



# パルス放電ヘリウムイオン化検出器(PDHID) を搭載したバルブ 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



＜要旨＞ パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) を搭載したバルブ GC システムにより、ppm 以下の微量無機ガス、低級炭化水素を一斉に分析しました。PDHID&FID システム、Dual PDHID システムの 2 つのシステムにより分析し、十分な感度で検出が可能でした。

Key Words: PDHID, バルブ GC システム, 微量無機ガス, 微量低級炭化水素, 一斉分析, バックフラッシュ

\*\*\*\*\*

## 1. はじめに

無機ガス、低級炭化水素の分析はエネルギー、石油化学、応用化学をはじめとした様々な産業で必要とされています。また、近年では呼気ガス分析などライフサイエンスの分野でも注目されつつあります。

一般に無機ガスの分析には熱伝導度検出器 (TCD) が使われてきましたが、<sup>1)</sup> TCD による無機ガス分析では ppm レベルあるいはそれ以下の分析は困難でした。パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) は微量ガス分析のニーズに応えることができます。

無機ガス分析においてよく用いられる Molecular sieve 系カラムの場合、水や二酸化炭素、炭化水素等のカラムに保持される成分は従来のように TCD で検出する分析であればカラムを高温に保ち、これらの成分を焼き出す (コンディショニング) ことで解決していました。しかしながら、ppm レベル、もしくはそれ以下という微量分析の場合にはカラム (Molecular sieve, Shincarbon 等) を高温に保った後に酸素が検出されない、あるいは検出されるピーク強度が減少するという事例が報告されており <sup>2)</sup>、酸素が分析対象の場合にはカラムを一定時間高温で保持することは適切とは言えません。「4. 結果」の後に

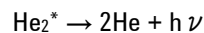
＜参考＞として Micropacked ST (Shincarbon) のコンディショニング前後のクロマトグラムを示します。

このように酸素の吸着と推定される現象が懸念される場合、オープン温度を出来るだけ低く保ち、カラムに保持、吸着される恐れがある成分をバックフラッシュによりカラムに導入しないというテクニックが非常に重要となります。

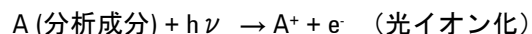
本アプリケーションノートでは 2 つの検出器とバックフラッシュテクノロジーを搭載したバルブ GC システムにより微量無機ガス、低級炭化水素を一斉に高感度分析した例を紹介します。

## 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. 方法

### システム 1 (PDHID&FID)

図 1 にシステム 1 の模式図を示します。本システムはスプリット/スプリットレス注入口 (S/SL)、PDHID、水素炎イオン化検出器 (FID)、PCM (Pneumatic control module)、6 ポートバルブ、10 ポートバルブにより構成されています。分析条件を下記に示します。

＜分析条件＞

サンプルループサイズ: PDHID (0.25 mL), FID (1 mL)

バルブオープン温度: 40 °C

S/SL 注入口温度: 60 °C

S/SL 注入口モード: スプリット(2:1)

キャリアガス: He

カラム 1: Micropacked ST (Shincarbon, 2 m, 1.0 mm)

