

ぶんせき ②

Bunseki 2021

The Japan Society for Analytical Chemistry



日本分析化学会

<http://www.jsac.jp>

JASCO Corporation

High Performance High Speed Imaging

NRS-4500は、コンパクトな筐体に異物分析などの一般分析に必要な機能・性能を搭載した画期的なラマン分光光度計です。4枚のグレーティング自動切替やQRI高速イメージング(Quick Raman Imaging)に対応し、広域から微細までの幅広い面分析を行うことができます。

NRS-4500の特長

- 高速・高精度測定のためのQRI高速イメージングシステム
- EMCCD検出器との組み合わせによる高感度化、高速測定に対応
- ウィザード形式で測定を支援するアシスト機能
- レーザー3台、グレーティング4枚同時搭載可能
- 共焦点光学系による優れた空間分解能

レーザーラマン分光光度計 / Laser Raman Spectrometer

NRS-4500

光と技術で未来を見つめる

日本分光

日本分光株式会社

〒192-8537 東京都八王子市石川町2967-5
TEL 042(646)4111(代)
FAX 042(646)4120

日本分光の最新情報はこちらから

<https://www.jasco.co.jp>

日本分光HP



JASCO

JASCOは日本分光株式会社の登録商標です。
本広告に記載されている装置の外観および各仕様は、
改善のため予告なく変更することがあります。

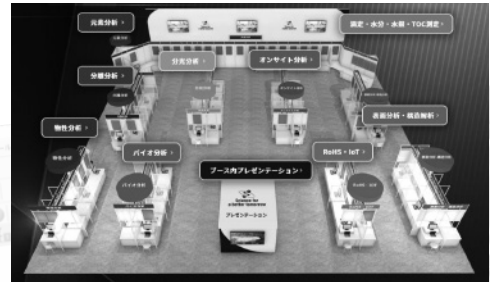
Webで行く展示会

ハイテクEXPO

HITACHI

Inspire the Next

日立ハイテクのオンライン展示会サイト「ハイテクEXPO」がリニューアルオープン！製品やプレゼンテーション、導入事例インタビューなど約250本の動画を掲載。展示会で掲示したパネルも100種類以上とオンラインでの情報発信力を大幅に強化しました。日立ハイテク製品の導入検討、情報収集の際には、ぜひ、アクセスください。
※ご覧いただくためには、簡易登録が必要です。



圧倒的な製品情報量を誇るハイテクEXPOの各コンテンツ紹介。

操作性やメンテナンス方法がひと目でわかる「実感動画」

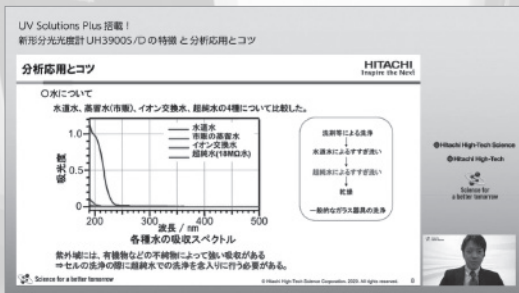


卓上顕微鏡の基本操作

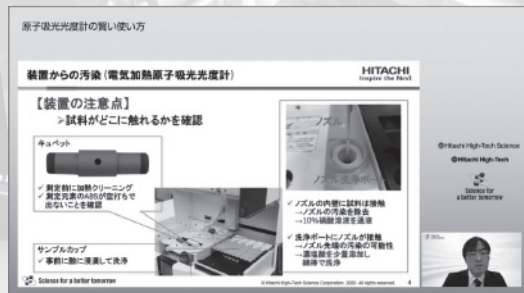


ICP発光分光分析装置の集光系メンテナンス

分析・観察のコツや製品の使い方などを解説「プレゼンテーション動画」

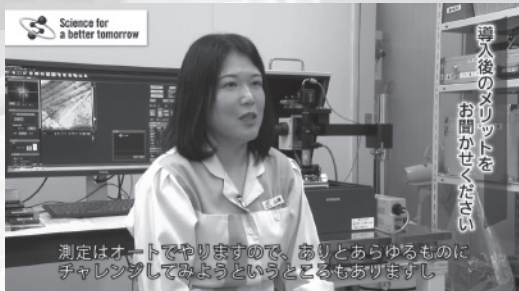


分光光度計の分析応用とコツ



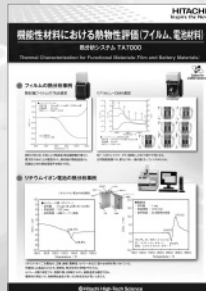
原子吸光度計の賢い使い方

導入メリットを知りたい方は「製品導入事例」



走査型プローブ顕微鏡導入事例

JASIS2020で掲示した製品パネルもご覧いただけます



機能性材料における熱劣化評価
(フィルム、電池材料)

