



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ガス吸着クロマトグラフィーの試作と応用
Author(s)	大越, 純雄; OHKOSHI, Sumio; 藤田, 勇三郎 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 15, 1-10
Issue Date	1958-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22520">https://hdl.handle.net/2115/22520</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_P1-10.pdf



## ガス吸着クロマトグラフィーの試作と応用

大越 純雄   藤田勇三郎   管   孝男

(北大触媒研究所)

(昭和 33 年 1 月受理)

### Construction of Gas-Adsorption Chromatography and its Application

Sumio OHKOSHI, Yuzaburo FUJITA and Takao KWAN

#### Abstract

A conventional gas adsorption chromatographic apparatus was constructed with materials readily available in this physicochemical laboratory. Gas-adsorption chromatography was then investigated as a tool for quantitative analyses of low boiling gases such as air, carbon monoxide, methane, acetylene, carbon dioxide, ethylene and ethane.

Activated charcoal was found to be better adsorbent to separate the sample gases than silica gel and powdered brick. Using hydrogen as a carrier gas, air, carbon monoxide and methane were separated within a retention time 10 min with charcoal column length 2.5 m, column temperature 45°C and flow rate 38 ml per min. Complete separation of air, methane, acetylene, carbon dioxide, ethylene and ethane was also possible under a similar experimental circumstances except at the column temperature 148°C.

The relation of the gas amount taken for analysis with the area under a peak in the chromatogram was determined beforehand with most of the sample gases. A known mixture of the gases was then passed through the column to obtain an adsorption chromatogram. The amount of the gas taken and the one calculated from the peak area were compared with the following results:

	Air	CO	CH <sub>4</sub>	CH≡CH	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
Amount of gas taken cm <sup>3</sup> STP	1.0	0.86	0.88	2.3	2.3	2.2
Amount of gas calc. cm <sup>3</sup> STP	0.99	0.85	0.88	2.3	2.2	2.1

#### §1. 緒 言

ガス吸着クロマトグラフィーは多成分のガスを、吸着媒を充填した、長いコラムに通じ、液体の蒸溜分別のようにガスを吸着分離せしめることである。出口に適当な検知計を用いれば試料ガスの定性、定量分析をおこなうことが出来、従つて気体反応の研究には、質量分析器、赤外分光器等と相並んで利用価値がある。触媒反応で例えば  $\text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{H}_2 = 2 \text{CH}_4$  のように

モル数の変化のない、しかも化学分析のわずらわしい反応には、クロマトグラフィーは威力を発揮することが出来るし、最近この方法を活用して触媒の研究が進められはじめた<sup>1)</sup>。

我々はかねがねガス吸着クロマトグラフィーで  $H_2$ ,  $HD$ ,  $D_2$  のような同位元素ガスを分離定量することが出来るかどうかに興味をもっていたが、本報ではかかる研究の準備として先ず低沸点ガス即ち air,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CH \equiv CH$ ,  $CO_2$ ,  $CH_2 = CH_2$ ,  $CH_3 - CH_3$  等の吸着クロマトグラフィーを研究した。

これ等のガスは一酸化炭素の酸化、エタンの水素化分解、エチレンの水素化等、触媒の基礎研究にしばしば利用される反応の反応ガス又は生成ガスであり、クロマトグラフィーによる分析のテクニックを確立しておくことは望ましい。

研究の結果はガスクロマトグラフィーが従来のガスピペットを用いる化学分析に充分匹敵し得る性能をもつこと、且つ物理化学の実験に常用している手持資材で極めて容易に設備し得ることがわかった。以下これ等の結果について報告する<sup>2)</sup>。

## §2. 装置及び操作

ガス吸着クロマトグラフィーの装置は Fig. 1 の系統図に示されるように、(1) 先ずポンペの水素又はヘリウムを精製しキャリアガスとして、流量調整器で一定流速に保ち、吸着媒の充填してあるスパイラルコラムに送り込む。(2) コラムの手前には試料ガス注入口を設け例えば注射器を用いて試料ガスを流れているキャリアガスに注入する。(3) コラムの前後には夫々気体検知器がある(熱伝導度計を用いた)。前の方は標準サーミスターでキャリアガスのみ、後の方は検知サーミスターでキャリアガス+試料ガスに触れ、その熱伝導度差が Fig. 3 a の回路で

