

高感度ガスクロマトグラフ

High Sensitivity Gas Chromatograph

橋本 武三郎* 中村 亨*
Takesaburō Hashimoto Tōru Nakamura

内 容 梗 概

ガスクロマトグラフは有用な分析器として広範囲に実用されているが、なお感度を向上させる目的でイオン化検出形ガスクロマトグラフを試作した。この装置は RaD 約 0.1mC を内蔵させた放射線イオン化検出器を取付け、スパイラルカラム複流路形を採用し装置全体を小形にしたものである。アルゴンをキャリアガスとして使用し有機ガスを分析した結果、従来の熱伝導形検出器を使用したものに比較して約 2 けた高い感度が得られることを知った。

1. 緒 言

ガスクロマトグラフ⁽¹⁾を使用した分析法が実用化してから数年を経過したが、最近新しい形式の装置が開発されるようになり、中で最も注目されているものの一つが高感度ガスクロマトグラフである。

従来の熱線フィラメントを使用した熱伝導形検出器は原理上熱的に敏感であり、安定度を保持しながら高感度にするには困難でほとんど限界に達した状態にある。この改良形としてサーミスタを使用したものは、室温付近では熱線フィラメント形に比べて 10 倍以上の感度が得られるが高温になると急激に感度が低下し熱伝導形検出器と大差はないようになる。

元来ガス状物質の検出法⁽²⁾⁽³⁾としては熱伝導法・密度法・光学的吸収法・生体を使用する方法などがあるが、感度を向上させる目的で最も広く研究され実用化しているものは、イオン化方式によるものである。

イオン化方式にはガス分子を放射線によってイオン化するものと水素炎中でイオン化する方式とがあるが、今回の KGR-1 形高感度ガスクロマトグラフには前者を採用した。また装置全体を新形式としたのでその性能について検討した。

2. 放射線イオン化検出器の構造と性能

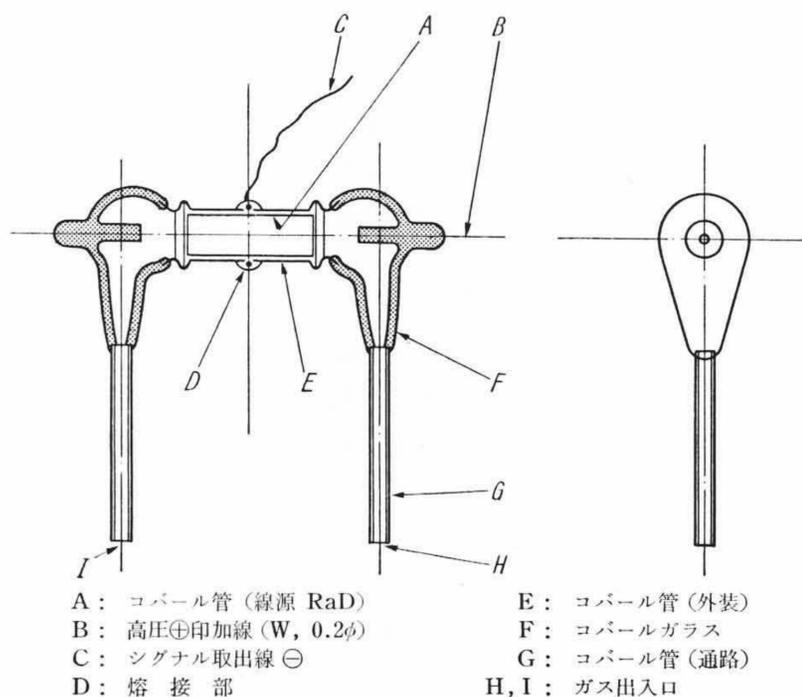
第 1 図は KGR-1 形に使用した日立製作所中央研究所製放射線イオン化検出器の構造である。RaD 約 0.1 mC の放射線源を内蔵させてあり、主として RaF の放射する α 線によって検出器内のガス分子をイオン化し、そのとき流れるイオン電流を信号として取出すものである。 α 線の飛程は約 4 cm であるから線源の存在する箇所半径がこの程度であれば放射線のエネルギーを最も有効に利用できるが、内容積が大となってカラムで分離した成分ガスの混合・通過時間の増大をきたし悪影響を及ぼすので、内容積を約 2cc に縮小した小形のものである。

