

窒素キャリアガスを用いた トラップ型ヘッドスペース- GC/MSによるVOC測定に ついて

水質科学科 茨木 剛

はじめに (ヘリウム供給不足について)

表-2 2000年以降のヘリウム需給タイト化とその要因

2002年 米国西海岸港湾閉鎖によるタイト化	2002年9月29日～10月9日まで米国西海岸の主力29港がロックアウト。ヘリウム以外にも多くの製品の輸出がストップ。日本向けヘリウム輸出が約1か月遅れる。
07年 米国ヘリウム生産設備トラブルに伴うタイト化	BLMパイプラインの故障、エクソンモービルの精製プラント修理が重なりヘリウム出荷元企業がフォースマジョールを発動、世界規模でヘリウム供給力低下。
11年 ヘリウム生産設備トラブルに伴うタイト化	BLM及びエクソンモービルのトラブルが重なり、供給タイト化に進展。
12年～13年初頭のタイト化	BLM、エクソンモービルの定修とトラブルが重なる。ロシアでモスクワ港で台湾スライキ。東京デイスニーランドのヘリウム風船販売休止。日本の半導体、北アライバーメーカーモヘリウムの希少性を痛感。省ヘリウム化、代替ガスへの転換促す。
17年夏 カタール断交に伴う船便の遅れ	2017年6月のアラブ諸国によるカタール断交の影響で、カタールからの船便に遅れが発生。供給タイトにはつながらなかったが、通常30日で日本に届くコンテナが45日～50日掛かることに。
19年～21年 供給余力減少によるタイト化	世界需要の伸びに対して、供給余力がなくなり、タイト化。新たなプラントが稼働し、供給力が上がらない限り、解決しない。21年秋のロシア、シベリアでの新プロジェクト稼働で解決の見通しがあった。
22年以降の状況	コロナ禍からの回復で海運需要が高まり、港湾作業が混み合い、ヘリウムコンテナの回転率悪化。22年1月、ロシア新プラントで爆発事故、2月にはウクライナ侵襲開始でロシア産ヘリウムの調達途絶した。

小泉善樹：環境と測定技術、49、3（2022）より

- ▶ 特に最近のヘリウム供給不足は深刻！

GC/MSでのキャリアガスについて

- ▶ VOC（揮発性有機化合物）
JIS K 0125：ヘリウム又は窒素
- ▶ 1,4-ジオキサン
環境基準告示付表8：ヘリウムのみ！
- ▶ シマジン、チオベンカルブ
環境基準告示付表6：水素を追加（R5.3）
- ▶ その他
（環境分析で）キャリアガス追加の動きはない？

なぜヘリウムか？

- ▶ HETP（理論段相当高さ、Height Equivalent of one Theoretical Plate）
- ▶ ガスクロのキャリアガスとしてはヘリウム、水素が良い
- ▶ 代替ガスとして水素は... **危険！**

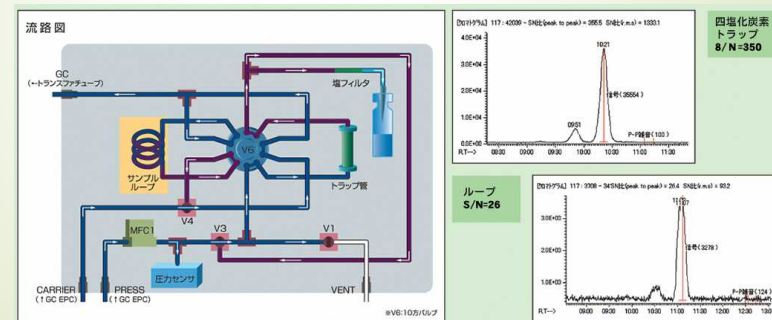
→ 窒素ガスの使用を検討

一般的に言われていること

- キャリアガスを窒素に変更すると...
感度が低下 (~1/20)
分離能が低下
- ちなみに水素だと...
感度は低下 (窒素よりはまし?)
分離能はヘリウムと遜色ない
プロトン付加イオンが生成 → 質量スペクトルが変化

キャリアガス変更にあたって

- メーカー (日本電子) からの情報等を参考とした
- 当所の装置はトラップヘッドスペース (感度面では有利)



日本電子株式会社HPより

窒素キャリアでの測定

- 準備:
窒素ガス: 純窒素 (G1)
レギュレータ、ガス精製管を付け替え
※頻繁に付け替えるなら「切り替えユニット」必須か?
- 条件: ヘリウムの時とあまり変えない
GCコンフィグでのガス種変更 (AUX1)
イオン化エネルギー 70eV → 20eV
検出器電圧は適宜変更 (劣化をおそれて手加減しました...)
それ以外は通常とほぼ同じ

