

# GC によるエチレンまたはプロピレン中の 微量永久ガス不純物の分析

パルスド放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) 付の  
Agilent 8890 GC による低検出下限の実現

## 著者

Li, Wan  
Agilent Technologies  
(Shanghai) Co. Ltd

## 概要

Agilent 8890 GC-PDHID メソッドを開発し、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、アルゴン/酸素、窒素、メタンなど、エチレンまたはプロピレン中の ppb ~ 低 ppm 濃度の永久ガス不純物を検出しました。この GC メソッドは、低い検出下限、良好な再現性、および優れた直線性を実現しており、ASTM D8098-17<sup>1</sup> および T/CIESC 0021-2022<sup>2</sup> で規定されている要件に適合しています。

## はじめに

微量の永久ガス不純物は、エチレンまたはプロピレンの炭化水素生成物を原料として使用する特定のプロセスで有害な影響を与える場合があります。このため、ポリマーの製造時または製造前にこれらの不純物を ppm 以下のレベルで測定できることが重要になります。パルスド放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) は、低 ppb 範囲での固定ガスに対する最小検出下限 (MDL) を備えた非常に高感度の検出器です。

ASTM D8098-17<sup>1</sup> で使用されているバルブ構成例はアイソレーションバルブです。アイソレーションバルブの始動および停止により、ベースラインの変動が生じることがあり、これが現実面では ppb レベルの不純物の分析に影響を与えます。一方、T/CIESC 0021-2022<sup>2</sup> の構成では、1 回の分析で 2 つのサンプルループを使用して連続した注入を実行します。1 つは CO<sub>2</sub> の注入のみに使用され、もう 1 つは他の永久ガスの注入に使用されます。このアプリケーションノートでは、アイソレーションバルブを使用せずに 1 回の注入により分析を実施できる新しい構成を提案します。例としてエチレン標準ガスを使用し、分離、再現性、直線性、および検出下限におけるシステムの性能を実証します。

## 実験方法

### サンプル

エチレン標準ガス (Air Liquide から購入) の詳細を表 1 に示します。標準ガスには、ppm レベル (5.0 ~ 7.4 ppm の間で変動) の CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、および H<sub>2</sub> が含まれていました。メソッドのダイナミックレンジと検出下限を試験するために、Agilent ダイナミック希釈システムを使用して標準ガスを希釈しました。通常は、希釈ガスとして純粋なエチレンを使用します。ただし、購入したエチレン中にはほぼ確実に微量の大気がバックグラウンドとして存在しており、検出下限の試験が困難になる場合があります。エチレンは永久ガス不純物の後に溶出するため、マトリックス効果を最小限にするため、希釈ガスとして代わりに超高純度ヘリウム (99.999 % グレード、Air Liquide) を使用しました。できるだけ多くの不純物を除去するために、ヘリウムピュリファイアを使用すると、希釈ヘリウムをさらに精製することができます。表 1 に、異なる希釈レベルでの各成分の濃度を示します。

### 装置構成

図 1 に示すように、1 つの PDHID 検出器および 3 つのダイアフラムバルブを使用して Agilent 8890 GC を構成しました。サンプル注入およびバックフラッシュには、10 ポートバルブを使用しています。カラム 1 から CO<sub>2</sub> が溶出した後、バルブを戻して CO<sub>2</sub> より重い成分をすべてバックフラッシュしています。カラム 1 の溶出順序は、H<sub>2</sub>、大気/CO、CH<sub>4</sub>、および CO<sub>2</sub> です。バルブ 2 とバルブ 3 は 6 ポートバルブで、CO<sub>2</sub> と他の永久ガスの切り替えに使用しています。CO<sub>2</sub> 以外の成分をカラム 2 に移してさらに分離を実行し、CO<sub>2</sub> をカラム 3 に移しています。このカラムはフェーズドシリカチューブで、カラム 2 と同じ抵抗があります。詳細な機器構成と使用条件を表 2 と表 3 に示します。大気汚染物を除去するために、バルブ本体とバルブへのすべての接続部を保護することができるようにヘリウムパージチャンバを設計しています。これにより PDHID のベースラインが 1,000 pA 未満に低減しており、ppb レベルの検出下限を実現するのに有効です。

