マイクロコンピュータと結合したガス電極検出器 による窒素化合物の選択的検出*

瀬 尾 義 光**

(1987 年 8 月 20 日受理)

陽イオン応答性ガラス電極の感応素子面に付着した、綿花の糸に沿って流れている吸収液に、アンモニアを吹き付けて吸収させることによって高感度、高選択性のアンモニアガスセンサーを開発した。これを GC 用の選択的検出器として用いるために、マイクロコンピュータをベースとしたデータシステムを開発し、ハードウェアとソフトウェアの両面から検討した。ソフトウェアでは実行速度を上げるため BASIC をコンパイルし、ハードウェアでは数値演算用 CPU を組み込んだ。その結果実行時間は 15 秒弱となった。又、検出器としての安定性、定量性、選択性ともに十分実用に耐えるものとなった。この検出器はニトロメタンで水素フレームイオン化検出器の約 50 倍の感度であった。

1 緒 言

イオン選択性電極を高感度のガスセンサーとして用いる一つの方法として、電極の感応素子面に吸収液を流し、その液膜にガスを吹き付けることによって目的成分ガスを濃縮吸収させる吹き付け法が有用であることは既に報告¹⁾した。しかし、この方法を種々の電極に適用すると、その電極の感応素子面の材質によって、その上を流れる吸収液に対する親和性の違いから、液膜が広がり、逆に薄膜とならなかったりする。そのために応答の遅れを生じたり、又テリングの原因となるなどの欠点が明らかになった²⁾。そこでこの点を解決するために、綿花を糸状にして電極の感応素子面に付着させ、その綿花に沿って吸収液を流す方法を考案した。これを硫化物イオン電極に適用すると応答の時定数が短くなり、キャピラリーカラムとの結合が可能となり、既に発表³⁾した。今回は陽イオン応答性ガラス電極をアンモニアガスセンサーとして用い、これを GC 用窒素化合物の選択的検出器としての実用性を検討した。

本実験で用いる陽イオン応答性ガラス電極は通常の固体膜型イオン選択性電極と比べると内部インピーダンスが相当高い⁴⁾。しかも不安定な使い方をしているため

(感応素子面と液膜とはごく一部が接触しているだけなので更にインピーダンスが高くなっている)ノイズを拾いやすく、動作が不安定になる。そこにマイクロコンピュータを導入したデータ処理システムの必要を認め、これを自作し、ハードウェアとソフトウェアの両面から検討した。

2 装置及び方法

2.1 ガス電極検出装置

下記に示した5点のほかは既報¹⁾のものと同じである。

1) 長さ 30 cm 内径 0.5 mmφ の透明の石英管の中央部にニッケル線 (2 cm×0.3 mmφ) を3本充てんし、その温度を 820 °C に設定した。

2) マイクロチューブポンプの代わりにマイクロインジェクター (成茂科学器械製 IM-1 型) を用いた。そこにセットした注射器は内容積 5 ml のポリエチレン製の採血用を用い、その針の先からセンサーまでの導管に熔融シリカキャピラリーを用いた。それによって流れが安定したので、ストリームバッファを外した。

3) イオン選択性電極には、ベックマン製陽イオン応答性ガラス電極⁵⁾ (39047 型) を用いた。

4) 吸収液はトリス緩衝液 {トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンの 0.1 M 溶液}⁶⁾ を用い、その流量を 5 μl/min とした。

5) 通常のバックドカラムに代えて架橋結合型熔融シリカキャピラリーカラム (液相 Carbowax 20M, 長さ

* ガスクロマトグラフ用ガス電極検出器 (第 2 報)。

前報は瀬尾義光: 分析化学, **35**, 54 (1986)

** 京都大学工学部工業化学教室: 606 京都府京都市左京区吉田本町

25 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 $3.0\mu\text{m}$) を用い, キャリヤーガスに水素を用いた。

