

ガスクロマト グラフィー分析装置

まえがき

石油・天然ガス鉱床の地化学調査・研究において重要な一つの対象であるガスや原油等の化学分析を簡単な操作で正確・迅速に行うことは最も望ましいことである。この期待をほぼ実現してくれるガスクロマトグラフィー (Gas Chromato-graphy) 分析装置が地質調査所に設置されたので紹介してみよう。

クロマトグラフィー分析とは

一般に化学分析法には混合物中の各成分を混合物状態のまま検出・定量する共存分析たとえば炎光分析・赤外線吸収分析・X線分析・質量分析・ポーログラフィーの類と混合物中からそれぞれ純成分を分離しこれを同定・定量する分離分析とがありクロマトグラフィーは後者に属する。

発達の歴史

クロマトグラフィーの語源はクロマト (chromato) がギリシャ語の Chroma すなわち色の意でグラフィー (graphy) はギリシャ語の graphos すなわち記録の意味である。1861年にドイツの物理学者 Friedrich

Schönbein がいろいろな物質がとけている溶液を吸着物質 (たとえば活性炭・粘土類) の中に通すと混合物質はそれぞれ純粋な物質として吸着分離されるいわゆる吸着分離の原理を発見した。

1906～1910年にかけてスイス生まれの Michel Tswett は有機物や単一物質と考えられていたものの分離を吸着分析法によって成功した。

以上が溶質と吸着剤との間で行われる吸着能の相違で溶質を分離することを主たる原理とする吸着クロマトグラフィーの展望である。その後クロマトグラフィー全般に対する顕著な貢献によりノーベル賞を贈られたイギリス人 A. J. P. Martin と R. L. M. Synge 等によってペーパークロマトグラフィーおよび分配クロマトグラフィーが創始された。

ペーパークロマトグラフィーとは

試料溶液に細長く切った紙の一端を浸すと溶液は毛管作用によって紙の毛細穴をはい上る。溶液中の溶質は溶剤の表面張力溶質と紙せいの吸着力溶質の溶剤に対する溶解度の総合結果として紙上一定

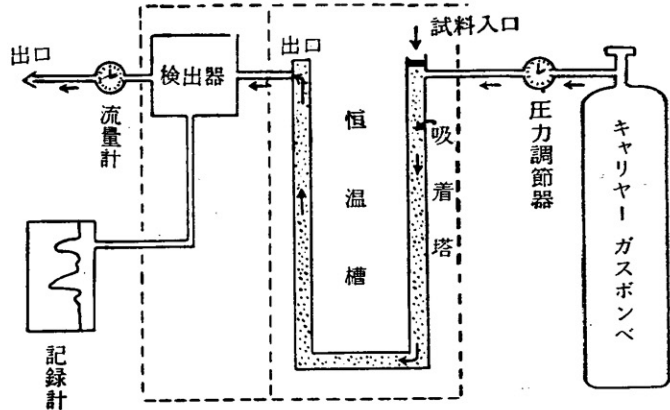
の高さのところに析出し分別帯をつくる。これを適当な方法で定性・定量する。

分配クロマトグラフィーは

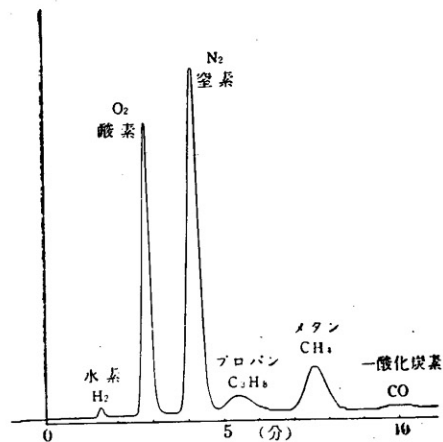
ある混合物質を任意の割合で互に混合しない二液相間を移動させ二液相への物質分配率の差に基づいて混合物を分離する



運転中のガスクロマトグラフィー分析装置



ガスクロマトグラフィー装置の略図



ガスクロマトグラフィーによる混合ガスの分析例

方法である。

ガスクロマトグラフィーは試料を液相としてではなくこれを気化し気相として吸着・吸収作用を行わしめる方法である。

この理論は1950年にMartinとSynggeにより発表された。1955年代になりガスクロマトグラフィーの研究・応用が盛んになりその結果ガスクロマトグラフィー装置は1955年にアメリカが販売をはじめわが国でも島津・日立その他で1957年ごろから販売されるようになった。

原理および装置

現在ガスクロマトグラフィーには吸着ガスクロマトグラフィー法と分配ガスクロマトグラフィー法の二つの方法がある。

一般に吸着法は常温で気体たとえば酸素・窒素・アルゴン・炭酸ガス・メタン等の分析に適用され分配法は有機物の分析に広く適用されている。

上の図はガスクロマトグラフィー装置の略図であるがいま一例として空気の分析をしてみよう。

まずキャリヤーガスボンベ(キャリヤーガスとは試料を移動させる軽いガス一般にヘリウム・水素など)からキャリヤーガスを吸着塔 → 検出器 → 流量計の方向に流しておく次に注射器で空気の一定量(1cc以下)を試料入口から押し入れる。空気はキャリヤーガス

