ガスクロマトグラフによるガラス中の 気泡内ガス分析

牧 野 一 郎

(旭硝子(株)研究所)

Gas Chromatographic Analysis of Bubbles in Glass

By

Ichiro MAKINO

(Asahi Glass Co., Ltd., Research Laboratory, Yokohama)

Gas chromatography appears to be particularly suitable for the analysis of gas bubbles in glass.

The paper describes the results obtained by the author in the use of gas chromatography which has a thermal conductivity cell as a detector, a column of tri-cresylphosphate on Chromosorb W for the separation of CO_2 , H_2S , SO_2 , and a column of molecular sieve 5A for O_2 , N_2 , CO .

With this apparatus it is possible in one operation to separate and analyse the gases in a bubble in the order CO_2 , O_2 , N_2 , H_2S , SO_2 , CO within 25 minutes.

The minimum volume of gas that can be detected are as follows:

O_2	0.01 μl (at n.t.p.)
N_2	0.01
CO_2	0.02
CO	0.2
H_2S	0.7
SO_2	1.3

[Received January 11, 1971]

1. 緒 言

製品ガラス中に残存する泡はガラスの商品価値をおとし、ガラス製造時における重大な問題点の一つであり、これの解決に多大の努力が払われてきた。しかし泡の発生原因は多岐にわたっており、その原因が全く判断できないことがある。

ガラス中の残存泡の問題を解決させる第一歩として泡の内容ガスを分析して組成を知り、泡の発生原因を推察して対策をたてることが行われてきた。しかし通常発生する泡は極めて小さく内容ガスの分析は困難である。

従来、ガラス泡の内容ガス分析法としては吸収液法^{1),2)}、質量分析法^{3),4)}、ガスクロマトグラフ法⁵⁾⁻⁷⁾、などが報告されている。吸収液法は原理的にガス成分の正確な定性分析法としては難点があり、分析に要する時間も長い。質量分析法は原理的にはすぐれているが、ガラス泡の内容ガスが極めて少なく閉じた系内でガス成分をイオン化して分析する必要がある場合にはイオン同志の2次的な結合が起り、試料ガス成分には存在しないガス成分のイオン種が生成される欠点があることが著者らの

実験によって確かめられた⁴⁾。

一方、ガスクロマトグラフ法は簡便であり、最近ガラス泡の内容ガス分析に応用されはじめたが、一つの泡に含まれるガス成分のうち検出可能な成分が3~4種類に限られるという大きな欠点があった。ガラス泡に含まれるガス成分は通常、 O_2 , N_2 , CO_2 , CO , SO_2 , H_2S が考えられるので、1個の泡試料でこれらの6成分を分離検出する必要がある。

著者はこれらの観点からガスクロマトグラフにより、6種類のガス成分を分離検出する方法を検討した結果、満足すべき結果を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 ガスクロマトグラフの条件の設定

O_2 , N_2 , CO_2 , CO , H_2S , SO_2 の6種類のガス成分のうち、 O_2 , N_2 , CO の分離には吸着型充填剤であるモレキュラーシーブ5Aが最適であることが知られているが、 CO_2 , H_2S , SO_2 はモレキュラーシーブ5Aに吸着されてしまうので、別にこれら3種類のガス成分を分

離するカラム 充填剤が必要となる。O₂+N₂+CO 混合ガス、CO₂、H₂S、SO₂ を常温付近で分離できる充填剤は知られていないので、トリクレジルホスフェート、ジオクチルセバケート、ジノニールフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレートについて検討した結果、トリクレジルホスフェート（クロモソルブ W 担体）が満足できる分離能を示すことを見出した。

I : tri-cresylphosphate column
II : molecular sieve 5 A column
D : thermal conductivity cell

Fig. 1. Connecting device for thermal conductivity cell and two columns.

