

キャニスターを用いたガスサンプルの取り扱い方法

(サンプリング, 調整, 操作方法)

目次

1. 概要
2. 試料採取の流れの概略
3. キャニスターの用意
 - (1) ガラス製キャニスター
 - (2) ステンレス製キャニスター
4. キャニスター内の洗浄と減圧
5. リークチェック
6. サンプリング
 - (1) パッシブキャニスターサンプラー
 - (2) レストリクターサンプラー
7. サンプリング後の内圧調整
8. 分析装置への導入
 - (1) ガスタイトシリンジによる導入
 - (2) ガスサンプリングバルブによる導入
 - (3) 低温濃縮装置による導入
9. 検討機関
西川計測株式会社

概要

キャニスターとは、内面を不活性処理したステンレス製またはガラス製のガスサンプリング容器のことである。ここでは、キャニスターを用いたサンプリング方法とサンプリングされたガスを分析装置への導入法について解説する。

1. 試料採取の流れの概略

キャニスターを用いたガスサンプル分析の流れを図1に示す。

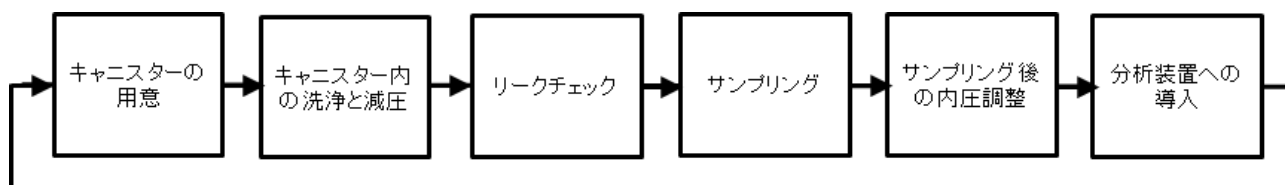


図1 キャニスターへの試料採取の流れ

2. キャニスターの用意

- (1) 内面をシラン処理等された内容積が 0.45L から 0.6L 程度のガラス製容器で、デッドボリュームが少ない継手機能を兼ね備えているバルブを装備しているもの。また、耐圧が 148kPa 程度であるもの。(以降、圧力は絶対圧表示)
- (2) 内面を不活性化処理(シリカコーティング等)した内容積が 0.45L から 0.6L 程度のステンレス製容器で、デッドボリュームが少ない継手機能を兼ね備えているバルブを装備しているもの。また、耐圧が 375kPa 程度であるもの。

3. キャニスター内の洗浄と減圧

キャニスターは使用の都度、約 13 Pa 以下に減圧した後、100℃程度に加温した状態で、加湿した高純度窒素ガスを大気圧まで導入する操作を 3 回以上繰り返して、同窒素ガスを充てんして 24 時間放置する。その後、そのキャニスター内に充填しておいた窒素ガスの一定量を GC/MS など分析して、測定対象物質が目標定量下限値以下であることを確認したうえで、キャニスターを約 13 Pa 以下に減圧して保管する。

キャニスター内は約 13Pa 以下に減圧にすることが望ましいが、測定対象物質の目標定量下限値の測定に支障がないことを確認していれば、1kPa 以下の減圧としても良い。

なお、減圧にはオイルフリーのポンプを使用する。

4. リークチェック

キャニスターの使用前に、0MPa から 0.4MPa 程度の圧力範囲が表示できる圧力計を用いて、キャニスター内の圧力を測定してリークがないことを確認する。

5. サンプルング

内部を減圧にしたキャニスターに、以下のいずれかのサンプルング器具を取り付けてサンプルングを行う。

サンプルング器具は、以下の要件を満たす必要がある。

- ① キャニスターの減圧によって、設定流量でサンプルングできること。
- ② サンプルング終了時のキャニスター内の圧力(一般的に 80kPa:大気圧の 80%)で一定流量を確保できること。