オンライン打ち合わせも随時受付中！
お気軽にハイテクEXPOにアクセスし
お申し込みください。

オンライン打ち合わせは簡易登録
不要ですが、所定のフォームより
お申し込みいただけます。



ハイテク EXPO 検索

Advanced

i-Series

High Performance Liquid Chromatograph



新しい i-Series が実現する 新しい分析スタイル

業務効率化や働き方の柔軟性がより一層求められる中、LC 分析業務のあるべき姿も大きく変わり始めています。分析者がラボにいないでも、あるいは操作に不慣れな分析者が操作しても、等しく分析操作やデータ解析が実行され、同じ結果を得られる環境が必要となってきました。新しい一体型 LC システム i-Series は、従来の卓越した性能を継承しながら、働く人、場所、スタイルが多様化する分析現場の要望に応え、常に信頼性の高い分析結果を提供します。

新しい分析業務の形を、新 i-Series と一緒に体験してください。

innovative

装置の遠隔操作・モニタリングにより、ラボ外からでも分析業務を実施し、ラボ滞在時間の短縮を実現

intelligent

ソフトウェアとの連携により、データ信頼性と分析業務効率化の両方を実現

intuitive

直感的な操作性とメンテナンス性、卓越した装置性能で常に安定した分析を提供



Analytical Intelligence は、島津製作所が提案する分析機器の新しい概念です。システムやソフトウェアが、熟練技術者と同じように操作を行い、状態・結果の良し悪しを自動で判断し、ユーザーへのフィードバックやトラブルの解決を行います。また、分析機器に対する知識や経験の差を補完し、データの信頼性を確保します。

Analytical Intelligence ロゴは、株式会社島津製作所の商標です。





ポータブル水質計 P40シリーズ



マイラナちゃん

pH

ORP

電気伝導率

光学式溶存酸素

ポータブルで使えるマルチ水質計

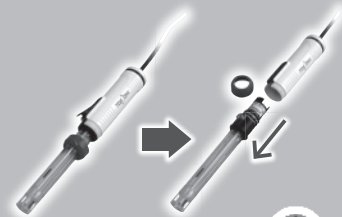


MM-42DP
2chタイプ

各chにつなぐプローブの
組み合わせは自由

MM-41DP
1chタイプ

新型
デジタル
プローブ採用
プローブ情報を
自動で識別



pHプローブ、
ORPプローブは
各々電極部のみの
交換が可能



pH、ORP、
各種イオンの
測定が可能な
普及型も
用意



ポータブルpH・
イオン・ORP計
HM-40P

電池寿命は
最大約2000時間



Mylana(マイラナ)
詳細ページ

東亜ディーケーケー株式会社

ホームページ <https://www.toadkk.co.jp/>

本社 / 〒169-8648 東京都新宿区高田馬場1-29-10 TEL.03(3202)0218

●東京:03(3202)0226 ●大阪:06(6312)5100 ●札幌:011(726)9859 ●仙台:022(723)5734 ●千葉:0436(23)7531
●神奈川:045(222)1361 ●名古屋:052(324)6335 ●広島:082(568)5860 ●四国:087(831)3450 ●九州:093(551)2727



当社ホームページ

材料劣化診断・油残渣定量・異物分析を 現場で可能にします!

ハンドヘルド 4300FT-IR



日本語測定ソフトウェア



測定波数範囲	4,500~650cm ⁻¹ (DTGS)
波数分解能	4, 8, 16cm ⁻¹
測定モード	Diamond ATR, Ge ATR, 正反射、 グレージング反射、拡散反射
重量	2.2Kg (バッテリー込)
バッテリー駆動	3-4時間
使用温度範囲	0~50°C
オプション	非接触反射プローブ、顕微拡張アクセサリ



飛行機、自動車の塗膜劣化、CFRPの分析、樹脂劣化分析、絵画や岩石の分析、コーティング分析、
金属表面の油残渣分析、ロール表面の有機物分析 etc,...

 ST.JAPAN INC.

株式会社 エス・ティ・ジャパン
URL: <http://www.stjapan.co.jp>

本社 /
〒103-0014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-14-10
TEL: 03-3666-2561 FAX: 03-3666-2658

大阪支店 /
〒573-0094 大阪府枚方市南中振1-16-27
TEL: 072-835-1881 FAX: 072-835-1880

強極性 マジックケミソーパーPEG

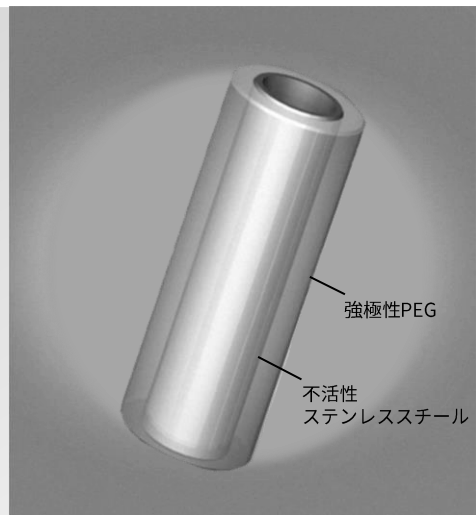
強極性のPEG（ポリエチレングリコール）を固定相とした熱脱着分析用の画期的な固相抽出素子です。アルコールやカルボキシル基を有する極性化合物に対して高い選択性を有します。

