

パラレルキャピラリーシステムの運用 Application of Parallel Capillary System

昆野 信也

Abstract

To identify gaseous organic compounds in the atmosphere, a gas chromatographic technique which use twin capillary columns has been developed. More than 200 compounds which will probably be existed in polluted air were listed previously, and their elution constants were measured through both columns under the same condition. These elution constants were obtained to three significant digits and compiled as retrievable informations for qualitative analysis of gaseous samples. A chain of analytical manipulation has been built up as a routine work to be supported with some developed mechanisms, then the analytical system using this technique is named Parallel Capillary System. Since 1990, this system has been applied also to periodical observation of atmospheric halo-carbons including Freons. In order to confirm a range of errors which occur in measuring of elution constant, the sequential chromatograms of which 2 years observation are analyzed again. In consequence of this work, it is clarified that the errors in measuring occur with very small fluctuations of carrier gas flow and the range is within 0.7 percent of central value.

1 緒 言

地方公害研究機関は環境汚染に係る地方行政の様々な調査需要に対して、調査の手法を提供し、また実行する任務を持っているが、大気汚染研究部門においてガス状有機化合物の計測を担当するセクションも、このような調査需要に対応する不可欠な一翼である。

ガス状有機化合物についての調査需要は、定期的なものを持つ場合もあるが、多くは不定期に、それも突発的に発生する。そして研究機関の側がこれに即応できなければ、行政の停滞にもつながる性質を持つものである。このため、計測を担当するセクションには、多成分同時分析が可能で、常時受入れ態勢の整備された分析システムが必要になるが、かかるシステムには定量に関する高精度は要求されない代わりに、定性に関して高い精度が要求される。つまり成分同定を誤れば、任務自体が達成されないわけである。その一方、常時

稼働の専用システムを維持してゆく立場からは、質量分析計等の高価な汎用機器を専有するわけにはいかず、GC（ガスクロマトグラフ）とその通常検出器システムに対応した試料濃縮装置その他を統合し、データ解析を含めたそれらの運用法から、成分同定能力を得るということになる。

著者はかねてより本県にもかかるシステムが必要であると考え、極性の異なる二本の充填カラムを同一条件で使用する「並行カラム法」と呼ぶGC運用技法を開発し¹⁾、比較的長期間にわたって専用の分析システムとして運用してきた。しかし充填カラムの分解能には限界があり、その成分同定能力はさほど高いものではなかった。このためキャピラリーカラム分析への移行を検討していたが、熔融シリカキャピラリーの出現からほどなく、品質の安定したキャピラリーカラムが容易に入手できるようになったので、これを機会に分析システムの再構築を図ることとした。そして改めて

「パラレルキャピラリーシステム」と呼ぶ分析流路系を開発したが、従来のシステムが同定のための成分固有の溶離定数を、有効数字2桁でしか決め得なかったのに対し、新しいシステムでは有効数字3桁で決定でき、同定精度はより高いものとなっている。

この新しいシステムは開発完了からすでに2ヶ年の連続運転を経ており、その間の溶離定数の長期安定性についての知見も得られたので、確立された運用法について報告する。

2 基本設計

システムの開発目的がGCにおける並行カラム法の質的改善にあつて、キャピラリーカラムの高分解能を系統的に利用するものであるため、従来より保持している技法上の利点はすべて継承する。すなわち、試料形態は空気希釈または窒素希釈等の気体に限定されるが、液体酸素による深冷却濃縮と熱湯による加熱導入とによって、サンプルサイズの任意性¹⁾は確保しておく。分析対象範囲は沸点が概ね0℃～180℃の間にあるすべてのガス状有機化合物となるが、検出方式をECD（電子捕獲検出器）とFID（水素炎イオン化検出器）を直列にした二重検出²⁾とし、必要な場合にはモニターFIDを備えたFPD（蛍光光度検出器）を、FIDに替えて使用する三重検出の流路も選択できるようにする。従って、記録系は2ペンレコーダとインテグレータの併用で、常時2チャンネル、必要時3チャンネルでのクロマトグラム取得を行う。