アンモニアガスセンサーの詳細を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

(a) carrier gas, H_2 ; (b) injection port; (c) fused silica capillary column; (d) furnace, 820°C ; (e) hydrogenation tube; (f) micro-injector; (g) cation sensitive glass electrode, 39047; (h) fiber junction Ag/AgCl electrode, 39070; (i) absorption solution; (j) cotton thread

2.2 ハードウェア

電極電位測定回路及びコンピュータシステムのブロック図を Fig. 2 に示した。入力端子から入力した信号を C-MOS チョップ式 OP アンプ MAX 421 (マキシム製) でインピーダンス変換すると同時に 2 倍に増幅する。その出力を係数調整用インバーターで 33.78 倍に増幅し (アナログの逆対数変換器を用いるため), 更に, もう一つのインバーターで信号を反転すると同時にフィードバック抵抗 ($620\text{ k}\Omega$) と並列にコンデンサー ($0.5\mu\text{F}$) を挟み, アクティブフィルタとしての機能を持た

せ, そのカットオフ周波数を $f_c=0.5\text{ Hz}$ ⁸⁾ に設定した。このローパスフィルタを通った出力を二分し, その一方は従来⁹⁾¹⁰⁾ から用いてきたアナログの逆対数変換器 (4351 型) で, 濃度の対数に比例する電極電位を線形化して記録計で記録する。もう一方の出力はゲイン調整用プリアンプ (MAX 421) で, その出力を $0\sim 10\text{ V}$ の範囲内に調整 (A/D 変換器による誤差を小さくするため, 変換器への入力信号を 10 V 近くにする) してから A/D 変換器 (アナログデバイス製 A/D-12QZ) で 12 ビットのデジタル信号に変換し, インターフェイス用集積回路である MC6821 を介してマイクロコンピュータに導入した。

本実験で用いたマイクロコンピュータは Apple II plus を改造したもので, 内部に高速の CPU である 6502C を搭載した市販のカード (クロック周波数 3.5 MHz), 及び増設用の 128 K バイトの RAM カードを持っている。

内蔵の RAM は 48 K バイト, PROM は 12 K バイトで, そのうちの 10 K バイトが BASIC 用である。

電極電位を線形化するためには逆対数変換を実行しなければならない。これをコンピュータで実行すると演算に時間がかかるので, 8 ビットの数値演算用 CPU であるアドバンスドマイクロデバイス製 AM 9511A を使う回路¹¹⁾を自作して計算を高速化した。そのためモニター用及び BASIC 用 PROM の一部を書き変えて用いた。

2.3 ソフトウェア

プログラムは基本的には, Lyne ら¹²⁾の BASIC プログラムの四つのサブルーチン (ピークの検出, スロープの評価, バックグラウンドの補正, ピークの積算) の一部を変更して利用できるようにプログラムを作成した。そのフローチャートを Fig. 3 に示した。

Fig. 2 Data acquisition and processing system

Fig. 3 Flow chart of the data system

この BASIC で書いたプログラムを高速で実行するために Apple soft BASIC 用コンパイラ (Einstein コンパイラ Version 5.3A)¹³⁾ でコンパイルして機械語に変換して用いた。

信号の取り込み用プログラムはハードウェアとの兼ね合いで、機械語で書いた。そのサンプリング間隔は 0.01, 0.1, 0.2, 0.4 に設定した。これをインターフェイス用集積回路の載っているカード上にディップスイッチを設けて切り換えて用いた。

この機械語のプログラムの特徴は、サンプリングされて RAM に save されるデータは 256 点の平均値である、ということにある。

例えば、サンプリング間隔を 0.2 秒とすると、その

0.2 秒間にリアルタイムで 256 点のデータを積算し、その値を 256 で割った値、すなわちその間の平均値をデータとして RAM に save している。その結果、Fig. 4(b) で示すように、save されたデータはローパスフィルターを通したのと同じ効果が得られるので、複雑な処理をすることなくノイズの少ないものとなった。又通常の方法でサンプリングするプログラムも使用した。