第 2 図は第 1 図の検出器にアルゴンガスを入れ室温で測定した電流電圧曲線で、また各領域範囲も併記してある。

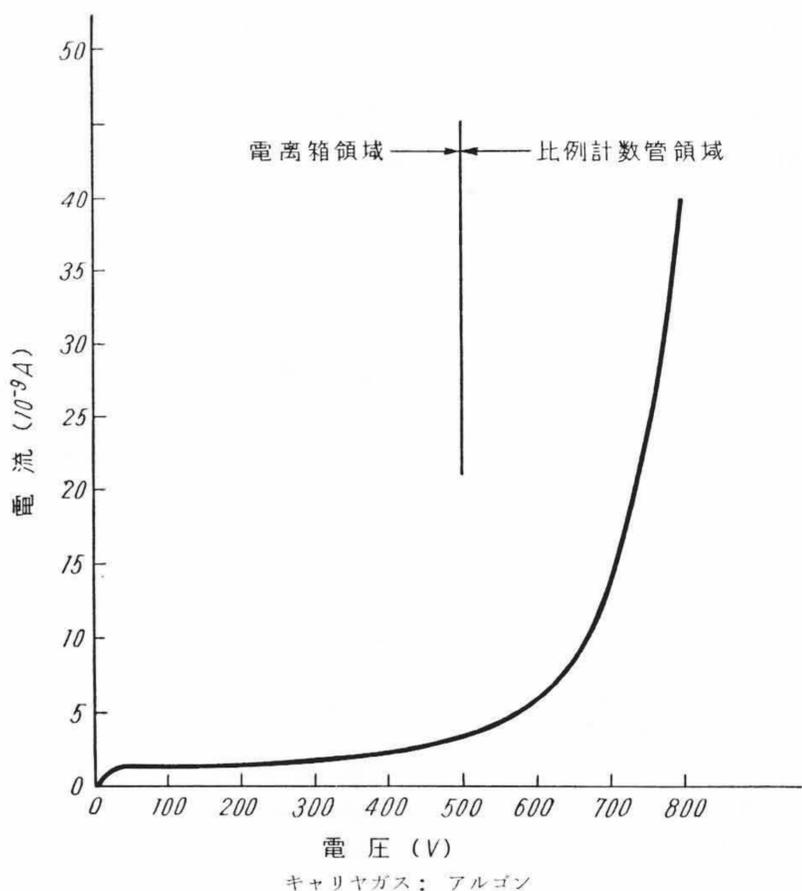
放射線イオン化検出器は熱伝導形検出器の場合と同様にカラムの直後に接続され、カラムから流出するキャリアガスまたはキャリアガスに試料成分ガスのまじったものをイオン化し、両者の電離量の差を検出するものであるから原理上いずれの動作電圧領域でも使用できるが、感度・ノイズの点から比例計数管領域で使用されることが多い。ただし特殊な目的から電離箱領域で使用されることもある。

これらの領域について簡単に説明する。

* 日立製作所那珂工場

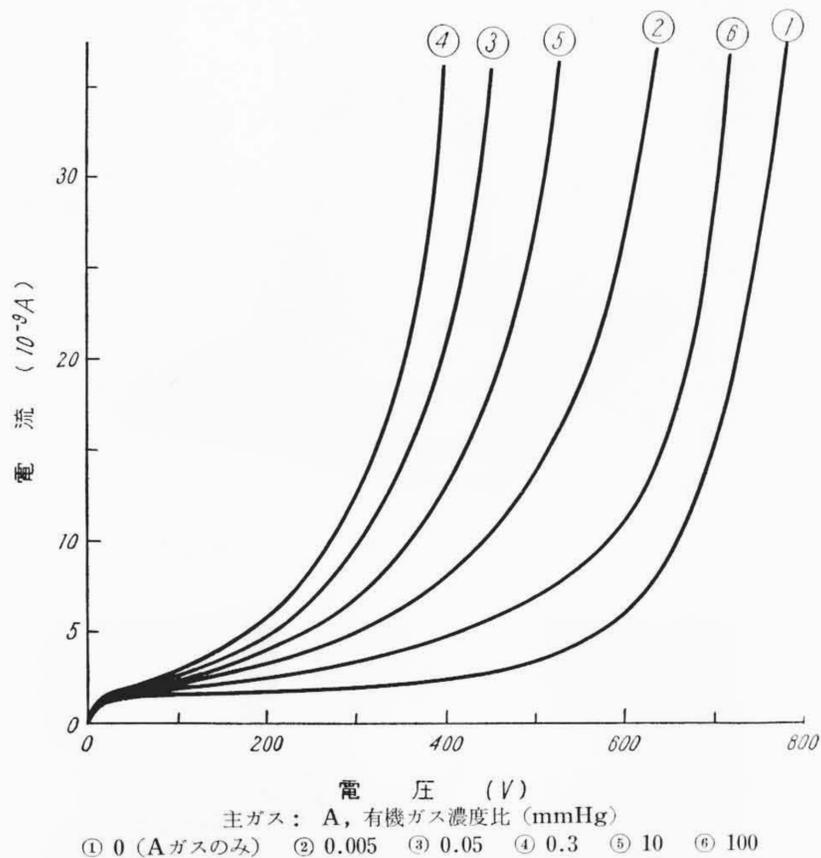


第 1 図 放射線イオン化検出器



第 2 図 検出器の電離電流

比例計数管領域 電極間の電圧が割合に高く小放電を生じ、かつ放電による電離量が放射線エネルギーに比例する範囲。



第3図 アルゴン-有機ガス混合気体の電離電流

第1表 ガスの電離電圧 (単位 eV)

ガス	A	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	C ₆ H ₆	CH ₃ -OH	C ₂ H ₆ -CH
電離電圧	15.755 (11.55)	13.1	11.6	11.2	10.8	10.55	10.5	9.8	11.4	9.24	10.8	10.6

電離箱領域 放射線によって電離されたイオンがガス増幅なしに捕集される範囲。

この検出器内のアルゴンガス中に有機ガスが存在すると第3図のごとく電離電流が増加し、ある濃度以上になるとかえって減少するようになる。印加電圧の変化に対する電離電流の増加する割合をガス増幅度と称するが、この値は有機ガスの種類によって異なり一般に炭素数(分子量)の多いほど大であり、したがって検出感度もこれに比例する。