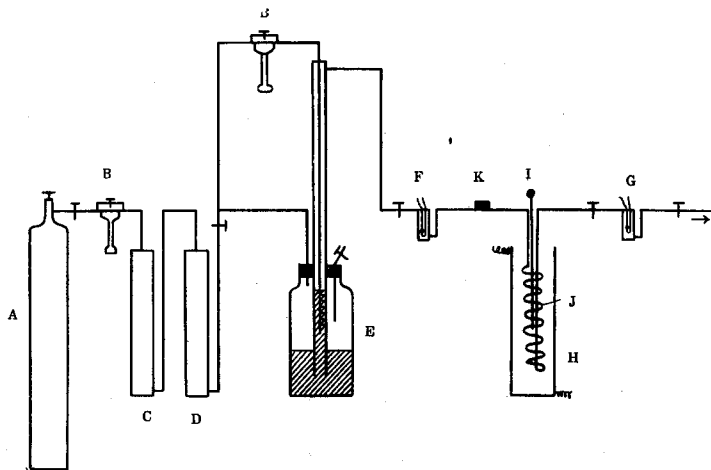


Fig. 1. ガス吸着クロマトグラフィー装置

A: ポンペ ( $H_2$  又は  $He$ )    B: 流量計    C: ソーダライム管  
 D: シリカゲル管    E: 流量調整器    F: 標準サーミスター  
 G: 検知サーミスター    H: 電気炉    I: 温度計    J:  
 スパイラルコラム    K: 試料ガス注入口

- 1) 例えば W. K. Hall and P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc. 79, 2091 (1957).
- 2) この研究にたずさわっているとき、同様の目的の研究報告が東独触媒研究所で既におこなわれたことを知った。K. Wencke, Z. Chem. Technik 12, 728 (1956).

読まれる。

自動記録計があれば勿論これで記録させればよいが、ストップウォッチと mv メータでも間にあう。ここでは後者の方法をとつた。次に装置の二、三の要所を詳述しよう。

**キャリアガスの送入**

キャリアガスは水素、ヘリウムに限つたことはない、只これ等のガスの熱伝導度係数は他のガスのと特に大きくちがうから、他ガスの存在を比較的鋭敏につかまえて得ただけである。キャリアガスの送入で最も重要な点は流速を一定に保つことである。流速が動揺しては、あとでのべるように試料ガスのピークの位置、面積が変動して、正確な分析は出来ない。

手軽に製作出来、しかも性能のよい流量調整器として我々の採用したのは<sup>3)</sup> Fig. 1 でわかるように約 2 l の広口ガラスびんに流動パラフィンを入れ内径 1.6 cm のガラス管内に内径 0.7 cm、長さ 100 cm のガラス管を差込んだもので、キャリアガスの圧が増すと、太いガラス管内の流動パラフィン面が上昇し、細いガラス管を通じてガスの流れがおそくなる。逆に圧が減少すると流動パラフィン面は降下して、ガスが流れやすくなり一定流速を維持するようにはたらく。この調整器でキャリアガスの流量は約 30 分の測定時間では 0.2 cm<sup>3</sup>/min 範囲内で恒定を保つことが出来た。

**試料ガスの採取と注入**

精製した試料ガスは Fig. 2 a に示されるような真空ラインに連結されたフラスコに保存され、テプラーポンプで試料ガスをゴム管で連結されたところへ大気圧をややこえるぐらい導入し、注射器で所要量を採取した。二種以上の試料ガスも同様の方法で次々に同じ注射器に所要量吸込めばよい。Fig. 2 b の装置は精製された試料ガスが大気圧で流れ出てくる場合コック C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> を開いてコック C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> にはさまれる既知容積の部分へ採取し、キャリアガス中に送入し得るようにしたものである。この方法は触媒反応を流動的におこなう場合の生成物の分析には

