

PLOT PT GC カラムと 一体型パーティクルトラップによる、 粒子の流出を防止する気体分析

アプリケーションノート

エネルギー・化学

著者

Patrick Sasso
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE USA

概要

水素から C_4 (ブタン) までのさまざまな固定ガスは、温度および流量が変動する、粒子の流出が生じやすい条件下の分析が一般的です。多孔質層オープンチューブラ (PLOT) カラムでの分析において、パーティクルトラップを用いない場合、ユーザー取り付けのガラスウールトラップを用いる場合、メーカー取り付けのプレスフィットトラップを用いる場合、一体型パーティクルトラップを用いる場合を比較しました。その結果、一体型パーティクルトラップでは、スパイクが認められませんでした。このことから、粒子が効率的に保持されているといえます。また、一体化したトラップではリークの心配がなく、メンテナンスの際に、必要に応じて末端をトリミングすることも可能です。



Agilent Technologies

はじめに

PLOT カラムは、パックドカラムに代わって、あらゆるガス分析で用いられるようになってきました [1]。30 年以上前の発売以来、あらゆる分離に対応する多くの相が登場し、短い時間かつ優れた効率での分離が可能になっています [2]。しかし、PLOT カラムには、各種カラムオープン条件下で生じる PLOT 相の粒子流出という、解決が必要な問題がありました。そうした問題は、データ品質の低下、スイッチングバルブの詰まり、表面の摩耗に起因するロータリーバルブシステムの損傷などに伴う分析システムの遅延の原因となります。多くの場合、キャピラリカラムのシンプルな 1 セクションとして、パーティクルトラップ装置が接続されます。そうした装置は、流出した粒子を保持できる厚さのポリシロキサン相コーティングか、パックド GC カラムで用いられるような、より精密なガラスウールプラグを備えています [3]。通常、これらのトラップ装置は、「プレスフィット (圧入)」式コネクタまたは低デッドボリューム金属コネクタにより PLOT カラムに接続されますが、いずれのコネクタにもリークの可能性があります。アジレントは業界で初めて、両端に一体型パーティクルトラップを設置した PLOT カラムを発売しました。このカラムは粒子の保持に最適な構造です。また、リークの原因を排除することで、稼働時間を劇的に向上します。このアプリケーションノートでは、一連の Agilent J&W PLOT PT カラム (PT は Particle Trap (パーティクルトラップ) の略) を評価しました。粒子流出に伴うスパイクは観察されませんでした。これらのカラムを、トラップのない標準的な PLOT カラム、ユーザー取り付けのトラップを備えた PLOT カラム、プレスフィット接続トラップを備えた PLOT カラムと比較しました。

機器とメソッド

実験に用いた Agilent 7890A GC は、Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラと、FID または TCD のいずれかの検出器で構成されています。実験用混合物を Scott Specialty Gases (プラムステッドビル、ペンシルベニア州) から入手しました。公称 15 ppm の炭化水素、99.999 % 窒素中の 1 % 固定ガスを使用しました。

サンプル前処理

ブランクのヘッドスペース 20 mL バイアルを密閉し、1 対の 26 ゲージニードルを挿入しました。1 つは注入口、もう 1 つはベントとして使用しました (図 1)。ガスをヘッドスペースバイアル内に放出し、圧力を高め、ベントしました。この手順を 3 回繰り返し、妥当なサイクルパーズを確保してから、オートサンブラに注しました。