なお、積算のみで割算を実行しなければ感度を増大させることができるので A/D 変換器の分解能 (2.44 mV) 以上の使い方も可能である。この場合ノイズが大きくなるが、後で処理すればよい。

本データ処理プログラムでは、RAM に save された 11008 点のデータから 280 点を抽出して CRT に表示

(280 又は 560 ドットしか表示できない) する。その CRT 上のデータから保持時間, ピーク面積, 理論段数を求めるようにプログラムしている。

本法で採用したデータ処理法には四つの方法があり, 方法 1 では, RAM に save されたデータを一定間隔 {例えば save されたデータの全部を表示するのであれば, CRT 画面の横軸を決める display size に 11008 を入力すれば 39 (11008/280), データの一部であれば display size に 3000 を入力すれば 10 (3000/280)} で 280 点を抽出して表示する。方法 2 では方法 1 で抽出したデータの重み付き移動平均を求めて表示する。方法 3 では, ある間隔で抽出したデータは, その間にあるデータの平均値である。方法 4 は方法 3 のデータの重み付き移動平均を求めて表示する。

上に述べたように, CRT 上のクロマトグラムから保持時間, ピーク面積などを求めることはデータの圧縮であり, それに伴う誤差が大きくなるように思われるが, 実際には, 特にピーク面積に関して, 大きな差はなかった。むしろ, むやみに多量のデータを処理することによる演算時間の損失を考えれば, これで十分であろう。ただ, 保持値から未知試料の定性を行うなどの精密さが要求される場合は, そのピークを拡大すればよい。その方法としてピークを CRT 画面の中央にワンタッチで順次, 拡大表示できるようにプログラムした。

なお, CRT 上にクロマトグラムを描き, すべてのピークの保持時間, ピーク面積, 理論段数を計算して表示するに要する時間は 15 秒弱であった。

3 結果と考察

以上に述べた分析システムと結合したマイクロコンピュータを用いるデータシステムを使って, その有用性を検討した。

データ処理方法の違いによるベースラインのノイズの違いを Fig. 4(a), (b), (c), (d) に示した。(b) はリアルタイムで積算した値の平均値のデータを方法 1 で処理したものである。(a), (c), (d) は通常の方法でサンプリングされたデータから, 方法 1, 3, 4 で処理したものである。(b) と (d) を比較するとほとんど同じノイズレベルである。しかし, (d) ではキャピラリーカラムによって得られるシャープなピークが鈍ってくるなどの欠点がある。従って, 以後の実験では (b) のリアルタイムで平均化したデータを用いた。

次に窒素化合物に対する選択性を検討し, その結果を Fig. 5(a), (b), (c), (d) に示した。試料にトリクロロエチレンとニトロメタンの等量を含む溶液をペンタンで

Fig. 4 The effect of filtering on noise levels

Data processing : (a), (b) method 1, (c) method 3, (d) method 4; (a), (c), (d) data used are obtained by usual sampling; (b) data used are obtained by averaging over sampling period.

Fig. 5 Chromatograms of a test mixture

1: solvent; 2: trichloroethylene; 3: nitromethane; Column: fused silica capillary, 25 m×0.32 mm, Bonded carbowax 20M (3.0 μm film); Injector: splitless; Column temp.: 80 °C; Carrier gas: H₂ 5.15 ml/min; Absorption solution: pH 8.5 Tris(hydroxymethyl)aminomethane buffer, (a) 0.1M, (b) 0.5M; Flow rate: 5 μl/min; Sample size: 0.2 μl of pentane; (a), (b) selective detection of nitrogen compounds by use of ammonia gas sensor, data processing: method 1; (c), (d) non-selective detection by use of FID, data processing: (c) method 3, (d) method 1