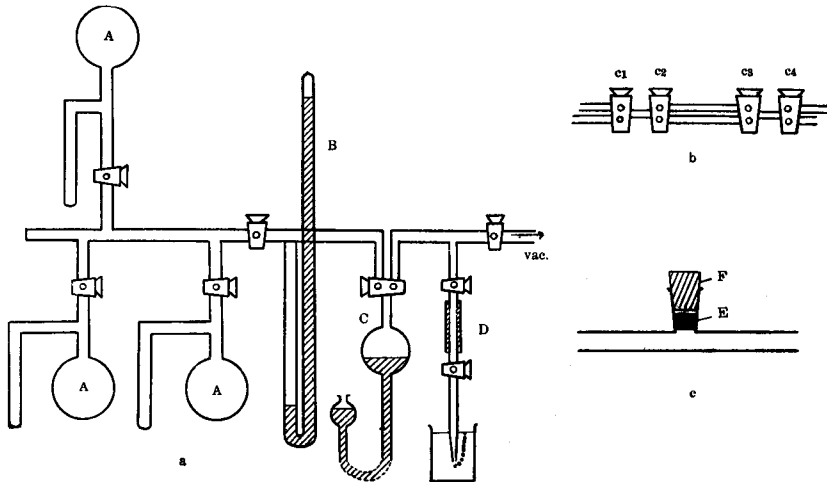


Fig. 2.

- a: 試料ガスの採取
- A: 試料溜フラスコ
- B: 圧力計
- C: テプラーポンプ
- D: ゴム管
- E: 生ゴム
- F: ゴム栓
- b: 試料ガス採取器
- c: 注射器による試料ガス注入口

3) R. A. Hall, J. Sci. Inst. 32, 116 (1955).

よい。本研究では主として注射器を用いコラムの前に Fig. 2c のような注入口を設けて試料ガスを注入した。

### 試料ガスの検知及び記録

検知方法としては熱伝導度法を採用した。熱伝導度セルには容量が小さく、温度係数の大きいサーミスターを使用した。使用したサーミスターは真空計用として市販<sup>4)</sup>されている直熱型ビード状のもので径 1 mm で、セルを非常に小さく作ることができる。サーミスターの特性を水素 1 気圧、器壁温度 10°C で実測した結果は Fig. 3b である。

サーミスターは光伝導性を示すので、器壁を黒く塗り光を遮断する必要がある。又主成分が酸化物なので、キャリアガスに水素を使用する場合、動作状態で還元されて性質が変化のおそれがあるが、ビードの温度の低い我々の場合 (70°C ぐらい) にはそのような心配はなかつた。但し高沸点物質の検知にサーミスターを使用する場合にはセルの温度を上げなければならないから、そのような場合には被覆型サーミスターを使用した方が安全である。ブリッジ回路には市販のラジオ部品を使用した。固定抵抗としては二重巻線抵抗を、又可変抵抗には通信機用巻線抵抗を使用し、Fig. 3a の様な回路でシャーシ上に組立てた。

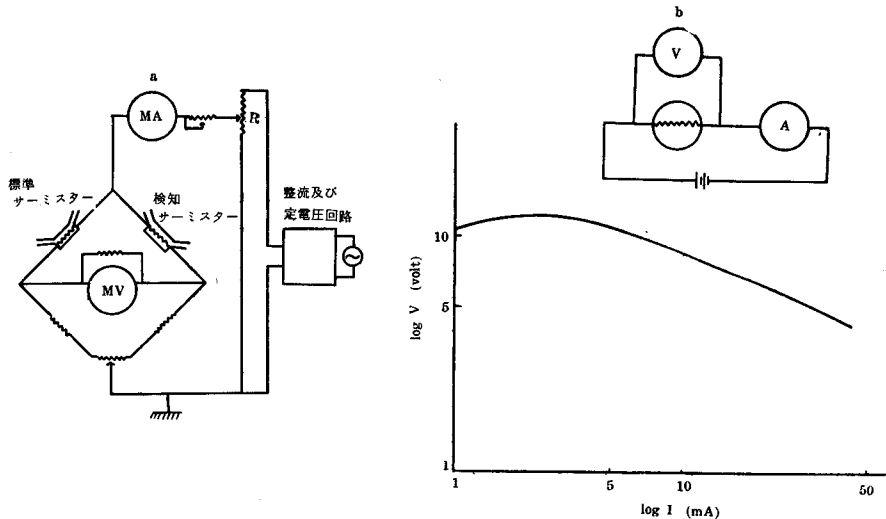


Fig. 3.