サンプルングする前に、流量計などを用いてサンプルング器具(以下、サンプラーと略す)が設定流量でキャニスターの減圧によるサンプルングができることを確認する。

あらかじめ設定した流量のサンプラーをキャニスターに接続してサンプルングを開始し、任意の時間経過後にサンプラーを取り外してサンプルングを終了する。その際、キャニスター継手兼バルブが閉じていることを確認する。サンプルング開始時の時間とキャニスター内圧力(p_0)およびサンプルング終了時の時間とキャニスター内圧力(p)を記録する。

その他に、キャニスター内にあらかじめヘリウムガスを充填し、内部からのヘリウムガスの拡散に伴い周囲のサンプルをキャニスター内に導入するサンプルング法もある。

(1) パッシブキャニスターサンプラー(機械式マスフローコントローラ)

流量を 1.2~0.5mL/min 程度の範囲で制御でき、差圧 20kPa 以上における流量の制御精度は設定流量に対して $\pm 10\%$ 以内のもの。耐圧は 0.4MPa 程度、および大気圧下で 13Pa 以下の減圧に耐えること。採取口にはフィルターがあるもの。

(2) レストリクターサンプラー(オリフィス式抵抗サンプラー)

流量を 2~1mL/min 程度の範囲で流量が保てるもの。採取口にはフィルターがあるもの。

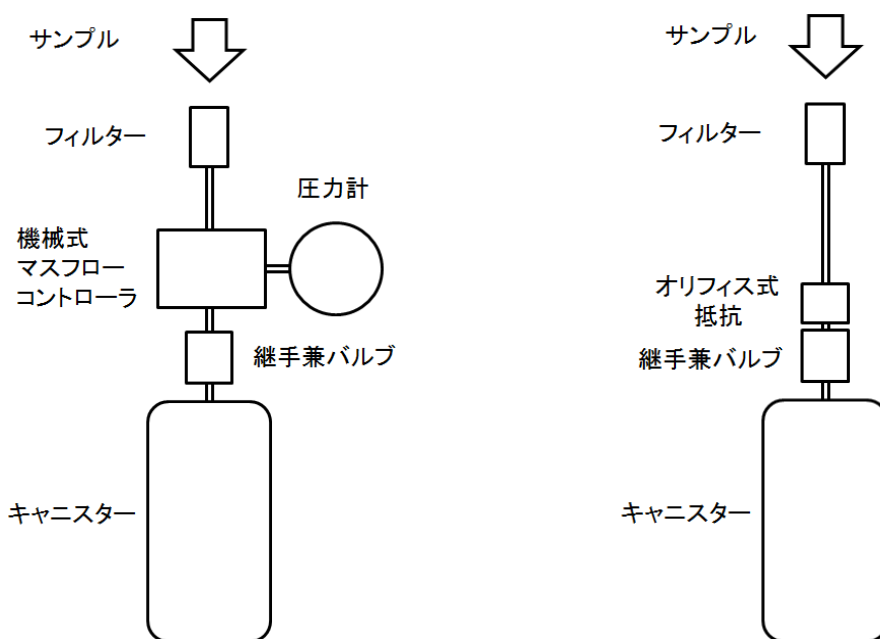


図2 パッシブキャニスターサンプラー(左)と レストリクターサンプラー(右)によるサンプルング概要図
(機械式に流量調整が可能である、パッシブキャニスターサンプラーを推奨する)

6. サンプル後の内圧調整

減圧採取したキャニスターは、可能な限り速やかに加湿した高純度窒素ガスで大気圧以上に加圧する。加圧は試料保存中に周囲雰囲気との混入を防ぎ、キャニスターから試料を取り出しやすくし、キャニスター内の湿度を調整するために行い、大気圧の1.3倍(0.13Mpa)以上の加圧状態で保管することが望ましい。但し、加圧はキャニスターの耐圧に注意する必要がある。なお、測定対象物質の目標定量下限値の測定に支障がないことを確認していれば、大気圧までの加圧調整でも良い。加圧後のキャニスター内圧力 (P) を記録し、加圧による希釈倍率(n)を算出する。