カラム 1 流量: 10 mL/min



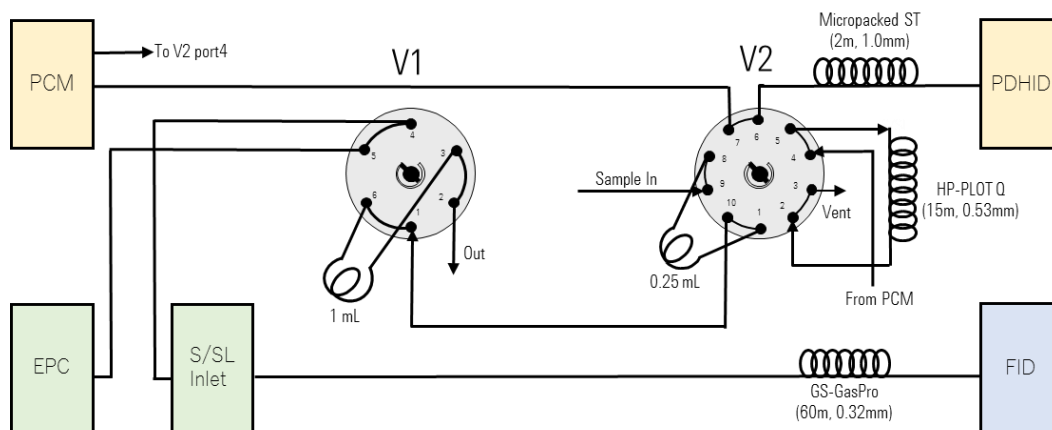


図 1 システム 1 の構成図

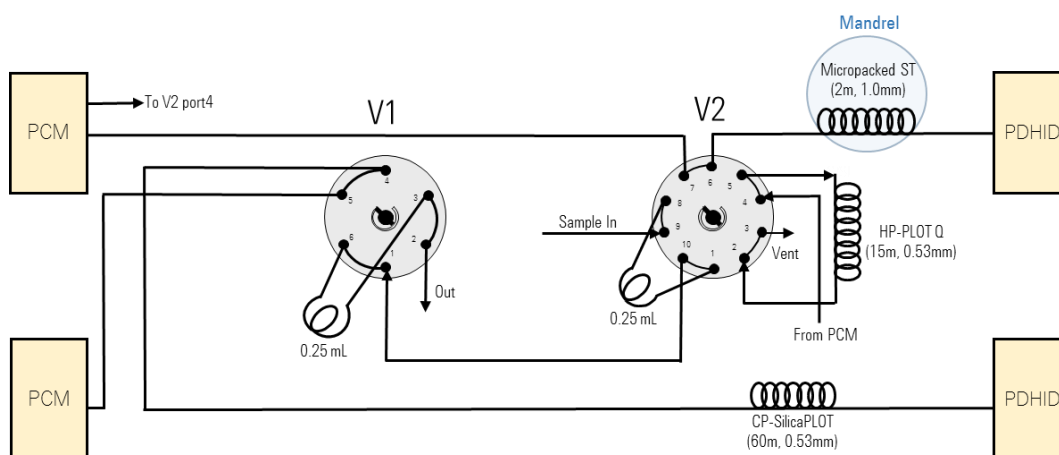


図 2 システム 2 の構成図

カラム 2 : GS-GasPro (60 m, 0.32 mm)  
 カラム 2 流量 : 5 mL/min  
 オープン温度 : 60 °C (一定)  
 PDHID 温度 : 150 °C  
 PDHID ガス : He (30 mL/min)  
 FID 温度 : 200 °C

### システム 2 (Dual PDHID)

図 2 にシステム 2 の模式図を示します。本システムは PDHID×2、PCM×2、6 ポートバルブ、10 ポートバルブにより構成されています。分析条件を下記に示します。

#### <分析条件>

サンプルループサイズ : 0.25 mL  
 バルブオープン温度 : 40 °C  
 キャリアガス : He  
 カラム 1 : Micropacked ST (Shincarbon, 2 m, 1.0 mm)  
 カラム 1 流量 : 10 mL/min  
 カラム 2 : CP-SilicaPLOT (60 m, 0.53 mm, 6 μm)  
 カラム 2 流量 : 8 mL/min  
 オープン温度 : 40 °C - 20 °C/min - 60 °C  
 PDHID 温度 : 150 °C  
 PDHID ガス : He (30 mL/min)

システム 2 において無機ガス分析用のカラム (Micropacked ST) はラージバルブオープン内のマンドレルに巻き付けられ、一定温度 (40 °C) に保持されています。(図 3 参照) これによりメインオープンの昇温をしつつ、無機ガス分析用のカラムを低温に保つことができます。また、両システムともに 10 ポートバルブを用いることでカラムに保持、吸着される恐れがある成分をバックフラッシュすることができます。

サンプルは 1.3ppm の無機ガス混合ガス (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, He バランス) 1.3ppm の低級炭化水素混合ガス (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, He バランス) を PCM により正確に 1:1 に混合し、0.65ppm の標準ガスとして分析を行いました。



図 3 ラージバルブオープンのバルブ配管の例

#### 4. 結果

図4にシステム1によるクロマトグラム、図5にシステム2によるクロマトグラムを示します。両システムともに、すべての成分を分離し、良好な感度で検出が可能でした。

無機ガス成分について、システム1のようにカラムを一定温度に保とうとすると、クロマトグラム後半に溶出する成分のピーク幅が広がってしまうため、CO<sub>2</sub>の感度が相対的に低くなってしまいます。微量のO<sub>2</sub>を対象成分としない場合は昇温を行うことでCO<sub>2</sub>を感度良く検出が可能です。<sup>3)</sup> O<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の両方をターゲットとし、高感度に検出が必要な場合、Dual PDHIDのシステム2が適していると考えられます。

