

## 2. 分析方法

### 2-1. 達成目標

本研究は、SF<sub>6</sub>を高精度に測定し、海水中のSF<sub>6</sub>についてより深い水深のより低濃度のSF<sub>6</sub>を検出可能にするものである。本研究の達成目標を大気中濃度レベル（およそ6ppt）のガス試料測定について0.5%程度の繰り返し精度、海水中のSF<sub>6</sub>の検出限界を0.02fmol/kgとする。これらの値は、現在の大気での年増加速度である6%に比べて充分小さなものであり、北太平洋における中層付近の水塊について1970年代前半（大気中濃度が0.2~0.3ppt）までの水塊年齢を決定可能にするものである。

### 2-2. 分析システムの概要

開発したSF<sub>6</sub>システムは、大きく分けると次の2つの装置からなる。

- a. 分離濃縮装置およびその制御部
- b. 検出装置（ガスクロマトグラフ）とデータ処理部

それぞれの詳細について以下に記述する。

#### 2-2-1. 分離濃縮装置

海水および大気中のSF<sub>6</sub>を分析するためのライン図をFigure 2-1に示す。

溶存気体の分析に際しての試料溶液からの目的成分の分離濃縮には、

- a. Purge and Trap 法
- b. Head Space 平衡法

の2種類が用いられる。前者は目的成分を含まず、また目的成分と反応しない気体（パージガス）を通じる気泡を試料溶液に発生させることで、目的成分を気泡中に移動させ、目的成分に対して吸着能を有する充填材に通ず

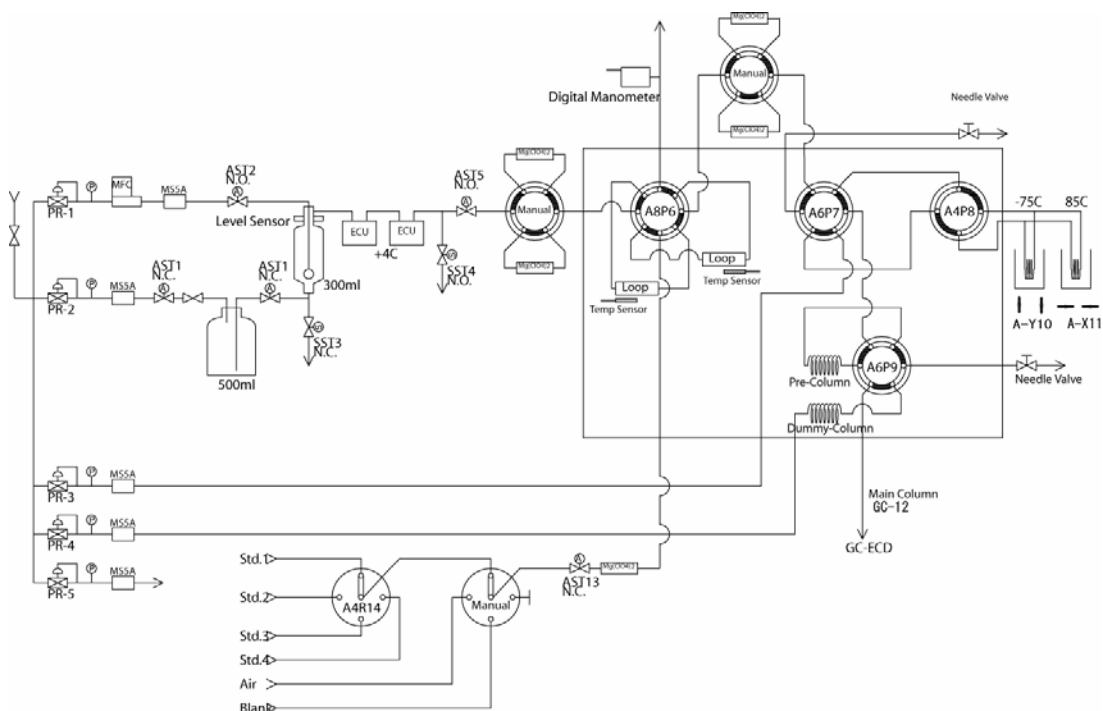


Figure 2-1 Schematic diagram of SF<sub>6</sub> analytical system.

ることで、充填材上に吸着させる（トラップ）。そののちトラップから脱着させ検出器で測定を行うことで試料溶液中の目的成分の濃度を見積もる方法である。一方後者は、試料溶液と目的成分を含まず、また反応しない気体を密封容器中で接触させることで、気液平衡を確保し、その気体中に存在する目的成分をトラップして（省略する場合もある）、検出器で測定を行う方法である。今回、海水中 SF<sub>6</sub> 測定のために用意したのは、**Purge and Trap** 方式による装置である。

本装置では、パージガスおよび検出器内に目的成分を導くキャリアガスとして、高純度窒素ガス（純度 99.99995%以上）を用いた。高純度窒素ガスを用いてはいるが、高圧シリンダー（ボンベ）内やボンベに取り付けた調圧器から出るわずかな SF<sub>6</sub> をも完全に除去するため、純窒素ガスを流しながら 300℃で 6 時間以上エージングした MS-13X カラムをボンベ調圧器のあとに接続して使用する。この MS-13X カラムは高純度窒素ガスの残圧が減り、ボンベを交換するごとに、エージングしたものと取り換えて使用した。キャリアガス乾燥管 MS-13X カラムを通り SF<sub>6</sub> 等が除去されたパージガスは 5 方に分岐され、それぞれ圧力調整器(PR)で圧力が調整される。圧力調整器を通ることにより再び SF<sub>6</sub> の汚染を受ける可能性があるため、それぞれの流路に MS-5A カラム (M.S) を取り付ける。これらについては、PR-1 流路のパージガスは後に数分間 SF<sub>6</sub> 等が濃縮されることとなるので、2 週間に 1 度程度 MS-5A カラムをエージングする必要がある。そのほかのもの、特に PR-3 と PR-4 流路については、クロマトグラムのベースラインにノイズが見られるようになったら交換する。