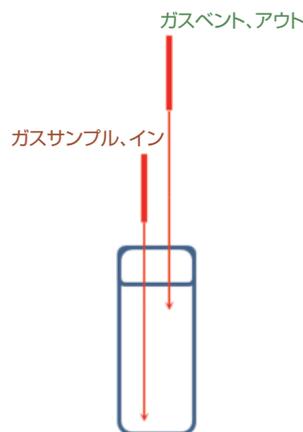


図 1. 固定ガスおよび $C_1 \sim C_4$ 混合物のサンプリングにおけるヘッドスペースバイアルへのガス導入

分析条件

カラム:	表 1 参照
キャリア:	ヘリウム、カラムの相および寸法に応じた各種流量 (表 1)、定流量モード
ヘッドスペース サンブラ:	オープン 40 °C、バルブ 50 °C、トランスファーライン 60 °C、流量 5 または 10 mL/min (カラム寸法に応じる)、メガボアカラムでは 10 mL/min を使用
検出器:	FID または TCD、250 °C
注入量:	0.1 mL ループ、ヘッドスペースサンブラの注入口バルブに取り付け
GC 注入口:	スプリットモード、5:1、カラムオープン初期条件に応じて、通常は 70 °C 以上

カラムの高速冷却 (近年の GC オープンで標準装備) を用いて、カラムを高速ファン空気に曝露し、各分析の終了時にオープン内で穏やかに移動/振とうし、粒子が生成しやすいようにしました。

表 1. カラムおよび条件

Agilent J&W GC カラム	寸法	部品番号	流量 (mL/min)	オープン温度プログラム
HP-PLOT Al ₂ O ₃ KCl	30 m × 0.53 mm、15 μm フィルム	19095P-K23	3	120 °C 定温
CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄	50 m × 0.53 mm、10 μm フィルム	CP7568	4.7	130 °C 定温
HP-PLOT Al ₂ O ₃ S	30 m × 0.53 mm、15 μm フィルム	19095P-S23	3	120 °C 定温
CP-Molsieve 5Å PT	25 m × 0.53 mm、50 μm フィルム	CP7538PT	3	80 °C 定温
PoraPLOT Q PT	10 m × 0.32 mm、10 μm フィルム	CP7550PT	1	50 °C (5 分)、50 °C/min で 50~120 °C (4.6 分)
PoraPLOT U PT	25 m × 0.53 mm、20 μm フィルム	CP7584PT	2	85 °C 定温
HP-PLOT Al ₂ O ₃ KCl PT	50 m × 0.53 mm、15 μm フィルム	19095P-K25PT	3	100 °C (10 分)、30 °C/min で 100~120 °C (3 分)

パーティクルトラップ

- ユーザー取り付け:** 小型の清潔なガラスウール (0.5 × 0.5 cm) を Agilent ウルトライナート CFT ユニオンのポイドスペースに取り付けました。一端に 25 cm の不活性化フューズドシリカチューブ (0.53 mm id) を取り付け、もう片方の端をカラムアウトレットに接続しました。
- メーカー取り付け:** 2.5 m の厚膜相 (100 % メチルポリシロキサン) がプレスフィットコネクタでカラムの端に取り付けられています。
- 取り付け済みの一体型:** 空のフューズドシリカチューブからカラムを製造する際に、2.5 m の厚膜相 (100 % メチルポリシロキサン) が組み込まれています。

消耗品

ヘッドスペース	20 mL (p/n 5182-0837)、キャップ (p/n 5190-3987)
バイアル:	
オートクリンパ:	20 mm (p/n 5190-3189)、デキャップ (p/n 5040-4671)
TCD フェーラル:	フロント、0.53 mm (p/n 5182-9676)、0.32 mm (p/n 5182-9677)、バック (p/n 5182-3477)
炭化水素混合物:	窒素中各 15 ppm、1 × 4 L、Scott Specialty Gas (p/n 22566) (Sigma-Aldrich Corp.)
固定ガス混合物:	窒素中各 1 %、1 × 4 L、Scott Specialty Gas (p/n 501670) (Sigma-Aldrich Corp.)
放出/ベントニードルは	4 L 参照混合物に接続しています。

結果と考察

図 2 にあるように、トラップを設置しない分析では、PLOT 固定相の粒子流出が生じています。図 3 および 4 からは、ユーザー取り付けのガラスウールプラグでも、分析中に一部の粒子が流出する場合があります。図 5 では、2 つの固定ガス分離結果を重ねて表示しています。1 つはデュアルー体型パーティクルトラップを用いたもの、もう 1 つはトラップを取り外したものです。