使用するキャピラリーカラムは試料負荷量の大きいワイドボアタイプ（0.53mm ID）とし、同一長さの無極性と強極性の2本を同一槽内で運用する。そしてキャリアガスにヘリウムを使用し、検出系を維持するため、メイクアップガスとして窒素を用いる。検出系は1系統で、キャリア流路は2系統を要するから、流路設計の基本は、一方のキャリアは試料の濃縮・導入装置を経由して使用カラムの展開用に、もう一方は対抗カラムのエージング用にそれぞれ機能させ、切り替えコックで、これを互換することにおかれる。そして検出系の直前でメイクアップに合流するのは、展開用キャリアだけで、エージング用の方は槽外に排出されるような機構も必要となる。つまりどちらのカラムを使用しても、キャピラリー内壁の液相だけが違って、その他の条件はすべて同一となるように設計しておけば、分析操作が単純化され、錯誤の入り込む余地が少

なくなる。

分析操作としては、一定量の試料を濃縮して一方の側で展開し、それぞれの検出器からのクロマトグラムを取得したら、カラムを切り替えて、もう一方の側でも全く同じ条件で同一操作を行う。従って同じ試料が2体必要であるが、厳密に同一経歴の試料の方が後の解析が容易になるので、基本的には1体から等量を分取する。このため、環境大気等の低濃度試料の場合には、加圧採取³⁾も必要となる。

3 システムの構成

ワイドボアキャピラリーカラムは試料負荷量が大きいため、充填カラムと同じようなキャリア流量でも運用できるが、その分解能を最大限に利用するには、それぞれのカラムに最適となる流量で運用すべきである。ワイドボアではこれが毎分ミリリットルとなるので、GCの通常のキャリア流量制御装置では対応できず、新たに1～10ml/minのヘリウムを任意に制御できる微量流量制御装置を特製して付加した。

また微量流量でのキャピラリーの運用には、試料のフォーカシングが必要となるので、使用カラムを選択する切り替えコックと各カラムとの間に、ステンレス細管のフォーカスコイル（0.3mm ID）を割り込ませ、加熱導入直後にここに一旦再濃縮をかけ、所定の時間の後に加熱して展開を開始することとした。このため全体の流路構成はFig. - 1 に示すようになっている。キャリアの1側がエージング専用で、2側が展開用、そして四方コックで使用カラムが選択される。

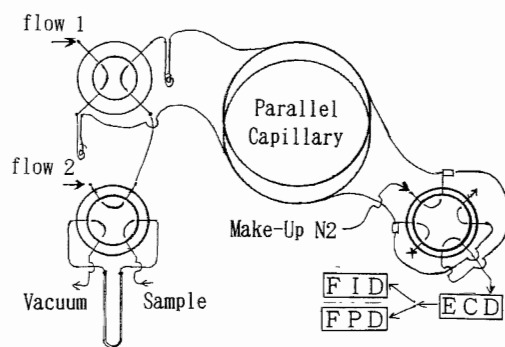


Fig. - 1 Flow of Parallel Capillary System

実際の運用にあたっては、試料の濃縮及び導入を行う濃縮管を吊す六方コックと、2本のフォーカスコイルをまとめて吊す四方コックは、1枚のパネルでGC本体の側面に取り付けられており、2本のカラムの先端は槽外に引き出されて、それぞれのコイルに接続される。そして濃縮管の加熱とコイルの冷却を同時に行う機構は、中沸点成分再濃縮システムの開発⁴⁾で報告した機構を利用している。

カラム出口を選択し、メイクアップガスに合流させて検出系に送る機構には、八方コックが使用されているが、これは耐熱仕様のもので、GC試料室を取り外したスペースから槽内に懸架しており、操作は槽外から行われる。また検出系には導かれぬ対抗カラムのキャリヤは槽外に排出されるよう配管されており、この機構を逆用すれば、使用カラムの昇温中のキャリヤ流量も実測可能である。