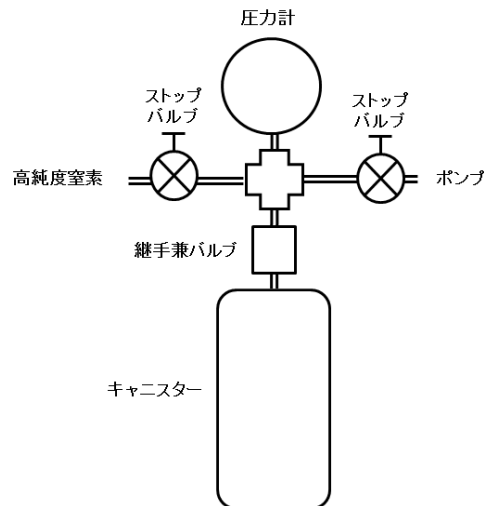


図3 キャニスターの加圧操作

希釈率 “n” の計算式

$$n = (P / (p - p_0))$$

P: 加圧後のキャニスター内圧

p₀: サンプル開始時のキャニスター内圧

p: サンプル終了時のキャニスター内圧

分析装置へのサンプル導入

以下のいずれかの方法で、キャニスターからサンプルを採取して、分析装置に導入する。

(1) ガスタイトシリンジによる導入

キャニスターに、セプタムが取り付けられた試料取り出し器具(参考資料(d)参照)を装着して、バルブが付属したガスタイトシリンジの針を貫通させて、一定量を採取した後、ガスタイトシリンジのバルブを閉じて針を抜き出し、GC/MS などの分析装置に導入する。

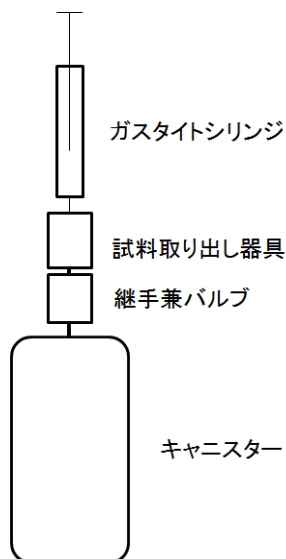


図 4. ガスタイトシリンジによる採取

(2) ガスサンプリングバルブによる導入

計量管が装着されたガスサンプリングバルブにキャニスターを取り付け、キャニスター内圧によって押し出されたサンプル、またはポンプで引き出されたサンプルを計量管に導き、計量管内がサンプルで十分に置換された後、流路を切り替えてサンプルを計量管から GC/MS などの分析装置に導入する。

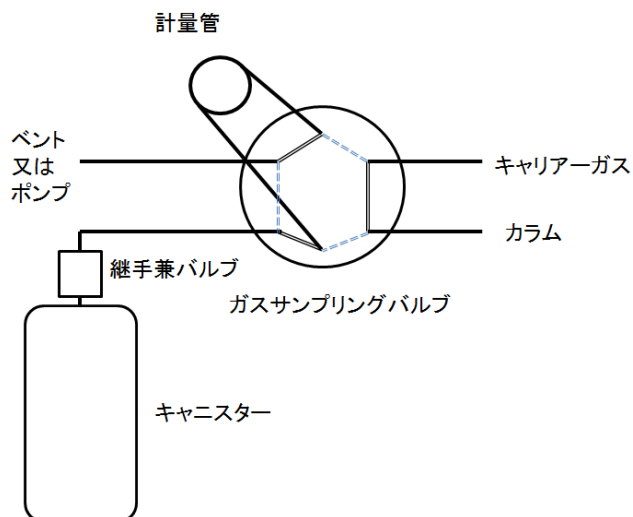


図 5. ガスサンプリングバルブによる採取および導入

(3) 低温濃縮導入装置による導入

濃縮部（捕集管など）およびクライオフォーカスの冷却・加熱部が組み込まれたもので、一般的な構成例を図6に示す。その動作過程は、キャニスターを低温濃縮導入装置に装着し、装置を動作させると流路が接続され、冷却された濃縮部の捕集管に測定対象物質が濃縮される。ついで、濃縮部が加熱されて対象物質をクライオフォーカス部へ移動させ、続いて、クライオフォーカス部が加熱されて対象化合物がGC/MSなどの分析装置のキャピラリーカラムへ導入される。低温濃縮導入装置には複数のタイプがある。

