

ガスクロマトグラフィーによる 微量一酸化炭素, 炭酸ガスの分析

Gas Chromatographic Analysis of Traces of CO and CO₂

永井 久 晃* 打木 英 夫*
Hisaaki Nagai Hideo Uchiki

要 旨

微量の一酸化炭素の分析法には種々の方法があるが、筆者らは、還元法を用いるガスクロマトグラフィーについて検討した。すなわち、微量の一酸化炭素を還元ニッケル触媒を用いて、水素によりメタンに還元し、これをガスクロマトグラフィーの高感度検出器 FID で検出する方法である。その結果、大気中の数 ppb の一酸化炭素を再現性良く測定でき、しかもじゅうぶん実用性のあることを明らかにした。また炭酸ガスについても、一酸化炭素と全く同じようにして検出できることを明らかにした。分析に要する時間は約 3 分である。

1. 緒 言

現在、公害で大気中の微量の一酸化炭素（以下 CO と略記）が問題になっているが、最近、各方面で微量の CO および炭酸ガス（以下 CO₂ と略記）を、迅速に分析する要求が多くなっている。そこで筆者らは、ガスクロマトグラフィー（以下ガスクロと略記）を用いる方法について検討を行なった。ガスクロの高感度検出器には FID があるが、CO、CO₂ のような無機成分に対しては感度を持たない。したがって、大気中の CO のような微量の CO を、ガスクロで分析することは非常に困難なのが現状である。ところが、Porter 氏⁽¹⁾⁽²⁾らは、CO を CH₄ に還元し、FID で検出する方法により、数 ppm 程度の CO を検出できたことを発表している。そこで筆者らは、この還元法により、1 ppm 以下の CO を検出するための検討を行なうと同時に、その実用性について検討し、あわせて CO₂ についても検討した。なお日立 063 形ガスクロは、主恒温槽のほかに、小形の検出器用恒温槽を持っており、これをそのまま、還元反応槽として使用できるので、この種の反応ガスクロを行なうのにきわめて適していることがわかった。

2. 実 験 方 法

2.1 ガスクロ充てん剤および試薬

CO, CO ₂	標準ガス	ガスクロ工業	99.9% 以上
N ₂ , H ₂	ガス	日立酸素	99.9% 以上
He	ガス	AIRCO 巴商会	99.999% 以上
C-22		ガスクロ工業	60~80 メッシュ
活性炭, モレキュラーシーブ		ガスクロ工業	30~50 メッシュ
Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O		和光純薬	特級

2.2 器具および装置

ガスクロマトグラフ	日立 063 形	検出器 FID
気体試料導入装置	日立 063-0913 形	1 ml, 5 ml
真 空 ポ ン プ	日立 4 VP-C 2 形	200 W 100 ml/min
水銀マノメータ	日立 GM-1 形	

2.3 還元ニッケル触媒の製法

- (1) 硝酸ニッケルの飽和水溶液を作る。真空にできる容器を使用する。
- (2) これに必要な量の C-22 をつける。真空に引き、5 分間ほど保ち、C-22 中の気泡(きほう)を除いたのち、常圧に戻して一夜つける。
- (3) 傾斜法により、水溶液を除き、110℃ で一夜乾燥する。
- (4) 400℃ で 5 時間焼成する。

