

ガスクロマトグラフィーによる定量分析 (第2報)

アンモニア合成工程ガスの分離と定量について

高 木 利 治
相 浦 惇

Quantitative Determination by the Gas Chromatography [2]

Separation and Analysis of Process gas of Ammonia Synthesis

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura

A rapid and accurate gas chromatographic method which permits the components analysis of H_2 , $A+O_2$, N_2 , CO and CO_2 in the ammonia process has been developed.

The significance of this method is that the composition of the sample is obtained in a single analysis eliminating the need for calibration of the inorganic constituents that may be present. The technique involves the use of double columns that can be operated singly or in combination, and arranged in such a manner that certain components can be isolated. A single analysis can be made and the results calculated in less than 1 hour.

1. ま え が き

この研究の目的は、アンモニア合成工業における各工程ガスのガスクロマトグラフィーによる定量分析法を確立することにあつた。

アンモニア合成工程ガスの成分として存在するものには次のようなものが考えられる。すなわち、 H_2 , A , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , etc. である。これらの fixed gas のガスクロマトグラフィーによる分析に関して従来多くの方法が行われている。しかしいずれも日常の工程分析において使用するに適當で、簡単な分析法を發展させたものはない。そしてこれらの7成分を単一の条件、すなわち一つの充填剤および通常の温度、流量において十分な選択性を持ち、分解能を有するガスクロマトグラフ用充填剤は見当らないようである。

Taylor と Poli¹⁾ は2つのカラムの出口で熱伝導セルを検出器として二重の検出ができるよう特別設計したが、定量分析に関しては検量線あるいは内部標準法を必要とする。

Legge, Brewer と Hoffman²⁾ は fixed gas と butane,

butene を含む hidrocarbon ガスを分離する方法を報告している。しかしこの研究においては定量的考察は行われなかった。Madison³⁾ および G. J. Cvejanovich⁴⁾ はコック 2 個と 3 個の異なるカラムを使用して fixed gas と hidrocarbon を分離し、補正係数を設定してほぼ満足な結果を得ている。しかしこの方法は複雑な系を使用しているのと、 H_2 の含有量が少なく、 H_2 のピークが反転しない範囲という定量限界を与えている。又3本のカラムが単一流路であるため、コックの切換による圧力変動によるベースラインのシフトを導きやすい。又当社において使用する GC-2 B型に相当の変更を加えなければならない点にも不満がある。単にピーク面積を測定し、必要な補正係数を適用することによって、これらの困難を克服し迅速に又正確に分析する方法が必要である。

ガスクロマトグラフィーによる定量分析法としては絶対検量線法、内部標準法、相対面積法、夾叉法 etc. 種々あるが、絶対検量線法、内部標準法 etc. は試料を厳密に測り取る必要を生じたり、装置の厳密なる条件調整を必要とするため、日常の分析にはほとんど堪えられない。よって、これら厳密な装置条件を必要と

せず、単にピークの面積を測定することによって再現性よく正確な分析値が得られることが好ましい。そのためこの研究においては、完全な分離をするため充填剤の選択および補正係数を求めるための検量線の作成、再現性を調査し、島津GC-2 B型ガスクロマトグラフに少しの改良を加えることによって現在までオールザット法によって1回の完全分析に1時間を要していたものを、ガスクロマトグラフを使用することにより30分に短縮し、精度の良い分析法を確立したので報告する。

2. 実験の部

〔1〕 充填剤の選択および系の改良

前述の種々の分析法においても H_2 , O_2 , A, N_2 , CH_4 , CO, CO_2 を単一の充填剤、又一つの機器条件において完全に分離し、独立のピークとして得たものはない。すなわち Molecular sieve を充填剤として使用しても普通の条件では、Aと O_2 は分離しないし、又 CO_2 は強く吸着されて溶出しにくい。Aと O_2 の分離に関しては E. W. Lard⁶⁾ 等の行った報告がある、すなわち Molecular sieve 5A を充填剤として使用し、 $-72^\circ C$ の温度で O_2 とAを分離した。この方法においてはAと O_2 の分離はうまく行くが、それ以上の高沸点成分はほとんど溶出しにくい。よってAと O_2 のみの定量には応用できても一般には適用できない。又 CO_2 の分離に関しては Silicagel および Activated charcoal で分析したいくつかの報告^{6) 7) 8)}がみられる。しかしいずれも A, O_2 , N_2 , CH_4 etc. のピークは重複して完全な分離をなさない。Activated charcoal においては CO_2 のピークにはなほだしいテーリングを生ずる。よって著者らは CO_2 の分離には Silicagel (30~60メッシュ), H_2 , O_2 , A, N_2 , CH_4 , CO の分離には Molecular sieve 5A (30~60メッシュ) を使用し、島津GC-2 B型ガスクロマトグラフを Fig.1 のように改良し、完全な分析に成功した。装置条件と各成分の Relative Retention time を Table 1 に示す。