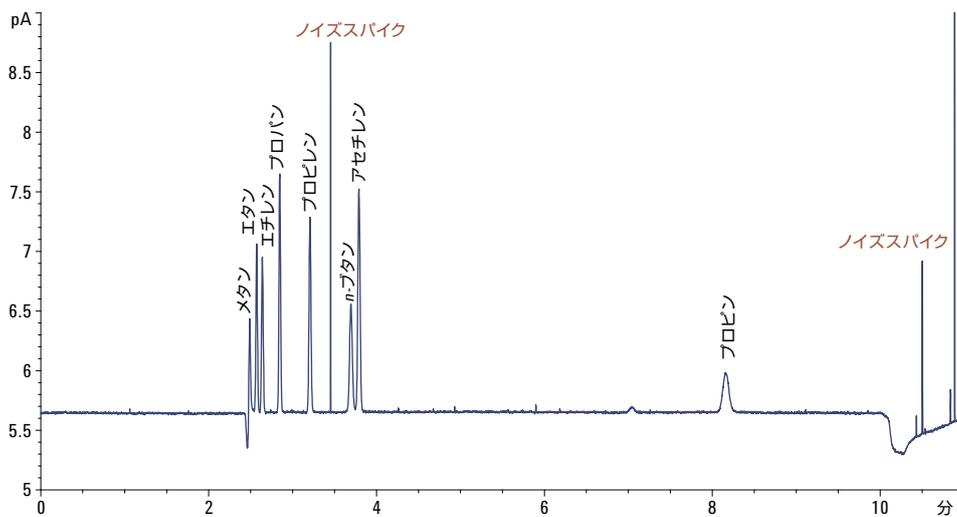


図 2. Agilent J&W HP-PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, 30 m \times 0.53 mm, 15 μm フィルム (トラップなし) を用いた $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 炭化水素混合物の分析。FID の高速冷却分析中および終了時にスパイクが見られます。

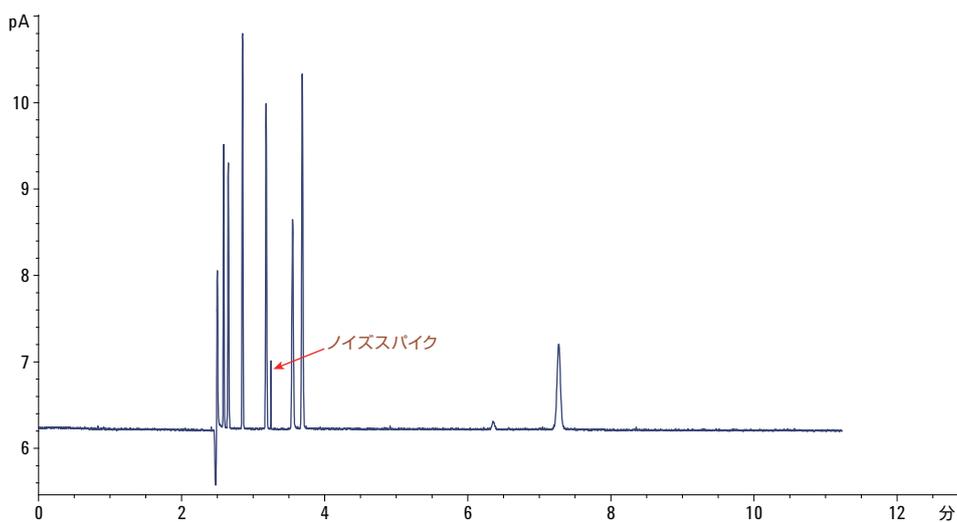


図 3. Agilent J&W CP-PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$, 50 m \times 0.53 mm, 10 μm フィルム (ユーザー取り付けガラスウールトラップを使用) を用いた $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 炭化水素混合物の分析。依然として FID 分析中にスパイクが見られます。