* 日立製作所那珂工場

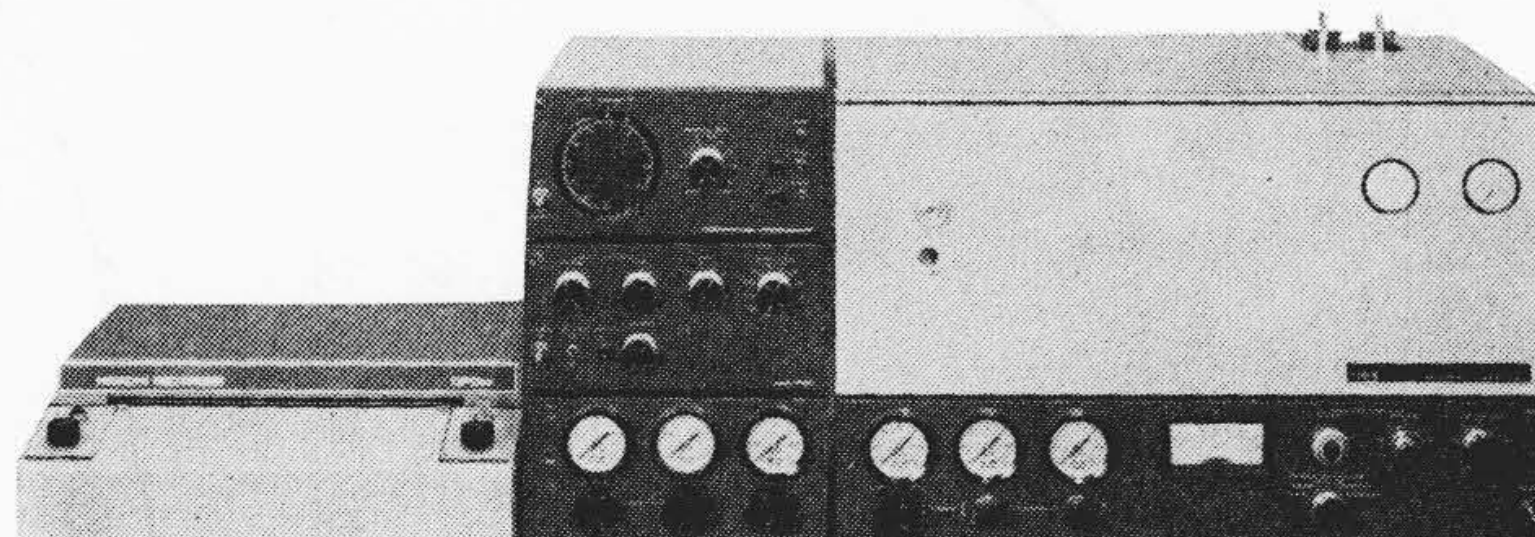


図 1 日立 063 形ガスクロマトグラフ

- (5) ガスクロ用ステンレスパイプ、内径 3 mm、長さ 20 cm に詰め、水素を通して 350℃ で一夜還元する。

2.4 標準ガス試料の作製

ガラス製すり合わせ容器に、置換法により He ガスを満たし、計算量の純粋な CO、CO₂ をマイクロシリンジで注入する。

2.5 定 量 方 法

標準ガス試料を、マノメータ、真空ポンプ、気体導入装置を用いてガスクロマトグラフに注入し、絶対検量線法により定量を行なう。

2.6 ガスクロ条件

2.6.1 CO 分析条件

カラム	モレキュラーシーブ 13X	内径 3 mm φ × 2 m
	使用前	350℃ で 12 時間焼成
カラム恒温槽	90℃	
キャリアガス	N ₂	50 ml/min

2.6.2 CO₂ 分析条件

カラム	活性炭	内径 3 mm φ × 1 m
	使用前	350℃ で 12 時間焼成
カラム恒温槽	70℃	
キャリアガス	N ₂	50 ml/min

2.7 流 路

日立 063 形ガスクロマトグラフに図 2 の流路を組み入れた。図に示すとおり、反応槽には、還元ニッケル触媒を入れる。還元用の水素を、触媒カラムの前に入れ、それをそのまま FID 用燃焼ガスとして使用した。なお反応槽は、日立 063 形ガスクロマトグラフの検出器用恒温槽を、そのまま使用したもので、温度制御感度は ±0.1℃ である。

3. 実験結果およびその考察

3.1 CO、CO₂ の還元率と反応槽温度との関係

図 3 に示すとおり、CO、CO₂ で同じような結果が得られた。すなわち反応槽温度 190℃ 付近より還元反応が始まり、310℃ 付近で最高に達し、あとは一定状態となる。したがって反応槽温度を 310