に乗って吸着塔を移動し 出口では酸素・窒素が完全に分離されて検出器に入る。検出器の中には電流で赤熱されたフィラメントがあり酸素分子や窒素分子がこれに衝突して熱を奪い去るのでフィラメントが冷却され電気抵抗が変わる。この変化が記録計のペンを作動し記録する。記録紙上の両者の面積比(酸素・窒素)から定量する。

吸着塔の中の分離機構を簡単に説明すると活性炭粒子がつまっている吸着塔の中へ試料が入ると活性炭にいままで吸着していたキャリヤーガス分子が脱離し交代に試料ガスが表面に吸着しはじめる。活性炭の吸着能力が飽和されると今度は試料ガスが表面から脱離してキャリヤーガス相に移る。これは吸着塔の入口から出口にかけて各瞬間における吸着脱離の反覆と考えられガス成分の吸着能のわずかの差が塔中移動につれ拡大され出口では各成分が純粋となって分離されて出てくる。分配法ではたとえば珪藻土のごときものに適当な溶剤をしみこませ表面に液膜をつくる。この膜と接触して試料ガスが移動し塔の中で溶解・吸収・蒸発がくり返され塔の出口で成分が分離されて出てくる。

ガスクロマトグラフィーの特長とその適用範囲

これまでガス分析用として使用されてきたヘンペル法 オルザット法 赤外線分析 質量分析等は分析範

用が限定され万能ではない。

とくに 赤外線分析装置や質量分析装置は高価でかつ高度の熟練技術を要求する。ヘンペル法とオルザット法は酸素・窒素・炭酸ガス・一酸化炭素・メタン・エタン・不飽和炭化水素程度の分析しかできない。

ガスクロマトグラフィーは 試料が常温で気体のものはもちろん 液体・固体でも 300°C 以下で気化しうる無機・有機化合物の分析は 適当な分析条件と吸着・吸収剤の選択によりほとんど可能といえる。

装置が非常に簡単で 操作に高度の技術を要求しない従来のオルザット法で40分程度要した分析は 10分~15分程度でできる。試料を吸着塔の中に入れてそれぞれの成分が 記録紙上にピークとして現われるまでの時間は分析条件により異なるので A成分とB成分のピークが重複して現われるような場合には 質量分析を併用することにより 迅速に同定・定量ができる。

ガスクロマトグラフィー分析と質量分析とでは分析精度については両方も 同程度であるが たとえば 有機分の分析で質量分析では パラフィンの分析精度がすぐれ ガスクロマトグラフィー分析では オレフィンの分析精度がすぐれているような相違点がある。分析精度は±1%以内であり 検出限量は30 p.p.m. とされている。充填剤は半永久的に使用できるので 運転費用としては キヤリヤーガスを平均流量50 cc/分とし 1日8時間運転で 6,000L のガスポンペを連続7~8カ月使用で消耗する程度であり キヤリヤーガスとしての窒素・水素は 6,000L で 700~800円 ヘリウムガスは 30,000円程度である。

地質調査所の業務における ガスクロマトグラフィーの利用について

現在 ガスクロマトグラフィーの利用は石油化学工業・生物化学・石炭化学・醸酵化学・分析化学・などのあらゆる分野に利用されつつある。

地質調査所ではさしあたりこの器材により 主としてガス体の分析を行う計画であり とくに 石油・天然ガス鉍床などの調査・研究への利用が 次のように期待されている。

1. ガスの精密分析

石油・天然ガス鉍床調査は 対象とするものの質と量の調査であると言えるから 精密分析は何よりもまず実施すべきで 調査と研究の方向をきめる出発点である。

2. 鉍床探査のための新理論の展開

石油・天然ガス鉍床を成因的に研究し そこから導かれる理論にもとづいて 新しい探査法を考えようとするたとえば オルザット法・ヘンペル法で分析困難とされていたアルゴン・窒素・水素その他微量の有機化合物を定量すると ガス鉍床の生成 破壊現象を定性・定量的に考えられる可能性が生じてくる。そして水溶性ガス鉍床と遊離型ガス鉍床 これらと炭田ガス鉍床 油田ガス鉍床などの比較検討ができる可能性もある。

3. 地球化学探鉍への発展

地表近くにある炭化水素類や 擬炭化水素 (Pseudo-hydrocarbons) 類を定性・定量して 地下の石油またはガス鉍床を探鉍することも一応試みるべきと思われる。とくに重炭化水素類と水素の定量は 地化学探鉍に際してこの器機に期待される。

4. 温泉や地熱調査への応用

温泉ガス 火山ガス その他の無機ガス試料に関する分析。

5. 地下水の調査・研究への応用

地下水中に溶存している気体の定性・定量によって一歩進んだ地下水研究調査の可能が考えられる。

(技術部 地球化学課)