

# 反応ガスクロマトグラフィーの研究. I. 微量成分分析

河 合 逸 朗

## Studies on Reaction Gas Chromatography. I. Trace Analysis

Itsuro KAWAI

So far a FID (flame ionization detector) has been used in gas chromatography to detect a trace constituent. It is, however, applicable to only some organic compounds which show sensitive response. The present paper deals with the reaction gas chromatography by which nonsensitive compounds are converted into hypersensitive compounds. The reaction gas chromatography was carried out by the dynamic method using a hydrogenation reactor packed with a catalyst. Nickel, palladium and iron were used as the catalyst, and formaldehyde, carbon monoxide and carbon dioxide used as the sample. According to the results obtained, nickel was the best catalyst, and the detection of formaldehyde and carbon oxide by the present method were about 80 and 500 times as sensitive as that by TCD (thermal conductivity detector). The catalytic effect and the analytical conditions were discussed on the basis of the data obtained.

### 1. 緒 言

従来、ガスクロマトグラフィーにおける微量成分の検出に FID (flame ionization detector)<sup>1)</sup> が用いられてきたが、その適用は FID に感度を示すある種の有機化合物に限られている。ここでは、FID に感度を示さない化合物を高い感度を示す化合物に変換して分析することを試みるため<sup>2)-5)</sup> 反応ガスクロマトグラフィーで検討した。本反応ガスクロマトグラフィーでは、試作の水素添加反応器を用い、これに触媒を充てんし、動的方法により間接的に分析するものである。試料にはホルムアルデヒドおよび酸化炭素（一酸化炭素、二酸化炭素）を用い、触媒には<sup>6)</sup> ニッケル、パラジウム、鉄をそれぞれ用いて分析を行い、反応生成物に対する触媒効果の比較検討を行った。その結果、良好な分析値を得たので、それらの分析における種々の要因について報告する。

## 2. 実 験

### 2・1 試 薬

試薬はすべて JIS Special Grade を用いた。

### 2・2 ホルムアルデヒド標準原液の調製

ホルマリンを蒸留水にて希釈し、チオ硫酸ナトリウム標準溶液にて標定する。<sup>7)</sup> この溶液を1000 ppmホルムアルデヒド標準原液とする。

### 2・3 試料気体

一酸化炭素 99.9 vol. %

二酸化炭素 99.9 vol. %

標準一酸化炭素 43 ppm/N<sub>2</sub>

標準二酸化炭素 55 ppm/N<sub>2</sub>

### 2・4 触 媒

M10% Chromosorb W 80/100 mesh—Chromosorb W 担体に硝酸塩溶液を被覆させヘリウム雰囲気中で600℃にてagingしたもの。M: Ni, Pd, Fe

### 2・5 分析操作

分析装置は Fig. 1 に示したようにガスクロマトグラフ (Yanagimoto G-80) (A) と試作の反応装置 (G) からなる。

まず、ガスクロマトグラフと反応装置を一定の分析条件に保っておく。次に、試料の一定量を注入口 (B) より注入し、カラム (E) により分離した成分を TCD (thermal conductivity detector) (C) をへて動的方法にて水素添加反応器 (H) に送り込む。この水素添加反応器にて試料成分が

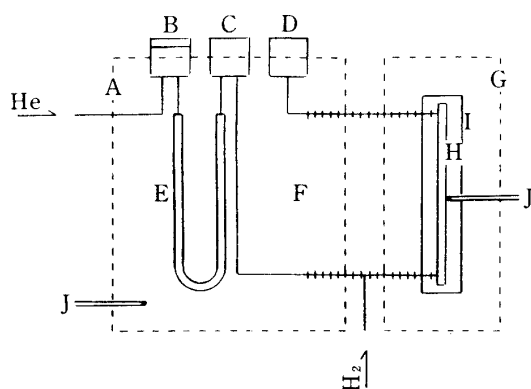


Fig. 1. Schematic diagram of a reaction gas chromatograph.

A: Gas chromatograph, B: sample, C: TCD, D: FID, E: column, F: oven, G: reaction apparatus, H: hydrogenation reactor, I: electric furnace, and J: thermocouples.