流路切り換え用のためのバルブ類には、いずれもグリースを使用せず、また大気中の SF<sub>6</sub> が拡散によりバルブのローターを通してガスの流路やサンプル中に混入することを防ぐための外気遮断用パージ流路の付いたものを使用している。また、A6P7、A4P8 および A6P9 のバルブは、その切り換えのタイミングが分析精度に非常に大きな影響を与えるため、また A4R14 および A8P6 のバルブは標準ガスの分析を自動的に連続して行うために、エアー駆動型の自動バルブをタイムシーケンサーとエアコンプレッサーによる圧縮空気によって制御しながら用いている。Manual と記された 4 方切換バルブは導入する大気あるいは標準ガス試料を選択できるようロータリー型バルブを用いている。

ガラス製の脱気筒には、内部に目合い規格 G-2 ないしは G-3 のボール状のガラスフリットが入っている。その両端は O-リングを内蔵する Ultratorr Cajon でラインと接続されている。

ライン内の配管は 1/8 インチないしは 1/16 インチの SUS316 ステンレス管を用い、接続部には SWAGELOK 社製のステンレス製ユニオンを用いている。

装置に使用されているパーツ類等について具体的に以下に記す。ここで使用する器材類は、本研究の目的とする低検出限界を達成するため、すべて海水中 CFCs 分析に使用可能な SF<sub>6</sub> について極めて高度に清浄化されたものを選んだ。

#### a. 流量調節ユニット

- ・ボンベ調圧器 島津製作所社製 カスタム V 付調圧器 N<sub>2</sub> (R)
- ・メタルダイヤフラム式ストップバルブ SS-4H (PR-1, 2, 3, 4)
- ・メタルダイヤフラム式圧力調整器 RD-3113 (PR-1, 2, 3, 4, 5)

圧力調整範囲：58.8～588kPa

- ・圧力計

目盛：0～1.0MPa

#### b. マスフローコントローラ (MFC)

- ・本体：SEC-E40

- ・制御ユニット：PAC-D2
- ・接続ケーブル：SC-EH2-1M
- c. 抽出部ユニット
  - ・エア駆動型ストップバルブ FPR-ND-91-6.35 (AST-1.2.5)
  - ・メタルダイヤフラム式ストップバルブ SS-4H (SST-3.4)
  - ・液面センサーHPQ-T (Level Sensor)
  - ・脱気筒
    - 容量：300ml
  - ・電子冷却器 (ECU)
    - 冷却温度：4℃
- d. 導入部ユニット
  - ・エア駆動型 8 方切換バルブ Valco A4C8UWE-PH (A8P6)
  - ・エア駆動型 6 方切換バルブ Valco A4C6UWE-PH (A6P7, A6P9)
  - ・エア駆動型 4 方切換バルブ Valco A4C4UWE-PH (A4P8)
  - ・温度センサー (Temp. Sensor)
    - センサー部仕様：Pt-100
  - ・除湿管 (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)
    - 充填物：過塩素酸マグネシウム (元素分析用)
    - 材質：SUS316
  - ・温度センサー変換ユニット
    - アナログ出力：0～5V
- e. アナログ気圧変換器 PTB210
  - アナログ出力：0～5V
  - 電源：DC12V
  - 精度：±0.3hPa
- f. ニードルバルブ NC-4B (NV)
- g. エアシリンダー昇降器 (上下・左右) CDM2KL25-200A、CY1L20H-450B-A73 (A-Y10,A-X11)
- h. 手動ロータリーバルブ TSFR-4 (Manual)
- i. バルブ駆動用シーケンスソフト (Timer Pro) 及び制御用パソコン
- j. バルブ駆動用 I/O ボックス及びエア出力ボックス

## 2-2-2. カラム類

本装置に用いているカラム類の一覧を Table 2-1 に示し、その詳細について以下に記す。

Table 2-1 Analytical columns used for determination of SF<sub>6</sub>.

	Packing Material	Mesh	Length(m)	Diameter (mm)
Water vapor remonal Column:	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	0.1	7.6
Trapping Column:	Porapak Q	80/100	0.2	2.2
Pre-cut Column:	MS-5A	80/100	0.3	2.2
GC main column:	MS-5A	80/100	2.6	2.2

a. 脱気ガス乾燥カラム ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ )

外径 3/8 インチのステンレス(SUS-316)管 20cm に以下の手順で充填剤を入れる。

- ① 末端から 5cm 程度は充填しない
- ② 石英ウール(親指のツメ程度のものを 3 つ充填)
- ③ 過塩素酸マグネシウムを 10cm 程度充填
- ④ 石英ウール(先と同様)

これを 2 つ準備し、海水試料約 20 サンプル毎 (1 測点ごと) にバルブを切り換えて用いる。

b. 濃縮カラム(TRAP&HEAT)