a. ブリッジ回路 b. サーミスター特性図

電源としては安定化した交流を整流し定電圧放電管回路で安定化し、ブリーダ抵抗  $R$  より取り出し全回路に 8 mA の電流を通じた。熱伝導度セルにサーミスターを使用した場合は、熱線を使用した場合にくらべてブリッジ回路の抵抗が大きくなり、必要な電流を通ずる為には回路に高電圧を加えなければならないので、高価で然も保持に不便な蓄電池を使用するより、安価で安定な上述の定電圧装置を使用した方が有利である。

セルで一番問題になる点はセルの器壁の温度変化が、クロマトグラムの基線のドリフトとなつて現われて来ることである。水道の水を恒温源につかうことは便利であるが、約 0.3°C のフラクチュエーションがありクロマトグラムにドリフトを与えることがわかつた。それで氷を入

4) 東京、大泉製作所 OSB5 型

れたデユワーびんに標準，検知両セルを入れ (Fig. 4)，攪拌器で激しく攪拌して温度を完全に一定に保つようにした。

標準，検知2個のサーミスターをブリッジに組込み，その不平衡電圧をmvメーターで読んだ。不平衡電圧はかなり大きいので感度を落して使用した。mvメーターの記録は普通10秒間隔にとり変化の激しいときは5秒間隔に記録した。

### §3. 試料

試料ガス：以下のガスを試料ガスとしてもちい，そのクロマトグラムをしらべた。

空 気：大気をソーダライム管を通し水分，炭酸ガス等を除き，試料溜フラスコ Fig. 2 a に保存した。

メ タ ン：無水醋酸ソーダとソーダ石灰の混合物を加熱し，発生したメタンガスを濃硫酸を含む洗滌びんを通し，真空装置内へ導入し液体窒素でメタンを凝固し軽く二，三回排気してから試料溜フラスコに保存した。

アセチレン：炭化石灰に水を滴下し発生したガスを苛性加里水溶液を含む洗滌びん2個，重クロム酸水溶液及び塩酸酸性の塩化第二水銀水溶液を含む洗滌びんを夫々通した後，真空装置内に導入し液体窒素で凝固し空気その他のガスを排気，二，三回蒸溜して，その都度中間部をとり試料溜フラスコに保存した。

エチレン：熱濃硫酸にアルコールを滴下し発生するエチレンを水，及び苛性加里水溶液に夫々通した後，アセチレン同様に真空装置内で精製保存した。

炭酸ガス：大理石と塩酸からキップの装置により発生させ濃硫酸を通した後，アセチレン同様処理し保存した。

一酸化炭素：熱濃硫酸に蟻酸を滴下し発生した一酸化炭素を苛性加里水溶液で洗滌後液体酸素トラップを通過させ，水分等を除き試料溜フラスコに保存した。

エ タ ン：市販燃料のプロパンガスに不純物として混じっているエタンを使用した。

吸 着 媒：活性炭素，シリカゲル，粉状レンガ等の吸着媒を用い試料ガスの吸着分離能をしらべた。

活性炭素：カールバウム社製活性炭素を40~60 meshのふるいに掛けて粒を揃えた。これを石英管に入れ1,100°Cに加熱しながら水素ガスを通したものを使用した (結果は Fig. 6 参照)。又関東化学株式会社一級活性炭素も40~60 meshに粒を揃え，コラムに充填して320°Cに保ち，真空ポンプで4時間排気し水分及び吸着しているガス等を除いた (結果は Fig. 7 及び 8 を参照)。

シリカゲル：和光純薬工業株式会社製シリカゲルを空気中で100°Cに熱し，冷却後40~60 meshに揃えコラムに充填したがシリカゲルは多量の水分を発生するので約500°Cに熱しつつ真空ポンプで長時間排気し更に300°Cでかわいた水素を通じた。このシリカゲルで試料ガス分離を行つたが分離能は活性炭素に劣る。一般にコラム温度を下げると分離能が増すが保持時間 (試料ガスを注入してから，その存在がレコーダに反映されるまでの時間) が長くなつて短時

