流れるようになっている。

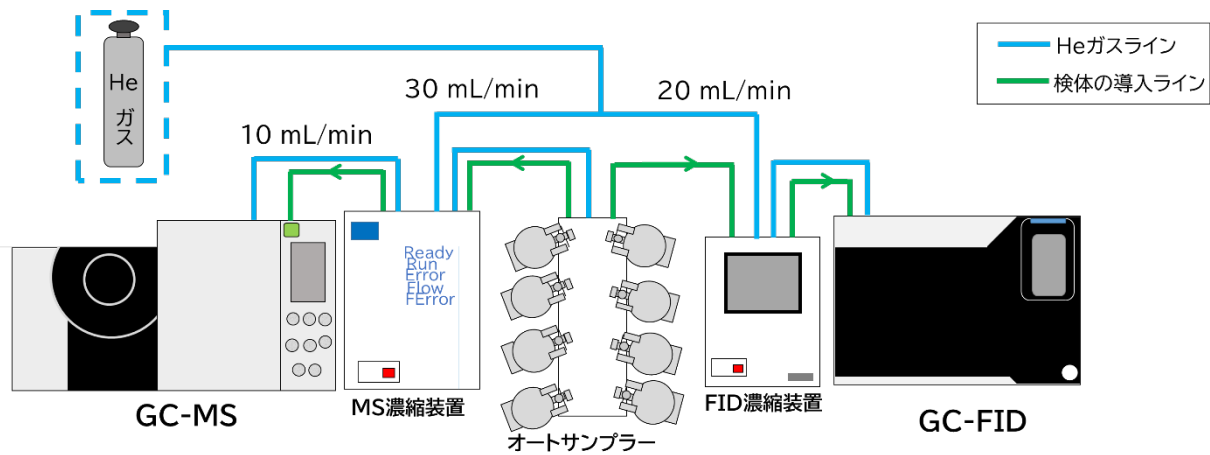


図1 装置概略図と改良等実施前の経路ごとのガス流量（待機状態・測定時）

表1 大気分析装置の構成装置及びカラム

GC-MS	: 島津製作所製 GCMS-QP2020
GC-MS用試料濃縮装置	: ジーエルサイエンス製 CC2110
GC-MS カラム	: DB-1(0.25 mm×60 m, 1μm)
GC-FID	: 島津製作所製 Nexis GC2030
GC-FID用試料濃縮装置	: ジーエルサイエンス製 C2-C4成分濃縮導入装置
GC-FID カラム	: TC-BOND Alumina/KCl(0.58 mm×50 m, 10μm)

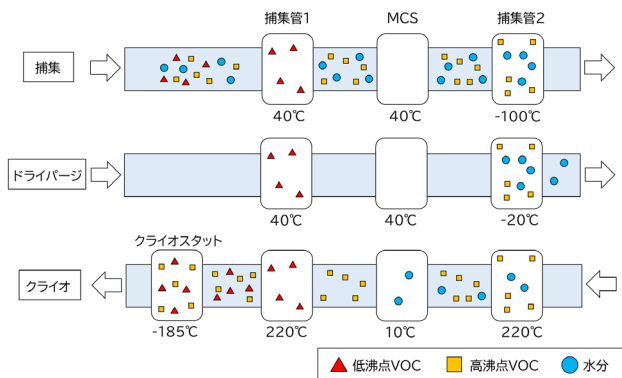


図2 MS濃縮装置における試料濃縮概略図

2-2 大気分析装置の改良及び流量変更

He ガス使用量削減のため、大気分析装置の改良（超高純度窒素ガス（以下、N₂ガス）ラインの導入、流量制御の変更）及び装置内に流すガス流量の変更を行った。

分析感度を維持するためには He ガスが必要であるが、待機状態では N₂ ガスによる代替が可能である³⁾。そのため、待機状態において He ガスを N₂ ガスに切り替えできるよう、