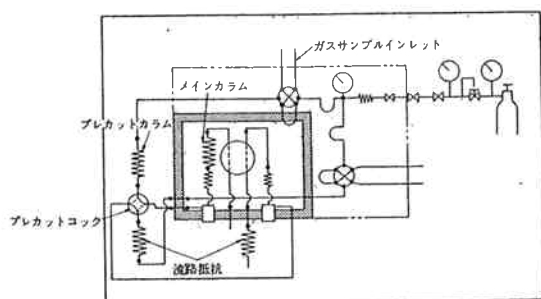


Fig. 1 ガスクロマトグラフ流路図

Table 1 操作条件と Relative Retention time 並びに Thermal Response factors

操 作 条 件	
プレカットカラム	Silicagel (30~60 mesh) 1.5m
メインカラム	Molecular sieve 5A (30~60 mesh) 3m
カラム温度	Silicagel 室温 Molecular sieve 5A. 60°C
キャリアガス	He 25.1 ml/min.
検出器電流	180 mA
カラム圧力	0.4 kg/cm ²

Retention Time and Thermal Response Factors

Compound		Relative Retention time ($N_2 = 1.00$)	Thermal Response factors
Hydrogen	H_2	0.398	93.95
Argon	A	0.752	2.13
Oxygen	O_2	0.752	2.50
Nitrogen	N_2	1.000	2.38
Methane	CH_4	1.767	2.55
Carbon monoxide	CO	2.114	2.28
Carbon dioxide	CO_2	3.132	1.73

〔2〕 分析操作

Table 1 のような条件、すなわち恒温槽 $60^\circ C$ 、キャリアガス He の流量 30 cc/min. で十分装置を安定化したのち、最初は Fig. 1 のような状態にプレカットコックをおき極性 SW は右に倒し、 H_2 のピークが反転して+の方向へ出るようにしておく。そして 2 mv で 0 点調整を行い、16mv で記録計を Start させる。試料は装置付属の計量管でほぼ一定量計量し、サンプルコックを倒すことによって系に導入する。しばらくすると H_2 のピークが出現し、ペンがベースラインに復帰したら極性 SW を切換え感度を 2 mv にあげる。次に $O_2 + A$ と N_2 のピークが出ると感度を 16mv に下げる。そして CH_4 , CO のピークを描かせる。CO のピークが出終わってベースラインにペンが復帰したら、感度を 32mv に落しプレカットコックを切換え、同時に極性 SW も切替える。 CO_2 成分は Molecular sieve カラムに入れないで直接熱伝導度セルを通してピークを描かせる。1回の分析に要する時間は約 30分である。代表的なチャートを Fig. 2 に示す。

組成計算にはピーク面積を半値法にて 1/10mm まで正確に測定し、各成分にそれぞれ求めておいた補正係数を乗じ、得た corrected area を normalize することによって各成分量を求める。