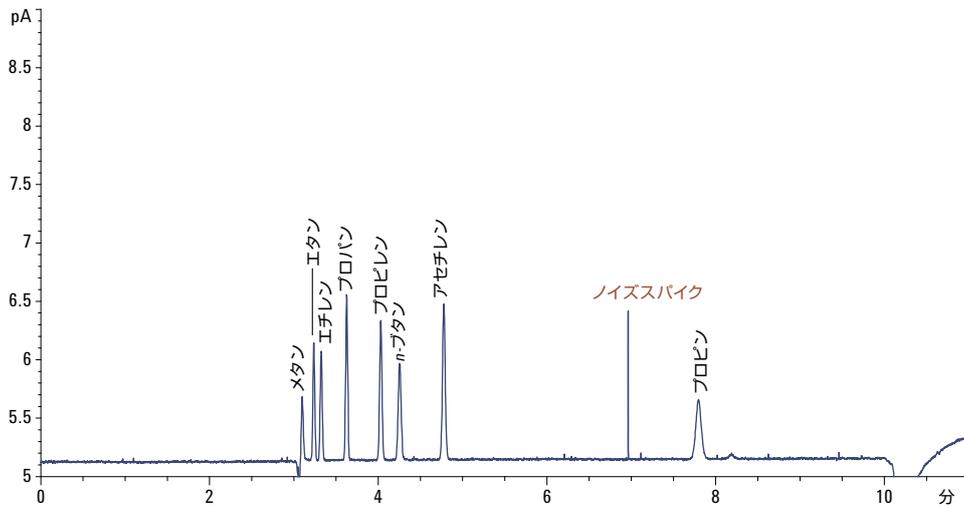


図 4. Agilent J&W HP-PLOT Al₂O₃ S、30 m × 0.53 mm、15 μm フィルム (ユーザー取り付けガラスウールトラップ) を用いた C₁~C₄ 炭化水素混合物の FID 分析。一部にスパイクが見られます。

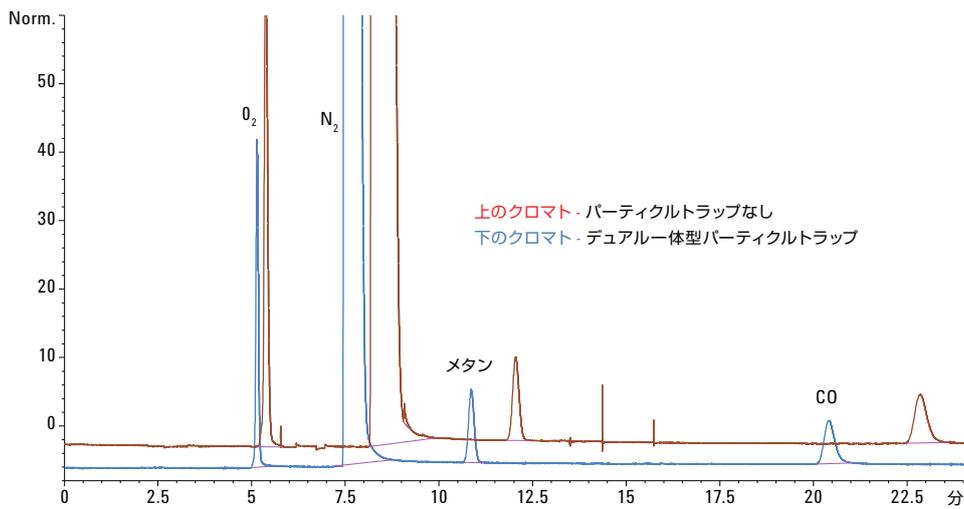


図 5. Agilent J&W CP-Molsieve 5Å、25 m × 0.53 mm を用いた固定ガス混合物の TCD 分析。パーティクルトラップを取り外した場合 (上のクロマト) にスパイクが見られ、デュアルエンドー体型パーティクルトラップを用いた場合 (下のクロマト) にはスパイクは見られません。

