

微量無機ガス成分のガスクロマトグラフ

高 木 利 治
相 浦 惇

Increased Sensitivity of a Thermal Conductivity Detector by Using a High Sensitivity Amplifier

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura

It has recently come to be required that in order to synthesize the polymers having the desired molecular weight distribution and chain branching, low hydrocarbons used as the raw materials of high polymers have a certain standard signification, and especially detectable trace impurities such as O₂, N₂, CO and CO₂ are placed within 1 p.p.m. limits.

The authors improved a gas chromatograph with a thermal conductivity detector on the market by using a high sensitivity amplifier to get 200 fold increases in the sensitivity, and succeeded in the detection and the quantitative analysis of trace inorganic impurities in low hydrocarbons.

The sensitivity (S) of the improved gas chromatograph was determined to about 80,000.

1. ま え が き

近年、高分子関係の原料として使用される低級 hidroカーボン、分子量分布、分岐度など目的にあった高分子を製造するため非常にきびしい規格のものが要求される。ことに不純物として含まれるO₂, N₂, CO, CO₂などの無機ガス成分は 1 p.p.m. 以下までその存在を問題にされることが多い。これら不純物の分析法としては一般にガスクロマトグラフが使用されているが、現在市販されているガスクロマトグラフの検出器として、その大半を占めているタングステンフィラメント、あるいはサーミスタビーズを使用する熱伝導度型のものでは、これらの無機ガス成分を 1 p.p.m. 以下まで検出定量できるものはないようである。またそのほか熱伝導度型検出器以外に高感度と称するイオン化型のもの、例えば Harley¹⁾, McWilliam²⁾ らによる水素炎イオン化検出器、イオン化源として Ra-D, H³, Sr⁹⁰, などの放射線源を使用する Lovelock³⁾ らのアルゴン検出器、電子捕捉電離検出器、電離断面積検出器、電子移動度検出器などがある。これらのイオン化型検出器のなかで無機ガスの検出定量に使用できるものは、わずかに電離断面積型

と電子移動度型のみである。最近アルゴンの代りにヘリウムを使用する Hartmann⁴⁾ らのヘリウム検出器が無機ガス成分の検出定量に発表されたが、このほかのイオン化型検出器で無機ガス成分の検出定量に使用できるものはみあたらない。しかしながらこれらのイオン化型検出器は前記のようにイオン化源として Ra-D, H³, Sr⁹⁰ などの放射線源を 300m μ 程度使用するために、「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律」およびその施行令に規制されて、いっどこでも使用することのできない不便さがある。かつその性能に関して種々発表されているが、実際にプロセスモニターとして稼動してその能力を発揮している装置はみあたらないようである。

現在ガスクロマトグラフ用熱伝導度型検出器の感度を上昇させる試みは種々行なわれている。例えば Hoffmann⁵⁾ らによって発表されている検出器の感度がセル壁とフィラメントの温度差の2乗に比例することを応用して検出器温度をドライアイス温度まで冷却して使用する方法、あるいはフィラメントの抵抗値を低くしたフィラメントの長さを長くして電流を多く流せるようにして感度を上昇させた装置⁶⁾、またサーミスタの低温における特性を利用した⁷⁾ もなどがある。しかしこれらの方

法によっては著者らの目標とする感度(S)⁸⁾を80,000として1 p.p.m. の微量を検出することは困難であった。

著者らは市販の熱伝導度型ガスクロマトグラフに増巾器を付属し、また種々改装を行なうことによつて感度を200倍上昇させ低級 hidrocarbon 中に含まれる微量の無機ガス成分の検出定量に成功したのでその概要について報告する。

2. 実験の部

現在一般に使用されているガスクロマトグラフ用熱伝導度型検出器の性能は舟阪⁹⁾らによればその感度はブリッジ電流の3.1乗に比例することが示されている。ゆえにブリッジ電流を大巾に増加することによつて感度は著しく増大するはずであつて、著者らもこの点からブリッジ電流を増加してみた。A, B, C各社の熱伝導度型ガスクロマトグラフについてこの関係を示したのが Fig. 1である。またブリッジ電流とノイズ巾との関係を示したのが Fig. 2である。Fig. 1, 2よりフィラメント固有の S/N 比があり、また装置定数ともいふべきセル構