N₂ ガスラインをそれぞれの試料濃縮装置に接続し手動切り替えを可能にした。ただし、GC-MS カラムではカラムの内径が細く長いことから、N₂ ガスから He ガスへの置換に時間がかかってしまうため、これまで通り、常時 He ガスを流すこととした。

MS 濃縮装置にはキャリアガス流量を制御している電子式圧力・流量制御器が内蔵されており、正確な流量制御を行うためにカラム温度に合わせてキャリアガス圧力を変更するようにプログラムされており、余剰な He ガスを装置外に流す操作（以下、パージ）を行っていた。この電子式流量調整器を流量制御に大きな差のない機械式流量調整器に変更することによってキャリアガス圧力変更プログラムによるパージをなくし、余剰な He ガスの消費を減らした。また、MS 濃縮装置内に流す He ガス流量を分析結果に影響が出ない程度まで小さくした。図3に待機状態、図4に測定時における改良後のガスの流れと使用流量を示す。

年間ガス使用量については、大気分析装置を1年間運転し続け、毎月10日間検体を測定するという仮定のもと、式1の通り算出した。

$$\begin{aligned} \text{年間ガス使用量 (mL/year)} = & (\text{測定時流量 (mL/min)} \times \text{測定時の日数 (day/year)} + \\ & \text{待機状態流量 (mL/min)} \times \text{待機状態の日数 (day/year)}) \times \\ & 60 (\text{min/h}) \times 24 (\text{h/day}) \end{aligned} \quad \text{(式1)}$$