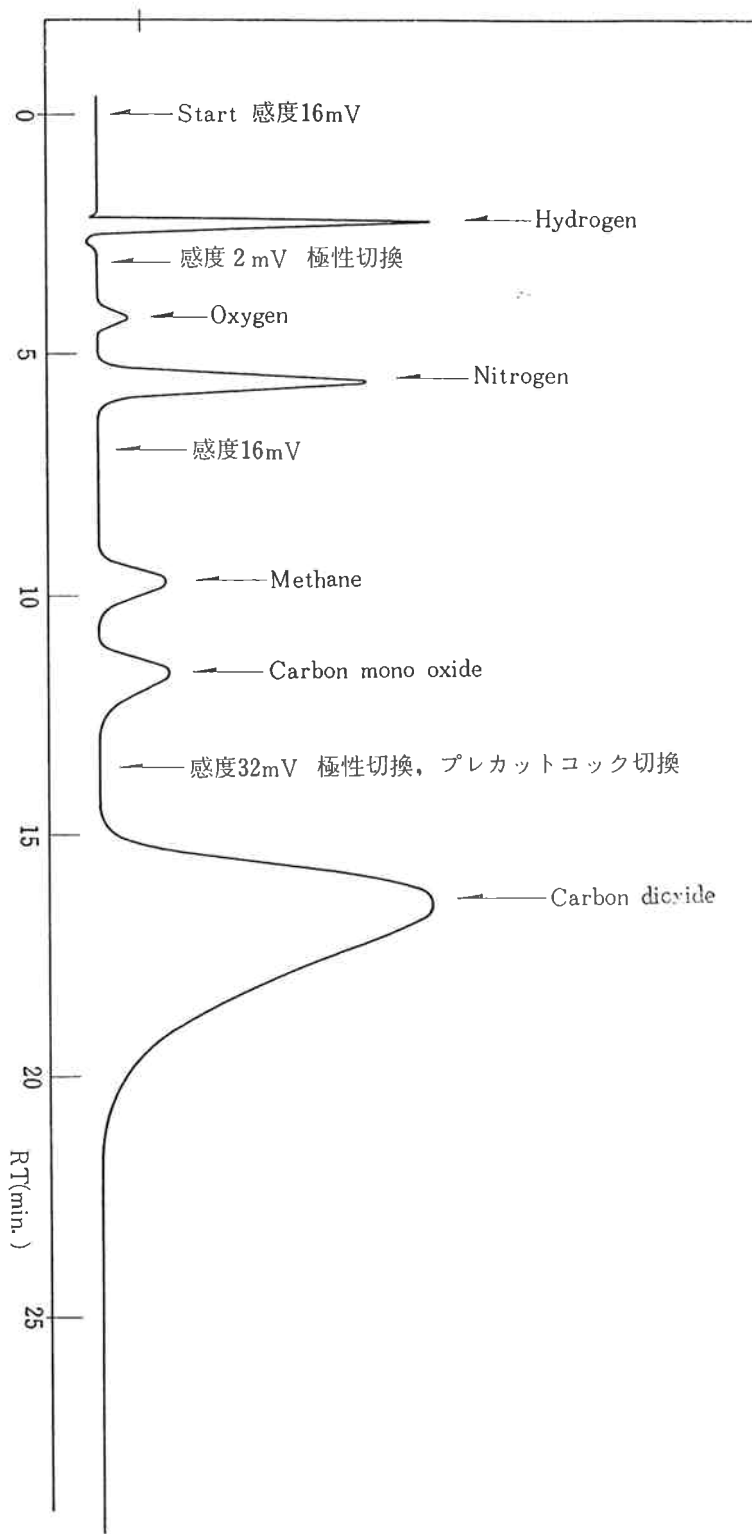


Fig. 2 Typical chromatogram

$$P_i \% = \frac{A_i \times f_i}{\sum A_i \times f_i} \times 100$$

- P_i..... i 成分の含有量
- A_i..... i 成分の面積
- f_i..... i 成分の補正系数

〔3〕 標準ガスの調整

補正係数を求め、あるいは検量線を作ろうとする場合には標準物質に純品がなければならない。しかるに実際には市販の特級品であってもガスクロマトグラフ分析で 100%といえるものは案外少ないのであってその入手には苦勞が多い。この研究に使用した全ての標準ガスは市販の高純度のものを入手したがいずれにしても少量の不純物を検出した。しかし不純物の量はほとんど negligible で検量線の作成に影響を与えることはなかった。以下使用した標準ガスと混合ガスの入手経路および純度を記しておく。

- イ) H₂ ガス 宇部窒素
高純度ガス 99.98%
- ロ) O₂ ガス 日本酸素
高純度ガス 99.98%
- ハ) N₂ ガス 宇部窒素
高純度ガス 99.98%
- ニ) A ガス 日本酸素
高純度ガス
- ホ) CH₄ ガス 高千穂商事
高純度ガス 99.75%
- ヘ) CO ガス 高千穂商事
高純度ガス 99.79%
- ト) CO₂ ガス 宇部窒素
高純度ガス 99.75%
- チ) H₂, CH₄, CO, CO₂ 混合ガス,
高千穂商事
- リ) CH₄ ガス Mathison 赤外用
標準ガス No. 1 0.967%
No. 2 0.975%
- ヌ) CH₄ ガス 高千穂商事
赤外用標準ガス
No. 1 0.98% No. 2 0.98%
No. 3 0.98% 残 N₂ ガス
- ル) CO ガス 高千穂商事
赤外用標準ガス 4.8%

