



パルス放電ヘリウムイオン化検出器(PDHID)による無機ガス及び低級炭化水素の分析



<要旨>

パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) を搭載した GC により、無機ガス (H₂, O₂, N₂, CO, CO₂) 及び低級炭化水素 (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈) の分析を行いました。ppm レベルの各成分について、非常に良好な感度での分析が可能でした。

Key Words: バルブ, 無機ガス, 低級炭化水素, PDHID, Shincarbon ST, CP-SilicaPLOT

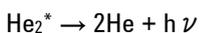
1. はじめに

無機ガスの分析には熱伝導度検出器 (TCD) が幅広く使われてきました。しかしながら、TCD の検出下限は一般的なシステム構成でおおよそ数 10ppm レベルであり、それ以下の濃度の分析には対応できないため、微量ガスの分析にはこれらの成分に高感度に応答する検出器が必要になります。

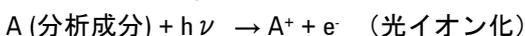
パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) はこのような微量ガス分析のニーズに応えることができます。本アプリケーションノートでは PDHID を搭載した GC を用いて無機ガス (約 1ppm H₂, O₂, N₂, CO, CO₂)、炭化水素 (約 1ppm CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈) をカラム 1 本のシンプルなシステムで分析を行い、感度の評価を行いました。

2. 検出器の原理

PDHID はヘリウムガスをパルス放電し、得られた光量子を試料分子に照射してイオン化させる光イオン化方式の検出器です。光量子の光エネルギーは 13.5~17.7 eV と非常に高く、このエネルギーにより Ne を除くほぼすべての化合物をイオン化することが可能になります。



(光エネルギー: 13.5~17.7 eV)



※副イオン化 (ヘリウムイオン化) も同時に起きている

3. 分析条件

システム 1 (無機ガス分析)

図 1 に無機ガス分析システムの模式図を示します。本システムは PCM (Pneumatics Control Module)、6 ポートバルブ、PDHID により構成されています。分析条件を下記に示します。また、今回は O₂, N₂, CO 等と CO₂ を同時に分析するためカーボン系充填カラム (Shincarbon ST) を用いました。

サンプルループサイズ: 1 mL

バルブボックス温度: 40 °C

キャリアガス: He

カラム: Shincarbon ST (8.0 m, 3.0 mm, 50/80 mesh)

キャリアガス: He

キャリアガス制御: 定圧モード, 60 psi

オープン温度:

50 °C (3 min) - 10 °C/min - 80 °C (7 min)

- 10 °C/min - 180 °C (10 min)

PDHID 温度: 150 °C

PDHID ガス: He (30 mL/min)

サンプルは 1.3ppm の混合標準ガス (H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, He バランス) を用いました。

システム 2 (炭化水素分析)

図 2 に炭化水素分析システムの模式図を示します。本システムは S/SL (スプリット/スプリットレス注入)、EPC (Electronic Pneumatics Control)、6 ポートバルブ、PDHID により構成されています。分析条件を下記に示します。



サンプルループサイズ : 1 mL
 バルブボックス温度 : 40 °C
 キャリアガス : He
 注入口温度 : 100 °C
 注入モード : スプリット 2:1
 カラム : CP-SilicaPLOT (60 m, 0.53 mm, 6 μm)
 キャリアガス : He,
 キャリアガス制御 : 定流量モード, 10 mL/min
 オープン温度 :
 40 °C (4min) - 10 °C/min - 80 °C (3min)
 PDHID 温度 : 150 °C
 PDHID ガス : He (30 mL/min)

サンプルは 1.3ppm の標準ガス (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, He バランス) を用いました。