検出系はECD出口の配管をFIDにつないだ二重検出用の構成を基本とするが、配管をFPDにつなぎかえれば、そのモニターFIDも使用して三重検出が可能となる。このため記録系には3チャンネルが用意されているが、通常の二重検出の場合は常時2ペンレコーダで溶離状況をモニターしながら、当面解析対象となる方の検出器信号をインテグレータでも受け、溶離情報処理は数値計算のみによることとする。

インテグレータでの時間計測は1/1000min単位なので、検出成分の溶離情報は4~5桁の精度を持つが、この精度を生かすためには、インテグレータの作動開始を展開開始に一致させなければならない。このための機構として、試料の濃縮と導入に使用する液体酸素用と熱湯用の二本のデュワービンの高低差を利用し、熱湯用デュワービンがフォーカスコイルを浸した瞬間にのみ作動するスイッチを設けた。これによりコイルの加熱動作が、同時にインテグレータを作動させるので、時間差は生じないこととなった。

4 システムの運用

あらかじめできるだけ多くの検出可能な成分について、それぞれのカラムにおける各成分固有の保持時間(RT)を標準試料によって決定し、それらを溶離定数の形で集積しておく。そしてこの集積で未知ピークの同定にあたるわけであるから、システムの運用条件としては、多数回の正確な反復を実現することが最優先課題である。従ってGC本体の長期間連続運転が前

提となって、検出器温度は低く抑えられ、できるだけ常温付近からの低速昇温という条件が与えられる。

4・1 第一システム

開発当初は島津製作所製のGC-5Aに上記の機構を搭載し、無極性のCBP-1と強極性のCBP-20の組み合わせ(各々長さ25m, 膜厚1 μ m)を採用した。これを便宜上第一システムと呼ぶが、CBP-1ではペンタン異性体完全分離、CBP-20ではキシレン異性体完全分離を、それぞれで達成できるキャリヤ流量を探すと、He1.9ml/minが両カラムに共通して最も高い分解能を与えることがわかった。そこでこれを基礎にして運用条件を検討したが、以下に述べる理由から最終的にTable-1に示すような条件に決定した。

成分検索は無極性側と強極性側の2件の溶離定数でこれを行うが、クロマトグラム上の溶離位置を定数として確保するのに相対保持時間を用い、クロマトグラム全体に当てはめる成分同定用のスケールに、どちらの側にも適用できるものとして、芳香族の配列を用いたい。このため溶離定数としての表現形は、各成分の保持時間をTolueneの保持時間で除した商の常用対数とする。これは基準スケールのBenzene, Toluene, Ethylbenzene, Isopropylbenzene, Isobutylbenzeneそれぞれの沸点と溶離定数が、どちらの側でも直線関係に展開できるような昇温条件が見いだされ、ある成分の保持時間が変動しても、スケールも同じ原因で変動するので、Tolueneに対する比率のみで、当該成分のスケール上の溶離位置は一義的に決められることとなったためである。

なおこの昇温条件は、設定プログラムではなく実質のものである。そして操作手順として厳格に守ることができるよう、温度プログラムを45 $^{\circ}$ Cスタートとしておき、フォーカス完了後にスタートをかけ、槽内温度を水銀温度計で監視しながら、46.0 $^{\circ}$ Cを指示した時点でフォーカスコイルを加熱して展開開始としている。

Table-1 Analytical conditions

Carrier gas	He, 1.9 ml/min
Make-up gas	N ₂ , 40 ml/min
Focusing time	7 min
Temp. program	46 $^{\circ}$ C - 1 $^{\circ}$ C/min
Detector temp.	150 $^{\circ}$ C

この方式を「ランニングスタート」と呼ぶこととするが、これによって季節を問わず厳密に昇温条件を一律にできたことにより、基準スケールの構成成分も確定されたし、溶離定数の有効数字3桁も確保できるようになった。またこの条件ではどちらのカラムでもTolueneの保持時間は10.5min前後となるから、溶離定数0.6の成分の溶出完了まで44minと見なすと、カラム槽温度上限は90℃となり、やや余裕を見込んでも検出系は150℃で運用できる。