外径 1/8 インチのステンレス管 30cm に以下の手順で充填剤を入れる。

- ① 末端から 5cm 程度は充填しない
- ② 石英ウール(小指のツメ程度のものを 3 回に分けて充填)
- ④ あらかじめ純窒素ガスを通じながら 120°C で 2 時間エージングした Porapak-Q(80/100mesh)を 20cm 充填
- ⑤ 石英ウール (先と同様)

c. プレカットおよびダミーカラム

外径 1/8 インチのステンレス管 40cm に以下の手順で充填を行う。

- ① 末端から 5cm 程度は充填しない
- ② 石英ウール(小指のツメ程度のものを 3 回に分けてつめる)
- ③ MS-5A (80/100mesh) 30cm
- ④ 石英ウール

d. メインカラム

外径 1/8 インチのステンレス管 300cm に以下の手順で充填していく。

- ① 末端から 10cm 程度は未充填
- ② 石英ウール(小指のツメ程度のものを 3 回に分けてつめる)
- ③ MS-5A (80/100mesh) 260cm
- ④ 石英ウール

### 2-2-3. 定容管

本装置には、大気および標準ガスを一定量をはかり取るための、大小各 1 本ずつの定容管 (LOOP) が設けられている。大小を使い分けることで、標準ガスで検量線を作成する際に測定点をより細かくとることができる。

定容管は、1/8 インチの SUS316 ステンレス管をコイル状に巻いたものを流路切り換えバルブに取り付けて使用している。その容量は、中に蒸留水を入れてバルブごと重量を測定し、中に入っている蒸留水の重量を、水温、気温および気圧を用いて補正して定容管の容量を 1/1000cm<sup>3</sup>まで決定する。

本装置に取り付けられている定容管は、20°C、1atm で

ガス定容管 (大) 3.033cm<sup>3</sup>

ガス定容管 (小) 1.483cm<sup>3</sup>

である。

なお、定容管については、海洋観測等現場での観測の前後に検定を行いその値を確かめておいた方がよい。

## 2-2-4. ガスクロマトグラフ

超微量の  $\text{SF}_6$  の分析には、電子捕獲型検出器(Electron Capture Detector, ECD)付きのガスクロマトグラフ(GC)、あるいは質量分析計ガスクロマトグラフ(GC-MS)が用いられているが、本装置には ECD 付きのガスクロマトグラフ(島津 GC-8AECD)を用いている。ECD の検出原理は以下のとおりである。β線を放出する放射性物質の Ni-63 を使用する検出器に窒素等のキャリアガスを導入すると、窒素分子はイオン化される。ここに塩素、フッ素などのハロゲン元素を含む有機化合物や有機金属化合物がメインカラム等で成分ごとに分離されて入ってくるとイオンはこれらの親電子化合物に吸収され、分子に吸収されたイオンは質量を増すことになる。弱い電位をかけてこのイオン電流を検出することで、イオン電流の減少から親電子化合物の量を検出する。

ガスクロマトグラフィーは、クロマトグラフィーの中でも代表的な手法で、大きな面積を有する固定相(充填剤)と、これに接して流れる移動相(キャリアガス)との間に分離すべき成分を、固定相との二相間分離(気相-固相, 気相-液相, 液相-液相, 液相-固相等), 吸脱着, イオン交換等の相互作用を経て分配させる物理的手法である。

クロマトグラムを記録し、ピーク面積を計算するために、本装置には島津社製インテグレータ CR-7A を用いた。

## 2-3. 試料採取

### 2-3-1. 超微量海水溶存気体分析用試料瓶を用いた海水試料の採取

$\text{SF}_6$  はその大気中濃度および海水への溶解度がともに低いので、海水中における濃度は極めて低い(最大でも数 fmol/kg 程度)。本研究の目的とする高精度で低検出限界を達成するためには、

- a. ブランク値を最小限にする
- b. 採取から分析までの間の試料の変質を防ぐ

ことが必要となる。同様に海水中濃度が低い CFCs の分析用試料の採取(サブサンプリング)には、ガラス製注射筒が用いられてきた。この利点は、

- a. 高濃度の CFCs を含む大気と接触して汚染することなく海水試料を採水器から採取・保存でき、分析装置に導入できる、
- b. 使用採取後、分析に供されるまでの間、注射筒のピストンを輪ゴム等で加圧することで試料からのガス類の脱ガスや試料の熱膨張・収縮に伴う試料瓶の破損を防ぐことができる、

ことにある。 $\text{SF}_6$  分析に際してもガラス注射筒を用いることができれば良いが、海水中の  $\text{SF}_6$  の濃度は CFCs よりおよそ3桁も低いので、より多くの試料を分析に供することがその分析精度を向上させる上で必要不可欠となってくる。大型のガラス注射筒は市販品として存在するが、とても高価な上、大型であることでそのハンドリングは難しくなる。そこで本研究では、ガラス注射筒の利点をできる限り活用できる新たな分析用試料瓶を作成した。

Figure 2-2 にその概略図を示す。試料瓶は一般的な  $1000\text{cm}^3$  の試料瓶に対して改良を施したもので、

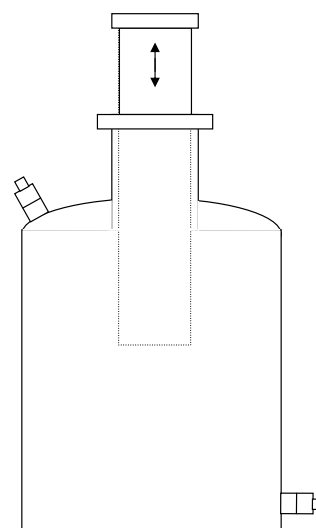


Figure 2-2 Schematic diagram of sample bottle for measurement of dissolved trace gases.