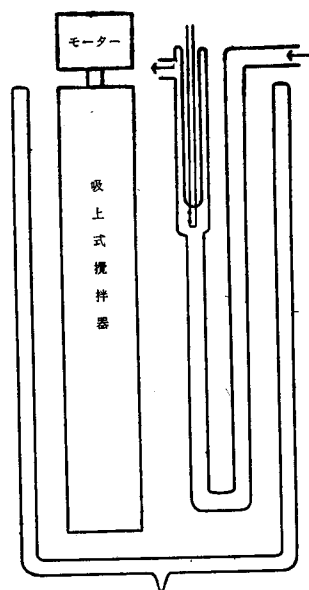


Fig. 4. 0°Cに保たれた標準，検知両セル

間に分析を完了することが出来なかつた。

粉状レンガ： 建築材料用レンガを40~60 meshに砕いたものを長さ400 cm, 内径0.65 cmのコラムに充填し約500°Cに熱して真空ポンプで水分、及び吸着しているガス等を排気して除いた。炭酸ガス及びアセチレンの分離を20°Cと0°Cのコラム温度で夫々こころみた。シリカゲルとほぼ同様の性能をもつ。シリカゲル、粉状レンガは共に本研究の目標としている低沸点ガスの吸着クロマトグラフィーには適当な吸着媒ではなかつた。

#### §4. 空気、一酸化炭素、メタンの吸着クロマトグラム

今既知量の試料ガス種類を、例えば注射器で試料送入口から、流れているキャリアガス中に注入したとしよう。試料ガスは吸着コラムを通過して、検知サーミスターに触れ、この間だけレコーダーとして用いられたmvメーターに変化がおり、時間対mvの関係はFig.5の右下に示されるような形のピークとなる。注入してからこのピークの現われるまでの時間即ち保持時間で試料ガスの定性分析を、又ピークの面積で定量分析をおこなつてみよう。

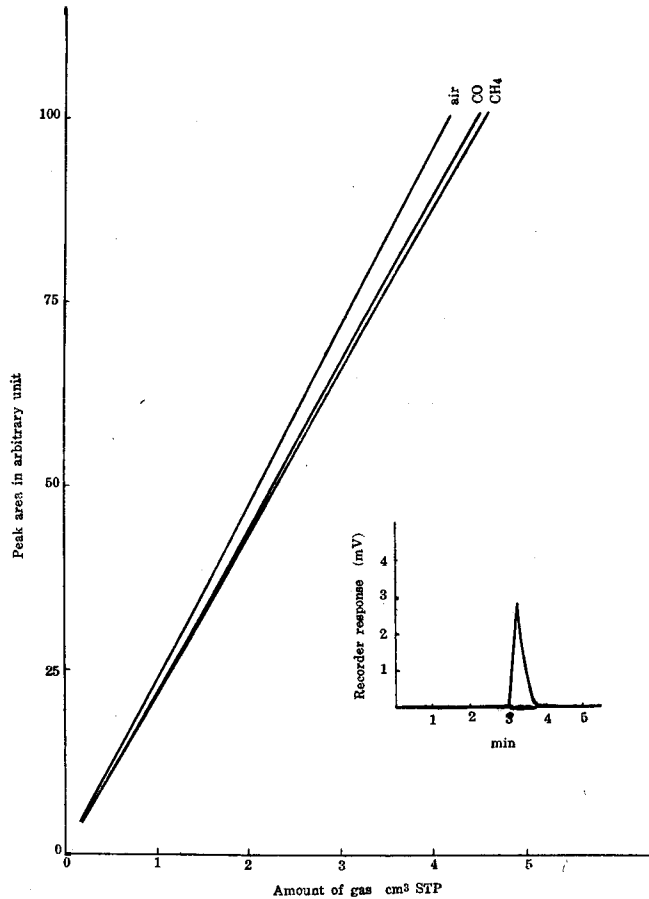


Fig. 5. 注入した純ガスの容量 (cm<sup>3</sup>STP) とピーク面積の関係

コラム充填物： 活性炭素 40~60 mesh      コラム温度： 45°C      コラムの長さ： 250 cm      キャリアガス： 水素      コラムの内径： 0.4 cm  
 キャリアガス流速： 38 cm<sup>3</sup>/min