溶離定数の集積例として、炭化水素60成分についてのものをFig. - 2に示す。これは各成分の溶離定数をそれぞれの沸点で展開したもので、本来は有効数字3桁の数値で検索が可能な集積の視覚的表現である。ここでは、無極性側では殆どの成分が基準スケールに沿うように分布するが、強極性側では単結合、二重結合、三重結合を持つ成分群が、それぞれ別々に、独自の勾配で分布することがわかる。本システムではこのほかに150成分にわたるハロゲン化炭化水素、エステル、ケトン、アルコール、硫黄化合物等の集積も用意されている。

これらの溶離定数の安定性については後述するが、ここでの定数の計算方式が、分析操作毎に生ずる目的

成分の保持時間の揺れを、すべて吸収できるとは限らない。そこで経験的にはあるが、計測された3桁の定数の±1%を誤差範囲と見なして取り扱うこととしている。

4・2 定量操作

第一システムは主として有機溶剤成分検索を念頭に開発されており、特定のハロゲン化炭化水素を除いて、定量はFIDによる。一般の有機溶剤の標準ガスは、純品試薬1~4 μ lをマイクロシリジンにとり、真空にした5L真空ビンに直接注入気化させ、内圧回復用の窒素で希釈して作成する。作成した標準ガス中の成分濃度は50~200ppmになるため、0.1~0.5mlを段階的に導入して検量線を得る。

通常の導入操作は、真空にした濃縮管を液体酸素で冷却し、注入口からセプタムを介してガラス製注射筒に保持された試料ガスを吸引させ、分析対象成分のみを濃縮点に冷凍する。そして六方コックを切り替えて濃縮管を熱湯で加熱すれば、気化成分がキャリアに運ばれて導入は完了する。しかし標準ガスのように高濃度のため導入量を小さくする場合、注入口付近の配管内に付着して濃縮点に達しない分が無視できない割合

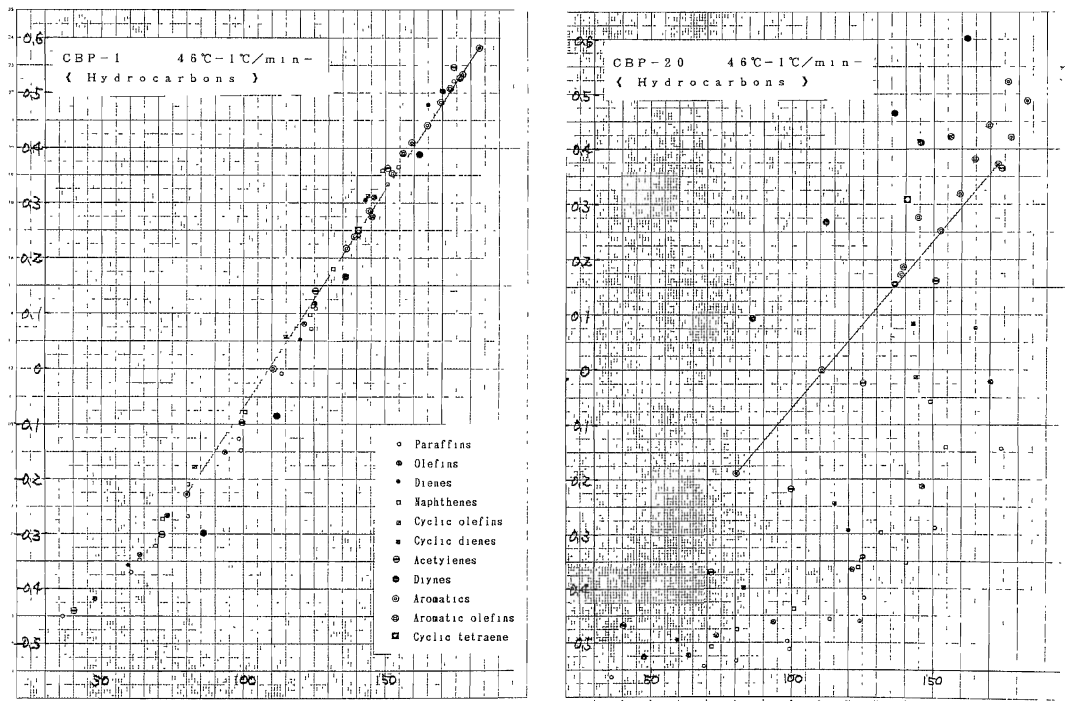


Fig. - 2 Elution Constants of Hydrocarbons

となり、これを濃縮点に総て集めるよう、注入直後にガラス製注射筒で洗浄用窒素50~100mlを注入経路に送っておく。この洗浄操作を省略すると、意図した量を導入できず、検量線は得られなくなる。