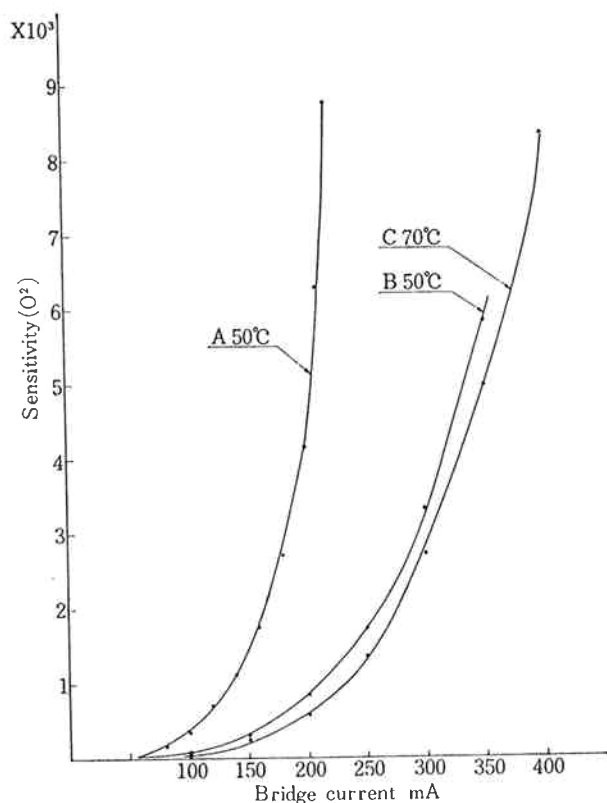


Fig. 1 Bridge current vs sensitivity
 Column; Molecular sieve 5A 30/60 mesh 4mm φ × 2M
 Detector; 50°C
 Carrier gas; He 40ml/min
 Chart speed; 10mm/min
 Sample size; 10 μ l

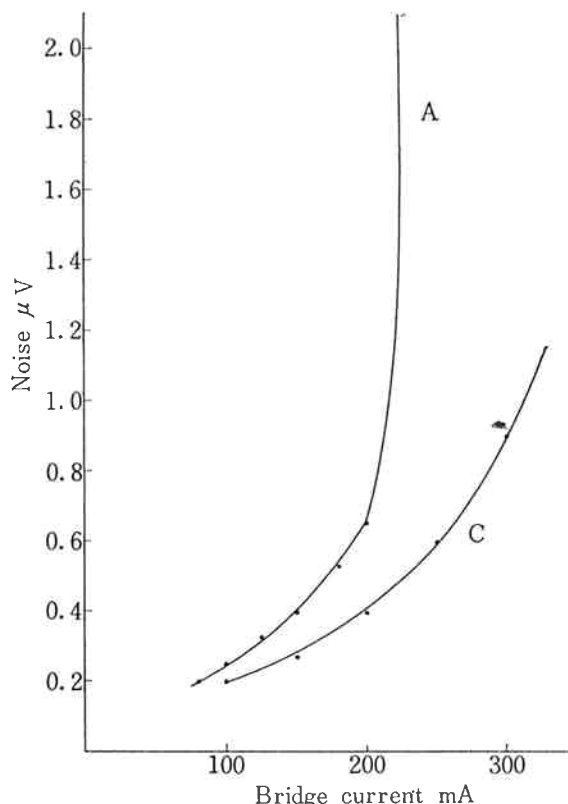


Fig. 2 Bridge Current vs Noise Level

造、回路の電力容量の関係から、いたずらにブリッジ電流を増加することは発熱の原因となり、またノイズの原因ともなる。たとえばA社のブリッジ電流と感度およびノイズの関係から、ブリッジ電流の増加とともに感度も上昇しているが、ブリッジ電流 200mA 以上では急激にノイズ巾が増加しており、200mA 以上のブリッジ電流では使用に堪えないことを示している。各社のマニュアルによる電流値での感度(S)は 400~600 程度であった。この報文においては感度(S)の表し方として Dimbat⁸⁾らによつて提唱されている。

$$S = \frac{C_1 C_2 C_3 A}{W} \frac{\text{mVml}}{\text{mg}}$$

なる式を使用し ml/mg なる単位を mole/mole で表わし、空気 10 μ l をマイクロシリッジを使用して導入しブリッジ電流と感度との関係を求めた。以上の結果から目標の感度(S) 80,000 を得るためにはA社のものではブリッジ電流 200mA では感度(S)は 4,000 であるから20倍程度増巾すればよいことになる。著者らはこの点を考慮してA社(島津製作所 GC-IC) のガスクロマトグラフに増巾器を付属し、目標の感度を得るため種々の改装を行った。改装の要点を次に示す。