カラムの結合は、図-1 に示すように熱伝導型検出器をはさんでモレキュラシーブ 5 A とトリクレジルホスフェートのカラムを連結する中間セル方式を採用した。このような連結方式を採用することにより、6 成分の混合ガスが理想的に分離された場合のクロマトグラムを模式図で表わせば図-2 のようになる。すなわち、図-1 においてヘリウムガスとともにカラムに送り込まれた混合ガスは、カラム I ではまず O₂、N₂、CO が全く分離されずに検出器 D(A) に到着して (1) ピークが記録されカラム II へ入る。D(A) には続いて CO₂、H₂S が分離されて到着し (2), (3) ピークが記録される。カラム II へ入った O₂、N₂、CO はそれぞれ分離され検出器 D(B) に到着して (4), (5) ピークが記録される。カラム I での保持時間が比較的長い SO₂ は、N₂ が D(B) に到着した後に D(A) に到着し (6) ピークが記録される。最後に CO が D(B) に到着し (7) ピークが記録される。

Fig. 2. Schematic chromatogram.

このように各ガス成分を時間的に重複せずに、どちらかの検出器に到着させるようにするためには、カラム I, II の長さ、カラム温度、キャリアーガスの流量を適当に定める必要がある。種々検討を行なった結果、測定条件をつぎのように定めることができた。

装置：東芝ベックマン社製 GC-2 A 熱伝導度型ガスクロマトグラフ

カラム I：充填剤 トリクレジルホスフェート（クロモソルブ W 担体 60~80 mesh）、固定相液体 1%、長さ 8 m、直径 1/8 インチ、テフロン製カラム

カラム II：充填剤 モレキュラシーブ 5 A (60~80 mesh)、長さ 4 m、直径 1/8 インチ、ステンレス製カラム

キャリアーガス：ヘリウム、流量 17 ml/min

カラム温度：40°C

検出器電流：350 mA

これらの条件で測定した各ガス成分の保持時間および保持比を表-1 に示す。6 種類のガス成分はそれぞれ重複することなく、20 分以内に分離検出することができる。図-3 には 6 成分の混合ガスのクロマトグラムを示した。各ガス成分は明瞭に分離されることがわかる。O₂ および N₂ のピークのように左右対称でないピークが現われることもあるが、ガス注入量が増すと対称ピークになる傾向があり、原因は不明である。

Table 1. Retention time and retention value of gases.

Gas	Retention time (min)	Retention value
Composite	2.8	1.0
CO ₂	2.9	1.0 ₄
H ₂ S	3.9	1.4
O ₂	5.2	1.9
N ₂	6.7	2.4
SO ₂	11.8	4.2
CO	17.2	6.2

Fig. 3. Chromatogram of typical calibration sample comprising of O₂, N₂, CO₂, CO, H₂S and SO₂.

2.2 検出感度

2.1 の測定条件において各ガスの導入量に対するガスクロマトグラムのピーク高さを図-4, 5 に示した。ピーク高さは図-3 に示すようにピークの立ち上がりから頂点までの距離をとった。測定は標準ガスをヘリウムで希釈してガスサンプリングバルブで一定量をカラムに導入して行なった。

Fig. 4. Calibration curves for O_2 , N_2 and CO_2 . Fig. 5. Calibration curves for CO , H_2S and SO_2 .

O_2 , N_2 はガス量とピーク高さがほぼ直線的であり、極めて高感度で検出可能であり検出限界はそれぞれ $0.01 \mu l$ (標準状態) である。 CO_2 は O_2 , N_2 より若干感度は低く、検出限界は $0.02 \mu l$ である。 CO は本法の測定条件では保持時間が最も長く、ピーク幅も広がってくるので相対的にピーク高さは低くなり検出限界は $0.2 \mu l$ である。 H_2S および SO_2 は極めて特徴的な挙動をすることがわかった。すなわち、検出限界はそれぞれ 0.7 , $1.3 \mu l$ であり、それ以下では全くピークを生じなかった。これについて検討を行なった結果、反応性の大きい H_2S , SO_2 がカラム充填剤の担体に吸着されたり、あるいはカラム壁面と反応するためであることがわかった。そこで、 H_2S , SO_2 の分離用カラムにはテフロン製カラムを使用して壁面との反応は無くすることはできたが、充填剤の担体への吸着は避けられず、検出限界は他のガス成分にくらべて大きい。