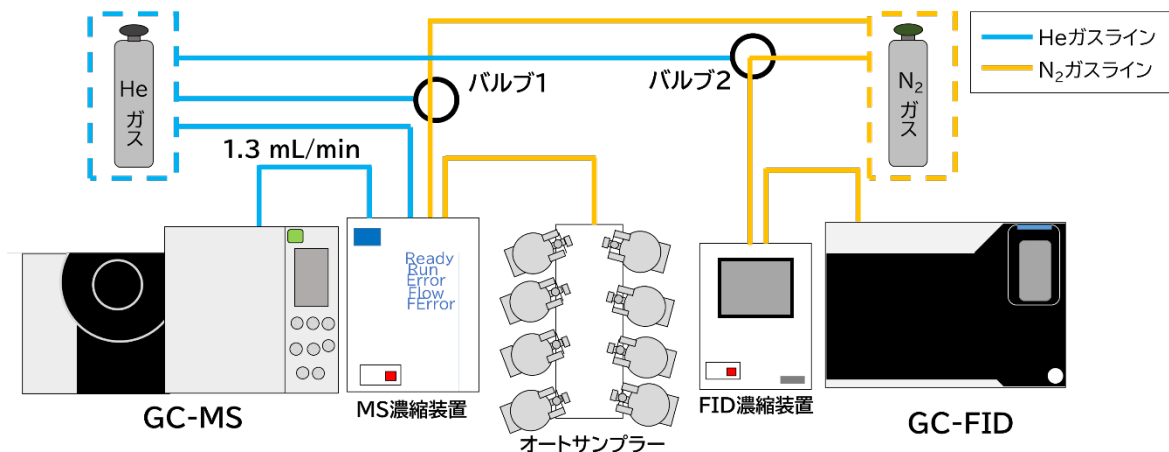


図3 改良・流量変更後における経路ごとのガス流量（待機状態）

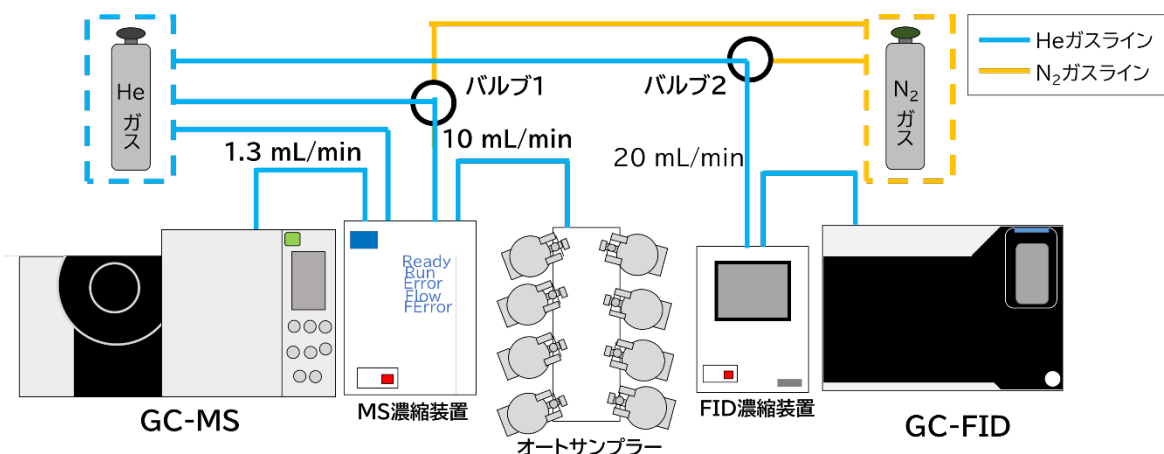


図4 改良・流量変更後における経路ごとのガス流量（測定時）

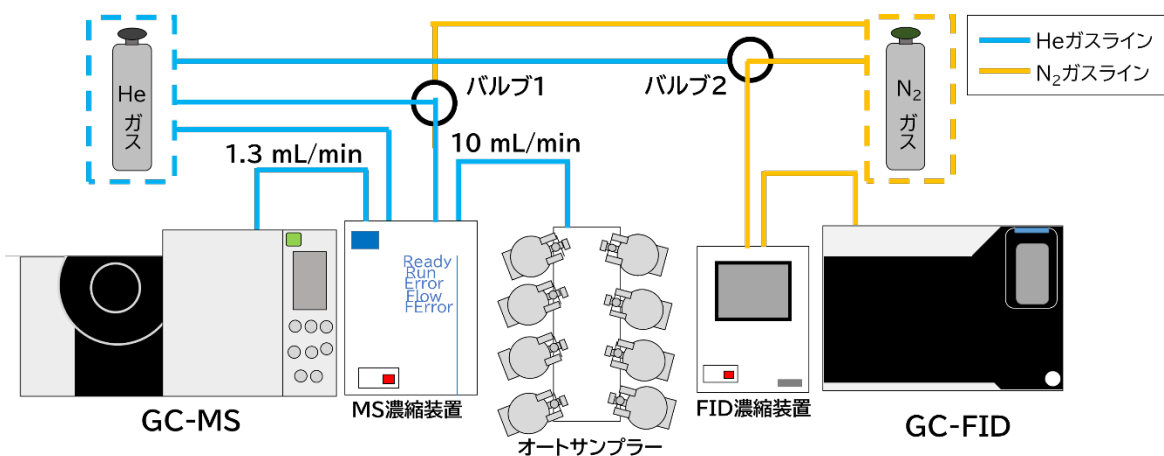


図5 GC-FID キャリアガスに N₂ ガスを使用した場合の経路ごとのガス流量（測定時）

2-3 GC-FID のキャリアガス変更

2-2 の大気分析装置の改良により、GC-FID の測定時に N₂ ガスをキャリアガスとして使用できる構造となったため、He ガス供給不足の長期化に備え、GC-FID のキャリアガスを He ガスから N₂ ガスに変更が可能か検討を行った。キャリアガスとして N₂ ガスを使用した場合の測定時のガスの流れと使用流量を図5に示す。キャリアガスを N₂ ガスに変更した際に、保持時間がアセチレン以前の成分にはピーク面積値に著しい低下が見られたが、それ以降の成分ではピーク面積値に大きな変化を確認できなかった。このことから、C₂~C₃ 成分の濃縮に影響があると考え、初期捕集、ドライパージ及びクライオ時の最適温度の条件検討を行うことにした。