各社加熱脱着装置のサンプルチューブに対応する小型のマジックケミソーパーPEG（MC-PEG-S）を新たにご用意しました。

- 大容量の固相抽出素子
- 極性化合物への高い選択性
- 繰り返し使用可能
- 分析に応じた2種類のサイズ

【応用分野】

環境分析、食品分析、ポリマーの発生ガス分析など

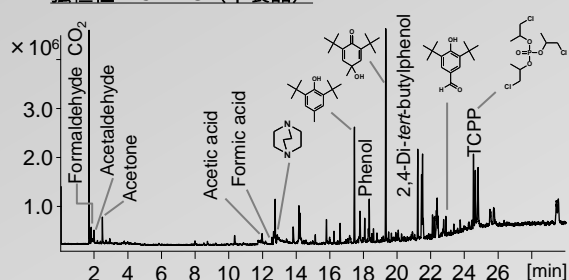


● 新車のおい分析例

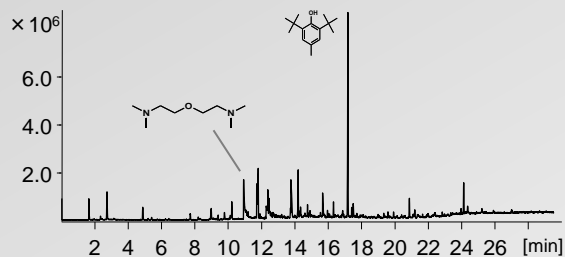
NEW

強極性 MC-PEG（本製品）

極性化合物の選択性に注目！！



無極性 MC-PDMS（従来品）



仕様

	NEW MC-PEG-S	MC-PEG-L
長さ	10 mm	12.5 mm
外径	2.0 mm	3.2 mm
内径	1.4 mm	1.9 mm
膜厚	30 μm	
固定相	ポリエチレングリコール	
材質（芯）	不活性ステンレススチール	
最高使用温度	250 °C (He中)	

詳細情報はウェブサイトへ

- カタログ ●
- アプリケーション ●



温泉付随ガス

滝 沢 英 夫

1 はじめに

温泉付随ガスは温泉法施行規則¹⁾により“温泉の採取に伴い発生するガス”と定義されている。温泉付随ガスという用語は、東京都渋谷区の温泉施設で発生した爆発死亡事故を契機に、温泉法²⁾や温泉法施行規則が改正された際に初めて公式文書で使用された。それまで温泉から発生するガスに特別な用語を用いることはなく、天然ガス (natural gas) の一種として扱われていた。

温泉とは、温泉法第2条に“この法律で「温泉」とは、地中から湧出する温水、鉱水及び水蒸気その他のガス（炭化水素を主成分とする天然ガスを除く。）で、別表に掲げる温度又は物質を有するものをいう。”と定義されている。温泉法第2条別表を加筆修正したものを表1に示す。

温泉法の定義によると、温泉利用のため掘削された井戸だけでなく、自然湧出泉、地熱発電用の蒸気井戸、噴気孔から放出される火山ガスも温泉法第2条別表の基準をみたすものは温泉という扱いになる。それら温泉を湧出する自然湧出泉、井戸及び噴気孔等は温泉法施行規則において温泉井戸と定義されている。また、採取される温泉の水の量を湧出量、付随するガスの量を発生量と呼ぶ。温泉法の基本理念は第1条に“温泉を保護し、温泉の採取等に伴い発生する可燃性天然ガスによる災害を防止し、及び温泉の利用の適正を図り、もって公共の福祉の増進に寄与することを目的とする”と示されている。温泉付随ガスについても温泉利用者や施設管理者の安全を確保する目的で測定が義務づけられている。

温泉付随ガスに関する地球化学的な研究は古くから行われており、地球化学に関する多方面の研究に貢献してきた。本書では、温泉付随ガスを研究目的で採取し分析を行う際の取り扱い方法のほか、温泉法に基づき定められた温泉付随ガスの測定について、法律を所管する環境省が測定方法を策定した際の実証試験の経験を交え解説する。

表1 温泉法第2条別表*

1. 温度（地表に湧出した時の温度）	25℃以上
2. 物質（温泉水1kgに含まれるものが以下に上げるものいずれか一つを満たすこと）	
溶存物質（ガス性のものを除く）	1000 mg 以上
遊離炭酸（CO ₂ ）	250 mg 以上
リチウムイオン（Li ⁺ ）	1 mg 以上
ストロンチウムイオン（Sr ²⁺ ）	10 mg 以上
バリウムイオン（Ba ²⁺ ）	5 mg 以上
Fe(II)+Fe(III)イオン（Fe ²⁺ +Fe ³⁺ ）	10 mg 以上
マンガン(II)イオン（Mn ²⁺ ）	10 mg 以上
水素イオン（H ⁺ ）	1 mg 以上
臭化物イオン（Br ⁻ ）	5 mg 以上
よう化物イオン（I ⁻ ）	1 mg 以上
ふっ化物イオン（F ⁻ ）	2 mg 以上
ヒドロヒ酸イオン（HAsO ₄ ²⁻ ）	1.3 mg 以上
メタ亜ひ酸（HAsO ₂ ）	1 mg 以上
総硫黄（S）[HS ⁻ +S ₂ O ₃ ²⁻ +H ₂ S に対応するもの]	1 mg 以上
メタほう酸（HBO ₂ ）	5 mg 以上
メタけい酸（H ₂ SiO ₃ ）	50 mg 以上
重炭酸そうだ（NaHCO ₃ ）	340 mg 以上
ラドン（ ²²² Rn）	74 Bq 以上
ラジウム塩（Raとして）	1×10 ⁻⁸ mg 以上