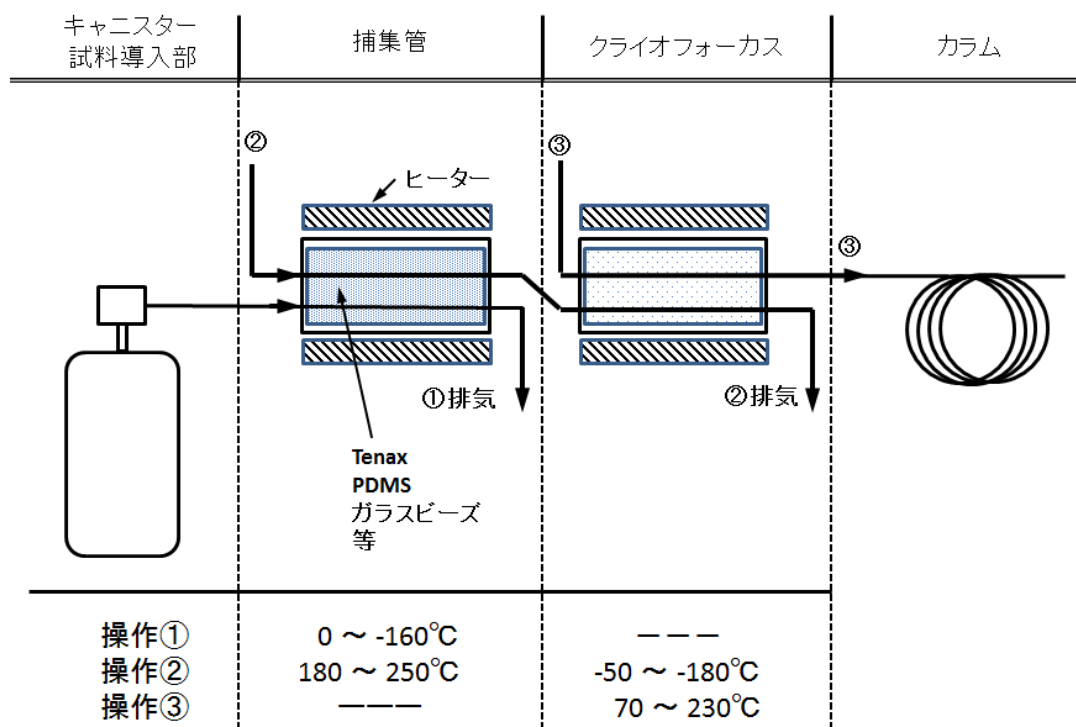


図6 低温濃縮装置の構成例

低温濃縮装置は、以下の構成のものが一般的である。

- ① パージ用ガス：サンプル濃縮、濃縮管からの追い出し、系内の洗浄に使用し、高純度窒素ガスまたはヘリウムを用いる。
- ② 濃縮部：液体窒素などの冷媒を用いた低温による濃縮：低温濃縮管を用い、脱着時に低温濃縮管の温度を90°C以上に加熱できるもの。低温濃縮管は、内径0.5~6mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管またはステンレス鋼管にTenax、ガラスビーズ等が充填されたもの、または金属管などにPDMS（ポリジメチルシロキサン）が塗ってあるもの。
- ③ クライオフォーカス部：GC/MSなどの分析装置に装着してあるキャピラリーカラムの前段に内径0.3~0.6mm程度の熔融シリカまたは不活性処理したステンレス製管を取り付け、この部分を液体窒素等の冷媒で-50°C以下に温度制御でき、また70°C以上に急速加熱できるもの。
- ④ 除湿部：サンプル濃縮の前に試料中の水分を除去するものであり、水を選択的に透過する高分子膜を用いたもの、ドライパージ方式によるもの、パージ・トラップの原理により水から選択的に揮発性物質だけを分離して測定装置に導入できるもの、直接水を系外に排出するものなどの除湿能力のあるもの。

(参考資料)