〔1〕高感度増巾器

高感度増巾器として大倉電気製微小直流電圧計(A

M1001A型), 最少目盛 $0.2\mu\text{V}$, 出力インピーダンス $1\text{K}\Omega$, 18レンジ ($10\mu\text{V}\sim 5000\text{mV}$), $100\text{V } 10\text{W}$ 全トランジスター式, を使用した。この微小直流電圧計のノイズレベルを Fig. 3 に示す。安定時間は $10\mu\text{V}$ で数分, ノイズ巾はチャート目盛の $\frac{1}{2}$ であった。

[2] 検出器バス温調精度の改良

検出器の温調精度が直接ベースラインの安定性に影響を与えることはあきらかである。温調精度を改良するまえのベースラインを Fig. 4 に示す。この点を改良するために感熱帯を被覆しているマイカを出来るだけ薄くして温調周期を検出器バス温度 50°C で $2\sim 3$ 秒程度とした。またヒーター容量を 75W とした。

[3] カラムバス温調精度の改良

高感度の場合SCR動作上の同期ノイズがベースラインにあらわれる恐れがあるためヒーターは直列 750W とし, またスライダックでヒーター電圧 $\frac{1}{2}$ にすることのできるように改装した。

[4] ブリッジ回路の改装

改装前は零調整ボリュームが1個で高感度時において零調整が不満足であったが精零調整ボリュームを設けることで高感度時の零調整を容易にした。ブリッジ電流を大巾に上昇させるためブリッジ回路の電流容量が不足で発熱しノイズの原因となったので, 零調整ボリュームおよびブリッジ電流調整ボリュームは栄通信工業製 $46\text{HD}15 \ 2.5\Omega \ 500\text{mA}$ と, 同じく栄通信工業製 $40-2\text{M}40\Omega \ 300\text{mA}$ に交換した。また温調回路配線とブリッジ回路の配線の交叉はノイズ誘導の原因となりやすいので, できるだけ交叉しないように隔離した。

以上のような改装を行ったが, そのブリッジ回路の詳細について Fig. 5 に示す。

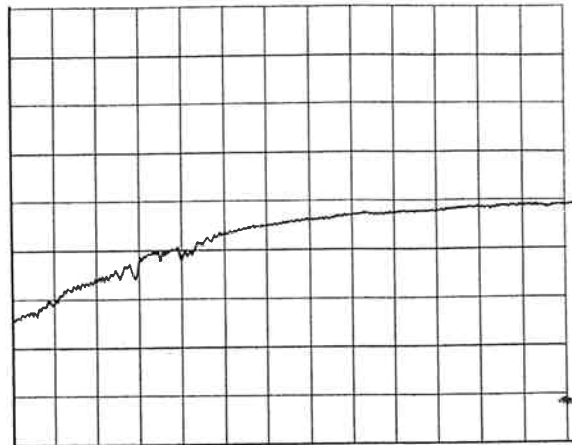


Fig. 3 Noise level of high sensitivity amplifier
Chart Speed $10\text{mm}/\text{min}$ full scale $10\mu\text{V}$