※：単位表記等一部加筆修正

2 温泉付随ガスの特徴

すべての温泉は温泉付随ガスを発生しているが、その量の多少には大きな差がある。多くの温泉はガス発生量が少なく目視ではガスの気泡が確認できない。一方、ガス発生量の多いものでは、体積比で湧出する温泉の10倍以上の温泉付随ガスを発生するものが存在する。

温泉付随ガスの主成分は、二酸化炭素（CO₂）、窒素（N₂）、メタン（CH₄）の3成分である。地球大気（空気）の主成分である酸素（O₂）は主成分ではない。温

Proper Methods for Treatment and Handling of Real Samples—
Natural gases associated with Hot Springs.

泉付随ガスの微量成分には、水蒸気 (H₂O)、水素 (H₂)、硫化水素 (H₂S)、酸素 (O₂) のほか、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe)、ラドン (Rn) といった希ガスがあげられる。主成分の体積比は vol.% 単位にして % オーダーであるのに対し、微量成分は水蒸気を除き ppm オーダーである。水蒸気は飽和蒸気圧に従うため 100 °C 以下の温泉では、数 vol.% であるが、100 °C を超える蒸気井戸や火山ガスは、水が沸騰し水蒸気となるため、水蒸気が温泉付随ガスのほぼ 100 vol.% を占める。また、火山ガスの場合、二酸化硫黄 (SO₂)、塩化水素 (HCl)、ふっ化水素 (HF) が % オーダーで、一酸化炭素 (CO) が ppm オーダーで含まれることがある。メタンを主成分とする温泉付随ガスには、エタン (C₂H₆)、プロパン (C₃H₈) 等のパラフィン炭化水素ガスが含まれるが、国内の温泉付随ガスにはブタン (C₄H₁₀) よりも分子量の多いパラフィン炭化水素ガスや環式炭化水素ガス等はほとんど含まれない。

3 温泉付随ガスの採取

温泉付随ガスを採取する際には、何を目的とした分析を行うかによって採取方法が大きく二つに分かれる。すなわち、研究目的等で温泉付随ガスを空気による汚染を受けないよう採取する方法と、温泉法に基づく安全確保のための測定のように、温泉付随ガスと空気が混合したものを採取する方法に大別される。

3・1 空気による汚染を受けないよう採取する方法

温泉のもととなる水は、地下に存在する熱水や地層中に貯留される水 (貯留水) である。これら熱水や貯留水には地下高圧下でガス成分が溶存しているが、地表付近まで上昇し大気圧下まで減圧されると水からガスが遊離し温泉付随ガスとなる。温泉に溶存するガスの起源には以下のものがあげられる。

- 地下に浸み込んだ雨水などに溶存していた空気由来のガス
- マグマから揮発した火山ガス
- 岩石・水反応により生成されたガス
- 地球形成時に地球内部に閉じ込められたガス
- アーキア等の微生物により地層中の有機物が生化学的に分解される際に発生したガス
- 地熱による有機物の熱分解や、熱平衡反応により生成されたガス
- 岩石中の放射性鉱物から発せられたガス

温泉付随ガスの組成比や同位体組成を測定することにより地下の情報を得ることができる。地下の情報を正確に得るためには、温泉付随ガスを採取する際に空気の混入が起きないよう細心の注意を払う必要がある。温泉付随ガスは、温泉水の湧出口で気泡として認識できるの

で、最も簡便な採取方法は水上置換法である。水上置換法で採取する際には、ガスを目視できるようにガラス容器と透明か半透明のチューブを用いて採取を行うのが一般的である。実際には、温泉湧出口に沈めたロートに温泉付随ガスを集め、チューブ経由で容器に採取する。ガラス容器は扱いやすいパイレックス製の容器を使用することが多い。容器には、容器内に温泉付随ガスと共に湧出する温泉水を採取し、温泉付随ガスで水上置換するタイプと、あらかじめ容器内を真空にしておき、温泉付随ガスを採取するタイプ (真空容器) がある。温泉付随ガスで容器内の温泉水を置換するタイプには、容器内の温泉水の排出を促すために特殊なストップコックを備えたものや、容器の両端にストップコックを備えたものがある。真空容器には、通常真空ストップコックが備えられている。図 1 に真空容器を用いた温泉付随ガス採取の模式図を示す。図 2 に使用する採取容器の写真を示す。真空容器は、使用する前に十分に真空引きしておかないと、容器内に残留した水に溶存する空気が試料に混入し、コンタミネーションとなるので注意する必要がある。