炭化水素成分について、感度を追及する分析であればFIDよりもPDHIDが適しています。サンプルに

クロマトグラム上で対象成分に悪影響を与え得る無機ガス成分等が多量に含まれている場合などは炭化水素に選択的に応答するFIDが適していると考えられます。

また、C<sub>3</sub>以上の炭化水素を同時に分析するといった場合はメインオープンを高温まで昇温する必要があります。システム2のように無機ガス分析用カラムをラージバルブオープンに設置し、一定温度に保つことで酸素の吸着等の懸念を取り除くことができます。なお、システム1においても無機ガス分析用カラム(Micropacked ST)をラージバルブオープンに設置することは可能です。

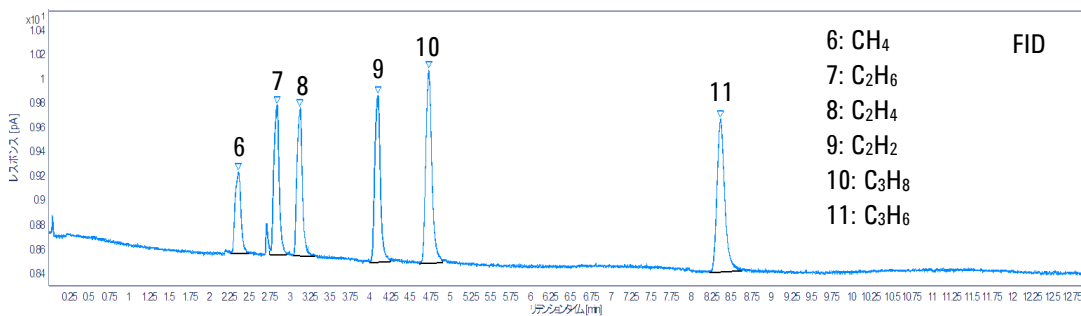
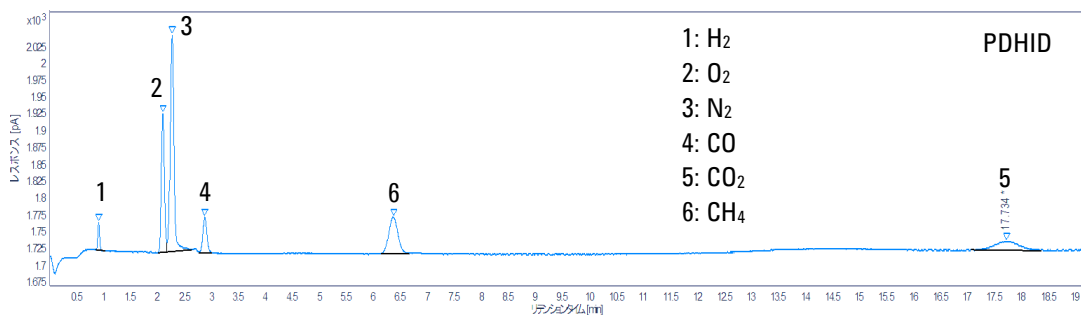


図4 システム1による0.65ppm標準ガスのガスクロマトグラム

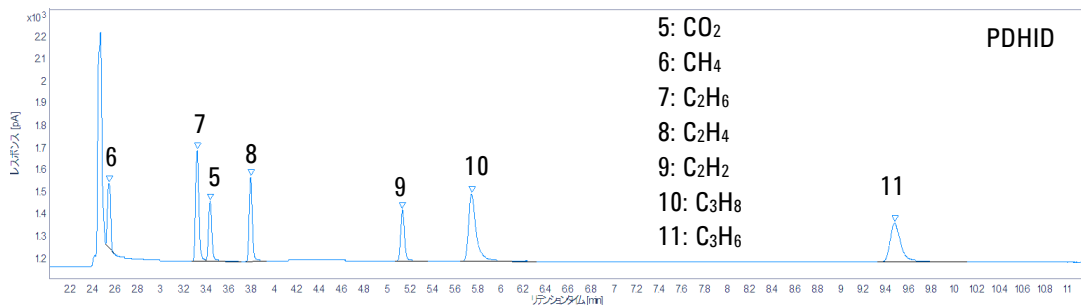
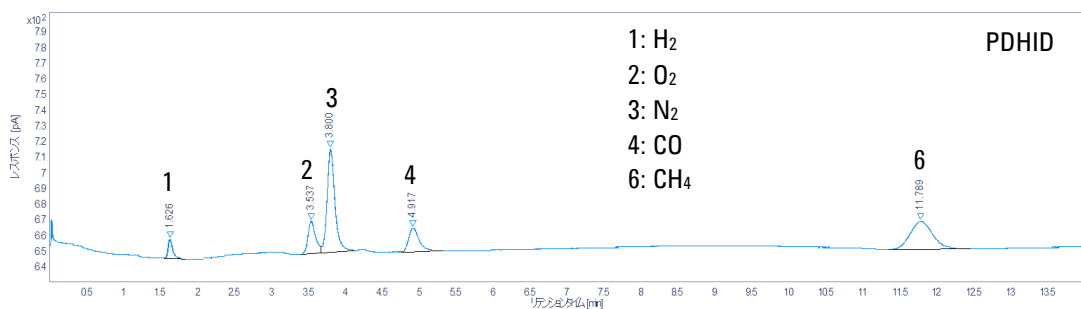