表 1. 異なる希釈レベルでの標準ガスの濃度

成分	濃度 (ppb)					
	レベル 1 (希釈 × 120.68)	レベル 2 (希釈 × 60.18)	レベル 3 (希釈 × 30.62)	レベル 4 (希釈 × 11.61)	レベル 5 (希釈 × 5.95)	レベル 6 (希釈なし)
CO <sub>2</sub>	46	91	180	474	924	5,500
H <sub>2</sub>	51	101	199	525	1,025	6,100
Ar + O <sub>2</sub>	103	206	405	1,068	2,083	12,400
N <sub>2</sub>	61	123	242	637	1,243	7,400
CH <sub>4</sub>	51	101	199	525	1,025	6,100
CO	56	113	222	586	1,143	6,800

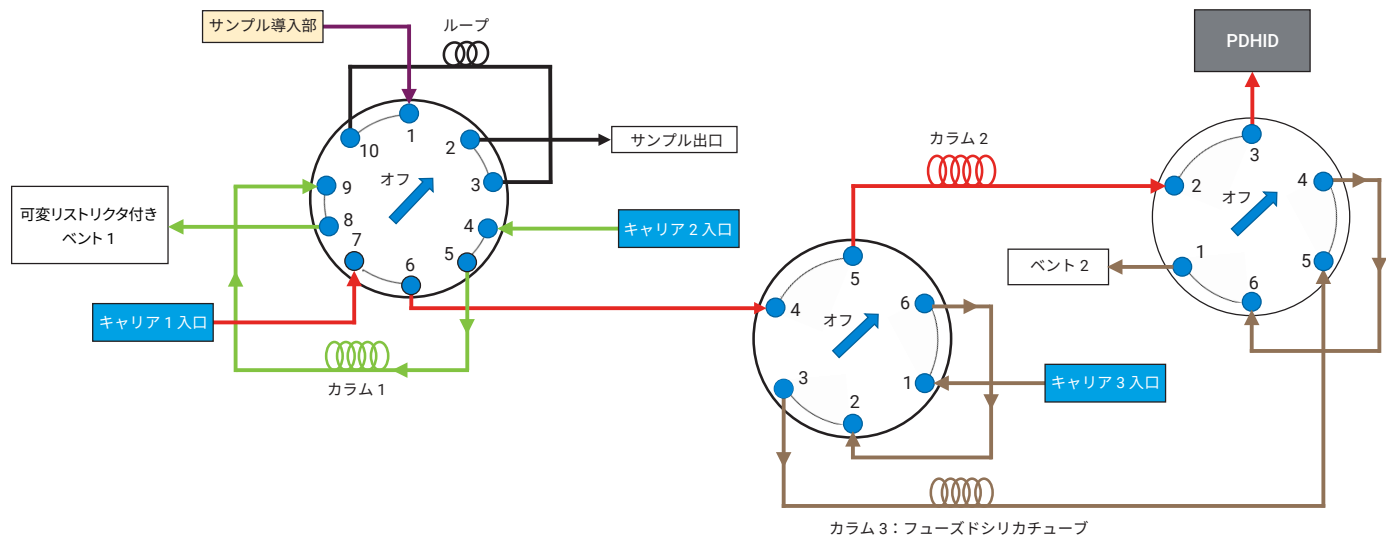


図 1. システムの概略図

表 2. Agilent 8890 GC-PDHID システム構成

Agilent 8890 GC-PDHID システム構成	
バルブシステム	<ul style="list-style-type: none"> <li>- バルブ 1 は 10 ポートバルブ、バルブ 2 と 3 は 6 ポートバルブ</li> <li>- ループ容量 0.25 mL</li> <li>- パージチャンパでヘリウムを使用して、大気混入から 4 つのバルブを保護</li> </ul>
分析カラム	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>カラム 1</b> : Agilent HP-PLOT-Q、30 m × 0.53 mm × 40 μm、2 PT 付き (p/n 19095P-Q04PT)</li> <li>- <b>カラム 2</b> : Agilent HP-MOLESIEVE、30 m × 0.53 mm × 50 μm (p/n 19095P-MSO)、両端に 2.5 m × 0.53 mm パーティクルトラップを追加 (p/n 5181-3352)</li> <li>- <b>カラム 3</b> : フェーズドシリカ、0.8 m × 0.18 mm (p/n 160-2610-10)</li> </ul>
検出器	パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID)
ダイナミック希釈システム	希釈ガスの制御にニューマティクスコントロールモジュール (PCM) チャンネル 1 を使用

表 3. Agilent 8890 GC-PDHID 使用条件

Agilent 8890 GC-PDHID 使用条件													
バルブ	ヘリウムパージ流量、2 mL/min 室温												
タイムイベント	<table border="1"> <thead> <tr> <th>イベント</th> <th>時間 (分)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>バルブ 1 オン、バルブ 3 オン</td> <td>0.01</td> </tr> <tr> <td>バルブ 2 オン</td> <td>2.2</td> </tr> <tr> <td>バルブ 1 オフ</td> <td>2.4</td> </tr> <tr> <td>バルブ 3 オフ</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>バルブ 2 オフ</td> <td>8.5</td> </tr> </tbody> </table>	イベント	時間 (分)	バルブ 1 オン、バルブ 3 オン	0.01	バルブ 2 オン	2.2	バルブ 1 オフ	2.4	バルブ 3 オフ	3	バルブ 2 オフ	8.5