- a. 瓶の上下2箇所にルアロック型の口を取り付け、それぞれに医療用に用いられている三方活栓(例えばテルモ社製テルフュージョン三方活栓 L型)を使用
- b. 瓶のふたの代わりにピストンを導入

したものである。

海面下の海水試料の採取には CFCs 分析の試料採取と同様に、大型(10L 以上)で内部壁にテフロンコーティングをほどこしていない、また、上下の両ふたはゴム管ではなくステンレス製のバネを用いたニスキン採水器を用いることが望ましい。

ニスキン採取器からの本研究で作成し使用した分析用試料瓶への分取手順を以下に示す。

- ① 試料瓶の下側の給水排水口とニスキン採水器の排水口は、排気しながら 60°Cで1晩焼き出しを行ったタイゴンチューブ(内径7mm)で接続する。
- ② 試料瓶上下に取り付けた三方活栓を開き、ニスキン採水器より試料海水を瓶内に導入する。その際、試料瓶のピストンは押し込まれた状態にしておく。
- ③ 海水試料が試料瓶の肩辺りまで来たら、試料瓶を傾けて、瓶上部、特にピストン周辺に残った気泡を試料瓶上の排水口から排出する。
- ④ 瓶内が海水で満たされたら、排水口の三方活栓を閉じて、ピストン下部が試料瓶の肩まで上がってくるまで待つ。
- ⑤ その後、試料瓶上側三方活栓を開き、ピストンを押し込んで加圧し、海水を排出させる。
- ⑥ ピストンを押し切ったら、再び上側三方活栓を閉じて海水を満たしていき、ピストン下部が試料瓶の肩になるのを待つ。
- ⑦ ④⑤⑥④の順に操作を繰り返した後、ピストンを固定し、上側三方活栓を開いて、海水試料をオーバーフローさせる。
- ⑧ およそ1Lの海水をオーバーフローさせた後、上側三方活栓、下側三方活栓の順に栓を閉じて、ニスキン採水器と繋いだチューブをはずす。
- ⑨ ピストン上部と試料瓶下部との間に輪ゴムをかけて試料分析までの間の脱ガスを防ぐために加圧し、ピストンとシリンダーの間での試料海水との大気との接触を避けるために表面海水で満たした容器内に試料瓶を保存する。

### 2-3-2. 大気試料の採取

大気試料を採取するには、

- a. 直接ポンプで大気を分離濃縮装置に導入する方法
- b. フラスコ等に加圧状態で採取する方法

等があるが、ここでは大掛かりな装置や電源を必要としないガラス注射筒による採取法に述べる。器具は100cm<sup>3</sup>ガラス製注射筒と三方活栓で、風向きを考慮して人工物等による汚染の影響を受けないところ(たとえば航走中の船首など)で数度ピストンを押し引きすればよい。

海水試料および大気試料ともに、採取後はできるだけ早く分析に供することが必要である。

## 2-4. 分析手順

### 2-4-1. 分析条件の設定

#### a. 冷浴および湯浴

(冷浴) エタノールを入れたジュアー瓶に冷却器の冷却部を入れ、エタノールが $-70^{\circ}\text{C}$ 以下となるよう調整する。

(湯浴) 水を入れたジュアー瓶にスライダック電圧調整器を介した投込みヒーターを入れ、水が $80^{\circ}\text{C}$ となるよう調整する。

#### b. ガスクロマトグラフの調整

本システムの場合、ガスクロマトグラフ本体で直接キャリアガス流量の調整を行なっているわけではないので、ガスクロマトグラフについて我々が行なう調整は、オープン部およびディテクタ部の温度の調整である。

まず、キャリアガスがメインカラムを通してガスクロマトグラフのディテクタに供給されていることをガスクロマトグラフのキャリアメントからのフローで確認したのち、ガスクロマトグラフ本体の電源を入れる。オープン部のドアが閉じていることを確認して、オープン部の温度を $65^{\circ}\text{C}$ に設定する。数分オープン部の温度が上昇するのを待ってから、ディテクタ部の温度を $330^{\circ}\text{C}$ に設定する。

#### c. キャリアガス流量の調整

キャリアガス流量は、分析精度にまで影響をおよぼし得るものなので、とくに注意して調整すべきである。本システムの場合、流量の調整はマスフローコントローラ (MFC) と圧力調整器 (PR-2, 3, 4, 5) で行なうようになっている。

##### (c-1) キャリアガス調圧器

キャリアガスの供給圧力は $0.6\sim 0.7\text{M Pa}$  (二次圧)とする。ポンベの残圧が $2\text{M Pa}$ 程度 (一次圧)になったら、速やかにポンベを交換する。

##### (c-2) PR-1 流路の調整

PR-1 流路は試料水から目的とする $\text{SF}_6$ を脱気するために用いる。PR-1の流路途中に設けられたMFCにより自動的に流量が調整され、特に重要となる脱気流量を常に一定に保つよう設計されている。PR-1はそのゲージで $250\text{kPa}$ 程度に加圧し、MFCにより $200\text{cm}^3/\text{min}$ に調整する。

##### (c-3) PR-2の調整

この流路は試料瓶中の海水を脱気筒に導くために用いる。PR-2の圧力ゲージで $200\text{kPa}$ になるよう設定する。

##### (c-4) PR-3の調整

図中A6P7とA4P8が黒、A6P9が白の流路でガスが流れるようバルブを切り替えた状態で、さらにトラップカラムを湯浴につけた状態でガスクロマトグラムからの排気流量が $40\text{cm}^3/\text{min}$ となるようPR-3を調整する。

##### (c-5) PR-4の調整

A6P7、A4P8およびA6P9がいずれも黒 (自動バルブを一切操作しない状態) の流路で、ガスクロマトグラムからの排気流量が $40\text{cm}^3/\text{min}$ となるようPR-4を調整する。