火山噴気孔や地熱発電用の蒸気井戸から温泉付随ガスを採取する場合、水が水蒸気となっているため、水上置

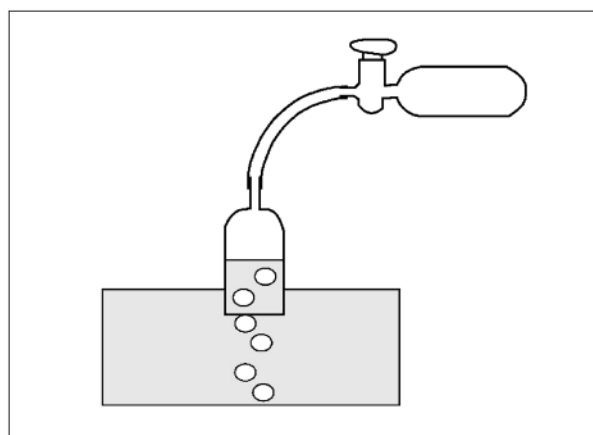


図 1 真空採取容器を用いた採取の模式図

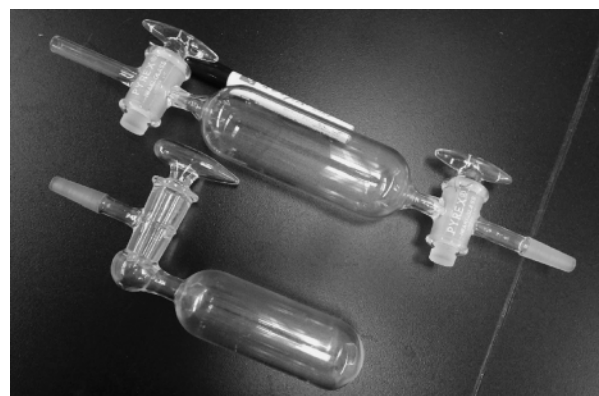


図 2 採取容器 (下: 真空容器)

換法で採取することができない。そのような場合、ガスの噴出口にパイプを差し込み、ガスをアルカリ性の溶媒（水酸化カリウム溶液）を入れた注射筒に導入し、注射筒を冷却しながら採取する方法（アルカリ吸収法）がある。火山ガスの研究者はこの方法により火山ガスを採取することが多い。この方法を用いると、水蒸気は凝縮し水となり二酸化炭素等の酸性ガスは、アルカリ性の溶媒に吸収される。また、水素、窒素、メタン、酸素及び希ガス等は、注射筒内に気相のまま採取される。このガスは、Rガスと呼ばれる。火山ガスで一般的な採取方法及び分析方法については、小沢³⁾が詳細に記載している。しかしながら、この方法は、有害ガスが漂う雰囲気中で高温の注射筒を採取上、高アルカリ濃度の溶媒を使用する危険を伴う。また、注射筒を過冷却し注射筒内の圧力が急激に低下した場合や、ガス噴出口に差し込むパイプの設置がうまくいかないと空気によるコンタミネーションが起きやすい。正確な試料採取を行うには、かなりの熟練を要する。測定対象を二酸化炭素、メタン、水素、酸素や希ガスなどの非凝縮ガス（non-condensable gas）とする場合、アルカリ性の溶媒を用いず、真空容器内にガスを導入し水蒸気を冷却し、非凝縮ガスを採取する方法がある。しかしながら、アルカリ吸収法同様、有害ガスが漂う雰囲気中で高温の容器を冷却し採取する必要がある。冷却が十分でないで採取された非凝縮ガスの量が少なくなってしまう。また、注意して冷却を行わないと、アルカリ吸収法同様空気コンタミネーションを招く恐れがある。アルカリ吸収法ほどではないものの、満足な試料採取を行うまでには、熟練を要する。

真空容器に採取した温泉付随ガスは比較的長期間の保存が可能であるが、アルカリ吸収法で採取した場合、Rガスを速やかに密閉容器に分取する必要がある。また、真空容器に採取した場合でも、ヘリウムの同位体組成を正確に測定する場合、パイレックスガラス等の通常のガラスでは、ヘリウムがガラス壁を貫通してしまうため、鉛ガラス等のヘリウムが貫通しにくい特殊なガラス容器に分取するか、温泉付随ガスを銅管に採取し保存する必要がある。しかしながら、鉛ガラス等は、歪がたまりやすく加工が難しいため、現地で採取に用いる際や分取したものを保存する際には注意が必要である。

3・2 温泉利用場所で温泉付随ガスと空気が混合したものを採取する方法

温泉法では、可燃性天然ガスによる災害防止と硫化水素による中毒事故防止のため、基準が設けられている。

3・2・1 可燃性天然ガス測定

環境省は、温泉法におけるメタン濃度測定手法マニュアル⁴⁾を定めている。国内の平野部の地下には、鮮新統・更新統の地層が分布し、多量のメタンを溶存する地下水層が水溶性天然ガス鉱床を形成することがある。こ