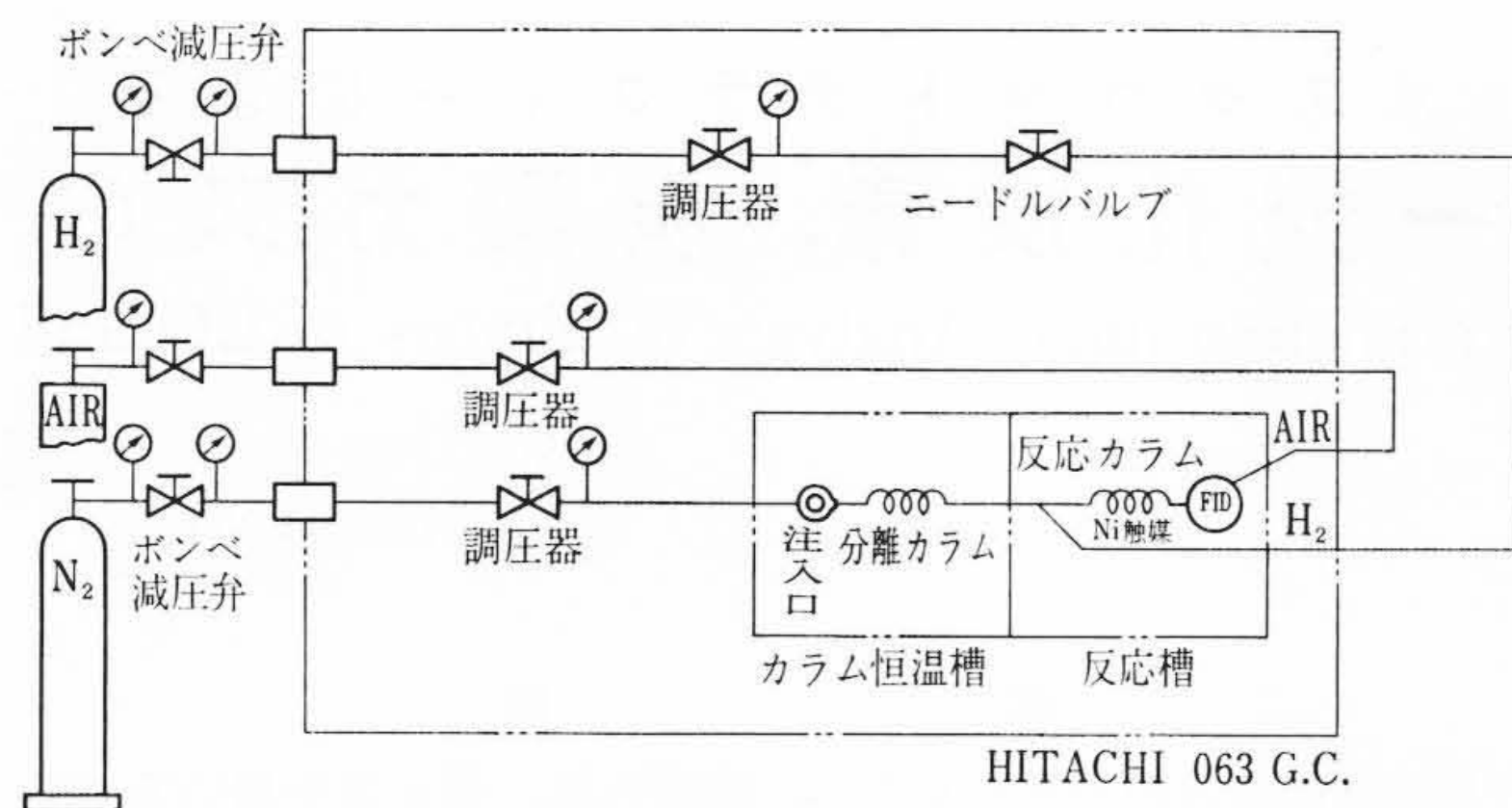
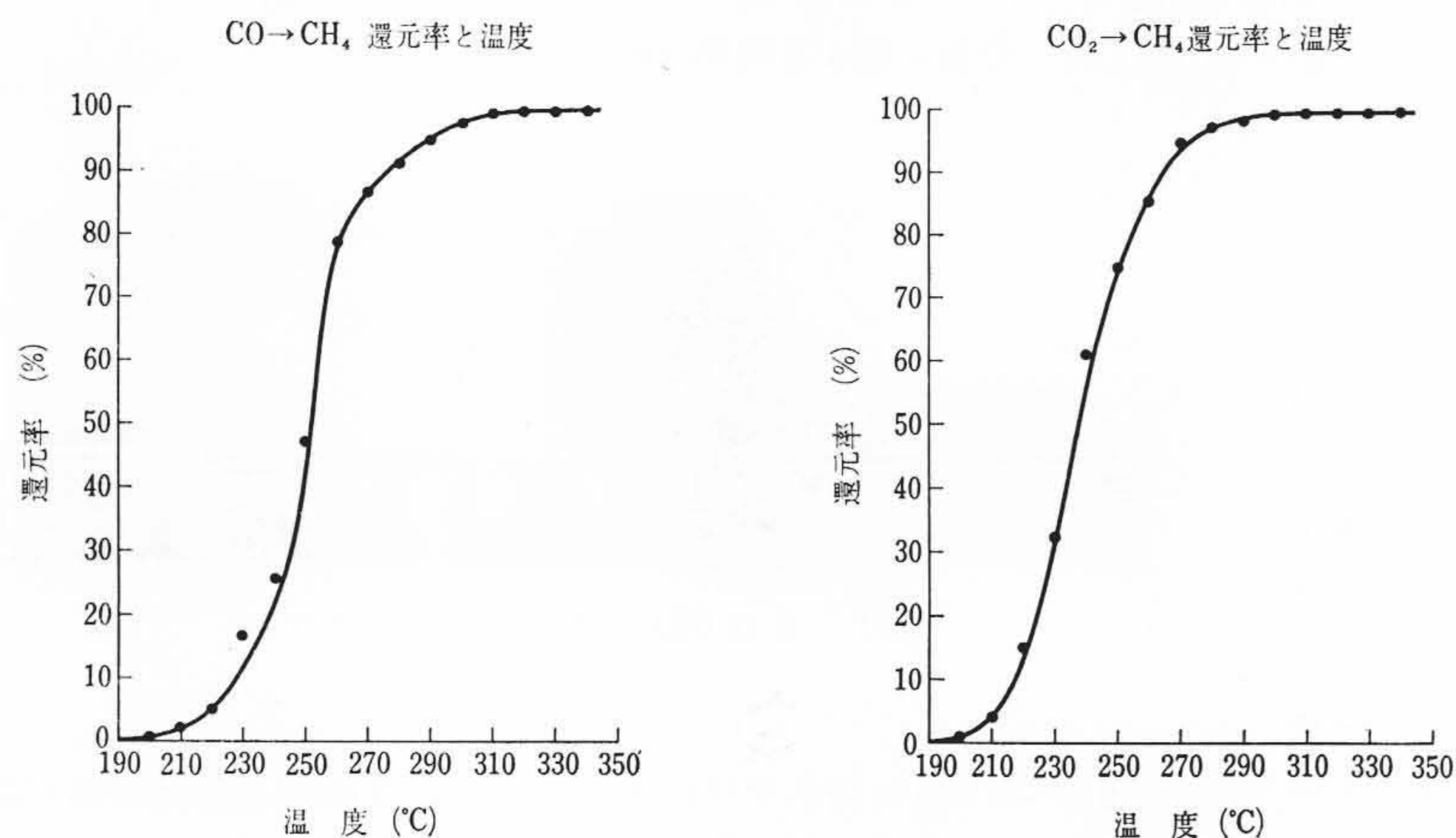


図2 流路図

図3 CO, CO₂ の還元率と反応槽温度との関係

℃以上にすれば、安定した状態で、しかも最も感度よくCO, CO₂を検出できることがわかる。この場合、還元率100%とは必ずしも化学的に反応が100%進行した意味ではなく、一定状態に達したところを100%とした。しかし実際には、CO, CO₂とも還元が100%近く行なわれているものと思われる。これは同じ濃度のCH₄との面積比から推察される。なお、反応槽温度が高くなるに従い、試料中のO₂によるショックピークは大きくなる。350℃以上になると非常に大きくなり、あとから溶出するCH₄, CO, CO₂の検出が不可能になる。したがって反応槽温度は、310℃付近にすることが必要である。

3.2 水素量と還元率との関係

CH₄, CO, CO₂の混合試料を作り、CO/CH₄, CO₂/CH₄のピーク面積比と、水素量の変化との関係を図示すると図4のようになる。すなわち、CO/CH₄, CO₂/CH₄とも、水素量に関係なく一定であることがわかる。したがって、水素量はFID検出器が消炎しない量以上であれば、還元率に関係ないことがわかる。したがって水素量は、FID検出器の感度を最高にする量にすればよい。

なお、水素量と、試料中のO₂によるショックピークとの関係をみると、水素量が多くなるに従い、ショックが大きくなることがわかった。

3.3 微量のCO, CO₂の分析

3.1, 3.2の実験結果から、CO, CO₂を最も感度良く検出できる条件として、反応槽温度は310℃、水素量はFIDの感度を最も高くする量に選び、CO, CO₂の検出を行なった。

3.3.1 COの分析

図5に示すとおり、2ppbのCOを検出できた。これはPorterらの報告数ppmの約1,000倍の検出感度である。Porter氏らは、カラムに、モレキュラーシーブ5Aを使っているが、5Aでは

