ルトが定量的に反応するので、錯体試料が少量でも十分であることの2点は、この方法の大きな利点である。

組成既知の亜鉛錯体での結果 (Table 2) から、TTAの回収は定量誤差範囲内で完全であるといえる。希土類元素を含む一連の付加錯体はいずれも ML_4P の組成であることが分かった。

この方法は、いわば配位子を金属イオンで発色させるという意味で新しい比色法であるが、これは希土類元素-TTA 錯体だけでなく、亜鉛錯体の例でも分かるように、一般の TTA 錯体中の TTA 分析、更に協同効果の有効な系を用いれば TTA 以外の配位子の分析にも応用できると思われる。

文 献

- 1) M. F. Richardson, W. F. Wagner, D. E. Sands: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1417 (1969).
- 2) 川本 博, 赤岩英夫: 本誌, **18**, 261 (1969).
- 3) L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5117 (1964).
- 4) W. R. Walker, N. C. Li: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 412 (1965).
- 5) H. Kawamoto, H. Akaiwa: *ibid.*, **31**, 1141 (1969).

☆

Analysis of TTA in the complexes of rare earth metals. Yoshiko YANO and Naoko KONO (Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Kyoiku University, 3-29-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo)

A new convenient colorimetric method was developed for the direct analysis of thenoyltrifluoroacetone (TTA:L) in the complexes containing rare earth metals (M), TTA and 4-methylpyridine(P), and applied to the analysis of the newly prepared complexes ($M = La, Eu, Gd, Y$ and Yb). Because of the complicated composition, mutual disturbances were inevitable in the elemental analysis of these complexes by the usual way. Ten ml each of the standard solution of TTA {(0.4~40) mg in xylene} was taken, and 10 ml of aqueous solution of Co(II) (0.05 M), 2 ml of acetate buffer (1 M; pH 5.6) and 1 ml of 4-methylpyridine solution (1 g/50 ml) were added. After the mixture was vigorously shaken for 2 min, the absorbance of the organic phase was measured at 430 nm. TTA concentration vs. absorbance became linear. Weighed sample {(15~20) mg} of each complex was dissolved in 50 ml of xylene and shaken with 50 ml of 6 N hydrochloric acid for 10 min. Ten ml of the organic phase was treated in the same way as the standard solution and the absorbance was measured.

It was shown that the number of TTA molecules in the new complexes was all 4 and that the composition of them was ML_4P (Table 2). A similar crystal structure was indicated for the examined complexes except LaL_4P by the X-ray powder diffractometry.

(Received July 22, 1974)

Keywords

Complex
Thenoyltrifluoroacetone(TTA)
4-Methylpyridine
Rare earth
Colorimetry

濃縮分離-ガスクロマトグラフ法による 高純度ヘリウム中の微量不純物の定量

青柳 寿夫, 高橋 正雄*

(1974 年 8 月 10 日受理)

1 ま え が き

高温ガス冷却炉の開発に伴い、冷却材としてのヘリウムの純度管理技術が注目されてきた。高純度ヘリウム中の微量不純物の分析法としては、多種の不純物を同時に高感度で定量できる HID (ヘリウムイオン化検出器) 付ガスクロマトグラフを利用する方法が比較的広く用いられている¹⁾²⁾。一方、不純物を液体窒素で冷却したトラップに捕集分離した後、TCD (熱伝導度形検出器) 付ガスクロマトグラフ³⁾⁴⁾あるいは質量分析計で定量する方法⁵⁾が報告されている。この方法はキャリアガスの精製、ガスクロマトグラフの校正などの点では、前の方法に比べて容易であるが、不純物の濃縮操作における試料の汚染については極力注意をはらう必要がある。

著者らはヘリウム中の各種不純物(水素、アルゴン、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素)を液体窒素で冷却したモレキュラシープ 5 A のトラップに捕集分離した後、不純物を主にトラップで展開し、TCD 付ガスクロマトグラフで定量する方法を確立したので報告する。

2 分析装置, その他

Fig. 1 に示すように装置は次の部分から構成される。

a) キャリヤーガス精製部: MS-1 (内径 10 mm ϕ × 長さ 200 cm), MS-2 (内径 4 mm ϕ × 長さ 200 cm), MS-3 (内径 10 mm ϕ × 長さ 90 cm) の 3 個のモレキュラシ

* 日本原子力研究所: 茨城県那珂郡東海村

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

—: Metal packless valve; C-1: Metal six-way valve; C-2, C-3: Four or six-way glass stop cock; (a) Gas chromatograph; (b) Hg manometer; (c) Standard gas; (d) Sampling volume; (e) MS trap; (f) Sample gas; (g) Hg bubbler; (h) Wet gas meter

Fig. 2 Details of trap for preconcentrating and separating impurities

(a) Outer tube; (b) U-tube; (c) Heater; (d) Thermocouple; (e) Molecular sieve 5A (1 ml)