窒素キャリアでの測定条件

- ヘッドスペース条件
ヘッドスペース装置 MS-62070 STRAP (日本電子製)
トラップ管 AQUA TRAP 1
- GC/MS測定条件
GC/MS装置 JMS-Q1500GC (日本電子製)
カラム InertCap Aquatic-2 60 m × 0.32 mm, 1.8 μm (ジールサイエンス製)
カラム流量 2 mL/分
キャリアガス 窒素 (G1)
昇温条件 40 °C (3分) → 10 °C/分 → 230 °C (5分)
インターフェース温度 230 °C
イオン源温度 230 °C
四重極温度 70 °C
イオン化電流 20 μA
イオン化エネルギー 20 eV
測定方法 SCAN (1,4-ジオキサンのみSIM)

窒素キャリアでの測定

- 真空度
窒素では 2×10^{-2} Paくらい（ヘリウム使用時より1桁程度低下）
真空計は常時OFF（真空度確認時のみON）
- 検出器電圧
「イメージ的には、検出器は高い電圧の方で馴染みやすくなりますので、高い電圧値で長期間使用すると、低い電圧値に戻した際に、感度が悪くなります」とのこと
→ 測定時の検出器電圧をチューニング結果から100V下げてみた（1/2~1/3倍くらい感度が低下）

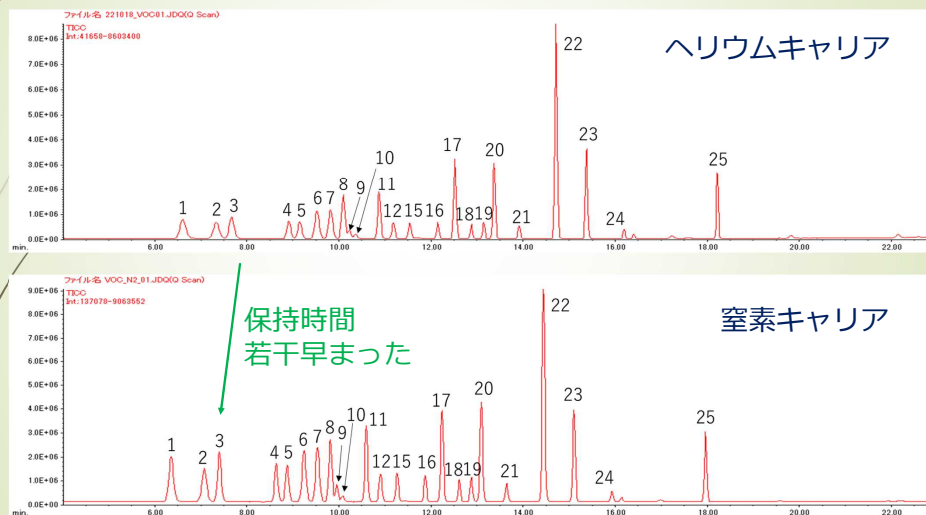
チューニングについて

- 通常は $m/z=18$ 、69、219、502 でチューニング（日本電子の場合）
- 窒素ガスを使うと $m/z=18$ より 14 が大きくなる → チューニングに支障（マス軸がずれる...）
- 日本電子に確認 → $m/z=18$ を外してチューニングした

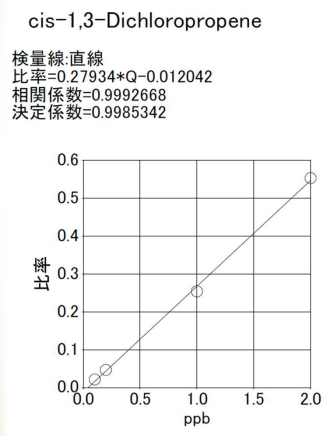
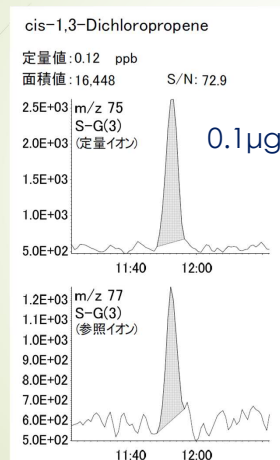
測定対象物質