(イ〜ト) 分析値, ガスクロマトグラフ
(チ〜ル) 各標示分析値

〔4〕 検量線の作成

島津検量線サンプラーにて一定量の純試料を注入

し、試料量とピーク面積およびピーク高さとの関係を求めた。ピーク面積の測定には半値法を使用し、 $\frac{1}{2}$ mm まで正確に読み取りピーク高さと同値の積をピーク面積として計算した。H₂ のピーク面積の測定には次に述べるような便法を使用し検量線を作成した。すなわち He—H₂ 系では、水素濃度の小さいところでは熱伝導度が He より小さく、極小を持っている。したがって He をキャリアーとして水素を測定する場合、水素濃度によるレスポンスは Fig 4 のよう

に変化する⁹⁾。よって水素のピークが反転してからベースラインより+の方向のピークのみを測定し検量線を作成した。これらの検量線および検量線より計算した直線の一次式を Fig. 3 に示す。

〔5〕 補正係数の設定

以上のようにして求めた絶対検量線を使用して定量分析を行うには、機器条件を正確に再現できるか否かが問題となる。特に千野、笠松、鈴木¹⁰⁾ 等によると

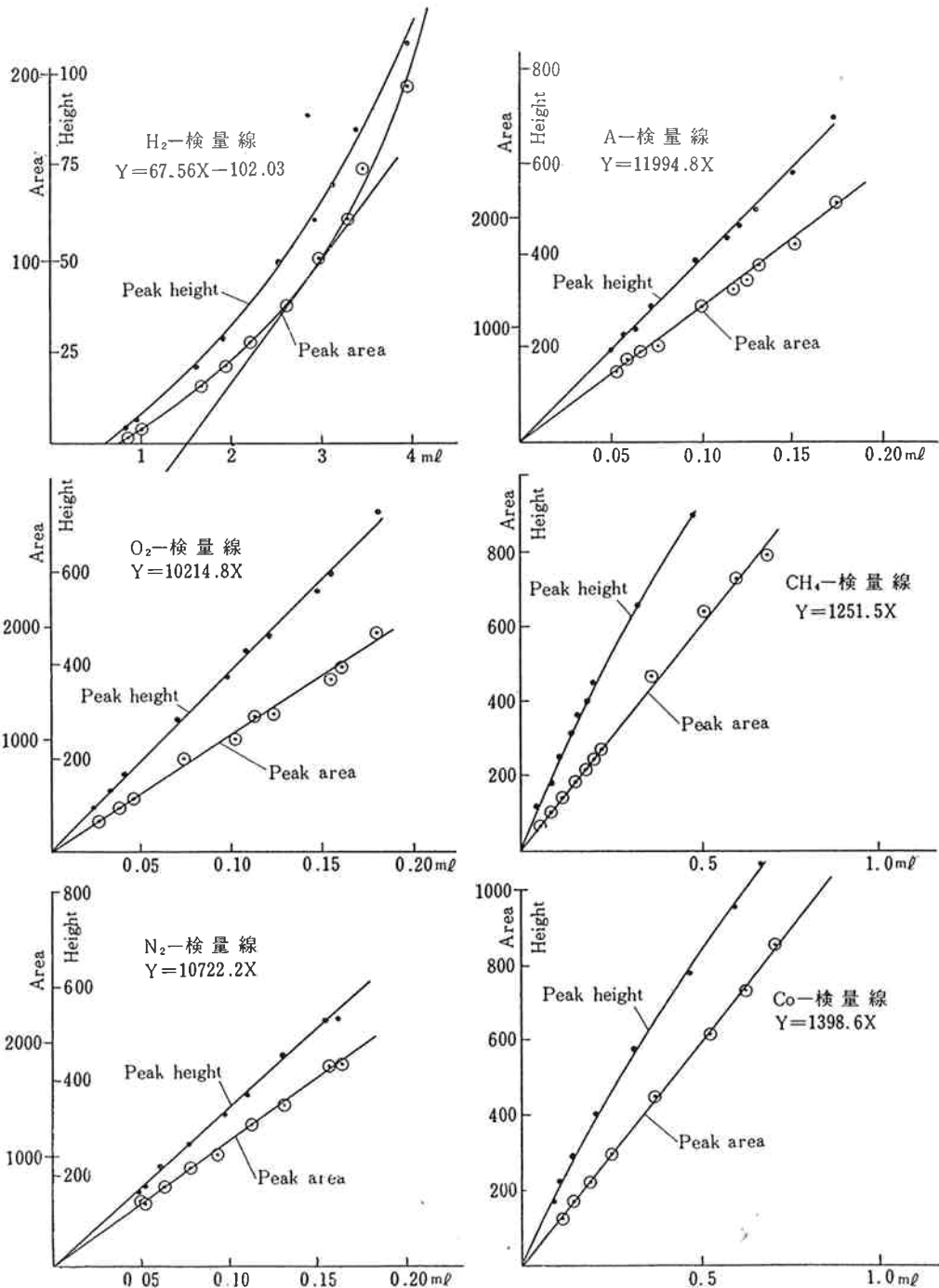


Fig. 3 検量線と勾配

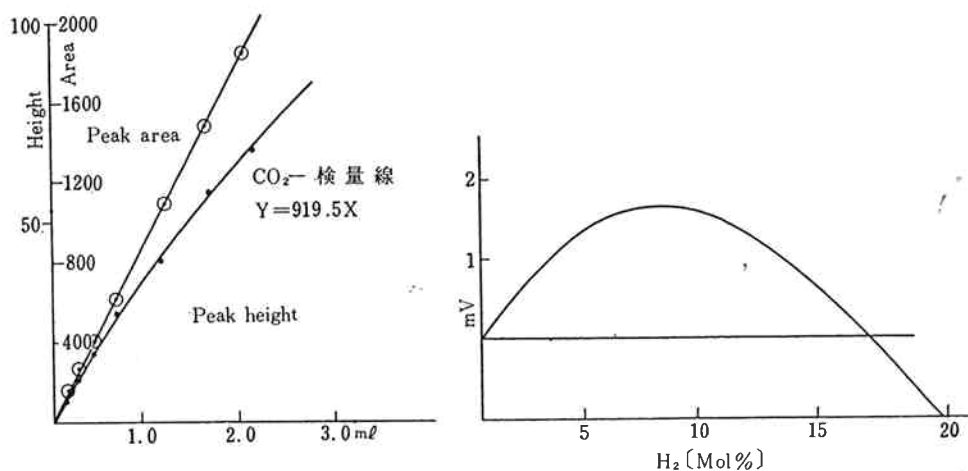


Fig. 4 水素の Response.