以上の現象は一般的に次の理由によると考えられる。

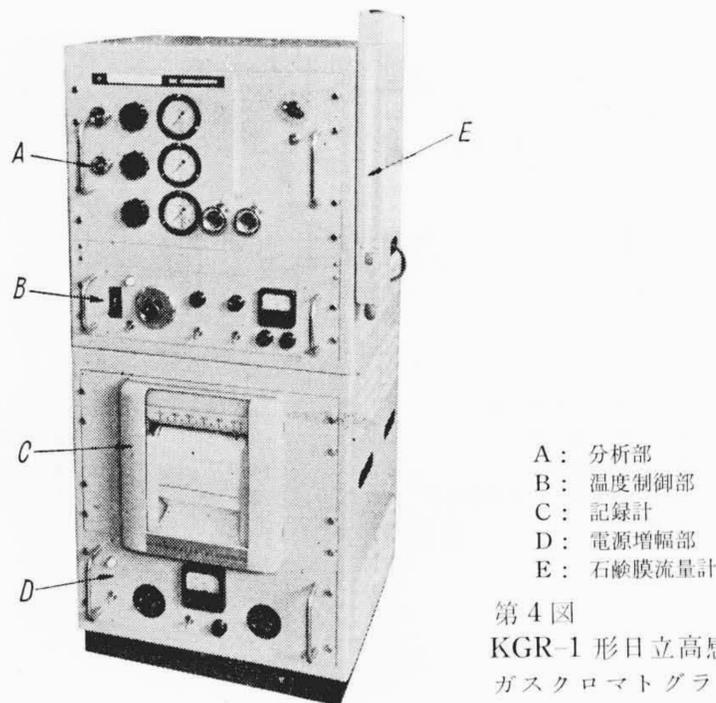
- (1) 有機ガスの電離電圧はキャリアガスであるアルゴンより低く、その差が大きいほど強くイオン化される。
- (2) 電離電流は検出器内で消費される放射線のエネルギーに比例し、エネルギー損失は原子密度と原子番号の積(単位体積中の電子数)に比例する。
- (3) 有機ガス濃度が非常に多い場合にはガス分子によって電子エネルギーが低下させられるので、電離度が抑制され電離電流が減少する。

次におもなガスの電離電圧を第1表に示す。

放射線イオン化検出ガスクロマトグラフで有機ガスを分析するとき、ふつうアルゴンガスをキャリアとして使用する理由はアルゴンの電離電圧が高いばかりでなく、11.55 eVの準安定イオンが多量に作られ、これが電離電流を増加させて感度が良好になるためであると言われている。

無機ガスがアルゴン中に存在する場合には電離電流にあまり変化がなく、一般に感度は低い。

一般に放射線イオン化検出器の各種ガスに対する感度は複雑であるから、この検出器を使用したガスクロマトグラフで定量する場合は、あらかじめ検量線を求めそれと比較する方法によって行う。また比例性の良い範囲で使用するためには極微量の試料を導入し、濃度大のとき生ずる反転現象(クロマトグラムの成分山の頂が逆に谷



第4図 KGR-1形日立高感度ガスクロマトグラフ

状となる)を避けなければならない。

放射線イオン化検出器には以上のような短所があるが、取扱が割合に簡単であること、温度・流量変化の影響をあまり受けないこと、有機ガスに対して感度がすぐれていることなどの利点があり、特に有機混合物中の微量成分の検出には最も適当している。

3. KGR-1 形日立高感度ガスクロマトグラフ

KGR-1 形日立高感度ガスクロマトグラフは、放射線イオン化検出器を取付け、装置の小形化を主目的に製作した。構成は、分析部、記録計、および電源増幅器に大別される。第4図に外観を示す。

3.1 分析部

分析部は、ガス流路、恒温槽および温度制御装置、試料導入装置がおもなものである。

3.1.1 ガス流路

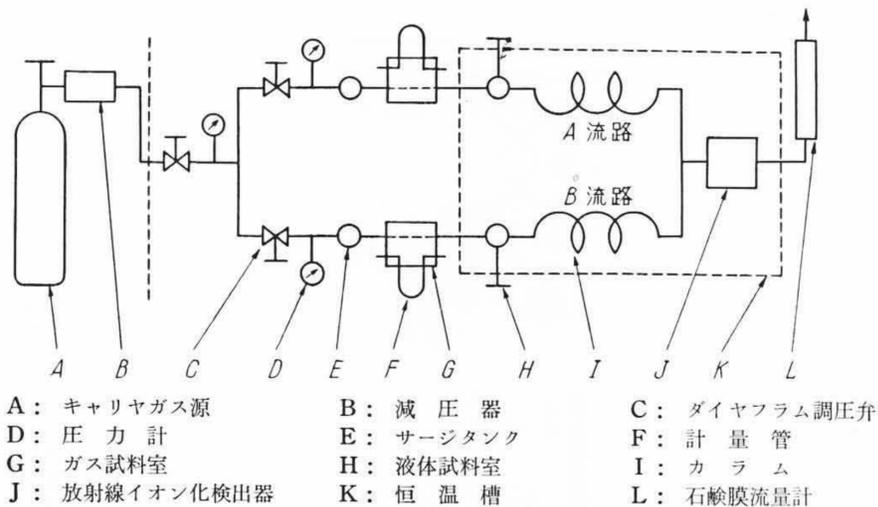
イオン化検出器の特性は、前述のように非常に安定であり、またアルゴンガスのみの場合には、イオン電流が $10^{-9}A$ 程度で小さいから、信号に対するバックグラウンドが少なくかつ安定であり、熱伝導セルの場合のように、標準と試料との比較をする必要がない。

一方検出器の大きさが2cc程度なので、分離時間が非常に接近している場合、せっかく分離した成分が検出器の中で再混合し、結果的にはカラムの分離能力が低下するおそれがある。これを防ぐため、カラムより検出器へ行く流路のほか、カラムとは無関係に検出器へパージガス(Purge gas)を流し、検出器中の流速を早くすることが必要である。そこでKGR-1形においてはカラムを複流路(Double Column)とし、一方を分離用カラム、他をパージガス用として使用できる流路を採用した。これを第5図に示す。