B(1), (2) : cylinder for carrier gas
 G(1), (2) : regulator
 V(1), (2) : four-port valve
 C : crusher
 T : oven
 I : tri-cresylphosphate column
 II : molecular sieve 5 A column
 D : thermal conductivity cell
 A : amplifier
 R : recorder

Fig. 6. Diagram of apparatus.

Fig. 7. Bubble crusher.

2.3 ガラス泡の内容ガス分析

これまでの検討結果をもとにしてガラス泡の内容ガス分析装置を試作した。そのダイアグラムを図-6に示す。図-6のCはガラス泡を破壊して内容ガスをカラムに送り込む装置であり、写真を図-7に示した。

試料はガラス細工用バーナーで加熱して $10 \sim 15 \text{ mm}$ 程度のキャピラリーにするか、あるいはガラスを研磨して泡が表面近くにできるようにする。

試料泡を図-6の破壊装置に入れ、ヘリウムを B(2) - G(2) - V(2) - V(1) - C - V(2) - air の順に吹き込んで空気を完全に追い出し、ヘリウムと置換させる。つぎに V(1), V(2) を回転して B(1) からのヘリウムが B(1) - G(1) - V(1) - V(2) - C - I - II - の順路に流れるようにし検出器を安定させる。つぎにCのプランジャーを押し下げてガラス泡を破壊し、内容ガスをカラムに送り込んで分析する。分析に要する時間は約 25 分である。

実際にガラス槽窯に発生した泡を分析した結果を図-

Fig. 8. Analysis of bubble in plate glass.

Fig. 9. Analysis of bubble in television tube glass.

8,9 に示す。図-8 は板ガラス中の泡であり、 O_2 25%, N_2 75% の組成で空気の混入したものと推定される。図-9 はテレビ用ガラス中の泡であり、 CO_2 が主成分で O_2 と N_2 が微量であり、バッチに起因するものと思われる。

3. ま と め

ガスクロマトグラフによるガラス泡の分析法を検討

し、 O_2 , N_2 , CO_2 , CO , H_2S , SO_2 の6種類のガス成分をそれぞれ分離できるカラム充填剤およびカラム結合方式をみいだした。また、これにもとづいて、1個のガラス泡試料に含まれる6種類のガス成分を分離定量できるガスクロマトグラフ装置を作製した。本法による各ガスの検出限界はつぎの通りである。

O_2	0.01 μl (標準状態)
N_2	0.01
CO_2	0.02
CO	0.2
H_2S	0.7
SO_2	1.3

本法は装置も比較的安価で分析操作も熟練を必要とせず、分析時間も25分で短いため工場現場での日常分析法としても好適である。

文 献

- 1) V.T. Slavyanskii, E.N. Krentinkova, *Steklo i Keram.* **10**, 11 (1953).
- 2) 岡村恒夫, 宇野達路, 旭硝子研報 **4**, 8 (1954).
- 3) B.J. Todd, *Glass Technol.* **40**, 32 T (1956).
- 4) 牧野一郎, 村上幸郎, 山岸良司, 旭硝子研報 **19** [2] (1969).
- 5) F.R. Bryan, J.C. Neerman, *Anal. Chem.* **34** [2] 278 (1962).
- 6) A.R. Clarke, M. Cable, *Glass Technol.* **8** [3] 82 (1967).
- 7) H. Mairlot, P. Gilard, *Glass Technol.* **8** [5] 123 (1967).

[1/11/1971 受付]