3. 結果

3-1 GC-FID 用試料濃縮装置の温度条件検討

キャリアガスを N₂ ガスに変更可能か検討するため、温度条件の検討及び定量下限値の確認を行った。

表2に初期捕集、ドライパージ、クライオそれぞれの設定温度を変えた場合のピーク面積値を示す。なお、条件1はHeガスがキャリアガスのときの温度条件（以下、初期値）である。条件1~3のピーク面積値を比較すると、初期捕集の設定温度を初期値から上げた場合にはあまり変化はなかったものの、下げた場合には多くの成分で減少した。

ドライパージ温度のみを初期値から下げた場合にも、著しいピーク面積値の低下が見られた（条件1、4）。クライオの設定温度を初期値から下げた場合には、プロパンを除く3成分のピーク面積値が明らかに増加した（条件1、5）。表3にクライオ温度を徐々に下げた場合のピーク面積値を示す（表2とは異なる試料を使用しているため、表2と表3のピーク面積値を直接比較することはできない）。クライオ温度を下げたところ、プロパンでは温度によってピーク面積値にあまり変化がみられなかったが、エタン、エチレン、アセチレンではピーク面積が大きくなった。以上の結果から、表3の条件3を最適条件と決めた。

表2 温度設定によるピーク面積値の比較

	設定温度(°C)			ピーク面積値			
	初期捕集	ドライパージ	クライオ	エタン	エチレン	プロパン	アセチレン
条件1	-100	-30	-100	7381	3621	41644	6611
条件2	-90	-30	-100	7364	3513	41397	6857
条件3	-130	-30	-100	6359	2790	42825	5614
条件4	-100	-40	-100	3855	1666	39268	4474
条件5	-100	-30	-110	9612	5011	41547	7916

表3 クライオ温度によるピーク面積値の比較

	設定温度(°C)			ピーク面積値			
	初期捕集	ドライパージ	クライオ	エタン	エチレン	プロパン	アセチレン
条件1	-100	-30	-100	3393	751	20767	1405
条件2	-100	-30	-110	4327	1065	20310	1665
条件3	-100	-30	-120	5566	1511	20720	1719

表4にキャリアガスの種類における各測定成分の定量下限値と横浜市内の一般環境大気中濃度を示す。Heガスと比べてN₂ガスではアセチレン、イソブテン、n-ブタンにおいて定量下限値が高い結果であった。この3成分について、N₂ガスを用いた場合の定量下限値を一般環境大気中濃度と比較すると、イソブテン、n-ブタンの定量下限値は一般環境大気中濃度の10分の1より低く、アセチレンも10分の1程度であったことから、N₂ガスをキャリアガスとして使用しても測定可能と判断した。

表4 キャリアガスの種類による定量下限値

成分名	定量下限値(ppb)		【参考】一般環境濃度(ppb)	
	He	窒素	夏	冬
エタン	0.044	0.032	2.2	4.7
エチレン	0.021	0.021	1.1	1.3
プロパン	0.028	0.013	3.4	5.2
プロピレン	0.034	0.032	0.5	0.4
アセチレン	0.022	0.042	0.4	0.9
イソブタン	0.029	0.030	1.5	1.1
n-ブタン	0.016	0.024	3.3	1.9
1-ブテン	0.02	0.02	0.11	0.09

※市内の一般環境大気測定局における平成25年度から平成29年度の分析結果
夏:6月から9月の平均値 冬:1月から2月の平均値

3-2 Heガスの使用量比較

装置改良、流量変更及びGC-FIDのキャリアガス変更それぞれの実施前後におけるHeガス使用量を表5に示す。これまでの大気分析装置における使用状況（使用流量50 mL/min、年間使用量26.3 m³（Heガスボンベ（7 m³）3.8本分）と比較すると、①分析装置の改良のみを実施した場合、大気分析装置における使用流量は待機状態及び測定時でそれぞれ1.3 mL/min及び、41.3 mL/min、年間のHeガス使用量は7.6 m³、②流量変更のみを実施した場合、待機状態・測定時共に使用流量は40 mL/min、年間使用量は21 m³、③GC-FIDキャリアガス変更のみを実施した場合、待機状態・測定時共に使用流量合計は30 mL/min、年間使用量は16 m³に削減された。①分析装置の改良と②流量変更を合わせて実施した場合、使用流量は待機状態及び測定時でそれぞれ1.3 mL/min及び31.3 mL/min、年間使用量は5.9 m³（Heガスボンベ（7 m³）0.8本分）となった。さらに③GC-FIDのキャリアガス変更も実施した場合には、使用流量は待機状態で1.3 mL/min、測定時で11.3 mL/minとなり、年間使用量は2.4 m³（Heガスボンベ（7 m³）0.3本分）で測