PR-3およびPR-4の調整が不十分だと試料ガスがディテクタに入っている最中にガス流量が変わってしまうこととなり、クロマトグラムのベースラインを乱すことになるので、特にこの調整は注意深く行なう必要がある。

##### (c-6) PR-5の調整

PR-5の流路は、大気中に存在する $\text{SF}_6$ が拡散によってバルブのローターを通じ、ガス流路やサンプル中に混入することを防ぐための外気遮断用パージ流路へと流れる。PR-5の圧力は、 $10\text{kPa}$ 程度とし、流路終端のニードルバルブで

10mL/min 程度に調整する。

(c-7) 標準ガスの供給

標準ガスは二次圧 0.3M Pa 程度で供給する。

キャリアガスを無駄に消費することを防ぐため、分析を行っていないときは NV-1, NV-2 および NV-3 で VENT1, VENT5 および VENT6 からの流量を 10cm<sup>3</sup>/min 程度に抑えておくことよい。ただし、ディテクタに供給するガス流量は分析を行っていないときであっても 40 cm<sup>3</sup>/min に保っておいた方がよい。

d. タイムシーケンス

Table 2-2 に、海水試料分析についての自動バルブの制御とインテグレータをスタートさせるスケジュール(タイムシーケンス)を示す。

Table 2-2 Time program for SF<sub>6</sub> determination for seawater sample.

No.	AST01	AST02	SST03	SST04	AST05	A8P06	A6P07	A4P08	A6P09	A-Y10	A-X11	GC12	AST13	A4R14
1	Close	Open	Close	Close	Open	●	●	●	●	↓	→		Close	
3	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↑	→		Close	
4	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↑	←		Close	
5	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↓	←		Close	
6	Close	Open	Close	Open	Open	●	○	●	●	↓	←		Close	
7	Close	Open	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
8	Close	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
9	Open	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
10	Close	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
11	Close	Close	Open	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
12	Close	Close	Open	Close	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
13	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
14	Close	Open	Close	Close	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
15	Close	Open	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
16	Close	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
17	Open	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
18	Close	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
19	Close	Close	Close	Close	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
20	Close	Close	Close	Close	Open	●	○	●	●	↓	←		Close	
21	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↓	→		Close	
22	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↓	←		Close	
23	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	○	●	↓	←		Close	
24	Close	Open	Close	Close	Close	●	○	○	●	↓	←		Close	
25	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	●	↓	←		Close	
26	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	●	↑	←		Close	
27	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	●	↑	→		Close	
28	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	●	↓	→		Close	
29	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	○	↓	→		Close	
30	Close	Open	Open	Close	Close	●	●	○	○	↓	→		Close	
31	Close	Open	Open	Close	Close	●	●	○	○	↓	→	Start	Close	
32	Close	Open	Open	Close	Close	●	●	●	○	↓	→		Close	
33	Close	Open	Open	Close	Open	●	●	●	○	↓	→		Close	
34	Close	Open	Close	Close	Open	●	●	●	○	↓	→		Close	
35	Close	Open	Close	Close	Open	●	●	●	●	↓	→		Close	



## 2-4-2. 海水試料の分析

本装置では、試料分析は高度に自動化されているので、ここでは、試料中の SF<sub>6</sub> が装置の中で、どのように分離、濃縮され最終的に検出器で検出されていくのかの流れを確認していく。

なお、シーケンス作動前の流路は、Figure 2-1 中で、エア駆動バルブについては黒側流路、また AST、SST 電磁弁は「NO」と記されていれば「開放」、「NC」と記されていれば「閉鎖」の状態にある。

- ① 海水試料瓶の上と下に取り付けられたルアロック型三方活栓をそれぞれ PR-2 流路の上流側と下流側に接続し、三方活栓を流路側に開放する。
- ② 湯浴側にあったトラップカラムが冷浴側に移され、脱気された SF<sub>6</sub> がトラップカラムへと導かれ濃縮される準備が整えられる。
- ③ つづいて SST4 電磁弁を開放、AST5、AST2 を閉鎖したのち、AST1 を開放して試料瓶中の海水試料を PR-2 からの高純度 N<sub>2</sub> ガスとピストンの圧力で脱気筒へと導く。脱気筒の上部には水面センサーが設置されており、海水試料が一定量導入されると AST1 弁が閉鎖され、海水導入が止まる。
- ④ 脱気筒の共洗いのため、SST3 と AST2 弁をいったん開放して試料を廃棄し、再度脱気筒に試料を導入、定量する。
- ⑤ 導入後、SST4 を閉鎖、AST5 を開放、A6P7 を白流路にして、AST2 を開放すれば PR-1 からの高純度 N<sub>2</sub> ガスで海水試料の脱気を開始する。
- ⑥ 6 分間の脱気の後、A4P8 バルブを白流路に切換、トラップカラムの閉鎖系を確保し、トラップカラムは冷浴から湯浴に移して、同時に脱気筒内の脱気済みの海水試料を SST3 から廃棄する。
- ⑦ A6P9 を白流路、A6P7 を黒流路に切換、トラップカラムからガスクロマトグラフ、検出器へと SF<sub>6</sub> の流路の準備を整えた後、インテグレータを Start させて、A4P8 を黒流路とし、SF<sub>6</sub> を検出器へと導く。
- ⑧ SF<sub>6</sub> がすべてプレカラムを通過した時点で A6P9 を黒流路に切換、保持時間の長い非目的成分を NV-2 から排気し、一連の分析操作は終了する。