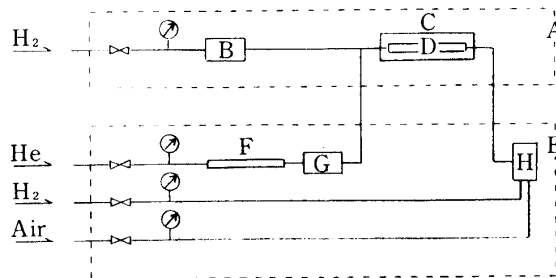


Fig. 2. Schematic diagram of the flow system.

A: Reaction apparatus, B: check valve, C: electric furnace, D: hydrogenation reactor, E: gas chromatograph, F: column, G: TCD, and H: FID.

飽和炭化水素に還元されFID (D) で検出される。<sup>8)</sup> また、分析装置の流路図はFig. 2 に示した。  
分析は次の条件により行った。

Gas chromatograph

Formaldehyde——

Column : PEG 20M 5% Chromosorb W 60/80 mesh.

1.5m × 4 φ glass

Temperature : 120°C

Carr. gas : He 40 ml/min

Carbon oxide——

Column : Active carbon 60/80 mesh,

1.5m × 4 φ sus

Temperature : 80°C

Carr. gas : He 25 ml/min

Reaction apparatus

Catalyst : Ni 10% Chromosorb W 80/100 mesh

Pd 10% Chromosorb W 80/100 mesh

Fe 10% Chromosorb W 80/100 mesh

Reaction column : 15cm × 4 sus

Reaction temperature : 200 ~ 600°C

Hydrogenation pressure : 0 ~ 0.6 kg/cm<sup>2</sup>

### 3. 結果および考察

通常、ガスクロマトグラフィーでは微量成分の検出にFIDが用いられるがホルムアルデヒドや酸化炭素（一酸化炭素、二酸化炭素）はそのままの形ではFIDに感度を示さない。そこで触媒を充てんした水素添加反応器でこれらの化合物を還元し、飽和炭化水素に変換すればFIDに感度を示すものと期待された。本法においてはFig. 1 の (G) に示す反応装置を試作し、Fig. 2 に示した流路図により、ニッケル、パラジウム、鉄のそれぞれの触媒に対する水素添加圧と反応温度を変えて分析を行った。

Fig. 3, 4, 5 はそれぞれ試料としてホルムアルデヒド、一酸化炭素、二酸化炭素を用いた場合の各触媒（ニッケル、パラジウム、鉄）に対する飽和炭化水素の生成状態を示している。これらの曲線の頂点において飽和炭化水素の生成量が最大であったので、この反応温度を分析条件に定めた。Table 1 は試料の分析条件を示したものである。

Fig. 6 は、ニッケル触媒使用時の各反応生成物のガスクロマトグラムを示す。ガスクロマトグラム (a), (b), (c) の保持時間は、Fig. 2 の TCD (G) と FID (H) での検出結果より水素添加反応が瞬時に完結すると考えられるから、TCD (G) による試料成分の保持時間に等しいといえる。

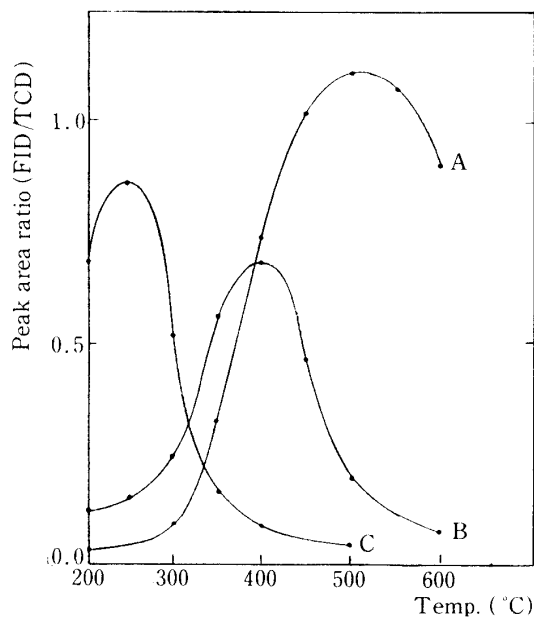


Fig. 3. Effect of reaction temperature on hydrogenation product of formaldehyde. Hydrogenation pressure : 0.45kg/cm<sup>2</sup>(Ni catalyst), 0.25kg/cm<sup>2</sup> (Pd catalyst), and 0.30kg/cm<sup>2</sup>(Fe catalyst). Detector:FID. A : Nickel, B : palladium, and C : iron.