ープ5A (線状) カラムを接続したもので、MS-2 は液体窒素で冷却し、他は室温で使用した。

b) 標準ガス導入部：パイレックスガラス製6方コック (C-2)、計量管 (4.43 ml)、水銀マンオメーターなどから構成される。これにより標準ガスの一定量を採取し、

検出器の校正や、不純物回収実験に用いた。

c) 不純物濃縮部：全体の構造を Fig. 2 に示す。パイレックスガラス製U字管 (内径 3 mmφ×長さ 30cm) にモレキュラシーブ 5A (30~60メッシュ) 約 1 ml を充てんする。外側にニクロム線 (0.5 mmφ) を巻きつけ、これをパイレックスガラス製の外筒管に入れる。外筒管を液体窒素に浸し、外筒管内部に窒素ガスを流す (流速 50 ml/min)。またニクロム線の電流を変えることにより、全体はクライオスタットとして働く構造になっている。更に液体窒素をはずしてニクロム線の電流を上げることにより、モレキュラシーブの部分は最高約 350°C まで昇温することができる。

d) ガスクロマトグラフ：日立063形 (TCD, FID 付) ガスクロマトグラフに気体試料導入装置を取り付けて使用した。カラム (内径 3 mmφ×長さ 100cm) には、活性炭 {(30~60) メッシュ} を充てんし 30°C で使用した。キャリアガスにはヘリウム (流速 30 ml/min) を使用し、TCD の電流は 100 mA に設定した。

e) その他：装置全体を極力リークのない構造とし、配管は主に 1/4" (O. D.) 銅管と Gyrolok を、またバルブはパックスバルブ (Hoke 製 4151G 4 B) を使用した。減圧弁は内部まで排気できるもの (Matheson 製 19-SM350) を使用した。ガラス管と金属管はアロンアルファとアルラダイトを用いて接着した。標準ガスは高千穂化学工業製混合標準ガス A (水素、アルゴン、窒素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素をそれぞれ 0.82, 1.00, 1.03, 1.06, 1.10, 1.06% 含むヘリウムベースの混合ガス) 及び混合標準ガス B (酸素、一酸化炭素、二酸化炭素をそれぞれ 1.99, 5.02, 10.1% 含むヘリウムベースの混合ガス) を用いた。その他純ガスとして水素 (昭和電工製)、アルゴン、窒素、酸素 (日本酸素製) などを使用した。

3 分析操作

試料を分析する前にトラップの充てん剤を精製する。また標準ガスを用いガスクロマトグラフを校正する。次にトラップの外筒管に窒素ガスを流しながら、全体を液体窒素で約 -190°C に冷却する。コック (C-1) を操作し、ヘリウム試料 (1~6 l) をトラップに導入 (流速 60 ml/min) する。試料採取量は湿式ガスメーター (品川製作所製 WE-1 形) により測定する。再びコック (C-1) を操作し、トラップとガスクロマトグラフの流路をつなぐ。後トラップを液体窒素で冷却しながらニクロム線の電流を調節し、トラップの温度を約 -130°C に保持する。ここで水素、アルゴンを展開する。次にニクロム線

の電源を切り、トラップを再び約 -190°C に冷却した後液体窒素を取り去り、室温で放置してトラップを 0°C まで昇温する。この間に酸素、窒素、メタンを展開する。後再びニクロム線の電源を入れ、トラップを約 300°C まで昇温する。この間に一酸化炭素、二酸化炭素を展開する。上記の3段階の昇温により各種不純物を展開し、ガスクロマトグラムを記録し、同時にデジタル積分計によりピーク面積を測定する。このようにして得られたそれぞれのピーク面積から不純物量を求め、ヘリウム試料中の不純物濃度を算出する。

4 実 験

4.1 不純物の濃縮分離及び展開

一般に酸素、窒素、二酸化炭素を同時に分離定量するためには、中間セル方式やダブルカラム方式を用いた報告がある⁴⁾⁶⁾。しかしこの場合もアルゴンと酸素はカラム温度が室温以上では分離困難である。そこでアルゴン、酸素、窒素及び二酸化炭素を同時に分離定量するため、モレキュラーシーブ 5 A をトラップに充てんし、不純物を捕集した後、トラップの温度を変えて不純物を展開する方法を検討した。この場合トラップが十分長ければ、原

理的に不純物はトラップの充てん剤のみで分離できるはずである。しかし分析所要時間などを考慮し、充てん剤の長さは約 10 cm にした。しかしこのトラップのみで不純物を捕集、展開した場合、窒素とメタンのピークが重なってしまう。これを分離するためガスクロマトグラフの充てん剤としてシリカゲル、ポラパック Q 及び R 更に活性炭について検討した。その結果活性炭カラムを用いることにより窒素とメタンを分離することができた。また3の分析操作により水素とアルゴンを分離後、再びトラップの温度を約 -190°C まで下げないと酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素の保持時間が不安定になる。Fig. 3 に本法により得られた各種不純物のガスクロマトグラム及びトラップの温度記録を示す。