の地下水は海水を起源とするため、多量の溶存物質を持ち、地温により温められているので、その一部は温泉として利用されている。関東平野では、南東部ほど分布が厚く、かつては、南関東ガス田と呼ばれメタンガスの採取が行われていた。現在東京都内のガス田はガス採取に伴う地盤沈下の影響を考慮し採掘を行っていないが、千葉県内では現在もメタンガスの採取が行われており、ガスと共に採取される地下水からは、ヨード（I₂）が採取され、日本は世界有数のヨウ素生産国として知られている。温泉法では、“温泉とは、地中からゆう出する温水、鉱水及び水蒸気その他のガス（炭化水素を主成分とする天然ガスを除く。）で、別表に掲げる温度又は物質を有するものをいう。”としており、かつては、メタンを主成分とする温泉付随ガスは、温泉とみなされず温泉法の管轄外となっていた。ところが、2007年に東京都渋谷区の温泉施設で温泉付随ガス（メタン）が原因となり、3名が死亡し8名が重軽傷を負う爆発事故が発生した。事故当時温泉付随ガスを規制する法律が国内に無かったため、温泉法で対応することとなり、環境省により法改正が行われた。法改正により国内すべての温泉について、危険な量のメタンガスを含んでいないか測定し、基準を超える濃度のメタンを発生する温泉については、温泉井戸にメタンを取り除く装置を設置し、環境省令で定める基準値以下にすることが義務づけられた。当時国内には約28000本の温泉井戸が存在し、速やかにすべての温泉が発生するメタン濃度を確認するためには、測定の正確性を担保しつつ、比較的簡便で安価な測定機器を用いる方法を定める必要があった。そこで、労働衛生の現場で広く普及している可燃性ガス検知器を使用することとした。一般の可燃性ガス検知器は、体積濃度 vol.% を測定するのではなく、爆発性雰囲気を形成するガス又は蒸気の空気における最低濃度である爆発下限界（LEL, lower explosive limit）に対する100分率である%LEL値を測定する仕様となっている⁵⁾。%LELは、研究目的であまり使われない単位であるが、労働衛生の現場では良く使用される単位である。爆発下限界は、可燃性ガス毎に固有な濃度が存在する。メタンの場合爆発下限界は、5 vol.%なので、メタン5 vol.% = 100%LELとなる。

国内の温泉付随ガスの湧出量にはかなりの幅があることから、温泉法におけるメタン濃度測定手法マニュアルでは、以下の3測定方法が示されている。

- 水上置換法
- 槽内空気測定法
- ヘッドスペース法

水上置換法は、温泉水で満たしたポリ容器内の温泉水を温泉付随ガスで置換し、容器内のメタン濃度を測定する方法である。水上置換法は、現地で可燃性ガス検知器を用いて測定することを基本とするが、水上置換法で収

集した試料を持ち帰り、ガスクロマトグラフで測定する方法も認められている。水上置換法は、前述の空気による汚染を受けないよう採取する方法と何ら変わらない。最も単純で再現性の高い方法であるが、温泉付随ガスの気泡が目視できるレベルのガス発生量がないと実施できない。

槽内空気測定法は、ガス発生量が少ない場合や湧出口に近づけない場合等に実施する測定方法である。温泉井戸から汲み上げられた温泉が最初に空気に触れる貯水槽等の密閉空間内において、空気と温泉付随ガスが混合した後のメタンガス濃度を測定する方法である。また、槽内空気測定法は、可燃性ガス対策が実施された設備の安全性を確認する際にも用いられる。これまで述べた採取方法と異なり、測定対象ガスは温泉付随ガスと空気が混合したものとなる。

ヘッドスペース法は、温泉付随ガスの発生量がごく少ない上、貯水槽が設置されていない場合を想定した測定方法である。ヘッドスペース法は、温泉井戸の湧き出し口にチューブを挿入し、温泉水を密閉容器の容量の5分の1採取し、密栓したうえで振とうし、密閉容器内の気相中のメタンガス濃度を測定する方法である。この方法は、温泉水に溶存する温泉付随ガスを空気中に遊離させ、その濃度を測定する方法である。また、槽内空気測定法同様、可燃性ガスを取り除く対策が実施された設備の安全性を確認する際にも用いられる。

3・2・2 硫化水素ガス測定

国内には、現在1200本程の硫化水素ガスを発生する可能性のある温泉（硫黄泉）が存在する。これまで温泉から遊離した硫化水素ガスによる中毒事故がたびたび起きている。環境省は1975年に公共の浴用に供する場合の温泉利用施設の設備構造等に関する基準（2017年改訂）⁶⁾を定め、硫黄泉を使用する浴室（露天風呂を含む）については、硫化水素中毒事故防止のため基準を定めた。基準設置以降、浴室では硫化水素中毒事故は公式に報告されていなかったが、2014年に浴室で硫化水素中毒事故が起きたため、2017年に公共の浴用に供する場合の温泉利用施設の設備構造等に関する基準を改正するとともに、温泉利用施設における硫化水素中毒事故防止のためのガイドライン⁷⁾により浴室空気中の硫化水素濃度測定方法を改正した。1975年に基準が定められた当時、浴室では、硫化水素濃度が、浴槽湯面から上位10cmの位置の濃度が20ppm、浴室床面から上位70cmの位置の濃度が10ppmを超えないこととされた。測定位置の高さは、人が入浴した際の呼吸器の位置と、洗い場で椅子に座った際の呼吸器の位置を考慮したものであるが、浴室内のどの場所で測定すべきかについては記載されていなかった。2017年の改正時には、“測定場所は、浴室室内において最も空気中の硫化水素濃度が高くなる地点（温泉注入口付近等）を含むこと。”と明記され