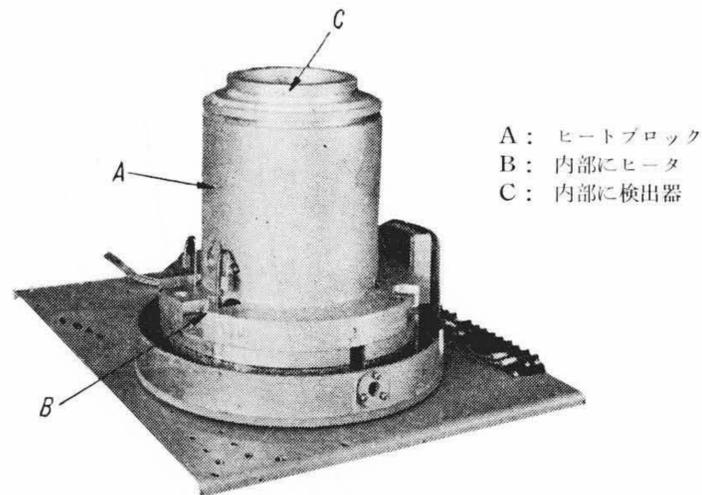
3.1.2 恒温槽および温度制御装置⁽⁵⁾

恒温槽の良否はガスクロマトグラフの性能を決定する重要な要素の一つである。設計上重要な点は、検出器の温度依存性、クロマト条件、恒温槽の構造である。熱伝導形検出器の場合は温度の影響が大きい、イオン化検出器においては第6図に示すように出力が温度により変化を受けにくい。

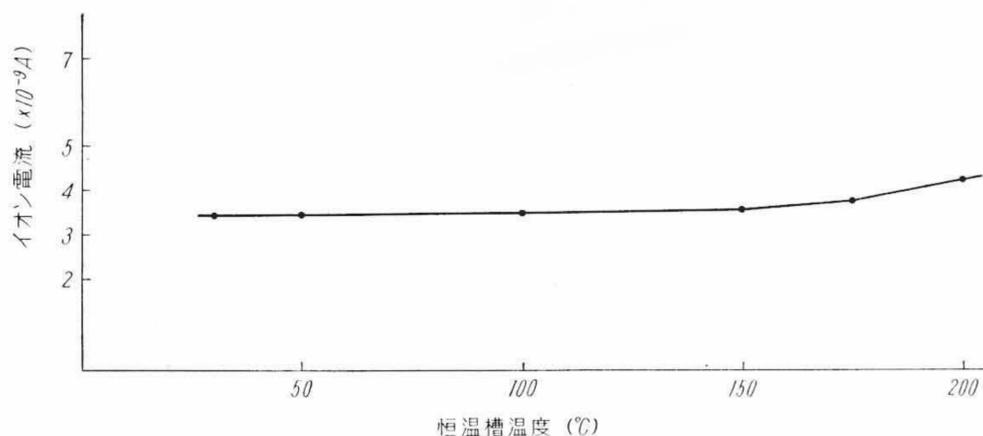
したがって検出出力の面より見れば、熱伝導方式と比較し恒温槽の設計に厳密を要しない。クロマト条件は、カラム充てん材の性質が大きく関係するが、恒温槽温度も一つの要点である。これ



第5図 KGR-1 流路図



第7図 恒温槽ヒートブロック



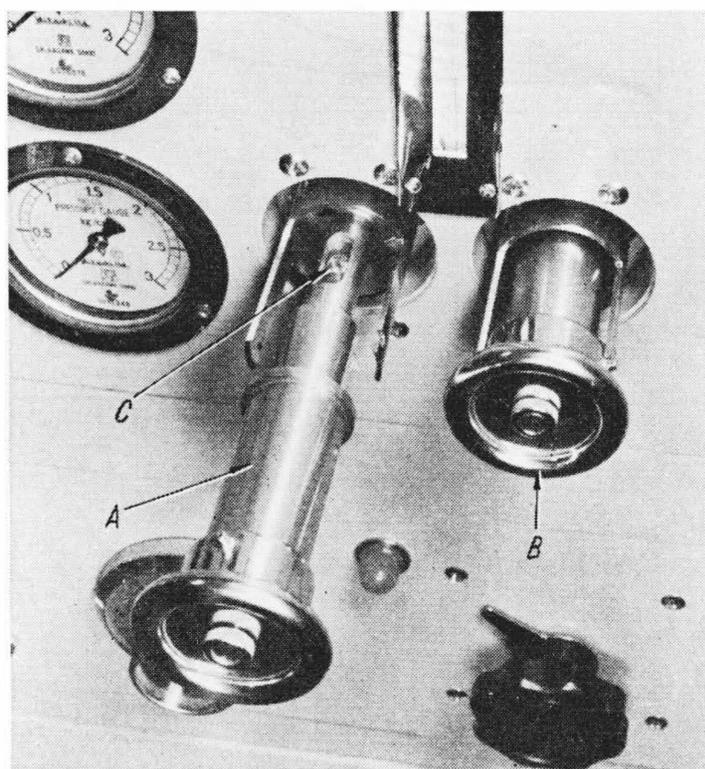
第6図 放射線イオン化検出器の温度影響 印加電圧: 500V

は、恒温槽設定温度が10°C変化すると、その分離能力が顕著に変ることにより、明らかである。したがって再現性あるデータを得るには設定温度の恒一化、およびカラムの温度分布の定常化が必要である。カラム全体の温度を同一にするのが理想的であるが、設定温度に応じて各部分の温度が常に一定条件にあればデータの再現性は得られる。恒温槽の構造として、特に留意しなければならない点は、温度の均一化、高温に達する時間の短縮、保守点検の容易さである。KGR-1形においてはこれらの点を考慮し、さらに装置の小形化を最重点に置き設計した。