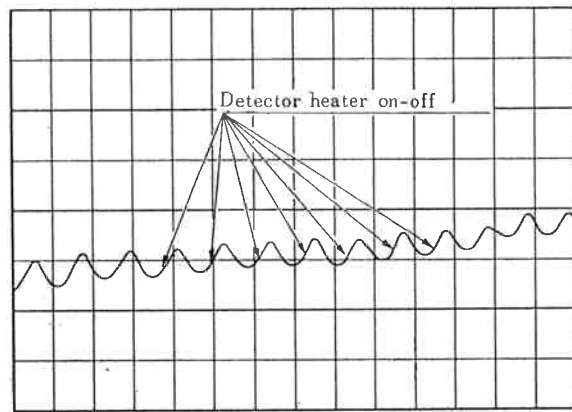


Fig. 4 Base line before improving the accuracy of the temperature control

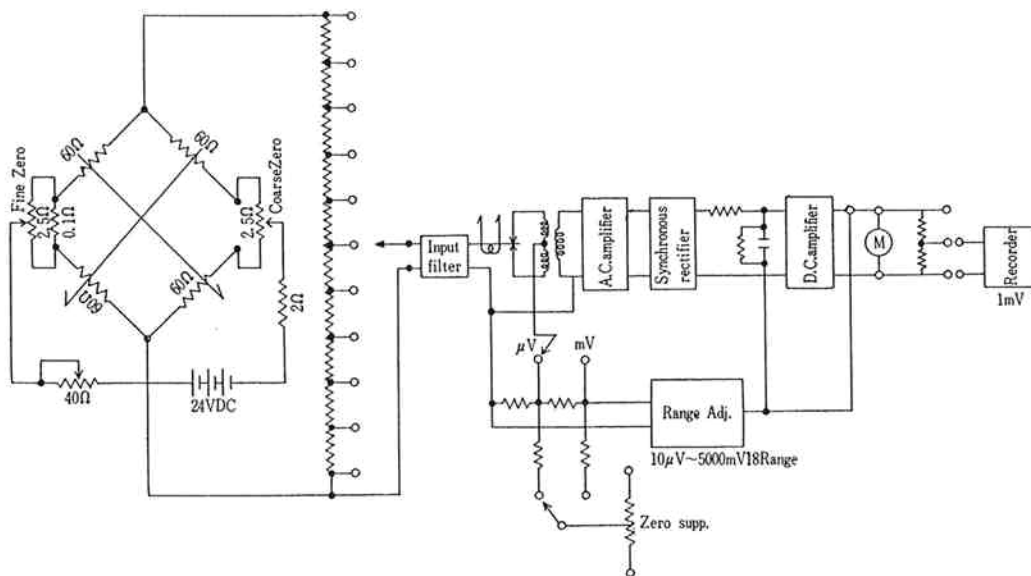


Fig. 5 Bridge circuit and high sensitivity amplifier

3. 結果と考察

1 p.p.m. 以下の微量成分を検出定量するためには感度 (S) として大体どの位の値が必要であるかということ、Dimbat⁸⁾ の式に実験条件を代入することによって得られる。1 p.p.m. 以下まで試料量とピーク面積の関係が直線であるとすれば、試料量 10cc, カラム 0.5M Molecular sieve 5A, O₂, N₂, CO までの Retention-time 5 分の著者らの実験条件を代入することによって一応感度 (S) は 30,000 もあれば 1 p.p.m. を検出定量できる。著者らの実験によって得た感度 (S) 80,000 では楽に 1 p.p.m. を検出定量でき各社のマニュアルの常用ブリッジ電流値での感度 (S) の 200 倍であることが確認された。Fig. 6 にブリッジ電流 200mA レンジ 100 μ V および 50 μ V における安定したベースラインを示す。また O₂ 8p.p.m. を含有する標準ガスのクロマトグラムを Fig. 7 に、CO 9.0p.p.m. He ベースの標準ガスのクロマトグラムを Fig. 8 に示す。

高感度としたため生じた問題点

[1] ガスサンプリングコックのガス洩れのチェック

試料がガス体で微量の 1 p.p.m. のオーダを取扱うためにはガスサンプリングコックは絶対に洩れないものでなければならないが、これを試験する方法がないことである。著者らはカラム入口のキャリアガスを分岐してガスサンプリングコックに導入することによってこの問題を解決した。

[2] ガスクロマトグラフキャリアガス配管のデットスペースによるゴーストピークの出現

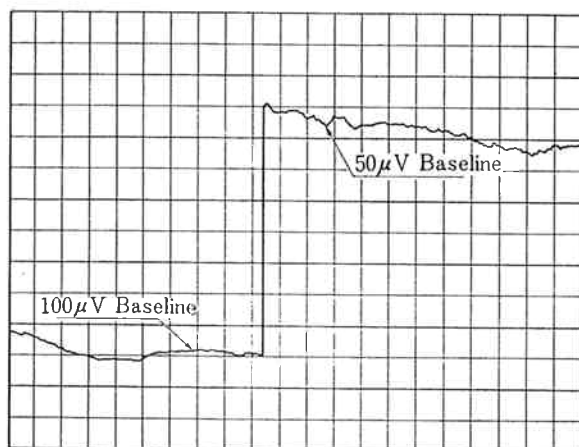


Fig. 6 Baseline at bridge current 200mA
 Column ; Molecular sieve 5A 30/60mesh
 4mm ϕ \times 2M 50°C
 Detector temp.; 50°C
 Carrier gas ; He 0.4kg/cm²G
 Chart speed ; 5mm/min