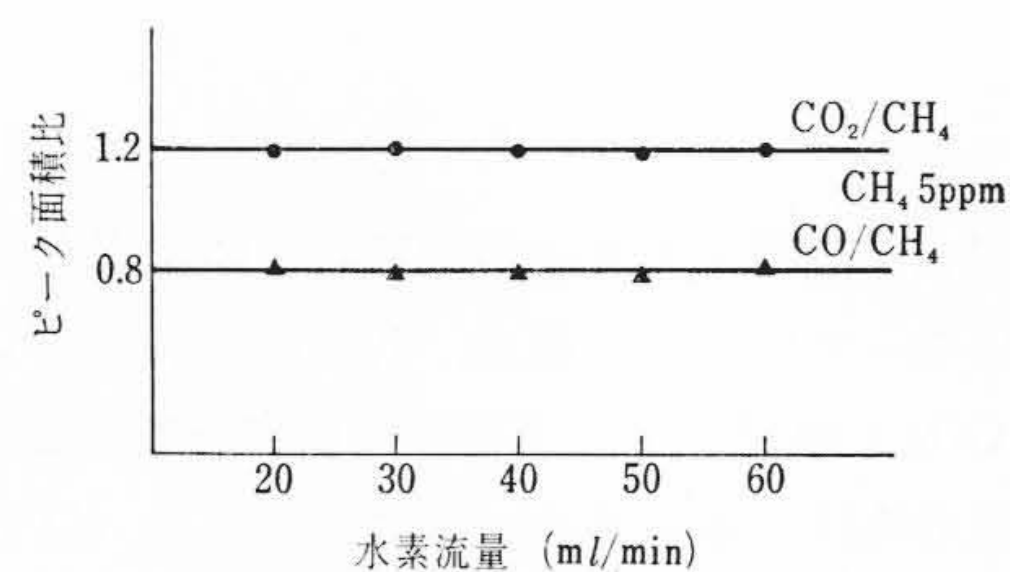


図4 水素流量と還元率の関係

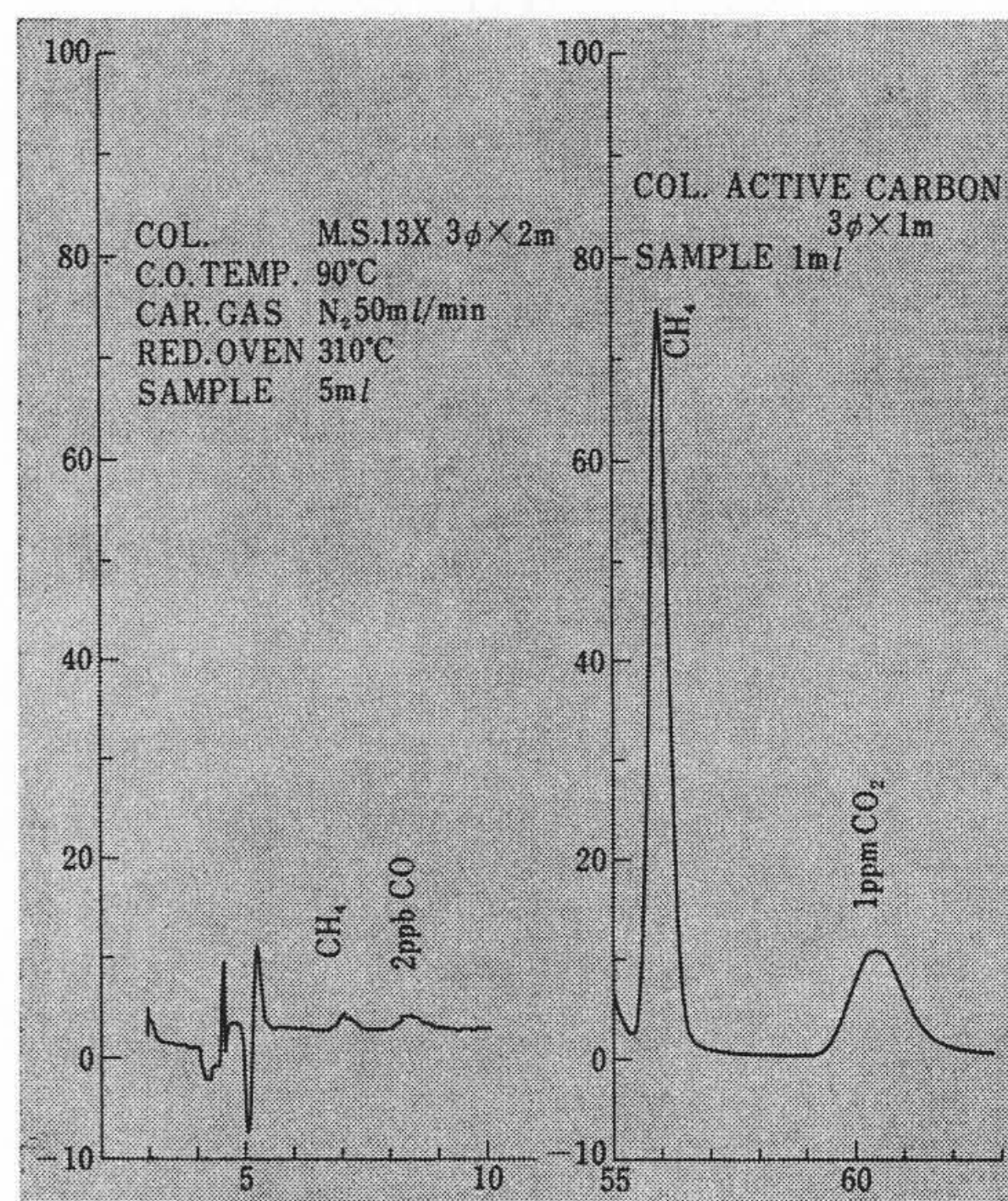


図5 微量COの分析

図6 微量CO₂の分析

COの溶出時間が遅く検出感度が低下する。したがってモレキュラーシーブ13Xを使用したほうがよい。ただし13Xの場合は、前に溶出するCH₄の量が多いと分離が悪くなる欠点と、使用しているうちに、CH₄との分離が悪くなる欠点があるが、前者の場合は、もう少し長いカラムを使用することにより、後者の場合は、300℃で2時間焼成することにより解決することができる。分析時間は約2分である。