イベント	時間 (分)												
バルブ 1 オン、バルブ 3 オン	0.01												
バルブ 2 オン	2.2												
バルブ 1 オフ	2.4												
バルブ 3 オフ	3												
バルブ 2 オフ	8.5												
カラム流量	カラム 1 : 定圧、30 psi (約 9.5 mL/min) カラム 2 : 定圧、12.3 psi (約 9.5 mL/min) カラム 3 : 定圧、12.3 psi (約 9.5 mL/min)												
カラム温度	定温 60 °C 時間 : 8.5 分												
PDHID	150 °C ヘリウム流量 : 31 mL/min												
データ採取レート	5 Hz												

## 結果と考察

### エチレンのクロマトグラム

Agilent 8890 GC-PDHID を使用して得られた、エチレン中の永久不純物の 2 種類の代表的なクロマトグラムを図 2 に示します。成分ごとの詳細な濃度データを表 1 に示します（希釈レベル 1 および 5）。図は、エチレン中の H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、Ar/O<sub>2</sub>、および N<sub>2</sub> が良好に分離されていることを示しています。このメソッドではアルゴンが酸素と共溶出していますが、これは追加の分析（例えば、酸素検出器を使用して酸素を測定）を実施して、両方の成分を定量する必要があることを示しています。低 ppb レベルの標準ガスでは、多孔質ポリマーに対する酸素の化学吸着の影響が認められました。これにより、アルゴン濃度の測定が不正確になる場合があります。別の Agilent Molsieve カラム (p/n CP7539PT) を使用すると、表 2 に示されている場合とは別に酸素とアルゴンを分離できます。このカラムでは、アルゴンをより正確に定量できます。

### 最小検出下限 (MDL)

レベル 1 の標準ガス（約 50 ppb に希釈）データを使用し、「S/N 比 = 3」基準に基づいて MDL を算出しています。結果を表 4 に示します。酸素の化学吸着の影響のため、アルゴンおよび酸素の MDL データが予想よりも低くなる場合があります。ヘリウム希釈ガスには低 ppb レベルの窒素のバックグラウンドも含まれていますが、これは窒素の MDL データの精度が低いことを示しています。この結果より、表 4 に示されている大気のピークデータは参照としてのみ使用できます。残りの不純物の MDL はすべて 10 ppb より低くなっており、ASTM D8098-17<sup>1</sup> および T/CIESC 0021-2022<sup>2</sup> で規定されている要件に適合しています。

