

## パルス放電ヘリウムイオン化検出器(PDHID)による ホルムアルデヒドの高感度分析(2) 水素中微量ホルムアルデヒド



<要旨> パルス放電イオン化検出器 (PDHID) を搭載したガスクロマトグラフにより、水素中ホルムアルデヒドを誘導体化、濃縮を伴わずにガスサンプリングバルブを用いて GC へ直接導入し、分析する手法の検討を行いました。FCV 用水素燃料規格で定められているレベルのホルムアルデヒドを検出することができました。

*Key Words:* サンプリングバルブ, ホルムアルデヒド, PDHID, アルゴン, FCV, FCV 用水素燃料規格

\*\*\*\*\*

### 1. はじめに

2014年12月の燃料電池自動車 (FCV) 市販開始に伴い、大都市圏を中心に水素ステーションの設置が進められています。2012年にはFCV用水素燃料規格 (ISO14687-2) が発行され、燃料電池の発電性能や耐久性に影響を及ぼしうる不純物の濃度値が厳密に定められました。

同規格中でホルムアルデヒドは 0.01 ppm という基準値が定められています。ガス中の低濃度のホルムアルデヒドを分析する手法としては誘導体化、濃縮を行い高速液体クロマトグラフィー (HPLC) またはガスクロマトグラフィー (GC) で分析するという手法が一般的です。しかしながら、このような手法ではオンラインで分析を直ちに行うことができません。また、サンプリング、前処理等が必要になるため、測定的时间分解能が低くなります。

一方、ガスサンプリングバルブはサンプルを一定量 GC へ直接導入することにより、オンラインでガス中のホルムアルデヒドの分析を直ちに行うことができます。また、バッグに採取したガスを GC へ導入することも可能です。

本アプリケーションノートでは FCV 用水素燃料規格に定められる濃度の水素ガス中ホルムアルデヒドを分析する手法をガスサンプリングバルブ、パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (以下、PDHID) を搭載したガスクロマトグラフにより検討を行った結果を示します。

### 2. 分析条件

以下に分析条件を示します。

試料導入：ガスサンプリングバルブ

サンプル量：2 mL

バルブ温度：60 °C

注入法：スプリット 10:1

注入口温度：80 °C

ライナー：ウルトラライナートストレートライナー  
(p/n 5190-4047)

オープン温度：

35 °C (6 min) - 20 °C/min - 120 °C (5min)

カラム：DB-1 (60 m, 0.53 mm, 5 μm)

キャリアガス：He (4.0 mL/min)

検出器：パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID)

検出器温度：150 °C

検出器ガス：2% Ar/He

検出器ガス流量：60 mL/min

本分析では検出器ガスとして 2% Ar/He を使用しました。PDHID による無機ガスの高感度分析を行う際には、通常は検出器ガスとして高純度ヘリウムガスを使用しますが、2%のアルゴンガスをヘリウムガスに混合することで励起エネルギーを低くなるようにし、イオン化エネルギーの大きい無機ガス、水の検出感度を大幅に下げ、選択性を高めることでホルムアルデヒドを高感度に検出することが可能になります。

図1に本分析で用いたシステムの模式図を示しました。

分析サンプルはホルムアルデヒド標準液 (1 mg/mL メタノール溶液、和光純薬工業製) をメタノールで希釈し、積算流量計により内容量を計測した 1L テドラーバッグに水素を充填し、マイクロシリンジを用いて溶液を加え、最終濃度値が 11 ppb となるように調製を行いました。



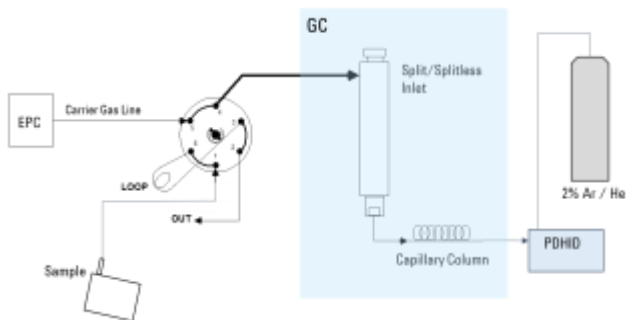


図1 システムの模式図

### 3. 結果

図2に11 ppbホルムアルデヒド標準ガス（水素バランス）のクロマトグラムを示します。上に示すクロマトグラムが検出器ガス流量30 mL/min、下に示すクロマトグラムが検出器ガス流量60 mL/minの結果となります。検出器流量が少ない程、ベースラインが高くなり、ピーク高さ、面積が大きくなる傾向でした。検出器ガス流量30 mL/minではホルムアルデヒドが溶出する5.3 min付近のベースライン変動が大きく、ピークの確認が困難でした。