10 万倍に希釈し、その 0.2 μ l をスプリットレス法で注入してプリンターによって描いたクロマトグラムである。(c)、(d) は比較のために濃度 10 倍の同じ試料の 0.2 μ l を水素フレイムイオン化検出器 (FID) で検出して、(c) は方法 3、(d) は方法 1 でプリンターによって描いたクロマトグラムである。大きなピークは溶媒のペンタンによるもので、この中にトリクロロエチレンのピークが隠れている。(a) の保持時間 2 分近くに出ているピークはトリクロロエチレンのピークで、吸収液の pH 変化によって現れたもので、吸収液の緩衝能を大にすると (b) のように窒素化合物であるニトロメタンのみを選択的に検出できた。なお吸収液の濃度は (a) が 0.1 M、(b) が 0.5 M である。

Fig. 6(a), (b), (c) はニトロメタン、イソチオシアン酸エチル、 β -ピコリンの等量混合物をペンタンで 10 万倍に希釈し、その 0.2 μ l を注入して窒素化合物を検出し、プリンターによって描いたクロマトグラムである。(b) は Fig. 5 と同様に 10 倍濃度の同じ試料の 0.2 μ l

Fig. 6 Chromatograms of a test mixture

1: solvent; 2: nitromethane; 3: ethyl isothiocyanate; 4: β -picoline. Chromatographic conditions are the same as in Fig. 5. (a) selective detection of nitrogen compounds by use of ammonia gas sensor, data processing: method 1; (b), (c) non-selective detection by use of FID, data processing: (b) method 3, (c) method 1

を FID で検出して得たクロマトグラムである。(c) は (b) と同様のクロマトグラムであるが、データの処理法が異なり (b) は方法 3 で (c) は方法 1 である。(c) のノイズは FID の信号に重畳した AC 電源 (60 Hz) によるものである。この (c) のようなノイズも (b) のように簡単な処理でノイズの小さいクロマトグラムが得られることが分かる。又 (a) と (b) のピークから本法が FID よりも 50 倍以上高い感度であることが分かる。

なお、本実験で用いた FID の検出セルは、島津製 (FDC-5 型) で増幅器及び流量制御部は柳本製の真空管を用いた古いもの (GCF-101 型) を無理に結合したものである。又、FID からの出力は自作のアナログフィルターは通っていない。

Fig. 7 は Fig. 6 を拡大したもので、プリンターへの出力結果の一例を示したものである。このピーク面積から定量性を検討し、その結果を Table 1 に示した。ここに示したモル比はそれぞれの化合物の比重を用いて計算したものであり、イソチオシアン酸エチルのピーク面積を基準にしてピーク面積比を求めて表示している。ほぼ満足すべき結果が得られている。

ガラス電極のように内部インピーダンスが高く、しかも、本法のように感應素子面と接触している部分がごく一部であると、更にインピーダンスが高くなって外部機

```

JRUN
SAMPLING TIME (2-4) 2
DATA ACQUISITION.1
DATA DISPLAY.....?
END.....3
2
DISPLAY SIZE : 4500
SCALE : 12
METHOD : 3
START POSITION: 2450
R.TIME(MIN)    PEAK AREA    PLATE NO.
4.407          1049          2972
6.545          639.5        3841
7.849          36.5         1709
8.840          3.5          ?
9.570          631.5        1379
END ?

```

Fig. 7 The printed output of measurement results and enlarged chromatogram shown in Fig. 6

Table 1 Comparison of responses obtained from several nitrogen compounds

Sample	CH ₃ NO ₂	C ₂ H ₅ NCS	CH ₃ C ₅ H ₄ N
Molar ratio	1.612	1	0.897
Number of nitrogen atoms	1	1	1
Ratio of peak areas	1.49	1	0.93
	1.57	1	0.90
	1.62	1	0.93
	1.86	1	1.07
	1.62	1	0.83
	1.74	1	0.95
	1.59	1	0.74
	1.75	1	0.89
Average	1.653	1	0.905
Std. dev.	0.120	—	0.095