キャリアガスあるいは試料ガスをガスサンプリングコックを通して繰返し導入したときガス試料管に残存する空気あるいは試料ガス中に含まれる O₂, N₂ のために O₂, N₂ のピークが出現するが、Fig. 9 に示すように O₂, N₂ のピークと重なって、大体成分比が空気と一致したゴーストピークが出現した。このゴーストピークの出現について種々の実験を行ったところ、圧力計内部に残存している空気が試料導入の際の圧力変動によって外部に拡散しカラムに入ったものと判明した。これは圧力計の分岐点に切換えコックを付

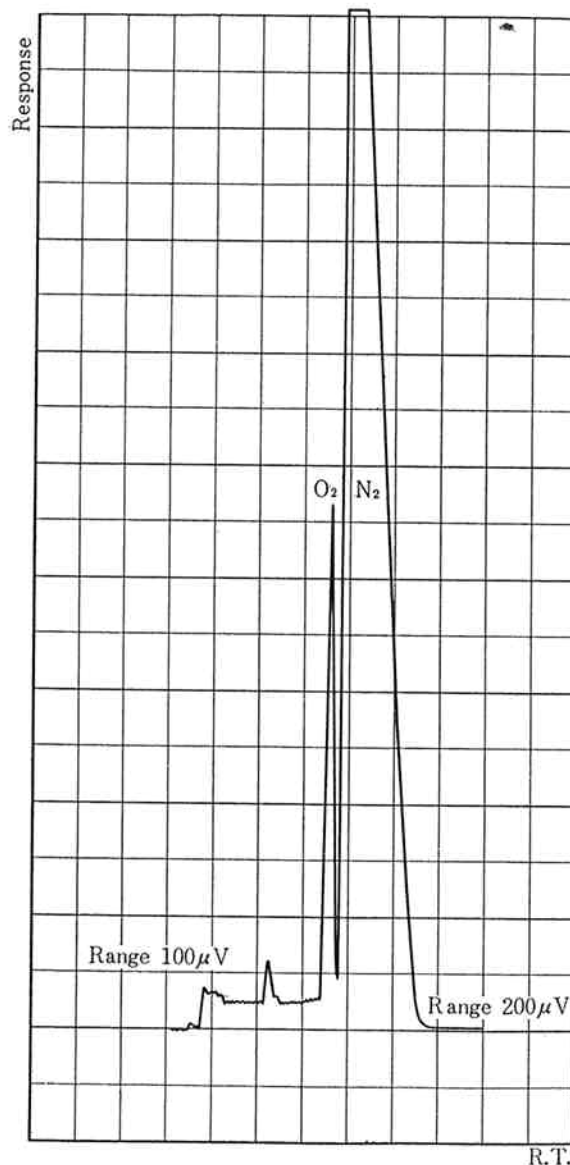


Fig. 7 Typical chromatogram of standard gas (O₂ 8 p.p.m.)
 Column ; Molecular sieve 5A 30/60mesh
 4mm ϕ \times 2M 50°C
 Detector ; 50°C 200mA
 Carrier gas ; He 0.4kg/cm² G
 Sample size ; 5ml