図 6、7、8 からは、デュアルエンド一体型パーティクルトラップ技術により、粒子流出を完全に防止できることがわかります。これにより、分析の信頼性が高まります。特に、バックフラッシュ用バルブやハートカッティング技術などを用いて複雑な混合物の分離を最適化するために、複数のカラムを設置する場合には効果があります。一体型 PT カラムを使えば、必要に応じてカラムの

両端をトリミングしてカラム寿命をのばすことができます。厚膜パーティクルトラップは、プレスフィットコネクタを用いて取り付けることもできますが、その場合はリークが生じる可能性があり、継続的なコネクタのメンテナンスが必要となります。また、時間が経つと、固定相粒子がユニオンに蓄積し、流量制限が変化することがあります。

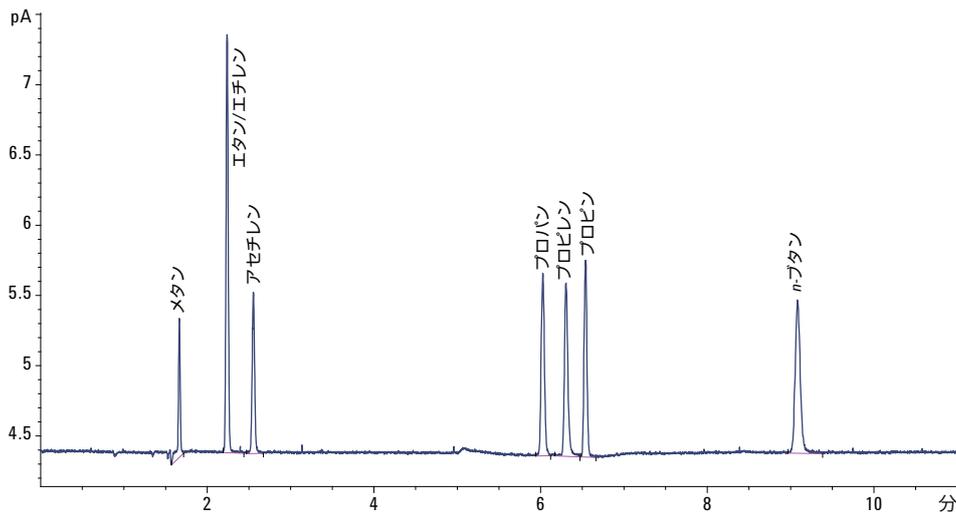


図 6. Agilent J&W PoraPLOT Q PT、10 m × 0.32 mm (メーカー取り付けデュアルエンド一体型パーティクルトラップを使用)を用いた C₁~C₄ 炭化水素混合物の FID 分析。粒子が流出しておらず、スパイクも見られません。

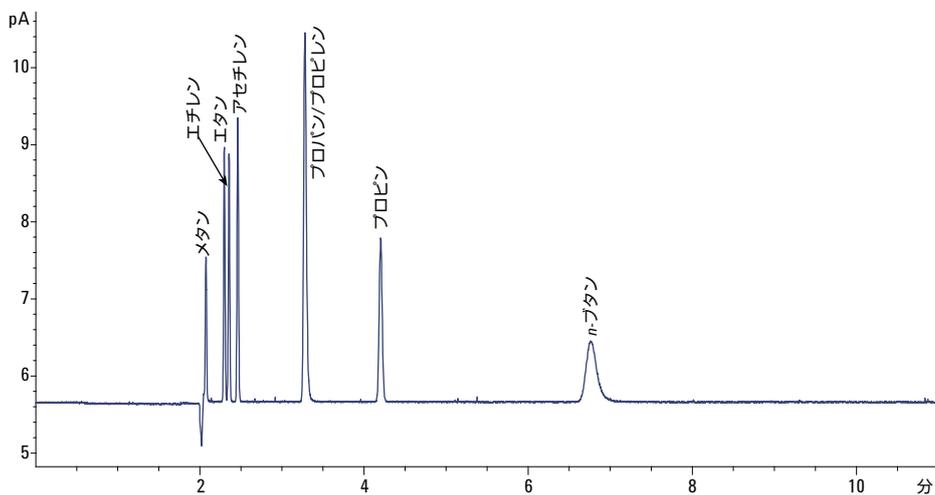


図 7. Agilent J&W CP-PoraPLOT U PT、25 m × 0.53 mm、20 μm フィルム (メーカー取り付けデュアルエンド一体型パーティクルトラップを使用)を用いた C₁~C₄ 炭化水素混合物の FID 分析。粒子やスパイクは見られません。