図5 システム2による0.65ppm標準ガスのガスクロマトグラム

表 1 にシステム 2 を用いて、3 回連続分析を行った面積値の再現性を示します。ppm 以下という微量濃度においても非常に良好な再現性を示しております。

表 1 各成分面積値の再現性 (n=3)

成分	1 回目	2 回目	3 回目	RSD(%)
H <sub>2</sub>	52.9	53.0	53.3	0.4%
O <sub>2</sub>	149.6	142.8	147.7	2.4%
N <sub>2</sub>	496.8	473.0	483.3	2.5%
CO	146.5	150.4	146.4	1.6%
CH <sub>4</sub> (1)*1	375.5	383.7	374.5	1.3%
CH <sub>4</sub> (2)*2	569.2	597.9	591.9	2.6%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1037.7	1073.9	1059.9	1.7%
CO <sub>2</sub>	571.8	554.0	554.4	1.8%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	740.8	765.1	755.0	1.6%
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	555.1	577.1	555.9	2.2%
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1455.9	1497.3	1480.8	1.4%
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1139.1	1193.2	1167.4	2.3%

\*1CH<sub>4</sub> (1): Micropacked ST による結果

\*2CH<sub>4</sub> (2): CP-SilicaPLOT による結果

## <参考>

本アプリケーションノートで用いた Micropacked ST (Shincarbon) のカラムコンディショニング前後のクロマトグラムを図 6 に示します。サンプルとして各成分 5ppm のサンプルを分析しました。

コンディショニング後 (200 °C) に酸素がほとんど検出されないといった結果となりました。なお、モレキュラーシーブカラムについても同様の傾向が確認できました。

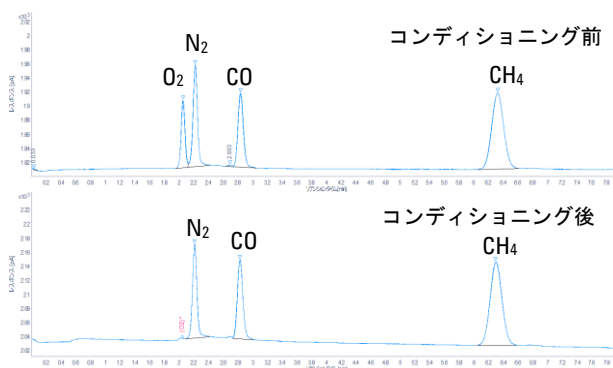


図 6 Micropacked ST (Shincarbon) のカラムコンディショニング前後のクロマトグラム

## 5. まとめ

PDHID を搭載したバルブ GC システムによりサブ ppm レベルの無機ガス、低級炭化水素の高感度一斉分析が可能でした。分離、感度、再現性について良好な結果が得られました。

本アプリケーションノートでは一斉分析を行う際の代表的なシステム構成を紹介しましたが、対象成分や夾雑成分、成分濃度等によりシステム構成は大きく変わることがありますので、ご検討の際は弊社までご相談ください。

また、カラム一本のみで分析したよりシンプルなシステムでの PDHID の分析例と感度の検証についてはアプリケーションノート GC-2017070S-001<sup>3)</sup>を参照下さい。

## 6. 参考文献

- 1) アジレント・テクノロジー, Agilent J&W パーティクルトラップカラムを使用した永久ガスと軽質炭化水素の分析, アプリケーションノート 5991-4873JAJ, 2014
- 2) 太田瀬ら, GC による微量ガス分析におけるカラムの特性とバックフラッシュの有用性, 第 24 回クロマトグラフィーシンポジウム要旨集 p.29, 2017
- 3) 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) を用いた無機ガス及び低級炭化水素の分析, アプリケーションノート GC-2017070S-001, 2017

## 【GC-2017070S-002】

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](http://www.agilent.com/chem/jp)