導入操作はそのままフォーカシングに移行するが、濃縮管を加熱すると同時にフォーカスコイルは冷却され、濃縮管からの成分の移行は1.9ml/minのキャリヤによる。濃縮管では低沸点成分から逐次気化してゆくので、沸点180℃の成分にも完全にフォーカスをかけるには6minは必要となる。仮に4minでこれを切り上げて展開を開始すると、Ethylbenzeneより沸点の高い成分の定量性が失われる。逆にフォーカス時間を10min以上かけたとしても何等の障害も生じない。そこでランニングスタートのための余裕を見込んで、フォーカス時間を7minとしている。

4・3 第二システム

第一システムのCBP-20は、試料ガス中の水分による劣化の進行がかなり速く、3~4ヶ月毎に新品に交換しないと、システムの同定確度が低下してしまう。つまりランニングコストが相当にかさむという欠点を持っている。そこで水に強いカラムを捜したところ、SUPELCO社製のWAX-10（長さ30m、膜厚1μm）が見つかった。しかしこれへの交換を検討中に、新たに大気中のフロンを分析するという課題が生じた。

環境大気中のフロン分析にはCFC-12とCFC-114の分離が必要で、CBP-1では対応できない領域にあるうえ、事業として長期間の定期モニタリングが予定されているので、第一システムではGC本体の耐用年数もあって、無理であると判断された。そこで新たに島津製作所製GC-9Aを改造して、第二システムを搭載することとした。

フロン分析にも対応できるカラムとしてJ&W社製のDB-5（長さ30m、膜厚1.5μm）があり、これと前述のWAX-10との組み合わせを検討すると、第一システムと全く同一の運用条件でもフロン分析をふくむハロカーボン分析、炭化水素成分分析、有機溶剤成分検索等に適用できることがわかった。ただしGC本体の温度制御方式が変わり、すべてデジタル表示で、温度計の挿入余地がないため、ランニングスタートのタイミングを変更している。

すなわち温度プログラムを46℃からとしておき、フォーカス完了後にスタートをかけ、表示が47℃と変わった瞬間にフォーカスコイルを加熱する。これは第

一システムにおけるより、展開開始温度が実質的に0.5℃高くなるが、第二システムとしてはカラム長さを20%増加したこと、無極性を微極性に変更したことにより、溶離定数の集積は再構築することになるので、安定的な運用条件の方を採用している。

第二システムの運用条件は、展開開始温度以外はすべて第一システムと同じであるが、低沸点側に適応領域が広げられた分、全体の保持時間は延伸しており、TolueneはDB-5で17.7min、WAX-10で15.9min（各6回平均、分散は共に±0.2min）となっている。そして改めて第二システムとして、各成分の溶離定数が集積されているが、芳香族の基準スケールを図示するとすれば、どちらの側でもFig. 2の第一システムのそれを、ほんのわずかに勾配を減じただけで、その他の成分も溶離順序を変えてはいない。

4・4 溶離定数の安定性

成分同定システムとしての利便性は、一度計測した成分毎の溶離定数が、どれだけ長期間有効性を保つことによって決まる。目的成分の保持時間は昇温条件が常に一定だとすると（この確保にランニングスタートの手法を用いている）、キャリヤ流量の微小変動で揺れ動くこととなる。この原因として試料ガス中の微細なエアロゾルが挙げられ、濃縮管、フォーカスコイル、分離カラム等の通気抵抗を、これらが一時的に変動させる。しかしながら、キャリヤガスを流し続けるかぎり、エージング効果でいずれは回復する。