(a) キャニスター



500mL ガラス製キャニスター(左) と 0.6L ステンレス製キャニスター(右)

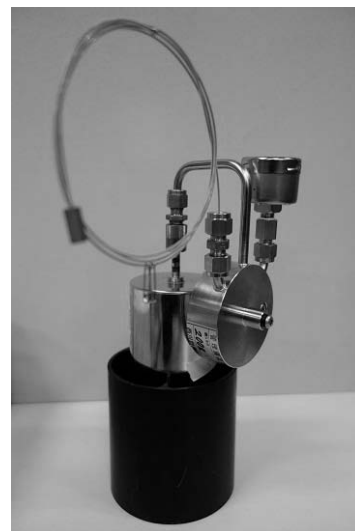
500mL Bottle-Vac Glass キャニスター (Entech Instruments 社)

0.6L MiniCan (Entech Instruments 社)

(b) 試料採取装置

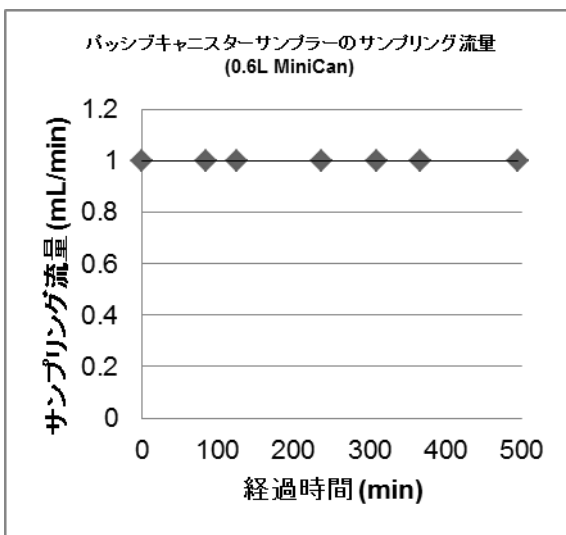
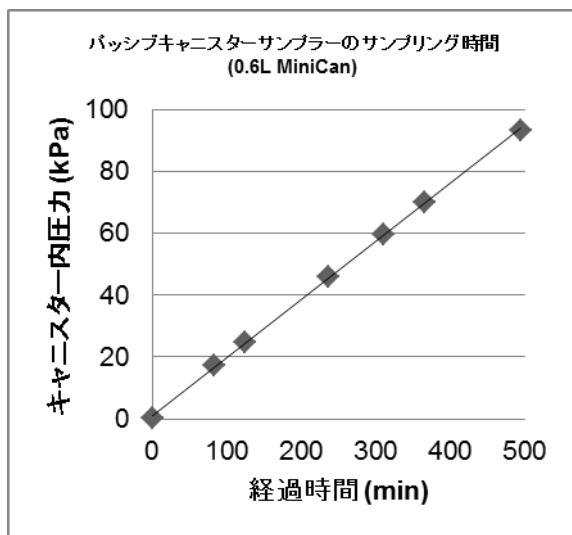
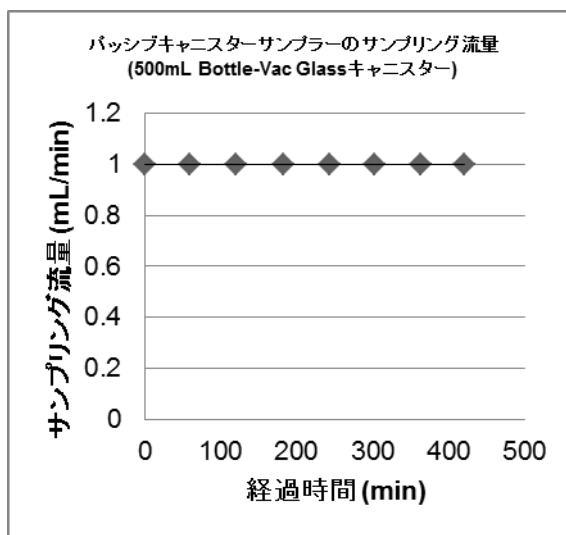
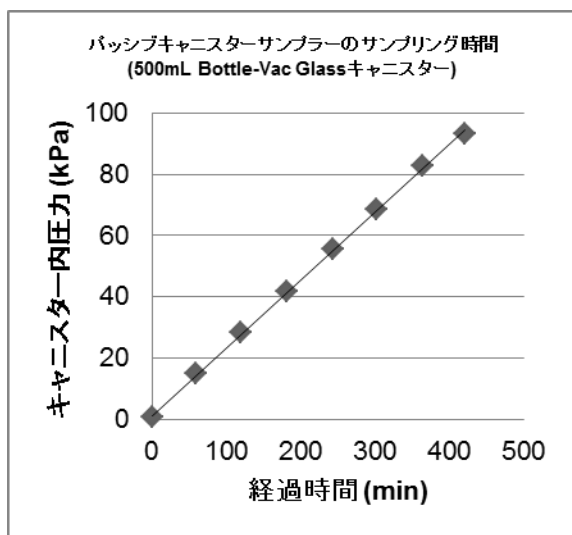