た。測定に使用する測定器は、廃棄物の低減を目的として従来から使用されてきた検知管を使用する方法に加え、定電位電解式センサによる測定方法が追加された。

4 試料採取時の空気によるコンタミネーションの評価

空気の汚染を受けないように試料を採取した場合、空気による汚染をどの程度受けているか評価する必要がある。温泉付随ガスは、酸素を含まないので、試料中の酸素濃度から空気の汚染の度合いを判断することができる。温泉水と共に湧出する気泡を採取した場合、数100から数1000ppmの酸素を含有しているが、火山ガスは、50ppm程度の酸素しか含有しない。

希ガス同位体組成を検討する場合、酸素ではなく、ネオンを空気混入量の指標とすることがある。ネオンを指標とするのは、ネオンが比較的検知しやすいためである。ヘリウム、アルゴンは、検知しやすいものの、地下には、岩石中の放射性鉱物の α 崩壊の結果生成されるヘリウム4 (^4He) やカリウム40 (^{40}K) の子孫核種として生成されるアルゴン40 (^{40}Ar) が存在するため空気混入の指標とならない。

5 温泉付随ガスによる中毒事故等

温泉付随ガスを採取する際には、空気の混入を受けないよう細心の注意を払うことが重要であるが、それ以上に温泉付随ガスによる中毒事故に注意しなければならない。採取時には、体がかがめることが多く、温泉付随ガスが滞留する場所に呼吸器をさらす可能性がある。温泉付随ガスは酸素を含んでいないので、温泉付随ガスが充填する場所は酸欠状態となる。酸欠空気は、臭いもない上、特に刺激を感じることもない。酸欠空気を吸うと1回か2回の呼吸で死に至るといわれ、違和感を認識する間もなく死に至ることが知られている。すぐに意識喪失を起こさない酸素濃度であっても、低酸素空気を吸うと全身の麻痺が起き、転倒事故や墜落事故の原因となる。可燃性天然ガスを現地測定する場合、爆発事故に十分注意するのはもちろんであるが、温泉には、多量のメタンガスを発生するものがあり貯湯タンク内は酸欠環境となりやすい。不用意にタンクを覗き込むと意識を失いそのままタンク内に転落し溺死しかねない。

硫化水素には、臭いがあるため中毒事故は起きにくいと考えられがちであるが、硫化水素に暴露されると、嗅覚中枢が麻痺し硫化水素の臭いを感じなくなってしまう。また、硫化水素の代謝能には個人差があるため、同じ濃度でも人によって症状の程度が異なる。温泉付随ガス採取時に臭いを頼りに硫化水素の有無を判断するのは、自殺行為になりかねない。また、硫化水素を含有する温泉付随ガスが発生する場所に雪が積もると硫化水素を高濃度に含有する雪洞が形成されることがある。実際

に雪洞の上を歩いた人が落下し死亡する事故が起きている。積雪時に限らず火山地帯での作業は危険で、岩盤の下に酸性熱水による岩石の溶脱・風化現象が進み空洞ができることがあり、岩盤を踏み抜く事故が起きている。また、温泉利用施設で硫化水素測定を長時間行う場合や、高濃度硫化水素を測定する場合、呼吸器だけでなく、ガス目と言われる目の障害にも注意する必要がある。低濃度であっても長時間作業を行うと気管支炎や激しい頭痛が起きることがあり、防毒マスクの着用も考えられる。

二酸化炭素にも注意する必要がある。くぼ地に地下水から遊離した二酸化炭素が滞留し、訓練中の自衛隊員が死亡する事故が起きている。二酸化炭素中毒の作用も激しく、私の経験では、高濃度二酸化炭素を吸ったとたんに鼻腔への激しい刺激と共に体の自由を奪われ、動けなくなった経験がある。二酸化炭素警報器には安価で小型なものがないので、酸素警報器を用い二酸化炭素が充満し酸素濃度が低下した環境に入らないよう注意する必要がある。

防毒マスクを使用する際には、十分な注意が必要である。防毒マスクは空気中の有害物質を低減するために設計されたものであり、酸素を含有しない温泉付随ガスや酸欠空気を吸った場合、防毒マスクは全く意味をなさない。防毒マスクを使用する際には必ず酸素濃度を測定しながら使用するべきである。また、防毒マスクのフィルターに吸収できる有害物質の量には限りがあり、フィルターの破過時間に注意が必要である。どうしても酸欠環境に入らなければならない場合、空気呼吸器が必要となるが、空気呼吸器の使用には訓練が必要となる。図3に防毒マスクと空気呼吸器の写真を示す。

近年流行した硫化水素中毒自殺では、中毒から蘇生したものの、その数週間後心臓疾患で死亡した事例が報告されている。温泉付随ガスによる中毒を起こした場合、必ず医師の診断を受けるべきである。