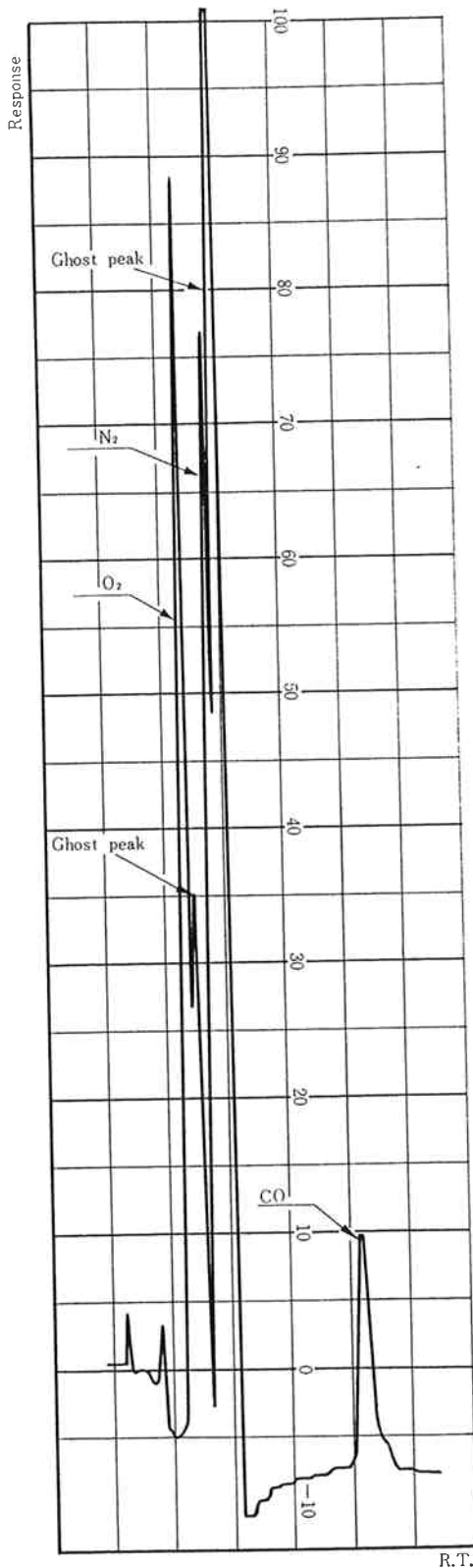


Fig. 8 Typical chromatogram of standard gas
(CO 9 p.p.m. He base)
Column ; Molecular sieve 5A 30/60mesh
3mm ϕ \times 2.25M 50°C
Detector ; 50°C 200mA
Carrier gas ; He 0.4kg/cm²G
Sample size ; 5ml

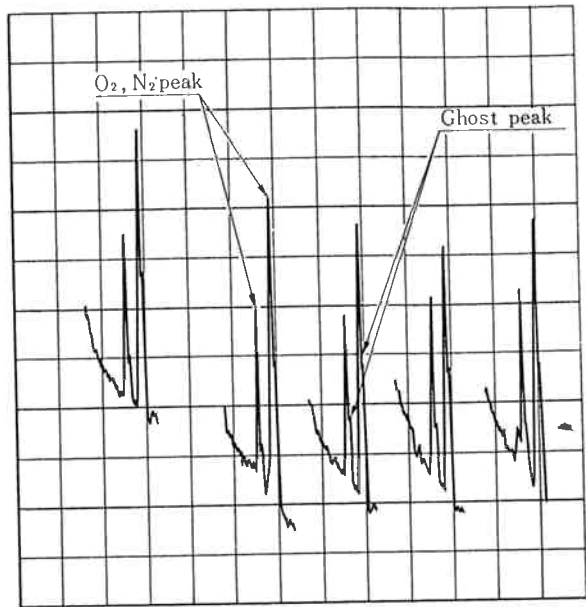


Fig. 9 Ghost peak

属することによって解決した。

[3] 接触不良によるノイズ

ブリッジ回路配線の接触不良によるノイズが相当生じたが、配線の接続部のメタルコンセントをやめハンダ付けにすることによってこの問題が解決できた。

最後にこの実験に最後まで御協力を戴いた多田、瀬上両氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) J. Harley, W. Nel, V. Pretorius ; *Nature* 181 177 (1958).
- 2) I.G. McWilliam, R.A. Dewar ; "*Gas chromatography 1958*", D.H. Desty Ed. p. 142, Academic, New York (1958).
- 3) J.E. Lovelock ; *J. Chromatog.*, 1 35 (1958).
- 4) C.H. Hartmann, K.P. Dimick ; *J. of G.C.* 4 163 (1966).
- 5) R.L. Hoffmann, C.D. Evans ; *J. of G.C.* 4 198 (1966).
- 6) Micro Tek ; Bulletin p. 19.
- 7) G. Nodop ; *Z. anal. Chem* 164 120 (1958).
- 8) Dimbat, M., Porter, P.E and Stross, F.H ; *Anal Chem* 28 290 (1956).
- 9) 舟阪渡, 池川信夫 ; 最新ガスクロマトグラフィ [1] P.167 広川書店 (1965)