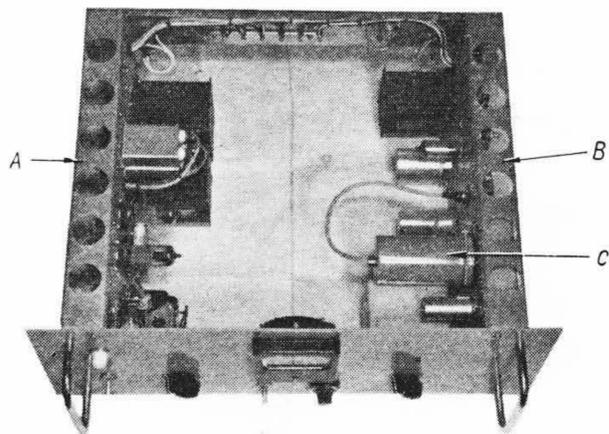
装置の中で最大スペースを取るのはカラムであり、その取容体積を小さくするためにはスパイラルに巻く必要がある。

一方クロマト条件を満足する恒温槽であれば良いので、強制循環式の空気恒温槽を採用せず、第7図の構造にして円筒の軽合金ヒートブロックを設けた。これは軽合金の良好な熱伝導性を利用し、恒温槽の上下温度こう配を少なくするのを目的とする。またこの円筒の中央に検出器を置いて破損を防いだ。カラムはこの円筒に密着させてスパイラル状に巻く。一般にこの種の恒温槽の熱損失は伝導によるものが大きく、次に対流、ふく射と考えて良い。このためにヒートブロック全体をほかの部分より熱絶縁し、カラムの周囲は内側をアルミ反射板、さらに二重に鉄板をまわし、この中に保温材を詰めて温度の保持につとめた。カラムの交換および保守点検はこの保温シールドを取りはずして行うので、比較的容易である。

恒温槽温度を制御する温度検出器には高温用および低温用の2種のサーミスタ⁶⁾を用い、増幅器によりヒータの断続を行わせている。サーミスタは経年変化が少なく感度も高く、また素子の形も小さい。これをヒートブロックに密着させて温度制御が行えるので、カラム上下の温度差は設定温度に対して数パーセント以内、各部分の温度変化は200°Cに設定した時±0.2°Cに維持できる。また恒温槽の温度上昇時間は入力600Wにして室温より200



A: 試料注入時 B: 試料導入時 C: 試料口
第8図 液体試料導入装置



A: 高圧電源部 B: 増幅部 C: パイゾエティックグリッド
第9図 電源増幅器

°Cまでに約1時間である。この温度の維持電力は、主ヒータ 200 W、制御ヒータ 100 W、合計 300 Wあれば足りる。

3.1.3 試料導入装置

高感度ガスクロマトグラフにおける試料量は感度により決定される。有機物質については、従来の熱伝導形のものに比べて約100倍の感度を得られるので従来の試料量の1/100程度が目安となる。試料量が少なくなると分離能が高まる反面、微量のため再現性を得るのが困難になる。

液体の試料注入量は1 μ l~0.1 μ lである。従来使用している注入器の限界は10 μ l程度であるから本装置には使用できない。そこで試料をマイクロピペットで定量し、これを流路へ押し込む方法

を採った。第8図に示すように、左側Cに示してある試料口へ試料を落とし、これを押し込む。右側はこれを押し込んだ状態のものである。試料導入量の再現性を良くするには相当の熟練を要するが、誤差を20%以内に押えることが期待できる。

気体試料の場合の試料注入量は0.5~0.1 ml程度が適当である。これには従来どおり0リング方式の切換器を使用した。試料が有機ガスを含む場合、装置の検出能力が高いため、試料室の0リング、グリースに試料が吸着して再現性をみだすおそれがあった。しかしこの問題は試料ガス流路が常にキャリアガスで洗われることによって対処される。気体試料の導入量の再現性は2%程度を期待できる。

3.2 記 録 計

高感度ガスクロマトグラフの記録計はペン速度の早いことが要求される。増幅器に接続するので感度は普通用いられるものでさしつかえない。このような観点から、フルスケール10mV、ペン速度1.5秒の日立VKP32形記録計を使用した。

3.3 電源および増幅器

イオン化検出器には、中心線に高圧を印加するための高圧電源と、イオン電流を測定する増幅器が必要である。これらは第9図に示すように1個のパネルに組込まれている。

3.3.1 高 圧 電 源

イオン化検出器は第3図に示してあるように印加電圧700V付近よりイオン電流が急激に増加するので、高圧電源の出力は最高800Vにとった。高圧電源は定電圧放電管を基準電圧とした真空管式安定装置を設けたもので、出力は100V間隔に分割してある。ドリフトは0.1%/hである。