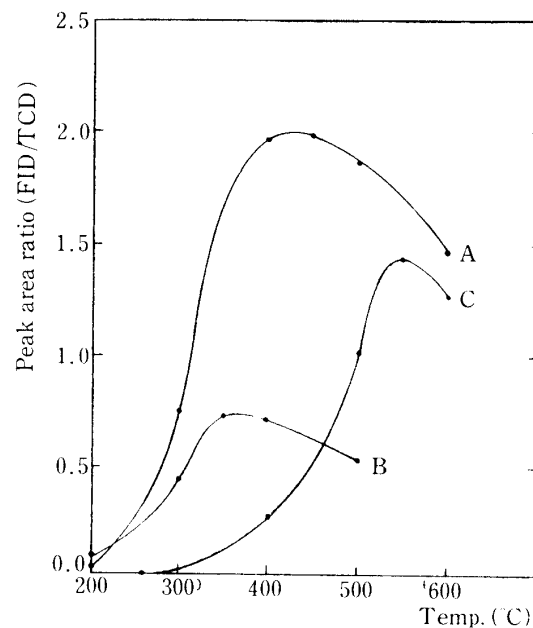


Fig. 4. Effect of reaction temperature on hydrogenation product of carbon monoxide. Hydrogenation pressure : 0.40kg/cm<sup>2</sup>(Ni catalyst), 0.55kg/cm<sup>2</sup> (Pd catalyst), and 0.60 kg/cm<sup>2</sup> (Fe catalyst). Detector : FID. A: Nickel, B: palladium, and C : iron.

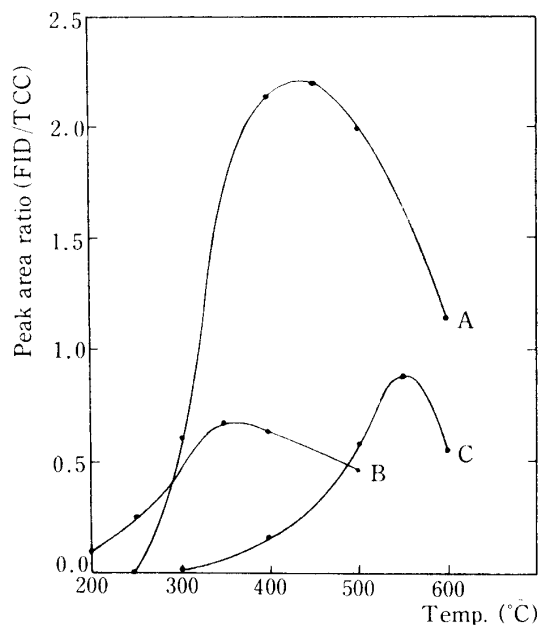


Fig. 5. Effect of reaction temperature on hydrogenation product of carbon dioxide. Hydrogenation pressure : 0.50kg/cm<sup>2</sup> (Ni catalyst), 0.40kg/cm<sup>2</sup> (Pd catalyst), and 0.60kg/cm<sup>2</sup>(Fe catalyst). Detector:FID. A : Nickel, B : palladium, and C : iron.

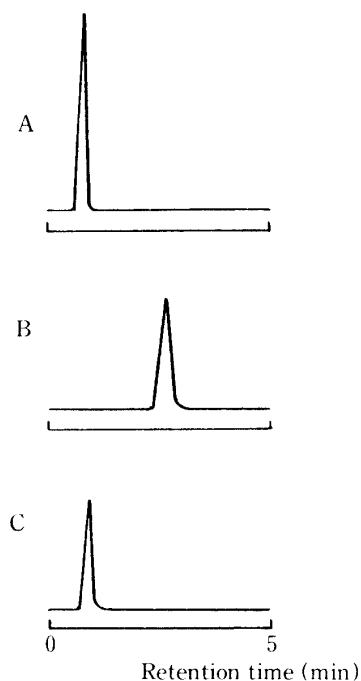


Fig. 6. Chromatograms of hydrogenation product by the reaction gas chromatography. Catalyst : Nickel. Detector : FID. A : Carbon monoxide, B : carbon dioxide, and C : formaldehyde.