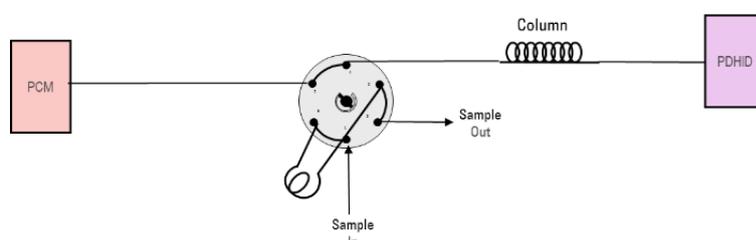


図 1 無機ガス分析システムの模式図

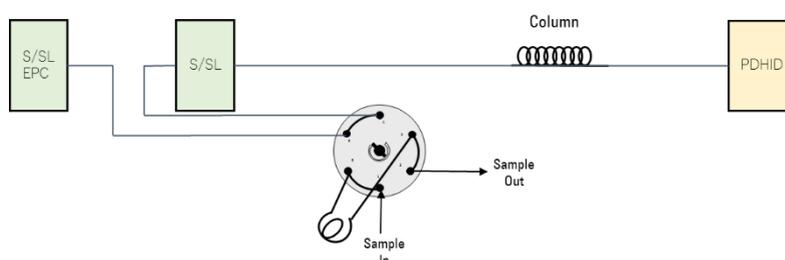


図 2 炭化水素分析システムの模式図

4. 結果

(1) 無機ガス

図 3 に無機ガスを分析したクロマトグラムを示します。また、図 5, 6 に図 3 クロマトグラムの前半、後半部分の拡大図を示します。

また、表 1 には感度の参考として、各成分の SN 比を示します。各成分が非常に良好な感度で分析が可能でした。

表 1 無機ガスの SN 比

成分	SN 比*
H ₂	310
O ₂	627
N ₂	649
CO	463
CO ₂	592

*ピーク to ピークノイズ(8-9 min)

(2) 炭化水素

図 4 に炭化水素を分析したクロマトグラムを示します。また、表 2 に感度の参考として各成分の SN 比を示します。無機ガスと同様に各成分が良好な感度で分析が可能でした。

表 2 炭化水素の SN 比

成分	SN 比*
CH ₄	851
C ₂ H ₆	1179
C ₂ H ₄	775
C ₂ H ₂	532
C ₃ H ₈	749
C ₃ H ₆	847

*ピーク to ピークノイズ(7-8 min)