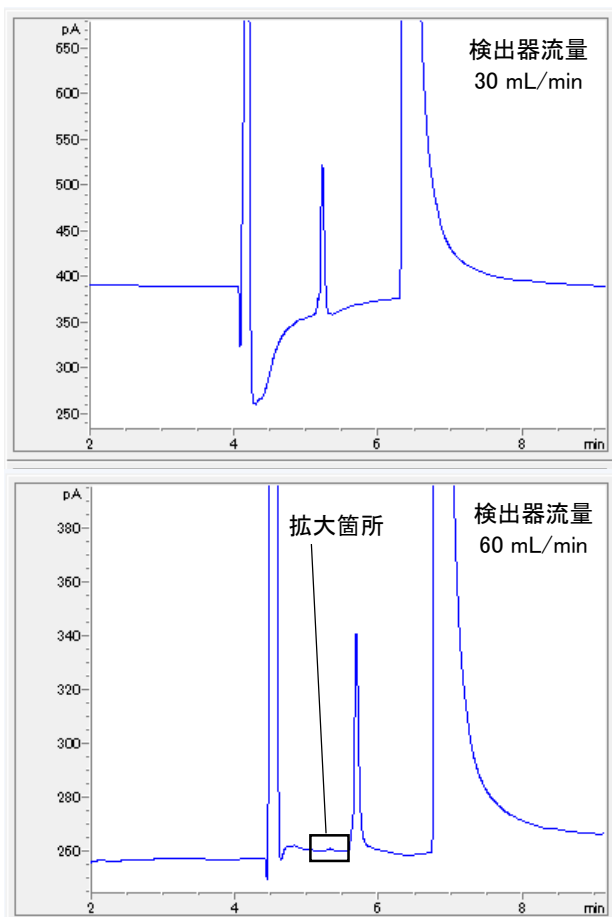


図2 11 ppbホルムアルデヒド標準ガス（水素バランス）のクロマトグラム

以上の結果より、検出器ガス流量60 mL/minが適切であると判断しました。

図2中に示した拡大箇所のクロマトグラムを図3示します。ピークのSN比（ノイズ範囲5.0-5.2 min）は5.9と算出され、11 ppbを十分に検出可能であることが確認できました。

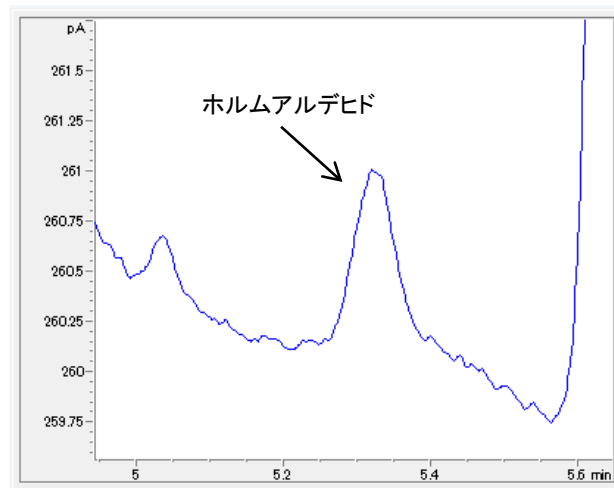


図3

11 ppbホルムアルデヒド標準ガス（水素バランス）のクロマトグラム（拡大）

### 4. 結論

PDHIDを搭載したGCにより、FCV用水素燃料規格で定められている基準値レベルのホルムアルデヒドを誘導体化、濃縮なしで水素ガス試料のまま直接分析可能であることが確認できました。

#### 【GC-2016050S-002】

アジレントは、本文書に誤りが見られた場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社  
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1  
www.agilent.com/chem/jp