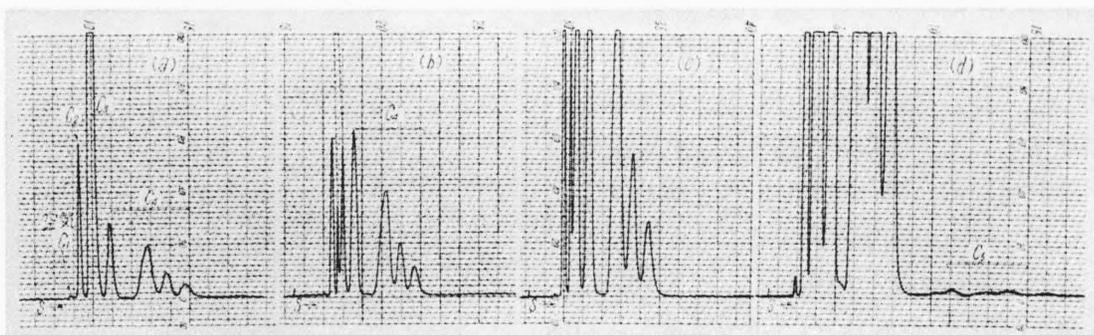
3.3.2 増 幅 器

イオン電流は 10^{-7} A程度で飽和するから増幅器は検出感度 10^{-11} A、時定数0.5秒のものであれば良い。この目的にそうため従来pH測定用増幅器⁽⁷⁾として使用していたバイプレーティングリードを変換器とする直流増幅方式を採用した。また零点調整にはツェナーダイオードを用いているので交流電源より消耗品なしに使用できる。ドリフトは0.1%/hである。

4. 分 析 例

4.1 プロパンガス

第10図に市販プロパンガスの測定例を示す。(a)図は熱伝導形検出器により測定したもので、イオン化検出器と比較するためあげた。(b)図は印加電圧400Vの場合で(a)とほぼ同じ感度を得られている。なお主成分であるプロパンガスは濃度が高いために反転現象を起しているが、熱伝導形検出器のよう



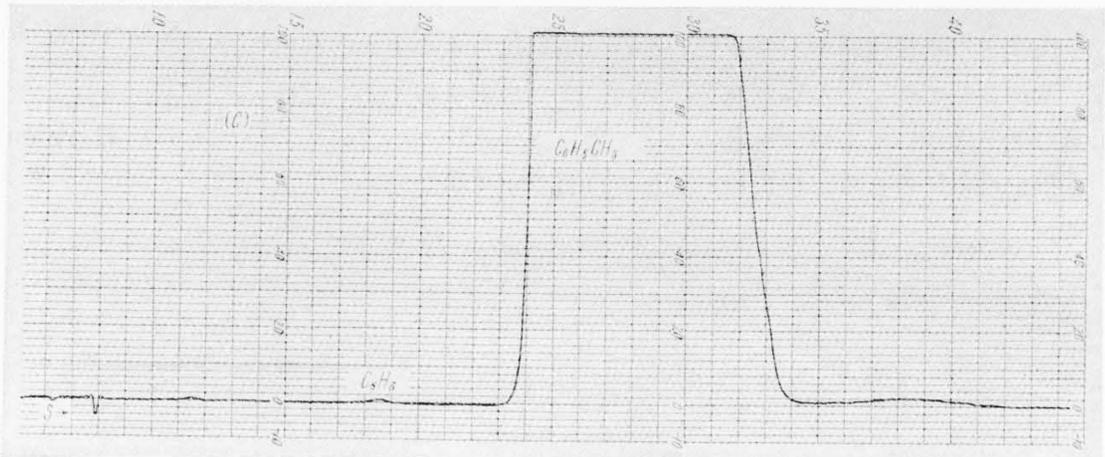
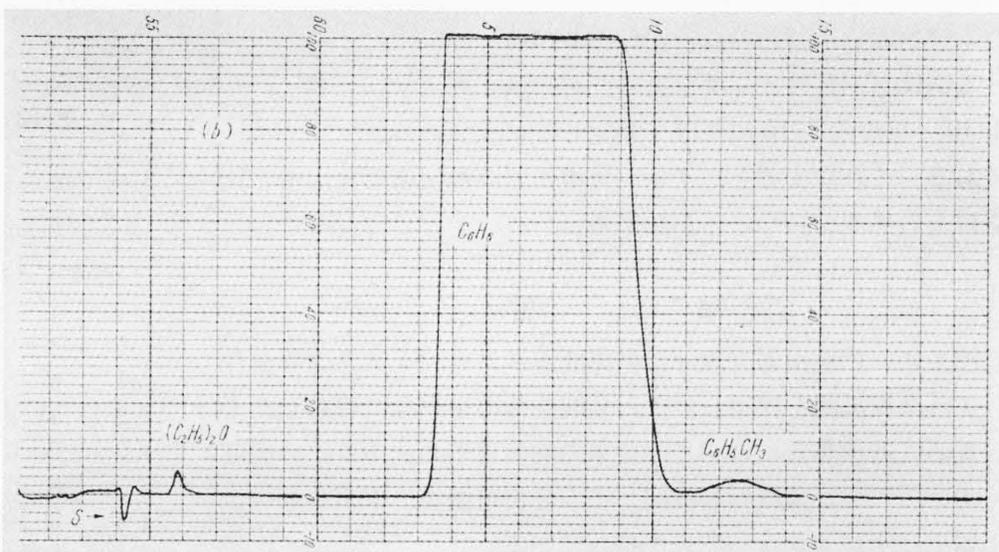
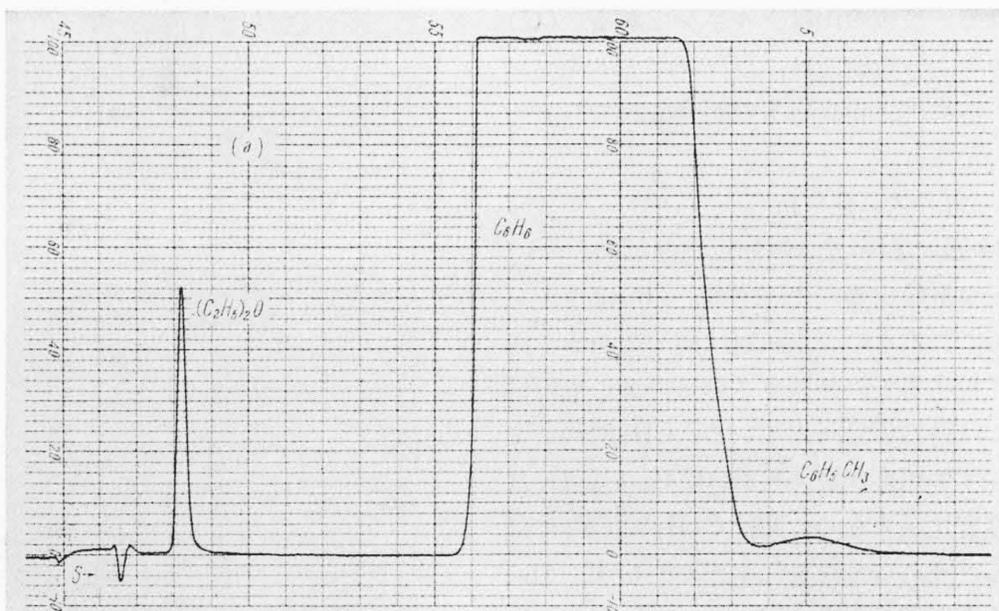
(a) 熱伝導形検出器