3.3.2 CO₂の分析

図6に示すとおり、1ppmのCO₂を検出した。これは、ガス

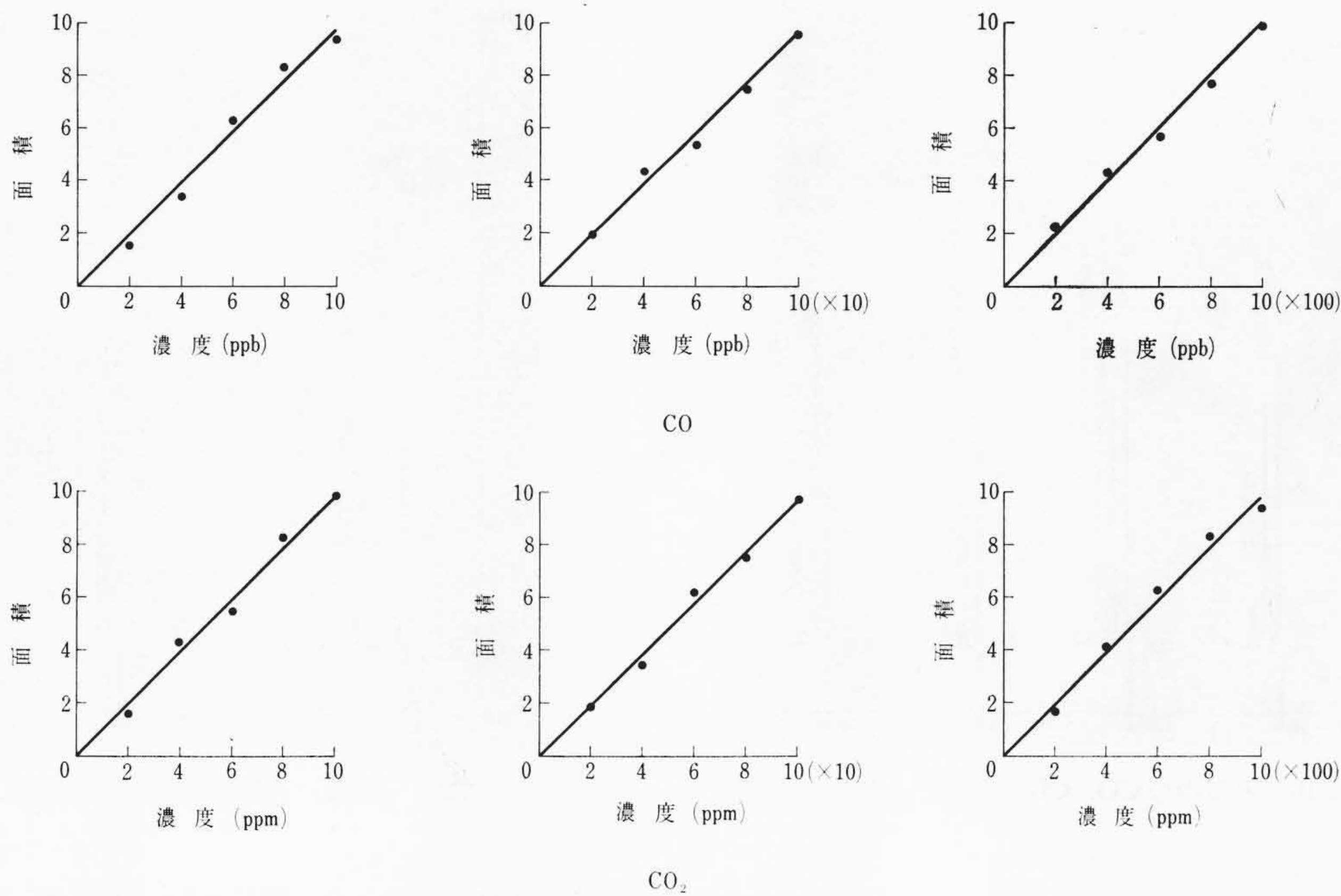


図7 CO、CO₂ の 検 量 線

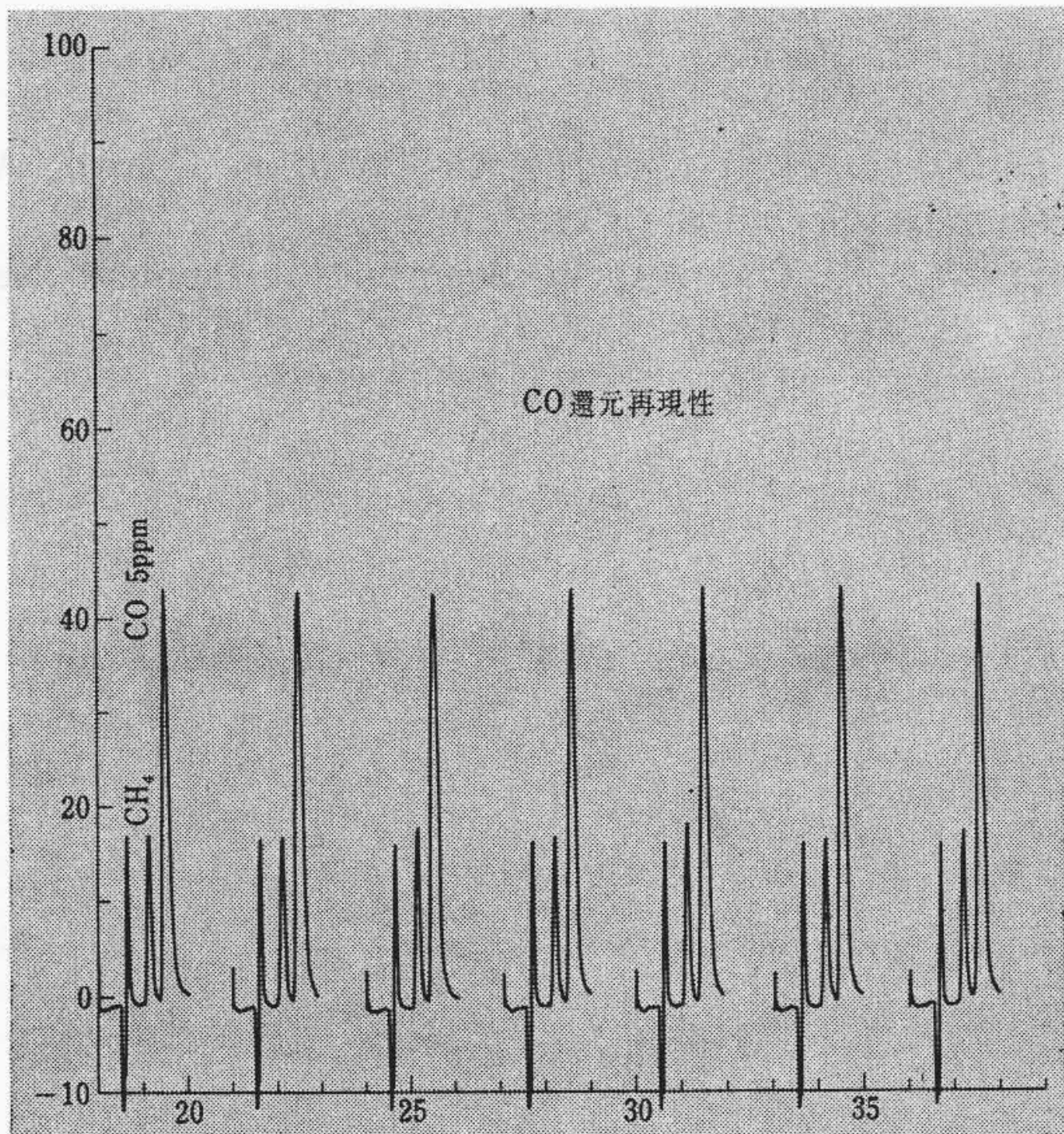


図8 空気中の微量 CO の還元再現性

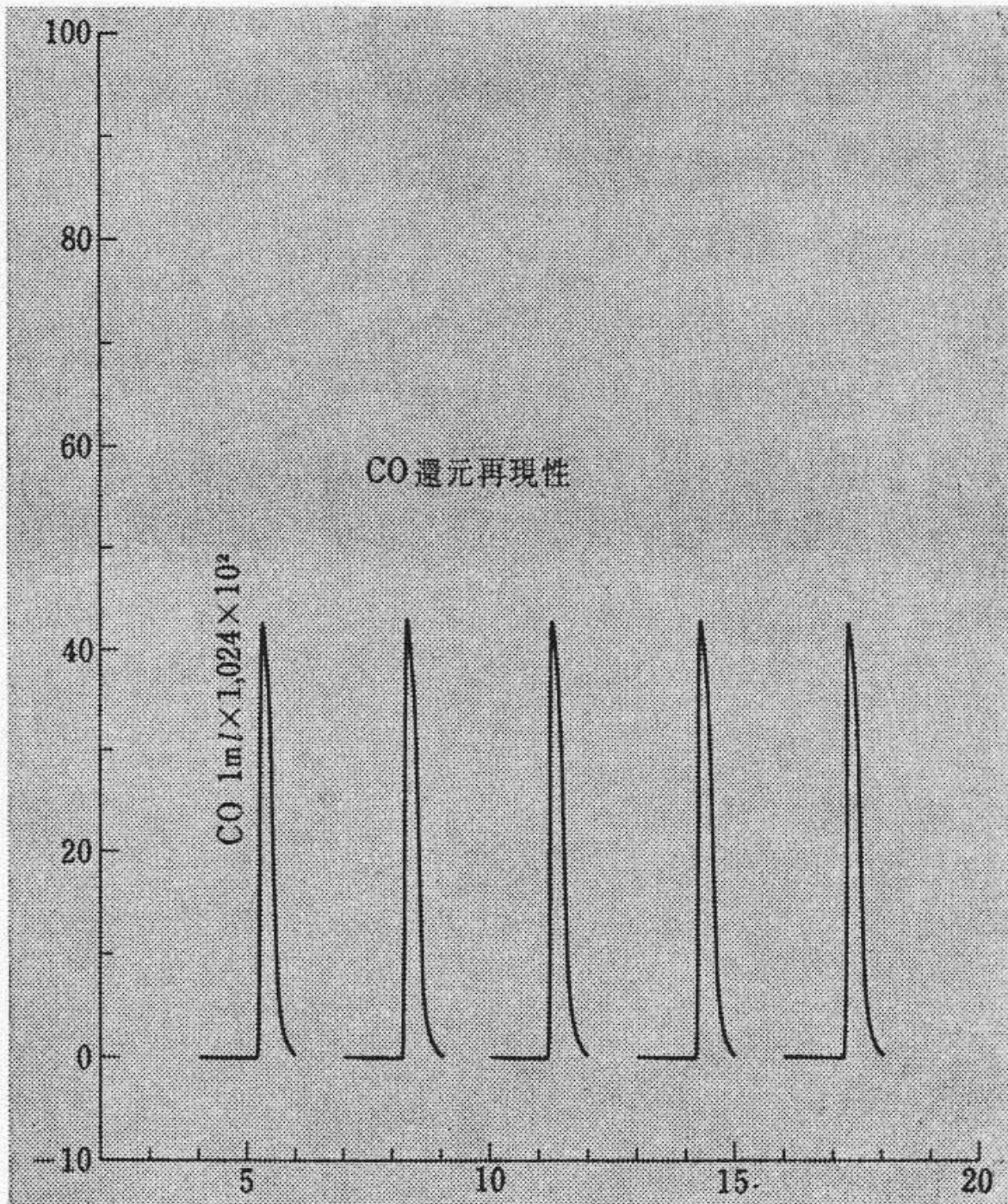


図9 大量の CO の還元再現性

クロ条件を検討すれば(カラムを短くして温度を上げる,カラムにポラパックを使用するなど),さらに感度を上げることができる。

3.4 検 量 線

CO、CO₂ の検量線を求めてみると、図7のとおり、いずれも良い直線性を示している。実験の都合で、これを3段階に分けて行なった。

3.5 再 現 性

3.5.1 図8に示すとおり CO 5 ppm を含む空気 1 ml を連続 10 回注入した結果、良い再現性が得られた。

3.5.2 図9に示すとおり純粋な CO 1 ml を連続 5 回注入した結果、良い再現性が得られた。

したがって大量の O₂、CO によっても、ニッケル触媒が急激に変質することもなく、安定した状態で測定できることを示している。

3.6 寿 命

筆者らは、これを2ヶ月余り連続使用したが、ニッケル触媒の変化は認められなかった。すなわち、検量線、再現性、還元率に変化はなかった。

4. 測 定 例

4.1 大気中の CO の分析

図10に示すとおり、CO の微妙な変化をよく検出している。同時に、メタンも検出している。

4.2 呼気ガスの分析

図11に示すとおり、たばこを吸う人、吸わない人による、CO、CH₄ の変化が、よくわかる。正常人の呼気ガス中には、大気と同じ程度の CH₄ と、大気中の約 4 倍程度の CO が含まれていることがわかる。