4.2 不純物の回収

混合標準ガスあるいは高純度ガスの一定量を標準ガス導入部に採取する。キャリアガスを5分間流して、十分冷却したトラップにこれを送り捕集する。3の分析操作により不純物を順次展開し、ピーク面積を測定する。不純物の採取量と検出された不純物量の関係から、それぞれの回収率を求めた。結果を Table 1 に示す。また水素はモレキュラーシーブに対する吸着能が特に小さく、多量のヘリウム試料を採取するとき一部はトラップを通過してしまう可能性が考えられる。そこで、水素 24 μl (STP) をトラップに捕集した後、これにヘリウム 4.5 l

Fig. 3 Separation of gases

— Gas chromatogram; ---- Temperature of trap

Table 1 Recovery tests of impurities in helium

Impurities	Volume of impurities taken (μl)	Number of tests (n)	Recovery and std. dev. (%)
H ₂	120	6	95.0 $\pm$ 1.2
"	24.5	8	104 $\pm$ 3
Ar	3.0	5	97.3 $\pm$ 1.5
Ar†	3.0	4	101 $\pm$ 7
O ₂	37.3	5	100 $\pm$ 1
"	3.0	5	100 $\pm$ 0
N ₂	139	5	99.8 $\pm$ 1.1
"	3.0	5	105 $\pm$ 3
CH ₄	3.1	5	101 $\pm$ 1
CO	3.2	5	100 $\pm$ 0
CO ₂	18.0	4	97.3 $\pm$ 9.1
"	3.1	5	102 $\pm$ 9

† Recovery obtained in presence of oxygen

Table 2 Analytical results of impurities in two helium samples

Sample†	Volume of sample taken (l)	Number of analyses (n)	Concentration of impurities†† (vpm)†††			
			Ar	O ₂	N ₂	CO ₂
A	1~6	7	0.67 $\pm$ 0.03	0.09 $\pm$ 0.03	51.2 $\pm$ 0.70	0.59 $\pm$ 0.22
B	1~6	6	not detected	0.24 $\pm$ 0.04	0.92 $\pm$ 0.03	0.29 $\pm$ 0.19

† Grade 99.995%; †† Other impurities were not detected; ††† Volume parts per million

6.31を流し(流速 60 ml/min)回収率を調べた。その結果99.6%, 101%の値を得た。従って本法では6 lまでの試料を採取しても、水素はトラップに保持されることが分かった。またこのとき用いたヘリウム中の水素は空試験の結果検出されなかった。

5 分析結果と定量下限

Table 2 に本法により2種類の高純度ヘリウム(表示値99.995%)中の微量不純物を分析した結果を示す。分析所要時間は試料採取量を5 l(STP)とした場合、不純物の濃縮、定量を含め約2時間である。定量下限はアルゴン、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素については約0.5 μ l(STP)、二酸化炭素は2 μ lである。水素についてはヘリウムをキャリアガスに用い、TCDで検出する限り約10 μ l(STP)である。従って定量下限は試料採取量を5 lとした場合(0.1~0.5)vpm(水素は2 vpm)である。

文 献

- 1) P. J. Bourke, R. W. Dawson, W. H. Denton : *J. Chromatogr.*, **14**, 387 (1964).
- 2) D. W. Shannon : HW-84517 (1964).
- 3) P. S. Gray, D. R. Owens, L. O. Green : D. P. Report, 433 (1966).
- 4) 大越純雄, 高橋富樹, 佐藤俊夫 : 高温ガス, **9**, 673 (1972).
- 5) A. Pebler, W. M. Hickam : *Anal. Chem.*, **45**, 315 (1973).
- 6) D. Gere, J. Shatting : "Trace Gas Analyses",

(Varian Aerograph, Walnut Creek, California), (1968).

☆

Preconcentration-gas chromatographic determination of impurities in helium. Hisao AOYAGI and Masao TAKAHASHI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)

A technique has been established for determining volume parts per million (vpm) levels of gas impurities (H_2 , Ar, O_2 , N_2 , CH_4 , CO, and CO_2) in helium using a preconcentration-gas chromatographic method. An advantage of the proposed technique is that concentration and development of impurities can be mainly effected in a trap.

The impurities were concentrated by flowing a known volume of helium sample through a cold adsorption trap containing 1 ml of Molecular Sieve 5 A at liquid nitrogen temperature ($-190^\circ C$). The temperature of the trap was raised from $-190^\circ C$ to $300^\circ C$ under helium carrier stream, and the impurities were transferred from the trap into analytical column (activated charcoal, 3 mm $\phi \times 1000$ mm) for separation and determination. The impurities {(3~150) μ l STP} were completely recovered by this method. The detection limits for impurities except hydrogen were less than 0.5 vpm in helium.

(Received Aug. 10, 1974)

Keywords

Gas chromatography
Impurities
Helium