試料: 市販プロパンガス 0.2 cc
カラム: メチルシルホラン 2m
キャリアガス: He 30 cc/min
温度: 25°C
感度: 3mV フルスケール (max.)

(b)~(d) 放射線イオン化検出器

試料: カラム 温度は(a)と同じ
キャリアガス: アルゴン 30 cc/min
印加電圧: (b) 400V (c) 500V (d) 700V
感度: 10 (入力高抵抗 10MΩ)

第10図 プロパンガス分析例



第11図 不純物成分の検出
試料: (a),(b)ベンゼン,(c)トルエン 0.3μl 印加電圧: 800V
カラム: ポリエチレンジグリコール 2m 感度: 10(入力高抵抗 10MΩ)
キャリアガス: A 26 cc/min

に出力の比例性があるとなれば点線に示すようになるわけである。(c)図は印加電圧500V, (d)図は700Vである。印加電圧が増加するとガス増幅度が高まり700Vでは熱伝導形検出器の場合に比し, C4炭化水素において, 感度が数十倍高まることわかる。

4.2. 不純物成分の検出

第11図(a), (b)にベンゼン試薬1級(JIS K8858), (c)にトルエン試薬特級(JIS K8680)の分析例を示す。零ラインより下のピークは空気である。また同図(a), (b)はこの順にベンゼンの再現性を調べたものである。この最初の山はエーテルで, これは容器およびマイクロピペットをエーテルで洗浄したためそのとき残っていたものが出たと思われる。(a)と(b)を比較すると, このエーテルのピークがいちじるしく異なることから, 試料ベンゼン中には含まれていなかったと推定される。最後の山はトルエンである。(C)のトルエン分析例では, ベンゼンとトルエンよりさらに沸点の高いものが含まれていることがわかる。

4.3 ガス分析

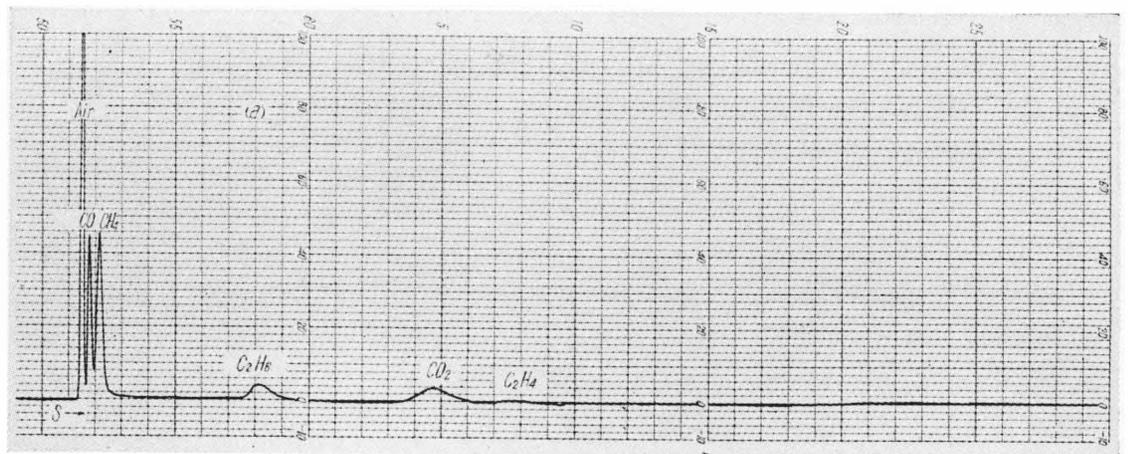
第12図に混合ガスの分析例を示す。(a)は熱伝導形検出器によるもの, (b)はイオン検出器によるもので, 試料は同一である。両者を比較すると, 無機ガスの量の多いものについては逆の信号が出ている。CH₄については同程度の感度が認められ, C₂H₆とC₂H₄は相当感度比が異なる。特にC₂H₄は(a)にはほとんど認められないにもかかわらず, (b)では大きな信号となっている。また(b)では矢印の不純物成分が認められた。(c)は(b)におけるC₂H₆, C₂H₄のピークを見るため, 試料を1/10, 感度を1/10に下げて測定したデータである。これによると, イオン化検出器は熱伝導形検出器と比べ倍以上の感度を持つことがわかる。