器からのノイズを拾いやすく、不安定で測定が困難である。しかし、ここにコンピューターを導入してソフトウェアとハードウェアの両面から対策を講じると十分実用に供し得ることが明らかになった。

更に糸状にした綿花を電極の感応素子面に付着させることによって、どのような形状の電極でも、又、どのような材質でも本法が適用できることが明らかになった。

しかし、Fig. 6 の (a) と (b) を比較すれば分かるようにテイリングが生じている。この原因が分解管内にあるのか、それともセンサー自身にあるのか、つかみかねている。ただ現状においても、窒素化合物の選択的検出器である炎光光度検出器と比べ定量性及び選択性において優れている。この検出器はニトロメタンで FID の約 50 倍の感度であった。

(1983 年 4 月, 日本化学会第 47 春季年会及び 1987 年 4 月, 日本化学会第 54 春季年会において一部発表)

文 献

- 1) 瀬尾義光: 分析化学, **28**, 334 (1979).
- 2) 瀬尾義光: 分析化学, **35**, 54 (1986).
- 3) 瀬尾義光: 日本分析化学会第 35 年会講演要旨集, p. 521 (1986).
- 4) 山下 潤: "pH 測定", p. 25 (1965), (コロナ社).
- 5) G. G. Guilbault, R. K. Smith, T. J. Montalvo, Jr.: *Anal. Chem.*, **41**, 600 (1969).
- 6) 小島次雄, 一瀬光之尉, 瀬尾義光: 分析化学, **22**, 208 (1973).
- 7) 小島次雄, 一瀬光之尉, 瀬尾義光: 分析化学, **20**, 20 (1971).

- 8) S. C. Gates: *BYTE*, **9**(5), 366 (1984).
- 9) T. Kojima, M. Ichise, Y. Seo: *Talanta*, **19**, 539 (1974).
- 10) T. Kojima, M. Ichise, Y. Seo: *Anal. Chim. Acta*, **101**, 273 (1978).
- 11) M. Kaminaga: *I/O*, **9**(6), 208 (1984).
- 12) P. M. Lyne, K. F. Scott: *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 599 (1981).
- 13) P. Callamaras: *BYTE*, **9**(1), 349 (1984).

☆

Microcomputer-assisted gas electrode detector for selective detection of nitrogen compounds
(Gas electrode detector for gas chromatography. II).
Yoshimitsu Seo (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606)

A gas electrode detector was developed by combining a newly developed ammonia gas sensor with a chromatography data system made in my laboratory. This sensitive and selective gas sensor is constructed of a commercially available cation-sensitive glass electrode. Compounds eluted from a GC capillary column, using hydrogen as carrier gas, are passed through a silica tube (30 cm×0.5 mm i.d.) packed with nickel wires (6 cm×0.3 mm) and heated at 820 °C. By this treatment, nitrogen compounds can be converted to ammonia and hydrocarbon compounds, to methane. The decomposition gases are blown upon a hand-twisted cotton thread which is tangential to the sensitive surface of the micro cationic electrode. Through the cotton thread, 0.1 M tris(hydroxymethyl)aminomethane buffer of pH 8.5 flows (5 µl/min), where the ammonia is trapped by the tris buffer. The potentiometric output is digitized and transferred to the microcomputer system (CPU 6502C) equipped with a hand-made arithmetic processing unit (Am9511A) card. All programs are written in BASIC except an assembly language subroutine, in which data is obtained by averaging over sampling period (0.1~0.4 s). This compiled BASIC program is run for less than 15 s. The response of the detector is directly proportional to the number of nitrogen in the particular molecule(CH₃NO₂) and was about 50 times as high as that of FID.

(Received August 20, 1987)

Keyword phrases

gas sensing electrode; gas enrichment; cation-sensitive glass electrode as high sensitive gas chromatographic detector; combination of ammonia gas sensor with microcomputer; chromatographic data acquisition and processing system.