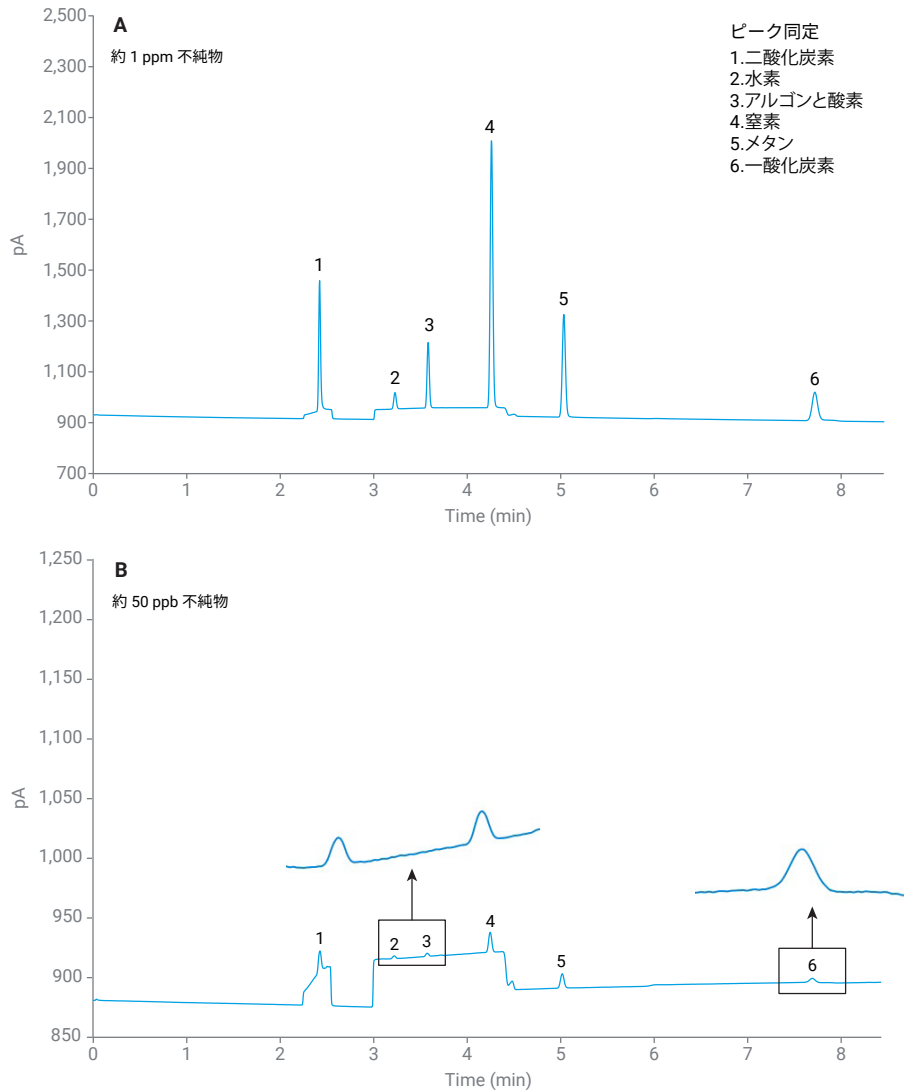


図 2. エチレン中不純物の分析から得られた代表的なクロマトグラム（それぞれ希釈レベル 5 および 1）

表 4. エチレン中不純物の Agilent 8890 GC-PDHID 最小検出下限 (MDL)。

成分	約 50 ppb サンプルに対して希釈 × 120.7 倍						
	RT (分)	RT RSD	ピーク高さ (pA)	ピーク高さ RSD	S/N	濃度 (ppb)	MDL (S/N = 3) (ppb)
CO <sub>2</sub>	2.4379	0.013 %	25.71	0.74 %	417	45.6	0.3
H <sub>2</sub>	3.2470	0.056 %	3.23	0.92 %	52	50.5	2.9
Ar + O <sub>2</sub> *	3.5981	0.026 %	11.77	1.01 %	191	102.7	1.6
N <sub>2</sub> *	4.2765	0.015 %	19.98	4.82 %	324	61.3	0.6
CH <sub>4</sub>	5.0522	0.016 %	15.87	0.56 %	257	50.5	0.6
CO	7.7471	0.018 %	5.23	2.03 %	85	56.3	2.0

\* Ar + O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> の MDL は、O<sub>2</sub> の化学吸着および大気の影響により影響を受ける場合があります。示したデータは参照としてのみ使用できます。

## 直線性と再現性

標準ガスを 5 つの異なる低濃度に段階的に希釈することにより、永久ガス不純物の直線性を評価しています。各濃度の再現性は、6 回の繰り返し分析から算出しています。結果を表 5 にまとめています。CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、および CO では、50 ppb ~ 5 ppm の濃度範囲全体で R<sup>2</sup> が 0.995 を上回る優れた直線性が得られています。大気ピーク (Ar/O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>) の直線性は、サンプルラインを通した O<sub>2</sub> と大気のリークの化学吸着の影響を受けています。直線性と再現性の性能も、サンプルラインの大気汚染の影響を受けている可能性があります。Ar/O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> 以外の他の成分は、良好な面積再現性を示しました。