Table 1. Relationship between pressure and temperature in the hydrogenation.

Sample	Catalyst	Hydrogenation pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	Reaction temperature (°C)
CO	Ni	0.40	450
	Pd	0.55	350
	Fe	0.60	550
CO <sub>2</sub>	Ni	0.50	450
	Pd	0.40	350
	Fe	0.60	550
CO-CO <sub>2</sub> mixture	Ni	0.45	450
	Pd	0.50	350
	Fe	0.60	550
HCHO	Ni	0.45	500
	Pd	0.25	250
	Fe	0.30	400

Fig. 7 は試料にホルムアルデヒドを用いた内部標準法による検量線である。また, Fig. 8, 9 はそれぞれ試料として一酸化炭素, 二酸化炭素を用いた絶対検量線法による検量線である。

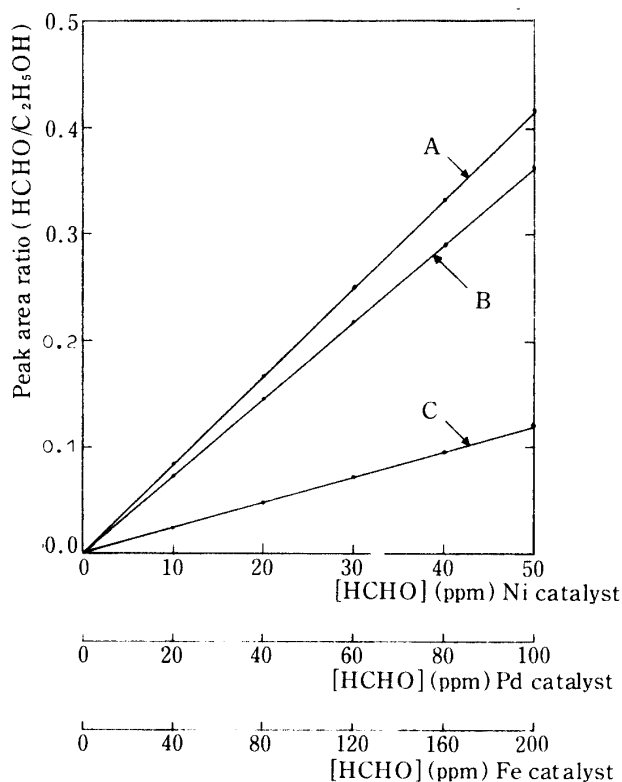


Fig. 7. Calibration curves of formaldehyde. Internal standard: Methanol. Detector: FID.  
A: Ni catalyst, B: Pd catalyst, and C: Fe catalyst.

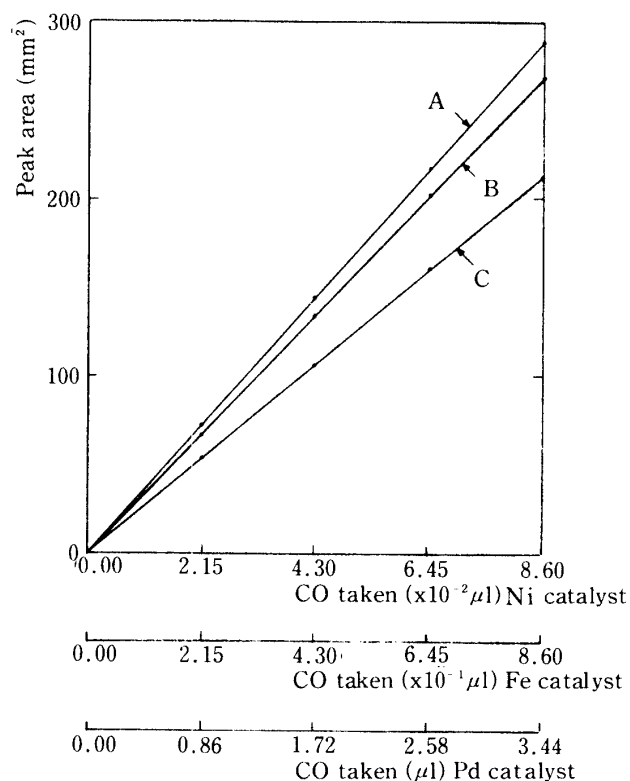


Fig. 8. Calibration curves of carbon monoxide. Detector: FID.  
A: Ni catalyst, B: Pd catalyst, and C: Fe catalyst.