絶対検量線法は精度が劣り、 N_2 キャリアでは正確な定量ができない。水素の定量に使用される外あまり適用されない。特に検出器電流は検出感度に対してはほぼ3乗に影響するから、毎回の測定に際し、電流値には細心の注意を払わねばならない。又キャリアガスの流量は Patton¹¹⁾ によれば $\pm 0.5\%$ 以内の再現性を要するとされている。特に定量にピーク高さを使用するときにはキャリアガス流量の影響は大きい。よってもしある物質について補正係数が定まっておき、日常の分析にそれがそのまま使用できればガスクロマトグラフィーは更に便利なものとなる。この点につき Roise¹²⁾ は Benzene のモル当りのピーク面積を100と表わしたときの各炭化水素のモル当りのピーク面積を求めた。そして温度の変化によるそのピーク面積の変化は1%以内であるとした。更に Messner¹³⁾ 等は熱伝導セルでは相対感度はカラム温度、試料温度、セルの種類、

キャリアーの流速には無関係で、キャリアーの種類にのみ関係することを示した。又 Cvejanovich¹⁴⁾ は H_2 を含む fixed gas についての補正係数を設定している。しかしこれはまえがきに述べたように H_2 の係数については、 H_2 のピークが反転を起さない H_2 の含有量が少ないところの係数を求めている。アンモニア工程ガスにおいては比較的水素が多く、 H_2 のピークはほとんど反転を示している。よってピーク面積の測定に便法を考え補正係数を求めた H_2 の検量線は曲線を示すので、その係数はアンモニア工程ガスの組成とほぼ一致する点を通る直線を考え、係数を求めた。 H_2 の含有量の異なるところでは係数は新たに求めて使用しなければならない。このようにして求めた補正係数を Table 1 に示し、この補正係数を使用して面積百分率に補正を加えた結果を Table 2 に示す。