温泉井戸や火山地帯に立ち入るときには、酸素・硫化水素警報器を必ず携行する必要がある。温泉付随ガスの



図3 防毒マスク（左）と空気呼吸器（右）

採取を行う場合には、必ず複数人で作業を行うことも重要である。

6 温泉付随ガス分析作業における注意点

ガス分析を行う上で最も注意すべきことは、空気混入を避けることである。通常液体を対象とした分析を行う場合、ガラス製のビーカー等に試料を採取する。その際ビーカーに入れられた液体は沸点を超えない限りビーカーからあふれ出すことはない。またビーカーが割れていたり、穴が開いていれば、そこから漏れた液体が目視できる。一方、ガス試料の場合特殊なガスを除けば色が無く透明で臭いもほとんど無い。また、密封容器のふたを開ければ、すぐに空気コンタミネーションを受けてしまう。いわば水中で水の分析を行うようなものである。ガス試料を扱う際には、液体試料とは異なり、視覚や嗅覚に頼ることができない。極めて基本的なことであるが、採取容器には必ず試料名を記載する必要がある。

ガス組成やガス同位体組成を測定する場合、真空系を備えた実験装置を使用するのが一般的である。真空系の漏れを確認するには、あらかじめ真空ポンプで真空系の内部を減圧した後、真空ポンプとの間を閉鎖し、真空系内の圧力の上昇を真空計で計測する。圧力上昇が大きければ、真空系のどこかに漏れがあり、そこから空気が侵入している。この作業をリークテストと呼ぶ。真空実験を行う上で、このリークテストは必ず実施しなければならない大切な作業である。

真空系を用いず、採取容器からシリンジ等でガスを採取し、測定機に試料を注入する場合にも注意が必要である。火山ガスのように水蒸気を主成分とする温泉付随ガスを冷却し採取すると、水蒸気の凝縮により微量成分の水素や硫化水素が主成分となることがある。実際に水素が50 vol.%を超えるものや、硫化水素が20 vol.%を超えるものがある。そのような試料を測定する場合、検知器の腐食やベントガスに注意する必要がある。

温泉法に基づく測定にも注意すべき点がある。可燃性ガス検知器は、爆発下限界に対する濃度を測定するものであり、測定対象とするガスで校正されたものを使用しないと正確な測定値が得られない。メタン測定を行う場合、メタンで校正されたものを使用する必要がある。接触燃焼式可燃性ガス検知器を使用する場合、検知器の特性上、酸素の無い環境では正確な測定ができない。したがって、測定時には、酸素濃度に注意する必要がある。酸素濃度が著しく低い場合、非分散型赤外線検知器の使用等検討することとなる。

浴室で硫化水素濃度を測定する場合、二酸化炭素を主成分とする温泉付随ガスのように空気より比重の重いガスが空気と混合すると、空気とほぼ同じか、やや重い比重の混合空気を形成する。この混合空気は、拡散せず風向きにより浴室内を不規則に漂う。浴室での測定は、温

泉付随ガスの発生源を中心として複数の場所で測定を行い、的確に測定場所を決める必要がある。また、検知管を使用する際には、検知管は吸引が始まった直後に大部分の反応が進むため、測定場所に検知管の吸引部を設置した後にガス採取器のハンドルを引かないと正確な値が得られない。

7 まとめ

温泉付随ガスを採取し分析を行う場合、液体試料のように目視に頼ることができない。また、温泉付随ガスの採取は危険な作業であり、採取時に事故が起きないよう事前計画を立案しなければならない。

文 献

- 1) 温泉法施行規則：厚生省令第315号(1948), (<http://www.env.go.jp/nature/onsen/docs/law.pdf>).
- 2) 温泉法：法律第125号(1948), (<http://www.env.go.jp/nature/onsen/docs/law.pdf>).

- 3) 小沢竹次郎：JAPAN ANALYST, 17, 395 (1968).
- 4) 温泉法におけるメタン濃度測定手法マニュアル：環境省(2008), (http://www.env.go.jp/nature/onsen/docs/manual_sokutei.pdf).
- 5) JIS T 8206, 可燃性ガス検知器(2020).
- 6) 公共の浴用に供する場合の温泉利用施設の設備構造等に関する基準：環境省(2017), (http://www.env.go.jp/nature/onsen/docs/kijun_setsubi.pdf).
- 7) 温泉利用施設における硫化水素中毒事故防止のためのガイドライン：環境省(2017), (<http://www.env.go.jp/nature/onsen/docs/soguide.pdf>).



滝沢英夫 (Hideo TAKIZAWA)

公益財団法人中央温泉研究所(〒114-0023 東京都北区滝野川三丁目56番9号)。秋田大学大学院鉱山学研究科鉱山地質学専攻修士課程修了。修士(工学)。<現在の研究テーマ>温泉施設における硫化水素中毒についての研究。<趣味>火山地帯の散策。

E-mail: takizawa@onken.or.jp

原 稿 募 集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容：読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意：1) 1000字以内(図は1枚500字に換算)とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として2年以内のものとし、出所を明記する。

なお、執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail: bunseki@jsac.or.jp]