その結果、ニッケル触媒を用いた場合は50ppmまでのホルムアルデヒド、 $8.60 \times 10^{-2} \mu\text{l}$ までの一酸化炭素、 $11.00 \times 10^{-2} \mu\text{l}$ までの二酸化炭素が良好な検量線を与えた。これを用いて測定できる試料成分の実測値は、理論値によく一致することが確認できた。

触媒効果についてはホルムアルデヒドではニッケル>パラジウム>鉄の順に、酸化炭素ではニッケル>鉄>パラジウムの順となった。いずれの試料についてもニッケル触媒が最もよい効果を示した。

#### 4. 結 言

微量成分としてのホルムアルデヒドや酸化炭素（一酸化炭素、二酸化炭素）が、反応ガスクロマトグラフィーにより間接定量された。各種触媒による反応生成物の効果より、反応温度と水素添加圧の条件を明確にした。触媒は精製時に600℃の水素雰囲気

中でagingするため600℃までの温度範囲では熱的に安定であり比較的長時間の使用にたえた。また触媒効果については、ホルムアルデヒドではニッケル>パラジウム>鉄の順に、酸化炭素ではニッケル>鉄>パラジウムの順となり、いずれもニッケルが最もよく、その検出感度はTCDを用いた場合に比べ、ホルムアルデヒドでは約80倍、酸化炭素では約500倍となり目的を達成することができた。

おわりに、本研究を行うにあたり、種々ご指導下さいました同志社大学工学部原正教授に厚く感謝の意を表わします。

#### 参 考 文 献

- 1) 舟阪渡, 池川信夫, “ガスクロマトグラフィー,” 広川書店, 東京 (1971).
- 2) M. Beroza and R. Sarmiento, Anal. Chem., 36, 1744 (1964).
- 3) M. Beroza and R. Sarmiento, Anal. Chem., 37, 1040 (1965).
- 4) M. Beroza and R. A. Coad, J. Gas Chromatogr., 4, 199 (1966).
- 5) T. Hara and S. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 3320 (1970).
- 6) 浅岡忠知, “応用触媒化学,” 三共出版, 東京 (1978).
- 7) 山手昇, “公害分析指針,” 共立出版, 東京 (1978).
- 8) 山手昇, “公害分析指針,” 共立出版, 東京 (1972).

(昭和56年3月20日)

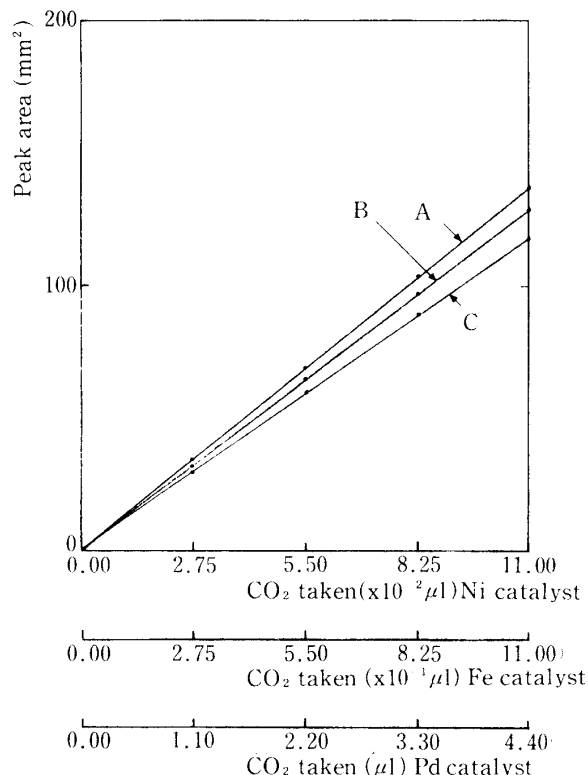


Fig. 9. Calibration curves of carbon dioxide.  
Detector: FID.  
A: Fe catalyst, B: Ni catalyst, and C: Pd catalyst.