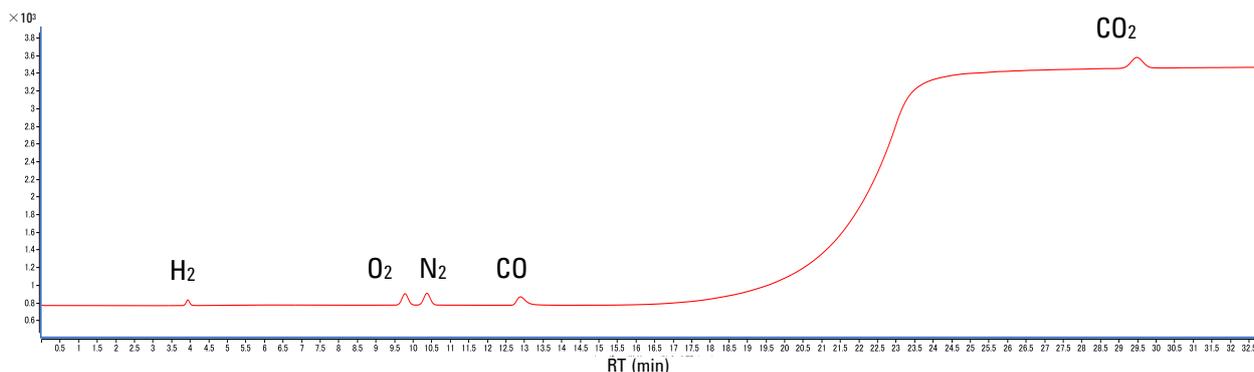


図3 無機ガスのガスクロマトグラム

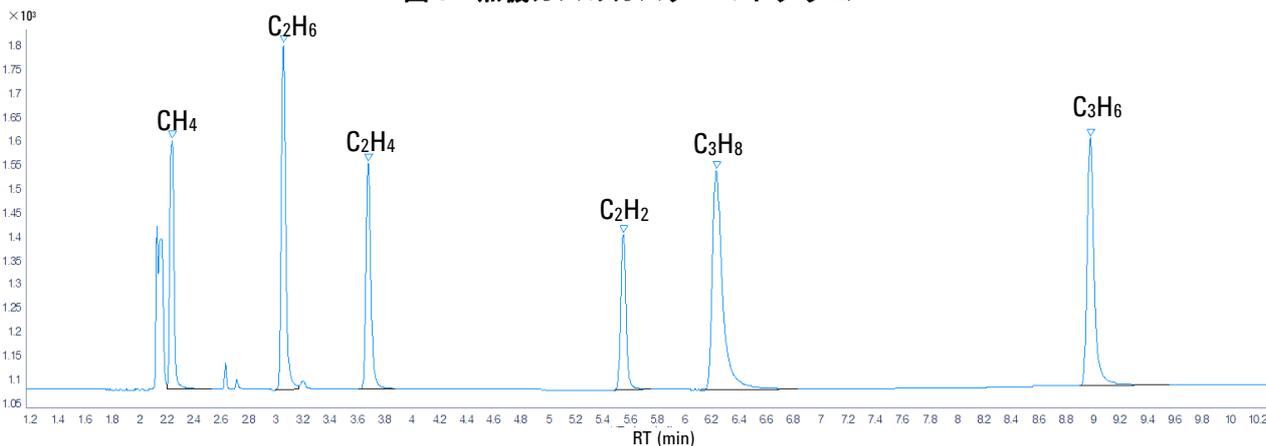


図4 炭化水素のガスクロマトグラム

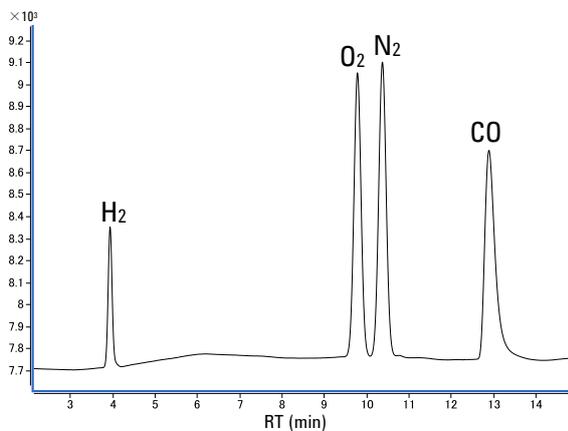


図5 図3前半部分の拡大図

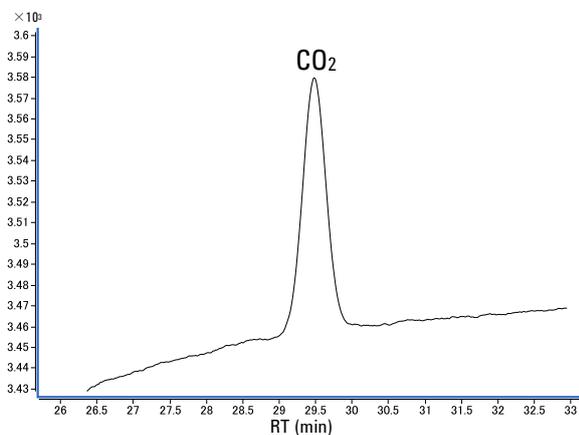


図6 図3後半部分の拡大図

(3) 再現性

表3に2回連続分析による各成分の面積値を示します。1回目と2回目の面積値の変動は3%以内となり、良好な再現性が得られました。

表3 2回連続分析の面積値

成分	1回目	2回目	1回目/2回目
H ₂	432.0	429.4	0.994
O ₂	1526.9	1532.9	1.004
N ₂	1582.2	1659.4	1.049
CO	1669.1	1696.3	1.016
CO ₂	2768.0	2781.4	1.005
CH ₃	1124.9	1113.6	0.990
C ₂ H ₆	1733.5	1717.6	0.991
C ₂ H ₄	1250.1	1239.4	0.991
C ₂ H ₂	874.9	899.8	1.028
C ₃ H ₈	2391.0	2344.9	0.981
C ₃ H ₆	1916.5	1859.7	0.970



5. まとめ

PDHID を搭載した GC により、ppm レベルの無機ガス、低級炭化水素を高感度に検出が可能でした。測定時の SN 比から ppm 以下の検出も十分可能であることが分かりました。また、連続分析による面積値の再現性も良好な結果となりました。

本アプリケーションノートではシンプルなシステムと標準ガスを用いて、検出器の感度評価を目的とした分析を行いました。バランスガス、夾雑物によってはバックフラッシュ等が必要な場合があります。バックフラッシュを搭載した微量ガス分析バルブ GC システムについてはアプリケーションノート GC-2017070S-002¹⁾を参考下さい。

6. 参考文献

1) アジレント・テクノロジー, パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) 搭載したバルブ GC システムによる微量無機ガス、低級炭化水素の一斉分析, アプリケーションノート GC-2017070S-002, 2017

【GC-2017070S-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、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