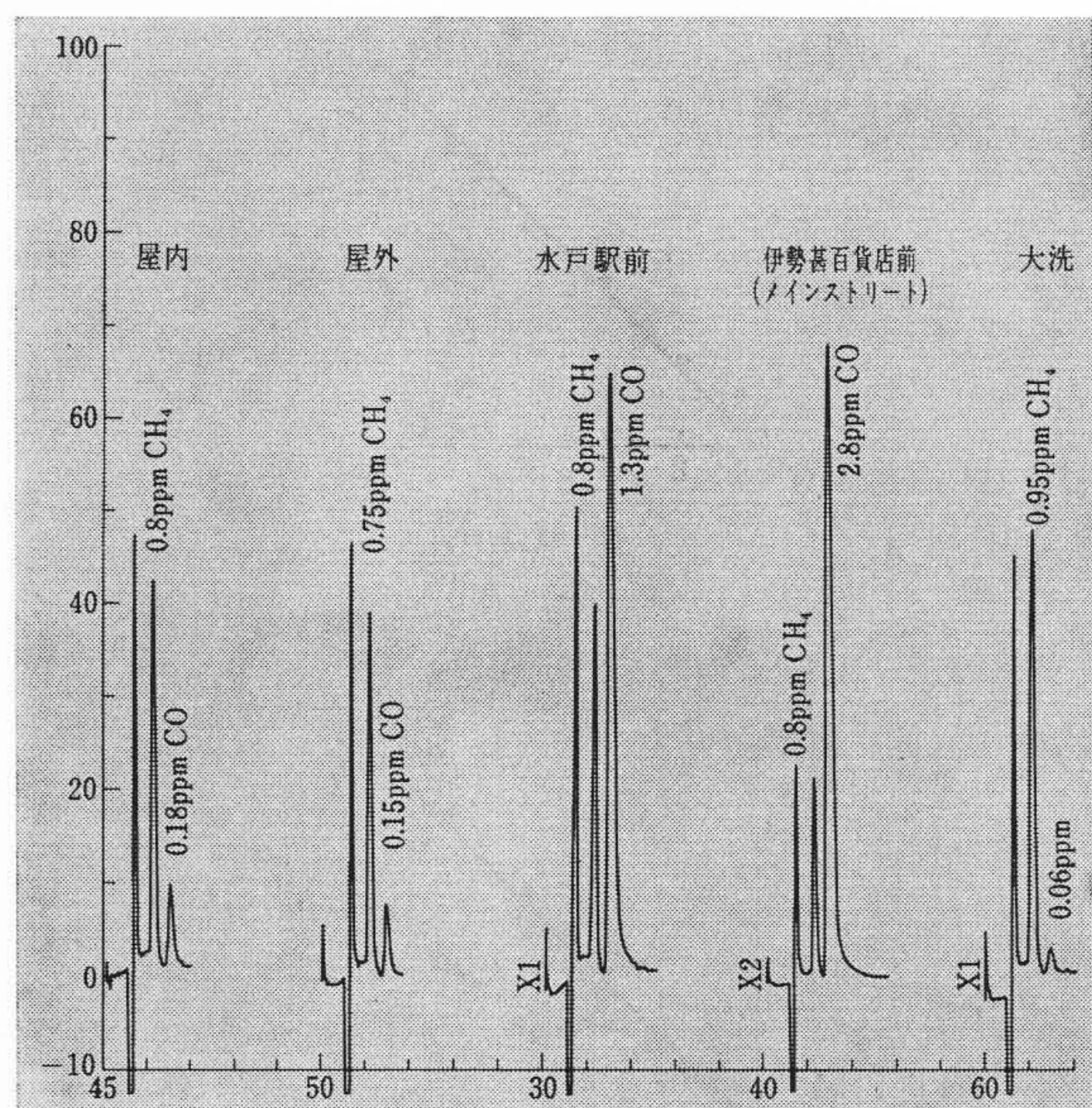
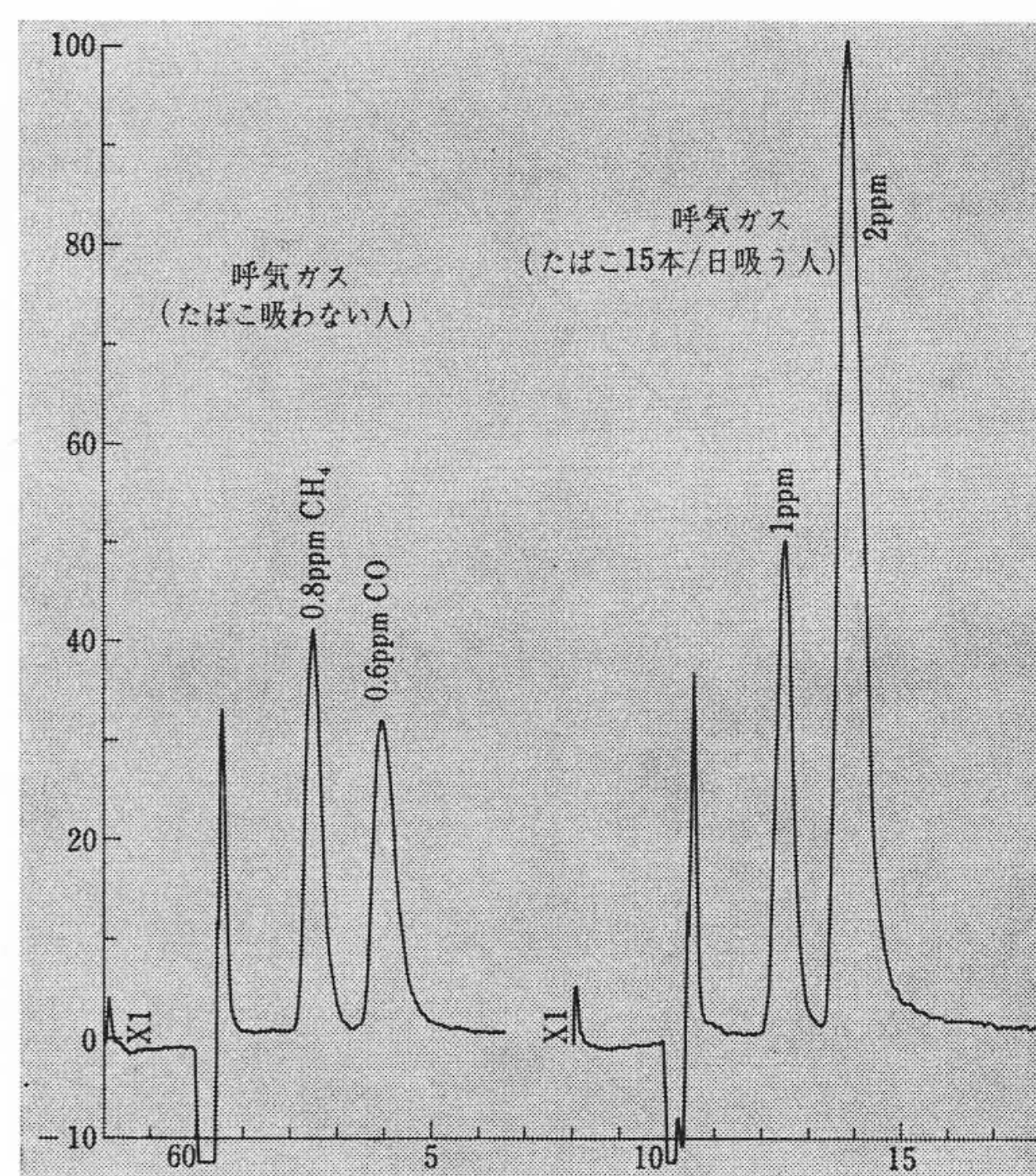
図10 大気中のCO, CH₄の分析

図11 人間の呼気ガスの分析

5. 結 言

本研究の結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 還元ニッケル触媒を使い、反応温度310℃でCOをCH₄に変え、FID検出器で2ppbのCOを検出することができた。
- (2) 検量線は良い直線性を示している。また再現性も良い。しかも大量のCO、O₂によっても、還元ニッケルの急激な劣化がなく、直線性、再現性が悪くなることはない。したがって、実用がじゅうぶん可能である。
- (3) 寿命に関しては、2ヶ月以上連続使用しても劣化が認められなかった。

- (4) CO₂もCOと全く同じように還元して、検出することができる。

参 考 文 献

- (1) Kenneth Porter, et al Anal. Chem. 34 No.7 748 (June 1962)
- (2) L. Dubois, et al J. of the Air Pollution Control Association 16 No.3 135 (March 1966)
- (3) 打木英夫: The Hitachi Scientific Instrument News, 9 No.2 (April 1966)
- (4) 山中龍雄: 触媒化学 (日刊工業新聞社)

第33巻

目 次

第5号

- ・ポ ン パ 号 南 紀 を 行 く
- ・エレクトロニクスの散歩道—TR から LSI まで
- ・建設すすむ島根原子力発電所
- ・新しい医学の方向

- ・ウ ラ ン の 人 形 峠 を 行 く
- ・波 佐 見 陶 器 市
- ・P R コ ー ナ ー
- ・ホ ー ム ・ サ イ エ ンス

発行所 日立評論社

取次店 株式会社 オーム社書店

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

郵便番号 100

東京都千代田区神田錦町3丁目1番地

郵便番号 101

振替口座 東京 20018 番