1 試料あたりの分析に要する時間は、約 12 分程度である。

## 2-4-3. 大気および標準ガス試料の分析

大気試料 (Air)、標準ガス試料 (Std) あるいはブランクガス (Blank) は、A4R14 と 4 方手動バルブ (Manual) から導入される。標準ガス及び高純度 N<sub>2</sub> ガスをさらに浄化したブランクガスは加圧封入されたボンベから供給されるので、それぞれの流路を選択し、AST13 弁を開放すれば、A8P6 バルブに取り付けたガス定量管 (LOOP) へと導かれる。100mL ガラス注射筒で得られた大気試料はピストンを押して定量管へ導入される。いずれのガスも途中の除湿管 (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) を通って除湿される。A8P6 には、大小 2 種類の定量管が取り付けられており、適当なものを選択して使用できる。

- ① A4R14 バルブ及び 4 方手動バルブで使用するガス試料を選択した後、シーケンスをスタートさせる。
- ② AST13 弁が 10 秒間開放し、ガス試料がガス定量管を満たす。AST13 を閉鎖しても、下流側が大気に開放されているので、定量管内のガス試料は一定時間 (30 秒) 後、大気圧が達成される。
- ③ 大気圧が確保されるまでの間、トラップカラムを湯浴から冷浴に移し、また A6P7 バルブを白流路に切り換えて、SF<sub>6</sub> をトラップカラムへと導く準備を整える。
- ④ A8P6 バルブを切り換えると、定量管内のガス試料がトラップカラムへと導かれ SF<sub>6</sub> が濃縮される。このときの大気圧と気温を、気圧については±0.2hPa 以下、気温については±0.05°C以下の精度で読みとり、定量

管内のガス質量を計算により求める。

以下、海水試料と同様に、トラップカラムで濃縮された SF<sub>6</sub>などは、プレカラム、メインカラムを通り、ECD デテクタに入ることとなる。

#### 2-4-4. 大気および海水中の SF<sub>6</sub> 濃度の算出

Figure 2-3 には、本装置で得られた SF<sub>6</sub> のクロマトグラフを示す。後述する分析条件の下ではおよそ 1.5 分で SF<sub>6</sub> のピークが検出される。このピークの面積をインテグレータで計算させ、それをもとに大気中あるいは海水中の SF<sub>6</sub> の濃度を算出する。

用いた定容管の容量を  $V$  (cm<sup>3</sup>)、定容時の気圧および気温を  $P$  (hPa) および  $T$  (°C)、また 3 章で述べる検量線により求められた定容された試料の mol 数を ( $M$ ) おくと、大気中の SF<sub>6</sub> 濃度 ( $P_{SF6air}$ ) は

$$P_{SF6air} \text{ (ppt)} = M \times 22.4 \times 10^3 / \{ V \times (1013.25 / P \times 293.15 / (273.15 + T)) \} \times 10^{12}$$

と表すことができる。

また、海水中の SF<sub>6</sub> 濃度は、海水 1 kg に含まれる mol 数として表すことになっているので、海水の密度を  $d$  とおくと、海水中の濃度 [SF<sub>6</sub>] は

$$[SF_6] \text{ (fmol/kg)} = M / V / d \times 10^{15}$$

で表される。

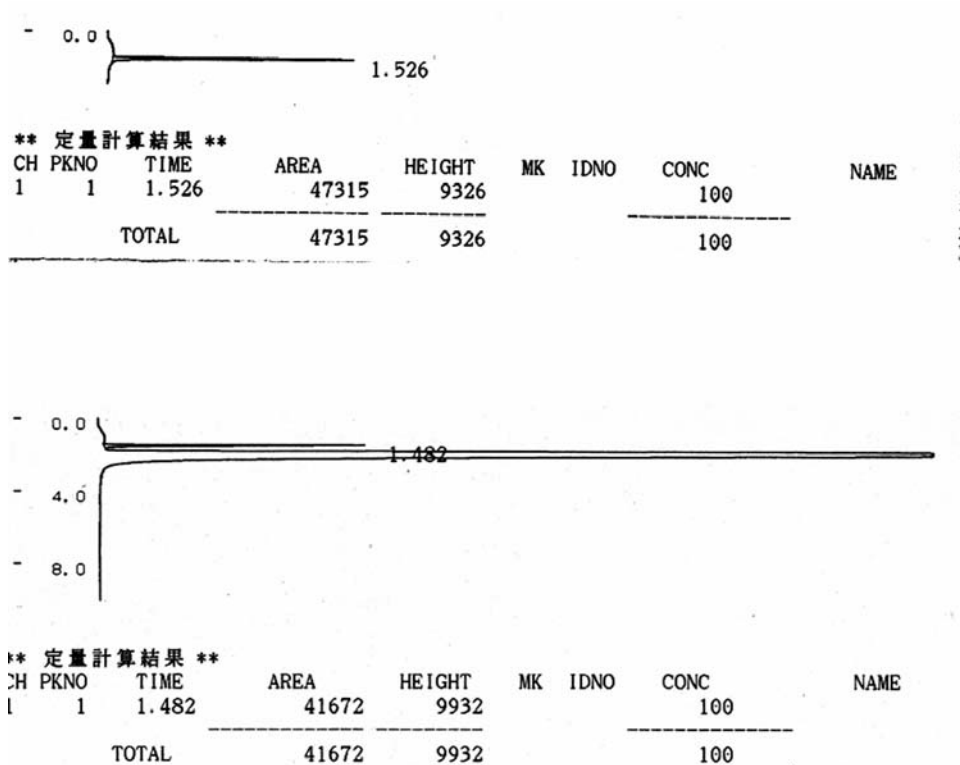


Figure 2-3 Effect of trapping time on SF<sub>6</sub> recoveries.