試料ガスが二種類以上ある場合には、若し吸着コラムのガス分離能が許せば、その数、その量に応じたピークがあらわれここにクロマトグラムが得られる。ある既知量の試料ガスに対応するピークの位置及び面積はキアリアガスの流速、吸着剤の種類、温度或いはコラムの長さ等に依存するから、定性、定量何れをとわずそのガスについて、与えられた実験状況下であらかじめ検量をしておかななくてはならない。

分析に便利な実験状況は試料ガスがなんであるかによつてちがう。例えば空気を窒素と酸素に分離定量するにはシリカゲルを吸着媒として用いたのでは、コラムの長さ、温度又はシリカゲルの熱処理等いろいろ変えてみたが、プラクテカルな実験状況を得るに極めて困難であつた。活性炭素はシリカゲルに比べて分離能はすぐれているが、それでもコラムの温度を $0^{\circ}\text{C}$ 以下に保たねば分離がおこらない。若し試料ガスが空気と一酸化炭素及びメタンを含む場合、然も空気の窒素及び酸素の分離定量も要求される場合、 $0^{\circ}\text{C}$ 以下の実験状況では一酸化炭素とメタンの保持時間が非常に長くなり実際的ではない。このような場合はコラム温度を上昇させつつクロマトグラムをとるか、又は二回にわけて夫々がう一定温度で試料ガスを通じ、成分ガスの全分析をおこなつてもよい。

ここでは空気の“分離”を犠牲にして、空気、一酸化炭素及びメタンの三成分を含む試料ガスのクロマトグラムを10分以内で得るために、カールバウム社製活性炭素を吸着媒に用いて、便利な実験条件をしらべ一応 Fig. 5 に附記した条件をえらんで分析をおこなつた。

このような条件で空気、一酸化炭素、メタンの三種のガスについて夫々ガス量とピーク面積の関係を求めたところ Fig. 5 で示されるように直線関係で与えられることがわかつた。ある特定のガスの保持時間はガス量に殆んど無関係であつた。従つて、保持時間及び Fig. 5 の関係を基礎にして、これら試料ガスの分析が出来る。Fig. 6 にはこれら試料ガスの既知混合容量をとりそのガスクロマトグラムをレコードした一例を示す。注射器で採取した夫々のガス容量と、クロマトグラフィーにかけて得られたクロマトグラムから Fig. 5 の関係を用いて算出したガスの量とを比較してみると第1表のような成績が得られた。

先に述べた通り注射器はいろいろのガスをガス容器から連続採取するのは便利であるがガス量の正確な測定には不適當であり、数パーセントの誤差は免かれないから、第1表の成績は満足すべき一致と云えよう。

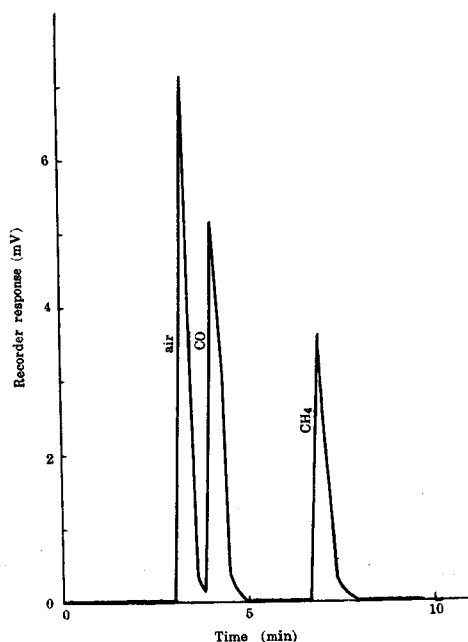


Fig. 6. 空 気、一酸化炭素、メタンの吸着クロマトグラム

コラム充填物：活性炭素 40~60 mesh    コラム温度： $45^{\circ}\text{C}$     コラムの長さ：250 cm    キアリアガス：水素    コラムの内径：0.4 cm    キアリアガス流速：38  $\text{cm}^3/\text{min}$

第 1 表

	採取ガス量 ( $\text{cm}^3\text{STP}$ )	ピーク面積よりのガス量 ( $\text{cm}^3\text{STP}$ )
空 気	1.0	0.99
一 酸 化 炭 素	0.86	0.85
メ タ ン	0.88	0.83