Table 2 混合ガスの Area %, 補正%, Peak height % Peak area %
Area %

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean
Comp.											
H_2	2.83	2.87	2.93	2.47	2.66	3.01	2.84	2.94	3.05	3.10	2.87
A+ O_2	0.10	0.08	0.09	0.09	0.12	0.10	0.12	0.17	0.07	0.13	0.11
N_2	0.72	0.71	0.69	0.69	0.77	0.72	0.76	0.86	0.67	0.77	0.74
CH_4	2.38	2.36	2.28	2.40	2.42	2.31	2.39	2.40	2.38	2.36	2.37
CO	3.01	3.05	2.92	3.01	3.03	3.08	3.15	2.97	3.05	3.06	3.03
CO_2	90.95	90.93	91.09	91.35	91.00	90.78	90.74	90.66	90.77	90.58	90.89

ガスクロマトグラフィーによる定量分析 (第2報)

Peak height より (絶対検量線法)

No. Comp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean
H ₂	62.03	63.86	63.21	64.47	64.00	63.41	62.91	62.47	63.81	62.47	63.26
A+O ₂	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.08	0.04	0.06	0.05
N ₂	0.37	0.37	0.38	0.38	0.40	0.38	0.38	0.44	0.36	0.40	0.39
CH ₄	1.35	1.31	1.30	1.34	1.36	1.29	1.31	1.29	1.32	1.29	1.32
CO	1.52	1.56	1.55	1.53	1.58	1.54	1.58	1.53	1.58	1.54	1.55
CO ₂	35.05	35.32	35.18	35.06	35.56	36.21	36.07	36.20	36.19	36.59	35.74

Peak area より (絶対検量線法)

No. Comp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean
H ₂	60.04	61.91	60.36	61.65	61.78	60.98	61.07	61.64	62.65	62.10	61.42
A+O ₂	0.06	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.07	0.10	0.04	0.08	0.06
N ₂	0.39	0.38	0.39	0.38	0.41	0.39	0.40	0.47	0.37	0.42	0.40
CH ₄	1.38	1.36	1.36	1.39	1.40	1.35	1.37	1.39	1.38	1.35	1.37
CO	1.58	1.60	1.63	1.60	1.60	1.61	1.62	1.57	1.61	1.61	1.60
CO ₂	35.87	35.93	36.07	36.24	35.78	36.02	35.45	36.01	36.09	36.02	35.95

Corrected Area %

No. Comp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean
H ₂	60.63	60.98	61.50	57.25	59.09	62.14	60.70	61.54	62.46	62.84	60.91
A+O ₂	0.06	0.05	0.05	0.06	0.07	0.05	0.07	0.09	0.04	0.07	0.06
N ₂	0.39	0.38	0.37	0.41	0.43	0.38	0.41	0.46	0.35	0.40	0.40
CH ₄	1.38	1.36	1.30	1.51	1.46	1.29	1.39	1.36	1.32	1.30	1.37
CO	1.57	1.57	1.49	1.69	1.63	1.54	1.63	1.51	1.52	1.51	1.57
CO ₂	35.97	35.66	35.30	39.09	37.32	34.59	35.80	35.03	34.32	33.89	35.70

3. 再現性および精度について

ガスクロマトグラフィーは通常の化学分析と異なり、個人差の入るところが比較的少なく、迅速正確であるなどの特徴を持っているといわれ、いわゆる分析用機器の中では比較的安価であり、維持にも手数と経費を要せず、その能力を考慮に入るとおそらく最も経済的な分析手段といえるであろう。しかしこれを実際に日常分析に適用する場合、どの程度の酷使に耐え、正確さを維持し得るかというような問題、使用する人、異なる装置によりどの程度の差が現われるかということについては具体的な研究があまりない。ただ G. W. Taylor, A. S. Dunlop¹⁴⁾, 島田明¹⁵⁾ によると、ピーク高さより面積によるのがよく、再現精度は

測定値の約5%、反復精度では3~4%と比較的大きい。又カラム、装置間には、いずれも95%の信頼限界において有意差は認められないとしている。

この研究においては、正確に分析値のわかっている既知組成のガス混合物は入手するのが困難で、わずかに連続赤外線分析機器標準ガスとして付属の Mathison Co. の CH₄-N₂ ガスのみである。これについて絶対検量線法で繰返し分析した結果を Table 3 に示す。Mathison の分析結果と比較するとほぼ同様な結果を示し、R、標準偏差とも小さくガスクロマトグラフによる分析結果は正しい値を示しているといえる。又4種混合ガスについて再現性および他分析法との比較を Table 4, 5 に示す。