## 2-5. 分析条件の決定

SF<sub>6</sub>の分析に限らず、分離・濃縮(Trap and Purge)を用いたガスクロマトグラフ法においては必ず決定しなければならない分析条件がいくつか存在する。それは、たとえ目的成分が同じであったとしても、カラムの詰め具合や充填剤のエージングの仕方、ちょっとした脱気筒や配管の形状などによって微妙に変わるものである。Purge and Trap 法において定量的に分析を行うために必要なことは、「すべてを出し切り(purge)、すべてを捕まえ(trap)、すべてを検出器に導入する。」ことである。ここでは別のシステムで分析を行なうときの参考とできるよう、本システムを使用するにあたり分析条件を決定した方法を記す。

なお、トラップの冷却および加温温度(-70℃および 80℃)、プレカラム温度およびメインカラム温度(65℃)、ガスクロマトグラフディテクタ温度(330℃)、脱気流量(200cm<sup>3</sup>/min)およびガスクロマトグラフ流量(40cm<sup>3</sup>/min)のほか、用いるカラム類の条件 (Table 2-1) については Wanninkhof et al. (1991)、Upstill-Goddard et al. (1991)、Maiss et al. (1996)、間木と下島 (2002)などを参考にし、分析条件の決定に際してはこれらを固定条件とした。

### 2-5-1. トラップ保持最大時間の確認

上記のトラップ冷却温度及び脱気流量条件の下でどれくらい長く目的成分である SF<sub>6</sub> をトラップカラムが定量的に保持しうるか、すなわち前述の「捕まえる」操作を定量的に行うための時間を決めるものである。SF<sub>6</sub> 標準ガスをガス定容管で定容し、冷却してあるトラップに標準ガスを送り込み、トラップさせる時間を変えることで、トラップ上限時間を決定する。このとき、あとで述べるバックフラッシュ操作によって SF<sub>6</sub> のピークが切れないよう、長め(2秒程度)のバックフラッシュまでの時間を設定することが必要である。Figure 2-4 に、種々のトラップ時間に対して測定されたピーク面積を示す。その結果、およそ 12 分間程度であれば上記条件で定量的に SF<sub>6</sub> を保持しうる事が確認された。

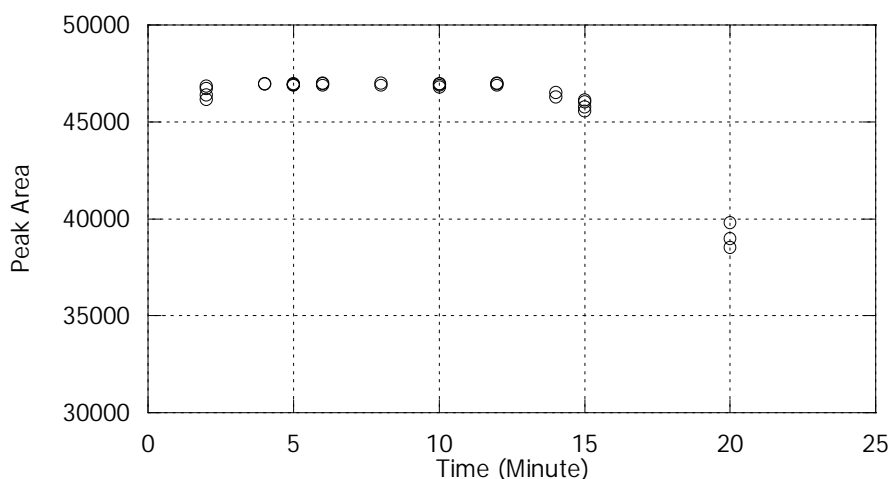


Figure 2-4 Effect of bubbling time on SF<sub>6</sub> recoveries for 300cm<sup>3</sup> of seawater.

### 2-5-2. 脱気時間(トラップ時間)の決定

試料海水から上述の条件の下で「全部出す」ためにどれほどの時間を要するかを確認するものである。脱気筒内で定容された海水(このために使用する海水は水銀が入っていないものなら汲み置いたものでも可)をある時間で脱気、濃縮および測定を行った後、再び同じ海水について脱気分析操作を行って、1回目の脱気と2回目の脱気で得られる SF<sub>6</sub> 量(積算計のシグナル値)から脱気時間に対する脱気効率を求める (Figure 2-5)。この結

果、4 分間の脱気操作でほぼすべての SF<sub>6</sub> が海水試料から脱気されることがわかった。先の実験の結果から 12 分程度までの脱気時間であれば定量的に SF<sub>6</sub> がトラップカラム内に保持されることがわかっているため、本システムの脱気時間は 6 分間と決定した。

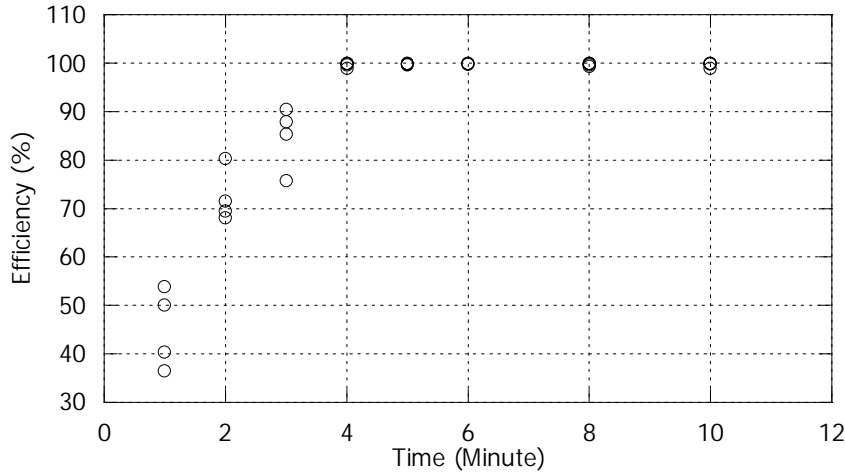


Figure 2-5 Effect of Backflushing time on SF<sub>6</sub> recoveries.