No.	化合物名	m/z	定量	確認	No.	化合物名	m/z	定量	確認
1	1,1-ジクロロエチレン	61	96		14	1,4-ジオキサン	88	58	
2	ジクロロメタン	84	49		15	プロモジクロロメタン	83	85	
3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	96	61		16	シス-1,3-ジクロロプロペン	75	77	
4	シス-1,2-ジクロロエチレン	96	98		17	トルエン	92	91	
5	クロロホルム	83	85		18	トランス-1,3-ジクロロプロペン	75	77	
6	1,1,1-トリクロロエタン	97	99		19	1,1,2-トリクロロエタン	97	99	
7	四塩化炭素	117	119		20	テトラクロロエチレン	166	164	
8	ベンゼン	78	77		21	ジプロモクロロメタン	129	127	
9	1,2-ジクロロエタン	64	62		22	<i>m,p</i> -キシレン	106	91	
10	フルオロベンゼン	96	70		23	<i>o</i> -キシレン	106	91	
11	トリクロロエチレン	130	132		24	プロモホルム	173	171	
12	1,2-ジクロロプロパン	63	62		25	1,4-ジクロロベンゼン	146	148	
13	1,4-ジオキサン- <i>d</i> ₈	96	64						

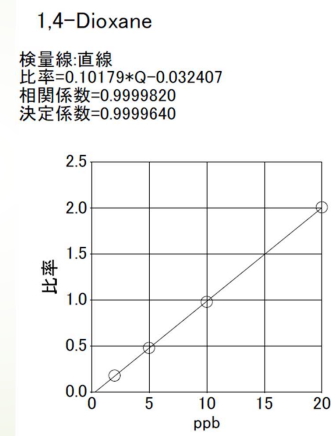
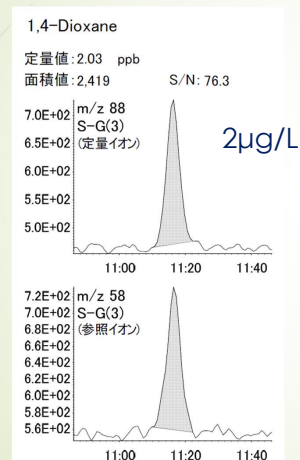
結果（クロマトグラム）



結果 (cis-1,3-ジクロロプロペン)



結果 (1,4-ジオキサン)



定量下限値 (10σでの下限値算出)

No.	化合物名	変動係数*	定量下限値*	報告下限値**	No.	化合物名	変動係数*	定量下限値*	報告下限値**
			(µg/L)	(µg/L)				(µg/L)	(µg/L)
1	1,1-ジクロロエチレン	1.1%	0.0096	10	14	1,4-ジオキサン	4.4%	0.9109	5
2	ジクロロメタン	5.5%	0.0605	2	15	プロモジクロロメタン	3.2%	0.0346	1
3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	3.1%	0.0344	2	16	シス-1,3-ジクロロプロペン	5.6%	0.0622	0.1
4	シス-1,2-ジクロロエチレン	4.4%	0.0458	2	17	トルエン	0.2%	0.0015	60
5	クロホルム	2.8%	0.0287	1	18	トランス-1,3-ジクロロプロペン	1.5%	0.0180	0.1
6	1,1,1-トリクロロエタン	5.1%	0.0478	0.5	19	1,1,2-トリクロロエタン	4.5%	0.0464	0.6
7	四塩化炭素	5.9%	0.0612	0.2	20	テトラクロロエチレン	8.8%	0.0814	0.5
8	ベンゼン	2.2%	0.0223	1	21	ジブモクロロメタン	7.6%	0.0856	1
9	1,2-ジクロロエタン	1.4%	0.0150	0.4	22	m,p-キシレン	0.2%	0.0038	26
10	フルオロベンゼン	-	-	-	23	o-キシレン	0.1%	0.0012	13
11	トリクロロエチレン	1.4%	0.0125	1	24	プロモホルム	9.0%	0.0995	1
12	1,2-ジクロロプロパン	6.4%	0.0602	6	25	1,4-ジクロロベンゼン	2.2%	0.0219	20
13	1,4-ジオキサン-d ₈	-	-	-					

*: 検量線最低濃度 (各0.1 µg/L, 1,4-ジオキサンのみ2 µg/L) の繰り返し測定による

** : 「令和5年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づく下限値

まとめ

- ▶ VOC測定におけるキャリアガスを窒素に変更
 - 条件を大きく変えずに測定可能
 - VOC項目 (環境基準、要監視項目等) について報告下限値を満たすことができた

1,4-ジオキサンについて

JIS K 0125 のようにキャリアガスとして窒素を追加 または水道水質基準の検定方法のように「必要な感度を得られるもの」と記載する等により、窒素キャリアが使用可能となることが望まれる