Table 3 連続赤外分析器用標準ガスの分析値

試料の種類	標示分析値	ガスクロマトグラフ分析値											標準分析値との差	R	$\hat{\sigma}$
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean			
Mathison BR6312	CH ₄ =0.975% Accuracy±2%	0.981	0.969	0.987	0.966	0.975	0.959	0.975	0.984	0.997	0.979	0.975	±0	0.038	0.012
Mathison BR6313	CH ₄ =0.967% Accuracy±2%	0.997	0.968	1.003	0.997	0.998	0.988	0.989	0.969	0.973	0.973	0.986	+	0.019	0.035
高千穂 CM67393	CH ₄ =0.98% 高千穂分析値	1.02	1.03	0.99	1.01	0.99	0.99	0.99	1.02	0.98	0.99	1.00	+0.02	0.05	0.016
高千穂 CM68055	CH ₄ =0.95% 高千穂分析値	1.03	1.00	1.00	0.99	1.02	0.98	0.96	1.00	0.99	0.97	0.99	+0.04	0.07	0.023
高千穂 CM68051	CH ₄ =0.98% 高千穂分析値	0.98	0.97	0.98	0.96	0.98	0.98	0.95	1.01	1.98	0.99	0.98	±0	0.05	0.016
高千穂 CM63595	CO=4.8% 高千穂分析値	5.43	5.31	5.49	5.49	5.11	5.50					5.40	+0.6	0.39	0.127

Table 4 混合ガスの各標準偏差

	Area %			当社補正 %			絶対検量線法					
	R	\bar{x}	$\hat{\sigma}$	R	\bar{x}	$\hat{\sigma}$	Peak height			Peak area		
							R	\bar{x}	$\hat{\sigma}$	R	\bar{x}	$\hat{\sigma}$
H ₂	0.63	2.87	0.205	5.59	60.91	1.816	2.44	63.26	0.793	2.61	61.42	0.848
A+O ₂	0.10	0.11	0.032	0.05	0.06	0.016	0.04	0.05	0.013	0.06	0.06	0.019
N ₂	0.19	0.74	0.062	0.11	0.40	0.036	0.08	0.39	0.026	0.09	0.40	0.029
CH ₄	0.14	2.37	0.045	0.22	1.37	0.071	0.07	1.32	0.023	0.05	1.37	0.016
CO	0.23	3.03	0.075	0.14	1.57	0.045	0.06	1.55	0.019	0.05	1.60	0.016
CO ₂	0.77	90.89	0.250	3.43	35.70	1.114	1.54	35.74	0.500	0.79	35.95	0.257

Table 5 他分析法との比較

成分	分析法 高千穂分析値 (ガスクロマト)	当社オールザット法	ガスクロマトグラフ分析結果						
			Area(%)	当社補正係数	Cvejanovichの補正係数	Thermal Conductivity	絶対検量線法 Peak height, Peak area		
H ₂	64.9	57.6	2.87	60.91	49.38	24.45	63.26	61.42	
A+O ₂	—	—	0.11	0.06	0.07	0.15	0.05	0.06	
N ₂	—	1.9	0.74	0.40	0.45	0.89	0.39	0.40	
CH ₄	1.1	1.5	2.37	1.37	1.63	3.79	1.32	1.37	
CO	1.5	2.7	3.03	1.57	1.79	3.57	1.55	1.60	
CO ₂	32.5	36.3	90.89	35.70	46.69	67.15	35.74	35.95	
CO	4.8	4.9	5.4	5.0		5.7		5.4	

これらの混合ガスの再現性については絶対検量線法では δ は小さく、correct area %では少し大きくなる。これはH₂とCO₂に乗ずる係数が大であるからと考えられる。しかし一般には小さい値を示し、実用上大きな支障はないと推察される。他分析法との比較、特にオールザット法との関係においては、H₂分析値はcorrect area %、又絶対検量線法のいずれと比較しても、オールザット法は低い値を示し、CO₂の分析値