このように分析操作毎に目的成分の保持時間が、ある程度の範囲内で揺れ動くことを前提として、その揺れを相殺できるような溶離定数の決め方を行っているわけであるが、その計算方式から、基準ピークに近い程度定数は安定し、遠い程その安定性を減ずることは否めない。そこで計測された溶離定数の±1%を成分固有の変動幅としてあるが、長期的にどのような変動幅となるかは確認しておかなければならない。

第二システムは1990年4月より、オゾン層破壊物質の特定フロン、TCE（1,1,1-Trichloroethane）及びTeCM（四塩化炭素）の定期観測にも使用されている。この観測のために設定している分析対象領域は、沸点範囲にして-30~130℃のハロゲン化炭化水素で、DB-5で分離でき、ECDで検出される成分である。このためECDによるクロマトグラムが解析対象となるので、溶離定数を計測する基準にはTCEを用いている。ただしTCEのTolueneに対する相対保持時間

Table-2 Elution constants of Halo-carbons

Elution constant	Range of errors	Compounds
-0.364	±0.004	CFC-12
-0.346	±0.003	CFC-114
-0.256	±0.003	CFC-11
-0.206	±0.002	CFC-113
-0.059	±0.001	Trichloromethane
0		1,1,1-Trichloroethane
0.036	±0	Tetrachloromethane
0.112	±0.001	Trichloroethylene
0.360	±0.004	Tetrachloroethylene

は決まっているので、TCE基準でも、Toluene基準の定数に変換可能である。観測開始前に計測した各成分の溶離定数とその想定変動幅をTable-2に示す。

この定期観測は月2回の頻度で、すでに2ヶ年分が完了しており、そのクロマトグラムの集積を再度解析することにより、溶離定数の2年間の実変動幅が把握できる。観測対象には9成分があるが、常時検出される6成分で解析がなされている。解析法の例として、溶出がTCEから最も離れるTetrachloroethyleneについて、基準ピーク位置の移動に対する計測溶離定数の変動分布をFig.-3に示す。

目的成分の保持時間は、状況によっては基準成分と同一比率で動くとは限らず、特に、試料の展開途中で流量変動が起これば、溶離定数にかなりの誤差を生ずることになる。これは短時間に続けて分析を繰り返す

場合に起こりがちとなるが、溶離定数の長期的変動を観測するとなれば、かかる突発的な要因を排除し、計測条件を一定とする何等かの措置が必要となる。そこで各分析日毎に、エージングが完了して最初に導入した試料のクロマトグラムを選抜し、この計測溶離定数を当該分析日の代表として、2年分48件を集積して解析している。

Fig.-3の黒丸は初年度分、白丸が次年度分の分布であるが、全点がTCE9.5±0.3minの範囲にあり、Tetrachloroethyleneの溶離定数は0.3590±0.0026、その分布の重心はTCE9.578minで定数0.3593となっている。つまり保持時間が3.2%変動しても、溶離定数としては最大0.72%の変動に止まっている。また溶離定数だけから見ると、初年度分は0.359を中心とし、次年度分は0.360を中心とする違いはあるが、共に年間の変動幅は±0.67%である。

この期間のキャリヤは、観測開始前に流量調整したまま18日間連続で流し、19月日にポンベ交換に際して再調整している。この無調整期間の長さは変動幅増大の一因とも考えられるが、変動分布には一定の傾向を生み出したようである。即ち、図中で黒丸の分布は保持時間増加に対し負の傾向を持つ帯状をなし、またこれとは混合しない12個の白丸も同傾向の帯状に分布する。この白丸群は再調整後の計測値であるが、ここだけに注目すれば、溶離定数は0.3600±0.0012であり、6月間の変動幅は±0.33%となる。ただし基準ピークが0.2min程度遅れており、再調整流量は若干低めに