Entech Instruments 社
パッシブキャニスターサンプラー



パッシブキャニスターサンプラーを装着した
0.6L ステンレスキャニスター と ホルダー

パッシブキャニスターサンプラーのサンプリング時間とサンプリング流量





レストリクターサンプラー

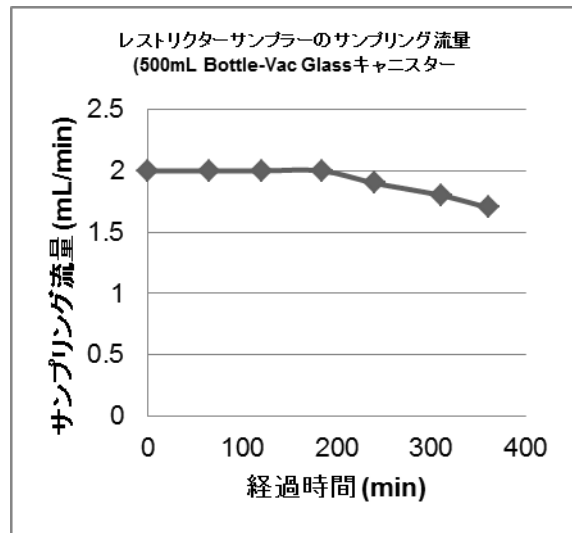
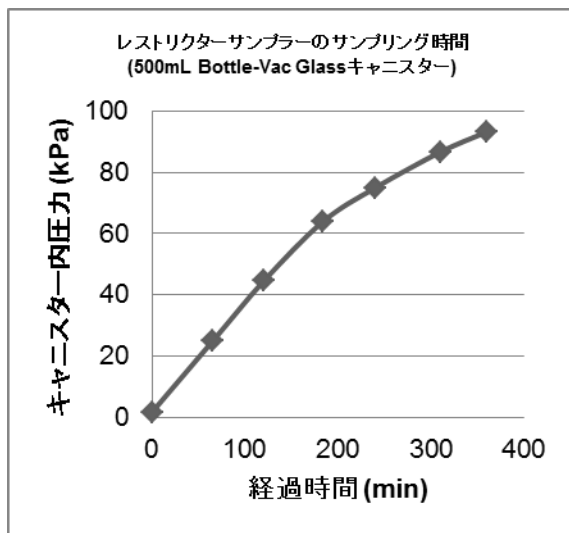


レストリクターサンプラーを装着した

500mL ガラス製キャニスター

Micro-バルブ レストリクターサンプラー, 2.5~1.0mL/min (Entech Instruments 社)

レストリクターサンプラーのサンプリング時間とサンプリング流量



(c) 圧力計



キャニスター内圧確認用圧力計

デジタル圧力計

Micro-バルブ 内圧チェックゲージ, -30inHg~0~30psi (Entech Instruments 社)

Micro-バルブ デジタル圧力計 0~50psi (Entech Instruments 社)

(d) 試料取り出し器具

ガスタイトシリンジなどで、キャニスター内部からのサンプルを取り出す器具