### 2-5-3. バックフラッシュ時間の決定

海水試料や大気試料を分析する際、トラップカラムに保持されるのは SF<sub>6</sub> のみではない。SF<sub>6</sub> よりもメイン分析カラムにおける保持時間（リテンションタイム）の長い成分がトラップされ、メインカラムを通過してディテクタに向かったとすれば、目的の SF<sub>6</sub> のピークが出きったあとでさえ、不要なピークを検出し続けることとなる。このことは、一試料の分析時間を長くしてしまうだけでなく、クロマトグラフのベースラインを乱し、分析精度や検出限界にとって不利な分析条件を作ってしまう。それを防ぐため、分析システム内に「バックフラッシュ機構」を設ける。これは、プレカットカラムとそれを取り付けた切換バルブで構成されていて、メイン分析カラムの上流に設置する。分析対象物質（ここでは SF<sub>6</sub>）がプレカットカラムからメイン分析カラムに移動したところでバルブを切り換え、プレカットカラムのキャリアーガスを逆流してプレカットカラム内に残った保持時間の長い非対象成分を系外に排出する。そのため、目的とする SF<sub>6</sub> がプレカットカラムを通過するまでの時間を決定する必要がある。Figure 2-6 には標準ガス試料について、先に決めた時間トラップを行った後、トラップを加

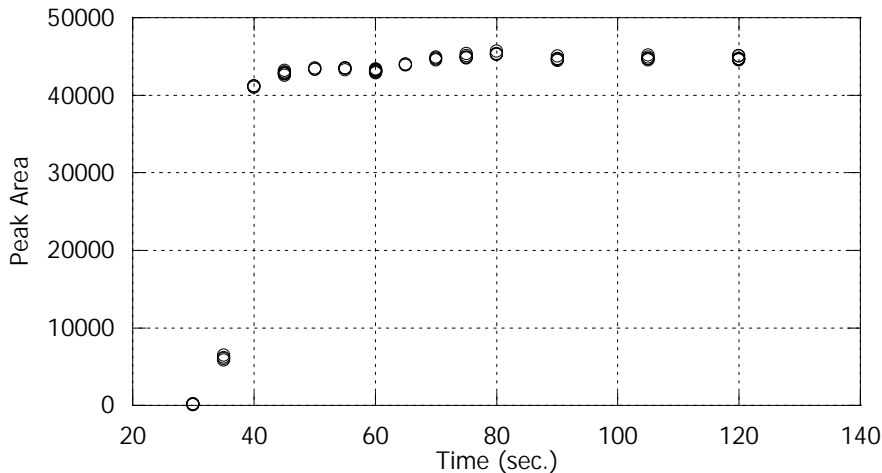


Figure2-6 Effect of Stripping time on SF<sub>6</sub> recoveries.

温して、トラップから GC 側へと目的成分を含むガスが送り出されてからの時間に対する SF<sub>6</sub> のピーク面積を示す。その結果は、およそ 50 秒のバックフラッシュ時間が確保されれば目的成分はプレカットされることなく定量的にメインカラムにまで到達し、ディテクタへと入り検出されることがわかった。

上記で調べられた各条件を基に、SF<sub>6</sub> 分析システムの分析条件を、Table 2-3 にまとめておく。なお 2-4-1 の実験からこのトラップ温度、脱気流量のもとでは、仮に 10 分間の脱気操作を行ってもトラップから目的成分が抜けてしまわないことがわかっている。したがって、その時間内であれば定容したガスを複数回分トラップすることも可能である。

## 2-6. 分析システムの保守・管理

システムが汚染されると、ブランク値が上がり、結果として検出限界値は大きくなり、分析精度も低下してしまう。さらにディテクタを汚してしまうと、ベースラインが不安定となるのみでなく、検出感度が低下する。そのため、たとえ分析を行っていないときであっても、ガスクロマトグラフオープンやディテクタは温度を上げ、浄化したキャリアガスを適当量流しておいた方がよい。ジョイント類をつなぎ直すとき、あるいはキャリアガスや標準ガスボンベを交換するときには、手や工具、ジョイント類、パッキン類等をアセトンでよく拭いてから作業を行う必要がある。もし、ブランク値が高くなってきたときには、どこに汚染の原因があるのかを早急に突き止め、必要があればパーツを交換する。

ディテクタの検出感度をモニターするために、標準ガスの分析結果のみを記述したノートを作成することを勧める。ディテクタに導入した SF<sub>6</sub> の mol 数に対するピーク面積の比率が低下してきたら、まず始めにラインからのリークやカラムの劣化を疑う必要があるが、ディテクタが汚れることによっても検出感度は低下する。そのときには、ディテクタ温度を上げて汚染物を焼きとばすなどの簡単な方法で改善される場合もあるが、回復しない場合には専門の業者にディテクタの洗浄を依頼するしかない。そうならないよう日頃から注意することが大切となる。

Table 2-3 Analytical conditions for determination of SF<sub>6</sub> by GC-ECD.

Sample Volume (Seawater):	298.04±0.62ml
(Gas):	1.483ml 3.033ml
Purging (trapping) time:	6min
Purge gas flow rate:	200ml/min
Cooling temperature of the trap:	-75°C
Heating temperature of the trap:	80°C
GC oven temperature:	65°C
Carrier gas flow rate:	40ml/min
ECD temperature:	330°C