結論

一体型厚膜パーティクルトラップを備えた Agilent J&W PLOT PT GC カラムを使えば、リークを確実に防止し、PLOT カラム使用時の粒子流出を軽減し、幅広いガスサンプルの分析で堅牢性を高めることができます。低温プロセスにおける再生冷却剤の回収 [4] やアルゴンからの酸素の分離 [5] といった困難な分析でも、Agilent J&W PLOT PT カラムなら、クロマトグラフィのスパイクを除去し、外付けコネクタによるパーティクルトラップの設置の作業を省くことが可能です。Agilent J&W ラインのデュアルエンド一体型パーティクルトラップ PLOT カラムは、バルブ切り替えや複数検出器を用いるアプリケーションに最適な選択肢です。

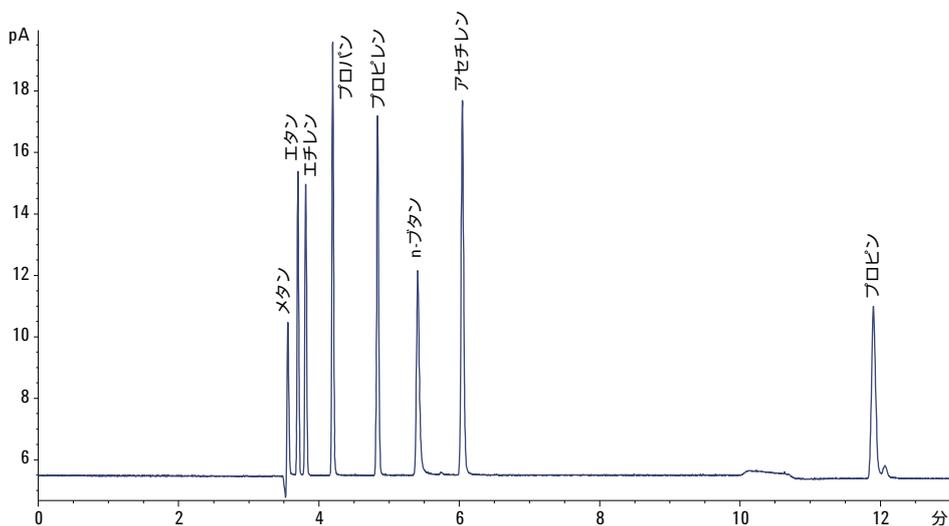


図 8. Agilent J&W HP-PLOT Al₂O₃ KCl PT, 50 m × 0.53 mm, 15 μm フィルム (デュアルエンド一体型パーティクルトラップを使用) を用いた C₁~C₄ 炭化水素混合物の FID 分析。粒子やスパイクは見られません。

参考文献

1. V. Giarracco, R. Firor, "Trace Level Hydrocarbon Impurities in Ethylene and Propylene", Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5965-7824E (1997).
2. Z. Ji, "GC/TCD Analysis of a Natural Gas Sample on a single HP-PLOT Q Column" Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5966-0978E (2000).
3. Z. Ji, I. Chang, A. Broske, "Optimized Determination of C1-C6 Impurities in Propylene and Ethylene using HP-PLOT/AI203 Columns", Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5962-8417E (2000).
4. Anon, "The Alumina Chloride PLOT for the Analysis of Freons", *The Reporter for Europe Magazine*, 11, Sigma-Aldrich Corp., St Louis, MO, USA (2004).
5. J.A.J.Walker, "Chromatographic Separation of Argon and Oxygen using Molecular Sieve", *Nature* 209, 197 (1966).

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントの Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

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損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Printed in Japan

August 20, 2013

5991-2975JAJP



Agilent Technologies