においては両者ともあまり差がない。COおよびCH₄分析値においては、オールザット法は高い値を示し、又N₂分析値では低い値を示している。オールザット法との差はオールザット法に使用されるガラスチューブの径の大小等によるDead spaceの問題、CO吸収剤として使用されるアンモニア性塩化第一銅溶液の還元不良等に起因するものと考えられる。

Table 6 に他の文献に発表されている Thermal

Table 6 他の文献に発表されている Thermal Response factors

成分	Thermal conductivity ¹⁶⁾ at 60°C, 10 ⁻⁵ cal/sec cm°C	Cvejanovich ⁴⁾ Messner の Reciprocals	Messner ¹³⁾ Benzen 100/mol	当社検量線より
H ₂	48.80	69.2		93.95
A	4.62		44	2.13
O ₂	7.00	2.50	40	2.50
N ₂	6.77	2.38	42	2.38
CH ₄	9.21	2.78	36	2.55
CO	6.77	2.38	42	2.28
CO ₂	4.28	2.09	48	1.73

Response factors を示す。この値を使用して Area % に補正した結果を同様に Table 5 に示す。H₂ を除いてはほぼ同様の係数を示している。H₂ の存在のため、他の補正係数を使用して計算した分析値と絶対検量線法とでは相当の差が見られる。

4. ま と め

以上 Ammonia process gas 中の CO₂ を Silicagel カラムにてプリカットして Molecular sieve 5 A に入れ CO まで分離し、CO₂ を再び Detector に入れて検知するという分析法を確立したが、2つのベント出口の流量はコックを切換えても、ほぼ等しい流量を示すよう流量抵抗カラムの長さを適度にしなければ、ベースラインはプレカットコックを切換えたとき大きな変動をするであろう。一般にこの実験においては、補正係数、絶対検量線法を使用して計算した各分析値間には、大きな有意差はないと考えられる。よって条件調整を厳密にしなければならぬ絶対検量線法にかわって、補正係数を使用した correct area % を使用する方がよい。この場合誤差の原因と考えられる一番大きなものは、面積の測定であって、面積の測定には細心の注意を払うべきである。分析に Peak height を使用することは、流量変動等の誤差の原因が入りやすく検量線も曲線であるから避けた方が無難である。

H₂ の補正係数に関しては、H₂ の含有量の点の勾配から求めるべきで、アンモニア工程ガス、各工程の H₂ の含有量は大中に変動することはないと考えられるので、H₂ の含有量について検量線より数点の補正係数を求めておけば十分であろう。

なお、正確な H₂ の含有量については N₂ をキャリアーとして、前もって調査しておけば更に安全なものとなるはずである。

最後にこの実験実施に際して、山田、沖村、松村三氏の一方ならぬ御援助に対して感謝の意を表す。

文 献

- 1) Taylor, B. W., Poli, A. A.: Anal. Chem. and Applied Spectrometry. March, 1959.
- 2) Leggoe, J. H., Brewer, J. E., Hoffman, N. L.: Symposium on Chemical Instrumentation, April, 1959.
- 3) Madison, J. J.: Anal. Chem. **30**, 1859, (1958).
- 4) Cvejanovich, G. J.: Anal. Chem. **34**, 654 (1960).
- 5) Lard, E. W., Horn, R. C.: Anal. Chem. **32**, 878, (1960).
- 6) Greene, S.A., Roy, H. E.: Anal. Chem. **29**, 569, (1957).
- 7) Vogel, A. M., Quattrone, J. J.: Anal. Chem. **32**, 754, (1960).
- 8) Ray, J.: Appl. Chem., **4**, 82, (1954).
- 9) 荒木峻: ガスクロマトグラフィー P.92(1961)
Madison, J. J.: Anal. Chem., **30**, 1859, (1961).
- 10) 千野, 笠松, 鈴木: 石油誌, **4**, 288 (1961)
- 11) Patton: Anal. Chem., **27**, 170, (1955).
- 12) Rosie, D. M., Grab, R. L.: Anal. Chem., **29**, 1263, (1958).
- 13) Messner, A. E., Rosie, D. M.: Anal. Chem. **31**, 230, (1959).
- 14) Taylor, G. W., A. S. Dunlop: Gas Chromatography, (Ed. by V. J. Coates) P. 73 (1958)
- 15) 島田明: 工化誌, **64**, 747 (1961)
- 16) 化学便覧, International critical Table. Perry Handbook.