定可能となることが分かった。

4. まとめ

Heガス使用量削減のため、大気分析装置を改良してN₂ガスラインを導入し、待機状態でのキャリアガスをHeガスからN₂ガスへ切り替え可能にした。また、MS濃縮装置内の流量調整器を変更し、パージをなくすことで余分なHeガス消費を減らすとともに、MS濃縮装置の装置内に流すHeガス流量設定を変更し、使用量を削減した。その結果、年間のHeガス使用量を4分の1まで削減することができた。

さらに、GC-FIDのキャリアガスをHeガスからN₂ガスに変更し、FID濃縮装置の温度条件検討を実施した。測定対象成分の定量下限値は一般環境大気中濃度の10分の1程度であり、N₂ガスをキャリアガスとして使用した場合でも定量可能であることを確認した。今後、さらなるHeガス不足に見舞われた際にはGC-FIDのキャリアガス変更も合わせて実施することで消費をさらに抑えられることが分かった。

謝辞

大気分析装置のHeガス消費量削減にあたり、ジーエルサイエンス株式会社に装置構成及び流量変更について、ご助言いただきました。ここに深謝の意を表します。

文献

- 1) 環境省：有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質リスト（第9次答申におけるリスト）
<https://www.env.go.jp/content/900397166.pdf>（2024年7月時点）
- 2) 環境省：優先取組物質（第9次答申におけるリスト）
<https://www.env.go.jp/content/900397165.pdf>（2024年7月時点）
- 3) 環境省水・大気環境局総務課・大気環境課：分析用ヘリウムガスの供給不足への対応について、
<https://www.env.go.jp/content/000038826.pdf>（2024年7月時点）
- 4) 環境省水・大気環境局総務課・大気環境課：分析用ヘリウムガスの供給不足への対応について（その2）、
<https://www.env.go.jp/content/000128674.pdf>（2024年7月時点）

表5 実施内容によるHeガス使用量の比較

実施内容	①分析装置の改良		②流量変更		③GC-FIDキャリアガス変更		①+②		①+②+③	
	GC-MS	GC-FID	GC-MS	GC-FID	GC-MS	GC-FID	GC-MS	GC-FID	GC-MS	GC-FID
装置の種類	待機	測定	待機	測定	待機	測定	待機	測定	待機	測定
装置の状態	待機	測定	待機	測定	待機	測定	待機	測定	待機	測定
実施前のHeガス使用流量(mL/min)	30	30	20	20	30	30	20	20	30	30
実施後のHeガス使用流量(mL/min)	1.3	21.3	0	20	20	20	1.3	11.3	0	20
実施前の1年間の使用量(m ³)※	15.8	10.5	15.8	10.5	15.8	10.5	15.8	10.5	15.8	10.5
実施後の1年間の使用量(m ³)※	4.1	3.5	10.5	10.5	15.8	0	2.4	3.5	2.4	0
実施前の年間Heガスボンベ(7m ³)使用本数(本)	2.3	1.5	2.3	1.5	2.3	1.5	2.3	1.5	2.3	1.5
実施後の年間Heガスボンベ(7m ³)使用本数(本)	0.6	0.5	1.5	1.5	2.3	0.0	0.3	0.5	0.3	0.0
実施前の年間Heガスボンベ使用本数合計(本)	3.8									
実施後の年間Heガスボンベ使用本数合計(本)	1.1		3.0		2.3		0.8		0.3	

※1年間装置は運転し続け、毎月10日間、検体を測定すると仮定し計算した。