## 結論

PDHID 検出器を搭載した Agilent 8890 GC を使用して、エチレン中の微量永久ガス不純物の分析を実施しました。ヘリウムパージチャンバにより、バルブ接続ポイントから大気が GC システムにリークするのを防止しており、低 ppb レベルで不純物を含む実際のサンプルの分析に重要な PDHID の低いベースライン状態を実現しました。同じ分析の 1 回の注入から CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、Ar/O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、および H<sub>2</sub> の定性および定量検出を実施しました。各不純物の検出下限は 20 ppb 未満であり、ASTM D8098-17<sup>1</sup> および T/CIESC 0021-2022<sup>2</sup> 標準の要件に適合していました。また、このシステムでは良好な再現性と直線性も実証されました。これらはともにポリマーグレードのエチレンまたはプロピレンのサンプルに必須です。

ホームページ

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

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE93426406

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, June 24, 2022

5994-5062JAJP

表 5. 各濃度における Agilent 8890 GC-PDHID の面積再現性と直線性

成分	面積の RSD						R <sup>2</sup>
	レベル 1	レベル 2	レベル 3	レベル 4	レベル 5	レベル 6	
CO <sub>2</sub>	0.66 %	0.24 %	0.41 %	0.19 %	0.12 %	0.15 %	0.9986
H <sub>2</sub>	1.08 %	1.51 %	0.52 %	0.34 %	0.28 %	0.20 %	0.9995
Ar + O <sub>2</sub>	1.45 %	1.09 %	0.63 %	0.53 %	1.25 %	1.22 %	0.9895
N <sub>2</sub>	4.87 %	2.21 %	1.29 %	1.13 %	2.12 %	2.06 %	0.9821
CH <sub>4</sub>	1.20 %	0.57 %	0.61 %	0.27 %	0.14 %	0.44 %	0.9993
CO	3.02 %	1.85 %	1.59 %	0.45 %	0.18 %	0.18 %	0.9995

## 参考文献

1. ASTM D8098-17. Standard Test Method for Permanent Gases in C2 and C3 hydrocarbon Products by Gas Chromatography and Pulse Discharge Helium Ionization Detector.
2. T/CIESC 0021-2022. Standard Test Method for Permanent Gases in Polymer Grade Ethylene and Propylene by Gas Chromatography and Helium Ionization Detector.