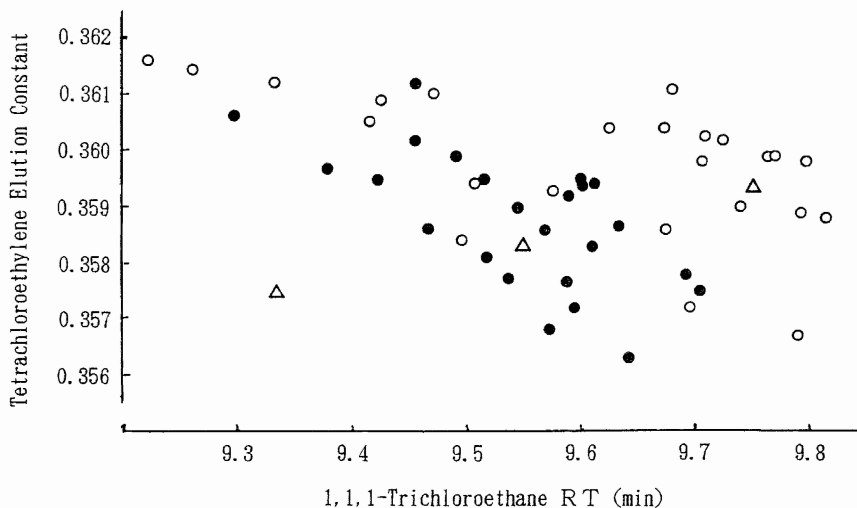


Fig.-3 Fluctuation range of elution constant

固定されていたようである。

また図中の白三角は、展開開始温度の変動が溶離定数に与える影響について、三年度目に入って、流量を正確に調整しながら確認した結果である。47°Cでの展開開始が設定条件で、ここではTCE9.55minが得られている。これを上下に1°Cずつ変更すると、2°Cの温度幅でTCEは約0.4min移動するが、これによるTetrachloroethyleneの溶離定数変動は0.002で、その変動方向は保持時間増加に対して正である。つまり温度変動からは溶離定数の実変動幅は説明されないわけで、操作手順の遅れから生ずるかもしれない僅少な温度変動ならば、溶離情報処理の段階でキャンセルできることが示されている。

5 結 言

パラレルキャピラリーシステムについて、その開発過程と運用条件を紹介したが、その成分同定能力は、ここでいう溶離定数の安定性によって得られるもので、これを確保するため、やや特殊な操作方法も採用している。開発過程においては溶離定数の有効数字3桁を追求しており、各成分の溶離定数が誤差範囲1%以内で決定できるようになった時点で、システムを実用に供し、各種の調査に使用してきた。

その後、改良型のシステムで流量調整器を固定したまま、1年以上連続使用する機会があり、その際の経験から、溶離定数に誤差をもたらす原因が試料自体にあることも判った。即ち、2年間で300件余りの大気試料の濃縮に使用した濃縮管を、取り外して分解したところ、内蔵のガラスビーズが粘度の高い油状物質で

固まっており、一部に流路が開いている状態が見いだされた。濃縮管の存在がフォーカスコイル以後の流路を物理的に保護していたわけであるが、キャリア流量が小さいため、ここが一時的に閉塞されても検知できず、また微小な粉塵ならここを通り抜けてカラムに侵入し、流速を乱したこともあったかも知れない。

これらが各成分の保持時間を微妙に狂わせていた可能性が高いが、実際問題としては、溶離定数に直すと年間変動幅は±0.67%以内であるし、キャリア流量調整を適宜に実施すれば、変動幅をより狭くできることも明らかとなった。しかしながら現実の成分検索においては、±1%の誤差範囲を見込んだ溶離定数でも、全く支障は無く、むしろ最初に決定した溶離定数がその後の変動分布の中央を外れている可能性もあって、想定変動幅としての±1%は同定システムの利便性を確保する上で適当な範囲と考えられる。

文 献

- 1) 昆野信也：ガスクロマトグラフィーにおける並行カラム法，埼玉県公害センター年報，[6]，9-12，1979.
- 2) 昆野信也：電子捕獲検出におけるパルス変調の感度抑制効果，埼玉県公害センター年報，[9]，13-17，1982.
- 3) 昆野信也：航空機による炭化水素成分の移動調査，国立公害研究所研究報告，[44]，143-155，1983.
- 4) 昆野信也：炭化水素成分分析における中沸点成分再濃縮システムの開発，埼玉県公害センター年報，[12]，16-22，1985.