5. 結 言

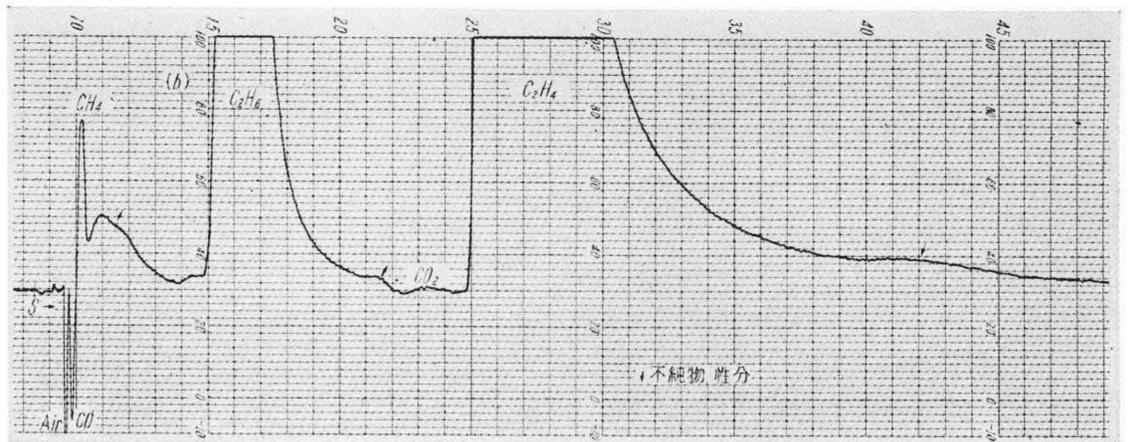
放射線イオン化検出器を設けた高感度ガスクロマトグラフを試作した。これは複流路を採用し, また装置全体の小形化に成功したものと云える。有機物質については従来の熱伝導形の約100倍の感度を持っている。また無機物質に関しても分析可能で, 水素炎形イオン検出器では実現できない特長を持っている。

今後はさらに複流路の特長をいかし, 放射線エネルギーの利用度を増加させて検出器の感度向上に努め, また水素炎形イオン化検出器の開発についても研究を進めたいと考えている。

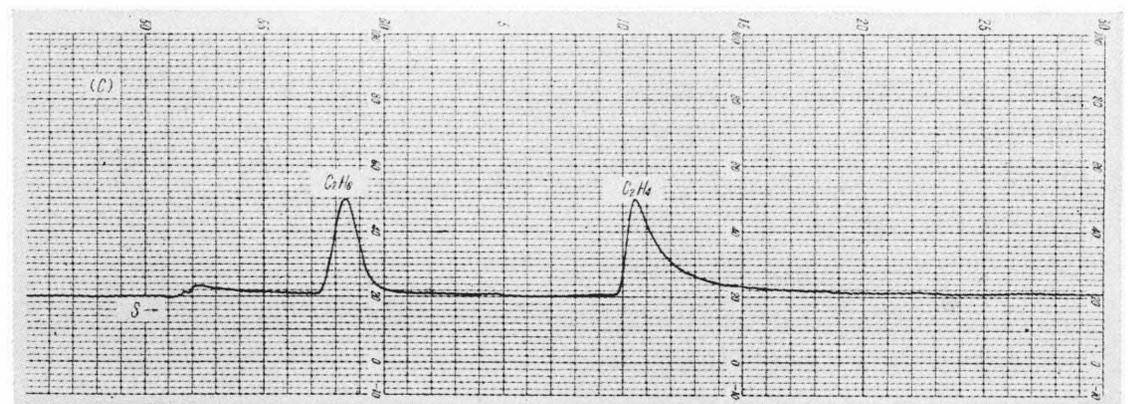
本稿を終るにのぞみ, 検出器に関しては日立中央研究所の菅原,



(a) 熱伝導形検出器 試料: 混合ガス 0.5 cc カラム: シリカゲル 2m
キャリヤガス: He 30 cc/min 感度: 6mV フルスケール



(b) 放射線イオン化検出器 試料: (a)と同じ カラム: (a)と同じ
キャリヤガス: アルゴン 30 cc/min 印加電圧: 700V
感度: 30(入力高抵抗 10MΩ)



(c) 試料: 混合ガスにアルゴンを加えて 1/10 に希釈
感度: (a)の 1/10 (入力高抵抗 1MΩ) そのほかは(b)と同じ
第12図 ガス分析

山根両氏, 分析方法に関しては日立研究所の酒井氏から有益なご指導とご援助を受けた。また常にご指導いただいた当工場関係者に厚く感謝する次第である。

参 考 文 献

- (1) 橋本, 中村: 日立評論 41, 21 (昭34-5)
- (2) M. Yamane: J. Phys. Soc., Japan 15, 1076 (June 1960)
- (3) A. I. M. Keulemans: Gas Chromatography, 2nd ed. Reinhold Publ. Co. 72~83 (1959)
- (4) H. Boer: Vapour Phase Chromatography edited by Desty 196 (1956), Butterworths Sci. Publ. (1957)
- (5) 武内, 高山: 入門ガスクロマトグラフィー 10 (昭-33 南江堂)
- (6) 二木: エレクトロニクス 2 (昭34-3)
- (7) H. Paleusky: Rev. Sci. Instr. 18, 298 (May 1947)