§5. 空気, メタン, 炭酸ガス, アセチレン, エチレン,  
エタンの吸着クロマトグラム

このように沸点のかなりちがう6種類のガスのクロマトグラムを一定のコラムの温度で、20~30分以内で得ることは難しく、試料ガスを送入した後、直ちにコラムの温度を上昇させるのが常とう手段である<sup>5)</sup>。しかしコラム温度を変えるとキャリアガスの流速も変ってくるので定量分析の目的に添わない。著者等は活性炭素を用い一定コラム温度でこれらのガスが短い保持時間で分離される条件をしらべた。Fig. 7はそのクロマトグラムである。

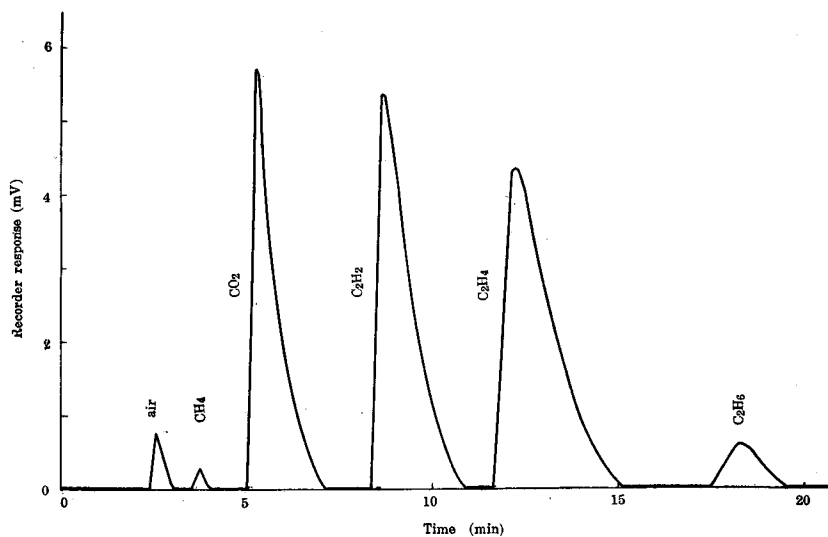


Fig. 7. 空気, メタン, 炭酸ガス, アセチレン, エチレン,  
エタンの吸着クロマトグラム

コラム充填物: 活性炭素 40~60 mesh    コラムの温度: 148°C  
 コラムの長さ: 200 cm    キャリアガス: 水 素    コラム  
 の内径: 0.65 cm    キャリアガス流速: 38  $\text{cm}^3/\text{min}$

アセチレン, 炭酸ガス及びエチレンについて夫々のガス量対ピーク面積の検量線をもとめ、これに基づいて Fig. 7 のクロマトグラムの定量分析をおこなった結果は第 2 表のとおりである。

Fig. 7 の試料ガスはフラスコに保存した精製された炭酸ガス, アセチレン, エチレン, 及び市販燃料のプロパンガスの混合ガスである。空気, メタン, エタンはプロパンガス中の不純

5) 例えば S. A. Greene and H. Pust, Anal. Chem. 29, 1055 (1957).

第 2 表

	採取ガス量 ( $\text{cm}^3\text{STP}$ )	ピーク面積よりの量 ( $\text{cm}^3\text{STP}$ )
アセチレン	2.3	2.3
炭酸ガス	2.3	2.2
エチレン	2.2	2.1

物としてクロマトグラムにあらわれた。プロパンはこの状況では 30 分以上の保持時間を持つておりこのクロマトグラムには現われない。

Fig. 8 はヘリウムガスをキアリアガスにつかつたもので共存水素の検出も可能なことを示す。

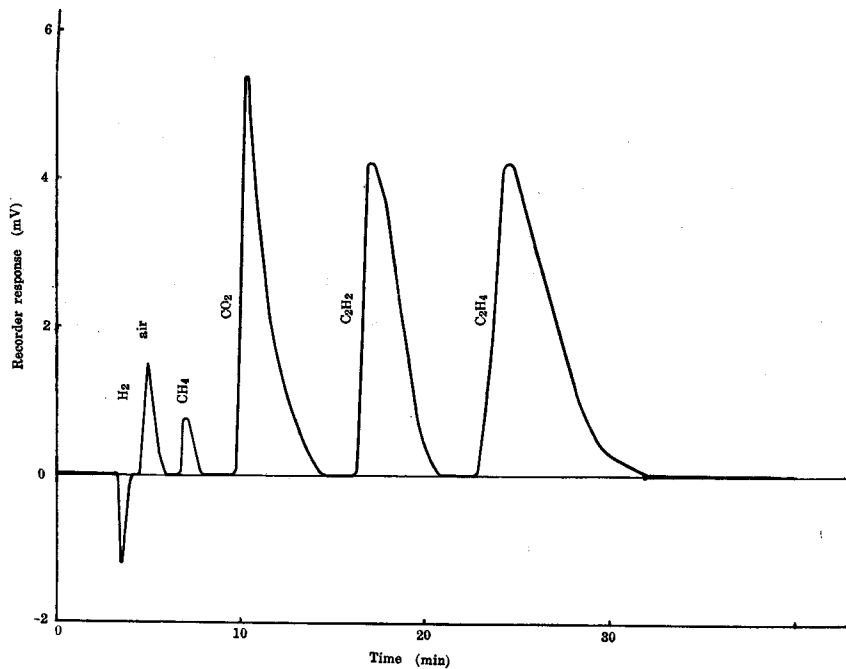


Fig. 8. ヘリウムをキアリアガスに用いたクロマトグラム  
実験条件は Fig. 7 のとはほぼ同じ\*)

### §6. む す び

低沸点のガス試料の定性、定量分析をガス吸着クロマトグラフィーを利用しておこなつたが問題は定量に対するその精度と感度であろう。定量の精度は第 1 表及び第 2 表の成績では悪くて約 5% である。この結果はかんばしくないがある試料ガス—定量について幾度もクロマトグラムをレコードして得られる誤差であつた。換言すれば Fig. 5 の検量線のもつ不正確度因るものである。注射器でガスの容量を読む方法を採用したこの研究のしからしめる結果であろう。緒言でのべたような触媒反応の研究にこの分析方法を用いる場合はもつとキチンとした方法で

\*) ヘリウムの流量は約  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  である。

検量線を求めればよりよい精度で定量分析ができると思う。

感度の問題については、この報告では寧ろ感度をおとしてレコードしたがブリッチ回路の性質に依存するから必要に応じて感度を更にあげることが出来る。クロマトグラフィーの微量ガスの検出能については今後研究してみたい。

空気中の酸素、窒素の分離が困難であつたことは予期しなかつたが、この研究では分離のための必要条件について若干の知見が得られたのでこれらを参考にして  $H_2$ , HD,  $D_2$  の吸着分離を試みる計画である。

**校正のさい追記：**  $H_2$ , HD 及び  $D_2$  の吸着分離が可能であるという見通しを得たのでここに追記する。  $H_2$  (ボンベ入通常の水素) をキアリアとして用い、 $H_2+HD+D_2$  試料ガス 5.75 cc を市販 molecular sieve 5A を充填した長さ 40 cm のコラムに、コラム温度  $-195^\circ C$ 、流速 45 cc/min で通したところ、クロマトグラムとして殆んど重なり合わない二つの明瞭なピークが得られた。retention time は夫々 4.5 及び 5.5 分である。試料ガス中の  $H_2$  はキアリアガスと同じで、クロマトグラムに出現する筈はないから、これら二つのピークは HD 及び  $D_2$  に対応する。試料ガスとして 99.5% の  $D_2$  を用い、その retention time を測定したところ 5.5 分であつた。従つて前のピークは HD、後のものが  $D_2$  と確認された。このように  $D_2$  と HD が分離されたのでガスクロマトグラフィーが水素同位元素  $H_2$ , HD 及び  $D_2$  の新しい分析手段として利用されることになり、目下この分析法を確立するための研究を続行中である。

$H_2+HD+D_2$  試料ガスは、通常の水素と 99.5% 以上の  $D_2$  を 1:1.8 の比に混ぜ、還元ニッケル約 2 g に  $100^\circ C$  で 3 日以上接触させたものを用いた。